

FİZİK ALANINDA ULUSLARARASI GÜNCEL ÇALIŞMALAR

EDİTÖRLER

DOÇ.DR. OSMAN ÖRNEK

DOÇ.DR. MUSTAFA ÖZDURAN

DOÇ.DR. ABDULLAH CANDAN



FİZİK ALANINDA ULUSLARARASI GÜNCEL ÇALIŞMALAR

EDİTÖRLER

Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Doç. Dr. Abdullah CANDAN

YAZARLAR

Prof. Dr. Doğan YAŞAR

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK

Prof. Dr. Mustafa KURT

Prof. Dr. Saliha ALYAR

Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ

Prof. Dr. Tefvik Raci SERTBAKAN

Doç. Dr. Abdullah CANDAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ

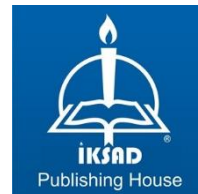
Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammet CAN

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK

Dr. Öğr. Üyesi Sercan BASİT

Hussein Abdullah HUSSEIN

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.14162454>



Copyright © 2024 by iksad publishing house
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, distributed or
transmitted in any form or by
any means, including photocopying, recording or other electronic or mechanical
methods, without the prior written permission of the publisher, except in the case of
brief quotations embodied in critical reviews and certain other noncommercial uses
permitted by copyright law. Institution of Economic Development and Social

Researches Publications®

(The Licence Number of Publicator: 2014/31220)

TÜRKİYE TR: +90 342 606 06 75

USA: +1 631 685 0 853

E mail: iksadyayinevi@gmail.com

www.iksadyayinevi.com

It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.

Iksad Publications – 2024©

ISBN: 978-625-367-930-9

Cover Design: Hamide Kübra İNAN

November / 2024

Ankara / Türkiye

Size = 16x23,5 cm

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....1

BÖLÜM 1

BİR MOLEKÜLÜN OPTİK ÖZELLİKLERİNE BİR BAKIŞ: 2-AMİNO 1-METHYL BENZİMİDAZOLE

Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ

Prof. Dr. Mustafa KURT.....3

BÖLÜM 2

3-(ALDOKSİMO)BENZENAMİDOKSİM MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE İNCELENMESİ

Prof. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN.....17

BÖLÜM 3

(E)-4-((4-KLOROFENİLİMİNO) METİL) FENOL SCHIFF BAZININ DFT YÖNTEMİ İLE BAZI ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hussein Abdullah HUSSEIN

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Prof. Dr. Saliha ALYAR.....43

BÖLÜM 4

PASLANMAZ ÇELİKLER ve Fe-%15Mo-%14Mn ALAŞIMINDA ÖRGÜ PARAMETRESİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK.....57

BÖLÜM 5

METAL YARIİLETKEN (Sn/p-Si) YAPILARIN AKIM-VOLTAJ VE KAPASİTANS-VOLTAJ KARAKTERİSTİKLERİ: ELEKTRİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ.....81

BÖLÜM 6

MEKANOKİMYA YARDIMLI 2D HEKZAGONAL BOR NİTRÜR(h- BN) NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

Dr. Öğr. Üyesi Sercan BASİT

Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammet CAN.....113

BÖLÜM 7

GRAFENİN POLİMER ELEKTORLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİNDE KULLANIMI

Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammet CAN

Dr. Öğr. Üyesi Sercan BASİT.....137

BÖLÜM 8

SmPdBi YARI HEUSLER BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, MEKANİK VE ÖRGÜ DİNAMİĞİ ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Abdullah CANDAN.....147

BÖLÜM 9

Fe₂Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si ALAŞIMININ ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR

Doç. Dr. Abdullah CANDAN.....161

BÖLÜM 10

LiMn₂Al HEUSLER ALAŞIMININ BAZI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK.....175

BÖLÜM 11

LiMn₂Ge ALAŞIMININ BAZI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK.....193

BÖLÜM 12

TAM HEUSLER MgPbRh₂ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELASTİK, ELEKTRONİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO İNCELEMESİ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN.....209

BÖLÜM 13

HEUSLER TiNi₂Sb ALAŞIMININ YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN.....227

BÖLÜM 14

RADYOAKTİF ATIKLARIN YENİDEN İŞLENME SÜRECİ

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ.....241

BÖLÜM 15

NÖTRON TRANSPORT DENKLEMİNİN LEGENDRE POLİNOMU İLE İFADE EDİLMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ.....255

BÖLÜM 16

TEDAVİ DÜZEYLİ DOZİMETRELERİN UZUN DÖNEM ÖLÇÜM KARARLILIKLARININ BELİRLENMESİ

Prof. Dr. Doğan YAŞAR.....267

ÖNSÖZ

Sevgili Okuyucu,

Elinizdeki bu kitap, evrenin en derin sırlarını keşfetmeye çalışan fizikçilerin dünyasına bir kapı aralamaktadır. Fizik bilimi, insanlığın evreni anlama çabasında temel bir araç olarak karşımıza çıkar. Bu kitap, fizik alanındaki güncel ve kapsamlı çalışmaların bir derlemesi olarak, bu çabanın ulaştığı en yeni noktalardan bir kesit sunmaktadır. Fizik alanında yapılan akademik araştırmalar, yalnızca kuramsal bir merakı gidermekle kalmaz; aynı zamanda teknolojik gelişmelere, tıbbi buluşlara ve günlük hayatımızı kolaylaştıran yeniliklere de zemin hazırlar. Bu çalışmada, fizik bilim alanının farklı dallarından oluşan on altı kitap bölümü ile geniş bir yelpazede yapılan araştırmaların ve derlemelerin sonuçlarını bulacaksınız.

Farklı üniversitelerden ve araştırma merkezlerinden gelen uzman bilim insanlarının hazırladığı bu kitap, fizik dünyasındaki en güncel gelişmeleri ve farklı bakış açılarını bir araya getirmektedir. Her bölüm, konunun uzmanları tarafından titizlikle değerlendirilmiş ve derinlemesine incelenmiştir. Bu kitap, fizik alanında çalışan araştırmacılara, öğrencilere ve konuya ilgi duyan tüm okurlara kapsamlı bir kaynak sunmayı amaçlıyor. Bu sayede, fiziğin karmaşık yapısını daha iyi kavrayabilir, güncel tartışmalara katılabilir ve kendi araştırmalarınıza ilham bulabilirsiniz.

Fizik, sürekli gelişen ve dönüşen bir bilim dalıdır. Bu kitap, fizik dünyasının heyecan verici ve henüz keşfedilmemiş yönlerini gözler önüne sererek, bu dinamik sürece bir kesit sunmayı hedeflemektedir.

Kasım, 2024

Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Doç. Dr. Abdullah CANDAN

BÖLÜM 1

BİR MOLEKÜLÜN OPTİK ÖZELLİKLERİNE BİR BAKIŞ: 2-AMİNO 1-METHYL BENZİMİDAZOLE

Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ¹
Prof. Dr. Mustafa KURT²

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
ebsas@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-9547-5951

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
mkurt@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0001-6040-1189

1. GİRİŞ

Benzimidazol ve türevleri koordinasyon kimyası alanında ligand olarak kullanılabilir. Benzimidazol kısmı yapısal olarak Purina bazlarıyla ilişkilidir ve özellikle immünotropik, diüretik, antihistaminik ve oldukça seçici p38a MAP inhibisyon özellikleri gibi farklı biyolojik etkilere sahip B12 vitamini gibi çeşitli doğal bileşiklerde bulunur (Nawrocka ve ark. 1999; De Dios ve ark. 2005). Benzimidazol çekirdeği ilaç keşfinde önemli bir farmakofordur. Antitümör (Rajendiran ve ark. 2008), anti-HIV (Camden 2002), anti-Parkinson (Naithani ve ark. 1990), anti-mikrobiyal (Goudgaon ve ark. 2004) ve anti-HCV NS3/NS4A serin proteaz (Sperandio ve ark. 2002) gibi farmasötik özellikler, benzimidazol türevleri için bilinen benzersiz özelliklerdir. Benzimidazol bazlı ligand içeren metal kompleksleri, yalnızca zengin koordinasyon kimyaları nedeniyle değil, aynı zamanda gelişmiş kararlılık ve verimliliğe sahip verimli turuncu ışık yayan cihazların (OLED'ler) üretimi gibi bir dizi yerleşik ve potansiyel uygulama alanı nedeniyle de yoğun araştırmaların konusudur. Benzotiyazol ve türevleri, bir tiyazol halkasıyla kaynaşmış bir benzen halkası içeren heterosiklik kimyasallardır. Tiyazoller, aromatik beş üyeli heterosikllerin en titizlikle araştırılan sınıflarından biridir. Halojenli benzimidazoller, çeşitlendirilmiş biyolojik aktiviteleri nedeniyle özel ilgi görmüştür.

Benzimidazol bileşiklerinin bu farklı uygulamaları nedeniyle birçok araştırmacı benzimidazolün ve bazı türevlerinin spektroskopik, elektronik, optik ve yapısal özelliklerini araştırmıştır (Sas ve ark. 2015; Sas ve ark. 2017; Gulluoglu ve ark. 2010). Geniş çalışma alanı nedeniyle, literatürde önem taşıyan bir benzimidazol türevi olan ve daha önce titreşim frekansları ve yapısı incelenen 2-amino 1-methyl benzimidazole molekülünün (2A1MB) (Şaş ve ark. 2017) optik özelliklerini araştırdık. Zamana bağlı (TD)-DFT yöntemi ile iki farklı metot kullanarak ultraviyole görünür (UV-Vis) bölge spektrumlarını etanol ve DMSO çözücüsünde hesapladık ve deneysel ölçümleri ise sadece DMSO çözücüsünde aldık. Teorik ve deneysel olarak bulunan spektrumlardan Tauc denklemi yardımıyla elde edilen Eg değerlerini karşılaştırdık. Önemli optik parametrelerden olan kırılma indeksi (n) değerini, deneysel ve teorik Eg verilerine dayanan yarı deneysel denklemler kullanarak hesapladık. İncelenen

materyal için ayrıca deneysel ve teorik olarak elektriksel iletkenlik, optik iletkenlik değerlerini de elde ettik.

2. DENEYSEL VE HESAPLAMA DETAYLARI

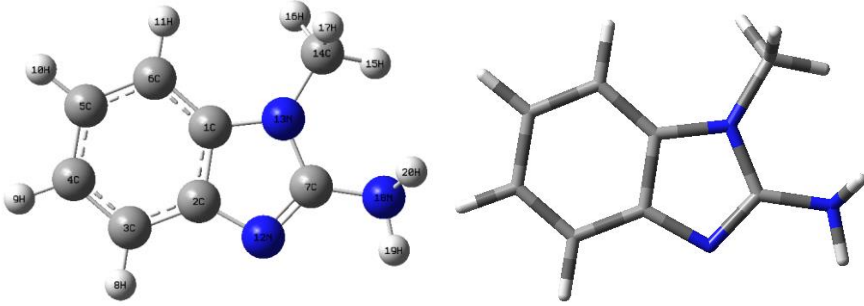
Sigma-Aldrich Company'den satın alınan numune DMSO çözücüsünde çözdürülmüş ve ultraviyole absorpsiyon spektrumları, iki monokromatörlü HITACHI U-4100/1J0-0016, UV-vis kayıt spektrometresi kullanılarak 5 nm çözünürlükle 200 nm ile 900 nm arasında incelendi.

2A1MB molekülünün optik parametrelerini teorik olarak incelemek için iki farklı fonksiyonel (B3LYP ve CAM-B3LYP) kullandık (Hohenberg ve Kohn 1964; Becke 1988). Molekülün optimizasyonu için DFT/B3LYP/cc-pvdz baz setini kullandık. TD-DFT yöntemini kullanarak molekülün DMSO ve etanol çözücülerindeki absorpsiyon (emilim) spektrumlarını hesapladık. Program çıktı dosyalarından elde edilen verilerle bazı denklemler kullanarak optik parametreleri elde ettik. Molekül için gerekli tüm hesaplamalar GAUSSIAN09 paket programında yapıldı (Frisch ve ark. 2009).

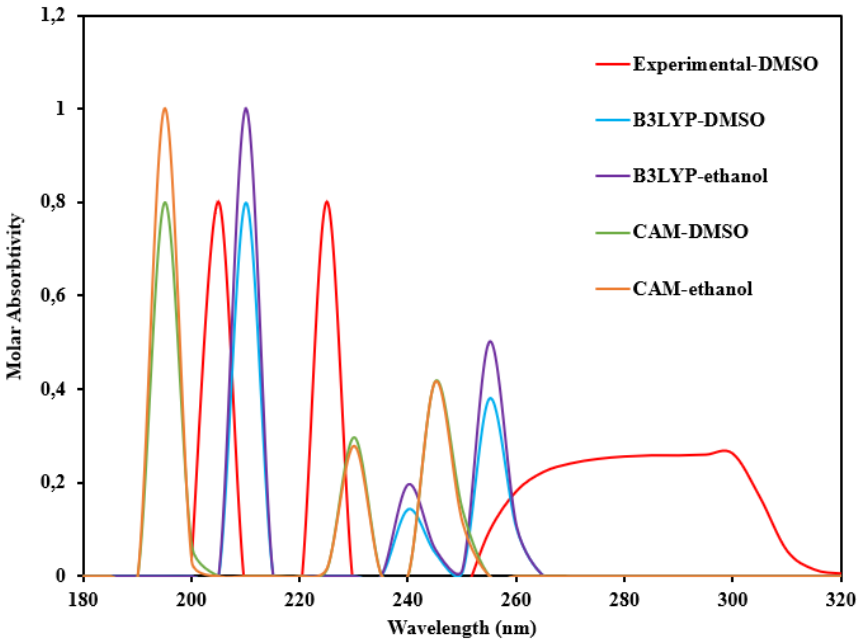
3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

2-amino 1-methyl benzimidazole molekülünün optimize edilmiş yapısı C1 simetrisinde ve halka yapıları düzlemseldir. Molekülün geometrik yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Molekülün optimizasyonundan sonra, uyarılmış durumları ve bant yapılarını incelemek için B3LYP ve CAM fonksiyonellerini ve cc-pvdz baz seti kullanılarak elde edilen çıkış dosyasından Uv-Vis spektrumu çizildi. Teorik spektrumlarda DMSO ve etanol çözücüsü kullanırken deneysel Uv-Vis spektrumunda sadece DMSO çözücüsü kullanıldı. Deneysel ve teorik olarak elde edilen spektrumlar Şekil 2'de verildi.

Teorik spektrumlarda DMSO ve etanol çözücüsü kullanırken deneysel Uv-Vis spektrumunda sadece DMSO çözücüsü kullanıldı. Deneysel ve teorik olarak elde edilen spektrumlar Şekil 2'de verildi.



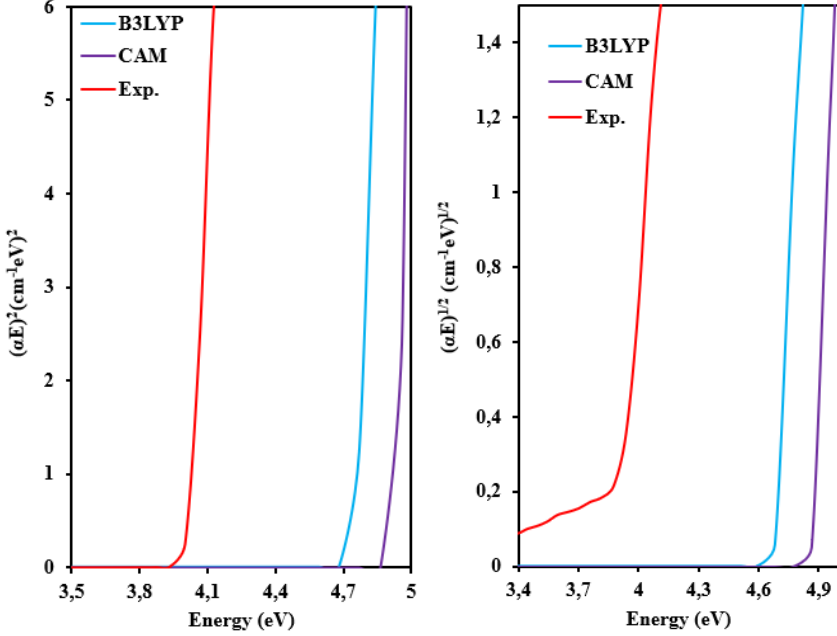
Şekil 1: 2A1MB organik molekülünün geometrik yapısı.



Şekil 2: 2A1MB organik molekülünün dalga boyuna bağlı soğurma spektrumları.

Deneysel UV spektrumunda 205 ve 225 nm de maksimum bir tepe ve 300 nm değerinde geniş bir tepe izlenmiştir. Teorik spektrumlarda DMSO ve ethanol çözücüsünde her iki fonksiyonel için de aynı değerler elde edilmiştir. B3LYP de 210, 240 ve 255 nm de üç pik, CAM-B3LYP de ise 195, 230 ve 245 nm değerlerinde pik elde edilmiştir. Maksimum ve minimum pik değerleri teorik fonksiyonelerde ve deneyselde farklı elde edilmiştir. Bu değerler incelendiğinde deneysel değerler B3LYP metodunun sonuçlarına daha

yakındır. Kullanılan çözücülerde piklerin değerleri aynı bulunduğundan optik parametreler hesaplanırken sadece DMSO çözücüsü kullanılmıştır.

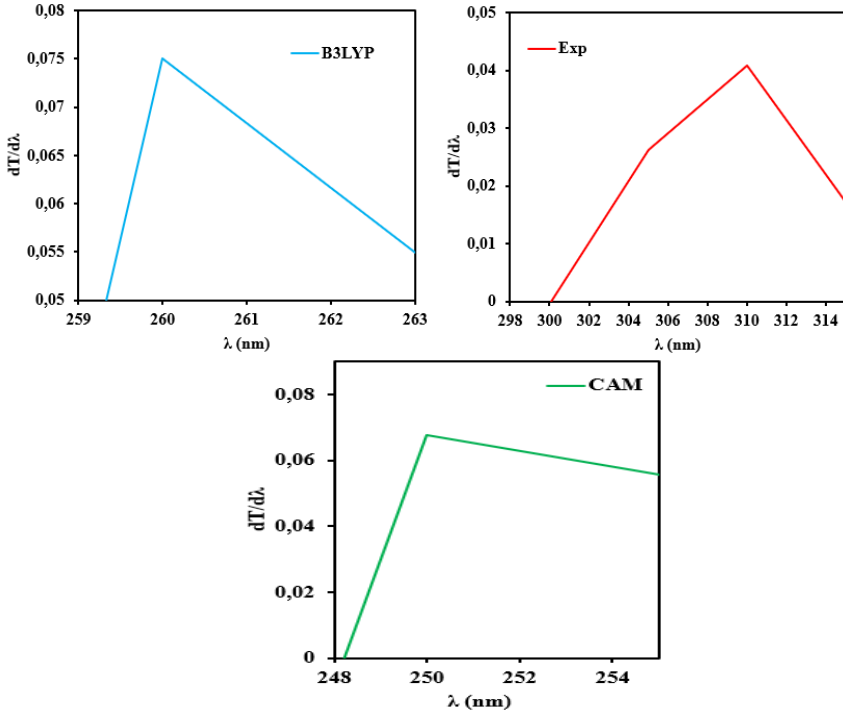


Şekil 3: 2A1MB organik molekülünün enerjiye bağlı doğrudan ve dolaylı optik bant aralığı

Bant aralığı, bir elektronun iletim bandına yükselmesi için gereken minimum enerjiyi temsil eder. Bu bant aralığı, iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı gösterir. Yarı iletken malzemeler optik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılır. Tauc denklemi bant aralığı ve bant yapısını belirlemek için kullanılabilir (Tauc ve Menth 1972; Sas ve ark. 2018).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m$$

Bu denklem, gelen fotonun enerjisine, optik bant aralığına ve bant durumuna bağlıdır. Bant durumları m in değerine bağlı olarak (2, 1/2) doğrudan ve dolaylı geçişler olarak bulunur. Bant aralığının türünü ve optik bant aralığını (E_g) belirlemek için doğrudan ve dolaylı geçiş spektrumlarını çizdik ve eğimlerinden değerleri belirledik (Şekil 3).



Şekil 4: 2A1MB organik molekülünün E_{abs-be} değerleri

Şekil 3'te, doğrudan geçiş bant yapısında (E & $(\alpha E)^2$) B3LYP ve CAM fonksiyonellerinden elde edilen E_g değerleri sırasıyla 4.71 ve 4.96 eV, deneysel verilerden elde edilen değer ise 3.93 eV dur. Dolaylı geçiş bant yapısında (E & $(\alpha E)^{1/2}$) B3LYP ve CAM fonksiyonellerinden elde edilen E_g değerleri sırasıyla 4.68 ve 4.86 eV, deneysel verilerden elde edilen değer ise 3.87 eV dur. E_g değerlerini karşılaştırmak için ayrıca E_{abs-be} değerleri $dT/d\lambda$ eğrilerinin λ 'ya göre maksimum tepe noktalarından elde edildi ve Şekil 4'te verildi. Bu değerler deneysel ve teorik çalışmalarda sırasıyla yaklaşık 3,99, 4.76 ve 4.95 eV olarak bulundu. E_g ve E_{abs-be} değerleri Tablo 1 de verildi.

Tablo 1: 2A1MB molekülünün absorpsiyon band kenarı (E_{Abs-be}) ve optikal band aralığı (E_g) değerleri

	EXP	B3LYP	CAM-B3LYP
E_g (eV) (doğrudan geçiş)	3.93	4.71	4.96
E_g (eV) (dolaylı geçiş)	3.87	4.68	4.86
E_{Abs-be} (eV)	3.99	4.76	4.95

Doğrudan ve dolaylı geçiş band yapısından elde edilen E_g değerleri ve absorpsiyon band kenarı değerleri karşılaştırıldığında B3LYP fonksiyonelinin deneysel verilere daha yakın olduğu görülmektedir. E_g değerleri, 2A1MB molekülünün yarı iletken bir malzeme olduğunu doğrulamaktadır.

Bir malzemenin kırılma indisi, ışının bir ortamdan diğerine geçerken yönündeki değişimin algılanmasıyla bulunur. Bu parametre (n), E_g 'ye bağlı olarak Moss, Ravindra, Reddy, Kumar-Singh ve Hervé-Vandamme gibi bazı denklemlerden elde edilebilir (Sas ve ark. 2019; Akinlami ve Olateju 2012).

$$n^4 = \frac{95 \text{ eV}}{E_g} \quad (\text{Moss})$$

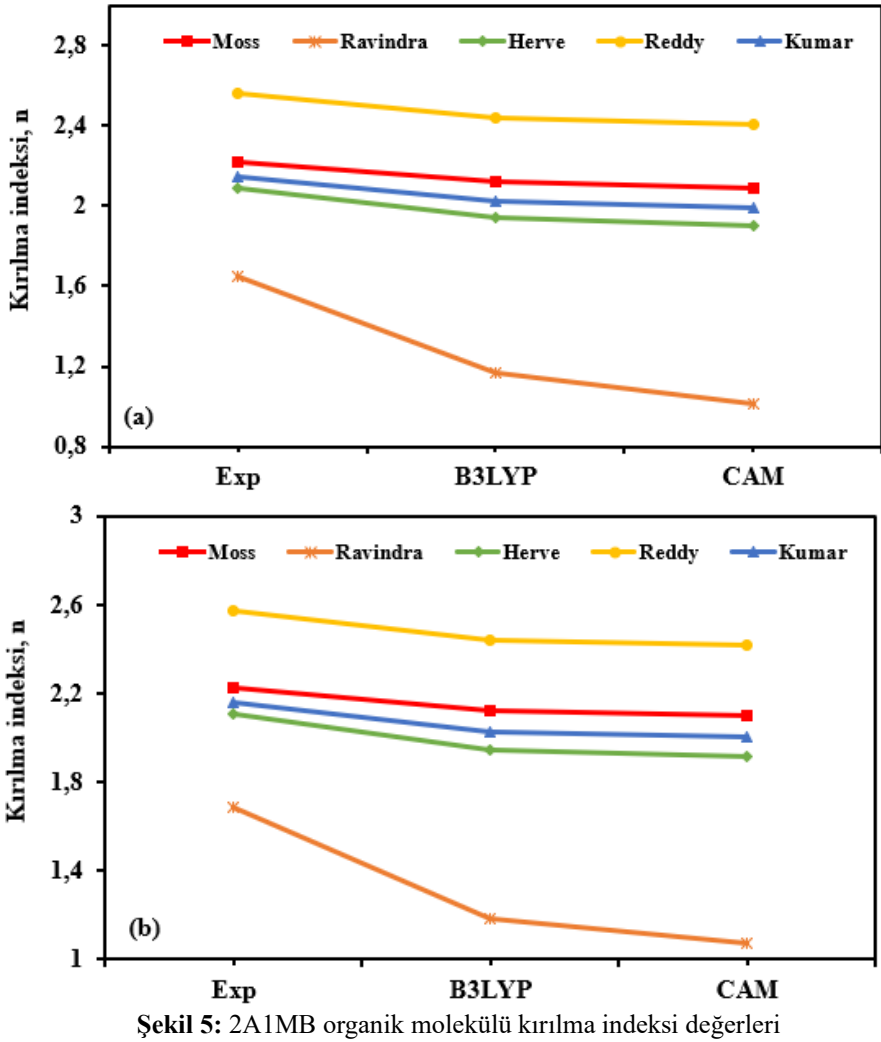
$$n = 4.084 - 0.62E_g \quad (\text{Ravindra})$$

$$n = \left(\frac{154}{(E_g - 0.365)} \right)^{1/4} \quad (\text{Reddy})$$

$$n = \frac{3.3668}{(E_g)^{0.32234}} \quad (\text{Kumar-Singh})$$

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (\text{Herve-Vandamme})$$

Herve-Vandamme denklemindeki A, 13,6 eV iyonlaşma enerjisi ve B ise 3,47 eV değerindeki bir sabittir. Bu denklemlerden elde edilen değerler Şekil 5'te çizildi.



Şekil 5: 2A1MB organik molekülü kırılma indeksi değerleri

Eg ye bağlı denklemlerden elde edilen kırılma indisi doğrudan geçiş band durumunda B3LYP de ortalama 1.94, CAM da 1.88 ve deneyselde 2.13 olarak bulunmuştur. Dolaylı geçiş band durumuna göre bulunan değerler doğrudan geçiş için bulunan değerlere paraleldir. B3LYP de ortalama kırılma indeksi 1.95, Cam da 1.90 ve deneyselde 2.15 olarak bulunmuştur.

En büyük kırılma indeksi değerinin elde edildiği denklem Reddy, en küçük değerinde edildiği denklem ise Ravindra'dır. Deneysel verilere en yakın değerler yine B3LYP fonksiyonelinde elde edilmiş ve beklenen

aralıktadır. Doğrudan ve dolaylı geçiş için elde edilen ortalama n değeri ise 1.98 ve 2.00 olarak bulunmuştur.

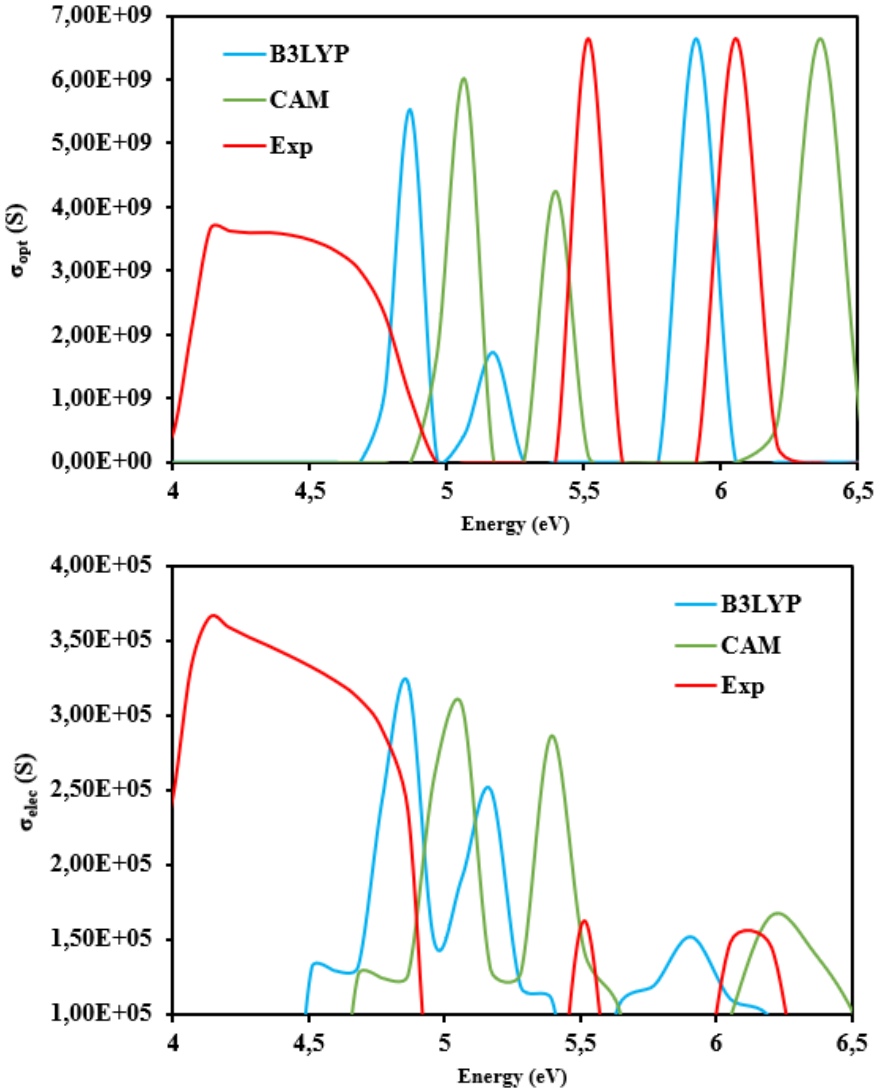
Yarı iletken bir malzemenin elektromanyetik radyasyonla etkileşmesi sonucunda, valans bandından iletim bandına elektron geçişi olur ve elektriksel iletkenlik artar. Bu geçiş esnasında malzemenin foton soğurması ile uyarılması durumunda malzemenin optik tepkisi optik iletkenlik ile tanımlanır. Elektriksel ve optik iletkenlik birbirine bağlı niceliklerdir ve malzemelerin elektronik halleri ve geçişleri hakkında bilgi verir (Farak ve ark. 2012). Malzemenin optik ve elektriksel iletkenliği kırılma indisi ve soğurma katsayısı kullanılarak aşağıdaki denklemler ile verilir (Soni ve ark. 2018; Mergen 2023).

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi}$$

$$\sigma_{elect} = \frac{2\lambda\sigma_{opt}}{\alpha}$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d}$$

Bu denklemlerde, α soğurma katsayısı, c ışık hızı ve n kırılma indisidir. Optik iletkenlik değeri soğurma katsayısı ve kırılma indisine bağlıdır, bu değerler ne kadar yüksekse σ_{opt} değeri de o kadar yükselir. σ_{opt} ve σ_{elect} spektrumları Şekil 6 da verilmiştir.



Şekil 6: 2A1MB organik molekülü optik iletkenlik (σ_{opt}) ve elektriksel iletkenlik (σ_{elec}) spektrumları

Optik iletkenlik spektrumunda, deneyselde iki pik ve geniş bir tepe, B3LYP ve CAM da üç pik gözlenmiştir. Elektriksel iletkenlik değerleri de optik iletkenlik değerlerine paraleldir. 2A1MB molekülü için optik iletkenlik değerleri elektriksel iletkenlik değerlerinden 10^4 kat daha yüksektir.

SONUÇ

2A1MB organik molekülünün bazı optik parametreleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Molekülün teorik UV-Vis spektrumunu elde etmek için TD-DFT metodu ve iki farklı fonksiyonel kullanılmıştır. UV-Vis spektrumlarından Tauc denklemi kullanılarak optik band aralığı E_g ve optik band kenarı E_{abs-be} bulunmuş ve karşılaştırılmıştır. Bulunan E_g değerlerinden çeşitli denklemler yardımıyla kırılma indeksleri elde edilmiştir. Kırılma indeksi optik uygulamalarda kontrol edilmesi gereken bir niceliktir. 2A1MB molekülünde bu değer doğrudan ve dolaylı band geçiş yapısına göre incelenmiştir. Ortalama kırılma indeksi deneysel ve teorik olarak her iki geçiş içinde sırasıyla 1.98 (doğrudan) ve 2.00 (dolaylı) olarak bulunmuştur. Yapılan hesaplamalarda B3LYP fonksiyoneli kullanılarak tahmin edilen optik bant aralığı ve kırılma indeksi değerleri, deneysel verilerle karşılaştırıldığında CAM-B3LYP fonksiyoneli kullanılarak bulunan değerlerden daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. 2A1MB, bir yarı iletken olarak geniş bir optik bant aralığına ve yüksek bir kırılma indisine sahiptir. Tüm bu sonuçlar bir araya getirilerek incelendiğinde, 2A1MB materyalinin elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Akinlami, J. O., & Olateju, I. O. (2012). Reflection coefficient and optical conductivity of gallium nitride GaN. *Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics*, (15, № 3), 281-284.
- Becke, A. D. (1988). A new mixing of Hartree-Fock and local density functional in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev*, 38, 3098-3100.
- Camden, J. B. (2002). *U.S. Patent No. 6,410,575*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- de Dios, A., Shih, C., López de Uralde, B., Sánchez, C., del Prado, M., Martín Cabrejas, L. M., ... & Wolos, J. A. (2005). Design of potent and selective 2-aminobenzimidazole-based p38 α MAP kinase inhibitors with excellent in vivo efficacy. *Journal of medicinal chemistry*, 48(7), 2270-2273.
- Farag, A. A. M., Yahia, I. S., Yakuphanoglu, F., Kandaz, M., & Farooq, W. A. (2012). Optical properties and the dispersion parameters of new zinc Phthalocyanine benzofuran derivative prepared by non-vacuum spin coating technique. *Optics Communications*, 285(13-14), 3122-3127.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, rev. D. 01. *Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA*.
- Goudgaon, N. M., Dhondiba, V., & Vijayalaxmi, A. (2004). Synthesis and antimicrobial activity of N-1 substituted benzimidazoles. *J. Heterocycl. Chem.* 13, 271.
- Güllüoğlu, M. T., Özduran, M., Kurt, M., Kalaichelvan, S., & Sundaraganesan, N. (2010). Molecular structure and vibrational spectra of 2-and 5-methylbenzimidazole molecules by density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76(2), 107-114.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136(1964), B864.
- Mergen, Ö. B. (2023). Farklı Karbon Dolgular İçeren Kitosan Filmlerin Elektrik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 27(3), 485-494.
- Naithani, P. K., Srivastava, V. K., Saxena, A. K., Barthwal, J. P., Gupta, T. K., & Shanker, K. (1990). Antiparkinsonian activity and dopamine receptor binding studies of imidazolone derivatives. *Indian journal of experimental biology*, 28(12), 1145-1148.
- Nawrocka, W., Zimecki, M., Kuznicki, T., & Kowalska, M. W. (1999). Immunotropic Properties of 2-Aminobenzimidazole Derivatives in Cultures of Human Peripheral Blood Cells, Part 5. *Archiv der*

- Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 332(3), 85-90.
- Rajendiran, V., Murali, M., Suresh, E., Sinha, S., Somasundaram, K., & Palaniandavar, M. (2008). Mixed ligand ruthenium (II) complexes of bis (pyrid-2-yl)-bis (benzimidazol-2-yl)-dithioether and diimines: Study of non-covalent DNA binding and cytotoxicity. *Dalton Transactions*, (1), 148-163.
- Sas, E. B., Kurt, M., Karabacak, M., Poiyamozi, A., & Sundaraganesan, N. (2015). FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman, NMR spectroscopic studies and NBO analysis of 2-Bromo-1H-Benzimidazol by density functional method. *Journal of Molecular Structure*, 1081, 506-518.
- Sas, E. B., Cevik, M., & Kurt, M. (2017). Experimental and theoretical analysis of 2-amino 1-methyl benzimidazole molecule based on DFT. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 882-892.
- Sas, E. B., Kurban, M., Gündüz, B., & Kurt, M. (2018). Photophysical, spectroscopic properties and electronic structure of BND: Experiment and theory. *Synthetic Metals*, 246, 39-44.
- Sas, E. B., Tanış, E., Gündüz, B., & Kurt, M. (2020). Comparison of theoretical and experimental electronic and optoelectronic properties of HPS compound. *Materials Research Express*, 6(12), 126210.
- Soni, G., Srivastava, S., Soni, P., Kalotra, P., & Vijay, Y. K. (2018). Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO₂ nanocomposite thin films. *Materials Research Express*, 5(1), 015302.
- Sperandio, D., Gangloff, A. R., Litvak, J., Goldsmith, R., Hataye, J. M., Wang, V. R., ... & Spencer, J. R. (2002). Highly potent non-peptidic inhibitors of the HCV NS3/NS4A serine protease. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 12(21), 3129-3133.
- Şaş, E. B., & Kurt, M. (2017). Ft-raman, ft-ir, nmr and dft calculations of 5-bromo-1h benzimidazole. *Sakarya University Journal of Science*, 21(3), 430-441.
- Tauc, J., & Menth, A. (1972). States in the gap. *Journal of non-crystalline solids*, 8, 569-585.

BÖLÜM 2

3-(ALDOKSİMO)BENZENAMİDOKSİM MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE İNCELENMESİ

Prof. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN¹

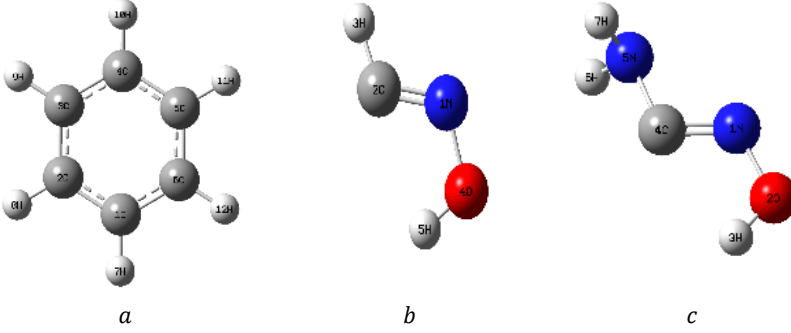
¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
trsertbakan@ahievran.edu.tr, Orcid ID: 0000-0001-7264-4399

1. GİRİŞ

3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün (3AL-BENAMD) spektroskopik ve yapısal özellikleri deneysel ve teorik olarak ilk kez çalışıldı. 3AL-BENAMD molekülünün öncelikle deneysel olarak Kırmızı altı (Infrared) spektrumu $4000-500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedildi. Bu molekülün teorik çalışmaları ise şu şekilde sıralanabilir: konformasyon analizi amacıyla DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak geometrik optimizasyon, yine DFT/B3LYP yöntemi 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), cc-PVDZ, SDD ve LAN2LDZ baz setleri kullanılarak spektroskopik ve yapısal yoğunluk fonksiyon teorisi çalışmaları, molekül ile ilgili HOMO&LUMO moleküler yörünge ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) hesapları ve molekülün termodinamik özelliklerinin B3LYP/6-31G(d,p) baz seti ile hesabı. Tüm bu teorik hesaplar başlık molekülü için ilk defa yapıp literatüre sunulmuştur.

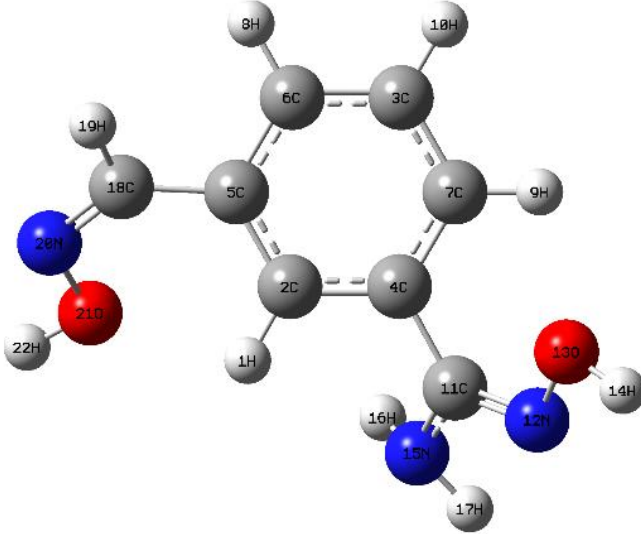
Ana yapısı benzen olan 3AL-BENAMD molekülü $C_8H_9N_3O_2$ formülüne sahip, beyaz renkli ve toz halindedir. Ana yapı benzen molekülüne (Şekil 1-a) üçüncü karbondan aldoksım ($H - C = N - OH$) (Sahyoun ve ark. 2019) (Şekil 1-b) ve beşinci karbondan amidoksim ($NH_2 - C = N - OH$) (Sahyoun ve ark. 2019) (Şekil 1-c) grupları eklenerek sentezlenmiştir. 3AL-BENAMD molekül ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olup, molekül ile ilgili tüm çalışmalar ilk defa yapılmıştır. Benzen molekülü ile ilgili spektroskopik bazı bilgileri vermek uygundur. Benzen molekülü altı karbon ve altı hidrojen atomlarından oluşmuş düzgün altıgen yapıda bir moleküldür (Wilson 1934). Bu molekül ile ilgili birçok spektroskopik çalışma olup, bu çalışmaya benzen molekülü ile ilgili titreşimsel spektroskopi çalışmalarından bazıları (Bayarı ve ark. 1994, Şenel ve ark. 2000, Kantarcı ve ark. 2002, Kantarcı ve ark. 2005) ışık tutmuştur.

Son yıllarda, amidoksimler ile ilgili ek çok çalışma mevcuttur. Bu bileşikler genellikle sentezlemek kolaydır. Malzeme kimyası (Tamada ve ark. 2004, Seko ve ark. 2004) ve koordinasyon kimyası (Bolotin ve ark. 2016) gibi birçok farklı alanda, ayrıca çok sayıda biyolojik aktivitelerde de kullanılmıştır. Ayrıca amidoksim fonksiyonu sıklıkla bir karboksilik asidin biyoizosteri olarak kullanılır. Antiartritik veya kardiyotonik özellikler gösteren başarılı ilaç adayları örnekleri de vardır (Sahyoun 2019).



Şekil 1: Benzen (a), Aldoksim (b) ve Amidoksim (c) molekülleri

Literatürde 3AL–BENAMD molekülü (Şekil 2) ile ilgili kuantum mekaniksel bir çalışma bulunamamıştır. Bu çalışmada, yukarıda bahsi geçen benzen, aldoksim ve amidoksim moleküllerinin yapılarından ve özelliklerinden yararlanılmıştır. Çalışmamızda başlık molekülün deneysel ve teorik spektroskopik özellikleri incelendi. Amacımız öncelikle kuantum kimyasal hesaplamalar yaparak 3AL–BENAMD molekülünün moleküler yapısını, titreşim frekanslarını ve spektroskopik özelliklerini tanımlamaktır. Yapılan deneysel spektroskopik çalışma FT-IR spektrumlarını almamızdır



Şekil 2 : 3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülü

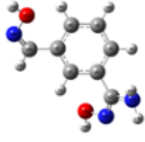
2. DENEYSEL ÇALIŞMA

3AL–BENAMD molekülü Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. Molekülün FT-IR spektrumu, polisitrenin titreşim modları kullanılarak kalibre edilen Perkin Elmer FT-IR sistemi Spectrum BX spektrometresi ile oda sıcaklığında, $10 \text{ cm}^{-1}/dk$ tarama hızı ve 4 cm spektral çözünürlük ile $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi.

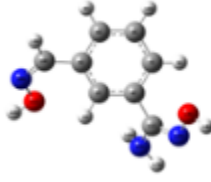
3. KUANTUM MEKANİK HESAPLAMALAR

3AL–BENAMD molekülünün optimizasyon parametreleri, titreşim modları ve oda sıcaklığında termodinamik özellikleri Gaussian09 paket programı kullanılarak, DFT/B3LYP yöntemi 6–31G(d,p), 6–311G(d,p), cc–PVDZ, SDD ve LAN2LDZ baz setleri ile hesaplandı (Frisch ve ark. 2009). İlk olarak bu molekül için DFT/B3LYP yöntemi 6–31G baz seti kullanılarak konformasyon analizi yapıldı. Bu analiz sonucunda olası 19 farklı geometri elde edilmiştir. Bu geometriler Şekil 3'te verilmiştir. Bunlara karşılık gelen taban durum enerjileri Tablo 1 de görülmektedir. Tablodan da anlaşılacağı gibi en kararlı yapı Konformasyon 2 geometrik yapısıdır. Tüm Gaussian çalışmaları Konformasyon 2 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen molekülün geometrik parametreleri, titreşim modları ve diğer spektroskopik özellikler hesaplandı. Normal mod işaretlemeleri için Gaussview5.08 programında yer alan potansiyel enerji dağılımı hesaplamaları (PED) kullanıldı (Frisch e. al. 2009). Hesaplanan harmonik frekanslar ölçeklendirildi (srdatat.nist.gov). Kullanılan ölçekleme faktörleri 0,962 (6–31G(d,p) temel seti için), 0,966 (6–311G(d,p) temel seti için), 0,970 (cc-PVQDZ temel seti için), 0,995 (SDD temel seti için) ve 0,995 (LAN2LDZ temel seti için).

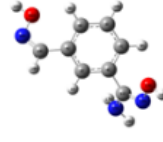
HOMO ve LUMO enerjileri gibi elektronik özellikler ile elektronegatiflik, kimyasal potansiyel, elektronik geçişler, kimyasal sertlik ve elektrofillik indeksi gibi moleküler özellikler zamana bağlı DFT yöntemi (TD-DFT) ile hesaplandı. 3AL–BENAMD molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP), Gaussian09 paket programında B3LYP metodu, 6–311G(d,p) temel seti kullanılarak çizildi ve değerlendirildi. Son olarak molekülün termodinamik özellikleri hesaplanarak tablolaştırılmıştır.



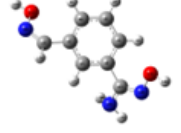
Konformasyon 1



Konformasyon 2



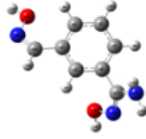
Konformasyon 3



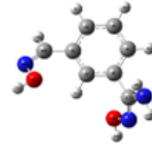
Konformasyon 4



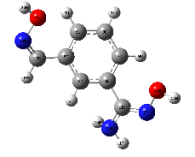
Konformasyon 5



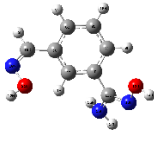
Konformasyon 6



Konformasyon 7



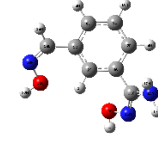
Konformasyon 8



Konformasyon 9



Konformasyon 10



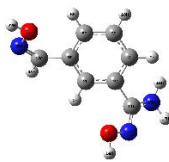
Konformasyon 11



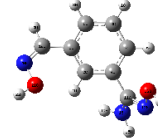
Konformasyon 12



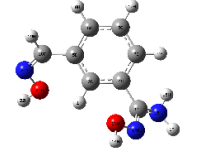
Konformasyon 13



Konformasyon 14



Konformasyon 15



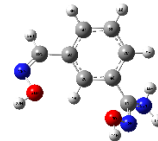
Konformasyon 16



Konformasyon 17



Konformasyon 18



Konformasyon 19

Şekil 3: 3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün konformasyonları

Tablo 1: 3–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün konformasyon taban durum enerjileri (B3LYP/6–31G)

Konformasyon No	Taban Durum Enerji (a. u.)
1	– 624.654822570
2	–624.655060142
3	–624.654372949
4	–624.654370144
5	–624.654954214
6	–624.655038892
7	–624.653843788
8	–624.654330850
9	–624.654703750
10	–624.653659572
11	–624.653038893
12	–624.653004710
13	–624.653078544
14	–624.652970085
15	–624.653091897
16	–624.652170803
17	–624.652534248
18	–624.652509395
19	–624.651350224

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Geometrik Parametreler

3AL–BENAMD molekülünün atomlar arası mesafe, bağ açıları ve dihedral açılar gibi geometrik parametreler Gaussian09 paket programı B3LYP yöntemi 6–31G(d,p), 6–311G(d,p), cc–PVDZ, SDD ve LAN2LDZ baz setleri ile hesaplandı. Başlık molekülümüz ile ilgili herhangi bir çalışma olmadığından bir karşılaştırma yapılamamıştır. Bağ uzunlukları çalışmamızda, C–C bağ uzunlukları 1.389– 1.495 Å aralığında, C–H bağının uzunlukları 1.077– 1.096 Å aralığında, C–N bağının uzunlukları 1.286– 1.403 Å aralığında, N–H bağının uzunlukları 1.009– 1.019 Å aralığında hesaplanmıştır (Tablo 1).

O–H ve N–O bağları da başlık molekülünün özel bağlarıdır. Bu bağların uzunlukları sırasıyla 0.961– 0.981 Å ve 1.396– 1.467 Å aralıklarındadır (Tablo 1). 3AL–BENAMD molekülü için hesapladığımız bağ açılarına ve dihedral açılara baktığımızda literatürdeki organik moleküller için yapılan teorik çalışmalarla benzer sonuçlar elde ettiğimiz görülmüştür (Tablo 1).

Tablo 2: 3–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün optimize edilmiş geometrik parametreleri (B3LYP)

Parametre	Teorik (B3LYP)				
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	SDD	LAN2LDZ
	Bağ uzunluğu (Å^b)				
H ₁ -C ₂	1.079	1.077	1.085	1.081	1.081
C ₂ -C ₄	1.402	1.400	1.406	1.412	1.412
C ₂ -C ₅	1.407	1.405	1.409	1.418	1.418
C ₃ -C ₆	1.391	1.389	1.393	1.403	1.403
C ₃ -C ₇	1.393	1.390	1.395	1.405	1.405
C ₃ -H ₁₀	1.086	1.084	1.092	1.088	1.087
C ₄ -C ₇	1.405	1.402	1.408	1.415	1.414
C ₄ -C ₁₁	1.488	1.488	1.490	1.495	1.495
C ₅ -C ₆	1.407	1.405	1.410	1.419	1.418
C ₅ -C ₁₈	1.469	1.468	1.471	1.473	1.473
C ₆ -H ₈	1.087	1.085	1.093	1.088	1.088
C ₇ -H ₉	1.082	1.080	1.087	1.083	1.083
C ₁₁ -N ₁₂	1.292	1.287	1.293	1.318	1.318
C ₁₁ -N ₁₅	1.399	1.398	1.403	1.394	1.394
N ₁₂ -O ₁₃	1.412	1.415	1.410	1.467	1.467
O ₁₃ -H ₁₄	0.966	0.961	0.967	0.980	0.981
N ₁₅ -H ₁₆	1.013	1.018	1.019	1.009	1.009
N ₁₅ -H ₁₇	1.014	1.012	1.019	1.011	1.011
C ₁₈ -H ₁₉	1.090	1.088	1.096	1.091	1.091
C ₁₈ -N ₂₀	1.286	1.281	1.287	1.307	1.307
N ₂₀ -O ₂₁	1.402	1.399	1.396	1.455	1.455
O ₂₁ -H ₂₂	0.966	0.962	0.968	0.981	0.981
	Bond Angles (°)				
H ₁ -C ₂ -C ₄	119.333	119.363	119.390	-146.3	120.298
H ₁ -C ₂ -C ₅	119.797	119.755	119.522	-0.1	118.919
C ₄ -C ₂ -C ₅	120.862	120.876	121.081	-179.9	120.764
C ₆ -C ₃ -C ₇	120.332	120.337	120.470	179.7	120.380
C ₆ -C ₃ -H ₁₀	119.899	120.703	119.868	-0.2	119.908
C ₇ -C ₃ -H ₁₀	119.769	119.914	119.661	177.4	119.712
C ₂ -C ₄ -C ₇	119.584	119.749	119.334	-2.9	119.624
C ₂ -C ₄ -C ₁₁	118.806	119.589	118.559	-2.4	118.883
C ₇ -C ₄ -C ₁₁	121.564	121.551	122.082	177.4	121.468
C ₂ -C ₅ -C ₆	118.389	118.372	118.376	4.6	118.651
C ₂ -C ₅ -C ₁₈	125.150	125.080	124.913	-174.2	124.787
C ₆ -C ₅ -C ₁₈	116.461	116.547	116.711	23.5	116.562
C ₃ -C ₆ -C ₅	120.916	120.906	120.790	-176.2	120.648
C ₃ -C ₆ -H ₈	119.776	119.764	119.838	-157.5	119.836
C ₅ -C ₆ -H ₈	119.308	119.330	119.372	2.8	119.516
C ₃ -C ₇ -C ₄	119.915	119.917	119.945	172.6	119.931
C ₃ -C ₇ -H ₉	120.500	120.482	120.442	-0.2	120.526
C ₄ -C ₇ -H ₉	119.584	119.599	119.612	179.6	119.539
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₂	128.877	128.598	129.242	178.9	128.805
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅	115.529	115.536	115.425	116.009	116.011
N ₁₂ -C ₁₁ -N ₁₅	115.546	115.806	115.278	115.192	115.176
C ₁₁ -N ₁₂ -O ₁₃	113.199	113.541	113.669	112.400	112.418
N ₁₂ -O ₁₃ -H ₁₄	101.102	101.334	101.130	101.992	101.979
C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₆	114.128	114.461	113.200	120.167	120.178
C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₇	111.790	112.217	110.865	118.058	118.060
C ₁₆ -N ₁₅ -H ₁₇	112.312	112.631	110.887	118.830	118.855
C ₅ -C ₁₈ -H ₁₉	115.148	115.199	115.290	115.795	115.786
C ₅ -C ₁₈ -N ₂₀	133.676	133.596	133.556	133.628	133.624
H ₁₉ -C ₁₈ -N ₂₀	111.176	111.205	111.155	110.577	110.590
C ₁₈ -N ₂₀ -O ₂₁	113.898	114.243	113.983	113.439	113.450
N ₂₀ -O ₂₁ -H ₂₂	102.009	102.196	101.882	103.007	102.993

Parametre	Teorik (B3LYP)				
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	SDD	LAN2LDZ
	Dihedral Angles (°)				
H ₁ -C ₂ -C ₄ -C ₇	-179.4	-179.4	-179.2	-178.0	-178.0
H ₁ -C ₂ -C ₄ -C ₁₁	3.0	2.5	2.6	3.8	3.8
C ₅ -C ₂ -C ₄ -C ₇	-0.4	-0.2	-0.1	0.4	0.4
C ₅ -C ₂ -C ₄ -C ₁₁	-177.9	-178.4	-178.3	-177.8	-177.8
H ₁ -C ₂ -C ₅ -C ₆	179.3	179.5	179.4	178.4	178.4
H ₁ -C ₂ -C ₅ -C ₁₈	-0.6	-0.4	-0.5	-1.4	-1.4
C ₄ -C ₂ -C ₅ -C ₆	0.3	0.3	0.3	-0.03	-0.04
C ₄ -C ₂ -C ₅ -C ₁₈	-179.6	-179.5	-179.6	-179.8	-179.8
C ₇ -C ₃ -C ₆ -C ₅	-0.4	-0.4	-0.4	-0.1	-0.1
C ₇ -C ₃ -C ₆ -H ₈	179.6	179.6	179.6	179.7	179.8
H ₁₀ -C ₃ -C ₆ -C ₅	179.7	179.8	179.8	-179.8	-179.8
H ₁₀ -C ₃ -C ₆ -H ₈	-0.3	-0.3	-0.2	0.03	0.03
C ₆ -C ₃ -C ₇ -C ₄	0.3	0.4	0.6	0.4	0.5
C ₆ -C ₃ -C ₇ -H ₉	-179.4	-179.1	-179.3	-178.9	-178.9
H ₁₀ -C ₃ -C ₇ -C ₄	-179.8	-179.7	-179.6	-179.8	-179.8
H ₁₀ -C ₃ -C ₇ -H ₉	0.5	0.7	0.5	0.8	0.8
C ₂ -C ₄ -C ₇ -C ₃	0.1	-0.1	-0.3	-0.6	-0.6
C ₂ -C ₄ -C ₇ -H ₉	179.8	179.4	179.5	178.8	178.8
C ₁₁ -C ₄ -C ₇ -C ₃	177.6	177.9	177.8	177.6	177.6
C ₁₁ -C ₄ -C ₇ -H ₉	-2.7	-2.5	-2.3	-3.1	-3.1
C ₂ -C ₄ -C ₁₁ -N ₁₂	-148.0	-146.2	-152.0	-147.0	-147.1
C ₂ -C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅	29.3	30.8	25.2	31.8	31.8
C ₇ -C ₄ -C ₁₁ -N ₁₂	34.4	35.7	29.8	34.8	34.7
C ₇ -C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅	-148.2	-147.2	-153.0	-146.3	-146.4
C ₂ -C ₅ -C ₆ -C ₃	0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
C ₂ -C ₅ -C ₆ -H ₈	-179.9	-180.0	179.9	-179.9	-179.9
C ₁₈ -C ₅ -C ₆ -C ₃	179.9	179.8	179.8	179.7	179.8
C ₁₈ -C ₅ -C ₆ -H ₈	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2
C ₂ -C ₅ -C ₁₈ -H ₁₉	177.7	178.1	178.9	177.4	177.4
C ₂ -C ₅ -C ₁₈ -N ₂₀	-2.5	-2.1	-1.1	-2.9	-2.9
C ₆ -C ₅ -C ₁₈ -H ₁₉	-2.2	-1.8	-1.0	-2.4	-2.4
C ₆ -C ₅ -C ₁₈ -N ₂₀	177.6	178.1	179.0	177.4	177.4
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₂ -O ₁₃	6.2	5.7	5.5	4.6	4.6
N ₁₅ -C ₁₁ -N ₁₂ -O ₁₃	-171.1	-171.3	-171.6	-174.2	-174.3
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₆	46.6	46.1	49.8	23.5	23.4
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₇	175.4	176.1	175.2	-176.2	-176.1
C ₁₂ -C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₆	-135.7	-136.5	-132.6	-157.5	-157.6
C ₁₂ -C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₇	-6.9	-6.5	-7.2	2.8	2.9
C ₁₁ -N ₁₂ -O ₁₃ -H ₁₄	177.2	176.6	176.6	172.6	172.7
C ₅ -C ₁₈ -N ₂₀ -O ₂₁	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2
H ₁₉ -C ₁₈ -N ₂₀ -O ₂₁	179.7	179.8	179.8	179.6	179.6
C ₁₈ -N ₂₀ -O ₂₁ -H ₂₂	179.2	179.3	179.2	178.9	178.9

4.2. Titreşimsel İşaretlemeler

Benzen molekülü altı karbon ve altı hidrojen atomlarından oluşmuş düzgün altıgen yapıda bir moleküldür. Bu molekülün titreşim modları grup teorisi yöntemiyle türetilmiştir (Wilson 1934). Moleküler Grup teori kullanılarak benzen ve ona benzer simetrik moleküllerin normal titreşim modları kolaylıkla elde edilebilir. Bu teori kullanılarak benzen molekülünün nokta grubunun D_{6h} olduğu belirlenmiştir (Wilson 1934). 30 temel titreşiminin gözlenebilir Infrared spektrumundaki frekansları Tablo 3'te başlık molekülümüzün titreşim frekansları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

3-(Aldoximo)benzeneamidoxime molekülü sentezlediğinde oldukça simetrik olan benzen molekülü C_1 simetrisine düşmüştür. Bu molekül 22 atoma sahiptir. 60 temel titreşim frekansları teorik olarak Gaussian09 paket programı B3LYP yöntemi 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), cc-pVDZ, SDD ve LAN2LDZ baz setleri ile hesaplandı. Bu hesaplamalar sonucunda bu titreşimlerin frekansları, Infrared spektrumlarındaki band şiddetleri, benzen molekülünün titreşim frekansları ve titreşim işaretlemeleri Tablo 3'de verilmiştir.

Titreşim frekanslarının hesaplanan değerleri skala faktörleri ile çarpılarak deneysel sonuçlarla uyumlu hale getirilmiştir. Bu yöntem kuantum yaklaşıklıklar ve mekanik yöntemlerdeki ihmaller nedeniyle uygundur. Ölçekleme faktörleri teorik çalışmada kullanılan temel setler için şöyle sıralanabilir: 6-31G(d,p) için 0.962, 6-311G(d,p) için 0.966, cc-pVDZ için 0.970, SDD için 0.995 ve LAN2LDZ için 0.995.

3AL-BENAMD molekülünün titreşim frekanslarının deneysel (Infrared) ve teorik (bu çalışma) değerlerinin bulunduğu spektrumlar Şekil 4'te verilmiştir.

Tablo 3'teki titreşim frekans değerlerine bakıldığında deney-teori uyumu görülebilir.

Gerilme titreşimlerinin en belirginlerden biri olan C-C gerilme titreşimlerinin ölçülen ve hesaplanan frekans değerleri aromatik halkalar için karakteristik özellik taşır. Varsayni 1974 ' te C-C gerilme titreşimlerinin frekanslarını deneysel olarak frekansları $1430-1625\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmiştir (Varsayni 1974). Çalışmamızda C-C gerilme titreşim frekansları bu bölgede deneysel olarak ölçülmüş ve teorik olarak hesaplanmıştır.

Aromatik halkalı benzer moleküller için C–C–C düzlem içi açılı bükülme titreşim frekansları $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde deneysel olarak gözlenmiştir (Fu ve ark. 2003). Bu çalışmada, 3AL–BENAMD molekülü için bu frekanslar deneysel olarak $1222\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmişken, tüm baz setleri için bakıldığında $1222\text{--}687\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde hesaplanmıştır.

Bir başka karakteristik titreşim olan C–H gerilme titreşiminin frekansları titreşim spektrumlarında $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde zayıf şiddette gözlenir. Spektrumdaki bu bandların şiddetlerinin zayıf olma nedenleri karbon atomu civarında azalan negatif yüklerdir. Bunun sonucunda olan dipol moment azalmasıyla karbondan elektron

Tablo 3: 3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün titreşim frekansları (cm)⁻¹ (B3LYP)

Normal Modes	Teorik (B3LYP)										DeneySEL		TED ^c (%)
	6-31G(d,p)					6-31G(d,p)					IR	Benzen	
	Freq ^a	<i>I</i> _{IR} ^b	<i>I</i> _{Raman} ^b	311Gr(d,p) Freq ^a	PVDZ Freq ^a	SDD Freq ^a	LAN2LDZ Freq ^a	IR	Benzen				
V60	3681	75.7	259.2	3719	3676	3749	3749	3425(s)	IR	V _{OH} (94)			
V59	3670	100.4	236.8	3707	3668	3682	3682	3324(vs)		V _{OH} (92)			
V58	3510	9.9	92.1	3510	3488	3673	3673			V _{NH} (84)			
V57	3401	11.7	143	3410	3387	3602	3603			V _{NH} (89)			
V56	3156	3.4	20.6	3152	3180	3267	3266	3048(m)		V _{CC} (51) + V _{CH} (34)			
V55	3125	1.4	75	3120	3152	3250	3249			V _{CC} (24) + V _{CH} (65)			
V54	3078	20.4	171.8	3074	3096	3204	3203	2977(m)		V _{CH} (79)			
V53	3059	8.8	76.3	3055	3076	3176	3175	2849(m)		V _{CH} (79)			
V52	3033	13.1	76	3030	3051	3159	3158	2746(m)		V _{CH} (72)			
V51	1650	5.5	288.8	1646	1661	1662	1662	1637(vs)	1955	V _{CN} (10) + δ _{NH} (20) + δ _{CNH} (17) + τ _{CNH} (11) + τ _{CNH} (11)			
V50	1642	60.3	141	1639	1651	1657	1657	1598(s)	1815	V _{CC} (13) + V _{CN} (11) + δ _{CCC} (11)			
V49	1584	0.4	153.4	1580	1593	1642	1642	1579(s)	1596	V _{CC} (17) + V _{CN} (10) + δ _{CCC} (16) + δ _{CC} (15)			
V48	1574	41.4	62.1	1576	1578	1628	1627			V _{CC} (27) + δ _{CCC} (26) + δ _{CC} (18)			
V47	1569	29	23.9	1565	1559	1620	1620			V _{CC} (28) + δ _{CCC} (21) + δ _{CC} (26)			
V46	1467	10.8	3.5	1463	1466	1510	1510			V _{CC} (21) + δ _{CCC} (45) + δ _{CCC} (11)			
V45	1416	6.8	10.1	1413	1415	1463	1463	1476(s)	1479	V _{CC} (21) + δ _{CC} (31) + δ _{C1H79CC} (17)			
V44	1358	16.6	5.8	1358	1363	1414	1414	1427(s)		V _{CC} (13) + V _{CN} (11) + δ _{CC} (21)			
V43	1344	2.6	2.5	1343	1346	1385	1385	1393(s)		V _{CC} (19) + δ _{CC} (21) + δ _{CNH} (15) + δ _{NOH} (13) + δ _{CNH} (10)			
V42	1314	21.8	55.6	1317	1320	1373	1373			V _{CC} (28) + δ _{CC} (41)			
V41	1311	67.9	17.4	1312	1317	1338	1338	1324(s)	1346	V _{CC} (21) + δ _{CC} (21) + δ _{CNH} (11) + δ _{NOH} (15)			
V40	1309	108.3	14.8	1304	1311	1318	1318		1309	V _{CC} (19) + δ _{CC} (38)			
V39	1269	20.7	10.1	1265	1266	1310	1310	1291(s)		V _{CC} (16) + δ _{CC} (21) + δ _{H1CN} (12) + δ _{NOH} (14)			
V38	1178	12.4	65.5	1176	1182	1221	1222	1222(m)		V _{CC} (20) + δ _{CCC} (20) + δ _{CC} (23)			
V37	1162	2.2	1.1	1162	1155	1220	1220			V _{CC} (16) + δ _{CC} (70)			
V36	1128	16	9.4	1130	1135	1148	1148	1167(m)	1178	V _{CC} (14) + δ _{CC} (18) + δ _{CNH} (21)			
V35	1094	34	2.3	1094	1096	1123	1123		1149	V _{CC} (20) + δ _{CCC} (10) + δ _{CC} (28)			

V34	1080	20.4	3.3	1079	1082	1105	1105	1096(m)	1036	Vcc(20)+ δ ccc(18)+ δ ccH(29)
V33	977	1.6	44.8	981	983	1033	1033		1008	Vcc(10)+ δ ccc(12)+ τ cccH(17)
V32	958	18.8	1.6	969	979	1012	1012		992	Vcc(13)+ δ ccc(22)+ δ ccH(12)+ τ cccH(19)
V31	954	154.2	2.4	952	961	1007	1007	991(m)	989	τ cccc(13)+ τ cccH(48)+ τ HccH(27)
V30	929	63.9	4.4	933	946	976	976	950(v)s)	966	τ cccc(10)+ τ cccH(45)
V29	928	10.1	4.6	925	934	955	955	916(v)s)		τ cccc(10)+ τ cccH(47)
V28	913	4.1	4.6	918	925	934	934			τ cccc(10)+ τ cccH(61)+ τ HccH(10)
V27	882	31.8	3.7	886	890	897	898	885(v)s)		τ cccH(53)+ τ HccH(10)+ τ cccn(10)
V26	879	54.2	5	877	885	852	853	810(s)	849	δ ccc(10)+ τ cccH(29)+ τ HccH(11)
V25	790	12.2	1.6	793	802	843	843			τ cccc(16)+ τ cccH(53)+ τ cccn(10)
V24	751	26.5	1	753	762	758	758	762(s)		τ cccH(13)+ τ ccnH(14)+ τ ncnH(14)+ τ cccn(10)
V23	729	170.1	5.4	723	752	728	728	723(s)		τ cccH(15)+ τ ccnH(11)+ τ ncnH(11)
V22	687	26.7	2	693	697	705	705		703	τ cccc(27)+ τ cccH(42)+ τ cccn(13)
V21	680	2.8	10.3	682	683	698	699	675(s)	670	Vcc(10)+ δ ccc(18)+ δ ccH(13)+ τ cccc(11)+ τ cccH(14)
V20	662	21.5	3.1	665	672	631	631	637(v)s)		τ cccc(20)+ τ cccH(24)+ τ cccn(14)
V19	609	9	2.9	612	616	602	602	586(s)	606	Vcc(10)+ τ cccn(14)
V18	574	37.6	1.2	581	582	544	544	562(m)		τ cccc(18)+ τ cccH(15)+ τ cccn(20)+ τ cnOH(11)
V17	511	17.1	1.7	514	514	513	513			τ cccc(18)+ τ cccH(16)+ τ cccn(12)
V16	470	7.1	2.3	474	478	482	482			τ cccc(16)+ τ cccH(19)+ τ ccnH(10)+ τ cnOH(10)+ τ ncnH(10)+ τ ncnH(11)
V15	464	18.1	0.7	468	471	476	476			δ ccc(14)+ τ cccc(10)+ τ cnOH(12)
V14	425	30.6	2.8	429	433	443	443			τ cccc(27)+ τ cccH(25)+ τ cnOH(10)
V13	401	42.6	2.7	403	402	412	412		404	τ ccnH(25)+ τ ncnH(23)
V12	379	34.7	5.4	389	391	389	389			τ cccc(24)+ τ cccH(21)+ τ cnOH(12)
V11	351	95.9	0.9	359	366	368	368			τ cccc(23)+ τ ccnH(17)+ τ cccn(11)+ τ cnOH(14)
V10	335	6.7	2.3	337	341	347	347			τ cccc(18)+ τ cnOH(30)+ τ cccH(13)
V9	330	32.8	6.3	332	338	338	338			τ cccc(22)+ τ cccH(17)+ τ cccn(13)
V8	268	4.9	4.8	271	275	271	272			τ cccc(21)+ τ cccH(16)+ τ cccn(10)
V7	257	6.5	3.6	260	266	240	240			τ cccc(32)+ τ cccH(21)+ τ cccn(11)
V6	221	0.4	1.4	223	226	229	229			τ cccc(23)+ τ ccnH(12)+ τ ccnH(18)+ τ ncnH(13)+ τ ncnH(17)
V5	162	1	1.7	162	166	172	172			τ cccc(30)+ τ cccH(19)+ τ cccn(18)
V4	131	4	3.4	130	133	140	140			τ cccc(25)+ τ cccH(27)+ τ cccn(16)
V3	116	0.7	2.7	117	119	119	120			τ cccc(28)+ τ cccH(22)+ τ cccn(22)
V2	52	0.2	3.5	53	57	64	64			τ cccn(35)+ τ cccH(15)+ τ ccnH(12)

v₁	31	0.2	2	32	35	38	38	$\tau_{\text{CCCC}}(16) + \tau_{\text{CCH}}(29) + \tau_{\text{CCCN}}(18) + \tau_{\text{CNO}}(10)$
----------------------	----	-----	---	----	----	----	----	---

vs: very strong, s: strong, m: medium strong, w: weak, mw: medium weak, vw: very weak, v: stretching, τ : torsion, γ : out of plane stretching, δ : in plane bending

^a The harmonic vibration wavenumber calculated for the B3LYP/6-31G(d,p) basis set was scaled to 0.962 factors.

^a The harmonic vibration wavenumber calculated for the B3LYP/6-311G(d,p) basis set was scaled to 0.966 factors.

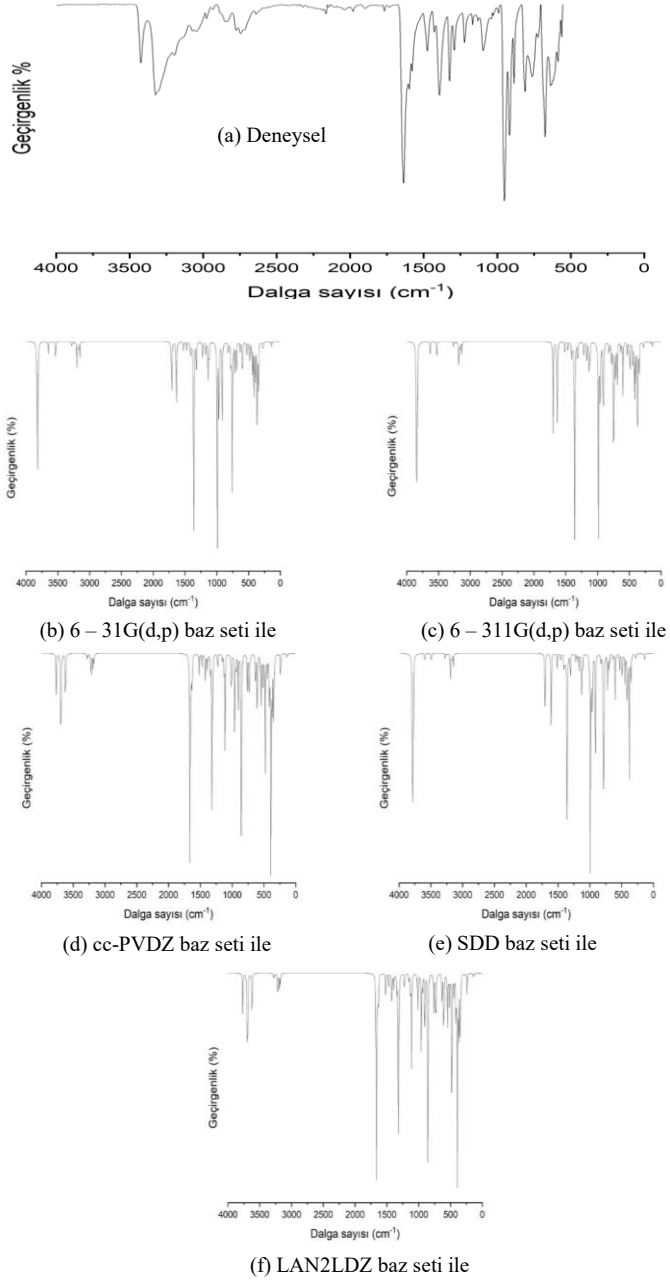
^a The harmonic vibration wavenumber calculated for the B3LYP/cc-PVDZ basis set was scaled to 0.970 factors.

^a The harmonic vibration wavenumber calculated for the B3LYP/SDD basis set was scaled to 0.995 factors.

^a The harmonic vibration wavenumber calculated for the B3LYP/LAN2DZ basis set was scaled to 0.995 factors.

^b Infrared and Raman intensities were calculated by normalizing the highest intensity value to 100. ^c Total energy distributions calculated with the B3LYP/6-31G(d,p) basis set. Only contributions $\geq 10\%$ are listed.

^d Painter P.C. and Koenig J.L. (1977). A normal vibrational analysis of benzene. Spectrochim. Acta A, (33), 1019–1024.



Şekil 4: 3-(Aldoksimo)benzenamidoxim molekülünün (a) Infrared (deneysel) spektrumu, (b – f) teorik spektrumları (Infrared)

çekilmesi ile oluşan indüktif etki nedeniyledir (Sas ve ark. 2015). Bu sebepten molekülün bağ uzunluğu artar (Sundaraganesan ve ark. 2003). Bu titreşim frekansları çalışmamızda 3048–2746 cm^{-1} aralığında gözlenmişken, teorik olarak 6–31G(d,p) baz setinde 3156–3033 cm^{-1} aralığında, 6–311G(d,p) baz setinde 3152–3030 cm^{-1} aralığında, cc-pVDZ baz setinde 3180–3051 cm^{-1} aralığında, SDD baz setinde 3267–3159 cm^{-1} aralığında ve LAN2LDZ baz setinde 3266–3158 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Bezen molekülü için bu titreşim frekanslarının 3075–3048 cm^{-1} aralığında olduğu literatürde mevcuttur (Painter ve Koenig, 1977).

Yukarıdaki titreşimlere ek olarak 3AL–BENAMD molekülü için temel teşkil eden C–N, N–O, O–H gerilme ve C–C–C, C–C–H, C–C–N, C–N–O açılı bükülme titreşim frekansları da Infrared spektrumunda gözlenmiş ve teorik olarak hesaplanmıştır (Tablo 3).

4.3. HOMO – LUMO Analizi

Moleküler orbitallerden elektronların yerleşebileceği en dıştaki orbital HOMO, elektron yerleşimi için en içteki orbital ise LUMO adını alır. Kuantum mekaniği için önemli parametrelerden olan HOMO elektron verme yeteneğini karakterize eder. LUMO ise boş olan moleküler enerji seviyelerine karşılık gelir. HOMO orbitalleri ile LUMO orbitalleri arasındaki geçişler ise olasıdır. Bu geçişler sayesinde kuantum mekanişel yorumlar yapılabilir.

Moleküllerin kimyasal aktivite ve biyoaktivite gibi başka özellikleri de vardır. Bu özellikler $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ enerji farkı ile ilgilidir. Bu enerji farkı moleküldeki yük transferlerini yorumlamada kullanılır. $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ enerji farkı düşükse molekül kararlı anlamındadır (Diego ve ark. 2015). Orbitaller arasındaki bu enerji farkları elektronların enerji seviyeleri arasındaki geçişleri ile ilgili yorumlar yapmamızı sağlar.

Moleküllerdeki HOMO ve LUMO orbital enerji değerleri, bu orbitaller üzerindeki elektronların dağılımı hakkında bilgi de verir. HOMO seviyesi enerji değeri, gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji olarak tanımlanan iyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$) hakkında yorum yapmamıza yardımcı olur. LUMO seviyesi enerji değeri ise gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji

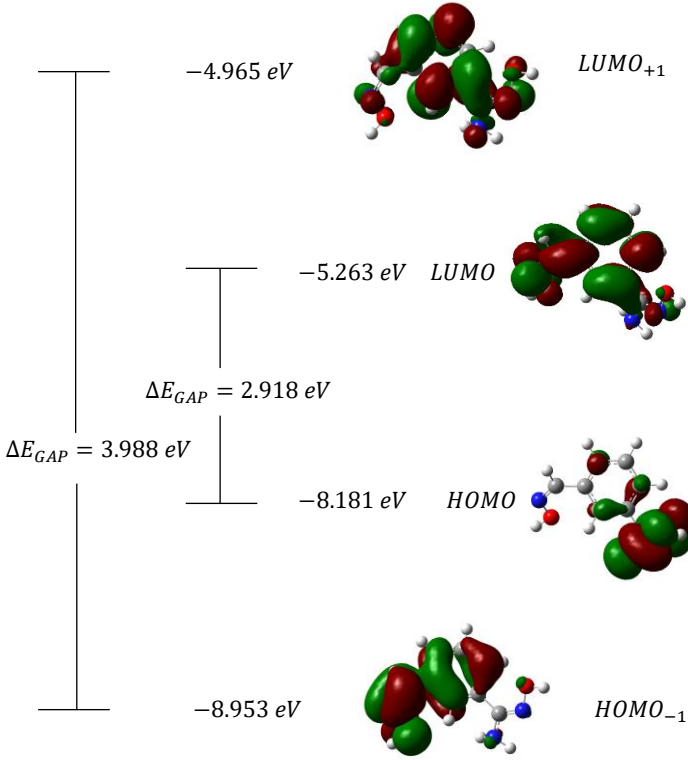
miktarı olarak tanımlanan elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$) ile ilgilidir (Fukui, 1975, Gece, 2008, Pearson 1989).

$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ enerji farkı molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır (Gans ve ark., 1976). Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani ΔE enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır.

3AL-BENAMD molekülünün sınır orbitalleri olarak bilinen bu moleküler orbitalleri için enerji değerleri TD-DFT/6 - 311G(d,p) temel setinde gaz fazında hesaplanarak bulunmuş olduğumuz değerler $E_{HOMO} = -8.181 eV$ ve $E_{LUMO} = -5.263 eV$ şeklindedir. Ek olarak bu orbitallere komşu olan orbitaller için $\Delta E_{HOMO-1} = -8.953 eV$ ve $\Delta E_{LUMO+1} = -4.965 eV$ enerji değerleri de yine gaz fazında hesaplanmıştır. Moleküler enerji seviyeleri arasındaki enerji farklılıkları, elektron iletkenliği hakkında bilgi veren önemli bir parametrelerdir (Sertbakan, 2023). 3AL-BENAMD molekülü için bu enerji farkları $\Delta E_{HOMO-LUMO} = 2.918 eV$ ve $\Delta E_{HOMO-1-LUMO+1} = 3.988 eV$ şeklinde gaz fazında hesaplanmıştır. TD-DFT/6-311G(d,p) temel setindeki enerji değerleri ve bu değerlerle ilgili molekülün diğer bazı özellikleri Tablo 4'de verilmiştir. Bu molekül için HOMO-LUMO şekilleri üç boyutta olmak üzere Şekil 5'te verilmiştir. Elektron yoğunluğunun aktifleşmesi ya da dağınıklaşması sonucunda moleküller arası etkileşme zayıflayacaktır. Bu durumda daha üst seviyelere uyarılan molekülün HOMO-LUMO enerji seviyelerindeki band boşluğu azalacaktır (Sertbakan ve Özçelik, 2023).

Tablo 3: 3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün gaz fazında HOMO & LUMO enerjileri ve ilgili bazı özellikleri

<i>C₁ simetrisinde</i>	<i>B3LYP/6-311G(d,p)</i>
<i>E_{total} (Hartree)</i>	- 625.025112796
<i>E_{total} (eV)</i>	- 17007.558344
<i>E_{HOMO} (eV)</i>	-8.181
<i>E_{LUMO} (eV)</i>	-5.263
<i>İyonizasyon Potansiyeli (eV)</i>	8.181
<i>Elektron İlgisi (eV)</i>	5.263
<i>E_{HOMO-1} (eV)</i>	-8.953
<i>E_{LUMO+1} (eV)</i>	-4.965
<i>E_{HOMO-1} - E_{LUMO+1} (gap) (eV)</i>	3.988
<i>E_{HOMO} - E_{LUMO} (gap) (eV)</i>	2.918
<i>Kimyasal sertlik (η)</i>	1.459
<i>Elektronegativite (χ)</i>	6.722
<i>Kimyasal potansiyel (μ)</i>	-6.722
<i>Elektrofilik indeks (ω)</i>	15.485
<i>Maksimum miktar elektronik yük indeksi (ΔN_{max})</i>	4.607



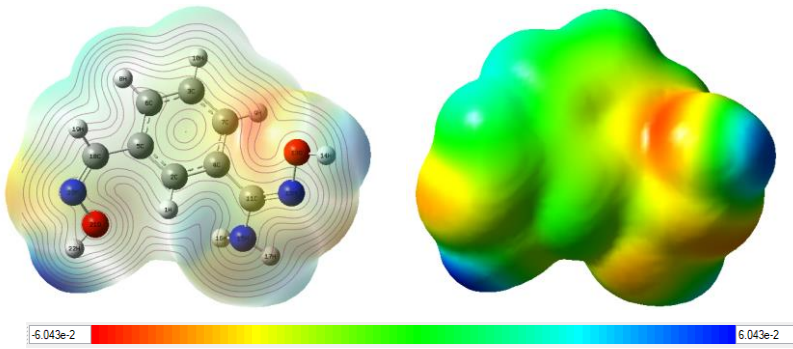
Şekil 5: 3–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün HOMO&LUMO moleküler orbitallerinin 3–boyutta grafiği

Başlık molekülümüzde HOMO enerji orbitallerinin azot atomları ve çevresinde, LUMO enerji orbitallerinin ise molekülün geri kalan kısmı olan benzen molekülü civarında oldukları gözlenmiştir (Şekil 5). Bu durum elektron yoğunluğunun azot atomları civarından benzen molekülüne doğru aktarıldığı anlamına gelir (Sertbakan ve Özçelik, 2022).

4.4. Moleküler Elektrostatik Potasiyel (MEP) Analizi

Moleküllerin Moleküler Elektrostatik Potasiyel (MEP) haritaları onların birbirlerine yaklaşma bölgelerinin en yüksek olası olan bölgeyi tahmin etmenin bir yoludur. Bir başka deyişle, farklı geometrilere sahip moleküller,

birbirlerine yaklaşp herhangi bir bağ yapabilirler mi yani birbirleriyle etkileşimleri nasıl olur sorusu MEP yöntemiyle çözülebilir (Sertbakan 2017). Renklerden faydalanılarak çizilen bu haritalarda kırmızıdan maviye artma eğiliminde olan elektrostatik potansiyel özelliklerden yararlanır. Haritalardaki kırmızı renkli olan yerler elektron itici bölgeleri, mavi renkli olan yerler elektron çekici bölgeleri gösterir (Sas ve ark. 2015). Elektron yoğunluğu sayesinde moleküldeki pozitif ve negatif potansiyel bölgeleri de bulunmuş olur (Muthu ve Porchelvi, 2013). Ayrıca bu haritalar molekülde hangi bölgelerde elektrofilik, hangi bölgelerde nükleofilik reaksiyonlar olur konusunda bilgi sağlar. Dolayısıyla moleküldeki hidrojen bağı etkileşimleri ve bu bağların oluşumları yorumlanabilir (Diego ve ark. 2015).



Şekil 6: 3–(Aldoksimo)benzenamidoksım molekülünün MEP haritası görünümüleri.

Şekil 6 'daki 3AL–BENAMD molekülünün MEP haritasında gözlenen kırmızı (negatif), mavi (pozitif) ve yeşil (sıfır) renkler elektrostatik potansiyel bölgelerini temsil eder. Haritadaki kırmızı bölgeler protonun geri çekilmesine karşılık gelir ve mavi bölgeler ise atom çekirdeği tarafından itilen proton demektir (Fleming, 1976). Renk kodlarındaki kırmızı en güçlü itmeyi ve mavi en güçlü çekimi gösterir. Molekülümüzde bu kodlar $-6.043 \cdot 10^{-2}$ ile $6.043 \cdot 10^{-2}$ değerleri arasında değişir. Bu değerler bundan önce çalışılmış olan MEP harita değerleri ile uyumlu oldukları görülmektedir (E.B. Sas ve ark., 2015, Sertbakan, 2017). MEP haritalarındaki kırmızı bölgeler negatif, mavi bölgeler pozitif yüküdür. Başlık molekülünde negatif bölgeler,

oksijen atomları civarında, pozitif bölgeler ise azot atomu civarında gözlenmektedir. Bu demektir ki, 3AL–BENAMD molekülü başkaca kimyasal bileşiklerle veya gruplarla azot atomlarının bulunduğu mavi renkli bölgelerden bağ yapabilirler.

4.5. Termodinamik özellikler

3–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülü C_1 simetri türüne sahiptir. Bu molekülün termal enerjisi, sıfır nokta enerjisi, rotasyonel sabiti, öz ısı, entropi gibi termodinamik parametreleri oda sıcaklığında (298.15 K) DFT/B3LYP metodu 6–31G(d,p), 6–311G(d,p), cc–PVDZ, SDD ve LAN2LDZ baz setleri ile hesaplanmış ve Tablo 4’te listelenmiştir.

Temel setlere göre yapılan hesaplardaki değerler birbirlerine yakın olduğu tablodan görülmektedir. Temel setlerin özelliklerine göre bu sonuçlar küçük de olsa farklılıklar vardır. Bu termodinamik sonuçların doğruya en yakın olan değerleri temel setlerin özelliklerine bakıp yorumlanabilir. Buradan sonuç olarak 6–311G(d,p) temel setindeki enerji değerinin daha kararlı olduğu söylenebilir.

Tablo 4: 3–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün temel durumu için hesaplanan termodinamik parametreleri (B3LYP)

Simetri grup C_1	6–31G(d,p)	6–311G(d,p)	cc–PVDZ	SDD	LAN2LDZ
SCF enerji (a.u.)	624.87121269	625.02511279	624.89986088	624.77416102	624.77299292
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	4	6	4	2	5
Rotasyonel sabitler (GHz)	17003.371	17007.558	17004.150	17000.730	17000.698
Öz ısı C_v (cal/mol · K)	1.31493	1.31097	1.32304	1.28386	1.28432
Entropi S (cal/mol · K)	0.51594	0.51817	0.51520	0.51085	0.51091
	0.38875	0.39118	0.38519	0.38384	0.38384
	45.690	45.695	45.524	46.196	46.187
	108.540	108.392	107.835	108.425	108.405

5. SONUÇLAR

3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülüne ait ilk spektroskopi çalışması bu çalışma ile literatüre tarafımdan katılmıştır. Çalışmada bu molekülün optimizasyon hesabından sonra ilk olarak, tüm atomların dikkate alındığı atomlar arası mesafeler, üç atom arasında olan açılar ve dört atom arasında olan dihedral açılar geometrik parametreler olarak hesaplanmıştır. Daha sonra molekülün deneysel olarak Infrared spektrumu çekilmiş buna ilave teorik infrared spektrumları DFT/B3LYP metodu 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), cc-PVDZ, SDD ve LAN2LDZ baz setleri ile teorik olarak hesaplanıp çizildi. Hesaplanan bu değerler bu çalışmadan önceki benzer organik moleküllerin çalışmalarındaki değerlere çok yakın bulunmuştur. Ancak çalışılan moleküle referans olabilecek bir çalışma bulunamadığından bir karşılaştırma yapılamamıştır. Titreşim frekans çalışmasında ise benzen molekülünün titreşim frekansları kullanılarak bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu frekans karşılaştırmalarında görülmüştür ki, Infrared spektrumlarındaki benzer bölgelerdeki frekanslar uygun değerlerdedir (Tablo 3).

Moleküllerin enerji değerleri hakkında bilgi veren moleküler sınır orbitalleri, HOMO-LUMO enerji değerleri 3AL-BENAMD molekülü için gaz fazında DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p), temel setinde hesaplandı. Bu enerji değerleri de yine literatürdeki değerler ile uyumludur. Bu enerjilere ek olarak, enerji değerleri ile doğrudan ilgili kimyasal sertlik, elektronegativite, kimyasal potansiyel, elektrofilik indeks ve maksimum miktar elektronik yük indeksi değerleri de hesaplanıp tablolaştırılmıştır.

Bu çalışmada ayrıca 3AL-BENAMD molekülünün MEP haritaları da çizilmiştir. Bu haritalardaki mavi (pozitif) bölgeler başka molekül veya molekül gruplarının bağ yapabileceği en olası bölgelerdir. Başlık molekülümüzde bu bölgeler azot atomları civarındadır.

Son olarak 3AL-BENAMD molekülünün termodinamik özellikleri oda sıcaklığında hesaplanarak tablo halinde verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, temel setlere göre yapılan hesaplardaki değerler birbirlerine oldukça yakındır. Bu sonuçlar temel setlerin özelliklerine göre yorumlanabilir. Ayrıntılı temel setlerde bu termodinamik özelliklerin sayısal değerleri doğruya en yakın değerlerdir; denilebilir. Sonuçlara bakıldığında doğruya en yakın sonucu hesaplayan temel set 6-311G(d,p) temel setidir.

TEŞEKKÜR

3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün tedarikinde bize destek olan Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederiz. Proje Numarası: PYO-FEN.40 03.12.0 06

KAYNAKÇA

- Bayarı, S., Kantarcı, Z., Akyüz, S. (1994). An infrared and Raman spectroscopic study of T_d -type-bipyridylcadmium(II)tetracyano metallate(II)benzene(1/2) clathrates: $Cd(C_{10}H_8N_2)Cd(CN)_4 \cdot C_6H_6$ and $Cd(C_{10}H_8N_2)Hg(CN)_4 \cdot C_6H_6$. *J. Incl. Phenom.*, (17),291–302.
- Bolotin, D.S., Bokach, N.A., Kukushkin, V.Y. (2016). Coordination Chemistry and Metal-Involving Reactions of Amidoximes: Relevance to the Chemistry of Oximes and Oxime Ligands. *Coord. Chem. Rev.*, (313), 62–93.
- Diego, M.G., Defonsi Lestard, M.E., Hernandes, O.E., Dugue, J., Reguera, E. (2015). Quantum chemical studies on molecular structure, spectroscopic (IR, Raman, UV–Vis), NBO and Homo–Lumo analysis of 1-benzyl-3-(2-furoyl) thiourea. *Spectrochim. Acta A*, (145), 553–562.
- Fleming, F. (1976). Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. *John Wiley and Sons*, New York.
- Frish, M.J. et. al. (2009). Gaussian. Inc., *GaussViewVersion 5.0.8*. srdatat.nist.gov.
- Fu, A. et. al. (2003). Density functional theory study of vibrational spectra of acridine and phenazine. *Spectrochim. Acta A*, 59(2), 245–253.
- Fukui, K. (1975). Molecular Orbitals. *Theory of Orientation and Stereoselection*, 1–7.
- Gans, P., Gill, J., Griffin, M. (1976). Direct observation by Raman spectroscopy of the coexistence of a variety of ion-paired species in liquid ammonia solutions of alkali metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, 98(15), 4661–4662.
- Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion science*, 50(11), 2981–2992.
- Kantarcı, Z., Sertbakan, T. R., Kasap, E. (2005). Infrared Spectroscopic Study of T_d -Type Piperazinemetal(II) Tetracyanometallate(II) Benzene(1/1) Clathrates: $Cd(C_4H_{10}N_2)Cd(CN)_4 \cdot C_6H_6$ and $Cd(C_4H_{10}N_2)Hg(CN)_4 \cdot 1,25C_6H_6$. *Spectroscopy Letters*, (38) 583–594.
- Kantarcı, Z., Sağlam, S. ve Kasap, E. (2002), Vibrational spectroscopic studies on the 1,4-diaminobutane- T_d -type clathrates: $Cd(dabn)M(CN)_4 \cdot 1,5C_6H_6$ (M = Cd or Hg). *Spectroscopy Letters*, (35), 811–819.
- Muthu, S., Porchelvi, E. E. (2013). FTIR, FT-RAMAN, NMR, spectra, normal co-ordinate analysis, NBO, NLO and DFT calculation of *N,N*-diethyl-4-methylpiperazine-1-carboxamide molecule. *Spectrochim. Acta A*, (115), 275–286.
- Painter, P.C. and Koenig, J.L. (1977). A normal vibrational analysis of benzene. *Spectrochim. Acta A*, (33), 1019–1024.

- Pearson, R. G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6), 1423–1430.
- Sahyoun, T., Arrault, A. and Schneider, R. (2019), Amidoximes and Oximes: Synthesis, Strukturke, and Their Key Role as NO Donors. *Molecules*, (24), 2470–2488.
- Sas, E.B., Kurt, M., Can, M., Okur, S., İçli, S., Demic, S. (2014). Structural investigation of a self-assembled monolayer material 5-[(3-methylphenyl) (phenyl) amino] isophthalic acid for organic light-emitting devices. *Spectrochim. Acta A*, (133), 307–317.
- Seko, N., Tamada, M., Yoshii, F. (2005). Current Status of Adsorbent for Metal Ions with Radiation Grafting and Crosslinking Techniques. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* (236), 21–29.
- Sertbakan, T. R. (2017), Structure, Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations of 4-Amino-2-Methyl-8 (Trifluoromethyl)Quinoline, *Celal Bayar University Journal of Science*, (13), 851–861.
- Sertbakan, T. R. and Özçelik, F. (2022), Molecular structure, quantum chemical and spectroscopic properties of 2,6-dibromonaphthalene by density functional theory calculations. *J. Mol. Struct.*, (1250), 131834.
- Sertbakan, T. R., Özçelik, F. (2023). Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ile 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün moleküler yapısı, kuantum kimyasal ve spektroskopik özellikleri. *Doğa bilimlerinde güncel konular; Kitap Bölümü*, DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383976>, ISBN: 978-625-367-483-0.
- Sertbakan T. R., (2023), 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülü ile deneysel ve teorik çalışmalar, *Doğa bilimlerinde güncel konular; Kitap Bölümü*, DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383930>, ISBN: 978-625-367-483-0
- Sundaraganesan, N. et. al. (2003). Vibrational spectra, assignments and normal coordinate analysis of 3-aminobenzyl alcohol, *Spectrochim Acta A*, (59), 2511–2517.
- Şenyel, M., Sertbakan, T.R., Kürkçüoğlu, G., Kasap, E. and Kantarcı, Z. (2001). An Infrared Spectroscopic Study on the Hofmann-diam-type-12-diaminododecanemetal(II)Tetracyanonickelate (II)-aromatic Guest Clathrates:
M(H₂N(CH₂)₁₂NH₂)Ni(CN)₄·G (M=Co, Ni or Cd);
G=Benzene, Naphthalene, Anthracene, Phenanthrene or Biphenyl). *J. Incl. Phenom.*, (39), 175–180.

- Tamada, M.; Seko, N.; Yoshii, F. (2004). Application of Radiation-Graft Material for Metal Adsorbent and Crosslinked Natural Polymer for Healthcare Product. *Radiat. Phys. Chem.*, (71), 221–225.
- Varsayni, G. (1974). Assignments of Vibrational spectra of Seven Hundred benzene derivatives. *Vol:1-2: Adamm Hilger*.
- Wilson, E. B. (1934). The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule, *Phys. Rev.*, (45), 706–714.

BÖLÜM 3

(E)-4-((4-KLOROFENİLİMİNO) METİL) FENOL SCHIFF BAZININ DFT YÖNTEMİ İLE BAZI ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hussein Abdullah HUSSEIN¹
Prof. Dr. Hamit ALYAR²
Prof. Dr. Saliha ALYAR³

¹Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Çankırı, Türkiye, husseinabdullah700@gmail.com, ORCID No: 0000-0000-0000-0000

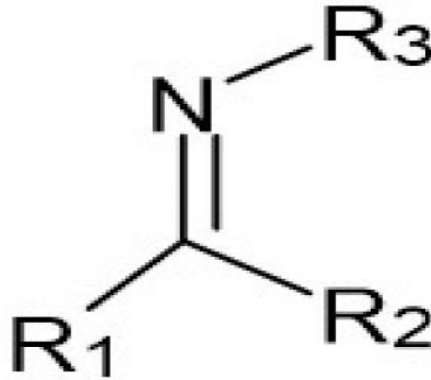
²., Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çankırı, Türkiye, halyar@karatekin.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-8895-5017

³Prof. Dr., Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye, 0000-0001-7333-5248, saliha@karatekin.edu.tr, ORCID No: 0000-0001-7333-5248

1. GİRİŞ

Schiff bazları, karbon ve nitrojen atomlarını bağlayan bir çift bağı varlığıyla karakterize edilen, çok çeşitli alkil veya aril ikame edicilerini birleştirmenin birçok yolunda çok yönlülüğü oluşturulan geniş bir bileşik grubudur. Bu tür bileşikler hem doğada bulunur hem de laboratuvarında sentezlenir. Yıllardır Schiff bazları birçok kimyager ve biyokimyacıya büyük ilham kaynağı olmuştur. İlk kez 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından elde edilen Schiff bazları (Schiff, 1864), 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pfeiffer, 1933).

IUPAC'ın tavsiyesine göre, Schiff bazları, azot atomu $R_2C = NR'$ ($R' \neq H$) üzerinde bir hidrokarbil grubu taşıyan kimyasal bileşikler (iminler) olarak tanımlanır (Şekil 1). Birçok kişi tarafından azometinlerle eşanlamlı olarak kabul edilirler (Moss, 1995).



Şekil 1: Schiff bazlarının karakteristik özelliği olan, R_1 , R_2 ve R_3 'ün alkil veya (daha sıklıkla) aril grupları olduğu spesifik yapı parçası. R_1 ve/veya R_2 hidrojen atomları da olabilir (Raczuk, 2022).

Bu ortak özellik, Schiff bazlarının geçiş metal iyonlarıyla kompleksler oluşturma yeteneğini belirler (Pfeiffer, 1933; Hunter, 1937; Sacconi, 1962; Holm, 1962; Percy 1972). Bu komplekslerde, valans kabuklarında elektron değişimine uğramayan iki elektron donörü içeren ligandlar olan L tipi ligandlar olarak işlev görürler (Lundgren, 2016).

Kompleks oluşumu, elektron bağışlayan ligand atomu tarafından d-blok metal iyonunun koordine edilmesiyle gerçekleşir ve metalin sterik ve

elektronik çevresini değiştirmeye yarar. Sonuç olarak, bu, özellikle daha yüksek oksidasyon durumlarında daha az kararlı iyonlar için yararlı olan metal iyonunun reaktivitesinin stabilizasyonuna ve düzenlenmesine yol açar (Lundgren, 2016; Fryzuk, 1991). Azot, oksijen veya kükürt atomları, donör olarak koordinasyona katılabilir.

Aldehitler birincil aminlerle çok kolay reaksiyona girerek Schiff bazlarını oluştururlar, ancak bu işlem ketonlar için o kadar kolay değildir.

Ketonlardan Schiff bazları elde etmek için katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturabilen bir çözücünün seçimi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlere dikkat etmek gerekir. Birincil aminlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazlarındaki karbon-azot çift bağına azometin veya aldimin, ketonla reaksiyon sonucu oluşan bağa ise imin veya ketimin adı verilir.

2. METOT

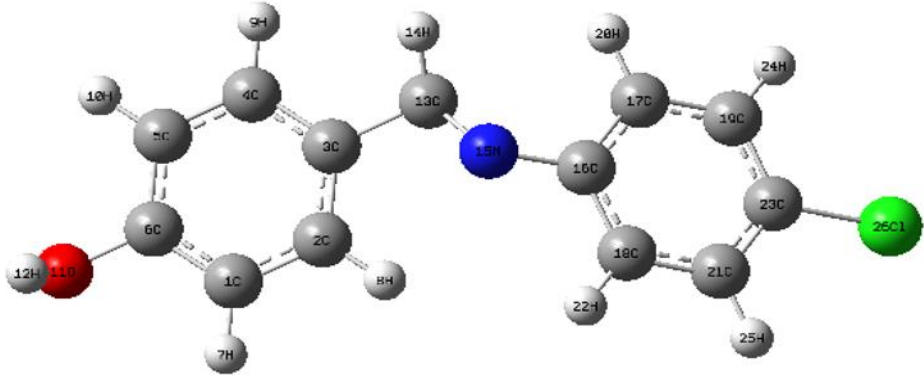
Tüm teorik hesaplamalar Gaussian 09 ve Gauss View 5.0 (Frisch ve ark., 2009, Dennington ve ark., 2009) olmak üzere iki yazılım paketi kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yardımıyla gerçekleştirildi (Becke, 1988; Lee, 1988). Molekülün yapısı 6-311++G (d,p) baz kümesiyle (Saleem, 2015) Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu ve hibrit fonksiyonel B3LYP (Becke'nin üç parametrelilik değişim fonksiyonu) kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisine göre optimize edildi. Optimize edilmiş parametreler, tüm durağan noktaları minimum olarak karakterize etmek için DFT'de titreşim frekansı hesaplaması olarak gerçekleştirildi. Frekans hesaplaması sonunda negatif frekansa rastlanmadı ve bu durum bileşiğimizin kararlı yapıda olduğunu gösterdi.

(E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının reaktif bölgelerinin moleküler elektrostatik potansiyelini değerlendirmek için B3LYP yöntemi kullanıldı. Dipol momenti (μ), polarize edilebilirlik (α) ve hiperpolarize edilebilirlik (β) ve HOMO-LUMO enerjileri DFT yaklaşımı kullanılarak tahmin edildi. Gauss View programı bileşiklerin moleküler yapısını gösterir (Sorocco, 1973). Mulliken atom yükleri, moleküler sistemlerde bulunan her bir atomun yük dağılımını tahmin etmek için hesaplandı.

3. ARAŞTIRMA ve BULGULAR

3.1. Bileşiğin Geometrik Optimizasyonu

Bu çalışmada, (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının en düşük enerjili yapısı DFT B3LYP/6-311++G(d,p) baz setiyle geometrik optimizasyon hesaplaması yapılarak aşağıdaki gibi bulunmuştur.



Şekil 2: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının optimize edilmiş yapısı

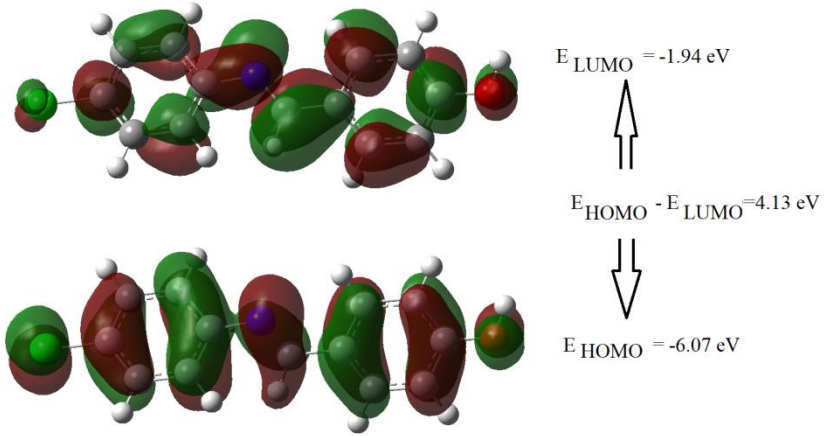
3.2. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff Bazının Sınır Orbitaleri (HOMO-LUMO)

"En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (HOMO)" ve "En Düşük Boş Moleküler Orbital (LUMO)" terimleri, kuantum kimyasının en temel özelliklerini ifade etmek için kullanılır (Demir, 2016). Sınır moleküler orbital, uyarılma özelliklerinin ve elektron taşıma yeteneğinin makul bir nitel tahminini sunar. Elektronik absorpsiyon temel durumdan uyarılmış duruma geçişi ifade eder ve esas olarak en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) elektron geçişiyle tanımlanır.

HOMO ve LUMO moleküllerinin özdeğerleri ve enerji boşlukları molekülün biyolojik aktivitesini ifade eder (Sarojini, 2012). Dar sınır orbital enerji aralığına sahip bir molekül daha polarize olabilir ve daha yüksek kimyasal reaktiviteye ve daha düşük kinetik kararlılığa sahip olabilir (Akintemi, 2022). HOMO'yu elektronları tutan en dış orbital olarak düşünmek ve

iyonizasyon potansiyelini HOMO enerjisiyle orantılı olarak değerlendirmek mümkündür(Priya, 2019)

HOMO elektron verici gibi davranır ve iyonlaşma potansiyeli HOMO enerjisiyle orantılıdır (Tekeş, 2021). Ayrıca, LUMO elektron alabilir ve elektronlara olan yakınlığıyla orantılı bir enerjiye sahiptir. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 2 de gösterildi.



Şekil 2. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının Hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri

Tablo 1'de (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile kuantum kimyasal parametreleri (eV cinsinden) hesaplanmıştır. DFT tabanlı tanımlayıcıların, kimyasal potansiyelin, küresel sertliğin ve elektrofilisitenin kullanılması molekülün yapısını ve reaktifliğini anlamada yol gösterici olacaktır. Elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisi, LUMO ve HOMO orbital enerjileri kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir (Jasmine, 2015): $A = -E_{LUMO}$, $I = -E_{HOMO}$ ve $(\mu = -(I+A)/2$

Aynı şekilde kimyasal potansiyel μ ve kimyasal sertlik η , aşağıdaki denklemlerle belirlenir: $\eta = (I-A)/2$ ve $\mu = -(I+A)/2$

Tablo 1: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri(eV cinsinden)

Molekül Enerjisi		DFT/B3LYP/ 6-311G(d,p)
E_{LUMO}		-1.9421
E_{HOMO}		-6.0734
Energy Gap	$(\Delta) E_{HOMO} - E_{LUMO} $	4.1313
İyonlaşma Potansiyeli	$(I = -E_{HOMO})$	6.0734
Elektron İlgisi	$(A = -E_{LUMO})$	1.9421
Kimyasal Sertlik	$(\eta = (I - A)/2)$	2.0656
Kimyasal Yumuşaklık	$(s = 1/2 \eta)$	0.2420
Kimyasal Potansiyel	$(\mu = -(I + A)/2)$	-5.10235
Elektronegatiflik	$(\chi = (I + A)/2)$	5.10235
Elektrofilik İndeks	$(\omega = \mu^2 / 2 \eta)$	6.3018

3.3. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Malzemelerin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, iletişim teknolojisinde sinyal işleme, optik anahtarlar ve optik bellek tasarımında önemli bir rol oynar. Moleküllerin NLO özellikleri, molekül boyunca hareket eden delokalize π -elektronlarından kaynaklanır. Artan konjugasyon ve moleküle alıcı ve verici grupların eklenmesi, NLO özelliğinin değişmesine neden olur. Kuantum kimyasal hesaplamalar, NLO özellikleri ile elektronik yapı arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılır. Doğrusal olmayan optik özellikler; Polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri, tek nokta enerji hesaplamasında polar hesaplamalar yapılarak aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$\langle \alpha \rangle = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (3)$$

Polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri atomik birimden (a.u) elektrostatik birime (esu) dönüştürmek için aşağıdaki dönüşümler kullanılır (Govindarajan ve Karabacak 2012).

$$\alpha: 1 \text{ a.u.} = 0.1482 \times 10^{-24} \text{ esu}, \beta: 1 \text{ a.u.} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$$

Üre, doğrusal olmayan optik özelliklerin araştırılmasında benzersiz özellikleri nedeniyle genel bir referans olarak görülmektedir. İncelenen moleküllerin NLO özellikleri, üre ile karşılaştırılarak değerlendirilir. DFT/B3LYP/6-311G hesaplamalarından elde edilen üre değerleri, $\mu = 1,3732$ Debye, $\alpha = 3,8312 \text{ \AA}^3$ ve $\beta = 0,37289 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ (Meganathan ve ark., 2012). Tablo 2, incelenen maddenin hesaplanan elektrik dipol momentini, polarize edilebilirliğini ve birinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik özelliklerini göstermektedir. (μ) dipol momenti 3,4251 D , ortalama polarize edilebilirlik (α_{ave}) $30,56 \cdot 10^{-24}$ esu olarak hesaplandı.

Tablo 2: DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol bileşiğinin elektrik dipol momentini μ (D), ortalama polarizebilite $\langle\alpha\rangle$ ve birinci hiperpolarizebilite (β_{tot}) değerleri

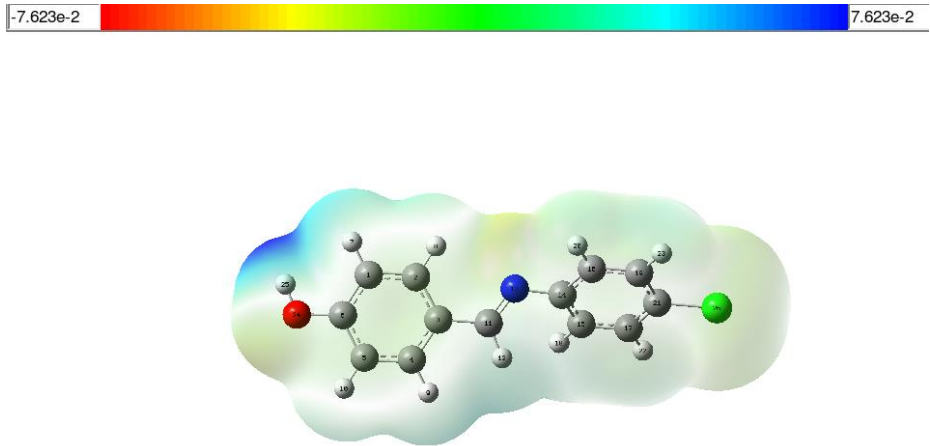
Parameter	(E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol	Parameter	(E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol
μ_x	3.3285	β_{xxx}	651.37
μ_y	0.6896	β_{xxy}	155.84
μ_z	0.4201	β_{xyy}	-54.10
μ_{tot}	3.4251	β_{yyy}	27.09
α_{xx}	358.44	β_{xxz}	-135.00
α_{xy}	0.25	β_{xyz}	35.95
α_{yy}	158.81	β_{yyz}	-18.53
α_{xz}	-2.01	β_{xzz}	10.12
α_{yz}	-0.62	β_{yzz}	5.70
α_{zz}	101.39	β_{zzz}	-19.71
$\langle\alpha\rangle$ (a.u)	206.22	β_{tot} (a.u)	659.17
$\langle\alpha\rangle$ (esu)	$30.56 \cdot 10^{-24}$ esu	β_{tot} (esu)	$5694.8 \cdot 10^{-33}$ esu

Bileşiğin birinci dereceden hiperpolarize edilebilirliği (β_{tot}) değeri $5694,8 \cdot 10^{-33}$ esu olarak hesaplandı. Bu değer üre'ninkinden yaklaşık 15,27 kat daha büyük bir değere sahiptir. Sonuçlara dayanarak, (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının çok yüksek çizgisel olmayan optik özellikler gösterdiğini, NLO uygulamalar için kullanılabilir bir malzeme olduğu sonucuna varıldı.

3.4. Molecular Electrostatic Potential (MEP)

MEP, nükleofilik ve elektrofilik süreçleri ve hidrojen bağı etkileşimlerini tanımlayan değerli bir tanımlayıcıdır ve elektron yoğunluğuna bağlıdır (Buvaneswari, 2021). İlaçlar ve reseptörler ile enzimler ve substratlar arasındaki etkileşimler gibi bir molekülün diğer bir molekül tarafından tanınmasını gerektiren araştırma prosedürlerinde, elektrostatik potansiyel $V(r)$ ideal olarak uygundur (Saravanan, 2015).

(E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının nükleofilik ve elektrofilik bölgeleri, B3LYP/6-311++G(d,p) baz kümesi kullanılarak optimize edilmiş geometride MEP kullanılarak tahmin edildi. Elektrofilik reaktivite MEP'in negatif (kırmızı veya sarı) kısımlarıyla, nükleofilik reaktivite ise Şekil 3'te gösterildiği gibi pozitif (mavi) bölgelerle temsil edilmektedir.



Şekil 3: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

(E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının üç boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyine bakıldığında enerji ölçeği $+7.623 \text{ e-}2$ a.u. ve $-7.623 \text{ e-}2$ a.u. aralığındadır. Bu değerler; molekülün kimyasal davranışı hakkında bilgi verir. Bileşiğin yapısına bakıldığında negatif yükün Cl, N ve O atomları etrafında (kırmızı) ve pozitif kısmın fenil protonları üzerinde (mavi) yoğunlaştığı görülebilir. MEP yüzeylerinin belirlenmesi;

molekül içi etkileşimler ve biyolojik özellikler hakkında bilgi vermesi bakımından önemlidir.

3.5. Mulliken atomik yükler

Herhangi bir moleküldeki Mulliken yükü doğrudan titreşimsel özellikleriyle ilişkilidir ve elektronik yapının atomik yer değiştirme altında nasıl yüklendiğini nicelleştirir. Bu nedenle doğrudan (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazında bulunan kimyasal bağlarla ilişkilidir. Molekülün birçok parametresini etkiler, örneğin polarize edilebilirliği, elektronik yapısı, dipol momenti ve moleküler sistemin diğer özellikleri (Govindarajan ve Karabacak 2012, Govindasamy ve ark., 2014).

(E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının Mulliken yük dağılımı Tablo 2'de sunulmuştur. Adsorbe edilen merkezin atom yükleri ne kadar negatif olursa, atom elektronunu metalin boş yörüngesine o kadar kolay transfer edebilir. Biyolojik moleküllerde inhibisyon verimliliği, moleküler yapılarında elektronegatif atomların varlığına bağlıdır. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazında, atomların daha fazla elektron bağışlayan doğasından kaynaklanan -0,587, -0,364, -0.407, -0.570, -0,361, -0.308, -0.568, -0.222 ve -0,606 yükleriyle daha elektronegatif C4, C2, C11, C14, C15, C17, C19, O ve C16'ye sahiptir. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazında C13, C21, H25 ve C26, en yüksek pozitif yüke sahip nükleofilik saldırılar için en uygun yerlerdir. Bu nedenle, (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazı bu atomlar aracılığıyla metalden elektron kabul edebilir ve dolayısıyla metal yüzey korumasına karşı iyi bir korozyon inhibitörü görevi görebilir.

Tablo 3: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının hesaplanan Mulliken atomik yükleri

Atomlar	Yükler
C1	0.126
C2	-0,364
C3	1.084
C4	-0.587
C5	-0.239
C6	-0.606
C11	-0.407

N13	0.222
C14	-0.570
C15	-0.361
C16	0.159
C17	-0.308
C19	-0.568
C21	0.475
C26	0.390
O	-0.222
H7	0.158
H8	0.205
H9	0.163
H10	0.184
H25	0.274
H12	0.078
H18	0.160
H20	0.187
H22	0.182
H23	0.186

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının üzerinde yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları yapılmıştır. Çalışılan bileşiğinin temel haldeki moleküler geometrisi, HOMO-LUMO ve NLO analizi DFT kullanılarak incelenmiştir. Atom yükleri ve bağ düzeni teorik olarak incelenmiştir. Ek olarak, HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki yük transferi ve orbitaller arasındaki enerji boşluğu incelenmiştir. HOMO ve LUMO enerjilerinden faydalanılarak bazı kimyasal reaktivite diskriptörleri hesaplanmıştır. Küçük bir HOMO-LUMO aralığı hem molekül içi yük transferi hem de biyolojik aktivite açısından büyük önem taşımaktadır. MEP haritası incelendiğinde, yüzeydeki negatif bölgeler O, C2, C4, C5, C6, C11, C14 ve C15 atomlarında yer alırken, pozitif bölgeler fenil halkasının hidrojenleri üzerindedir.

NLO hesaplamaları sonucunda (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının üreden yaklaşık olarak 15,27 kat daha büyük bir hiperpolarizebilite değerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu ise bileşiğin NLO aktivite sergilediğini bize göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Akintemi, E. O., Govender, K.K., Singh T. (2022). A DFT study of the chemical reactivity properties, spectroscopy and bioactivity scores of bioactive flavonols. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2022, 1210, 113658.
- Becke, A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 3098
- Buvaneswari, M., Santhakumari, R., Usha, C., Jayasree, R., Sagadevan, S. (2021). Synthesis, growth, structural, spectroscopic, optical, thermal, DFT, HOMO–LUMO, MEP, NBO analysis and thermodynamic properties of vanillin isonicotinic hydrazide single crystal *Journal of Molecular Structure*, 1243, 130856
- Demir, S., Tinmaz, F., Dege, N., Ilhan, I.O. (2016). Vibrational spectroscopic studies, NMR, HOMO–LUMO, NLO and NBO analysis of 1-(2-nitrobenzoyl)-3,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole with use X-ray diffractions and DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*, 1108, 637-648.
- Dennington, R., Keith, T. and Millam, J. (2009). GaussView Version 5.0, Semichem Inc., 322 page, UK.
- Frisch, M. J. et al.,(2009). Gaussian 09, Revision B.01 ,Gaussian Inc., C.T. Wallingford.
- Fryzuk, M.D., (1991). Haddad T.S., Berg D.J., Rettig S.J. Phosphine complexes of the early metals and the lanthanoids. *Pure Appl. Chem.* 1991;63:845–850.
- Govindasamy, P., Gunasekaran, S., Srinivasan, S. (2014). Molecular geometry, conformational, vibrational spectroscopic, molecular orbital and Mulliken charge analysis of 2-acetoxybenzoic acid. *Spectrochim. Acta A*, 130: 329-336
- Govindarajan, M., Karabacak, M. (2012). Spectroscopic properties, NLO, HOMO–LUMO and NBO analysis of 2,5-Lutidine. *Spectrochim. Acta A*, 96: 421-435.
- Holm, R.H., Swaminathan, K. (1962). Studies on Nickel(II) Complexes. III. Bis-(N-arylsalicylaldimine) Complexes. *Inorg. Chem.* 1:599–607.
- Hunter, L., Marriott, J.A. (1937). Co-ordinated copper and nickel compounds of salicylidene derivatives. *J. Chem. Soc.* 422:2000–2003.

- Jasmine, N.J. (2015). Vibrational spectra (experimental and theoretical), molecular structure, natural bond orbital, HOMO–LUMO energy, Mulliken charge and thermodynamic analysis of N'-hydroxy-pyrimidine-2-carboximidamide by DFT approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2015**, *144*, 215-225
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G.(1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, *37*, 785
- Lundgren, R.L. (2016). Stradiotto M. *Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis; Key Concepts in Ligand Design: An Introduction*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Meganathan, C., Sebastian, S., Sivanesan, I., Lee, K. W., Jeong, B. R., Oturak, H. and Sundaraganesan, N. 2012. Structural, vibrational (FT-IR and FT-Raman) and UV–Vis spectral analysis of 1-phenyl-3-(1, 2, 3-thiadiazol-5-yl) urea by DFT method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *95*: 331-340.
- Moss, G.P., Smith, P.A.S., Tavernier, D.(1995) Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations, *Pure Appl. Chem.* 1995;*67*:1307–1375.
- Percy, G.C. (1972). Thornton D.A. N-aryl salicylaldehyde complexes: Infrared and PMR spectra of the ligands and vibrational frequencies of their metal (II) chelates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* *34*:3357–3367.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Llibbe, E., Tsumaki, T. (1933). Tricyclische orthokondensierte Nebenvaleanzringe. *Justus Liebigs Ann. Chem.* *503*:84–130.
- Priya, M. K., Revathi, B.K., Renuka, V., Sathya, S., Asirvatham, P.S. (2019). Molecular Structure, Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹³C and ¹H NMR) Analysis, HOMO-LUMO Energies, Mulliken, MEP and Thermal Properties of New Chalcone Derivative by DFT Calculation *Materials Today: Proceedings*, *8*, 37-46.
- Raczuk, E., Dmochowska, B., Samaszko-Fiertek, J., and Madaj, J.(2022). Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification, *Molecules*. *27*(3): 787.

- Sacconi, L., Ciampolini, M., Maggio, F., Cavasini, F.P. (1962). Studies in Coordination Chemistry. IX.¹Investigation of the Stereochemistry of Some Complex Compounds of Cobalt(II) with N-Substituted Salicylaldimines. *J. Am. Chem. Soc.* 84:3246–3248.
- Saleem, H., Subashchandrabose, S., Ramesh Babu, N. and Padusha, M.S.A. (2015). Vibrational spectroscopy investigation and density functional theory calculations on (E)-N'-(4-methoxybenzylidene) benzohydrazide, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 143, 230.
- Saravanan, R., Seshadri, S., Gunasekaran, S., Mendoza Merono, R., Garcia-Granda, S. (2015). Conformational analysis, X-ray crystallographic, FT-IR, FT-Raman, DFT, MEP and molecular docking studies on 1-(1-(3-methoxyphenyl) ethylidene) thiosemicarbazide *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139, 321-328.
- Sarojini, K. (2012). Synthesis, X-ray structural, characterization, NBO and HOMO–LUMO analysis using DFT study of 4-methyl-N-(naphthalene-1-yl)benzene sulfonamide. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 96, 657-667.
- Schiff, H. (1864). Mittheilungen aus dem Universitäts-laboratorium in Pisa: 2. Eine neue Reihe organischer Basen [Communications from the university laboratory in Pisa: 2. A new series of organic bases] *Ann. Der Chem. Und Pharm.* 1864;131:118–119.
- Scrocco, E. and Tomasi, J., (1973). *New Concepts II*, Springer, Berlin-Heidelberg.
- Tekeş, A. T., Ata A.Ç., Tanrıverdi A.A., Çakmak İ. (2021). Insilico Molecular Docking Studies of THBF Compound: TD-DFT Simulations and Drug Design, *Journal of the Institute of Science Tehnology*, 11 (4), 2955-2966.

BÖLÜM 4

PASLANMAZ ÇELİKLER ve Fe-%15Mo-%14Mn ALAŞIMINDA ÖRGÜ PARAMETRESİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK¹

¹ Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi Ana Bilim Dalı, İstanbul, Türkiye. hamza.ocak@marmara.edu.tr, ORCID ID: 0000-0003-3094-3459

1. GİRİŞ

Fe bazlı alaşımlar, maliyet etkinliği ve enerji verimliliği nedeniyle çeşitli endüstrilerde hammadde olarak çok önemli bir rol oynamaktadır. Hem deneysel hem de teorik olarak devam eden araştırmalar, bu alaşımları daha iyi anlamaya ve optimize etmeye yöneliktir (Ocak, 1999). Az miktarda Mn ve Mo'yu elementini Fe elementine dahil ederek hazırlanan Fe bazlı alaşımlar, yüksek yoğunluklu ve yüksek mukavemetli malzemeler olarak bilinir. Fe-Mn-Mo alaşımların, alaşım matrisi içinde farklı yapı çökeltilerinin oluşması bazı mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirir. Mo, alaşımlarda mukavemeti artırır, sıcaklığa bağlı olarak yeniden kristalleşme sağlar, parçacık boyutunu küçültür ve yüksek sıcaklıklarda çatlama karşı direnç oluşturmak olmak üzere birçok çeşitli faydalar sağlar (Kırındı, 2009).

Metaller ve alaşımlar malzeme mühendisliğinde önemli malzemelerdir. Malzeme teknolojisi esas olarak demir, manganez ve bunların kombinasyonları olan metallere odaklanır. Metaller, yüksek mukavemete sahip olmaları, plastik olarak deforme olabilmeleri, elektrik ve ısıyı iyi iletebilmeleri, eritilip kalıplanabilmeleri nedeniyle endüstride çok önemlidir (Wendt, 2021).

Demir, oksijenle (havadan) kolayca reaksiyona giren bir metaldir. Bu nedenle saf demir nadir bulunur ve inşaat için temel ham maddedir. Demir ayrıca nemli hava ile buluştuğunda paslanır ve pas dediğimiz pul pul, kırmızımsı kahverengi maddeyi yapar. Buna ilaveten, demir karbon, kükürt, silikon ve klor gibi diğer birçok elementle de reaksiyona girer (Pilchin, 2006).

Çelik malzemeler çok önemli materyaldir ve makine mühendisliği, bina inşaatı, gemi inşaatı ve diğer birçok endüstride malzeme olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni, avantajlı malzeme özellikleri, güçlü mekanik özellikleri, çok çeşitliliği ve uygun maliyetli üretimdir (Bhardwaj, 2014).

Demir, alüminyum ve bakırdan sonra tonaj olarak en yaygın dördüncü metal olan manganez, öncelikle çeliğin mukavemetini ve tokluğunu arttırmak veya kükürt ve oksijen gibi istenmeyen elementleri gidermek için kullanılmaktadır. Doğada serbest bir element olarak bulunmadığından, genellikle demir ile kombinasyon halinde minerallerde bulunan gümüş beyazı ila gri, sert, kırılğan bir kimyasal geçiş metalidir (Post, 1999).

Dünyadaki demir cevheri tüketimine ilişkin doğrudan istatistiksel bir veri yoktur, Ancak ham çelik üretimi demir cevherinin % 99 'unu kullandığından, her bölgedeki demir cevheri tüketimini ham çelik üretimine göre tahmin edebilir (Xuan, 2017).

2022 yılında dünya çapındaki molibden üretimi, 2021'deki 581,4 milyon sterlinden %1'lik bir düşüşle 577,8 milyon sterlin (Şekil 1.4) oldu. Dünya çapındaki molibden kullanımı bir önceki yıla göre %3 artarak 614,3 milyon sterlinden 631,5 milyon liraya yükseldi. Küresel kullanım, 2022'nin üçüncü çeyreğine kıyasla %2 düşüşle 157,4 milyon sterline geriledi ve Japonya'da %2 ve diğer bölgelerde %18' lik bir düşüş yaşandı. Buna rağmen, Avrupa, bir önceki çeyreğe göre %6 'lık en büyük yüzde artışını yaşarken, Çin %2' lik bir artış gördü. ABD ve Bağımlı Devletler Topluluğu'ndaki (BTD) kullanım, yılın dördüncü çeyreğinde bir önceki çeyreğe göre aynı kaldı (Song, 2019).

2019'da Güney Afrika, küresel üretimin %30'unu ve küresel ihracatın neredeyse %50'sini oluşturarak dünyanın en büyük manganez üreticisi ve ihracatçısı konumundaydı. İkinci büyük üretici olan Avustralya, dünyanın manganez cevheri üretiminin %15'ine katkıda bulunarak ve dünyanın ekonomik olarak manganez kaynaklarının %11'ine sahip olarak yaklaşık üç milyon tonluk yıllık üretime sahiptir. Yıllık 2,9 milyon tonluk üretimiyle Çin, üçüncü en büyük üreticidir ve 2017'nin başlarında Guizhou eyaletinde keşfedilen önemli bir manganez cevheri rezervinin 200 milyon tondan fazla manganez içerdiği tahmin edilmektedir. Dünya çapındaki manganez üretiminin 2020'de 2019'a göre yaklaşık %6 daha az olduğu ve üretim için önde gelen ülkelerin Güney Afrika, Avustralya ve Gabon olduğu tahmin edilmektedir (Post, 1999).

Fe bazlı FeMnMo alaşımları, ağırlıklı olarak yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşse de, alaşımdaki Mn ve Mo oranları ve sıcaklığa bağlı olarak farklı faz yapılarına da sahip olmaktadır. Manganez yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik fazlarında daha etkilidir. Yüzey merkezli cisim merkezli kübik faz geçişleri etkiler ve manganezin yeniden dağılımı bu geçişte önemli bir rol oynar. Manganez alaşımının yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik fazlarının faz yapıları, manyetik özellikleri ve elektronik yapıları ile yüzey merkezli hacim merkezli kübik faz geçişleri önemli bir çalışma

konusudur ve çelik gibi malzemelerde mikro yapı modifikasyonu için önemli etkileri vardır. Fe- Mn- Mo faz diyagramları, bu alaşımların farklı bileşimlerde ve sıcaklıklarda beklenen faz davranışları hakkında bilgileri sağlar (Zheng, 2017).

2. ÇELİĞİN OLUŞUMU

Çelik üretiminin en kritik aşamalarından biri, alaşım elementlerinin seçimi ve içerik miktarıdır. Alaşım elementlerinin çelik üzerindeki etkileri; ilgili çeliğin imalat yöntemi ile beraber imalat öncesi veya sonrası maruz kaldığı ısı işlemleriyle değişebilir. Alaşım elementlerinin başında ise çeliğe adını kazandıran Karbon (C) elementi gelmektedir. Temelde C ihtivasının oranıyla beraber diğer elementlerin de ihtiva oranına göre alaşımlandırılan çelikler, dünyaca kabul edilen çeşitli kodlarla isimlendirilerek, kaliteleri o isimle anılmaktadır.

Yüksek alaşımlı çelikler, mukavemet, korozyon direnci, termal direnç gibi özelliklerin geliştirilmesi amacıyla krom, nikel, manganez, molibden gibi alaşım elementlerini yüksek oranlarda içeren çelik türüdür. Bu çeliklerin en temel iki grubu takım çelikleri ve paslanmaz çeliklerdir. Takım çelikleri, çeşitli malzemeleri kesme, delme ve şekillendirme gibi ağır çalışma koşullarında kullanılmaktadır. Diğer önemli bir yüksek alaşımlı çelik grubu olan paslanmaz çelikler ise özellikle korozyonun önemli olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. Gerek takım çeliklerin ve gerekse de paslanmaz çeliklerin aşınmaya maruz uygulamalardaki servis ömürleri yüzey sertlikleri ile yakından ilgilidir.

Demir esaslı alaşımlar için en cazip yüzey sertleştirme tekniği nitrürlemedir. Nitrürleme işlemi konvansiyonel olarak 500–550°C 'de yapılmaktadır. Ancak konvansiyonel nitrürleme işlemi, özellikle paslanmaz çeliklerin korozyon özelliklerini kötüleştirir. Bu nedenle bu çeliklere konvansiyonel nitrürleme yerine 1980'lerin ortalarında ilk defa uygulanan düşük sıcaklık nitrürleme işlemi ile östenitik paslanmaz çeliklerin hem yüzey sertliği ve hem de korozyon direnci birlikte geliştirilmiştir (Aran, 2004).

2.1.Yüksek Alaşımli Çelik

Yüksek Alaşımli çelikler karbon dışında diğer alaşım elementlerinin kasıtlı olarak ve bir işlev sunmak üzere ilave edildikleri çeliklerdir. Alaşımli çelikler iki gruba ayrılır: Az alaşımli çelikler (Low-Alloy Steels) ve yüksek alaşımli çelikler (High Alloy Steels) olarak iki grup olarak tasnif edilir. İki grup arasında ayırım keyfi olmakla birlikte sınır %8 element olarak kabul edilmiştir. Başlıca alaşım elementleri: Mn (en yaygın), Ni, Cr, Mo, V, Si, B olup, daha az oranda katkı sağlayanlar ise, Al, Co, Cu, Ce, Nb, Ti, W, Sn, Zn, Pb, Zr elementleridir. Yüksek alaşımli çeliklerde, sade karbonlu çeliklere göre daha yüksek mukavemet görülürken sertlik>%5 oranında azalır, korozyon direnci ve tokluk ise, yüksek sıcaklık ve aşınma direncine dayanıklılığı sertleşme oranını artırır. Bu üstünlükler için oldukça hassas ve tam hesaplı ısıtım işlemi gerekir. Yüksek alaşımli çelikler, daha çok jet motorlarının türbin kanatlarında, uzay mekiği ve nükleer reaktör yapısal uygulamaları gibi ağır şartlarda tercih edilir (Yorulmaz, 2022).

Yüksek alaşımli çelikler Mn, Si veya Al sıvı çelikte çözünmüş oksijen, kükürt ve fosforu gidermek Mn, Si, Ni ve Cu demire katı eriyik sertleşmesi sağlamak Cr, V, Mo ve W ikincil karbürlerle çökeltme sertleşmesi Ni ve Cu korozyona dayanıklılık Mo gevrekliği azaltmak Zr, Ce ve Ca kalıntı kontrolü ile tokluğu arttırmak S, Pb, Bi, Se ve Te talaşlı imalat kabiliyeti için kullanılır. Mn demirde çözünür ve MnS, MnO, SiO₂, (Fe,Mn)₃C oluşturur. W ve Mo yeterli C var ama karbürleri daha kararlı Ti ve Nb gibi elementler yok ise W₂C ve Mo₂C karbürlere neden olurlar. Mn ve Ni ötektoid (C oranı %0,8) sıcaklığını düşürürler ve bu yüzden östenit (ana faz) yapıcı olarak bilinirler. Bu elementler çokça bulunduğu östenit oda sıcaklığında korunabilir; sertlik ve mukavemeti artırır. Pasif oksit ince filmleri ile de korozyon direnci sağlanabilir. Tipik olarak Ni ve Mo ile birlikte kullanılır (Nishimoto, 2001).

Yüksek alaşımli çelikler temel olarak paslanmaz çelikler ve takım çelikleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Paslanmaz çelikler, en az %10,5 oranında krom içeren demir esaslı alaşımlardır. Paslanmaz özelliklerini, gözle görülmeyen, yapışkan kromca zengin oksit yüzey filminin oluşumuna bağlı olarak kazanırlar. Bu oksit filmi oksijen varlığında oluşur ve zarar görse bile hemen kendini yeniler. Özelliklerini geliştirmek amacıyla nikel, molibden, bakır, titanyum, alüminyum, silisyum, niyobyum, azot, kükürt ve selenyum

alaşım elementleri yapıya ilave edilebilir. Karbon içerikleri %0,03'den az oranlardan %1'e varan oranlarda değişebilir. Martensitik paslanmaz çelikler, ferritik paslanmaz çelikler, östenitik paslanmaz çelikler, dubleks paslanmaz çelikler ve çökeltme ile sertleştirilmiş paslanmaz çelikler olmak üzere beş çeşidi vardır. Bunlar: Martensitik, ferritik, östenitik, dubleks ve çökelti ile sertleşen paslanmaz çeliklerdir (Aran, 2004).

2.2 Takım Çelikleri

Takım çelikleri ise, sıcak veya soğuk haldeki iş parçalarını kesme, delme, şekil verme gibi uygulamalarda kullanılan yüksek alaşımlı çeliklerdir. Yüksek oranlarda tungsten, molibden, vanadyum, manganez ve krom gibi alaşım elementleri içerirler. Çalışma koşullarında çok yüksek yüklere maruz kaldıklarından dolayı, takım çelikleri bu yüklere uzun süreler çatlamadan, aşınma ve deformasyon göstermeden dayanabilmelidir. Çoğu uygulamada, bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda da görülebilir. Bu çelik alaşımları da suda sertleşmiş, şok dirençli, soğuk iş, sıcak iş, kromlu sıcak iş, tungstenli sıcak iş ve molibdenli sıcak iş takım çelikleri olarak bilinir.

Sertleştirilmiş halde, distorsiyona uğramış hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıya sahip temel olarak krom ve karbon alaşım elementleri içeren paslanmaz çeliklerdir. Isıl işlem ile sertleştirilebilen ve sadece yumuşak ortamlarda korozyon direnci gösteren martensitik paslanmaz çelikleri ferromanyetik özellik gösterirler. Krom içerikleri %10,5–18 arasında, karbon içerikleri ise %1,2'ye varan oranlardadır (Wikimedia Commons, 2022).

%10,5-30 oranlarında krom içeren bcc kristal yapıya sahip paslanmaz çeliklerdir. Ferromanyetik özellik gösterirler. Süneklik ve biçimlendirilebilirlik özellikleri yüksek olmasına rağmen yüksek sıcaklık mukavemetleri, östenitik paslanmaz çeliklere kıyasla düşüktür. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda tokluk özellikleri sınırlıdır. Östenitik paslanmaz çelikler, yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapıya sahiptir. Bu yapı, nikel, manganez ve azot elementleri gibi östenit fazını kararlı hale getirebilen elementler ile elde edilir. Östenitik paslanmaz çelikler, tavlınmış koşullarda manyetik özellik göstermezler ve sadece soğuk işlem ile sertleştirilebilirler. Genellikle mükemmel kriyojenik özelliklere sahiptirler ve yüksek sıcaklık mukavemetleri iyidir. %16 ile %26 arasında değişen krom, %35'e kadar nikel

ve %15'e kadar manganez alaşım elementleri içerirler. Azot alaşım elementi içeren 2xx serisi ostenitik paslanmaz çelikler, %4–15,5 arası Mn ve %7'ye varan oranlarda Ni içerirler. 3xx serisi ostenitik paslanmaz çelikleri ise daha yüksek oranlarda Ni ve %2'ye kadar Mn içerirler. Molibden, bakır, silisyum, alüminyum, titanyum ve niyobyum, oyuklanma korozyon direnci, oksitlenme direnci gibi spesifik özellikleri kazandırmak amacıyla yapıya katılabilir. Talaşlı imalat özelliklerini geliştirmek için ise kükürt ve selenyum alaşım elementleri kullanılabilir.

Biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ostenitik paslanmaz çelik sınıfı AISI 316L kalite paslanmaz çeliktir. İçerdiği %2-3 Mo alaşım elementi ilavesiyle oyuklanma korozyon dirençleri geliştirilmiştir. L simgesi bu tip çeliklerde karbon oranının %0,03'ün altına düşürüldüğünü göstermektedir. Bu sayede, korozyon direncini düşüren tane sınırlarında krom karbür oluşumu önlenmiş olur (Yorulmaz, 2022; Nishimoto, 2001; Gözütok, 2009).

2.3 Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelik, modern dünyanın en önemli ve çok yönlü malzemelerinden biridir. Bu özel alaşımın ismi, onun en dikkat çekici özelliğine işaret eder: paslanmaya karşı olağanüstü direnci. Ancak, paslanmaz çeliğin bu özelliği sadece yüzeydeki bir özellikten ibaret değildir; onu bu kadar dayanıklı ve tercih edilen bir malzeme yapan, moleküler yapısında saklı detaylardır. Bu özellikler, paslanmaz çeliği mutfak eşyalarından inşaat malzemelerine, medikal aletlerden otomotiv endüstrisine kadar geniş bir kullanım alanına sahip kılar (Hull, 1973).

Paslanmaz çelikler, geniş bir kullanım yelpazesine sahip olmalarının nedeni olan birçok avantaja sahiptir. Korozyon Direnci: Paslanmaz çeliğin belki de en bilinen avantajı, paslanmaya ve korozyona karşı gösterdiği dirençtir. Bu direnç, özellikle nemli ve asidik ortamlarda benzersizdir. Sıcaklık Direnci: Bazı paslanmaz çelik türleri hem yüksek hem de düşük sıcaklıklarda mükemmel performans gösterir. Bu, onları yüksek sıcaklıkta çalışan uygulamalar için ideal kılar. Estetik Değer: Parlak ve çağdaş bir görünüme sahip olan paslanmaz çelik, estetik açıdan da tercih edilen bir materyaldir.

Hijyenik Özellik: Yüzeyi pürüzsüz olduğundan bakteri ve diğer mikroorganizmaların birikmesi zordur. Bu özellik, mutfak ekipmanları, hastaneler, gıda işleme tesisleri ve medikal aletlerde kullanımını popüler kılar (Wikimedia Commons, 2022).

Dayanıklılık ve Mukavemet: Paslanmaz çelikler, yüksek mukavemet ve dayanıklılık sunarlar. Bu, daha az malzeme ile daha fazla mukavemet elde edilmesini sağlar, bu da tasarruf sağlar. Düşük Bakım Gereksinimi: Paslanmaz çeliğin uzun ömürlü ve dayanıklı olması, düşük bakım maliyetleriyle sonuçlanır. Geri Dönüştürülebilirlik: Paslanmaz çelik, sürdürülebilir bir malzemedir çünkü %100 geri dönüştürülebilir. Bu, onun çevre dostu bir malzeme olduğunu gösterir. Ekonomik Ömür Maliyeti: Başlangıç maliyeti diğer malzemelere göre yüksek olabilir, ancak uzun ömürlülüğü ve düşük bakım ihtiyacı nedeniyle toplam ömür maliyeti ekonomiktir. Paslanmaz çelik, farklı şekillere ve boyutlara getirilebilir, bu da onu birçok uygulama için uyarlanabilir kılar. Kimyasal ve Biyolojik Direnç: Paslanmaz çelik, birçok kimyasala karşı dayanıklıdır ve biyolojik olarak nötrdür, bu da onu kimyasal işleme ve medikal uygulamalar için ideal kılar. Bu avantajlar, paslanmaz çeliği endüstriyel uygulamalardan ev eşyalarına kadar geniş bir yelpazede popüler bir seçenek haline getirir.

Paslanmaz çelik, içeriğinde bulunan alaşım elementlerine ve miktarlarına göre farklı türlere ayrılır. Bu türler, malzemenin korozyon direnci, mekanik özellikleri ve işlenebilirliği gibi özelliklerini etkiler. Paslanmaz çeliklerin her biri, spesifik özellikleri ve avantajları sayesinde belirli uygulamalara uygundur. Doğru paslanmaz çelik türünün seçilmesi, uygulamanın gereksinimlerine ve performans beklentilerine bağlıdır (Gökmen, 2009).

2.3.1. Paslanmaz çeliklerin başlıca fiziksel ve Kimyasal özellikleri:

Ferritik ve martensitik paslanmaz çelikler manyetiktir. Östenitik paslanmaz çelikler ise soğuk işlem görmemiş halleriyle manyetik değildir. Ancak östenitik çelikler soğuk işlem gördüğünde bazı manyetik özellikler kazanabilirler. Paslanmaz çeliklerin termal iletkenlikleri, karbon çeliklerine kıyasla genellikle daha düşüktür. Termal iletkenlik, özellikle sıcaklık değişimlerine maruz kalan uygulamalarda önemlidir. Paslanmaz çeliklerin

özgül ağırlığı genellikle 7,5 ile 8 g/cm³ arasında değişir. Paslanmaz çeliklerin termal genleşme katsayısı, alaşımın türüne ve içeriğine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Yüksek sıcaklık değişimlerinde malzemenin nasıl tepki vereceğini anlamak için bu özellik önemlidir (Gözütok, 2009).

Elektriksel İletkenlik: Paslanmaz çelikler, bakır veya alüminyum gibi metallere karşılaştırıldığında oldukça düşük bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Paslanmaz çeliklerin elastik modülü, genellikle 193 GPa civarındadır. Bu değer, malzemenin elastik deformasyona nasıl tepki verdiğini gösterir. Paslanmaz çeliklerin erime noktası, alaşımın spesifik bileşimine bağlı olarak 1400°C ile 1450°C arasında değişebilir.

Paslanmaz çelikler, ses dalgalarını iletmede ve yansıtma da oldukça etkilidir. Bu özellik, özellikle akustik ve ses mühendisliği uygulamaları için önemlidir. Bu fiziksel özellikler, paslanmaz çeliğin geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmasına olanak tanır. Ancak, spesifik bir uygulama için doğru paslanmaz çelik türünü ve sınıfını seçmek, bu fiziksel özellikleri dikkate alarak yapılmalıdır.

Paslanmaz çeliklerin kimyasal özellikleri, kullanılan alaşımlı elementlerin türüne ve miktarına göre değişiklik gösterir. Bu elementlerin her biri, paslanmaz çeliğin genel özelliklerine ve performansına etki eder. Paslanmaz çeliklerin yaygın alaşımlı elementleri ve bunların çeliğin kimyasal özelliklerine olan etkileri: Krom, paslanmaz çeliğin "paslanmaz" olma özelliğinin ana sebebidir. Krom, yüzeyde koruyucu bir krom oksit tabakası oluşturarak çeliği paslanmaya karşı korur. Paslanmaz çelik tanımı için genellikle en az %10,5 krom gereklidir. Nikel, östenitik yapının oluşumuna yardımcı olur, bu da paslanmaz çeliğin formabilitesini ve tokluğunu artırır. Aynı zamanda korozyon direncini de geliştirir (Nishimoto, 2001).

Karbon, sertlik ve mukavemete katkıda bulunur, ancak yüksek karbon içeriği korozyon direncini azaltabilir. Bu nedenle, paslanmaz çeliklerde genellikle düşük karbon içeriği tercih edilir. Molibden, klorür içeren ortamlarda korozyon direncini artırır. Özellikle deniz suyu gibi tuzlu ortamlarda kullanılan paslanmaz çeliklerde bu element önemlidir. Mangan, bazı paslanmaz çelik türlerinde nikelin yerini alır. Mangan, korozyon direncini artırabilir ve malzemenin mukavemetini geliştirebilir.

Silisyum, oksidasyon direncini artırır ve bazı paslanmaz çelik türlerinde deoksidan olarak kullanılır. Titanyum ve Niyobyum elementleri, karbonun paslanmaz çelikteki diğer elementlerle birleşerek zararlı karbürlerin oluşumunu önler. Bu, çelikteki korozyon direncini artırabilir.

Azot, mukavemeti artırabilir ve korozyon direncini geliştirebilir. Aynı zamanda östenitik yapının oluşumunu destekler. Fosfor ve Kükürt genellikle istenmeyen elementlerdir, çünkü korozyon direncini ve izlenebilirliği azaltabilirler. Ancak, düşük seviyelerde bulduklarında problem oluşturmazlar. Bu kimyasal elementlerin her biri, paslanmaz çeliğin genel özelliklerini ve performansını etkiler. Spesifik bir paslanmaz çelik türünün veya sınıfının kimyasal bileşimi, belirli bir uygulama için en uygun performansı sağlamak üzere optimize edilmiştir. Bu nedenle, bir uygulama için en uygun paslanmaz çelik türünü ve sınıfını seçerken, malzemenin kimyasal bileşimi dikkate alınmalıdır (Öcal, 2020).

2.3.2 Paslanmaz Çeliklerin Mekanik Özellikleri

Paslanmaz çelikler, geniş bir yelpazede bulunan ve farklı sınıflarda gelen malzemelerdir. Her bir paslanmaz çelik türü, farklı mekanik özelliklere sahip olabilir. Ancak genel olarak, paslanmaz çeliklerin bazı yaygın mekanik özellikleri vardır. Çekme Mukavemeti (Tensile Strength), bir malzemenin kopma noktasına ulaşmadan önce ne kadar yük taşıyabileceğini ölçen bir mekanik özelliktir. Paslanmaz çelikler genellikle yüksek çekme mukavemetine sahiptir ve bu, yapısal dayanıklılık ve güç gereksinimlerini karşılamalarını sağlar. Akma Mukavemeti (Yield Strength), bir malzemenin plastik deformasyon başlamadan önce ne kadar yük taşıyabileceğini gösteren bir özelliktir. Paslanmaz çeliklerin akma mukavemeti, malzemenin elastik sınırlarını belirlemek için önemlidir (Durgutlu, 2005).

Elastisite Modülü (Young's Modulus), bir malzemenin elastik deformasyonunun ne kadar dirençli olduğunu ölçer. Paslanmaz çeliklerin elastisite modülü genellikle yüksek olup, malzemenin geri dönüşümlü deformasyona karşı dayanıklı olduğunu gösterir. Sertlik (Hardness), bir malzemenin yüzeyinin ne kadar zor olduğunu belirler. Paslanmaz çelikler genellikle yüksek sertliğe sahiptirler, bu da onları çizilmeye veya aşınmaya karşı dirençli yapar. Uzama (% Elongation), bir malzemenin çekme testi

sırasında ne kadar uzayabileceğini belirler. Paslanmaz çelikler genellikle yüksek uzama özelliklerine sahip değildirler, bu nedenle dövme veya şekillendirme işlemlerinde dikkatli olunması gerekebilir. Kırılma Mukavemeti (Fracture Toughness), bir malzemenin çatlamaya veya kırılmaya karşı direncini belirler. Paslanmaz çelikler, yüksek kırılma mukavemeti ile karakterize edilir, bu da onları dayanıklı yapar (Feng, 2005).

Sıcaklık Dayanımı (Temperature Resistance), yüksek sıcaklıklara dayanabilme özelliğine sahiptir. Bu, yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun olmalarını sağlar. Örneğin, 300 serisi paslanmaz çelikler genellikle yüksek sıcaklık fırınları ve ısı değiştiricilerinde kullanılır. Korozyon Direnci (Corrosion Resistance), korozyona karşı yüksek derecede direnç gösterirler. Bu, kimyasal endüstri, deniz uygulamaları ve gıda işleme gibi korozyona maruz kalan ortamlarda tercih edilmelerinin bir nedenidir. Düşük Sıcaklık Dayanımı (Low-Temperature Resistance), bazı paslanmaz çelikler, düşük sıcaklıklarda bile mukavemetlerini ve dayanıklılıklarını korur. Bu özellik, kriyojenik uygulamalar için önemlidir.

Manyetik Özellikler (Magnetic Properties), paslanmaz çeliklerin birçoğu manyetik değildir, ancak bazı türleri manyetik olabilir. Örneğin, 400 serisi paslanmaz çelikler manyetik özelliklere sahiptir, bu nedenle manyetik uygulamalarda kullanılırlar (Nishimoto, 2001).

Kesme Dayanımı (Shear Strength), bir malzemenin kesme yüküne dayanabilme yeteneğini ölçer. Paslanmaz çelikler genellikle iyi kesme dayanımına sahiptirler. Darbe Dayanımı (Impact Resistance), darbe dayanımı açısından iyi performans gösterirler. Bu, çeliklerin ani yük değişikliklerine karşı dayanıklı olduğunu gösterir. Eğilme Mukavemeti (Flexural Strength), bir malzemenin bükülme veya eğilme esnasında ne kadar dayanıklı olduğunu belirler. Paslanmaz çelikler genellikle yüksek eğilme mukavemetine sahiptirler. Paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri, malzeme bileşimine, ısı işleme ve işleme süreçlerine bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, bir paslanmaz çelik seçerken, belirli bir projenin veya uygulamanın gereksinimlerini tam olarak karşılayacak bir çelik türünü seçmek önemlidir.

Çalışma sıcaklıklarında deformasyona karşı direnç gösterirler. Çatlamaları ve beklenmeyen hasarları önlemek için gerekli olan iyi mekanik ve termal şok direnci ve iyi çentikli tokluk özelliklerine sahip, bundan dolayı

bu çeliklerinin karbon oranları düşüktür. Yüksek sıcaklık aşınma direnci de yüksektir. Isıl işlem distorsiyonuna (ani bükülme ve gerilme sonucu eklem yüzlerinin ani olarak birbirinden ayrılması) direnci yüksek olmalıdır. İyi işlenebilirlik özelliklerine sahip olup tekrarlı ısıtma ve gerilme çevrimlerine maruz kalanca ince ve sığ çatlak ağları oluşabilir (Hull, 1973).

2.3.3 Paslanmaz Çelik Üretiminde Kullanılan Elementler

Paslanmaz çelik üretiminde, bazı ana malzemeler ve alaşımlı elementler kullanılır. Bu malzemeler, paslanmaz çeliğin temel özelliklerini ve performansını belirler. Paslanmaz çelik üretiminde kullanılan ana bileşenler:

Demir, paslanmaz çeliğin ana bileşeni demirdir. Üretim süreci genellikle yüksek saflıkta demir cevheri veya hurda demirin eritilmesi şeklindedir. Krom, paslanmaz çeliğin "paslanmaz" olmasını sağlayan temel element kromdur. Krom, paslanmaz çeliğin yüzeyinde koruyucu bir krom oksit tabakası oluşturarak korozyon direncini artırır. Paslanmaz çelik tanımı için genellikle en az %10,5 krom içeriği gereklidir.

Karbon, paslanmaz çeliğin sertliğini ve mukavemetini etkiler. Ancak, çok yüksek karbon içeriği, çeliğin korozyon direncini azaltabilir. Bu nedenle, karbon içeriği genellikle %0,03 ila %1 arasında değişir. Östenitik paslanmaz çeliklerde yaygın olarak bulunan nikel, malzemenin sünekliğini ve korozyon direncini artırır (Odabaş, 2002).

Molibden, element, paslanmaz çeliğin klorür içeren ortamlara karşı korozyon direncini artırır. Mangan ise, bazı paslanmaz çelik türlerinde nikelin yerini alabilir. Mangan, çeliğin özelliklerini iyileştirir ve maliyetleri azaltabilir. Paslanmaz çeliğin oksidasyon direncini artıran silisyumdur. Bunların haricinde, titanyum, niyobyum, bakır, azot ve diğerleri gibi alaşımlı elementler, belirli paslanmaz çelik türlerinin özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır.

Paslanmaz çelik üretimi, bu bileşenlerin belirli oranlarda eritilerek bir araya getirilmesini içerir. Daha sonra, döküm, sıcak ve soğuk haddeleme gibi işlemlerle çelik istenilen forma ve özelliklere getirilir. Paslanmaz çelik türü ve sınıfı, içerdiği alaşımlı elementlerin ve bu elementlerin miktarlarının bir kombinasyonu ile belirlenir (Hull, 1973).

2.3.4 Paslanmaz Çeliğin Kullanıldığı Yerler

Paslanmaz çelik, dayanıklılığı, korozyon direnci ve estetik görünümü nedeniyle birçok farklı endüstri ve uygulama alanında kullanılır. Paslanmaz çeliğin sıkça kullanıldığı bazı alanlar:

Gıda işleme ekipmanları, mutfak aletleri, paslanmaz çelikten üretilir çünkü paslanmaz çelik, yiyeceklerle temas halinde güvenli ve hijyeniktir. Cerrahi aletler, tıbbi ekipmanlar, hastane mobilyaları ve cihazlar, paslanmaz çelik kullanılarak üretilir. Paslanmaz çelik, dezenfekte edilmesi kolaydır ve enfeksiyon riskini azaltır.

Deniz suyuna dayanıklı olması nedeniyle gemi inşaatında, denizcilik ekipmanlarında ve liman altyapısında yaygın olarak kullanılır. Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı nedeniyle kimya tesislerinde tanklar, borular ve reaktörler gibi bileşenlerde kullanılır (Yorulmaz, 2022).

Otomotiv Endüstrisinde, egzoz sistemleri, şasi parçaları, egzoz susturucuları ve kaplamalar gibi otomotiv bileşenlerinde kullanılır. Paslanmaz çelik, dayanıklılığı ve korozyon direnci nedeniyle otomobillerin dış yüzeylerinde de tercih edilir. Paslanmaz çelik, binaların dış cephe kaplamaları, merdiven korkulukları, asansörler ve köprüler gibi inşaat projelerinde estetik ve dayanıklı bir seçenek olarak kullanılır.

Nükleer enerji tesisleri ve enerji üretim ekipmanlarında paslanmaz çelik, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarına dayanıklılığı nedeniyle tercih edilir. Havacılık ve uzay endüstrisinde motorlar, iniş takımları ve uzay araçları gibi bileşenlerde paslanmaz çelik kullanılır çünkü düşük ağırlığına rağmen yüksek mukavemet ve korozyon direnci sağlar (Odabaş, 2002).

Paslanmaz çelik, iç mekân ve dış mekân dekorasyonunda kullanılan kaplama malzemeleri, mobilyalar ve aydınlatma armatürleri gibi tasarım öğelerinde popülerdir. Isı değiştiriciler, buhar kazanları ve enerji üretim sistemlerinde enerji verimliliği sağlamak amacıyla paslanmaz çelik kullanılır.

Sonuç olarak paslanmaz çelik, çeşitli endüstrilerde ve uygulama alanlarında kullanılabilen çok yönlü bir malzemedir. Bu kullanım alanları, paslanmaz çeliğin dayanıklılığı, korozyon direnci ve estetik özelliklerinden faydalanmasını sağlar.

3. METOD

FeMnMo alaşımları, Al- Si- Mg döküm alaşım türündedir. Bu alaşımlar, malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve demir içeren intermetalik bileşiklerin (Fe- IMC'ler) mikro yapıdaki olumsuz etkilerini azaltmak için tasarlanır. FeMnMo alaşımları, özellikle denizcilik, ağır otomotiv sektörü ile diğer sanayinin birçok bileşenlerinde yüksek mukavemet, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı tercih edilen yüksek alaşımlı çelikler sınıfında yer alır. Bu çalışmaya konu olan Fe-%15Mo-%14Mn yüksek alaşım çeliği özel olarak tasarlanıp TÜBİTAK-MAM'da elde edildi. Bu maksatla, Yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen potalar önce yüksek sıcaklığa kadar (400⁰C) ısıtılarak, potaların yüzeylerinde olması muhtemel farklı bileşiklerin ortamı terk etmesi sağlandı. Daha sonra eş zamanlı eritilen elementlerden Mo ve Mn yine aynı anda eritilen Fe elementinin olduğu potaya döküldü. Elde edilen yeni karışım silindir şeklindeki aparatlara aktarılarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Son olarak da numuneler vakum ortamda 1200⁰C de 24 saat ısısal işleme tabi tutularak mümkün kristalleşmenin oluşumu hızlandırıldı. Isısal işlem sonucunda fırın kapatılarak kapakları açılmadan numunelerin oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Elde edilen Fe-%15Mo-%14 Mn alaşımı yüksek alaşımlı çelikten tungsten eğe kullanılarak toz numune elde edildi. Elde edilen toz numuneler XRD sisteminde oda sıcaklığından 900⁰C'ye kadar her 100⁰C için ayrı ayrı test edildi. Yapılan analizler sonucunda alaşımın faz yapısını sıcaklıkla değişmeyerek fcc olarak sabit kaldığı görüldü.

Tablo 3.2: Bazı Kristal Düzlemlerdeki Paketleme Yoğunluğu ve Belirli Kristal Yapılardaki Düzlemler Arası Mesafeleri

Kristal yapı	Düzlemler	Paketleme yoğunluğu	Düzlemler arası mesafe
	Sekizyüzlü {111}	$\frac{4}{\sqrt{3}a_0^2}$	$\frac{a_0}{\sqrt{3}}$
FCC	Kübik {100}	$\frac{2}{a_0^2}$	$\frac{a_0}{2}$
	On iki yüzlü {110}	$\frac{2}{\sqrt{2}a_0^2}$	$\frac{a_0}{2\sqrt{2}}$

Tablo 3.4: Miller İndislerinin Sırası Yüzey Merkezli Kübik Bravis Örgü

$\sin^2\theta / K$	$K = (h^2+k^2+l^2)$	hkl	Örgü Sabiti
2.1322			
2.4582			
3.0000	3	111	3.9302
3.1632			
3.7977			
3.9958	4	200	3.9302
4.1800			
4.6059			
5.6305			
7.3798			
7.7365			
8.0134	8	220	3.9302
8.0534			
11.0259	11	311	3.9302
11.0817			3.9302
11.1228			
12.0259	12	222	3.9302
16.0711	16	400	3.9302
19.0607	19	331	3.9302

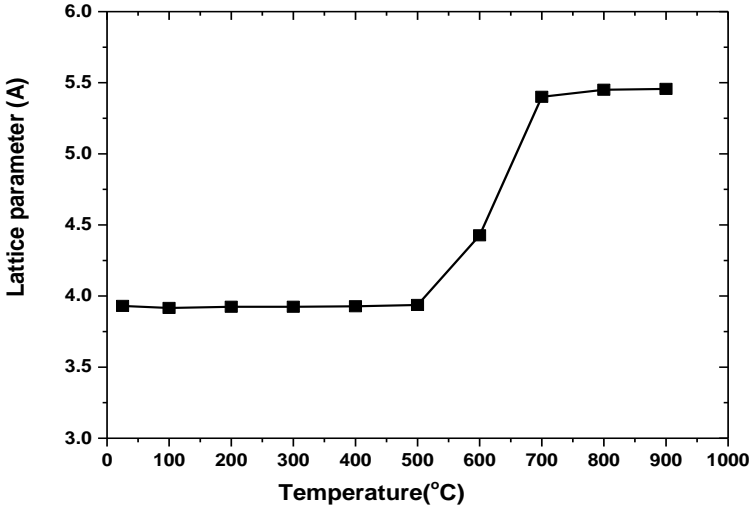
Örgü parametresinin hesaplanması:

$$a = \lambda / 2\sqrt{K} = 1.542 \text{ \AA} / (2 \sqrt{0.0384}) \approx 3.9345 \text{ \AA}$$

Tablo 3.5: Örgü Sabitlerinin Her Sıcaklıkta Hesaplanan Sonuçları

Sıcaklık (°C)	Örgü sabiti (Å)
25	3.9101
100	3.9156
200	3.9223
300	3.9242
400	3.9278
500	3.9368
600	4.4262
700	5.4011
800	5.4504
900	5.4562

Şekil 3.8'deki grafik, örgü sabitindeki sıcaklık değişimini göstermektedir. Metal alaşımları için tipik bir davranış olan sıcaklık arttıkça örgü sabitinin arttığı açıktır. Bu olay, sıcaklık arttıkça nano malzemelerin birim hücrenin termal genişlemesine bağlanabilir. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapılarda, örgü parametresi, demir atomlarının örgüyü zenginleştirilmesi nedeniyle özellikle tek fazlı bir duruma dönüşüm sırasında artar. Bu nedenle, sıcaklıkla birlikte örgü sabitinde gözlemlenen artış, metal alaşımlarının iyi ispatlanan bir özelliğidir ve kristal örgünün termal genişmesi ile ilişkilidir (Odabaş, 2002).



Şekil 3.8: Sıcaklığın Bir Fonksiyonu Olarak Örgü Parametresi

Bir kristalin temel birim hücresi, örgü parametreleri adı verilen boyutlara ve açılara sahiptir. Kristal örgüde tekrar eden en küçük desen olan birim hücrenin şeklini ve boyutunu tanımlarlar. Örgü parametreleri, örgüdeki atomların düzeni, simetrisi ve mesafesi gibi kristal yapısı hakkında yararlı bilgiler ortaya çıkarılabilir. Fe-14Mo-15Mn alaşımı, hacim merkezli kübik kristal yapıya sahiptir, bu da her birim hücrenin, merkezinde bir atom ve her köşesinde bir atom bulunan bir küp olduğu anlamına gelir. Hacim merkezli kübik yapısı, her yüzün merkezinde de atomları olan yüzey merkezli kübik yapıdan daha düşük bir yoğunluğa ve atomlar arasında daha büyük bir boşluğa

sahiptir. Fe-14Mo-15Mn alaşımında küpün merkezindeki atom demir (Fe) atomudur. Köşelerdeki atomlar demir (Fe), molibden (Mo) ve mangan (Mn) atomlarının bir kombinasyonudur. Her bir elementin oranı, bu durumda Fe - 14Mo -15Mn olan alaşımın bileşimine bağlıdır. Bu durum, alaşımın %14 molibden ve %15 manganez içerdiği anlamına gelir. Bu bileşime dayanarak, köşelerdeki atomların çoğunun demir (Fe) olduğu sonucuna varılabilir, çünkü bunlar alaşımın ana bileşenidir. Molibden (Mo) ve manganez (Mn) atomları daha az miktarda bulunur ve köşeler arasında rastgele dağılır.

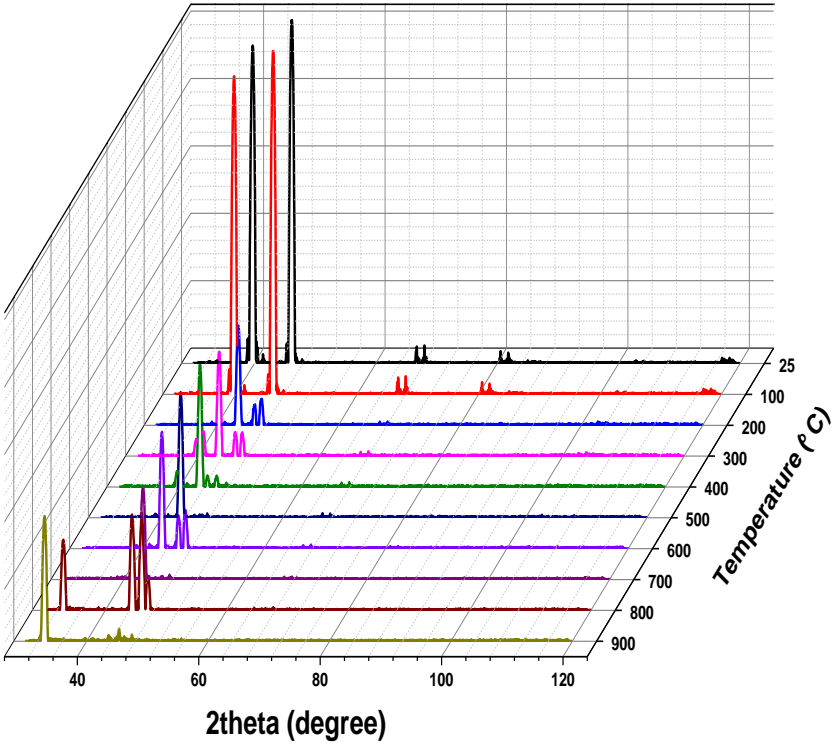
Köşelerdeki atomların gerçek dağılımının, alaşım bileşimi, sıcaklık ve olası ayrışma veya birleşme etkileri dahil olmak üzere çeşitli faktörlerden etkilenebileceğini belirtmek önemlidir. Ayrıca, ara elemanların veya çökeltilerin varlığı, kristal örgü içindeki atom dağılımını etkileyebilir.

Fe-14Mo-15Mn alaşımının bileşimine dayanarak atomların köşelerdeki dağılımı hakkında genel varsayımlar yapılırken, ayrıntılı bir veri tabanı ile daha spesifik bilgiler ve farklı deneysel veriler gerekir (Andersson, 1988). Hacim merkezli kübik yapı, plastik deformasyona izin veren ve hacim merkezli kübik alaşımlarını genellikle yüzey merkezli kübik alaşımlarından daha güçlü ve sert hale getiren üç birincil kayma sistemine sahiptir (Bhardwaj, 2014). Buna ilaveten, Fe-14Mo-15Mn alaşımı, mekanik özelliklerini daha da artırabilen intermetalik fazlar oluşturma özelliğine sahiptir.

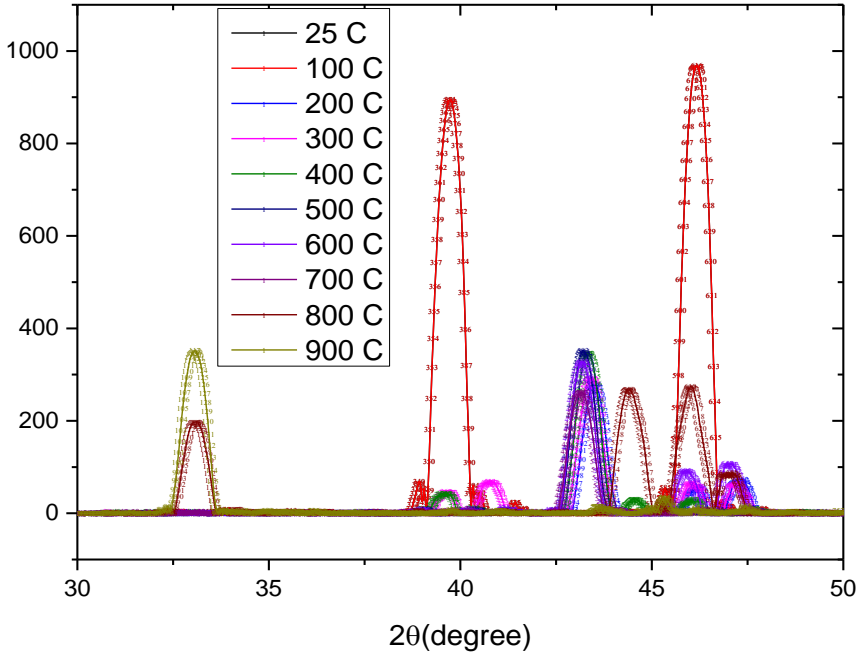
Fe-14Mo-15Mn alaşımı tipik olarak, korozyon direncine katkıda bulunan yüksek krom ve molibden seviyelerine ve östenik fazı stabilize eden, işlenebilirliği artıran Mn yüksek mukavemet, sertlik ve korozyon direncini de artırır (Chen, X. R, 2021). Alaşımın mukavemet ve sertlik gibi mekanik özellikleri, tavlama ve söndürme dahil olmak üzere çeşitli ısıl işlemlerle daha da geliştirilebilir. Gerekli spesifik ısıl işlem, alaşımın bileşimine ve istenen özelliklere bağlı olarak farklı şekillerde yapılır.

Bu çalışmada, FeMoMn alaşımlarından elde edilen toz numunelerin farklı sıcaklıklarda XRD ölçümleri yapıldı ve numunelerin sıcaklıkla fiziksel parametrelerinin değişimleri gözlemlendi. Ölçümler, DPU ileri Teknoloji Merkezinde (İLTEM), Malvern Panalytical Empyrean cihazı kullanılarak yapıldı (Şekil 2.8). Tarama adımı $0,02^\circ$ (2θ) ve adım başına 0,1 saniyelik bir tarama hızında ölçüm yapılmıştır. Ölçümlerde $Cu-K_\alpha$ kaynağı kullanılmıştır ve x ışınları dalga boyu $1,542 \text{ \AA}$ dalga boyundadır.

FeMoMn alaşımlarına ait toz halindeki numunelerin XRD çekimi oda sıcaklığından 900°C sıcaklığa kadar 100°C sıcaklık artışı ile, 30°- 120° kırınım açıları aralığında yapıldı. Ayrıca her numune 900°C'deki ölçümlerden sonra oda sıcaklığına kendiliğinden soğutulmuş olarak yeniden XRD ölçümleri yapıldı. Alaşımlara ait farklı sıcaklıklarda elde edilen XRD grafiklerinin sonuçları üç boyutlu olarak Şekil 2.9'de görülmektedir (Ocak,1999).



Şekil 3.9: Alaşımın sıcaklığa bağlı üç boyutlu XRD pikleri



Şekil 3.10: (111) düzlemlerinin sıcaklıkla kayması

Bu maksatla öncelikle FeMoMn alaşımından toz numuneler tungsten eği kullanılarak elde edilip X- ışını kırınımı sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Alaşımın fiziksel davranışını anlamak için, XRD ölçümleri oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 100 °C aralıklarla gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen XRD ölçümlerinin analizlerinden örgü sabitleri, tanecik boyutları ve dislokasyon yoğunlukları hakkında bilgi sağlanmıştır. Bu analizler her bir sıcaklık için ayrı ayrı yapılarak ilgili parametrelerin sıcaklık ile değişimleri belirlenmiştir.

Mevcut araştırmada, Fe-Mn-Mo alaşımlarının karmaşık özelliklerine kısmen ışık tutularak malzeme bilimi ve mühendisliğinde daha fazla ilerleme sağlamaya katkı sunulmaya çalışılmıştır.

Metaller ve alaşımlar malzeme mühendisliğinde önemli malzemelerdir. Malzeme teknolojisi esas olarak demir, manganez ve bunların kombinasyonları olan metallere odaklanır. Metaller, yüksek mukavemete sahip olmaları, plastik olarak deforme olabilmeleri, elektrik ve ısıyı iyi

iletebilmeleri, eritilip kalıplanabilmeleri nedeniyle endüstride çok önemlidir (Wendt, 2021).

Çelik malzemeler çok önemli materyaldir ve makine mühendisliği, bina inşaatı, gemi inşaatı ve diğer birçok endüstride malzeme olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni, avantajlı malzeme özellikleri, güçlü mekanik özellikleri, çok çeşitliliği ve uygun maliyetli üretimdir (Bhardwaj, 2014).

Çelik malzemeler çok önemli materyaldir ve makine mühendisliği, bina inşaatı, gemi inşaatı ve diğer birçok endüstride malzeme olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni, avantajlı malzeme özellikleri, güçlü mekanik özellikleri, çok çeşitliliği ve uygun maliyetli üretimdir (Hume-Rothery, 2016).

KAYNAKÇA

- Andersson, J. O., & Lange, N. (1988). An experimental study and a thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-Mo system. *Metallurgical Transactions A*, 19, 1385-1394.
- Aran ,M., et.al., (2004). Experimental Study of High Temperature Phase Equilibria in Iron-Rich Part of the Fe-P and Fe-C-P Systems. *Met., and Meterials Tran.A*, 37673.
- Bhardwaj, B. P. (2014). *Steel and iron handbook* London: Proj. Con. Services.
- Durgutlu L, (2020) Molybdenum alloying in cast iron and steel. *Advances in Manufacturing*, 8.
- Gomez-Acebo, T., Sarasola, M., & Castro, F. (2003). Systematic search of low melting point alloys in the Fe–Cr–Mn–Mo–C system. *Calphad*, 27(3), 325-334.
- Gökmen, K. P. (2009). The Co-Mn-V (cobalt-manganese-vanadium) system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(6), 566.
- Gözütok, H., (2009). An assessment of the Fe-Mn system. *Calphad*, 13(3), 243-252
- Feng, H. R, W. (2016). The structures of alloys of iron: an elementary introduction. Retrieved from: <https://shop.elsevier.com/books/the-structures-of-alloys-of-iron/hume-rothery/978-0-08-011249-7>.
- Hull, M. (1973). Guest editorial: Molybdenum alloying: more than hardenability. *Advances in Manufacturing*, 8(1), 1-2.
- Ocak, H.Y., (1999). Fe-%31,5Mn-%10Ni Alaşımlarının Fiziksel Özellikleri. *Dr.Tezi.Gazi Üniv.*
- Odabaş, M., (2020). Using thermo-calc software to produce the phase diagram of Zn-Te system. *Journal of Energy Systems*.
- Öcal., T., (2020). 17-4 PH Paslanmaz Çelik ve Al 7075 Alaşımının Sürtünme Kaynağı. *El-Cezeri.Cilt: 4 Sayı: 2, 201- 208, 31.05.2017,*
- Kırındı, P., (2009). Influence of manganese content on the microstructure and properties of AlSi10MnMg (Fe) alloy for die castings. *Archives of Materials Science and Engineering*, 123(1), 5-12.
- Pilchin, A. N. (2006). *Iron and its unique role in Earth evolution (1st ed.)*. Mexico: UNAM.
- Post, R., (1999). Thermodynamic modeling of the Fe–Mo system coupled with experiments and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 611, 303-312.

- Nishimoto, 2001Smith, W.F. (2009). Malzeme bilimi ve mühendisliği (Kınıkoğlu, N. G. Çev.). İstanbul: Literatür Yayıncılık.
- Song, B. (2019). Photocatalytic TiO₂ thin films for air cleaning (Unpublished PhD Dissertation). Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology.
- Yorulmaz, T., (2022). Thermodynamic analysis of the Fe-Mn-P ternary phase diagram by combining the first-principles and CALPHAD methods. In Materials Science Forum (pp. 1899-1902). London: Trans Tech Publications Ltd.
- Wendt, U. (2021). Engineering materials and their properties. Springer Handbook of Mechanical Engineering, 38, 233-292.
- Wikimedia Commons, (2022).
- Xuan, Y., & Yue, Q. (2016). Forecast of steel demand and the availability of depreciated steel scrap in China. Resources, Conservation and Recycling, 109, 1-12.
- Zheng, W., (2017). Experimental investigation and computer simulation of diffusion in Fe-Mo and Fe-Mn-Mo alloys with different optimization methods. Metallurgical and Materials Transactions A, 48, 536-550.

BÖLÜM 5

METAL YARIİLETKEN (Sn/p-Si) YAPILARIN AKIM-VOLTAJ VE KAPASİTANS-VOLTAJ KARAKTERİSTİKLERİ: ELEKTRİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

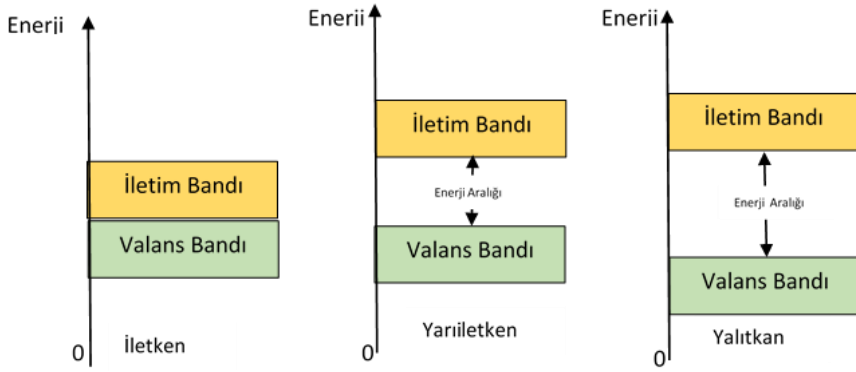
Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ¹

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye. skaratas@ksu.edu.tr, ORCID No: 0000-0003-1668-7866

1. GİRİŞ

Yarı iletken malzemeler esasında normal şartlarda yalıtkan olan fakat üzerine yapılan herhangi bir dış etkiden dolayı iletkenlik özelliği gösterebilen malzemelerdir. Elektronik ve opto-elektronik cihazların temelinde bu tür malzemelerin elektriksel özellikleri vardır. Dolayısıyla, yarı iletkenler, elektriği ileten malzeme olan iletkenler ile elektriği iletemeyen malzeme olan yalıtkanlar arasındaki elektriksel özelliklere sahip malzemelerdir. En yaygın kullanılan malzemeler, galyum arsenit (GaAs), germanyum (Ge) ve silikon (Si) yarı iletken malzemelerdir. Elektronik sanayisinde yarıiletken malzemelerin kullanım amacını artıran nedenlerin başında elektriksel iletkenliklerinin istenildiği şekilde kontrollünün sağlanmasıdır. Metal-yarı iletken yapılar sadece elektronik cihazların imalatında değil, aynı zamanda nano yapıli cihazlarda farklı fonksiyonelliklerin belirlenmesinde de çok önemli bir rol oynamaktadırlar. 1900'lü yıllardan bu yana yarıiletken malzemeler araştırılmakta ve bu çalışmalar sonucunda oluşturulan elektronik araçlar günlük yaşamın her alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Böylece, 1948 yılında transistörün Bell Araştırma laboratuvarında J.Bardeen, W.H.Brattain ve W.Schokley tarafından üretilmesiyle birlikte yarıiletken malzemelere yönelik araştırmalar oldukça önem kazanmıştır. Özellikle II. Dünya Savaşı döneminde radar teknolojisinin geliştirilmesinde yarıiletken kontakların kullanılması ile yarıiletken malzemelerin hakkında yapılan çalışmalarda artış görülmektedir (Büget ve Wright, 1967; Rhoderick ve Williams, 1988; Rideout, 1978; Al-Shibani., 2002). Elektronik teknolojisinde önemli bir yere sahip olan metal yarıiletken Schottky diyotların özellikleri ve performansı, bariyer yüksekliği, idealite faktörü ve ara yüzey durumları gibi birçok parametreye bağılı olarak yapılan cihazların güvenilirliğini, kararlılığını ve performansını önemli ölçüde etkiler. Kullanılan malzemelerin iletken, yalıtkan ve yarıiletken şeklinde ayrılmasında yapılarındaki enerji bantlarının etkili olduğu söylenebilir. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin enerji bant diyagramları şekil 1.1 de verilmiştir. Şekil 1.1 de görüldüğü gibi ilk şekilde iletim bandı ile valans bandı birbirine yakın veya üst üste olduğundan dolayı valans bandındaki bir elektron çok küçük bir dış etki (ısı, sıcaklık ve basınç gibi) ile iletim bandına geçebilir ve bu durumda malzeme iletkenlik özelliği

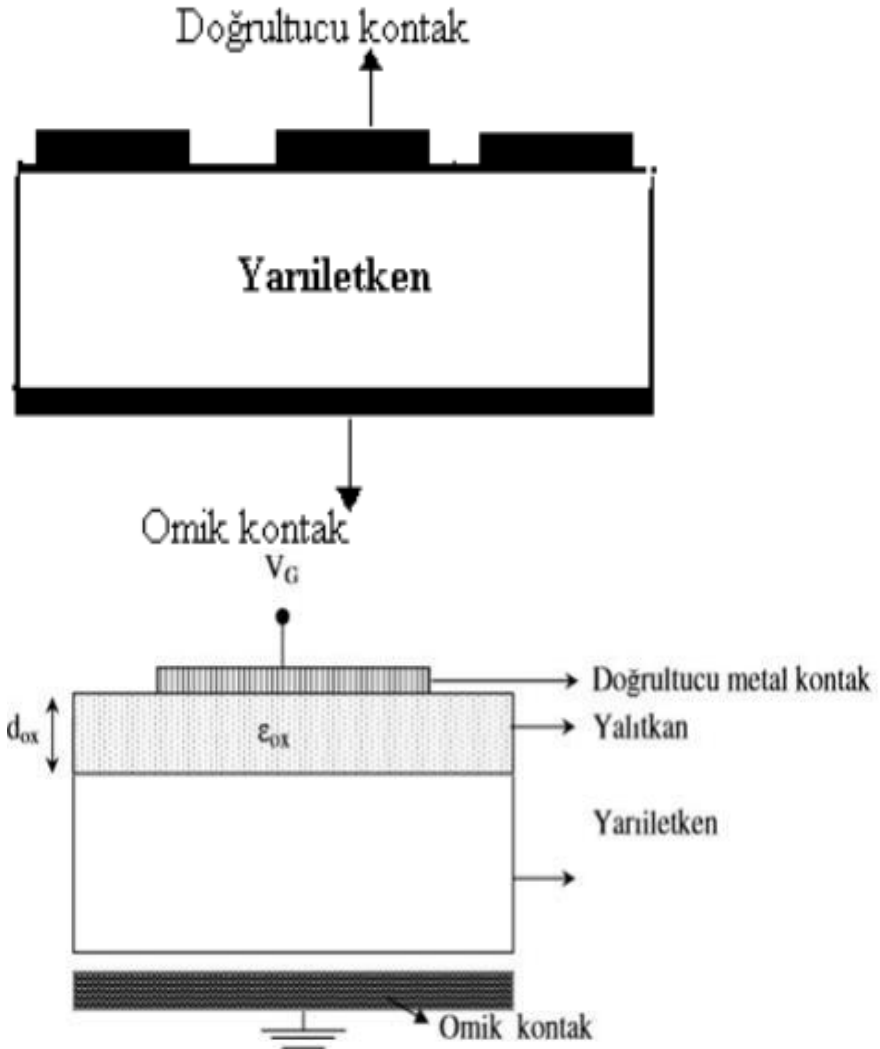
kazanır. Şekil 1. 1 de ve en son şekilde görüldüğü gibi valans bandı ile iletkenlik bandı birbirinden uzak olduğundan dolayı bu yapıdaki bir malzemelerde elektronları veya yük taşıyıcıları hareket ettirmek oldukça zordur ve bu tür yapılara yalıtkan malzemeler denilir. Ancak şekil 1.1 de görüldüğü gibi, ortadaki şekil için, valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafe yani yasak enerji aralığı iletkenlikten fazla fakat yalıtkindan az olduğundan dolayı herhangi bir dış etki ile iletkenlik sağlanabilir ve bu tür malzemelerde yarıiletken malzemeler olarak bilinir.



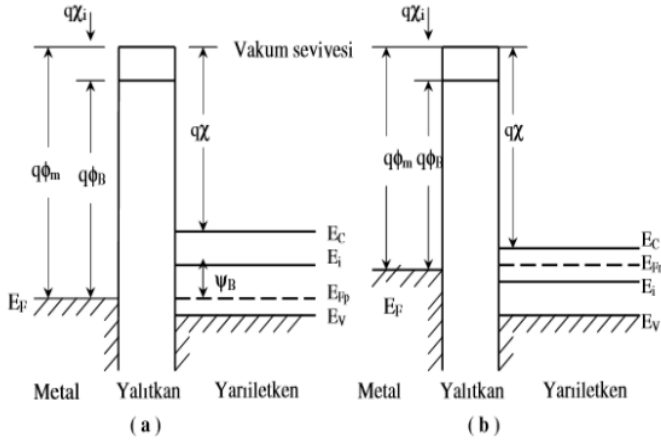
Şekil 1.1: Yalıtkanlar, Yarıiletkenler ve İletkenler için enerji bant diyagramı (Sze, S.M, 1981)

Dielektrik veya diğer bir ifadeyle yalıtkanlık, bir elektrik alanıyla kutuplaşma özelliği taşıyarak bir elektrik akımı taşıyabilecek kadar serbest elektronları olmayan ve böylece dirençleri çok yüksek olduğunda elektriksel iletkenliği olmayan malzeme olarak bilinir (Çetinkaya., 2015; Karataş., ve Altındal., 2004). Metal-yarıiletken yapılar (MY), metal-okisit-yarıiletken (MOY) yapılar veya metal-yalıtkan-yarıiletken (MYY) malzemeler elektronik endüstrisinde veya elektronik teknolojisinde oldukça sık kullanılan malzemelerdir. Dolayısıyla teknolojik öneminden dolayı MY, MOY ve MYY yapılar deneysel veya teorik olarak bilim camiasında bilimsel çalışmaların vaz geçilmez malzemeleri olarak bilinir. Genellikle elektronik devre elemanları dış etkilere karşı iç dirençleri değişebildiğinden dolayı iletkenlik bakımından farklı durumlar gösterirler. Özellikle silisyum (Si) kontaklı yarıiletken devre elemanları elektronik cihazların vazgeçilmez

bütünleşmiş (entegre) devreleri olarak bilinir ve en yaygın kullanılan kontaklar olup doğrultucu özelliği gösteren kontaklardır (Karataş ve ark., 2003). Doğrultucu kontakların önemi esasında devre elemanlarını birbirine bağlayarak bunları bir bütün olarak dış devreye bağlamaktır. Metal yarıiletken kontak şematik olarak şekil 1.2 de gösterilmiştir. Metal yarıiletken yapılar ile ilgili ilk önemli çalışmalar W. Schottky tarafından yapıldığından dolayı bu tür yapılara Schottky diyotlar (SBDs) denilmiştir (Sze, S.M., 1981; Karataş ve ark., 2003; Karataş.,2005; Karataş., 2023). Böylece yarıiletken diyotların karakteristik parametrelerinin anlaşılabilmesi için yarıiletken ve yalıtkan kristallerinin iletkenlik özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bir metal ile yarıiletken kontak edildiğinde, seçilen metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonları oluşan kontakın omik veya doğrultucu olduğunu gösterir. Yani, metal/n-tipi yarıiletken kontaklar için Φ_m metalin iş fonksiyonu, Φ_s de yarıiletkenin iş fonksiyonu olmak üzere, $\Phi_m > \Phi_s$ halinde doğrultucu kontak ve $\Phi_m < \Phi_s$ halinde ise omik kontak oluşur. Metal/p-tipi yarıiletken kontaklar için ise $\Phi_m > \Phi_s$ halinde omik kontak ve $\Phi_m < \Phi_m$ halinde ise doğrultucu kontak oluşur. Bu durum şekil 1.3 de gösterilmiştir. Oluşturulan kontakın ideal olması için, yarıiletken kristal ile kontak yapılacak malzeme mümkün olduğunca küçük dirençli olması ile atomik boyutta temas edilmelidir.

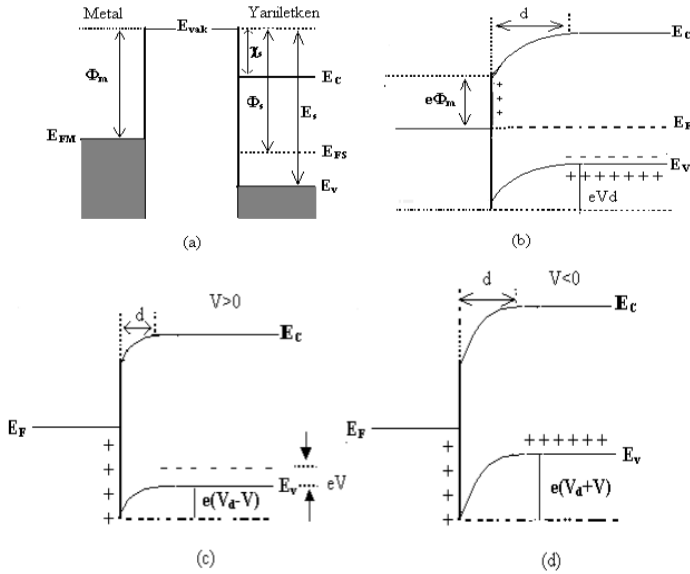


Şekil-1.2: Bir metal yarıiletken kantağın şematik olarak görünümü (Özerli., 2017)



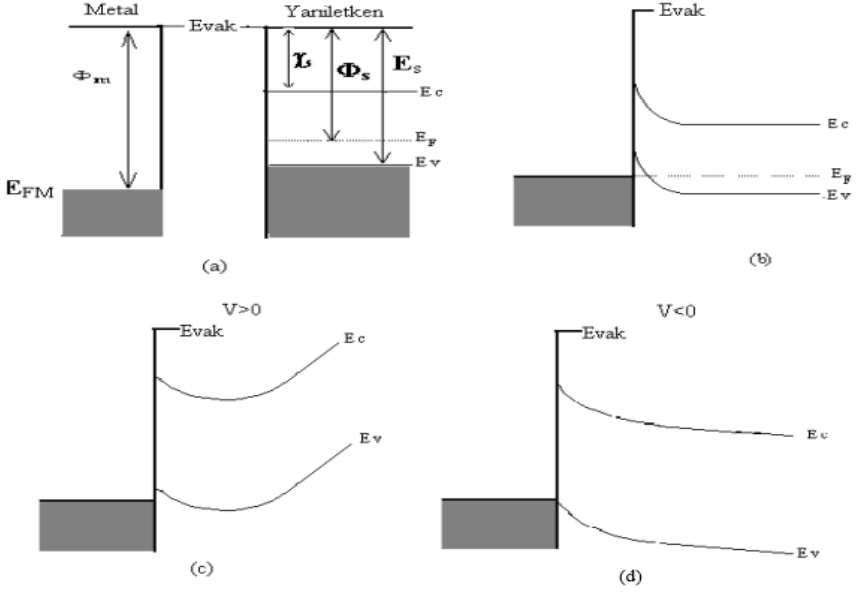
Şekil 1.3: İdeal bir MIS yapının enerji-bant diyagramı a) p-tipi yarıiletken b) n-tipi yarıiletken (Sze, S.M, 1981; Özerli., 2017).

Ayrıca, herhangi bir metal *p*-tipi yarıiletken doğrultucu kontağın enerji-bant diyagramı; kontakta önce, kontakta sonra, $V > 0$ olması (pozitif gerilim) ve $V < 0$ durumunda (negatif gerilim) olması durumunu şekil 1.4 te gösterilmiştir.



Şekil 1.4: Metal n- tipi yarıiletken omik kontakın enerji-bant diyagramı; (a) kontakta önce, (b) kontakta sonra ve termal dengede, (c) $V > 0$ olması (pozitif gerilim), (d) $V < 0$ durumunda (negatif gerilim) (Sze, S.M, 1981)

Aynı şekilde, herhangi bir metal p -tipi yarıiletken omik kontağın enerji-bant diyagramı; kontakta önce, kontakta sonra, $V > 0$ olması (pozitif gerilim) ve $V < 0$ durumunda (negatif gerilim) olması durumunu şekil 1.5 te gösterilmiştir.



Şekil 1.5: Metal p - tipi yarıiletken omik kontakın enerji-bant diyagramı; (a) kontakta önce, (b) kontakta sonra ve termal dengede, (c) $V > 0$ olması (pozitif gerilim), d) $V < 0$ durumunda (negatif gerilim) (Sze, S.M, 1981).

Dünyadaki teknolojik gelişmeler dikkate alındığında Si tabanlı yarıiletken teknolojisinin önemi oldukça fazladır. Metal yarıiletken Si tabanlı yarıiletken teknolojinin önemi ara-yüzeyde oluşan veya oluşturulan yalıtkan tabakanın varlığı veya etkisi elektronik cihazların çalışmasını ortam şartlarına bağlı olarak değiştirebilir. Çünkü yarıiletkene uygulanan herhangi bir dış etki (basınç, sıcaklık, frekans, voltaj ve ışık gibi...) yarıiletken elektronik cihazın çalışma performansını değiştirebilir. Dolayısıyla, biz bu çalışmamızda Sn/ p -Si metal-yarıiletken yapıların oda sıcaklığında ($300\text{ K} \approx 27\text{ }^\circ\text{C}$) akım voltaj ölçümlerinden; idealite faktörlerini, bariyer (engel) yüksekliklerini ve seri direnç değerlerini hesapladık. Kapasitans-voltaj ve

konduktans voltaj ölçümlerinden ise frekansa bağlı olarak dielektrik özelliklerini araştırdık. Kapasitans ve iletkenlik değerleri; yüzey durumlarının yoğunluğu, seri direnç, yalıtkan tabakanın kalınlığı ve metal ile yarı iletken arasındaki bariyer yüksekliği oluşumu gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Chattopadhyay ve Raychaudhuri (Chattopadhyay ve RayChaudhuri, 1993) kapasitans ve konduktans ölçümlerinden elde edilen $C-V$ ve $G/\omega-V$ grafiklerinden voltaja bağlı olarak bazen anormal pikler oluşabileceğini ifade etmiştir. Aslında bu oluşan piklerin varlığı genelde yarıiletken yapının seri direncinden kaynaklanır (Bülbul ve ark., 2006; Chattopadhyay ve Raychaudhuri, 1992, Altındal ve ark, 2006). Ayrıca oluşan bu piklerin varlığı genellikle, doping konsantrasyonu ve metal yarıiletken yapının ara-yüzey yalıtkan tabakasının kalınlığı gibi çeşitli parametrelere de bağlıdır [23, 26, and 28]. Böylece, bir yarıiletken elektronik cihazın güvenilirliği ve sağlamlığı aynı zamanda cihazın veya elektronik aygıtın frekansa bağlı elektriksel ve dielektriksel özelliklerine de bağlıdır. Dielektrik sabitinin (ϵ'), dielektrik kaybının (ϵ'') ve dielektrik tanjantının ($\tan\delta$) frekansa bağlılığı veya tepkisi yarıiletken aygıtların performansını tanımlamak için vaz geçilmez temel değerlerdir. Kısaca; bu çalışmada oda sıcaklığında ve 50 kHz ve 5000 kHz bir frekans aralığında Sn/p-Si, yarıiletken yapının $I-V$, $C-V$, $G/\omega-V$ ve R_S-V ölçümlerini alarak temel elektriksel ve dielektrik özelliklerini araştırdık.

2. DENEYSEL YÖNTEM: METOD

Bu bölümde, Sn/p-Si yarıiletken yapıların elde edilmesi için gerekli işlemler ile ilgili bilgiler ve yapılan deneysel çalışmalara ve ayrıca $I-V$, $C-V$ ve $G/\omega-V$ ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesine ait bilgiler yer almaktadır.

2.2. Yarıiletken Kristali Temizleme Süreci

Bu çalışmada yarıiletken olarak p -tipi Si kristali kullanılmıştır. Kullanılan kristalin yarıiletken yüzeyinin olumsuz pürüzlerden ve kirlerden temizlenmesi deneysel çalışmalar ve ölçüm sonuçlarının güvenilirliği açısından oldukça önemlidir. Yarıiletken Si kristaline uygulanan kimyasal

temizleme işleminde RCA (Karataş ve ark., 2003: RCA) süreci kullanıldı. Buna göre işlemler sırasıyla; 1) Aseton' da ultrasonik olarak 10 dakika süreyle temizlendi, 2) Metanol' da ultrasonik olarak 10 dakika temizlendi, 3) Deiyonize su (18 MΩ) ile iyice temizlendi, 4) RCA1 (H₂O:H₂O₂:NH₃;6:1:1)' de 60 °C' de 10 dakika temizlendi, 5) Seyreltik HF (H₂O:HF;10:1) ile 30 saniye temizlendi, 6) RCA2 (H₂O:H₂O₂:HCL;6:1:1)' de 60 °C' de 10 dakika ısıtıldı, 7) Deiyonize su ile iyice temizlendi, 8) Seyreltik HF (H₂O:HF;10:1) ile 30 saniye temizlendi, 9) 15-20 dakika akan deiyonize su içerisinde iyice yıkandı ve son olarak 10) Azot gazına (N₂) maruz bırakılarak kurulandı. Ayrıca omik ve doğrultucu metal kontaklar oluşturulmasında kullanılan % 99,999 saflıktaki metaller yarıiletken kristal üstüne buharlaştırılmadan önce, metanolda 5 dakika süreyle ultrasonik olarak yıkandıktan sonra deiyonize suda iyice yıkanıp azot gazı (N₂) ile kurulandı.

2. 2. Metal-Yarıiletken yapıların Elde Edilmesi İşlemi

Kimyasal temizlenme işleminden sonra yarıiletken kristalin mat yani parlak olmayan tarafına omik kontak yapılması için, tungsten pota %10 HCl ile yıkanıp, deiyonize su ile iyice temizlenip kurutuldu ve sonra vakum buharlaştırma ünitesine yerleştirilerek yakılıp hazır halde kullanılabilir duruma getirildi. Numuneler kimyasal olarak temizlendi ve yarıiletkenin (Si) mat tarafına buharlaştırılacak metal (Al) kimyasal olarak temizlenip tungsten ısıtıcının üzerine bırakıldıktan sonra yarıiletken numune, daha önce çalıştırılıp vakum işlemi için hazır duruma getirilen ünitenin içerisine yerleştirildi. Vakum işleminde basınç 10⁻⁷ torr değerine düştükten sonra ısıtıcı üzerine yerleştirilen % 99.999 saflıkta alüminyum metali buharlaştırıldı. Daha sonra kristal bir quartz tüp fırınında ortama kuru N₂ gazı verilerek (oksidasyonu önlemek için) 3 dakikalık süreyle 450 °C de tavlansak omik kontak sağlandı. Yarıiletkenin diğer yüzeyine doğrultucu kontak yapmadan önce gerekli birkaç anodizasyon metodu Si kristalinin parlak ön yüzeyine uygulandıktan sonra sırasıyla HCl çözeltisine ve deiyonize suyun içine bırakılarak yüzeyde istenilmeyen oksit tabakası ve kirler giderildi. Bu işlemler birkaç kez tekrarlandıktan sonra yine vakum ortamında Si kristalinin parlak yüzeyine bir maske yardımıyla yaklaşık 1.5 mm çaplı

kalay (Sn) doğrultucu kontaklar oluşturuldu. Hazırlanan Schottky diyotların I - V ölçümleri için Keithley 2400 programlanabilir sabit akım kaynağı, C - V ölçümleri için ise 50 kHz ile 5000 kHz aralığında bir HP 4192A LF empedans analiz metre kullanılarak oda sıcaklığında bütün ölçümler alındı.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Akım-Voltaj (I - V) Karakteristiklerinden Elde Edilen Elektriksel Özellikler

Sn/p -Si yarıiletken yapıların oda sıcaklığında elde edilen ters beslem ve doğru beslem I - V grafiği şekil 3.1 de verildi. Akım-voltaj karakteristiklerinden elde edilen; idealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ_b), doyma akım yoğunluğu (I_0) ve seri direnç (R_s) gibi temel elektriksel değerler akım-voltaj (I - V) karakteristiklerinden elde edildi. İdealite faktörü yarıiletken yapının sağlamlığın bir ölçüsüdür ve genellikle değeri 1 (bir) e ne kadar yakın ise o kadar yarıiletken yapı ideal diye anlaşılır. Şekil 3.1 de I - V karakteristiklerinin lineer kısmının eğiminden idealite faktörü (n) ve $V=0$ da lineer bölgenin y eksenini kestiği noktadan da doyma akım yoğunluğu (I_0) değerleri elde edilir. Rhoderck ve Sze göre I - V arasındaki ilişki termiyonik emisyon teorisine göre aşağıdaki gibi yazılır (Rhoderck, 1981; ve Sze, 1982);

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{q(V - IR_s)}{kT}\right)\right) \quad (3.1)$$

Burada q , V , n , k , T ve I_0 sabitleri sırasıyla; elektron yükü (1.6×10^{-19} C), gerilim, idealite faktörü, Boltzmann sabiti (1.3806×10^{-23} J/K), oda sıcaklığı ve doyma akım yoğunluğudur. Doyma akım yoğunluğu (I_0) değeri aşağıdaki gibi eşitlik 3.2 ile verilir (Card ve Rhoderick, 1971; Karataş ve Yakuphanoglu, 2012; Özerli ve ark., 2014; Karataş ve ark., 2016; Özerli ve ark., 2017; Çavaş ve ark., 2017; Karataş ve ark., 2018; Seymen ve ark., 2022; Karataş ve Berk., 2022; Seymen ve Karataş., 2023; Seymen ve ark., 2024).

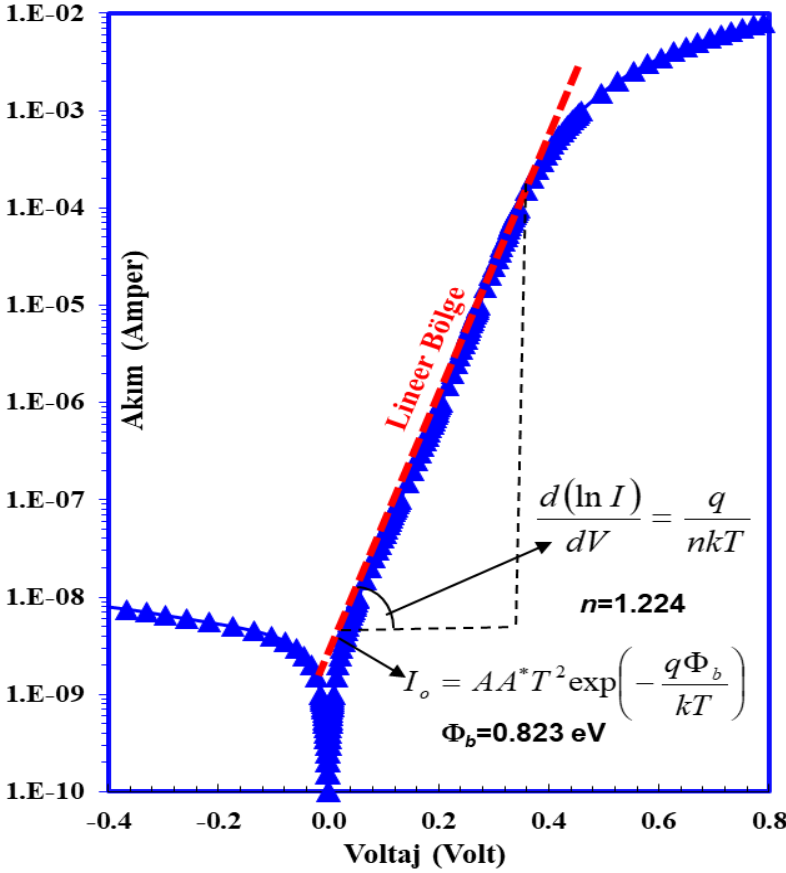
$$I_o = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2 de, q elektronun yükü, V uygulanan voltaj, A diyotun alanı ($7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), k Boltzmann sabiti, A^* p -tipi silisyum için etkin Richardson sabiti ($A^*=32 \text{ A.cm}^{-2}\text{K}^{-2}$) ve Φ_b ise potansiyel engel yüksekliğidir. İdealite faktörünün değeri şekil-3.1 de gösterildiği gibi pozitif voltaj bölgesinde I - V eğrilerinin lineer olduğu bölgenin eğiminden hesaplanır. Buna göre idealite faktörünü veren denklem eşitlik 3.1 den faydalanılarak aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d \ln I} \right) \quad (3.3)$$

Aynı şekilde denklem 3.2 den bariyer/engel yüksekliği değerleri aşağıdaki eşitlik 3.4 yardımı ile elde edilir.

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \left(\frac{A^*AT^2}{I_0} \right) \quad (3.4)$$



Şekil 3.1: Sn/p-Si Yarıiletken yapının akım-voltaj (I - V) grafiği

Buna göre eşitlik 3.3 ve 3.4 ve ayrıca şekil 3. 1 de görüldüğü gibi, I - V ölçümlerinden elde edilen n , Φ_b ve I_o değerleri sırasıyla 1.224, 0.823 eV ve 3.35×10^{-9} A olarak elde edildi. Görüldüğü gibi idealite faktörü değerinin birden biraz yüksek çıkması metal yarıiletken ara-yüzeyinde kendiliğinden veya laboratuvar şartlarından oluşan doğal oksit tabakasının varlığına atfedilebilir.

Ayrıca, yarıiletken yapıları tanımlamak ve özelliklerini daha iyi öğrenmek için seri direnç çok önemli bir parametredir. Biz bu çalışmamızda Sn/p-Si yapısının seri direnç değerlerini hem Cheung (Cheung ve Cheung, 1986) metoduna göre ve hem de Norde (Norde, 1979) metoduna göre oda sıcaklığında I - V ölçümlerinden elde ettik. Cheung metoduna göre elde edilen

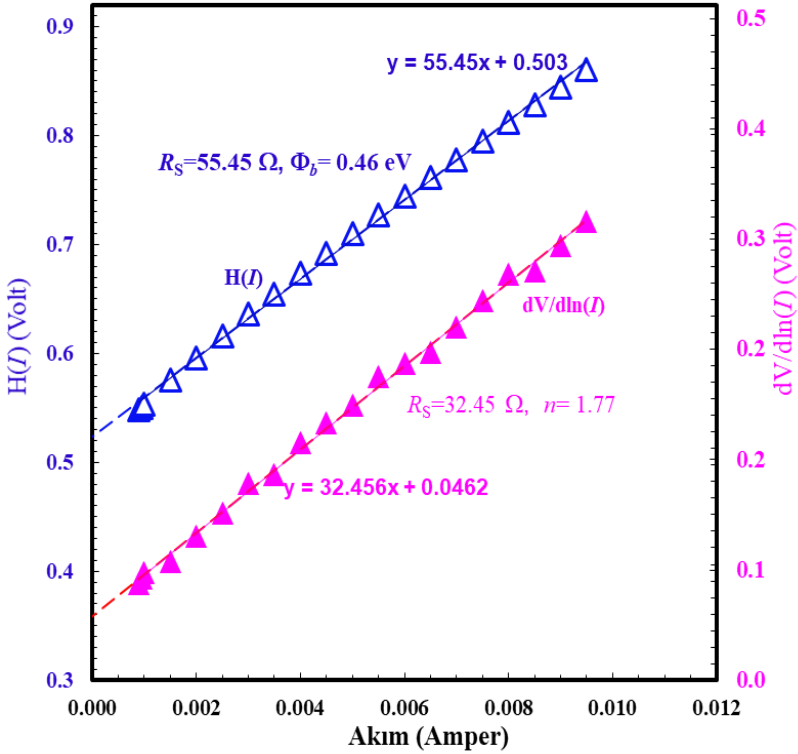
$dV/d(\ln I)$ - I ve $H(I)$ - I grafikleri şekil 3. 2 de gösterilmiştir. Cheung fonksiyonları aşağı verilen 3.5 ve 3.6 denklemleri ile ifade edilebilir. Her iki denklemde de eğim seri direnci ve kesme noktaları ise sırasıyla idealite faktörü ve engel yüksekliği değerlerini vermektedir. Buna göre Cheung fonksiyonları (Cheung ve Cheung, 1986).

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = R_s I + n \frac{kT}{q} \quad (3.5)$$

ve

$$H(I) = V - n \left(\frac{kT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^* T^2} \right), \text{ ve böylece } H(I) = IR_s + n\Phi_{bo} \quad (3.6)$$

Şekil 3. 2 de görüldüğü gibi eğim çizgilerinin üzerinde gösterilen denklemlerde eşitliğin eğimleri seri direnç değerlerini vermektedir ve Cheung fonksiyonlarından elde edilen $dV/d(\ln I)$ - I eğrisi için 32.45 Ω değeri ve $H(I)$ - I eğrisi için ise 55.45 Ω seri direnç değerleri birbiriyle uyumlu fakat biraz yüksek değerdendirler. Görüldüğü gibi seri direnç değerleri çok yüksek değil ve birbiriyle uyumludurlar. Ancak, yine de biraz yüksek olan değerleri genellikle metal yarıiletken ara-yüzeyinde kendiliğinden veya laboratuvar şartlarından dolayı oluşan oksit tabakasının varlığından dolayı yük geçişleri azaldığından seri direnç değerleri yüksek çıkmaktadır. Aynı şekilde $dV/d(\ln I)$ - I eğrisi için elde edilen 1.77 idealite faktörü değeri ve $H(I)$ - I eğrisi için elde edilen $\Phi_b = 0.41$ eV engel yüksekliği değerleri termiyonik emisyon (şekil 3.1 için I - V eğrisi) teorisi değerlerinden elde edilen n değerlerinden biraz daha yüksektirler. Bunun nedeni I - V eğrilerinden farklı bölgelerin dikkate alınmasındandır. Çünkü termiyonik emisyon teorisine göre I - V eğrisinin lineer kısmı dikkate alınırken Cheung fonksiyonlarına göre ise lineer olmayan kısmı ve yüksek voltajlardaki eğrinin dikkate alınmasındandır.



Şekil 3.2: Sn/p-Si Yarıiletken yapının $dV/d(\ln I)$ -I ve $H(I)$ -I grafiği

Ayrıca, Norde (Norde, 1979) yarıiletken yapıların seri direnç ve bariyer/engel yüksekliklerini tanımlamak için farklı bir metod önermiştir. Norde metoduna göre I - V ölçümlerinden elde edilen $F(V)$ - V grafiği Şekil 3.3 te verilmiştir. Buna göre Norde fonksiyonları aşağıda verilen denklem 3.7, 3.8 ve 3.9 ile verilmiştir;

$$F(V, \gamma) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (3.7)$$

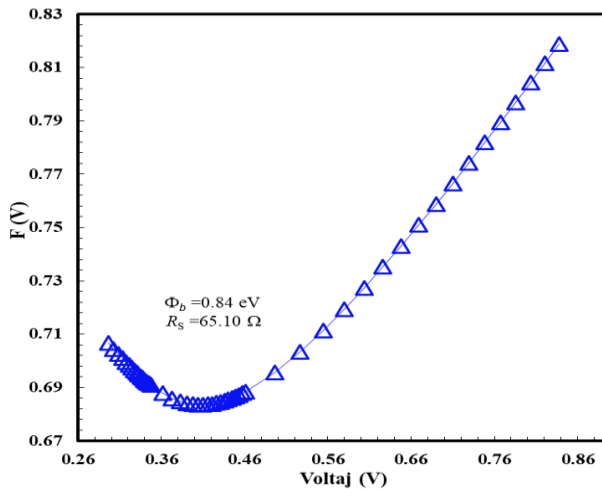
Eşitlik 3.7 de; γ I - V ölçümlerinden elde edilen idealite faktöründen büyük birimsiz bir değerdir ($\gamma > n$). $I(V)$ ise I - V ölçümlerinden elde edilen potansiyele bağlı akım değerleridir. Buna göre eşitlik 3.7 den bariyer veya engel yüksekliği değerleri aşağıda verilen eşitlikle ifade edilir;

$$\Phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (3.8)$$

Ayrıca, Norde metoduna göre şekil 3.3 te seri direnç değerleri de eşitlik 3.9 deki denklemden elde edilir,

$$R_s = \frac{\gamma - n}{I} \frac{kT}{q} \quad (3.9)$$

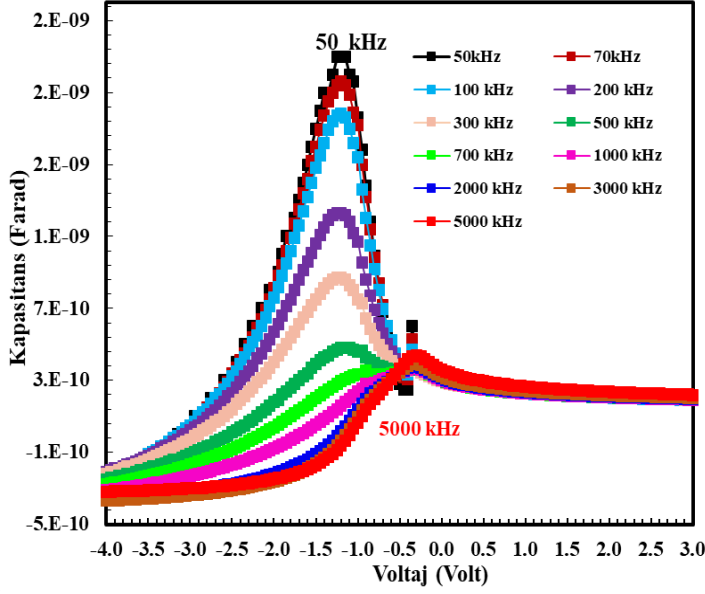
Yukarıda verilen eşitlik 3.8 ve 3.9' a göre engel yüksekliği ve seri direnç değerleri Norde metoduna göre sırasıyla 0.84 eV ve 65.11 Ω olarak elde edildi. Şekil 3.3 ve denklem 3.8 ve 3.9 a göre Norde metodumda elde edilen seri direnç değerleri Cheung metodunda elde edilen değerlerden daha yüksektir. Bunun nedeni her iki metot için I - V eğrilerinde pozitif voltaj bölgesinde farklı bölgelerin değerlendirilmesidir. Çünkü Cheung metoduna göre pozitif voltaj bölgesinde sadece lineer olmayan bölge dikkate alınırken, Norde metodunda göre ise pozitif voltaj bölgesinin tamamı hesaplamalarda dikkate alınır. Ayrıca her iki metot içinde hesaplama yöntemleri farklı olduğundan dolayı ister bariyer/engel yükseklikleri olsun ister seri direnç değerleri olsun sonuçlar elde edilecektir.



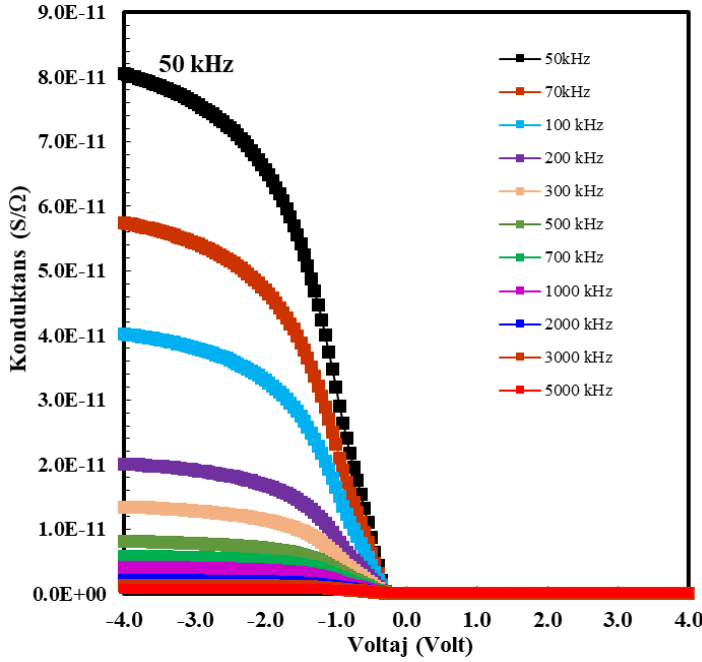
Şekil 3.3: Sn/p-Si Yarıiletken yapının $F(V)$ - V grafiği

3.2. Kapasitans-Voltaj ($C-V$) ve Konduktans-Voltaj ($G/\omega-V$) Karakteristikleri

Şekil 3. 4 ve Şekil 3. 5, oda sıcaklığında 50 kHz ve 5000 kHz aralığında Sn/p-Si yapısının kapasitans-voltaj ($C-V$) ve konduktans-voltaj ($G/\omega-V$) eğrilerini göstermektedir. Şekil 3. 4 ve Şekil 3. 5' te görüldüğü gibi, kapasitans (C_m) ve konduktans/iletkenlik (G/ω) eğrileri hem voltaja ve hem de frekansa bağlıdır. Kapasitans ve konduktans/iletkenlik değerleri ters/negatif beslem voltajlarında artan frekans değerleri ile azalırken ileri/pozitif beslem bölgelerinde ise tam tersi olarak artan frekans değerlerine bağlı olarak hem kapasitans ve hem de konduktans değerleri artış göstermektedir. Aynı şekilde voltaja bağlı olarak da artan voltaj değerlerine bağlı olarak ters /negatif voltaj bölgesinde kapasitans değerleri artış gösterirken konduktans değerlerinde ise azalma görünmektedir. Çünkü ters ve doğru beslem bölgelerinde voltaj ve frekans etkisi, yarıiletken cihazların elektronik özelliklerini değiştirebilir. Ayrıca, bu durum, daha düşük frekanslarda ara-yüzey durumlarının ac alternatif akım sinyalini takip edebilmesi ve frekansa bağlı olan fazla bir kapasitans üretebilmesi nedeniyle de oluşur. Ancak, yüksek frekanslarda ise ara-yüzey durumlarını ac alternatif akım sinyalini takip edemez (Karataş, 2021). Bu demektir ki yüksek frekanslarda ara-yüzey durum kapasitansının toplam kapasitansa katkısı oldukça küçüktür. Böylece, Şekil 3. 4 ve Şekil 3. 5' te gösterildiği gibi, kapasitans ve iletkenlik nispeten düşük frekanslarda frekansa duyarlıdır ve artan frekansla artar. Fakat yüksek frekanslarda kapasitans ve iletkenliğin bu davranışı veya artan frekansa bağlı olarak azalışı, metal-yarı iletken arasındaki ara-yüzey durumlarının düzensiz dağılımından da kaynaklanabilir. Ayrıca, bu durum artan frekansla ara yüzey durumlarının ve seri direncin azalmasından da kaynaklanır. Aynı zamanda şekil 3. 4 te görüldüğü gibi kapasitans-voltaj eğrilerinde genellikle düşük frekanslarda pikler oluşmaktadır. $C-V$ eğrilerinde oluşan bu pikler Si ile kontak metal arasında ve yasak enerji aralığında lokalize olmuş ara-yüzey durumlarının (N_{SS}) ve seri direncin (R_S) varlığına atfedilebilir (Karataş, 2021; Karataş, 2021).



Şekil 3. 4: Sn/p-Si Yarıiletken yapının frekans ve voltaja bağlı kapasitans-voltaj ($C-V$) grafiği



Şekil 3. 5: Sn/p-Si Yarıiletken yapının frekans ve voltaja bağlı konduktans-voltaj ($G/\omega-V$) grafiği

Ayrıca, seri direnç (R_S) metal-yarıiletken yapıların temel elektriksel özelliklerini tanımlamak için diğer önemli bir parametredir. Çünkü yüksek dirençli elektronik aletlerin çalışma prensibi ile düşük dirençli cihazların çalışma prensibi ve duyarlılığı tamamiyle farklıdır (Cheung ve Cheung, 1986; Norde, 1979; Güler ve ark, 2009). Biz bu çalışmamızda seri direncin frekans bağlı değerlerini ± 4.0 V aralıklarında 50 kHz ile 5 MHz arasında, düşük ve yüksek frekans aralığında, alındı ve şekil 3.6 da bu değişimler gösterildi. Şekil 3.6 da görüldüğü gibi özellikle düşük frekanslarda voltaja bağlı seri direnç değerlerinde görülebilir bir pik durumları mevcuttur. Ancak yüksek frekanslarda voltaja bağlı bu pik durumları kaybolmaktadır veya net pikler görülmemektedir. Bu demektir ki, yarıiletken ile dengede olan ara-yüzey durumları düşük frekanslarda ac sinyali kolaylıkla takip edebilir ve mevcut kapasitansa ilave bir katkı getirirler. Dolayısıyla, ara-yüzey durumlarının kapasitans değerlerine düşük frekanslardaki katkısından dolayı seri direnç normal değerinden büyük çıkmaktadır, fakat yüksek frekanslarda ac sinyali takip edilmediğinden dolayı bu pikler kaybolmaktadır. Böylece metal yarıiletken Sn/p-Si yapının frekansa bağlı R_S değerleri, yığılım (accumulation) bölgesinden admittans tekniği kullanılarak hesaplandı (Karataş, 2008; Karataş ve Yakuphanoglu, 2012; Karataş ve ark, 2024). Seri direncin frekansa bağlı değerlerini bulmak için aşağıda verilen admittans yöntemi;

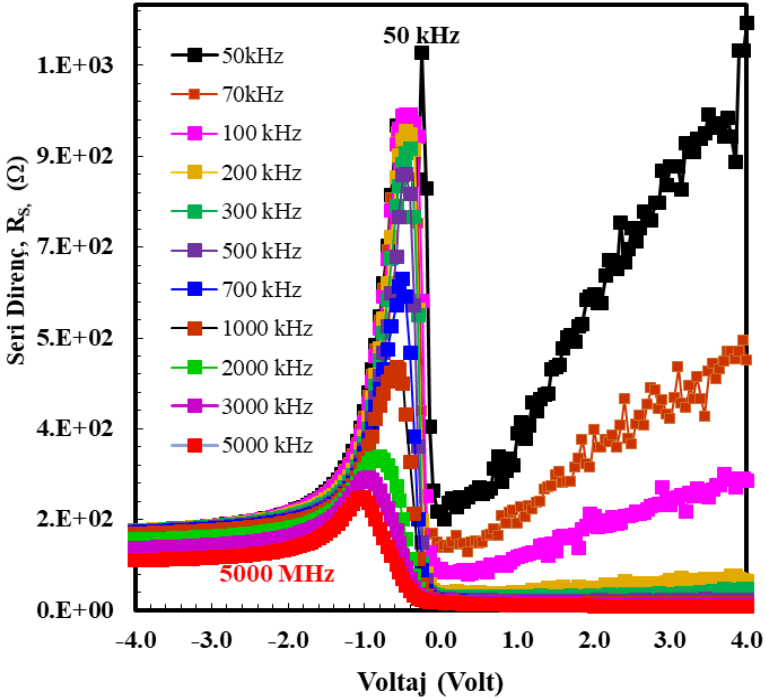
$$Y_{ma} = [G_{ma} + j\omega C_{ma}] \quad (3.10)$$

Burada C_{ma} ve G_{ma} güçlü akümülyasyon (yığılım) bölgesindeki kapasitans ve iletkenlik değerleridir ve seri direnç ise, empedansın gerçek kısmı olan $Z_{ma}=1/Y_{ma}$ olarak ifade edilir. Böylece, metal-yarı iletken aygıtların gerçek seri direnci, yüksek frekansta kuvvetli akümülyation/yığılıma bölgesinde ölçülen kapasitans (C_{ma}) ve iletkenlik (G_{ma}) değerlerinden elde edilir. Ayrıca frekans ve voltaja bağlı seri direnç değerleri veya eğrileri (durumları) frekansa bağlı $C-V$ ve $G/\omega-V$ ölçümleri kullanılarak elde edildi. Buna göre kuvvetli yığılım/akümülyation bölgesinde seri direnç eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir (Sze, S.M., 1981; Rhoderick ve Williams, 1988;

Karataş, 2008; Karataş ve Yakuphanoglu, 2012; Korucu, 2013; Karataş ve ark, 2024).

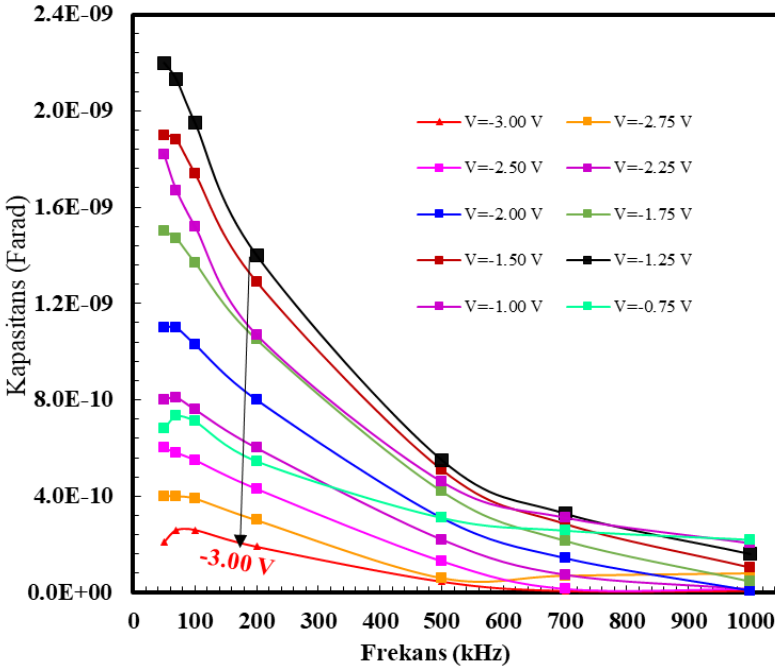
$$R_{Series} = \frac{\left(\frac{G_{ma}}{\omega C_{ma}} \right)^2}{\left[1 + \left(\frac{G_{ma}}{\omega C_{ma}} \right)^2 \right] G_{ma}} \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.11 de $\omega (=2\pi f)$ açısal frekanstır, G_{ma} ve C_{ma} ise sırasıyla kuvvetli akümülation/yığılım bölgesinde kapasitans ve konduktans değerleridir. Şekil 3.6 da görüldüğü gibi seri direncin hem frekansa hem de voltaja bağlı olduğu ve bölgeden bölgeye değiştiği açıkça görülmektedir.

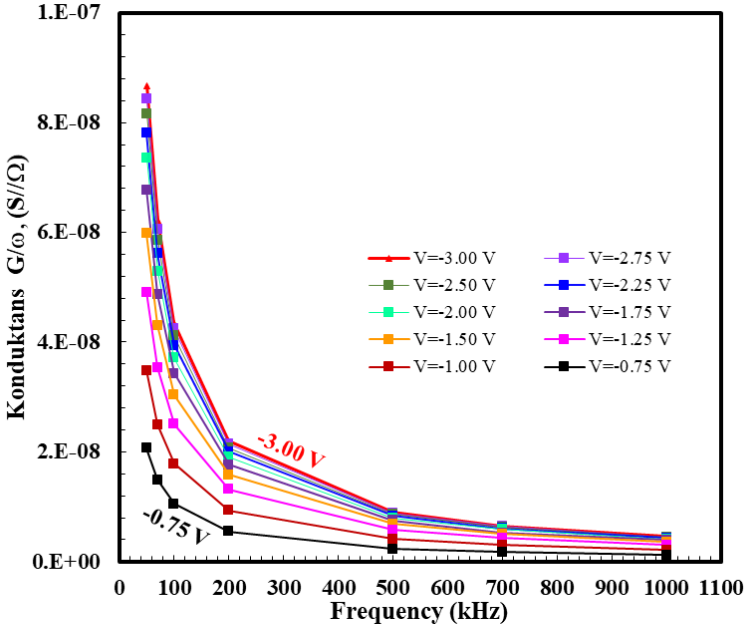
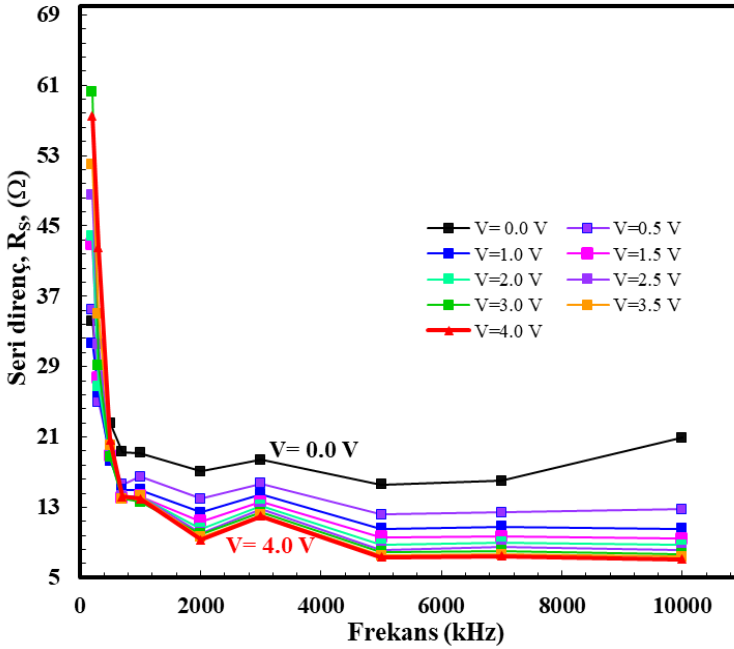


Şekil 3. 6: Sn/p-Si Yarıiletken yapının frekans ve voltaja bağlı seri direnç-voltaj (R_S - V) grafiği

Ayrıca, biz bu çalışmamızda frekansın bir fonksiyonu olarak; kapasitans, konduktans ve seri direnç değerlerini belirli voltaj aralıklarında inceledik ve değişimlerini sırasıyla şekil 3.7, şekil 3.8 ve şekil 3.9 da verdik. Şekil 3. 7- 9 grafiklerinde görüldüğü gibi kapasitans-frekans ($C-f$), konduktans-frekans ($G/\omega-f$) ve seri direnç-frekans (R_S-f) eğrileri artan frekansla hem C hem G/ω ve hem de R_S değerlerinde bir azalma söz konusudur. Kapasitans, konduktans ve seri direnç değerlerindeki bu azalmanın sadece ara-yüzey durumlarından değil aynı zamanda yüksek dirençli p -tipi Si yarıiletken yapısından üretilen cihazın yüksek frekanslarda değerlerinde C hem G/ω ve hem de R_S değerlerinde bir azalama veya değişmez durum sergilediği açıktır. Özellikle şekil 3. 7- 9 da yüksek frekans değerlerinde kapasitans, konduktans ve seri direnç değerlerinde hemen hemen bir değişmez durum görülmektedir. Bu demektir ki çok yüksek frekans değerlerinde yarıiletken cihazların verimliliği değişmemektedir ve C , G/ω ve R_S değerleri frekanstan bağımsızdır.



Şekil 3. 7: Sn/p-Si Yarıiletken yapının kapasitans-frekans ($C-f$) eğrileri

Şekil 3. 8: Sn/p-Si Yarıiletken yapının konduktans-frekans (G/ω - f) eğrileriŞekil 3. 9: Sn/p-Si Yarıiletken yapının seri direnç-frekans (R_{SS} - f) eğrileri

3.3 Sn/p-Si Yarıiletken Yapısının Frekansa Bağlı Dielektrik Özellikleri

Dielektrik malzemeler genellikle elektriği iletmeyen yalıtkan malzemeler olarak bilinir ve bu malzemeler elektrik akışını önlemek için kullanıldıklarından dolayı yalıtkan görevi görürler. Ayrıca elektrik yükünü depolamak veya malzemenin kapasitansını arttırmak için de kullanılırlar. Dielektrik sabiti (ϵ') ise malzemenin kalitesinin ve elektriksel özelliklerinin bir ölçüsüdür. Bu bölümde, Sn/p-Si metal yarıiletken yapının, dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), dielektrik kayıp açısı ($\tan\delta$) ve elektriksel iletkenlik (σ_{ac}) değerleri $C-V$ ve $G/\omega-V$ ölçümleri kullanılarak 100 kHz ve 3 MHz aralığında frekansa bağlı olarak elde edildi. Metal yarıiletken yapılar için karmaşık dielektrik sabiti aşağıda verilen eşitlik 3.12 deki gibi yazılabilir (Sze, S.M., 1981; Rhoderick ve Williams, 1988; Güler ve ark, 2009; Karataş ve Kara, 2011; Karataş ve ark, 2012).

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (3.12)$$

Burada ϵ' ve ϵ'' kompleks dielektrik geçirgenlik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarıdır. Eşitlik 3. 12 de; $j = (-1)^{1/2}$ olarak ifade edilir, $\omega = 2\pi f$ ve f uygulanan elektrik alanın frekansıdır. Geçirgenliğin gerçel kısmı, $\epsilon'(\omega)$, malzemede uygulanan elektrik alanından depolanan enerjinin bir ölçüsüdür ve dielektrikteki dipollerin durumunu belirler. Sanal kısım, $\epsilon''(\omega)$ veya kayıp faktörü ise elektrik alanı altındaki enerji kaybının ölçüsüdür. Admitans (Y^*) ölçümleri için dielektrik kayıp (Sze, S.M., 1981; Rhoderick ve Williams, 1988).

$$\epsilon^* = \frac{Y^*}{j\omega C_0} = \frac{C_m}{C_0} - j \frac{G}{\omega C_0} \quad (3.13)$$

ifadesi ile verilir. Eşitlik 3.13 te Y^* , C ve G ifadeleri sırasıyla admitans, kapasitans ve konduktans değerleridir, $\omega (= 2\pi f)$ ise elektrik alanın acısak frekansıdır. Aynı zamanda, $C_0 = (\epsilon_0 A / d_{ox})$; A yarıiletken doğrultucu kontağın alanı, d_{ox} yalıtkan tabakanın kalınlığı, ϵ_0 yükün dielektrik sabiti ve

C_m ise yığılma (accumulation) bölgesindeki kapasitansın değeridir. Böylece, admitans hesaplamalarında ε' ve ε'' ifadeleri aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\varepsilon' = \frac{C_m}{C_o} \quad (3.14)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G_m d_{ox}}{A \varepsilon_0 \omega} \quad (3.15)$$

burada G_m yarıiletken yapının iletkenliği ve ω ise açısal frekanstır. Böylece, sanal (imaginary) kısım şu şekilde ifade edilir:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (3.16)$$

ve ayrıca $\tan \delta$,

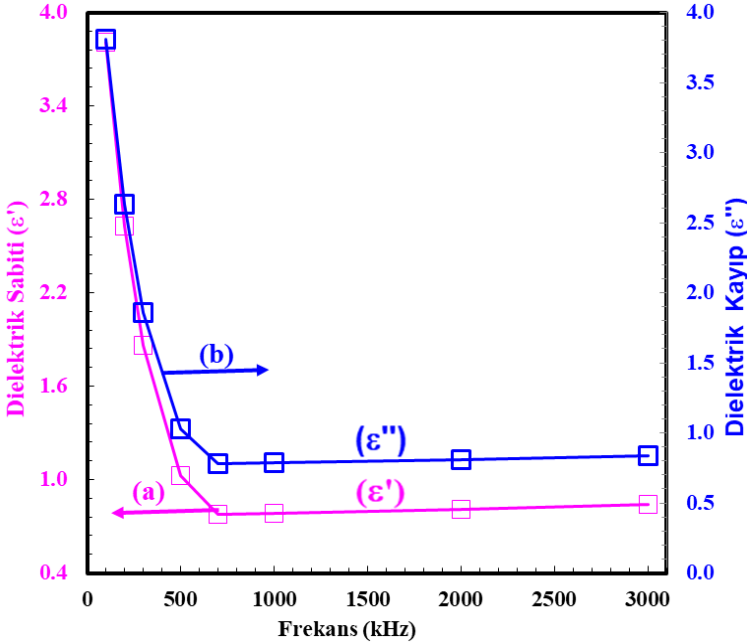
$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre frekansa bağlı ac elektriksel iletkenlik $\sigma_{ac}(\omega)$ denkelemi aşağıdaki eşitlik ile verilir;

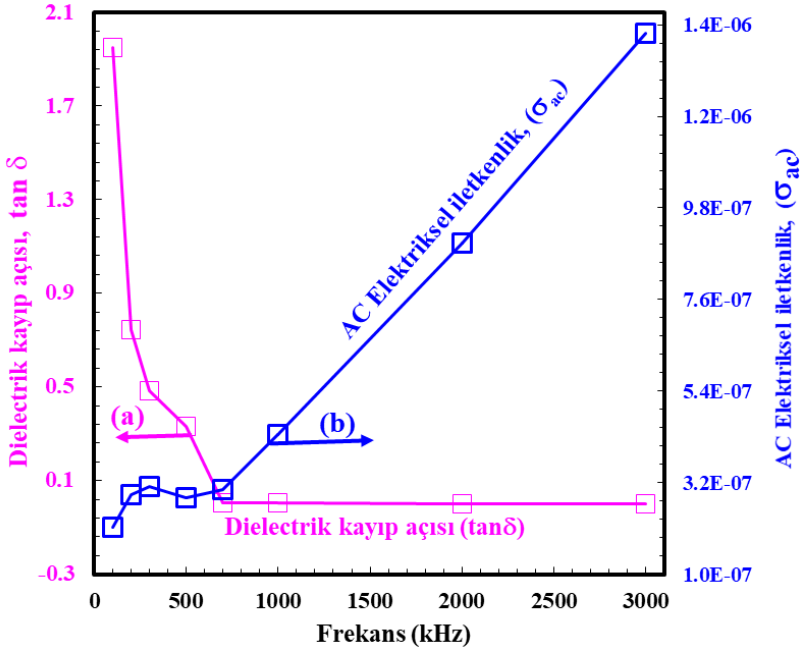
$$\sigma_{ac}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta \quad (3.18)$$

Şekil- 3.10 (a-b) ve şekil 3.11 (a-b) sırasıyla dielektrik sabiti (ε'), dielektrik kayıp (ε''), dielectric kayıp açısı ($\tan\delta$) ve ac elektriksel iletkenlik (σ_{ac}) değerlerinin 100 kHz ve 3000 kHz aralığında frekansa bağlı değişimlerini göstermektedir. Şekil- 3.10 (a ve b) ve şekil 3.11 (a) de görüldüğü gibi ε' , ε'' ve $\tan\delta$ değerlerinin değişimleri, özellikle 100 kHz-700 kHz aralığında, oldukça frekansa bağlıdır ve frekans düştükçe bu değerlerde artış görülmektedir. Ancak 700 kHz den sonra ise dielektrik değerlerinin frekansa bağlı değişimleri sabittir ve değişmemektedir. Düşük frekanslarda dielektrik (ε' , ε'' ve $\tan\delta$) özelliklerindeki artış veya değişim uygulanan

elektrik alandan dolayı oluşan arayüz polarizasyon mekanizmasının varlığından dolayıdır (Sze, S.M., 1981; Rhoderick ve Williams, 1988). Yüksek frekanslarda (>700 kHz) ise, MS Sn/p-Si (MS) yapıların dielektrik özelliklerindeki (ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$) değişmeyen değerlerindeki bu davranış, yüksek frekansta ac sinyali takip edemeyen ara-yüzey durumlarından kaynaklanıyor. Çünkü ara-yüzeyde sıkışmış yüklerin taşıyıcı ömrü çok yüksek frekanslarda, $1/\omega'$ den büyük olduğundan dolayı, ara-yüzeydeki yükler ac sinyali takip edemezler (Sze, S.M., 1981; Rhoderick ve Williams, 1988). Ayrıca, şekil-3.11 (b), Sn/p-Si (MS) yapısının 100 kHz ile 3 MHz frekans aralığındaki frekansa karşı ac elektriksel iletkenlik (σ_{ac}) eğrisini gösterilmektedir. Şekil-3.11 (b)' de görüldüğü gibi, elektriksel iletkenlik özellikle 700 kHz den sonra artan frekansla birlikte keskin bir artış göstermektedir. Bu demektir ki, elektriksel iletkenliğin (σ_{ac}) artması aynı zamanda girdap akımının da artmasına neden olur. Ayrıca, bu durum, artan frekansa bağlı olarak seri direncinde periyodik olarak azalmasından da kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 3. 10: Sn/p-Si Yarıiletken yapısının dielektrik sabitlerinin (ϵ ve ϵ') frekansa bağlı değişimleri



Şekil 3. 11: Sn/p-Si Yapısının kayıp açısı $\tan \delta$ ve elektriksel iletkenliğin (σ_{ac}) frekansa bağlı değişimleri

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada Sn/p-tip Si metal yarıiletken yapıların akım-voltaj ($I-V$) ölçümlerinden oda sıcaklığında idealite faktörleri (n), engel yükseklikleri (Φ_b) ve seri direnç (R_s) gibi temel elektriksel özellikleri termiyonik emisyon (TE), Cheung ve Norde teorileri kullanılarak elde edildi ve birbiriyle karşılaştırıldı. Cheung teorisinden elde edilen idealite faktörleri değerlerinin termiyonik emisyon teorisinden elde edilen değerlerden yüksek çıkarken, engel yüksekliği değerleri ise daha düşük olarak elde edildi. Aynı şekilde, Norde metodundan elde edilen engel yüksekliği değerleri de Cheung ve Termiyonik emisyon metodunda elde edilen değerlerden daha yüksek çıktı ve ayrıca seri direnç değerleri de Cheung metodunda elde edilen değerlerden daha yüksek çıktı. Bu farklılıkların temel nedeni özellikle yöntem farklılıklarından kaynaklandığı gibi, TE emisyon teorisinden temel elektriksel özellikler elde edilirken sadece $\ln I-V$ grafiğinden (pozitif voltaj bölgesi=doğru beslem) lineer kısmı dikkate alınırken, Cheung teorisinden sadece lineer olmayan kısmı ve Norde teorisinden ise hem lineer ve hem de

lineer olmayan doğru beslen $\ln I-V$ eğrisinin tüm bölgesinin dikkate alınmasından kaynaklanıyor. Ayrıca, Sn/p-Si yarıiletken yapının kapasitans-voltaj ($C-V$), konduktans/iletkenlik-voltaj ($G/\omega-V$) ve seri direnç-voltaj (R_S-V) karakteristikleri geniş bir frekans aralığında incelendi. Artan frekansa bağlı olarak ara-yüzeydeki yükler ac sinyali takip edemediklerinden dolayı $C-V$, $G/\omega-V$ ve R_S-V eğrilerinde düşüş görüldü. Aynı zamanda, $C-V$ ve $G/\omega-V$ ölçümlerinden Sn/p-Si yarıiletken yapının temel dielektrik özellikleri olan; dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), dielektrik kayıp açısı ($\tan\delta$) ve elektriksel iletkenlik (σ_{ac}) gibi esas parametreler de frekansa bağlı olarak elde edildi. ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$ ve σ_{ac} gibi temel dielektrik özelliklerin frekansa bağımlı olarak değiştiği görüldü. Özellikle düşük frekanslarda ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ değerlerinin arttığı ve yüksek (>700 kHz) frekanslarda ise değişmediği ve hemen hemen sabit olduğu görüldü. Bu durum, MS ara-yüzeyinde oluşan polarizasyondan kaynaklanır ve ayrıca ara-yüzeydeki yük taşıyıcılarının yüksek frekanslarda ac sinyali takip edemediklerinden kaynaklanıyor olabilir. Ancak frekansa bağlı elektriksel iletkenlik değerlerinde ise, özellikle 700 kHz den sonra, artan frekansla birlikte keskin bir artış görüldü. Bu durum, yüksek frekanslarda Sn/p-Si metal yarıiletken yapının seri direnci azaldığından dolayı iletkenliğinde artığını göstermektedir. Sonuç olarak; Sn/p-Si metal yarıiletken yapıların elektriksel ve dielektriksel özellikleri frekansa bağlı olarak değişmektedir ve dolayısıyla bu deneysel çalışmanın sonuçlarına göre Sn/p-tipi Si yarı iletken yapılar yüksek performanslı elektronik uygulamalar için, kullanım amacına bağlı olarak verimli olabilirler ve kullanılırlar.

KAYNAKÇA

- Al-Shibani, K.M. (2002). Effect of isothermal annealing on CdTe and the study of electrical properties of Au-CdTe Schottky barriers, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 322, 390-396
- Altındal, Ş., Dökme, I., Bülbül, M.M., Yalçın, N., Serin, T. (2006). The role of the interface insulator layer and interface states on the current-transport mechanism of Schottky diodes in wide temperature range, *Microelektron. Eng.* 83, 499-505.
- Büget, U., Wright, G.T. (1967). Space-charge-limited current in silicon. *Solid-State Electronics*, 10, 199.
- Bülbül, M.M., Zeyrek, Z., Altındal, Ş., Yüzer, H. (2006). On the profile of temperature dependent series resistance in Al/Si₃N₄/p-Si (MIS) Schottky diodes, *Microelectron. Eng.*, 83, 577-581.
- Card HC, Rhoderick EH. (1971) Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes. *J Phys D Appl Phys*, 4, 1589–601
- Çavaş M, Yakuphanoglu F, Karataş.Ş (2017). The electrical properties of photodiodes based on nanostructure gallium doped cadmium oxide/p-type silicon junctions. *Indian Journal of Physics*, 91, 413–420
- Çetinkaya, H. G. (2015). Au / (%1 Grafen Katkılı)- Ca_{1,9} Pr_{0,1} Co₄ Ox /n-Si Schottky engel diyotlarının hazırlanması ve elektrik ile dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı incelenmesi, *Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Chattopadhyay, P., Raychaudhuri, B. (1992). Frequency dependence of forward capacitance-voltage characteristics of Schottky barrier diodes, *Solid-state Electron.* 36, 605-610.
- Chattopadhyay, P., RayChaudhuri, B. (1993). Frequency dependence of forward capacitance-voltage characteristics of Schottky barrier diodes, *Solid State Electron*, 36, 605–615
- Cheung, S.K., Cheung. N.W. (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics, *Appl. Phys. Lett.* 49, 85-87
- Güler. G, Güllü. Ö, Karataş. Ş, Bakkaloglu. Ö.F. (2009). Electrical Characteristics of Co/n-Si Schottky Barrier Diodes Using *I-V* and *C-V* Measurements, *Chinese Physics Letters*, 26 (6), 067301.
- Güler. G, Karataş. Ş, Güllü G, Bakkaloğlu. Ö.F. (2009). The analysis of lateral distribution of barrier height in identically prepared Co/n-Si Schottky diodes, *J. of Alloys Compd.* 486 (1-2), 343-347.
- Karataş Ş, Aydın MG, Özerli H. (2016) Illumination impact on electrical properties of Ag/0.6 wt% nanographene oxide doped poly(vinyl alcohol) nanocomposite/p-Si heterojunction. *J Alloys Compd*, 689, 1068-1075.

- Karataş Ş, El-Nasser HM, Al-Ghamdi AA, Yakuphanoglu F. (2018) High Photoresponsivity Ru-doped ZnO/p-Si Heterojunction Diodes by the Sol-gel Method. *Silicon*, 10, 651–658
- Karataş Ş, Yumuk M. (2022) Electrical characteristics of Al/(GO:PTCDA)/p-type Si structure under dark and light illumination: photovoltaic properties at 40 mW cm⁻². *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 10800–10813
- Karataş, Ş. (2005) Comparison of electrical parameters of Zn/p-Si and Sn/p-Si Schottky barrier diodes, *Solid State Commun*, 135, 500–504
- Karataş, Ş. (2008). Studies on electrical and the dielectric properties in MS structures, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3606–3611
- Karataş, Ş. (2021). Frequency and voltage dependent electrical and dielectric properties of Ag/nGO doped PVA/p-Si sandwich structure at room temperature, *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 23 (3), 739–759
- Karataş, Ş. (2021). Temperature and voltage dependence C–V and G/ω–V characteristics in Au/n-type GaAs metal–semiconductor structures and the source of negative capacitance, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (1), 707-716
- Karataş, Ş. (2023). Effect of perylenetetracarboxylic dianhydride on the main electrical properties and interface states of Al/p-Si structures, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 657, 414790
- Karataş, Ş., Altındal, Ş., Türüt, A., Özmen, A. (2003). Temperature dependence of characteristic parameters of the H-terminated Sn/p-Si(1 0 0) Schottky contacts, *Applied Surface Science*, 217, 250-260
- Karataş, S., Berk, N., (2022). Performance of the illumination dependent electrical and photodiode characteristic of the Al/(GO:PTCDA)/p-Si structures. *Optical Materials*, 126, 112231
- Karataş, Ş., Canli, F., Yakuphanoğlu, F. (2024). Investigation of electrical, dielectric and interface state densities of Al/p-Si structures with PTCDA interlayer under different light intensities, *Physica B: Condensed Matter*, 677, 415725
- Karataş, Ş., Kara, Z. (2011). Temperature dependent electrical and dielectric properties of Sn/p-Si metal– semiconductor (MS) structures, *Microelectronics Reliability* 51 (12), 2205-2209.
- Karataş, Ş., Yakuphanoğlu, F. (2012). Analysis of electronic parameters of nanostructure copper doped cadmium oxide/p-silicon heterojunction, *Journal of alloys and compounds*, 537, 6-11
- Karataş, Ş., Yakuphanoğlu, F. (2012). Effects of illumination on electrical parameters of Ag/n-CdO/p-Si diode. *Materials Chemistry and Physics*, 138, 72-77.

- Karataş, Ş., Yakuphanoglu, F., Amanullah, F.M. (2012). Capacitance–voltage and conductance–voltage characteristics of Ag/n-CdO/p-Si MIS structure prepared by sol–gel method, *J. Phys. Chem. Sol.* 73(1), 46-51
- Karataş, Ş., Altındal, Ş. (2004). İdeal Olmayan Schottky Diyotlarının Temel Parametrelerinin Akım-Voltaj (IV) Karakteristiklerinden Hesaplanması, *KSU. Journal of Science and Engineering*, 7 (2), 20-25
- Korucu, D., Karataş, Ş., Türüt, A. (2013). Analysis of interface states and series resistances in Au/p-InP structures prepared with photolithography technique, *Indian Journal of Physics*, 87, 733-740
- Norde, H. (1979). Non Ideal Schottky Barrier Diode's Parameters Extraction and Materials Identification from Dark I-V-T Characteristics, *J. Appl. Phys.* 50, 5052-5053.
- Özerli H, Bekereci A, Türüt A, Karataş Ş. (2017) Electrical and photovoltaic properties of Ag/p-Si structure with GO doped NiO interlayer in dark and under light illumination. *J Alloys Compd*, 718, 75–84.
- Özerli H., Karteri, İ., Karataş Ş., Altındal, Ş. (2014). The current–voltage and capacitance–voltage characteristics at high temperatures of Au Schottky contact to n-type GaAs, *Materials Research Bulletin*, 53, 211-217
- Özerli, H. (2017). Yüksek performanslı metal-yarıiletken schottky diyotların elde edilmesi için yeni nesil nano yapıları grafen esaslı kompozit malzemelerin üretilmesi. *Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kahramanmaraş.
- Özerli, H., (2017). Yüksek performanslı metal-yarıiletken schottky diyotların elde edilmesi için yeni nesil nano yapıları grafen esaslı kompozit malzemelerin üretilmesi. *Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kahramanmaraş. 15s.
- RCA., <https://www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sop-wet-silicon-rca-1.pdf>
- Rhoderick, E.H., Williams, R.H. (1988). Metal-semiconductor contacts. *Clarendon Press.*, 4, 14. Oxford
- Rideout, V.L. (1978). A Review of Theory, Technology and Applications of Metal-Semiconductor Rectifiers. *Thin Solid Films*, 48, 261-291
- Seymen H, Berk N, Orak İ, Karataş Ş. (2022) Effect of illumination intensity on the electrical characteristics of Au//SiO₂/n-type Si structures with GO and P3C4MT interface layer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 19656–66
- Seymen H, Karataş S. (2023) Investigation of electrical, photodiode and photovoltaic properties of Au/SiO₂/n-Si structures with GO and P3C4MT interface. *Mater Chem Phys*, 310, 128449.

- Seymen, H., Berk, N., Özerli, H., Karataş, Ş. (2024). Optoelectronic properties of Au/n-type Si semiconductor structures with SiO₂ interlayer, *Physica B: Condensed Matter*, 685, 416026
- Sze, S.M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. New York/Wiley.

BÖLÜM 6

MEKANOKİMYA YARDIMLI 2D HEGZAGONAL BOR NİTRÜR(h-BN) NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

Dr. Öğretim Üyesi Sercan BASİT¹
Dr. Öğretim Üyesi Enes Muhammet Can²

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-2368-6362, sercan.basit@ahievran.edu.tr

²Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-6738-6820, enes.can@ahievran.edu.tr

1.GİRİŞ

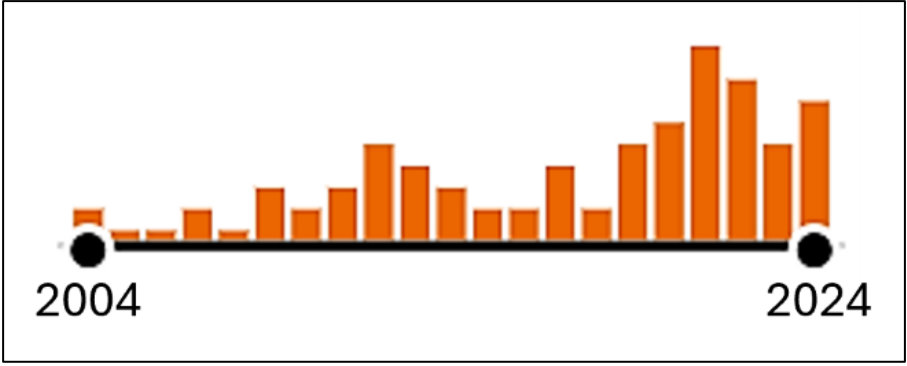
Malzeme bilimi ve mühendisliği dünyası, üstün özelliklere sahip gelişmiş malzemeler üretmek için yenilikçi yöntemler arayan araştırmacılarla sürekli olarak gelişmektedir. Günümüzde, bu alandaki araştırmalar yalnızca yeni malzemelerin keşfiyle sınırlı kalmayıp, enerji tüketimini en aza indiren ve sürdürülebilirliği gözeten süreçlere yönelmektedir. Enerji tasarrufu ve çevreye duyarlılık, malzeme geliştirme ve sentez süreçlerinde öncelikli hale gelmiş, bu nedenle sürdürülebilirlik odaklı proseslerin geliştirilmesi kaçınılmaz olmuştur. Özellikle enerji korunumu ve sürdürülebilirlik, malzeme keşifleri için yalnızca gereklilik değil, aynı zamanda uzun vadeli bilimsel hedefler olmalıdır. Bu arayışta sürdürülebilir malzeme sentezinin en umut verici yollarından biri, mekanokimyasal süreçlerin kullanılmasıdır. Mekanokimya, malzemeleri mekanik kuvvetler aracılığıyla kimyasal reaksiyonlara sokarak enerji verimliliği yüksek, çevre dostu kompozit malzemeler elde edilmesine olanak tanır. Öğütme, sıkıştırma veya kesme gibi mekanik işlemlerle tetiklenen bu süreç, üstün mekanik ve termal özellikler sergileyen yeni nesil kompozit malzemelerin geliştirilmesinde büyük bir potansiyel sunmaktadır. Mekanokimyasal yöntemlerin sağladığı enerji verimliliği ve çevresel avantajlar, bu süreçlerin gelecekte daha geniş bir uygulama alanı bulacağını göstermektedir.

Mekanokimyasal sentez, kesme, sıkıştırma ve öğütme gibi mekanik kuvvetlerin uygulanmasıyla gerçekleşen, solventsiz veya az solventli bir kimyasal reaksiyon yöntemidir(Xu et al., 2015). Bu yöntem, kimyasal reaksiyonları başlatmak için mekanik enerjiyi kullanarak geleneksel sentez yöntemlerine kıyasla daha çevre dostu bir alternatif sunar. Solvent kullanımının azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması, atık miktarını düşürerek ve enerji tüketimini azaltarak sürdürülebilirlik hedeflerine önemli katkı sağlar(Baláz et al., 2013; James et al., 2012). Kısa reaksiyon süreleri, yüksek dönüşüm verimleri ve yeni reaksiyon yollarının açılması gibi avantajları sayesinde mekanokimyasal sentez, kimya alanında önemli bir yer edinmiştir. Bu benzersiz özellikleri nedeniyle, bu yöntem "yeşil kimya" prensiplerine uygunluğu ve kimya alanındaki dönüştürücü potansiyeli dolayısıyla "kimyasal 2.0" olarak adlandırılmış ve dünyayı değiştiren en iyi

10 kimya yeniliğinden biri olarak kabul edilmiştir(Gomollón-Bel, 2019; Shi et al., 2016; W. Wang et al., 2022; Y. Wang et al., 2017).

Malzeme biliminde şüphesiz ki son dönemin en çok ilgi gören önemli alanı kompozit malzemelerdir. Kompozit malzemeler, benzersiz özellikleri ve geniş uygulama yelpazeleri nedeniyle malzeme biliminde önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. İki veya daha fazla farklı maddeyi belirli kurallar çerçevesinde ve arzu edilen özelliklerin kombinasyonu şeklinde bir araya getiren bu malzemeler, tek tek bileşenlerle elde edilemeyen gelişmiş özellikler sunar. Kompozit malzemelerin önemli bir alt grubu nanokompozitlerdir. Kompozitlerin bir alt kümesi olan nanokompozitler, performansı daha da artırmak için nano ölçekli takviye elemanlarının uygun bir matris malzeme ile hazırlandığı yeni nesil malzeme tipleridir. Mekanokimyasal süreçlerin yeni malzeme sentezleme konusunda çalışılan alanlardan bir tanesi de yukarıda bahsedilen nanokompozitlerdir(Fahami et al., 2011; Senna, 2023). Araştırmalar, nanoparçacık takviyeli kompozitlerin polimer matrisin mekanik, termal ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Ancak bu iyileşmenin sağlanabilmesi için, nanopartiküllerin matris içerisinde topaklanma olmaksızın homojen bir şekilde dağıtılması kritik bir gerekliliktir. Aksi durumda, nanopartiküllerin kümelenmesi, kuvvetlendirme etkisini zayıflatarak matrisin penetrasyonunu engeller ve dolayısıyla uygun bağlanmanın gerçekleşmesini zorlaştırır. Bu sebeple, bileşenler arasında nihai üretim aşamasından önce güçlü bir bağ kurulması, üretim sürecinde uygulanan basınç ve sıcaklıktan etkilenmeden nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlamaya yardımcı olacak ve güçlü bir arayüz sayesinde takviye-matris özellikleri en kuvvetli şekilde arzu edilen kompozite yansıyacaktır.

Mekanokimyasal süreç homojen dağılım ve farklı bileşenlerine etkili karışımı ve bağ oluşumu konusunda muazzam sonuçlar sunduğundan nanokompozitlerin hazırlanması için etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkar(H. Wu & Li, 2012). Son 20 yılın verileri incelendiğinde polimer nanokompozit üretiminde mekanokimyasal süreçlerden faydalanma oranının arttığı görülmektedir(Şekil 1).



Şekil 1: Son 20 yılın mekanokimyasal süreçlerden yararlanılarak polimer nanokompozit üretim çalışmaları (Veriler {polymer} AND {nanocomposite} AND {mechanochemical} biçiminde dar bir arama ile oluşturulmuştur.)

Nanoteknolojideki hızlı gelişimle birlikte nanometre ölçekli maddelerin artan ulaşılabilirliği dikkatleri giderek farklı matris malzemelerle kombinasyon yapılan nanokompozitlere çevirmiştir. Bu matris malzemelerin içerisinde öncelikle hafiflikleri, kimyasal kararlılıkları, geniş bir özellik yelpazesi, nispeten kolay üretim ve kolay şekillendirme gibi bir dizi özelliğinden dolayı polimer malzemeler ‘polimer matrisli nanokompozitler’ veya ‘polimer nanokompozitler’ (Z. Zhang et al., 2021) olarak literatürde yer almaya başlamıştır.

Söz konusu kompozitlerin takviye fazı olan nanomalzemeler sınıfından özellikle de iki boyutlu (2D) nanomalzemeler, benzersiz fiziksel, kimyasal, elektronik ve optik özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. İki boyutlu nanomalzemeler nanometre skalasının dışında boyutu olan, plaka benzeri şekillere sahip ancak bir boyutu nano ölçekte (1 ile 100 nm arasında) olan malzeme tipidir (Mekuye & Abera, 2023). Ultra ince, düzlemsel yapılarıyla karakterize edilen bu malzemeler, bir çok uygulamanın (biyomedikal, enerji depolama, esnek elektronik vs.) (Kamyshny & Magdassi, 2019; Khan et al., 2017; Murali et al., 2021) yanında polimer matrisler için de uygun ve etkili bir takviye elemanı olarak değerlendirilmiştir. Polimer nanokompozitlerde kullanımı keşfedilen 2D nanodolgular yapısal ve çok işlevli takviye için mükemmel kapsamlı özellikleri nedeniyle son dönemde büyük ilgi görmektedir (Hu et al., 2014; Pavlidou & Papispyrides, 2008; X. Wang et al., 2017). Burada 2D nanomalzemeler arasında son dönemin en popüler

malzemelerinden olan ve çalışmamızın da ana bileşenlerinden 2D yapılı hegzagonal bor nitrür(h-BN)'den bahsetmek yerinde olacaktır. Garfite benzeyen yapısal özellikleri ile öne çıkan h-BN, inorganik bir seramik olan BN yapısının en çok kullanılan kararlı formudur. Grafitte olduğu gibi katmanlı bir yapıya sahip olan h-BN, kovalent bağlı azot ve borun herbir tabakada altıgen yapılarıyla karakterize edilir(George et al., 2024). Yüksek termal iletkenlik, iyi mekanik özellikler, yapısal kararlılık bir çok farklı uygulama için h-BN'yi üzerinde çalışmaya değer bir malzeme kılar(Guerra et al., 2019).

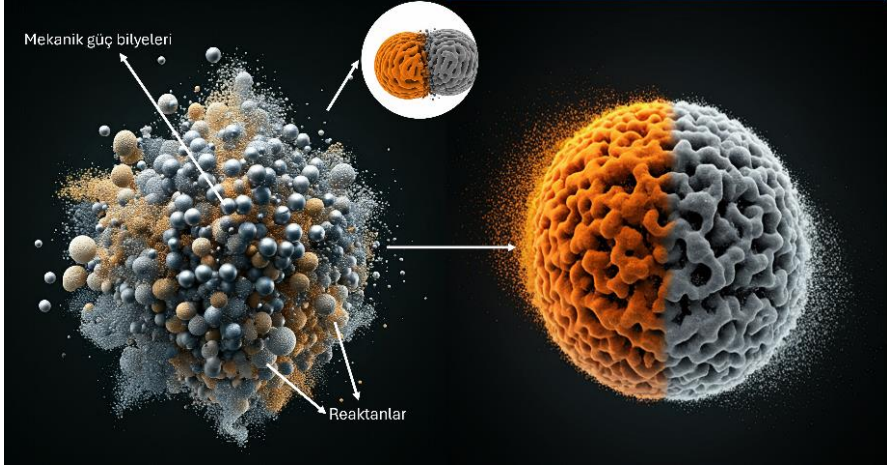
Özetle, konuyu nano takviyeli polimer matrisli kompozitler bağlamında değerlendirmek gerekirse; nanodolgu maddeleri içeren polimer nanokompozitler, mekanik, kimyasal, termal ve elektriksel özellikler de dahil olmak üzere çeşitli mekanik ve fiziksel olmak üzere birçok işlevsellikler elde etmişlerdir. Bununla birlikte, bu tür kompozitlerdeki temel sorun, polimerler ve nano doldurucular arasındaki zayıf uyumluluk, işlevselliklerin gelişimini sınırlamıştır. Bilim insanları bu olumsuzluğun çözümü için birçok metot önermektedir(Han et al., 2021; Lee et al., 2015; Tang et al., 2023). Bu methodların içereisinde enerji korunumu ve çevreci özellikleri ile mekanokimyasal porsesler öne çıkmaktadır. Bu çalışma mekanokimyasal yöntemlerin kullanıldığı 2D h-BN nanotakviyeli polimer matrisli malzemelere odaklanmıştır.

2. MEKANOKİMYASAL SÜREÇ

Kimya ve mekanik alanlarının kesiştiği bir disiplin olan mekanokimya, çevre dostu ve enerji tasarruflu sentez süreçleriyle son dönemde giderek artan bir ilgi görmektedir. Büyük ölçüde çözücülere ve yüksek sıcaklıklara dayanan geleneksel yöntemlerin aksine, mekanokimyasal süreçler kimyasal reaksiyonları yönlendirmek için mekanik kuvvet kullanarak daha çevreci bir alternatif sunmaktadır. Bu süreç genellikle daha yüksek verim ve daha kısa reaksiyon süreleri sağlayarak malzeme sentez verimliliğini ve sürdürülebilirliğini ortaya koymaktadır. Bir diğer önemli yaklaşım ise mekanokimyasal yöntemlerin geleneksel yollarla elde edilmesi zor olan reaksiyonları kolaylaştırabileceğidir(Friiç, 2010; Frišćić et al., 2020).

Mekanokimya temel anlamda mekanik kuvvetlern etkin olduğu, kimyasal dönüşümlerin sürtünme, kesme, öğütme, sıkıştırma gibi kuvvetlerle

tetiklendiği reaksiyonları ifade eder(Xu et al., 2015). Reaktanların peşin sıra çeşitli kuvvetlerle elastik ve plastik deformasyonlar sonucu yeni reaksiyonların ve/veya yeni ürünlerin beklendiği bir süreçtir(şekil2).



Şekil 2: Mekanokimyasal süreç ile malzeme geliştiriminin şematik bir gösterimi

Mekanokimyasal yöntem, temel tozlardan başlayarak dengede ve dengede olmayan fazların sentezinin sağlandığı veya başlangıç bileşenlerine göre elde edilen ürünlerin kristal boyutunun azaltılmasında kullanıldığı, yüksek enerjili öğütme sırasında tekrarlanan çarpışmalar ile parçacıkların deformasyonunu, kırılmasını, soğuk kaynaklanmasını veya kimyasal reaksiyon/sentez içeren katı hal toz işleme tekniğidir(Sopicka-Lizer, 2010).

Mekanokimya prosesinin günümüzdeki önemini kazanana kadarki geçmişine kısaca değinmek gerekirse insanoğlu, tarih boyunca çeşitli malzemeleri aşındırma ve öğütme yoluyla şekillendirme ve işleme becerisi kazanmıştır. Malzemelerin mekanik yöntemlerle öğütülmesi pratiği, 19. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Bu dönemde kullanılan mekanik öğütme yöntemleri, malzemelerin iç yapısını veya özelliklerini değiştirmeden, sadece parçacık boyutunu küçültmeyi sağlayan işlemlerden ibaretti. Mekanik etkiyle başlatılan kimyasal reaksiyonların etkisi, 19. yüzyılın sonunda, Carey Lea'nın altın, gümüş, platin ve cıva halojenürlerinin bir havanda ince öğütmesi sırasında halojen ve metale ayrıştığını ilk bildirdiği çalışma mekanokimyasal yöntemin bulunuşu olarak tanımlanabilir(Sopicka-Lizer, 2010). Günümüzde

daha gelişmiş haliyle mekanokimyasal yöntem, yüksek mekanik enerjiden yararlanılarak parçacık kırılımına/birleşimine dayanan, bu sayede partikül boyutu küçültülmesinin yanında kimyasal reaksiyonların ve yapısal değişikliklerin ortaya çıkarılabildiği son derece etkili bir yönteme dönüşmüştür.

Mekanokimyasal sürecin mekanizmasına değinecek olursak Lizer kitabında(Sopicka-Lizer, 2010); Parçacık kırılımından plastik deformasyona birikmiş enerji boşalımındaki (burada enerji boşalımı için en iyi tanım fizikte sistemin yer değiştirme veya ani değişimin ardından dengeye dönmesi şeklindedir) değişiklik, gerilim enerjisinde çarpıcı bir artışa ve ardından aşırı bir aykırı yerleşim akışına neden olur şeklinde açıklar. Birden fazla bileşen malzeme çarpışmalarının etkisi altında ise, mekanik alaşımlama, ayrışma veya yeni bir kimyasal bileşiğin sentezi ile enerji boşalımı gerçekleşir. Bu nedenle Yüksek enerjili prosesler sırasında malzemelerde oluşan gerilme, deformasyon ve kırılma gibi mekanik etkiler, malzemelerin atomik düzeydeki bağlarını ve kristal yapılarını değiştirerek, malzemelerin elastik modül, sertlik, tokluk gibi mekanik özellikleriyle birlikte, yüzey özellikleri ve kimyasal reaktiviteleri gibi diğer özelliklerinde de önemli değişimlere yol açar. Bu değişimler, malzemelerin nihai uygulamalarındaki performanslarını doğrudan etkiler. Mekanokimyasal aktivasyon, azalan partikül boyutu ve artan yüzey alanı sayesinde reaksiyon çiftlerinin sayısını büyük ölçüde artırır. Bu sayede, sürekli olarak yenilenen reaksiyon bölgeleri oluşur ve reaksiyon hızı artar. Özellikle, mekanokimyasal yöntemlerde ürün fazı, reaksiyon ortamından sürekli olarak uzaklaştırıldığı için, ürün fazı reaksiyonu yavaşlatıcı bir etki göstermez. Ayrıca, mekanik enerji ile indüklenen kusurlar, reaktanlar arasındaki difüzyonu hızlandırarak reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkiler(Sopicka-Lizer, 2010). Bu durum, bu çalışmada ele alınan bileşenlerden biri olan özellikle ısıya duyarlı polimer malzemeler gibi yüksek sıcaklıklara toleransı düşük olan malzemeler için büyük bir avantaj sağlar, çünkü reaksiyonlar daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede tamamlanır.

3. MEKANOKİMYA YARDIMLI İLERİ MALZEME SENTEZİ

Mekanokimyasal yöntem, malzeme bilimi alanında yeni ufuklar açan ve geleceğin malzemelerinin üretimi için kritik bir rol oynayan etkili bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemin sunduğu benzersiz özellikler sayesinde, birçok endüstriyel alanda daha iyi performansla sahip malzemelerin geliştirilmesi mümkün olacaktır.

Mekanokimyasal yöntemin özel özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, mekanik aktivasyon sayesinde, nanometre ölçeğinde hassas bir kontrol ile malzemelerin yapısı modifiye edilebilir. Bu sayede, yüksek yüzey alanı, küçük tane boyutu ve homojen bir yapıya sahip, geleneksel yöntemlerle elde edilmesi zor olan malzemeler üretilebilir. Özellikle batarya malzemeleri, katalizörler, biyomalzemeler ve ileri kompozit malzemeler gibi alanlarda, mekanokimyasal yöntemin sunduğu benzersiz özellikler, yeni nesil malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Mekanokimya yöntemleri solventsiz kuru koşullar altında gerçekleştirilebilir, bu da işlemleri diğer yöntemlere nispeten kolay, uygun maliyetli ve çevre dostu haline getirdiği gözlenmektedir. Kontrollü atmosfer tekniklerinin de entegre edilmesiyle bir çok alanda malzeme sentezinin konvansiyonel yöntemlere göre pratik ve etkili biçimde bize sunmasını sağlar. Çeşitli malzeme çalışma alanları içerisinde mekanokimyasal süreçlerin en çok kullanıldığı alanlardan bir tanesi ileri kompozitler olarak sınıflandırabileceğimiz nanokatlı kompozitlerdir(nanokompozitler). Kompozitler; makro, mikro, nano ölçekte istenen özelliklerin sağlanabilmesi için çeşitli fazların (matris, dispers, arayüz gibi) uygun düzeylerde bir araya getirildiği çok fazlı kombinasyonlardır(*Kompozitler_18 @ Bilsenbesergil.Blogspot.Com*, n.d.). Kabul gören üç temel malzeme grubu ile elde edilemeyen işlevler kompozit malzemeler sayesinde elde edilebilir. Örneğin mekanik, kimyasal, termal ve elektriksel özellikleri dahil olmak üzere saf polimerlerin doğal özellikleri, çeşitli dolgu maddeleri ile bir araya getirilerek önemli ölçüde geliştirilebilir.

3.1 Nanoparçacık Destekli Polimer Kompozitlerin Üretimineki Zorluklar ve Çözüm Yaklaşımı

Polimerler ve dolgu maddeleri genellikle düşük afiniteleri nedeniyle söz konusu dolgu maddeleri polimer kompozitlerin özelliklerini iyileştirmekte zayıf bir uyum sergilemektedirler. Özellikle endüstride yaygın olarak kullanılan eriyik karıştırma yöntemi, polimerler ve dolgu maddeleri arasında yeterince güçlü bir afinite oluşturmadığı gibi, kompozitler için gerekli olan etkili bir arayüz bağlanmasını da sağlayamamaktadır. Bu yetersiz bağlanma, kompozit malzemelerin performansını doğrudan olumsuz yönde etkilemekte ve hedeflenen özelliklerin elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, nano ölçekli boyutlara sahip eriyik karışimli dolgu maddeleri genellikle polimer kompozitler içinde topaklanarak hatalı bir malzeme üretimine sebep olur(Jiang et al., 2013; Shen et al., 2011).Nanoparçacık destekli kompozitler, polimer matrislerin mekanik, termal ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde iyileştirme potansiyeline sahip olmalarıyla birlikte, bu kompozitlerin performansı, nanopartiküllerin matris içerisindeki dağılımı ve bunlar arasındaki etkileşim ile doğrudan ilişkilidir.

Literatürdeki çalışmalar, nanopartiküllerin matris içerisinde homojen bir dağılım göstermesi durumunda, malzemenin mekanik dayanımı, sertliği ve termal iletkenliği gibi özelliklerde belirgin artışlar sağladığını ortaya koymaktadır. Ancak, nanopartiküllerin agregasyon veya aglomerasyon eğiliminde olması, bu iyileştirmelerin önündeki en büyük engeldir. Partiküllerin bir araya toplanması, yüzey alanını azaltarak partikül-matris ara yüzeyindeki etkileşimleri zayıflatır ve dolayısıyla kompozitin genel performansını olumsuz etkiler.

Bu bağlamda, nanopartiküllerin matris içerisindeki dağılımını iyileştirmek için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri, nanopartiküller ile polimer matris arasında güçlü bir bağ oluşturmaktır. Bu sayede, üretim süreçlerindeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi zorlayıcı koşullarda bile nanopartiküllerin homojen dağılımı korunabilir. Ayrıca, nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu, partikül-matris uyumluluğunu artırarak agregasyon riskini azaltmada etkili bir strateji olarak öne çıkmaktadır.

Sonuç olarak, nanopartikül destekli kompozitlerin potansiyelini tam olarak gerçekleştirebilmek için, nanopartiküllerin matris içerisindeki dağılımının kontrol altına alınması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, partikül-matris etkileşimlerinin optimize edilmesi ve üretim süreçlerinin dikkatli bir şekilde tasarlanması gerekmektedir.

Buna ek olarak, düşük işlenebilirlik, yüksek üretim maliyeti ve çevre kirliliği sorunları nedeniyle solventlerin kullanıldığı ıslak kimyasal yöntemler endüstride daha az tercih edilmektedir(Fang et al., 2009, 2010; Zeng et al., 2015). Bu koşullar göz önüne alındığında, bu sorunların üstesinden gelebilecek basit, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir birleştirme ve bağlanma yönteminin geliştirilmesi ve kullanımı gereklidir.

Mekanik enerji kullanarak kimyasal reaksiyonları başlatan mekanokimyasal yöntemler, farklı malzeme türleri arasındaki afinitenin önemli ölçüde artırılmasını sağlayabilir(Davis et al., 2009; Frišćić, 2012; You et al., 2018). Bu yöntemler, geleneksel birleştirme teknikleriyle uyumlu olmalarının yanı sıra, nanomalzemeler gibi çok küçük dolgu maddeleriyle kullanılabilme yeteneğine sahip oldukları için polimer matrisli kompozitlerin üretimi için oldukça uygundur(Chen et al., 2007; Peng et al., 2018; W. Zhang et al., 2008). Mekanokimya tekniği ile yapılan birleştirme işlemleri, polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında sıkça karşılaşılan temel bir sorun olan polimerler ile nano dolgu maddeleri arasındaki zayıf uyumluluk problemine etkili bir çözüm sunmaktadır(You et al., 2019a). Zayıf arayüzey bağlanması, mekanokimyasal yöntem sayesinde üstesinden gelinebilir. Yüksek enerjili öğütme ile polimer ve nanodolgu maddeleri arasında güçlü fiziksel ve kimyasal etkileşimler oluşturulur. Bu yöntem, aynı zamanda enerji verimliliği ve çevre dostu olması nedeniyle, geleneksel eriyik karıştırma yöntemlerine göre daha sürdürülebilir bir alternatiftir.

4. 2D NANO HEKZAGONAL BOR NİTRÜR TAKVİYELİ POLİMER NANOKOMPOZİT ÇALIŞMALARINA BAKIŞ

Partikülata takviyeli polimer matrisli kompozitlerin son dönemdeki en özel kombinasyonlarından biri 2D hekzagonal bor nitrid takviyeli polimerlerdir(örneğin:h-BN/PA66). Hekzagonal bor nitrid (h-BN), fonksiyonel polimer nanokompozitler için oldukça umut vadeden bir dolgu

maddesi olarak öne çıkmaktadır. Bor nitür takviyeli polimer matrisli çalışmalar incelendiğinde, bor nitürün eklenmesinin polimer kompozitlerin mekanik dayanımına kayda değer katkılar sağladığı rapor edilmiştir. Bu katkılar, nanokompozitlerin performansını artırmak amacıyla h-BN'nin potansiyel bir takviye malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir(Cui et al., 2015; Lee et al., 2013a; You et al., 2019a; Zeng et al., 2015).

Hegzagonal bor nitür (h-BN), tıpkı grafit gibi, iki boyutlu katmanlı bir yapıya sahip olup, mükemmel mekanik mukavemet ve yüksek termal iletkenlik özellikleri sunar. Yapısal olarak, h-BN'nin katmanları arasında zayıf van der Waals etkileşimleri bulunurken, her bir katman içerisindeki bor (B) ve azot (N) atomları arasında güçlü kovalent bağlar mevcuttur. Bu kovalent bağlar, h-BN'nin termal ve kimyasal kararlılığını önemli ölçüde artırarak yüksek sıcaklıklarda bile yapı stabilitesini korumasına olanak tanır(Chhowalla et al., 2013; Lei et al., 2015; Pakdel et al., 2014; Weng et al., 2016). Daha detaylı mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikleri için literatür incelenebilir(Cao et al., 2022; George et al., 2024; Guerra et al., 2019; Liu et al., 2024; Tay et al., 2023).

Grafitten farklı olarak, h-BN geniş bir bant aralığına (~5.9 eV) sahip olup, bu özellik onu mükemmel bir elektriksel yalıtkan yapar. Bu bant aralığı, elektriği iletmeyen bir yapı sağlar ve grafitin aksine, h-BN elektriksel iletkenlik yerine yalıtkanlık gerektiren veya yarıiletkenlik uygulamaları için uygun hale gelir (Elias et al., 2019; Pakdel et al., 2012; Watanabe et al., 2004). Ayrıca, h-BN'nin şeffaf ve renksiz bir görünüme sahip olması, optik uygulamalar açısından da avantaj sağlar, bu yönüyle grafitten belirgin şekilde ayrılmaktadır. Grafen ve h-BN özelliklerinin genel bir özellik kıyaslaması tablo 1'de verilmiştir. Dolayısıyla, h-BN'nin bu farklı özellikleri, özellikle yüksek performanslı polimer kompozitlerde mekanik dayanımla birlikte termal yönetim ve elektriksel yalıtım gibi çok yönlü uygulama alanlarına da kapı aralamaktadır.

Tablo 1: Grafen ve h-BN özelliklerinin genel bir özellik kıyaslaması

Özellik	Grafen	Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN)
Yapı	Tek atom kalınlığında karbon levhalarından oluşur.	Tek atom kalınlığında bor ve nitrür atomlarının alternatif olarak dizildiği levhalardan oluşur.
Bağlantı	Karbon atomları arasında sp ² hibridizasyonu ile güçlü kovalent bağlar.	Bor ve nitrür atomları arasında güçlü kovalent bağlar.
Elektriksel iletkenlik	Mükemmel elektriksel iletkenlik.	Elektriksel yalıtkan.
Termal iletkenlik	Yüksek termal iletkenlik.	Yüksek termal iletkenlik.
Mekanik mukavemet	Çok yüksek mekanik mukavemet.	Yüksek mekanik mukavemet.
Bant aralığı	Sıfır bant aralığı (metalik).	Geniş bant aralığı (yalıtkan).
Görünüm	Siyah	Renksiz

Bu üstün özelliklerine rağmen, h-BN içeren geleneksel polimer kompozitler, bu tür işlevselliklerin tam anlamıyla geliştirilememesi açısından bazı sınırlamalarla karşı karşıyadır. Bunun temel nedeni, h-BN'nin polimerlerle düşük afinitesi olması ve bu durumun polimer matris içinde agregasyona (yani, nanopartiküllerin bir araya toplanmasına) yol açmasıdır. Bu agregasyon, nanomalzemelerin homojen dağılımını engelleyerek, polimer kompozitin mekanik ve termal performansını olumsuz yönde etkilemektedir (Sato et al., 2010; Tsai et al., 2014). Homojen dağılım sağlanamayan bir yapı, h-BN'nin potansiyel faydalarını yeterince kullanmayı zorlaştırmakta, böylece polimer nanokompozitlerin işlevselliklerini sınırlamaktadır. Dolayısıyla, h-BN'nin polimer matrisine daha etkili entegrasyonu için yeni yüzey modifikasyon teknikleri veya uygun işleme yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir.

Polimer kompozitlerde h-BN ile polimerler arasındaki afinitenin artırılması amacıyla çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Bu yaklaşımlar arasında, h-BN'nin polimer matrisle daha iyi bütünleşmesini sağlamak için çözücülerde termal işlemler ve radikal reaksiyonlar sayılabilir (Sainsbury et al., 2012). Termal işlem, h-BN'nin polimerle reaksiyona girerek daha güçlü bağlar oluşturmaya olanak tanırken, radikal reaksiyonlar h-BN yüzeyinde aktif bölgeler oluşturarak polimerlerle kimyasal etkileşimi artırmaktadır. Bu

yöntemler, nanokompozitlerin homojen yapısını iyileştirmek ve mekanik, termal performanslarını optimize etmek amacıyla tercih edilebilir. Ek olarak, literatürde h-BN'nin polimerlerle uyumluluğunun artırılması amacıyla kovalent ve kovalent olmayan işlevselleştirme tekniklerinin kullanıldığı bildirilmiştir(Lee et al., 2013b; Yu et al., 2016).Ancak yaş kimyanın kullanıldığı bu yöntemler, çözücülerin sınırlandırması sentez sürecinin çok fazla adım içermesi gibi sebeplerle birlikte düşük verimlilikleri ve yüksek üretim maliyetleri nedeniyle daha az tercih edilmektedir.

Bu bağlamda mekanokimyasal yöntemler yukarıda bahsedilen tüm özellikleri ile birlikte, çevre dostu, daha düşük maliyetli ve enerji tasarruflu bir proses sunarak geleneksel yöntemlere kıyasla önemli avantajlar sağlamaktadır. Solvent gerektirmeyen bu teknik, hem enerji tüketimini azaltmakta hem de çevresel etkileri en aza indirerek sürdürülebilir bir üretim süreci oluşturmaktadır. Ayrıca, mekanokimyasal işlemler, h-BN ile polimer matrisi arasında güçlü kovalent bağların oluşmasını sağlayarak agregasyonu önleyebilir ve nanomalzemelerin kompozit içinde homojen dağılımını arttırarak elde edilen kompozitlerin işlevselliklerini geliştirebilir. Literatürden bazı örneklerle inceleyecek olursak:

Jiwan You ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmada(You et al., 2019b), PA66 ve h-BN tozları ağırlıkça %1, %5, %10 ve %20 oranlarında karıştırılarak plazma destekli mekanokimyasal, plazma desteksiz mekanokimyasal ve mekanokimyasal işlem içermeyen çeşitli proseslere tabi tutulmuştur. Araştırmanın sonucunda, polimerler ile nano dolgu maddeleri arasındaki uyumluluk sorununu etkin bir şekilde çözerek polimer nanokompozitlerin işlevselliklerini önemli ölçüde iyileştiren bir yöntem geliştirdiklerini belirtmişlerdir. Kovalent bağların oluşumu sayesinde güçlü bir arayüzey afinitesi sağlanmış, bu da h-BN partiküllerinin homojen bir şekilde dağılmasını desteklemiştir. Sonuç olarak, elde edilen PA66/h-BN kompozitlerinin, geleneksel kompozitlere kıyasla çok daha yüksek termal iletkenlik ve üstün mekanik özellikler sergilediği sonucuna varılmıştır.

Ou ve arkadaşları(Ou et al., 2021) düşük termal genleşme katsayısına(CTE) sahip yüksek termal iletkenlikli poliimid/bor nitrür filmler hazırlamak için bilyalı öğütme ile indüklenen mekanokimyasal bir yaklaşım önermişlerdir. Mekanokimyasal süreçte, BN tabakaları, mekanik kuvvet

altında kısmi BN pul pul dökülme ve polimer zincirleriyle kovalent bağlanma ile birlikte poli(amik asit) çözeltisi içinde homojen bir şekilde dağıtılmış, ardından film oluşumu ve termal imidizasyon sırasında poliimid matrisinde düzlem içi yönlendirme yapılarak ve kompozitte ısı transfer ağının oluşmasına neden olmuştur. Bu nedenle, sadece ağırlıkça %20 BN ile $14,7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ gibi süper yüksek bir düzlem içi termal iletkenlik elde edilebildiği ve CTE aynı anda saf poliimidin $33,5 \text{ ppm}/\text{K}$ değerinden $\sim 20 \text{ ppm}/\text{K}$ değerine düştüğü belirtilmiştir. Bu yöntemin basit, etkili şekilde ve tek adımda eşzamanlı BN tabakalarının soyulmasını ve yüzey kovalent modifikasyonunu mümkün kılarak mükemmel matris dağılımına ve yüksek termal iletkenlikli kompozitlerin üretilmesine olanak sağladığı vurgulanmıştır.

Bir başka çalışmada(W. Wu et al., 2023) dağılımı ve arayüzey etkileşimini iyileştirmek için, yüzey işlevselleştirilmiş altıgen bor nitür (h-BN), terminal amino grupları ile süroz ve hiper dallı polisiloksan (HBPSi) aşılansarak hazırlanmıştır. Morfoloji gözlemi, yüzey işlevselleştirmenin arayüzey etkileşimini geliştirdiğini ve h-BN istiflenmesini engellediğini, bunun da süroz ve HBPSi modifiye bor nitürün (HBPSi-BN) doymamış polyester reçine (UPR) içinde homojen dağılımıyla sonuçlandığını ortaya koymuştur. HBPSi-BN/UPR kompozitinin en düşük sürtünme katsayısını (0,14) ve hacim aşınma oranını ($2,4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) sergilediği ve bunların saf UPR ile karşılaştırıldığında sırasıyla %65,1 ve %82,6 oranında azaldığı bildirilmiştir. Araştırmacılar bu çalışmanın, polimer kompozitler için düşük sürtünmeli bir yağlayıcı olarak ticari h-BN'nin pratik uygulaması için uygun bir yol sağladığını belirtmişlerdir.

Guo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada(Guo et al., 2022) polivinil alkol/altıgen bor nitür (PVA/hBN) kompozitleri su destekli mekanokimyasal ve termal işleme ile hazırlanmış ve PVA/hBN kompozitlerinin yapısı ve performansı incelenmiştir. Çalışmada, altıgen bor nitürün eşzamanlı pul pul dökülmesi ve işlevselleştirilmesi, ayrıca PVA matrisinde iyi bir dağılım ve tek adımlı termal işleme birarada sağlanmıştır. Mekanokimyasal işleme h-BN'nin pul pul dökülmesini sağlar ve PVA ile h-BN arasında hidrojen bağlarının oluşumunu teşvik eder, bu da PVA ve hBN arasındaki arayüzey aktivitesini artırır ve arayüzey termal direncini azaltır ve termal iletken ağlar oluşturur, böylece PVA/hBN kompozitlerinin termal

iletkenliğini geliştirir. Araştırmacılar bununla birlikte, mekanokimyasal işleme sırasındaki güçlü kesme kuvveti, PVA'nın kristal ve kimyasal yapısını da değiştirdiğini, özellikle yüksek içeriğe ve PVA'dan daha yüksek sertliğe sahip hBN, PVA ile birlikte öğütüldüğünde öğütme topu rolü oynadığını vurgulamışlardır.

Wang ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmada(H. Wang et al., 2019) yüksek derecede anizotropik termal iletkenliğe sahip poliiimid/bor nitrür (h-BN/PI) kompozitlerin “bilyalı öğütme, yüksek basınçlı sıkıştırma ve düşük sıcaklıkta sinterleme” adı verilen basit bir yöntemle başarıyla hazırlandığını bildirmişlerdir. Çalışmada ağırlıkça %30 h-BN içeren PI kompozitlerinin düzlem içi termal iletkenliği 2,81 W/mK gibi yüksek bir değere ulaşırken, düzlem dışı termal iletkenlik 0,73 W/mK ile sırasıyla saf PI'nin yaklaşık 3,2 katı ve 2,4 katı olmuştur. Termal iletkenlikteki büyük gelişme, yüksek oranda bağlantılı termal iletken yollar oluşturan BN yassı tanecikleri(düzlemleri tabakaları) düzlem içi hizalanmasına atfedilmiştir. Araştırmacılar çözünmezlik ve erimeme özelliklerine sahip polimerler için toz sinterlemeden esinlenildiğini belirttikleri çalışmanın özellikle özel mühendislik plastikleri için yüksek termal iletkenliğe sahip polimer kompozitlerin üretimi için yeni bir fikir sunacağını savunmuşlardır.

5. DEĞERLENDİRME

Literatür incelendiğinde mekanokimyasal süreçler kullanılarak 2D h-BN takviyeli polimer matrisli kompozitlerin başarıyla hazırlandığı görülmektedir. Bu durum üstün mekanik, termal, fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren h-BN'ın polimer matrislerle olan düşük afinite problemini aşarak nispeten basit, birçok kimyasal adımın atlandığı yöntemler sunar. Mekanokimyasal süreçlerin pratik, etkili şekilde ve tek adımda eşzamanlı h-BN tabakalarının soyulmasını ve yüzey kovalent modifikasyonunu mümkün kılarak mükemmel matris dağılımına, yüksek meknik dayanç ve yüksek termal iletkenlikli kompozitlerin üretilmesine olanak sağladığı vurgulanmıştır.

Mekanokimyasal işlemlerin çevreci, enerji tasarruflu ve sürdürülebilir özellikleri de düşünüldüğünde 2D nanotakviyeli polimer nanokompozitlerin üretiminde öne çıkmaktadır. İki boyulu nanomalzemelerin eşsiz özellikleri

kompozit felsefesinin dayanım-hafiflik ölçęinde kilit malzemesi olan polimerlerle ileri malzemelerin sürdürülebilir proseslerle başarıyla üretilebilmesi teknolojik gelişime önemli katkılar sunacaktır.

KAYNAKÇA

- Baláž, P., Achimovicová, M., Baláž, M., Billik, P., Zara, C. Z., Criado, J. M., Delogu, F., Dutková, E., Gaffet, E., Gotor, F. J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., & Krystyna, W. C. (2013). Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7571–7637. <https://doi.org/10.1039/c3cs35468g>
- Cao, J., Meng, T. L., Zhang, X., Tan, C. K. I., Suwardi, A., & Liu, H. (2022). On functional boron nitride: Electronic structures and thermal properties. In *Materials Today Electronics* (Vol. 2). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2022.100005>
- Chen, G. X., Li, Y., & Shimizu, H. (2007). Ultrahigh-shear processing for the preparation of polymer/carbon nanotube composites. *Carbon*, 45(12), 2334–2340. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.07.017>
- Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L. J., Loh, K. P., & Zhang, H. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4), 263–275. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>
- Cui, X., Ding, P., Zhuang, N., Shi, L., Song, N., & Tang, S. (2015). Thermal Conductive and Mechanical Properties of Polymeric Composites Based on Solution-Exfoliated Boron Nitride and Graphene Nanosheets: A Morphology-Promoted Synergistic Effect. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(34), 19068–19075. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04444>
- Davis, D. A., Hamilton, A., Yang, J., Cremar, L. D., Van Gough, D., Potisek, S. L., Ong, M. T., Braun, P. V., Martínez, T. J., White, S. R., Moore, J. S., & Sottos, N. R. (2009). Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. *Nature*, 459(7243), 68–72. <https://doi.org/10.1038/nature07970>
- Elias, C., Valvin, P., Pelini, T., Summerfield, A., Mellor, C. J., Cheng, T. S., Eaves, L., Foxon, C. T., Beton, P. H., Novikov, S. V., Gil, B., & Cassabois, G. (2019). Direct band-gap crossover in epitaxial monolayer boron nitride. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10610-5>
- Fahami, A., Ebrahimi-Kahrizangi, R., & Nasiri-Tabrizi, B. (2011). Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite/titanium nanocomposite. *Solid State Sciences*, 13(1), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatedsciences.2010.10.026>
- Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., & Nutt, S. (2009). Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of

- composites. *Journal of Materials Chemistry*, 19(38), 7098–7105. <https://doi.org/10.1039/b908220d>
- Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., & Nutt, S. (2010). Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains. *Journal of Materials Chemistry*, 20(10), 1982–1992. <https://doi.org/10.1039/b919078c>
- Friiç, T. (2010). New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 20(36), 7599–7605. <https://doi.org/10.1039/c0jm00872a>
- Friščić, T. (2012). Supramolecular concepts and new techniques in mechanochemistry: Cocrystals, cages, rotaxanes, open metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 41(9), 3493–3510. <https://doi.org/10.1039/c2cs15332g>
- Friščić, T., Mottillo, C., & Titi, H. M. (2020). Mechanochemistry for Synthesis. *Angewandte Chemie*, 132(3), 1030–1041. <https://doi.org/10.1002/ange.201906755>
- George, E., Joy, J., Vijayan P, P., Vahabi, H., George, S. C., & Anas, S. (2024). Effect of filler loading on the frictional, thermal and mechanical properties of ABS/boron nitride (h-BN) nanocomposites. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 40. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101372>
- Gomollón-Bel, F. (2019). Ten Chemical Innovations That Will Change Our World: IUPAC identifies emerging technologies in Chemistry with potential to make our planet more sustainable. *Chemistry International*, 41(2), 12–17. <https://doi.org/doi.org/10.1515/ci-2019-0203>
- Guerra, V., Wan, C., & McNally, T. (2019). Thermal conductivity of 2D nanostructured boron nitride (BN) and its composites with polymers. In *Progress in Materials Science* (Vol. 100, pp. 170–186). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.10.002>
- Guo, D., Zhang, Z., Hou, X., Hu, Y., & Liao, Z. (2022). Facile and scalable preparation of polyvinyl alcohol/hexagonal boron nitride composites via water-assisted mechanochemical and thermal processing. *Journal of Polymer Research*, 29(12). <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03349-z>
- Han, G., Zhao, X., Feng, Y., Ma, J., Zhou, K., Shi, Y., Liu, C., & Xie, X. (2021). Highly flame-retardant epoxy-based thermal conductive composites with functionalized boron nitride nanosheets exfoliated by one-step ball milling. *Chemical Engineering Journal*, 407(July 2020), 127099. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127099>
- Hu, K., Kulkarni, D. D., Choi, I., & Tsukruk, V. V. (2014). Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in*

- Polymer Science*, 39(11), 1934–1972.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.03.001>
- James, S. L., Adams, C. J., Bolm, C., Braga, D., Collier, P., Frišćic, T., Grepioni, F., Harris, K. D. M., Hyett, G., Jones, W., Krebs, A., Mack, J., Maini, L., Orpen, A. G., Parkin, I. P., Shearouse, W. C., Steed, J. W., & Waddell, D. C. (2012). Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews*, 41(1), 413–447.
<https://doi.org/10.1039/c1cs15171a>
- Jiang, S., Gui, Z., Bao, C., Dai, K., Wang, X., Zhou, K., Shi, Y., Lo, S., & Hu, Y. (2013). Preparation of functionalized graphene by simultaneous reduction and surface modification and its polymethyl methacrylate composites through latex technology and melt blending. *Chemical Engineering Journal*, 226, 326–335.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.068>
- Kamyshny, A., & Magdassi, S. (2019). Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics. *Chemical Society Reviews*, 48(6), 1712–1740. <https://doi.org/10.1039/c8cs00738a>
- Khan, A. H., Ghosh, S., Pradhan, B., Dalui, A., Shrestha, L. K., Acharya, S., & Ariga, K. (2017). Two-dimensional (2D) nanomaterials towards electrochemical nanoarchitectonics in energy-related applications. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 90(6), 627–648.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20170043>
- kompozitler_18 @ bilsenbesergil.blogspot.com.* (n.d.).
https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/kompozitler_18.html
- Lee, D., Lee, B., Park, K. H., Ryu, H. J., Jeon, S., & Hong, S. H. (2015). Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling. *Nano Letters*, 15(2), 1238–1244. <https://doi.org/10.1021/nl504397h>
- Lee, D., Song, S. H., Hwang, J., Jin, S. H., Park, K. H., Kim, B. H., Hong, S. H., & Jeon, S. (2013a). Enhanced mechanical properties of epoxy nanocomposites by mixing noncovalently functionalized boron nitride nanoflakes. *Small*, 9(15), 2602–2610.
<https://doi.org/10.1002/smll.201203214>
- Lee, D., Song, S. H., Hwang, J., Jin, S. H., Park, K. H., Kim, B. H., Hong, S. H., & Jeon, S. (2013b). Enhanced mechanical properties of epoxy nanocomposites by mixing noncovalently functionalized boron nitride nanoflakes. *Small*, 9(15), 2602–2610.
<https://doi.org/10.1002/smll.201203214>
- Lei, W., Mochalin, V. N., Liu, D., Qin, S., Gogotsi, Y., & Chen, Y. (2015). Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization. *Nature Communications*, 6, 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms9849>

- Liu, H., Yan, M., Jing, W., Zeng, G., XIE, G., Pu, X., Fu, Y., Peng, X., Wang, H., Lai, C., Huang, D., & Tang, L. (2024). Hexagonal boron nitride for extreme environment application. In *Diamond and Related Materials* (Vol. 148). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111410>
- Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486–501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>
- Murali, A., Lokhande, G., Deo, K. A., Brokesh, A., & Gaharwar, A. K. (2021). Emerging 2D nanomaterials for biomedical applications. *Materials Today*, 50(November), 276–302. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.04.020>
- Ou, X., Chen, S., Lu, X., & Lu, Q. (2021). Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry. *Composites Communications*, 23. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100549>
- Pakdel, A., Bando, Y., & Golberg, D. (2014). Nano boron nitride flatland. *Chemical Society Reviews*, 43(3), 934–959. <https://doi.org/10.1039/c3cs60260e>
- Pakdel, A., Zhi, C., Bando, Y., & Golberg, D. (2012). *Low-dimensional boron nitride nanomaterials* (Vol. 15).
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 33(12), 1119–1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
- Peng, C., Chen, Z., & Tiwari, M. K. (2018). All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance. *Nature Materials*, 17(4), 355–360. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0044-2>
- Sainsbury, T., Satti, A., May, P., Wang, Z., McGovern, I., Gun'ko, Y. K., & Coleman, J. (2012). Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45), 18758–18771. <https://doi.org/10.1021/ja3080665>
- Sato, K., Horibe, H., Shirai, T., Hotta, Y., Nakano, H., Nagai, H., Mitsuishi, K., & Watari, K. (2010). Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces. *Journal of Materials Chemistry*, 20(14), 2749–2752. <https://doi.org/10.1039/b924997d>
- Senna, M. (2023). The Optimization of Mechanochemical Processes toward Functional Nanocomposite Materials. *Powders*, 2(3), 659–677. <https://doi.org/10.3390/powders2030041>
- Shen, B., Zhai, W., Chen, C., Lu, D., Wang, J., & Zheng, W. (2011). Melt blending in situ enhances the interaction between polystyrene and

- graphene through π - π Stacking. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(8), 3103–3109. <https://doi.org/10.1021/am200612z>
- Shi, Y. X., Xu, K., Clegg, J. K., Ganguly, R., Hirao, H., Friščić, T., & García, F. (2016). The First Synthesis of the Sterically Encumbered Adamantoid Phosphazane P4(NtBu)6: Enabled by Mechanochemistry. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(41), 12736–12740. <https://doi.org/10.1002/anie.201605936>
- Sopicka-Lizer, M. (2010). High-energy ball milling: Mechanochemical processing of nanopowders. In *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. <https://doi.org/10.1533/9781845699444>
- Tang, B., Cao, M., Yang, Y., Guan, J., Yao, Y., Yi, J., Dong, J., Wang, T., & Wang, L. (2023). Synthesis of KH550-Modified Hexagonal Boron Nitride Nanofillers for Improving Thermal Conductivity of Epoxy Nanocomposites. *Polymers*, 15(6). <https://doi.org/10.3390/polym15061415>
- Tay, R. Y., Li, H., Wang, H., Lin, J., Ng, Z. K., Shivakumar, R., Bolker, A., Shakerzadeh, M., Tsang, S. H., & Teo, E. H. T. (2023). Advanced nano boron nitride architectures: Synthesis, properties and emerging applications. In *Nano Today* (Vol. 53). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.102011>
- Tsai, M. H., Tseng, I. H., Chiang, J. C., & Li, J. J. (2014). Flexible polyimide films hybrid with functionalized boron nitride and graphene oxide simultaneously to improve thermal conduction and dimensional stability. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(11), 8639–8645. <https://doi.org/10.1021/am501323m>
- Wang, H., Ding, D., Liu, Q., Chen, Y., & Zhang, Q. (2019). Highly anisotropic thermally conductive polyimide composites via the alignment of boron nitride platelets. *Composites Part B: Engineering*, 158, 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.104>
- Wang, W., Chai, M., Bin Zulkifli, M. Y., Xu, K., Chen, Y., Wang, L., Chen, V., & Hou, J. (2022). Metal-organic framework composites from a mechanochemical process. *Molecular Systems Design and Engineering*, 8(5), 560–579. <https://doi.org/10.1039/d2me00211f>
- Wang, X., Xing, W., Feng, X., Song, L., & Hu, Y. (2017). MoS₂/Polymer Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications. *Polymer Reviews*, 57(3), 440–466. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1309662>
- Wang, Y., Wang, H., Jiang, Y., Zhang, C., Shao, J., & Xu, D. (2017). Fast, solvent-free and highly enantioselective fluorination of β -keto esters catalyzed by chiral copper complexes in a ball mill. *Green Chemistry*, 19(7), 1674–1677. <https://doi.org/10.1039/c6gc03306g>

- Watanabe, K., Taniguchi, T., & Kanda, H. (2004). Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, 3(6), 404–409. <https://doi.org/10.1038/nmat1134>
- Weng, Q., Wang, X., Wang, X., Bando, Y., & Golberg, D. (2016). Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(14), 3989–4012. <https://doi.org/10.1039/c5cs00869g>
- Wu, H., & Li, Q. (2012). Application of mechanochemical synthesis of advanced materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(2), 130–137. <https://doi.org/10.1007/s40145-012-0012-2>
- Wu, W., Tang, Z., Zhao, H., Li, X., & Li, R. K. Y. (2023). Construction of surface-functionalized hexagonal boron nitride flakes for unsaturated polyesters resin composites with improved tribological properties under seawater condition. *Composites Communications*, 43. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101738>
- Xu, C., De, S., Balu, A. M., Ojeda, M., & Luque, R. (2015). Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chemical Communications*, 10715–10722. <https://doi.org/doi.org/10.1039/C4CC09876E>
- You, J., Choi, H. H., Lee, Y. M., Cho, J., Park, M., Lee, S. S., & Park, J. H. (2019a). Plasma-assisted mechanochemistry to produce polyamide/boron nitride nanocomposites with high thermal conductivities and mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, 164(November 2018), 710–719. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.100>
- You, J., Choi, H. H., Lee, Y. M., Cho, J., Park, M., Lee, S. S., & Park, J. H. (2019b). Plasma-assisted mechanochemistry to produce polyamide/boron nitride nanocomposites with high thermal conductivities and mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, 164(November 2018), 710–719. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.100>
- You, J., Kim, J. H., Seo, K. H., Huh, W., Park, J. H., & Lee, S. S. (2018). Implication of controlled embedment of graphite nanoplatelets assisted by mechanochemical treatment for electro-conductive polyketone composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.001>
- Yu, B., Xing, W., Guo, W., Qiu, S., Wang, X., Lo, S., & Hu, Y. (2016). Thermal exfoliation of hexagonal boron nitride for effective enhancements on thermal stability, flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin nanocomposites: Via sol-gel process. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(19), 7330–7340. <https://doi.org/10.1039/c6ta01565d>

- Zeng, X., Ye, L., Yu, S., Li, H., Sun, R., Xu, J., & Wong, C. P. (2015). Artificial nacre-like papers based on noncovalent functionalized boron nitride nanosheets with excellent mechanical and thermally conductive properties. *Nanoscale*, 7(15), 6774–6781. <https://doi.org/10.1039/c5nr00228a>
- Zhang, W., Zhang, X., Liang, M., & Lu, C. (2008). Mechanochemical preparation of surface-acetylated cellulose powder to enhance mechanical properties of cellulose-filler-reinforced NR vulcanizates. *Composites Science and Technology*, 68(12), 2479–2484. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.05.005>
- Zhang, Z., Du, J., Li, J., Huang, X., Kang, T., Zhang, C., Wang, S., Ajao, O. O., Wang, W. J., & Liu, P. (2021). Polymer nanocomposites with aligned two-dimensional materials. *Progress in Polymer Science*, 114. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101360>

BÖLÜM 7

GRAFENİN POLİMER ELEKTORLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİNDE KULLANIMI

Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammet CAN¹
Dr. Öğr. Üyesi Sercan BASİT²

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-6738-6820, enes.can@ahievran.edu.tr

²Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-2368-6362, sercan.basit@ahievran.edu.tr

1.GİRİŞ

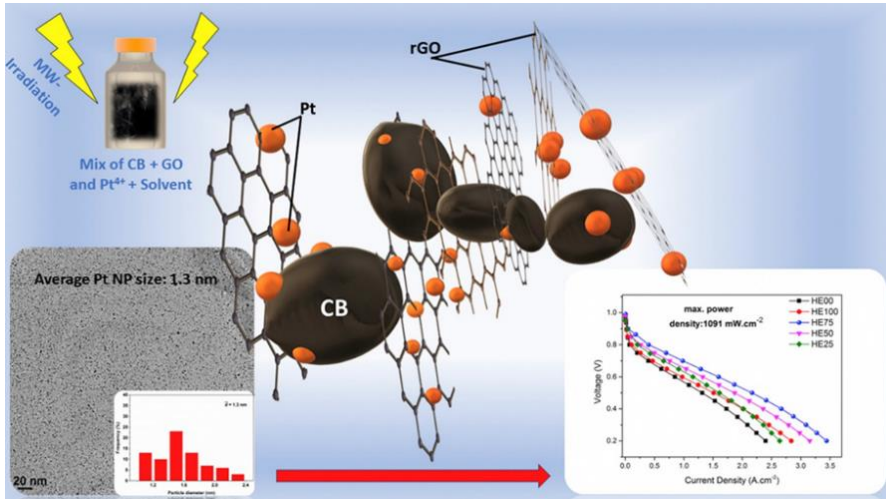
Fosil yakıtların yakın zamanda tükenmesinin ön görülmesi, küresel ısınma, enerji güvenliği ve iklim değişikliği gibi sorunlar hükümetleri alternatif enerji kaynağı arayışına yöneltti (Abbasi & Abbasi, 2012; Yüksel, 2008). Yenilenebilir enerji kaynağı olan polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri (PEMYP) yüksek enerji yoğunluğu, hızlı başlama ve durma, basit yapısı ve sıfır karbon salınımı gibi özelliklerinde dolayı alternatif umut verici bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır (David et al., n.d.). PEMYP katot tarafında gerçekleşen oksijen indirgeme reaksiyonu ve anot tarafında gerçekleşen hidrojen oksidasyon reaksiyonu olmak üzere iki elektrokimyasal yarım reaksiyonlardan oluşmaktadır. Bu iki reaksiyon yardımıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektedir. PEMYP’de oksijen ve hidrojenin reaksiyonun meydana geldiği membran elektrot grubu (MEG) yakıt pilinin kalbi ve en önemli parçası olarak görev yapmaktadır (Atkinson & Marquis, 2010). MEG iki gaz difüzyon tabakası arasında sandviç edilir. Gaz difüzyon tabakaları gaz giriş-çıkışı, tepkime sonucu oluşan suyun, kullanılmayan gazların, üretilen elektriğin ve ısının taşınımı ve iletimi görevlerini sağlar (Can et al., 2022). Düşük sıcaklıkta çalışan PEMYP’de polimer elektrolit olarak sülfonlanmış perfluoro asit grubuna sahip polimer kullanılmaktadır. Günümüzde düşük sıcaklıklı yakıt pillerinde en çok tercih edilen polimer Nafion’dur. Polimer elektrolit membran protonun anot tarafında katot tarafına iletimini sağladığı için iyon iletimi özelliğinin yüksek olması beklenir. PEMYP’nin en önemli parçalarından biri olan diğer bir komponenti elektro katalist tabakasıdır. Elektro katalist tabakası özellikle katot tarafında gerçekleşen reaksiyon kinetiği noktasında yavaş olan oksijen indirgeme reaksiyonu için son derece önemlidir. Genel olarak PEMYP elektro katalist tabakasında kullanılan katalizör platinum (Pt)’dur. Pd, Fe, Co, Ru, ve Sn gibi daha ucuz metallerde katalizör olarak kullanılması denenmiş olsa da aktivitesi ve kararlılığından dolayı Pt en çok tercih edilen katalizördür. Bunun dışında azot gibi metalik olmayan elementlerde denenmiştir (Chen et al., 2010; Mufundirwa et al., 2020; Ohma et al., 2011; Viva et al., 2017). PEMYP’de metalik katalizörler genellikle bir destek materyaliyle beraber kullanılır. Bu destek materyalinin kullanılan katalizör ile uyumluluk göstermesinin yanında yüksek stabilite,

iletkenlik ve korozyona karşıda dirençli olması beklenmektedir. Destek malzemeleri katalizör tabakasında önemli bir yere sahiptir. Çünkü bu destek malzemesi katalizörün aktif yüzey alanını arttırarak elektronların katalizör tabakasına erişimini kolaylaştırmanın yanında, kütle transferlerini kolaylaştırarak akım toplayıcılarına elektron transferinde yardımcı olur. Destek malzemesini bu gibi özellikler beklediği için kullanılan malzemesinin yapısal ve morfolojik özellikleri katalistin verimli çalışması için son derece önemlidir. Özellikle katalizörün hazırlanmasında kullanılacak yöntemin partikül büyüklüğünün kontrol edilmesi ve katalizör nanopartiküllerinin homojen bir şekilde destek malzemesi üzerinde dağılımın sağlanmasında kritik etkiye sahiptir. Bundan dolayı literatürde şimdiye kadar katalizör tabakasının hazırlanması ile ilgili birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları impregnasyon-indirgeme, mikrodalga ışınlama ve elektro-eğirme gibi yöntemlerdir. Kullanılan katalizör desteklerinin düşük maliyetli ve CO zehirlenmesi gibi problemlere karşı etkili olması beklenmektedir (Mu et al., 2016a; Park et al., 2015). Karbon ile desteklenen Pt nanopartikülleri PEMYP’de yoğun olarak kullanılmaktadır. Karbon sahip olduğu yüksek yüzey alanı, iyi mekaniksel ve termal stabilite gibi özellikleriyle kullanılan katalizörün performansını arttırmaktadır. Fakat standart karbon materyaller oksidasyona uğraması ve Pt nanopartiküllerinin aglomere olmasından dolayı elektrokimyasal aktiviteyi azaltması gibi bazı limitasyonları vardır. Bundan dolayı iyi elektriksel iletkenliğe ve yüksek yüzey alanına sahip olan diğer karbon malzemeler de kullanılmıştır. Karbon nanotüp, karbon nanofiber ve grafit nanofiber bunlardan bir kaçıdır. Karbon nanofiber ve karbon nanotüpler yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen Pt’ye karşı olan afiniteleri iyi olmadığından dolayı katalizör tabakasının stabilitesini ve bundan dolayı kullanılan PEMYP’nin dayanımını azalttığı görülmüştür (Mu et al., 2016a; Park et al., 2015; Yazar Kaplan et al., 2018a).

Bunun yanında son yıllarda büyük ölçüde dikkat çeken diğer bir karbon materyal grafendir. Bu bölümde grafenin PEMYP’nin elektro katalizöründe kullanımı ile ilgili bilgiler verilip, grafenin PEMYP’nin mikro gözenekli tabakasında kullanımına kısaca değinilecektir.

2.KATALİZÖR TABAKASININ DESTEK MATERYALİ OLARAK GRAFEN

Sp^2 bağlarına sahip olan grafen tek atom kalınlığında 2D yapıya sahiptir. Yüksek yüzey alanı, termal stabilite, yüksek iletkenlik ve mukavemet ve korozyona karşı dirençlilik gibi özelliklerinden dolayı birçok enerji aletinde kullanım potansiyeli vardır. Özellikle PEMYP’de sahip olduğu nano yapıdan dolayı grafen, kullanılan katalizör miktarının azalmasına da sebep olmuştur. Fakat Van der Waal kuvvetinden dolayı grafen katmanları istiflenme eğilimi göstermektedir. Bu da reaksiyon gazlarının difüzyonunun zorlaşmasına ve katalitik olarak aktif yüzey alanının azalmasına sebep olmaktadır. İstenilmeyen bu olayın gerçekleşmesini önlemek için katalizör tabakasının hazırlanmasında farklı yöntemlere başvurulmuştur. Bunlardan birisi karbon siyahı ve grafit oksitten farklı ölçülerde karıştırılarak elde edilen hibrit dizayndır (Şekil 1) (Yarar Kaplan et al., 2018b).

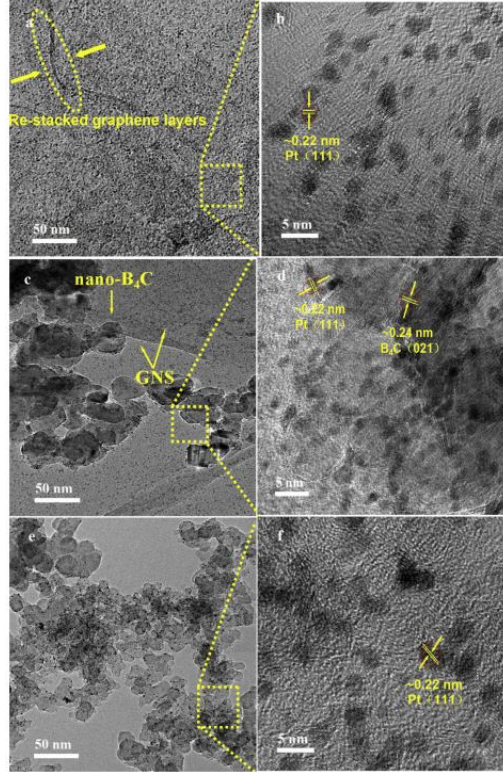


Şekil 1: Grafen oksit ve karbon siyahıyla yapılan hibrit katalizör desteğinin şematik gösterimini nin (Yarar Kaplan et al., 2018).

Bu yöntemde Pt nanopartiküller karbon desteklerine (karbon siyahı, grafen oksit ve grafen oksit- karbon siyahı) mikrodalgalar yardımıyla indirgeme metodu ile yerleştirilmiştir. Pt nanopartikül kaynağı olarak H_2PtCl_6 kullanılmıştır. Bu yöntemle üretilen elektro katalist tabakasının yakıt pilinde performansı test edilmiştir. PEMYP test sonuçlarına göre %75 oranında grafen

oksit ihtiva eden grafen oksit-karbon siyahı hibrid dizaynı 1090 mW cm^{-2} seviyelerinde güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Yapılan analizler bu sonucun grafen oksit katmanlarının hibrid dizayn ile birbiri üzerine istiflenmesinin engellenmesiyle elektrokimyasal olarak daha fazla aktif alan oluşturmasından kaynaklandığını ortaya çıkarmıştır (Yarar Kaplan et al., 2018a).

Hibrit tasarım yönteminde karbon grafen ve türevleri karbon siyahının dışında bor karbür (B_4C) gibi seramiklerde kullanılmıştır (Mu et al., 2016b). Bu yöntemde nano B_4C seramik modifiye edilmiş çekiç yöntemi ile üretilen grafen oksit Pt kaynağı olan H_2PtCl_6 yardımı ile dekore edilmiştir. PtGO üretildikten sonra 50 nm partikül büyüklüğüne sahip nano B_4C ile homojen bir şekilde karıştırılarak hibrit tasarım elde edilmiştir (Şekil 2).

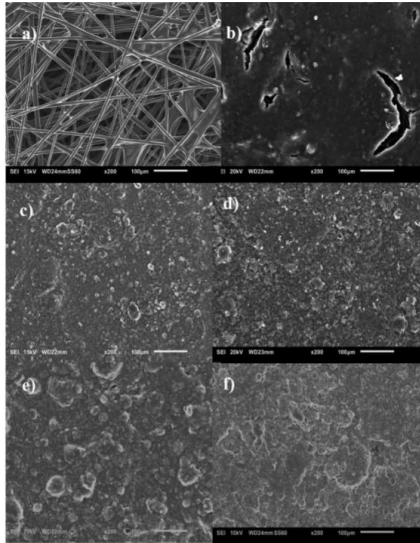


Şekil 2: Pt/GO (a), Pt-GO/ B_4C (c) and Pt/C € katalizörleri ve bunlara karşılık gelen yüksek çözünürlükteki TEM resimleri Pt/GO (b), Pt-GO/ B_4C (d) and Pt/C (f) (Mu et al., 2016b).

Bu tasarım ile üretilen katalizör tabakasının PEMYP güç yoğunluğunun 345 mW cm^{-2} olan standart katalizör tabakasına kıyasla 771 mW cm^{-2} seviyelerine yükseldiği gözlemlenmiştir.

3. MİKRO GÖZENKELİ TABAKA MATERYALİ OLARAK GRAFEN

Kullanım alanları olarak grafen, katalizör tabakasının dışında PEMYP'nin mikro gözenekli katmanında da kullanılmaktadır (Lee et al., 2024). Grafenin Vulcan karbon siyahı ile belirli oranlarda karıştırılarak mikro gözenekli katman olarak gaz difüzyon tabakasının üzerine kaplanmıştır (Şekil 3). PEMYP performansı farklı nem oranlarında test edilmiştir. Bu çalışmada mikro gözenekli katmana %30 oranında eklenen grafenin %25 gibi düşük nem oranlarında PEMYP'nin performansını arttırdığı görülmüştür. Fakat, yüksek nem oranlarındaki testlerde grafen oranının %50 ve üzeri olmasının performansı için daha iyi olduğu ölçülmüştür. Bunun sebebi ise yüksek akım yoğunluklarında fazla suyun üretildiği durumlarda su iletimini efektif bir şekilde sağlamak için yüksek oradan büyük porlar ihtiyaç duyulmasıdır.



Şekil 3: Mikro gözenekli katman kaplamalı ve kaplamasız GDL'lerin SEM mikrografları (sol üstten sağ alta doğru: Toray H-060, G0, G30, G50, G70 ve G100). “G” harfinden sonraki sayı, mikro gözenek içindeki grafen ağırlık fraksiyonunu temsil eder (Lee et al., 2024).

4. DEĞERLENDİRME

PEMYP sağladığı avantajlar ile yeni nesil güç kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte bu teknolojinin toplumda yaygınlaşmasını arttırmak için katalizör tabakasının dayanımının, performansının ve PEMYP’de su yönetiminin iyileştirilmesi gerekmektedir. Burada grafen önemli bir rol alabilme potansiyeline sahiptir. Özellikle kimyasal dayanımıyla korozyona karşı koyabilmesi ve yüksek yüzey alanına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı katalizör tabakasının verimini önemli ölçüde arttırmıştır. Bunun yanında karbon ve seramik malzemeler ile yapılan hibrit tasarım ile grafen tabakalarının istiflenmesi engellenerek PEMYP performansı önemli ölçüde arttırılmıştır. Grafen sadece katalizör tabakasında değil ayrıca PEMYP’nin mikro gözenekli yapısına da sağladığı büyük porlar yardımıyla yüksek akım yoğunluğunda üretilen suyun sistemden uzaklaşmasında da etkili olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Abbasi, T., & Abbasi, S. A. (2012). Is the use of renewable energy sources an answer to the problems of global warming and pollution? *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(2), 99–154. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.498754>
- Atkinson, A., & Marquis, A. J. (2010). Handbook of Fuel Cells. In *Handbook of Fuel Cells*. <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f500032>
- Can, E. M., Mufundirwa, A., Wang, P., Iwasaki, S., Kitahara, T., Nakajima, H., Nishihara, M., Sasaki, K., & Lyth, S. M. (2022). Superhydrophobic fluorinated carbon powders for improved water management in hydrogen fuel cells. *Journal of Power Sources*, 548(August), 232098. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232098>
- Chen, D., Tang, L., & Li, J. (2010). Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3157–3180. <https://doi.org/10.1039/b923596e>
- David, M., Lyth, S. M., Lindner, R., & Harrington, G. F. (n.d.). *Future-Proofing Fuel Cells Critical Raw Material Governance in Sustainable Energy*.
- Lee, F. C., Ismail, M. S., Zhang, K., Ingham, D. B., Aldakheel, F., Hughes, K. J., Ma, L., El-Kharouf, A., & Pourkashanian, M. (2024). Optimisation and characterisation of graphene-based microporous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 1311–1325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.003>
- Mu, S., Chen, X., Sun, R., Liu, X., Wu, H., He, D., & Cheng, K. (2016a). Nano-size boron carbide intercalated graphene as high performance catalyst supports and electrodes for PEM fuel cells. *Carbon*, 103, 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.044>
- Mu, S., Chen, X., Sun, R., Liu, X., Wu, H., He, D., & Cheng, K. (2016b). Nano-size boron carbide intercalated graphene as high performance catalyst supports and electrodes for PEM fuel cells. *Carbon*, 103, 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.044>
- Mufundirwa, A., Harrington, G. F., Ismail, M. S., Šmid, B., Cuning, B. V., Shundo, Y., Pourkashanian, M., Sasaki, K., Hayashi, A., & Lyth, S. M. (2020). Gram-scale synthesis of alkoxide-derived nitrogen-doped carbon foam as a support for Fe-N-C electrocatalysts. *Nanotechnology*, 31(22). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab76ed>
- Ohma, A., Shinohara, K., Iiyama, A., Yoshida, T., & Daimaru, A. (2011). *Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG*. 41(1), 775–784. <https://doi.org/10.1149/1.3635611>

- Park, J. C., Park, S. H., Chung, M. W., Choi, C. H., Kho, B. K., & Woo, S. I. (2015). Optimization of catalyst layer composition for PEMFC using graphene-based oxygen reduction reaction catalysts. *Journal of Power Sources*, 286, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.137>
- Pavko, L., Gatalo, M., Finšgar, M., Ruiz-Zepeda, F., Ehelebe, K., Kaiser, P., Geuß, M., Dukić, T., Surca, A. K., Šala, M., Bele, M., Cherevko, S., Genorio, B., Hodnik, N., & Gabersček, M. (2022). Graphene-Derived Carbon Support Boosts Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Stability. *ACS Catalysis*, 12(15), 9540–9548. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01753>
- Pushkareva, I. V., Pushkarev, A. S., Kalinichenko, V. N., Chumakov, R. G., Soloviev, M. A., Liang, Y., Millet, P., & Grigoriev, S. A. (2021). Reduced graphene oxide-supported pt-based catalysts for pem fuel cells with enhanced activity and stability. *Catalysts*, 11(2), 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal11020256>
- Viva, F. A., Olah, G. A., & Prakash, G. K. S. (2017). Characterization of Pt supported on commercial fluorinated carbon as cathode catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(22), 15054–15063. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.255>
- Yarar Kaplan, B., Haghmoradi, N., Biçer, E., Merino, C., & Alkan Gürsel, S. (2018a). High performance electrocatalysts supported on graphene based hybrids for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(52), 23221–23230. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.222>
- Yarar Kaplan, B., Haghmoradi, N., Biçer, E., Merino, C., & Alkan Gürsel, S. (2018b). High performance electrocatalysts supported on graphene based hybrids for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(52), 23221–23230. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.222>
- Yüksel, I. (2008). Global warming and renewable energy sources for sustainable development in Turkey. *Renewable Energy*, 33(4), 802–812. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.05.040>

BÖLÜM 8

SmPdBi YARI HEUSLER BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, MEKANİK VE ÖRGÜ DİNAMİĞİ ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Abdullah CANDAN¹

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, 0000-0003-4807-3017

1. GİRİŞ

Heusler bileşikleri, çok çeşitli fiziksel özellikleri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle araştırmacıların dikkatini çeken büyüleyici bir malzeme grubudur (Özduran et al., 2021). Heusler bileşikleri stokiometrilere göre iki ana tipte sınıflandırılabilir: ABC bileşimli yarı Heusler ve A_2BC bileşimli tam Heusler. A ve B atomları d -bloğu elementleri yani geçiş metalleri olarak sınıflandırılırken, C elementi periyodik tablonun p -bloğuna aittir (Arıkan et al., 2024; Örnek et al., 2021). Yarı Heusler bileşikleri; topolojik yalıtkanlar, optoelektronik yarı iletkenler, piezoelektrik yarı iletkenler ve termoelektrik yarı iletkenler gibi birçok olası kullanıma sahip geniş bir malzeme grubudur (Mokhtari et al., 2020; Özduran et al., 2020; Shrivastava & Sanyal, 2019; Tobała et al., 2003; Yan & de Visser, 2014). F-43m uzay grubuna sahiptirler ve kristal yapıları $C1_b$ olarak adlandırılırlar (Erkisi & Candan, 2023). Son yıllarda, ayarlanabilir bant aralığı, termoelektrik, süper iletkenlik, yarı metaliklik, manyetizma, yarı iletken doğası ve diğer özellikleri nedeniyle araştırmacılar tarafından bu malzemelere olan ilgi artmış ve bu da onları spintronik, termoelektrik, optoelektronik, kuantum hesaplama ve diğer uygulamalarda yararlı kılmaktadır (Albayrak, 2024; Behbahani et al., 2016; Bencherif et al., 2016; Surucu et al., 2019).

Son yıllarda, sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacın artması nedeniyle enerji dönüştürmeye yönelik çeşitli teknikler kapsamlı bu tür malzemeler araştırmalarının odak noktası haline gelmiştir. Özellikle Stronsiyum (Jabar et al., 2025; Sepet & Çanlı, 2020), Teknesyum (Özdemir et al., 2015; Sefir et al., 2021), Titanyum (Iyozor & Babalola, 2022; Sepet et al., 2014) ve Uranyum (Grykałowska et al., 2006; Özdemir et al., 2012) gibi ağır metallerin oluşturduğu bileşiklerden yenilebilir enerji kaynağı elde etmek mümkündür.

Yarı-Heusler bileşiklerinden en heyecan verici araştırma alanlarından biri Bizmut (Bi)-bazlı olanlardır. Bu bileşikler, topolojik yalıtkan özellikleri, piezoelektrik özellikler, yüksek performanslı termoelektrik özellikler ve şeffaf iletkenlerdeki uygulamalar dahil olmak üzere büyüleyici elektronik ve termoelektrik özelliklere sahiptir (Albayrak & Şeşen, 2024; Candan & Kushwaha, 2021; Surucu et al., 2020). Sonuç olarak araştırmacılar, uygulama potansiyelini artırmak ve bilimsel çalışmalarda kullanılacak yeni fizikler

özellikler keşfetmek için bu ilgi çekici konu ile ilgili birçok deneysel ve teorik inceleme yapmışlardır. Gofryk ve arkadaşları (Gofryk et al., 2011) tarafından yapılan deneysel çalışmada RPdBi ($R = \text{Er, Ho, Gd, Dy, Y, Nd}$) bileşiklerinin 1,5-300 K sıcaklık aralığında x-ışını kırınımı, manyetik duyarlılık, elektriksel direnç, manyeto-direnç, termoelektrik güç ve Hall etkisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Başka bir çalışmada üçlü RPdBi ($R = \text{La, Nd, Gd, Dy, Er ve Lu}$) alaşımlarının ısı kapasiteleri, manyetik özellikleri ve dirençleri üzerine deneysel prosedürler uygulanmış ve RPdBi serisinin en küçük kareler yöntemi ile örgü parametreleri hesaplanarak teorik yoğunluklar rapor edilmiştir (Riedemann, 1996). Bir diğer deneysel incelemede; SmPdBi bileşiğinin de içinde bulunduğu toplam otuz sekiz tane üçlü antimon (Sb) ve bizmut (Bi) bileşiği yüksek sıcaklıklarda elementel bileşenlerin reaksiyona sokulmasıyla hazırlandı ve dört bileşiğin kristal yapıları tek kristal X-ışını verilerinden elde edildi (Haase et al., 2002). 2022 yılında Dhori ve arkadaşları (Dhori et al., 2022) tarafından yapılan teorik bir çalışmada AgSrBi yarı Heusler bileşiğinin basınç kaynaklı topolojik faz geçişlerinin kapsamlı incelemesi yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ilk prensip hesaplamaları kullanılarak gerçekleştirildi. Onlar AgSrBi'nin dinamik ve yapısal kararlılığa sahip olduğunu vurguladılar. Bir diğer çalışmada LuPdBi ve LuPdSb yarı-Heusler bileşiklerinin temel fiziksel özellikleri açıklamak için yapısal, elastik, mekanik, elektronik, termal ve optik davranışlarının karşılaştırmalı bir analizi verilmiştir (Majumder et al., 2020). Son zamanlarda ise Tarekuzzaman ve arkadaşları (Tarekuzzaman et al., 2024) ANiX ($A = \text{Sc, Ti, Y, Zr, Hf; X=Bi, Sn}$) için yapısal, elektronik, mekanik, optik ve termodinamik özellikleri ilk prensipler yöntemi kullanılarak inceledi ve tüm malzemelerin pozitif fonon dağılım eğrisi göstermesinden dolayı dinamik kararlılığı doğruladığını rapor ettiler. Literatürde SmPdBi bileşiği ile ilgili kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmadaki amaç, yarı-Heusler SmPdBi bileşiğinin temel fiziksel özelliklerinden yapısal, elastik ve örgü dinamiksel özelliklerin ayrıntılı bir analizini gerçekleştirmektir.

2. HESAPLAMA DETAYI

Bu çalışmada yapılan hesaplamaların tümünde, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi çerçevesinde Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) paketi kullanıldı (Blöchl, 1994; Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965; Kresse & Furthmüller, 1996; Kresse & Hafner, 1993). Söz konusu bileşimi oluşturan atomların her biri için Perdew, Burke ve Ernzerhof tipi (Perdew et al., 1996) psödo-potansiyeller atandı. Birinci Brillouin Bölgesi hesaplamaları için $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) k-noktası seçildi ve alınan kesme enerjisi değeri 500 eV'dir. Optimizasyon işlemi, atomlar için uygun atom konumlarına ve her bir atoma uygulanan kuvvet 10^{-7} eV/Å'den az olana kadar devam etti. Tekrarlı Kohn-Sham çözümleri için, ardışık tekrarlar arasındaki enerji değişiminin 10^{-8} eV'den az olması durumunda toplam enerjinin yakınsadığı kabul edildi.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

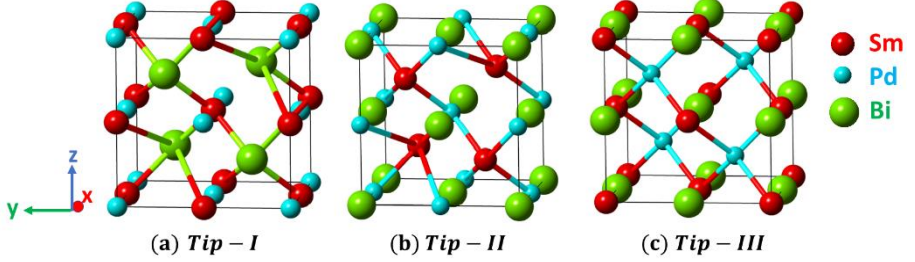
Bileşiğin kararlı kristal yapısının incelenmesi çok önemlidir, çünkü incelenen malzemenin tüm fiziksel özellikleri buna bağlıdır. Bu nedenle, malzemenin temel durum özelliklerini belirlemek için, SmPdBi bileşiğinin geleneksel birim hücresinin farklı atomik düzenlemeleri, SmPdBi-tip I, SmPdBi-tip II ve SmPdBi-tip III fazı dikkate alınarak incelenmiştir. Farklı fazlara karşılık gelen farklı atomik düzenlemeler Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1: Sm, Pd ve Bi atomlarının Tip-I, Tip-II, Tip-III fazındaki atomik yerleşimleri

Faz	4a (0, 0, 0)	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4c (0.25, 0.25, 0.25)
Tip-I	Pd	Sm	Bi
Tip-II	Bi	Pd	Sm
Tip-III	Sm	Bi	Pd

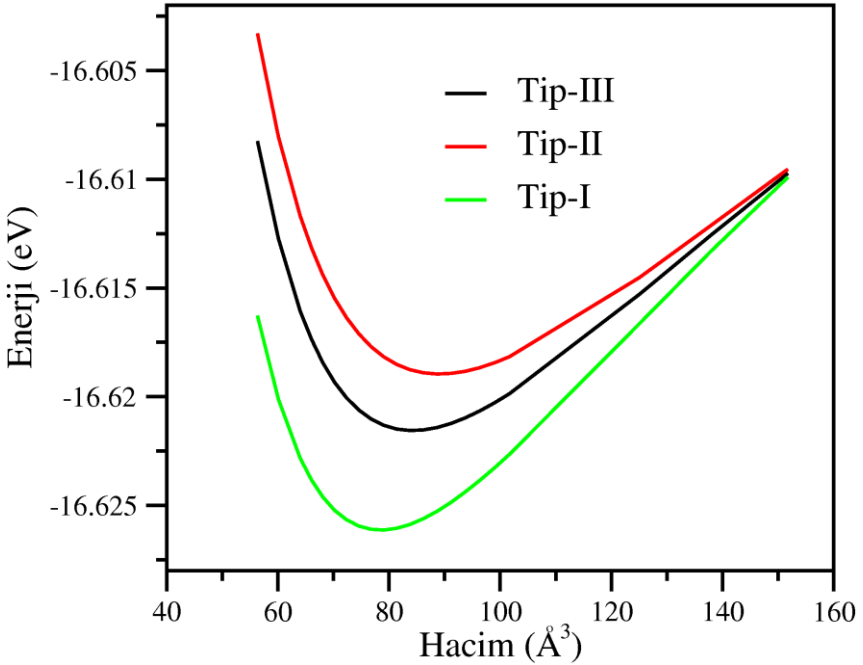
SmPdBi bileşiğinin tip-I fazında atomik konumları 4b (0.5, 0.5, 0.5), 4a (0, 0, 0) ve 4c (0.25, 0.25, 0.25); tip-II fazında atomik konumlar 4c (0.25, 0.25, 0.25), 4b (0.5, 0.5, 0.5) ve 4a (0, 0, 0); tip-III fazında ise 4a (0, 0, 0), 4c (0.25, 0.25, 0.25) ve 4b (0.5, 0.5, 0.5) atomik dizilimlerine sahiptir. Bizmut bazlı yarı-Heusler SmPdBi bileşiğinin tip-I, tip-II ve tip-III fazlarının geleneksel

birim hücreleri için üç boyutlu kristalografik yapıları sırasıyla Şekil 1 (a-c)'de sunulmuştur.



Şekil 1: SmPdBi bileşiğinin (a) Tip-I, (b) Tip-II, (c) Tip-III fazları için kristal yapılar

GGA yaklaşımı kullanılarak, yarı-Heusler SmPdBi bileşiğinin hesaplanan toplam enerjiler, tip-I, tip-II ve tip-III fazları için birim hücre hacminin bir fonksiyonu olarak çizdirilmiştir ve elde edilen veriler Şekil 2’de sunulmuştur.



Şekil 2: SmPdBi bileşiğinin farklı fazları için enerjilerin hacim ile değişimi

Şekil 2’den bu bileşiğin tip-III fazı, diğer fazlara kıyasla en düşük toplam enerjiye sahiptir. Hacme karşı çizdirilen toplam enerjiler Birch-Murnaghan (Birch, 1947) hal denklemini uydurularak, SmPdBi bileşiğinin her bir fazı için örgü sabiti (a_0), Bulk modülü (B_0) ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B'_0) gibi yapısal parametreler hesaplandı ve bu değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 2’de listelenmiştir. Bu yapısal parametreler sırasıyla Tip-I fazı için 6.947 Å, 63.2 GPa ve 4.86; Tip-II fazı için 7.078 Å, 53.5 GPa ve 4.62 ve Tip-III fazı için 6.811 Å, 76.8 GPa ve 4.42 olarak hesaplandı. SmPdBi bileşiğinin Tip-III fazı için hesaplanan örgü sabiti değeri literatürdeki farklı iki çalışmada bulunan 6.719 (Haase et al., 2002) ve 6.757 (Riani & Mazzone, 1995) örgü sabiti değerleri ile oldukça uyumludur.

Tablo 2: SmPdBi bileşiğinin farklı fazları için hesaplanan yapısal parametreler

F-43m	Faz	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
SmPdBi	Tip-I	6.947	63.2	4.86
	Tip-II	7.078	53.5	4.62
	Tip-III	6.811	76.8	4.42

3.2. Elastik Özellikler

Günümüzde, kuantum mekaniksel hesaplamalar çeşitli fiziksel özelliklerle ilgili verileri sağlamak için yeterli doğruluk derecesine ulaşmıştır, oysa deneysel yaklaşımla ölçümler mümkün değildir veya zahmetli bir süreçtir. Malzemenin elastik özelliklerinin incelenmesi, stres ve deformasyon etkisi altındaki atomlar arasındaki kuvvetleri belirleme fırsatı sunar ve ayrıca mekanik mühendislik uygulamalarında önemli bir katkı sağlar. Ayrıca, bu elastik özellikler malzemenin makroskopik tepkisinden sorumludur. Deneysel testlerin pratik olmadığı ayrık koşullar altında malzemelerin tepkisini değerlendirmek için enerji gerinim hesaplamaları kullanılabilir. Bu nedenle, SmPdBi bileşiğinin en kararlı olan Tip-III fazı için elastik ve mekanik özellikler, daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi toplam enerji gerinimi yöntemi kullanılarak ilk kez rapor edilmiştir (Gupta et al., 2021; Majumder et al., 2020). SmPdBi bileşiği yüzey merkezli kübik sistem olduğundan; C_{11} , C_{12} ve C_{44} gibi sadece üç bağımsız elastik sabite sahiptir (Candan et al., 2018). Bu sabitlerin hesaplanmasında optimize edilmiş örgü sabiti değeri ile birlikte zorlanma teorisi kullanılmıştır. Bu elastik sabitlerden C_{11} temel gerilmelere

karşı rijitliğin varlığını, C_{12} enine genleşmeyi ve C_{44} ise kayma deformasyonuna karşı direnci temsil etmektedir. SmPdBi bileşiği için elastik sabitlerin hesaplanan değerleri Tablo 3’de sunulmuştur.

Tablo 3: SmPdBi bileşiğinin hesaplanan elastik sabitlerinin (C_{ij}) değerleri

F-43m	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
SmPdBi	121.54	48.11	37.19

SmPdBi bileşiğinin mekanik kararlılığını araştırmak için Born-Huang (Born & Huang, 1996) kararlılık kriteri uygulanmış ve bu kriterler aşağıdaki gibidir:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; \quad C_{11} > 0; \quad C_{44} > 0; \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (1)$$

Hesaplanan elastik sabit değerlerinin, yukarıda verilen mekanik stabilite denklemlerini tamamen karşıladığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle incelenen SmPdBi bileşiği mekanik olarak stabildir.

3.3. Örgü Dinamiği Özellikleri

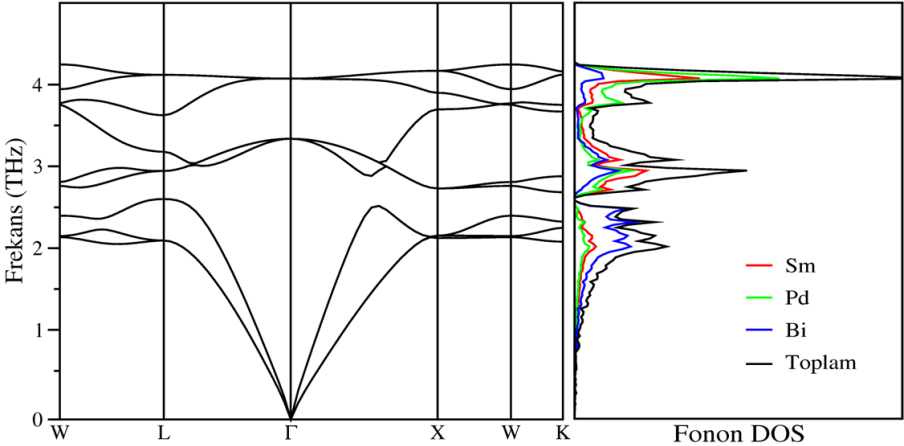
SmPdBi bileşiğinin bölge merkezi fonon modları, kızılötesi soğurma ve Raman saçılmasında önemli bir rol oynadıkları için analiz edilmiştir. Bu bileşik LiAlSi-tipi ($C1_b$) kübik kristal yapıya sahiptir. Bu tür kristal yapıların ilkel birim hücresi üç atomdan oluşur ve stokiyometri oranı 1: 1: 1 olan sadece bir formül birimine sahiptir. Birim hücredeki üç atoma karşılık gelen toplam dokuz fonon modu vardır. Bu dokuz fonon modundan üçü akustik, kalan altısı ise optiktir. Altı optik fonon modu iki adet üçlü dejenere fonon moduna ayrılabilir. Bu altı optik fonon modu için indirgenemez gösterim aşağıdaki gibi yazılabilir (Gupta et al., 2021):

$$\Gamma_{optical} = 2T_2 \quad (2)$$

Bu iki optik fonon modu üç kat dejenere olup Raman ve kızılötesi fonon modlarının bir karışımı olarak bulunmuştur. Karşılıklı dışlama ilkesi kuralına göre, titreşen molekül bir simetri merkezine sahipse Raman fonon modunu yürütecektir, aksi takdirde ya kızılötesi aktif ya da Raman ve kızılötesi aktif fonon modlarının bir karışımı olacaktır. Optik fonon modu için hesaplanan

bölge merkezinde fonon frekansları 3.338 THz ve 4.074 THz olarak ölçülmüştür.

Kristal içindeki atomların ve moleküllerin titreşimlerinin incelenmesi, atomlar arasındaki bağların ve atomlar arası etkileşimlerin doğasının anahtarını sağladığı için ilginçtir. Katıyı oluşturan atomlar arasındaki atomlar arası etkileşim, atomların titreşim frekansları için bağlantı sağlar. Bu nedenle, kafes dinamiği çalışması, dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak fononların enerjileri arasındaki ilişkiyi verir. Bunlar aynı zamanda fonon dağılım ilişkileri olarak da bilinir. Bu nedenle, SmPdBi bileşiği için hesaplanan fonon dağılım eğrileri yüksek simetri yönleriyle birlikte Şekil 3'te sunulmuştur. Bu malzeme için hesaplanan fonon dağılım eğrilerinin genel resminden, tüm frekansların pozitif olduğu görülebilir ve bu da LiAlSi-tipi kristalde bu bileşiğin dinamik kararlılığını doğrular.



Şekil 3: SmPdBi bileşiği için hesaplanan fonon dağılım eğrileri ve parçalı fonon durum yoğunlukları

SmPdBi için hesaplanan toplam ve parçalı fonon durum yoğunluğu eğrileri Şekil 3'ün sağ kısmında gösterilmektedir. Fonon durum yoğunluğunun analizinden, en üst optik fonon yoğunluğu bölgesinde bulunan fonon durum yoğunluğuna, 'Sm' ve 'Pd' atomlarının ortak titreşimsel hareketi tarafından katkıda bulunduğu, alt optik bölgede ise, 'Sm', 'Pd' ve 'Bi' atomlarının üçünün de ortak titreşimsel hareketi tarafından katkıda

bulunduğu, oysa akustik fonon durum yoğunluğu ise esas olarak 'Bi' atomu tarafından katkıda bulunur. Bu, ilgili atomlar arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. 'Pd' atomunun kütlesi her iki alaşım için de en hafif olduğundan, bu nedenle en yüksek optik fonon yoğunluğu bölgesinde baskın bir rol oynar. Ancak, Bi'nin ağır kütlesi onu akustik fonon yoğunluğu bölgesinden sorumlu kılar.

4. SONUÇLAR

Yarı Heusler SmPdBi bileşiğinin yapısal, elastik ve kafes dinamiği özelliklerini incelemek için ilk prensip hesaplamaları yapıldı. SmPdBi bileşiğinin LiAlSi ve C1_b-tipi yapısı üç atomik fazda (tip-I, tip-II, tip-III) araştırılmış ve tip III fazının enerjik olarak en kararlı olduğu bulunmuştur. Hesaplanan elastik sabitler Born kararlılık kriterlerini sağladığından bu bileşiğin elastik kararlılığı doğrulanmıştır. SmPdBi için yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi kullanılarak gerçekleştirilen örgü dinamiği çalışmasından, kübik fazda bu bileşiğin dinamik kararlılığı doğrulanmıştır. Ayrıca, incelenen bileşiğin Raman ve kızılötesi fonon modları da bölge merkezinde tanımlanmıştır.

KAYNAKÇA

- Albayrak, E. (2024). Theoretical Investigation of The Properties of LiRuAs Semi-Heusler Alloy via Density Function Theory. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(3), 692-700.
- Albayrak, E., & Şeşen, F. E. (2024). Full Heusler Yapıdaki Bi₂FeNi Alaşımının Elastik, Elektronik, Yapısal ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. *International Journal of Engineering Research and Development*, 16(2), 564-572.
- Arikan, N., Örnek, O., İyigör, A., & Çanlı, M. (2024). Investigation on the structural, elastic, electronic, thermodynamic, and vibrational properties of the full heusler Sc₂XAl (X= Cd and Zn): An ab initio study. *Physica B: Condensed Matter*, 695, 416492.
- Behbahani, M. A., Moradi, M., Rostami, M., & Davatolhagh, S. (2016). First principle study of structural, electronic and magnetic properties of half-Heusler IrCrZ (Z= Ge, As, sn and sb) compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 92, 85-93.
- Bencherif, K., Yakoubi, A., Della, N., Miloud Abid, O., Khachai, H., Ahmed, R., Khenata, R., Bin Omran, S., Gupta, S., & Murtaza, G. (2016). First principles investigation of the elastic, optoelectronic and thermal properties of XRuSb:(X= V, Nb, Ta) semi-Heusler compounds using the mBJ exchange potential. *Journal of Electronic Materials*, 45, 3479-3490.
- Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11), 809.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- Born, M., & Huang, K. (1996). *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford university press.
- Candan, A., Akbudak, S., Özduran, M., & İyigör, A. (2018). An examination of the structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of Ru₂YGa (Y= Sc, Ti and V) Heusler alloys. *Chinese Journal of Physics*, 56(4), 1772-1780.

- Candan, A., & Kushwaha, A. (2021). A first-principles study of the structural, electronic, optical, and vibrational properties for paramagnetic half-Heusler compound TiIrBi by GGA and GGA+ mBJ functional. *Materials Today Communications*, 27, 102246.
- Dhori, B. R., Sattigeri, R. M., Jha, P. K., Kurzydowski, D., & Chakraborty, B. (2022). A first-principles investigation of pressure induced topological phase transitions in half-Heusler AgSrBi. *Materials Advances*, 3(9), 3938-3944.
- Erkisi, A., & Candan, A. (2023). An ab initio study on half-metallicity and lattice dynamics stability of ternary half-Heusler vanadium antimonides: VXSb (X= Co, Rh, and Ir). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 167, 107815.
- Gofryk, K., Kaczorowski, D., Plackowski, T., Leithe-Jasper, A., & Grin, Y. (2011). Magnetic and transport properties of rare-earth-based half-Heusler phases R PdBi: Prospective systems for topological quantum phenomena. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 84(3), 035208.
- Grykałowska, A., Wołczyr, M., & Nowak, B. (2006). Orbital ordering in the half-Heusler-type compound UPtSn: Evidence from Sn 119 and Pt 195 NMR studies. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(21), 212404.
- Gupta, Y., Sinha, M., & Verma, S. (2021). First-principles investigation on the electronic, mechanical and lattice dynamical properties of novel AlNiX (X= As and Sb) half-Heusler alloys. *Materials Today Communications*, 26, 101885.
- Haase, M. G., Schmidt, T., Richter, C. G., Block, H., & Jeitschko, W. (2002). Equiatomic rare earth (Ln) transition metal antimonides LnTSb (T= Rh, Ir) and bismuthides LnTBi (T= Rh, Ni, Pd, Pt). *Journal of Solid State Chemistry*, 168(1), 18-27.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Iyozor, B., & Babalola, M. (2022). Half-metallic Characteristics of the Novel Half Heusler Alloys XCrSb (X= Ti, Zr, Hf). *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences*, 138-145.
- Jabar, A., Benyoussef, S., & Bahmad, L. (2025). Study of the physical properties of the half-heusler XBrH with (X= sr, Ca and mg) compounds. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 185, 108867.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.

- 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(1), 15-50.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1), 558.
- Majumder, R., Mitro, S., & Bairagi, B. (2020). Influence of metalloid antimony on the physical properties of palladium-based half-Heusler compared to the metallic bismuth: a first-principle study. *Journal of alloys and compounds*, 836, 155395.
- Mokhtari, D., Jum'ah, I., Baaziz, H., Charifi, Z., Ghellab, T., Telfah, A., & Hergenröder, R. (2020). Structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of inverse Heusler alloys Ti₂CoSi, Mn₂CoAl and Cr₂ZnSi by employing Ab initio calculations. *Philosophical Magazine*, 100(12), 1636-1661.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- Örnek, O., İyigör, A., Meriç, A., Çanlı, M., Özduvan, M., & Arıkan, N. (2021). First-Principle investigations of (Ti_{1-x}V_x)₂FeGa alloys. A study on structural, magnetic, electronic, and elastic properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(13), 2592-2599.
- Özdemir, A., Bozdağ, B., Sepet, H., Parlak, Y., Kocabaş, O., Ereeş, F. S., & Özdemir, C. (2015). Cytogenetic effects of 99technetium on meristematic cells of root tips of Vicia faba L. and statistical comparison. *Caryologia*, 68(3), 200-206.
- Özdemir, C., Ereeş, F., Sepet, H., Bozdağ, B., Yetişen, K., Şen, U., & Çam, S. (2012). Cytogenetic Effects of Uranium on Root Tip Cells of Fabaceae (Cicer arietinum L., Phaseolus vulgaris L., Vigna anguiculata L. and Phaseolus coccineus L.). *Middle-East J. Sci. Res*, 11(6), 791-795.
- Özduvan, M., Altay, M., İyigör, A., Çanlı, M., & Arıkan, N. (2021). Structural, electronic, elastic, magnetic, phonon and thermodynamic properties of inverse-Heusler-Ti₂FeX (X= Si, Ge, and Sn): Insights from DFT-based computer simulation. *Materials Today Communications*, 26, 102036.
- Özduvan, M., Candan, A., Akbudak, S., Kushwaha, A., & İyigör, A. (2020). Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Si-doped Co₂MnGe full-Heusler type compounds. *Journal of alloys and compounds*, 845, 155499.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Riani, P., & Mazzone, D. (1995). A Contribution to Crystallochemistry of Ternary 1: 1: 2 Rare Earth Intermetallic Phases with Ti, Sb, Bi and Pd. *International Journal of Materials Research*, 86(7), 450-453.

- Riedemann, T. M. (1996). *Heat capacities, magnetic properties, and resistivities of ternary RPdBi alloys where R= La, Nd, Gd, Dy, Er, and Lu.*
- Sefir, Y., Terkhi, S., Zitouni, Z., Bekhti Siad, A., Seddik, T., Benani, M., Lantri, T., & Bentata, S. (2021). Structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of the new multifunctional half-Heusler alloy CoTcSn: Half-metallic and ferromagnetic behaviour. *Pramana*, 95(2), 95.
- Sepet, H., Canli, M., ÖZDEMİR, A., BOZDAĞ, B., & ÖZDEMİR, C. (2014). CYTOGENETIC EFFECTS OF 48 TITANIUM (48 TI) ON MERISTEMATIC CELLS OF ROOT TIPS OF LENS CULINARIS MED. *Pak. J. Bot*, 46(1), 101-110.
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on Lens culinaris Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Shrivastava, D., & Sanyal, S. P. (2019). Theoretical study of structural, electronic, phonon and thermoelectric properties of KScX (X= Sn and Pb) and KYX (X= Si and Ge) half-Heusler compounds with 8 valence electrons count. *Journal of alloys and compounds*, 784, 319-329.
- Surucu, G., Candan, A., Erkisi, A., Gencer, A., & Güllü, H. H. (2019). First principles study on the structural, electronic, mechanical and lattice dynamical properties of XRhSb (X= Ti and Zr) paramagnet half-Heusler antimonides. *Materials Research Express*, 6(10), 106315.
- Surucu, G., Isik, M., Candan, A., Wang, X., & Gullu, H. H. (2020). Investigation of structural, electronic, magnetic and lattice dynamical properties for XCoBi (X: Ti, Zr, Hf) Half-Heusler compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 587, 412146.
- Tarekuzzaman, M., Ishraq, M. H., Rahman, M. A., Irfan, A., Rahman, M. Z., Akter, M. S., Abedin, S., Rayhan, M., Rasheduzzaman, M., & Hossen, M. M. (2024). A systematic first-principles investigation of the structural, electronic, mechanical, optical, and thermodynamic properties of Half-Heusler ANiX (A □ Sc, Ti, Y, Zr, Hf; X □ Bi, Sn) for spintronics and optoelectronics applications. *Journal of Computational Chemistry*.
- Tobola, J., Kaprzyk, S., & Pecheur, P. (2003). Theoretical search for magnetic half-Heusler semiconductors. *physica status solidi (b)*, 236(2), 531-535.
- Yan, B., & de Visser, A. (2014). Half-Heusler topological insulators. *MRS Bulletin*, 39(10), 859-866.

BÖLÜM 9

Fe₂Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si ALAŞIMININ ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR¹
Doç. Dr. Abdullah CANDAN²

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
ahmetiyigor@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-5996-6286

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
acandan@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0003-4807-3017

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başında Alman bir bilim adamı olan Fritz Heusler, o dönem için kayda değer bir ilerleme olan manyetik olmayan malzemelerden ferromanyetik alaşımlar üretme yöntemini buldu (Heusler, 1903). Fritz Heusler'in keşfinden sonra, kimyasal formülü X_2YZ olan üçlü metallere veya alaşımlara "Heusler fazları" adı verilmiştir. Bu üçlü kimyasal yapıda; X ve Y genel olarak geçiş metallere, Z ise s, p değerlik elektronlarıyla karakterize edilen bir ana grup elementidir. Keşfinden günümüze kadar yapılan araştırmalarda Heusler alaşımlarının dört farklı alt grubu tespit edilmiştir. Bunlar; tam Heusler ($L2_1$), yarı Heusler ($C1_b$), ters Heusler (XA) ve dörtlü Heusler alaşımlarıdır (Arıkan ve ark., 2024). Heusler alaşımlarının ters, yarı ve dörtlü Heusler alaşımları olan üç alt sınıfı, F-43m (No. 216) uzay grubuna ait kristal bir yapıya sahiptir. Öte yandan, tam Heusler alaşımları, Fm-3m (No. 225) uzay grubuna ait kristal bir yapıya sahiptir ve Cu_2MnAl -prototipi olarak da bilinen $L2_1$ kübik yapısını benimsemektedir. "Y" ve "Z" atomları 4a (0, 0, 0) ve 4b (1/2, 1/2, 1/2) Wyckoff konumlarında optimize edilirken, "X" atomu 8c (1/4, 1/4, 1/4) Wyckoff konumunu işgal eder (Graf ve ark., 2011; Abdelkebir ve ark., 2024; Özduran ve ark., 2020).

Metallerin birbirileriyle oluşturdukları alaşımlardaki yapısal etkinlikleri onları yalnız başlarına değil diğer mekanizmalarla olan etkileriyle beraber değerlendirmeyi gerektirir. Bu bağlamda, stronsiyum (Sepet ve Çanlı, 2020), teknesyum (Özdemir ve ark., 2015), titanyum (Sepet ve ark., 2014) ve uranyum (Özdemir ve ark., 2012) gibi metallerin çeşitli mekanizmalarla etkileşimde bulunarak bazı normal olmayan davranışlara neden olduğu bildirmişlerdir. Bunların yanı sıra, Heusler tipi alaşımların sentezlenmesinde bilinen ve basit metalürjik yollar kullanılmaktadır (Smart ve Moore, 2012). Bu sebepten dolayı, literatürde Heusler fazına ait binlerce malzeme araştırılmış ve araştırılması hala sürmektedir. Örneğin; Fe_2CrX ($X = P, As, Sb, Bi$) ve Fe_2YSi ($Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) alaşımları hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiştir (Jalilian ve ark., 2023; Luo ve ark., 2007; Chen ve ark., 2015). Çok katmanlı ince filmleri olan çeşitli Mn_2FeSi , Fe_2MnSi , Fe_2FeSi , Fe_2CoSi ve Co_2FeSi tam Heusler alaşımlarının elektronik yapılarını araştırılmıştır (Mori ve ark., 2012). Son zamanlarda Fe bazlı Heusler alaşımları önemli bir ölçüde ilgi görmekte ve kapsamlı bir şekilde

araştırılmaktadır. Özellikle, Fe_2MnSi Heusler alaşımı çok sayıda deneysel araştırmanın odak noktası olmuştur (Luo ve ark., 2007; Plogmann ve ark., 1999).

Heusler alaşımları, yarı metaliklik, termodinamik özellikler, şekil hafıza etkisi, ağır fermiyon davranışı, manyetizma ve süperiletkenlik dahil olmak üzere çeşitli özellikler sergiler (Zimmerli ve ark., 2004). Heusler grubundaki malzemeler tipik olarak yüksek spin polarizasyonu sergiler. Spinlerin bir yönelimi metalik özellikler sergilerken, diğeri yarıiletken veya yalıtkan niteliklerine sahiptir (İyigör ve ark., 2024). Sonuç olarak bu alaşımlar, manyetik özelliklere sahip yarı metalik malzemeler olarak kategorize edilirler. Elektronik yapıları, manyetik özellikleri ve taşıma özellikleri, Heusler alaşımlarının Brillouin bölgesi dağılımlarındaki herhangi bir atomik düzensizlikten önemli ölçüde etkilenebilir (Çanlı ve ark., 2021). Bu nedenle, Heusler alaşımlarındaki iç içe geçmiş olan yüzey merkezli kübik yapıdaki atomlardan birinin farklılaştırılması kristal yapıdaki atomlar arasındaki konsantrasyonu değişmesine sebep olacaktır. Bu durumdaki bu düzensizlikten dolayı kristal yapının fiziksel özelliklerinde değişim beklenir.

Bu çalışmada, birçok araştırmaya konu olan Fe-bazlı Heusler alaşımlar arasında yer alan Fe_2MnSi alaşımının oluşturduğu $L2_1$ kristal yapısındaki Mn atomlarının yerine büyük ölçüde Cr atomu katılarak oluşturulacak olan $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ alaşımının elektronik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

2. METOT

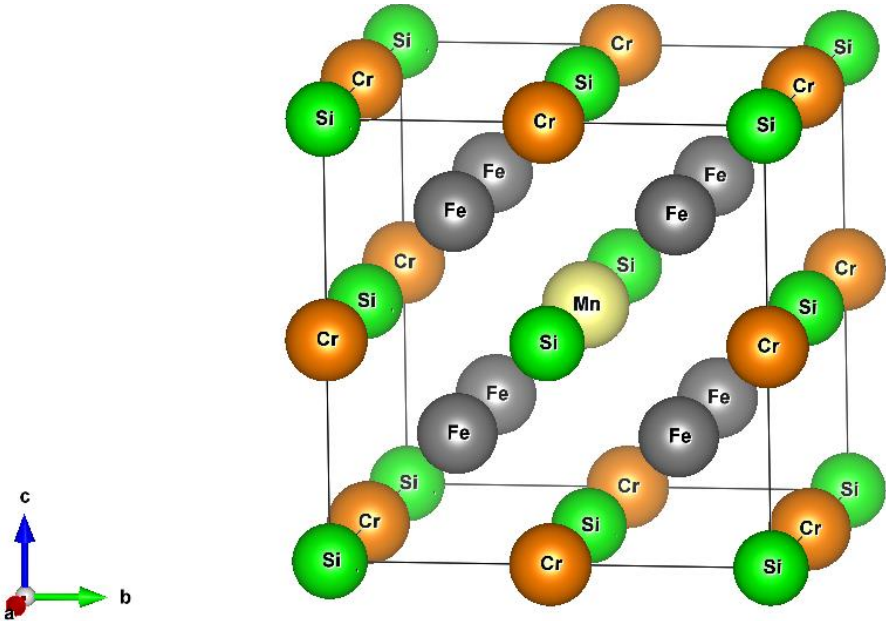
Tüm hesaplamaları yürütmek için periyodik sınır koşullarını ve düzlem dalga temel setlerini kullanan Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) (Kresse & Furthmüller, 1996a, 1996b) kullanıldı. Hesaplamalarda kullanılan kesme enerjisi, smearing parametresi ve k-noktası değerlerini belirlemek için öncelikle gerekli yakınsamalar yapıldı. Çekirdek elektronlarının enerjileri, 600 eV kesme enerjisine sahip İzdüşümsel birleştirilmiş dalga yöntemi (PAW) (Blöchl, 1994; Kresse & Joubert, 1999) kullanılarak simüle edilirken, değerlik elektronlarının değişimi ve korelasyonu Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew ve ark., 1996) fonksiyoneliyle temsil edildi. Her bir orbitalin kısmi doluluklarını belirlemek için smearing parametresi 0,225 eV olarak

Methfessel-Paxton tekniği ile kullanıldı (Methfessel & Paxton, 1989). Yapısal optimizasyon için k-noktası ağırları Γ -merkezli $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack şemasına göre (Monkhorst & Pack, 1976) seçildi. Elektronik yapılar, birbirini izleyen yinelemeler arasındaki enerji farkı 10^{-6} eV'den az olana kadar kendi kendine tutarlı bir şekilde yakınsadı.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

Önceki yıllarda $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ alaşımının elektronik ve manyetik özelliklerinin ilk prensipler yaklaşımı kullanılarak incelenmesi (Candan & Kürkçü, 2023) üzerine yaptığımız çalışmaya benzer olarak, uzay grubu Fm-3m olan Fe_2CrSi ve Fe_2MnSi yüz merkezli kübik bir kristal yapılarıdaki alaşımların 0,75 Cr ve 0,25 Mn gibi farklı bileşimdeki uzay grubu Pm-3m $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ kübik alaşımı oluşturuldu. $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ dörtlü Heusler alaşımı için, Mn atomlarının bir kısmını Cr atomları ile değiştirerek 0,75 Cr konsantrasyonunda 16 atomlu bir süper hücre elde edildi. Şekil 1'de bu dörtlü Heusler'in kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 1: Pm-3m uzay grubundaki $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ alaşımının kristal yapısı

Önceki çalışmada hesaplanan Fe_2MnSi ve Fe_2CrSi alaşımlarının yapısal parametreleri ile bu çalışmada hesaplanan $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ dörtlü Heusler alaşımına ilişkin teorik sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. İlgili literatür verilerinde $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ alaşımına ait değerlerin bulunmamasından dolayı, örgü parametrelerini tahmin etmek için Fe_2CrSi ve Fe_2MnSi için hesaplanan örgü parametreleri aşağıda verilen Vegard yasasında (Vegard, 1921) kullanıldı. Eşitlik 1’den elden edilen örgü sabiti değeri ile Tablo 1’deki optimize edilmiş denge durumundaki $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ alaşımına ait örgü sabiti değerinin oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Fe_2MnSi alaşımına Cr katkılanması sonucu örgü sabiti değerinin giderek arttığı Tablo 1’deki değerlerden anlaşılmaktadır.

$$a_0 (\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}) = 5.588 \times 0.75 + 5.583 \times 0.25 = 5.586 \text{ \AA} \quad (1)$$

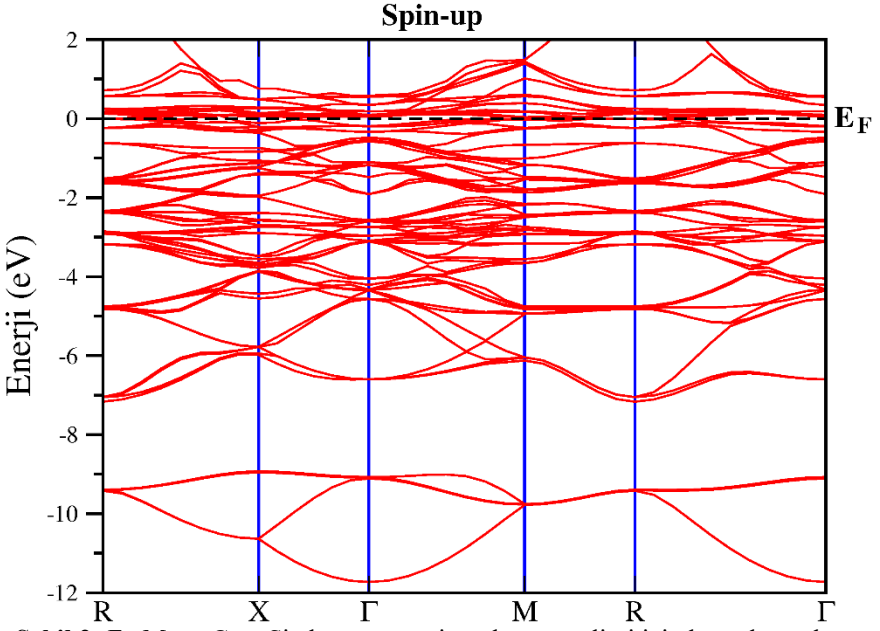
Tablo 1: $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ için hesaplanan yapısal parametreler

Malzemeler	Uzay Grubu	Ref.	a_0 (Å)	V_0 (Å ³)
Fe_2CrSi	Fm-3m	Teorik*	5,588	174,456
		DeneySEL#	5,679	-
$\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$	Pm-3m	Bu çalışma	5,586	174,287
Fe_2MnSi	Fm-3m	Teorik*	5,583	174,039
		DeneySEL#	5,672	-

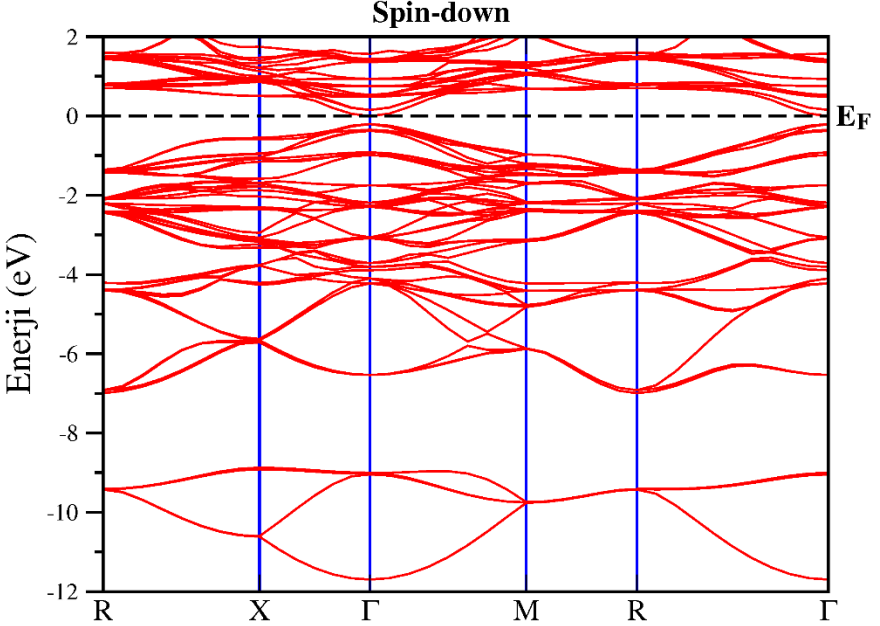
*Candan ve Kürkcü, 2023; #Luo ve ark., 2007

3.2. Elektronik Özellikler

Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarının bir özelliği olan GGA+PBE metodolojisi kullanılarak $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ dörtlü Heusler alaşımının bant yapısı, toplam ve kısmi yoğunlukları (TDOS ve PDOS) hesaplanmıştır. Başlangıç olarak, Şekil 2 ve Şekil 3’te birinci Brillouin bölgesindeki spin-polarize elektronik bant yapılarının spin-yukarı ve spin-aşağı yönlerini göstermektedir.



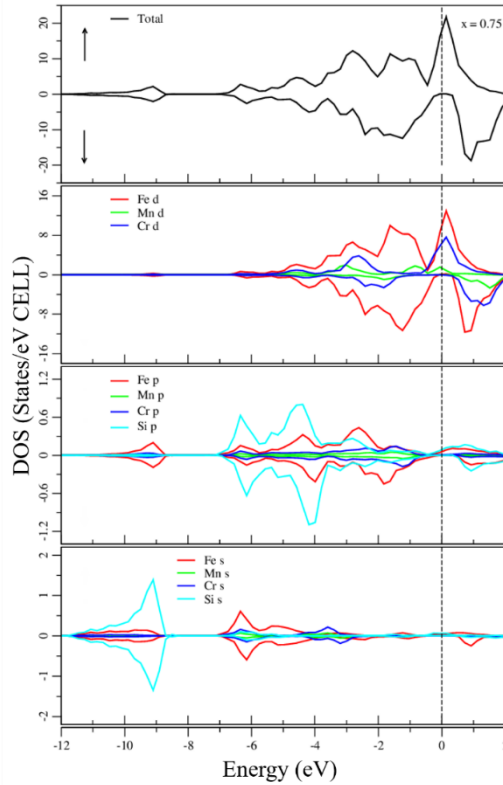
Şekil 2: Fe₂Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si alaşımının spin yukarı yönelimi için hesaplanan bant yapısı



Şekil 3: Fe₂Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si alaşımının spin aşağı yönelimi için hesaplanan bant yapısı

$\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ alaşımı için elde edilen spin-polarize elektronik bant eğrilerinden Şekil 2’de görüldüğü üzere spin-yukarı bantların yüksek simetri eksenleri boyunca hemen hemen her yönde Fermi seviyesini kestiği, iletkenlik ve valans seviyelerinin iç içe geçtiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle spin yukarı yöneliminde alaşımın metalik karakterde olduğu görülmektedir. Ancak, spin-aşağı bantların ise Fermi seviyesi üzerinde $E_g = 0.20$ eV’lik küçük bir bant aralığına sahip olduğu ve spin aşağı yöneliminde yarıiletken bir davranış sergilediği anlaşılmaktadır. Spin yönelimlerinden biri metalik diğeri yarıiletken karakterde olan bu alaşımın yarı metalik ferromanyetik (YMF) bir özellikte olduğunu söylenebilir.

$\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ dördü Heusler alaşımının bant yapısındaki her bir orbitalden gelen ana katkıyı ve elektronik özelliklerini daha ayrıntılı inceleyebilmek için PDOS ve TDOS elde edilerek Şekil 4’te çizilerek verildi.



Şekil 4: $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ alaşımı için toplam ve kısmi durum yoğunluklar

Şekil 4'teki hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden; -12 ve -8 eV arasındaki düşük enerjili bölgede baskın olarak Si atomunun *s* durumları ve buna küçük bir katkıyla Fe atomunun *p* durumlarının olduğu görülmektedir. Diğer taraftan -7 ve -5 eV arasındaki enerjili bölgenin ise Fe atomunun *s* durumlarının ve Si atomunun *p* durumlarının sırasıyla baskın olduğunu açıkça söylenebilir. -5 ve 0 eV arasındaki enerjili bölgenin ise Fe, Mn ve Cr atomlarının *d* durumları tarafından baskın olarak sağlandığı görülmektedir. Ayrıca Fe, Mn ve Cr elementlerinin *d* durumları Fermi seviyesi civarında ve üzerinde hem spin yukarı hem de spin aşağı yönlerde TDOS'a en çok katkıda bulunur. TDOS grafiğinde spin aşağı yönelimde 0,20 eV'lik bir bant boşluğu hesaplandı. Geçiş metali atomları (Fe, Mn ve Cr) arasındaki güçlü *d-d* hibridizasyonu, spin aşağı yönelimindeki bant boşluğunun ortaya çıkmasında önemli bir rol oynamaktadır. Tam Heusler alaşımları için bu bant boşluğunun kaynağı, Galanakis ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda (Galanakis ve ark., 2002; Galanakis ve ark., 2006) hem Mn-Mn-3*d* orbitallerinin en yakın komşuları hem de Fe-Mn-3*d* orbitallerinin bir sonraki en yakın komşuları arasındaki hibridizasyon tarafından belirlenmiştir. Ek olarak, düşük değerlikli ve yüksek değerlikli atomlar arasındaki kovalent hibridizasyonda, bağlanma hibridleri genellikle demir gibi yüksek değerlikli geçiş metali atomlarında bulunurken, işgal edilmemiş anti bağlanma durumları esas olarak mangan gibi düşük değerlikli geçiş metalinde bulunur.

3.3. Manyetik Özellikler

$\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ dörtlü Heusler alaşımı için toplam ve kısmi manyetik moment değerleri önceki çalışmada hesaplanan Fe_2CrSi ve Fe_2MnSi Heusler alaşımları için elde edilen değerler (Candan & Kürkçü, 2023) ile birlikte Tablo 2'de verildi. Slater-Pauling (S-P) kuralı ile yarı metalik alaşımların toplam manyetik moment (M_t), toplam değerlik elektron sayısı (Z_t) kullanılarak Eşitlik 2'deki denklem ile tahmin edilir (Fecher ve ark., 2006).

$$M_t = Z_t - 24 \mu_B \quad (2)$$

Bu kural, Heusler alaşımlarının yarı metalik davranışları tahmin etmek için önemlidir. Fe_2CrSi ve Fe_2MnSi için toplam değerlik elektron sayıları

sırasıyla $26 \mu_B/f.u.$, $27 \mu_B/f.u.$ 'tir. Fe_2CrSi ve Fe_2MnSi için toplam spin manyetik momentleri sırasıyla 2.01 $2.99 \mu_B/f.u.$ olarak hesaplanmış ve bu değerler S-P kuralı ile oldukça uyumludur. $Fe_2Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si$ alaşımının ise birim hücresinde 16 atom bulunduğu göz önüne alınırsa birim hücresinde 4 atom bulunduran Fe_2CrSi ve Fe_2MnSi alaşımlardan en az dört kat fazla toplam manyetik moment olması beklenir. Ayrıca Vegard yasasına benzer biçimde %25 Fe_2MnSi ve %75 Fe_2CrSi olacak şekilde ayarlama yapılacak olursa tahmini $9,00 \mu_B$ çıkması beklenir (S-P kuralından tahmin edilen değerler ile hesaplama yapıldı). Yapılan bu tahmini değer ile hesaplamadan elde edilen sonuç birebir uyumludur.

Tablo 2: $Fe_2Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si$ için hesaplanan toplam ve kısmi manyetik momentler (μ_B).

Malzemeler	M_t	M_{Fe}	M_{Mn}	M_{Cr}	M_{Si1}	M_{Si2}
Fe_2CrSi^*	2.01	0.231	-	1.505	-0.024	-
$Fe_2Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si$	9.00	0.249	2.815	1.357	-0.018	-0.024
Fe_2MnSi^*	2.99	0.235	2.503	-	-0.017	-

* (Candan & Kürkcü, 2023)

$Fe_2Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si$ alaşımı için hesaplanan kısmi manyetik momentlerinden; Si atomunun toplam manyetik moment oluşumuna katkısı oldukça az ve ihmal edilebilir düzeydedir. Mn ve Cr atomları ise toplam manyetik moment oluşumunda oldukça etkili ve önemli bir rol oynamaktadır.

4. SONUÇ

$Fe_2Mn_{0.25}Cr_{0.75}Si$ dörütlü Heusler alaşımı için yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri incelemek için yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanıldı. Elektronik özelliklerden bu alaşımın Fermi seviyesinde %100 spin polarizasyonu gösterdiği ve spin aşağı yönelimde ise $0.20 eV$ 'lik bir bant aralığına sahip olduğu tespit edildi. Bu sonuçlar ışığında bu alaşımın yarı metalik bir ferromagnetik karaktere sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, bu alaşımın Slater-Pauling kuralından elde edilen sonuçlar (Fe_2CrSi ve Fe_2MnSi alaşımları için sırasıyla $2 \mu_B$ ve $3 \mu_B$) ışığında tahmin edilen değer ile toplam manyetik momentinin değeri birebir uyumludur. Bu araştırmanın sonuçları, bu dörütlü Heusler alaşımının spintronik ve manyeto-elektronik uygulamalar için mükemmel bir malzeme seçeneği olduğunu göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Abdelkebir, B., Charifi, Z., Baaziz, H., Ghellab, T., Khenata, R., & Bin-Omran, S. (2024). Iridium's Influence on the Structural, Electronic and Mechanical Characteristics of $ZrCo_{1-x}Ir_xSb$ Half-Heusler Alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 416166.
- Arıkan, N., Örnek, O., İyigör, A., & Çanlı, M. (2024). Investigation on the structural, elastic, electronic, thermodynamic, and vibrational properties of the full Heusler Sc_2XA_1 ($X= Cd$ and Zn): An ab initio study. *Physica B: Condensed Matter*, 416492.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24), 17953.
- Candan, A. & Kürkcü, C. (2023). $Fe_2Cr_{0.5}Mn_{0.5}Si$ alaşımının elektronik ve manyetik özelliklerinin ilk prensipler yaklaşımı kullanılarak incelenmesi. İyidoğan, A. & Öztürk, G. (Ed.), *Fen Bilimleri ve Matematikte Uluslararası Araştırma ve Değerlendirmeler* içinde (ss. 1-10). Ankara, Serüven Yayınevi.
- Chen, B., Li, Y., Guan, X., Wang, C., Wang, C., & Gao, Z. (2015). First-Principles Study of Half-Metallic and Magnetic Properties for the Heusler Alloys Fe_2CrX ($X= P, As, Sb, Bi$). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28, 1559-1564.
- Çanlı, M., İlhan, E., & Arıkan, N. (2021). First-principles calculations to investigate the structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of the full-Heusler alloys X_2ScGa ($X= Ir$ and Rh). *Materials Today Communications*, 26, 101855.
- Fecher, G. H., Kandpal, H. C., Wurmehl, S., Felser, C., & Schönhense, G. (2006). Slater-Pauling rule and Curie temperature of Co_2 -based Heusler compounds. *Journal of applied physics*, 99(8).
- Galanakis, I., Dederichs, P., & Papanikolaou, N. (2002). Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(17), 174429.
- Galanakis, I., Mavropoulos, P., & Dederichs, P. H. (2006). Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5), 765.
- Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1), 1-50.
- Heusler, F. (1903). Über magnetische manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 219.
- İyigör, A., Örnek, O., Saydam, A., & Arıkan, N. (2024). Investigation of structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of $Mn_2Cr_{1-x}V_xSi$ ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) alloys. *Indian Journal of Physics*, 98(4), 1343-1353.

- Jalilian, J., Rezaei, G., Vaseghi, B., Kanjouri, F., Taghizadeh, F., & Ramazani, A. (2023). Intraband and interband transitions in $X_2\text{MnSi}$ ($X = \text{Fe, Co, Ni}$), Fe_2YSi ($Y = \text{V, Cr, Mn}$) and Fe_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) full-Heusler alloys: first principles calculations. *The European Physical Journal Plus*, 138(3), 289.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1), 15-50.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169.
- Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758.
- Luo, H., Zhu, Z., Ma, L., Xu, S., Liu, H., Qu, J., . . . Wu, G. (2007). Electronic structure and magnetic properties of Fe_2YSi ($Y = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) Heusler alloys: a theoretical and experimental study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(22), 7121.
- Methfessel, M., & Paxton, A. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- Mori, H., Odahara, Y., Shigyo, D., Yoshitake, T., & Miyoshi, E. (2012). Electronic band structure calculations on thin films of the L21 full Heusler alloys $X_2\text{YSi}$ ($X, Y = \text{Mn, Fe, and Co}$): Toward spintronic materials. *Thin Solid Films*, 520(15), 4979-4983.
- Özdemir, A., Bozdağ, B., Sepet, H., Parlak, Y., Kocabaş, O., Ereeş, F. S., & Özdemir, C. (2015). Cytogenetic effects of 99 technetium on meristematic cells of root tips of *Vicia faba* L. and statistical comparison. *Caryologia*, 68(3), 200-206.
- Özdemir, C., Ereeş, F. S., Sepet, H., Bozdağ, B., Yetişen, K., Şen, U., & Çam, S. (2012). Cytogenetic Effects of Uranium on Root Tip Cells of Fabaceae (*Cicer arietinum* L., *Phaseolus vulgaris* L., *Vigna anguiculata* L. and *Phaseolus coccineus* L.). *Middle-East J. Sci. Res*, 11(6), 791-795.
- Özduran, M., Candan, A., Akbudak, S., Kushwaha, A., & İyigör, A. (2020). Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Si-doped Co_2MnGe full-Heusler type compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 845, 155499.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Plogmann, S., Schlathölter, T., Braun, J., Neumann, M., Yarmoshenko, Y. M., Yablonskikh, M., . . . Ślebarski, A. (1999). Local moments in Mn-based

- Heusler alloys and their electronic structures. *Physical Review B*, 60(9), 6428.
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris Medik.* *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Sepet, H., Çanlı, M., Özdemir, A., Bozdağ, B., & Özdemir, C. (2014). Cytogenetic effects of 48 titanium (48 ti) on meristematic cells of root tips of *lens culinaris med.* *Pak. J. Bot*, 46(1), 101-110.
- Smart, L. E., & Moore, E. A. (2012). *Solid state chemistry: an introduction*. CRC press.
- Vegard, L. (1921). Formation of mixed crystals by solid-phase contact. *Journal of Physics*, 5(5), 393-395.
- Zimmerli, U., Parrinello, M., & Koumoutsakos, P. (2004). Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions. *The Journal of chemical physics*, 120(6), 2693-2699.

BÖLÜM 10

LiMn₂Al HEUSLER ALAŞIMININ BAZI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol Albayrak¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir/Türkiye, Orcid: 0000-0001-9161-9068, erol.albayrak@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Bileşik formundaki yarı iletkenler alaşım oluşumu yoluyla hem örgü parametresini hem de elektronik bant aralığını kontrol etmekte önemli kolaylıklar sağlarlar. Bu sayede elektronik band aralığı mühendisliği gelişerek led diyotlar, yüksek elektron hareketliliği olan transistörler ve bazı opto elektronik cihazların yapımı saplanmıştır.

Yarı iletkenlere çok benzeyen kristal ve örgü yapıları, yüksek spin polarizasyonları, ferromanyetik doğaları, Heusler alaşımları yarı iletken bileşiklere benzer uyarlamalar sunabilen geniş bir malzeme sınıfı yapar (chris palmstrom).

Bir takım yarı iletken bileşiklere yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapısı ve örgü parametreleri benzeyen çoğu Heusler alaşımlarının ferromanyetik olmakla birlikte fermi enerji seviyeleri civarında yüksek spin polarizasyonu ve 200 K ile 1100 K arasındaki yüksek Curie sıcaklığına sahip oldukları görülmüştür. Bu özellikleri sayesinde Heusler alaşımları spin polarize akım enjektörleri ve dedektörleri yapımında ilgi odağı olmuşlardır (Palmstrom, 2003).

Ayrıca Heusler alaşımların içerisindeki bileşenlerin oluşturdukları alaşımlardan ferromanyetizma, iletkenlik, kırılma vb. gibi özelliklerce farklı olabilmeleri bu alaşımları teorik ve deneysel olarak çalışmak için başka bir neden olarak karşımıza çıkmaktadır (Heusler ve ark., 1903)..

F.Heusler'in 1903 te yaptığı çalışma sonrasında bu tür alaşımlarla ilgili keşif alaşımlara Heusler alaşımları denilmesine neden olmuştur. Heusler alaşımlar genel olarak XY_2Z sitekiyometrik formülüne sahiptirler. Bu genel formülde içiçe geçmiş 4 örgüden 1 tanesi kristal yapıdan uzaklaştırılarak XYZ genel formüllü alaşımlar elde edilir. Bu tür alaşımlara da yarı Heusler alaşımlar adı verilmiştir.

Heusler alaşımların spin yukarı ve spin aşağı yüksek simetri yönelimindeki iletkenlik ve valans bandlarından birinin iletken diğeri de yalıtkan karakterli olması alaşımı yarı metalik yapar. Yarı metalik Heusler alaşımlar %100 spin polarize özelliğe sahip olabilmektedirler. Bu özellik spintronik ve manyetoelektronik cihazların yapılması için aranan önemli bir özelliktir (İyigör ve ark., 2023). Li ve Mn gibi elementleri içeren bileşik yada alaşımların yapısal özelliklerini bilmenin yanında çevreye verdikleri zararları

da anlamak önemlidir. Kimyasal maddelerin yapısal özelliklerinin yanı sıra günümüzde enerji üretimi ve enerji politikaları çevre sorunları sürdürülebilirlik gibi kavramlar da önemli bir yer tutmaktadır. Çevre sorunlarının başında bitki örtüsüne yapılan tahribat gelmektedir. Enerji üretimi içinse genellikle Lityum, uranyum, teknesyum gibi kimyasal maddeler kaynak olarak kullanılmaktadır. Bu noktada enerji kaynağı olarak kullanılan bu maddelerin çevre sorunları içinde kaynak oluşturduğu görülmektedir. Yapılan birçok çalışmada bu kimyasalların çevreye, bitkilere ve dolayısı ile bitki örtüsüne ve canlılara yapmış olduğu etkiler ele alınmıştır. Stronsiyum (Sepet ve ark., 2020), teknesyum (Özdemirve ark., 2015), titanyum (Sepetve ark., 2014) ve uranyum (Özdemir ve ark., 2012) gibi bazı metal içerikli kimyasal malzemelerin bitkilerin kromozomal yapılarını etkilediği ve gelişmesine zarar verdiği görülmüştür.

2. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Evrende mutlak sıcaklık olan 0 K değerinin üzerindeki sıcaklıklarda tüm atomlar titreşmektedir. Atomların oluşturduğu moleküler yapılarda ise bu titreşimlere bağlı olarak örgü sabiti parametreleri değişebilir. Örgü sabitlerinin birbirleriyle kıyaslanabilmesi için bir standart gerekmektedir. Bu standartın malzemenin en düşük iç enerjiye sahip olduğu kararlı durumlar için oluşturulması en mantıklı yoldur. Malzemelerin kararlı durum enerjilerine karşılık gelen örgü sabitleri ise kararlı durum örgü sabiti olarak adlandırılırlar (Albayrak, 2024). Kararlı durum örgü sabitlerini hesaplayabilmek için atomun çekirdeği etrafında dolanan elektronlar ile atom arasındaki etkileşimleri bilmek, elektronların dolanım yörüngeleri üzerindeki bulunabilme ihtimallerini öngörebilmek gerekir. Elbette bu öngörüye sahip olabilmek için elektronların bulunabilme ihtimallerinin hesaplanabilmesi gerekir. Elektronların yörüngelerinde ki herhangi bir noktada bulunabilme ihtimalleri yoğunluk fonksiyonları belirlenerek hesaplanabilir. Bu sayede malzemelerin kararlı duruma ait minimum enerji değerleri ve kararlı durum örgü sabitleri hesaplanabilir. Bu şekilde elektronların yoğunluk fonksiyonları kullanılarak yapılan yaklaşıma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) denilmektedir.

LiMn₂Al alaşımına ait örgü sabiti ve buna ek olarak birçok özelliğin anlaşılmasını sağlayabilecek hesapları yapmak için DFT yaklaşımı kullanıldı.

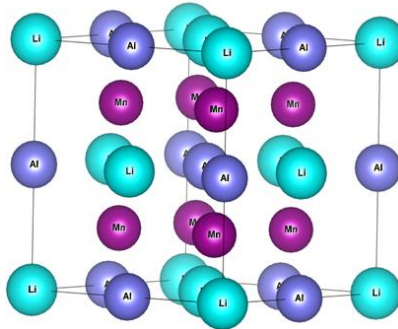
DFT ile hesaplama yapabilmek için 1965'te ifade edilen taban durum elektronik yük yoğunluğu kullanıldı (Kohn, Sahm, 1965).

Hesaplamalara elektronların etkileşimlerini daha hassas yansıtabilmek için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılan bir yaklaşım da kullanılır (Gianozzi ve ark., 1991). LDA'ya yapılan eklemelerle hesaplamaların başarı oranını artırmak isteyen bir grup bilim insanı PBE-GYY yaklaşımını ortaya koymuştur (Perdew ve ark., 1996). Full Heusler yapıya sahip LiMn_2Al alaşımı için yapılan bu çalışmada da PBE-GYY yaklaşımı kullanılmıştır. Ayrıca alaşım için gereken potansiyel, sanal potansiyeller olarak bilinen Pseudo potansiyellerin Rappe grubundan seçildi (Srivastava, 1990). Alaşıma ait düzlem dalga kesme enerjisi 40 Ry, elektronik yük yoğunluğu da 400 Ry, Brillouin bölgesindeki entegrasyon k-noktaları ise $8 \times 8 \times 8$ olarak seçildi. Fermi yüzeyine kadar Smearing parametresi 0.05 Ry olarak belirlenip hesaplamalar için Methfessel-Paxton yayma tekniği kullanıldı (Methfessel, Paxton, 1989).

3.BULGULAR

3.1 Yapısal Özellikler

L2_1 yapıda kristalleşen LiMn_2Al alaşımının atomları Fm-3m uzay grubunda dizilirler. Full Heusler yapıdaki alaşım XY_2Z sitekiyometrik formülüne sahiptir (Örnek, 2021). Alaşım içindeki atomların birim hücredeki atomik pozisyonları: Li atomları (3/4, 3/4, 3/4), Al atomları (1/4, 1/4, 1/4), Mn atomları ise (0,0,0) ve (1/2, 1/2, 1/2) olarak belirlenmiştir. Şekil 1'de alaşıma ait temsili birim hücre yapısı görülmektedir.

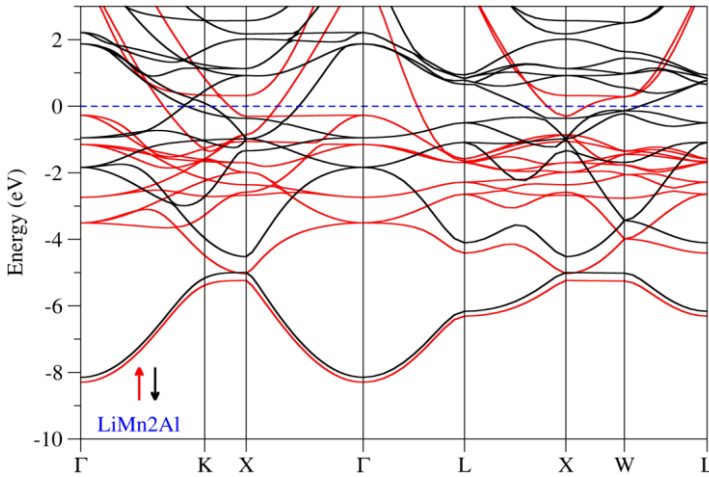


Şekil 1: LiMn_2Al alaşımının temsili birim hücre yapısı.

LiMn₂Al alaşımının bileşenleri olan Li ve Mn elementleri lityum-iyon pillerde oldukça yoğun kullanılırlar. Al elementi ise nano boyutta roket yakıtı olarak kullanılırlar (Busemeyer, 2011). LiMn₂Al hakkında yapılan bu çalışmada alaşımın enerji depolanması konusundaki sağlayabileceği yararlar önemli ölçüde etkili olmuştur. Alaşımın alakalı literatürde herhangi bir deneysel ya da teorik bir çalışma bulunmamaktadır. Alaşıma ait tüm hesaplamalar DFT yaklaşımı kullanan Quantum Espresso programı ile yapıldı. Enerjinin minimum değeri hesaplanarak bu duruma ait örgü sabiti $a_0 = 5.886 \text{ \AA}$ olarak belirlendi. Hesaplanan bu değer The Open Quantum Materials Database web sitesinde belirtilen örgü sabiti değeri ile % 98.87 uyumludur. Alaşım için hesaplanan örgü sabiti ile The Open Quantum Materials Database web sitesinde verilen örgü sabiti değeri arasındaki önemli uyum yapılan hesaplamaların güvenilirliğini teyit edilmiştir (The Open Quantum Materials Database,2024).

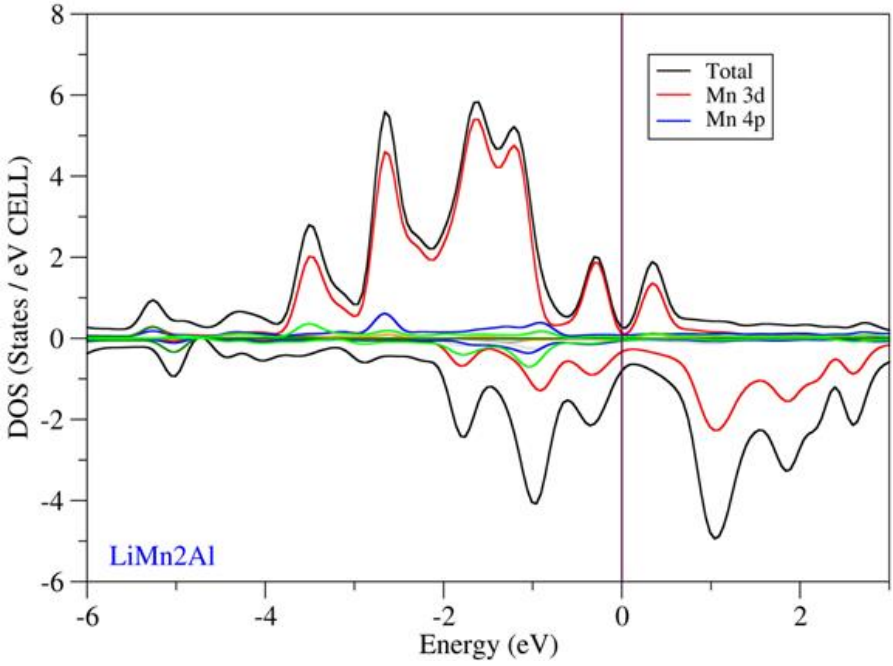
3.2 Elektronik Özellikler

Bir malzemenin elektronik ve manyetik özelliklerinin teorik olarak anlaşılabilmesi için malzemenin elastik sabitlerin hesaplanmasına ek olarak elektronik bant ve durumların yoğunluğu (DOS) grafiklerinin çizdirilmesi gerekir. Şekil 2’de LiMn₂Al alaşımı için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerle çizdirilen elektronik bant grafiği görülmektedir.



Şekil 2: LiMn₂Al alaşımının elektronik bant grafiği.

Grafikte alaşıma ait valans ve iletkenlik bantlarının yüksek simetri eksenleri spin yukarı (\uparrow) ve spin aşağı (\downarrow) sembolleri ile gösterilmişlerdir. Grafikte spin yukarı ve spin aşağı eğrilerinin Fermi enerji seviyesi ile birlikte birbirlerini de kestikleri görülür. Valans ve iletkenlik bantları arasında herhangi bir yasak enerji aralığı olmayışı her iki bant arasında elektronların alınıp verilebildiğini anlamamızı sağlar. Elektronların rahat bir şekilde alınıp verilebiliyor olması alaşımın metalik iletken bir karaktere sahip olduğunu anlamamıza yarar. LiMn₂Al alaşımına ait DOS grafiği Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3: LiMn₂Al DOS grafiği.

Gerek alaşıma ait elektronik bant grafiğinde spin yukarı ve spin aşağı yönelimlerine ait eğrilerin simetrik olmaması gerekse DOS grafiğinin simetrisizliği alaşımın toplam manyetik momentinin sıfırdan farklı olduğunu anlamamızı sağlar. Bu şekilde Alaşımın manyetik bir doğasının var olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 3 incelendiğinde alaşımın iletkenliğine gelen baskın katkının Mn atomunun 3d ve 4p orbitalindeki elektronlardan kaynaklandığı görülmektedir.

3.3 Elastik Özellikler

Bir malzemenin elastik özelliklerinin anlaşılabilmesi için bazı modül ve oranlar hesaplanmalıdır. Bu modül yada oranların hesaplanmasının temelinde elastik sabitleri olarak adlandırılan C_{11} , C_{12} ve C_{44} değerleri vardır. Malzemeye ait elastik sabitleri hesaplanarak Tablo 1’de verilmiştir. Bu sabitler kullanılarak malzemenin mekanik kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür. Malzemenin mekanik kararlı olabilmesi için elastik sabitlerinin eşitlik 1’de verilen Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekmektedir (Born, Huang, 1954).

$$C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (1)$$

Tablo 1: LiMn₂Al alaşımının Quantum Espresso programında hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44} ; GPa)

Malzeme	C_{11}	C_{12}	C_{44}
LiMn ₂ Al	126.05	77.77	97.01

Alaşımın için hesaplanan bazı modül veya oranların denklemleri aşağıda verilmiştir. Tablo 2’de verilen tüm modül ve oranlar bu denklemler kullanılarak elde edilmiştir (Arikan ve ark., 2018).

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (3)$$

$$B = \frac{2C_{12} + C_{11}}{3} \quad (4)$$

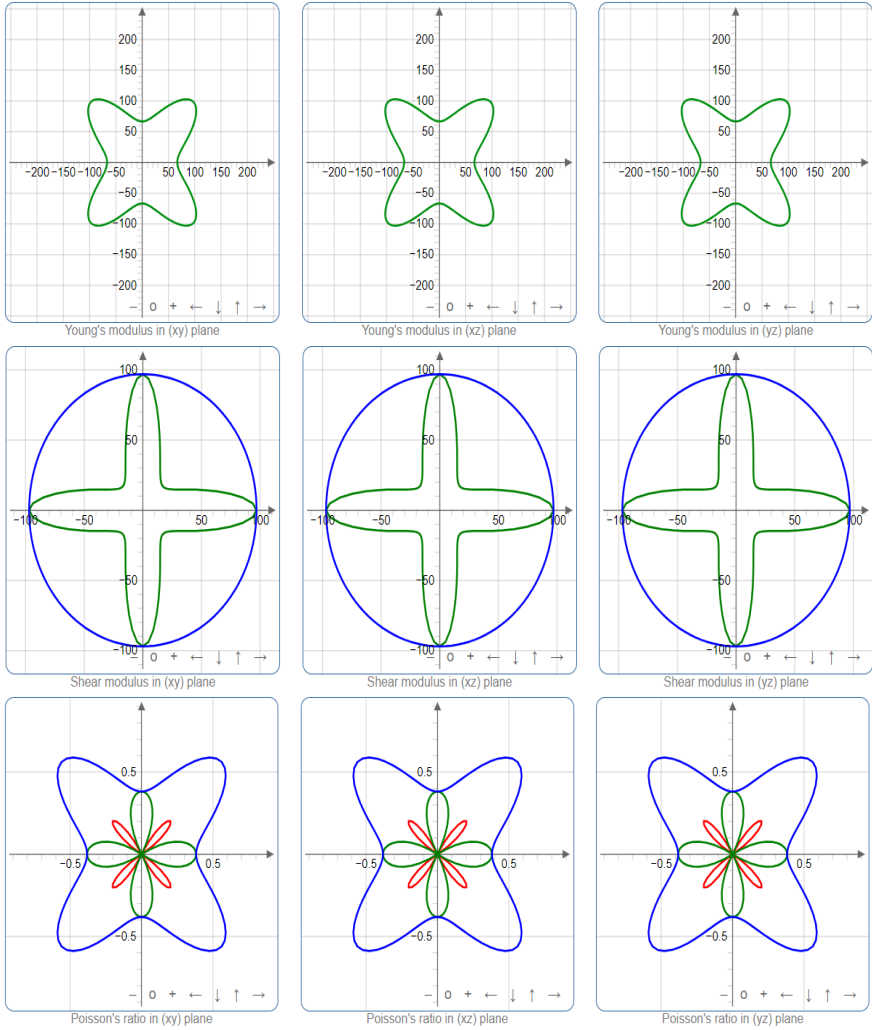
$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (5)$$

$$G = \frac{5(C_{11} - 2C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - 2C_{12}) + C_{44}} \quad (6)$$

Tablo 2: LiMn₂Al alaşımasının hesaplanan Bulk Modülü (B; GPa), Shear modülü (G; GPa), Young modülü (E; GPa), B/G oranı, poisson oranı (σ), Anizotropi faktörü (A), Vickers hardness değerleri (H_V , GPa).

Malzeme	B	G	E	B/G	σ	A	H_V
LiMn ₂ Al	93.868	55.90	139.04	1.68	0.25	4.02	83.16

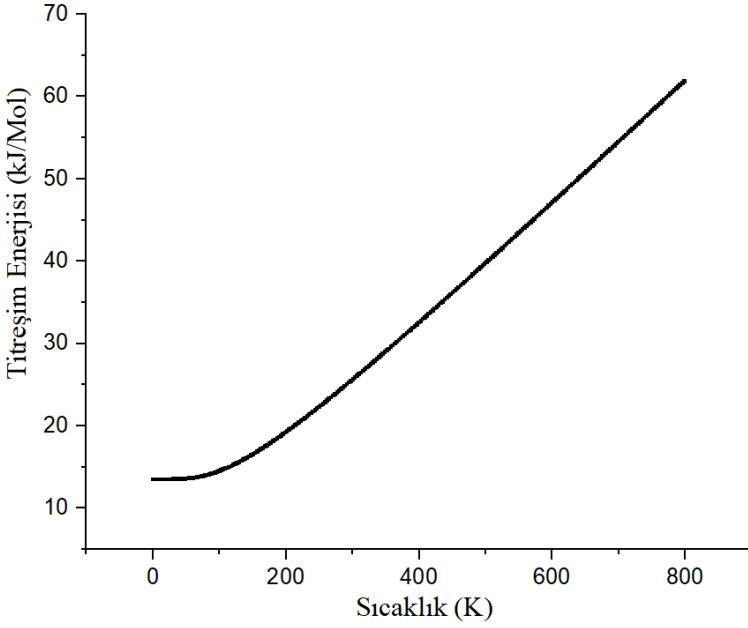
Alaşımanın elastik sabitleri olan C_{11} ve C_{12} 'nin farkı pozitifdir. Bu farkın pozitif olması, alaşımı oluşturan atomlar arasındaki bağlanmaların önemli ölçüde iyonik karakterde olduğunu gösterir. Tablo 2 de ki Poisson oranının 0.25 olan değeri de alaşım içerisindeki atomlar arasındaki bağlanmaların baskın bir şekilde iyonik karakterde olduğunu anlamamızı sağlar (Bannikow ve ark., 2007). Bulk modülü değerine bakıldığında bu değer 100 GPa değerinden düşük olması alaşımanın sıkışabilirliğinin göreceli olarak yüksek olduğuna işaret eder. Young modülü sertliğin bir ölçütü olup bu alaşım için 139.04 GPa olarak hesaplanmıştır. Young modülünün verdiği sertlik bilgisinin güvenilirliğini teyit etmek amaçlı olarak alaşımanın Vickers sertlik değeri H_V de hesaplanmıştır. Hesaplanan H_V değeri 83.16 GPa olarak bulunmuş olup bu değer Young modülü ile orantılıdır. Bulk modülünün kayma modülüne oranı malzemelerde süneklik ya da kırılgenlik hakkında bilgi vermektedir. Alaşımanın hesaplanan B/G oranı 1.68 olup 1.75 değerinden küçüktür. Bu bilgi ışığında alaşımanın kırılgen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır (Pugh, 1954). Malzemelerin bazı özelliklerinin şekillenimin yönüne bağlı olmasına anizotropi denilmektedir. LiMn₂Al alaşımasının hesaplanan anizotropi değeri 1'den farklı olması bu alaşımanın anizotropik olduğunu gösterir. Alaşımanın anizotropik karakterli olduğu anlaşıldıktan sonra ELATE kodları kullanılarak Young modülünün, kayma/Shear modülünün, Poisson oranının ve doğrusal sıkışabilirliğin yöne bağlılığını daha iyi anlamak için bu üç niceliğin iki boyutlu yöne bağlı değişim gösterimleri Şekil 4'te verilmiştir (Gaillac ve ark., 2016).



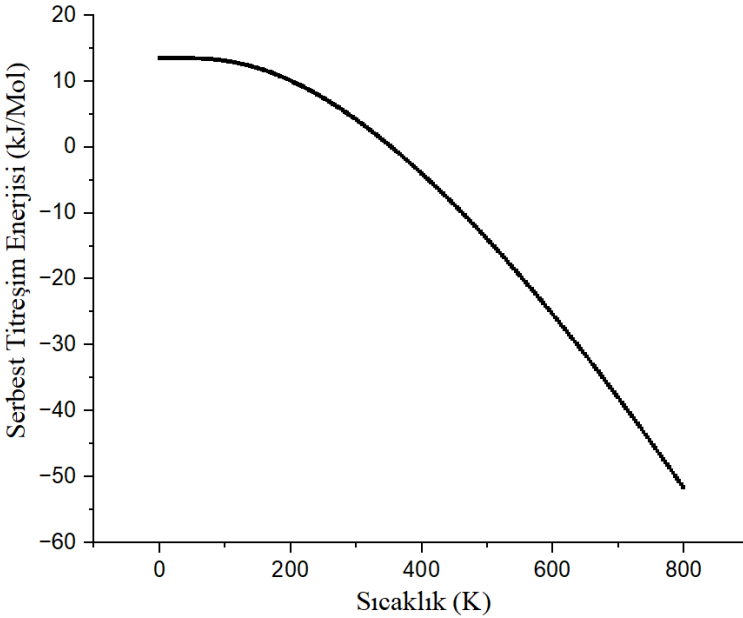
Şekil 4: LiMn₂Al alaşımına ait Young modülü, Shear modülü ve poisson oranlarının yönlere göre iki boyutta çizilmiş eğrileri.

3.4 Termal Özellikler

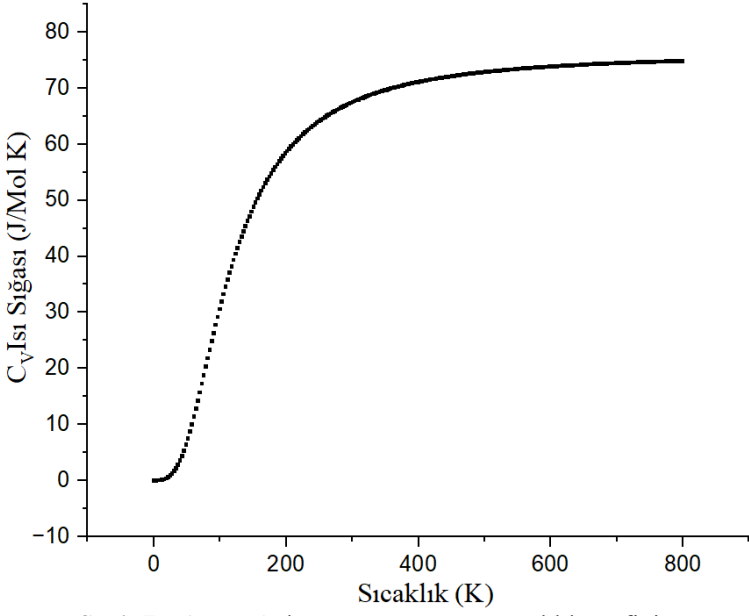
Alaşımın termal özelliklerini anlamak ve debye sıcaklığını teorik olarak hesaplamak için Thermo Pw programı kullanıldı. Bu program yaptığı termal hesaplamalarda Debye modelini kullanmaktadır. Alaşımın termal özelliklerini anlayabilmek için Thermo Pw programına çizdirilen grafikler Şekil 5, 6, 7 ve 8'de gösterilmiştir.



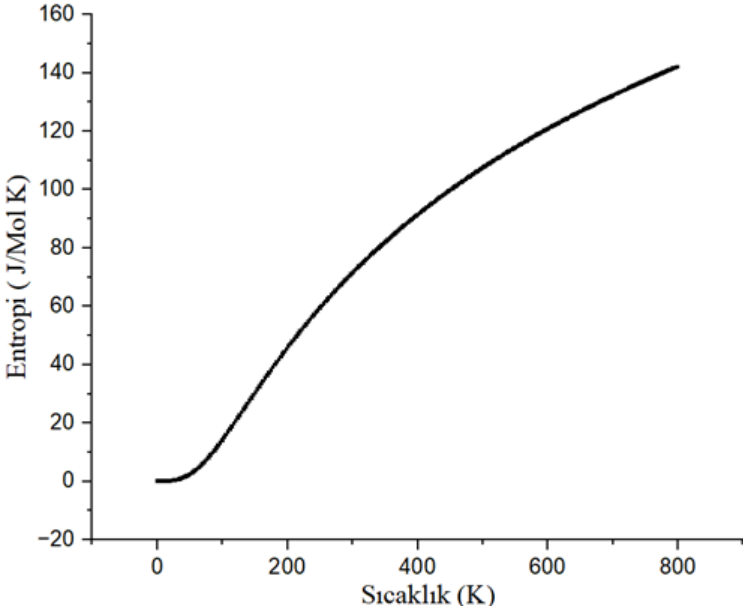
Şekil 5: LiMn₂Al alaşımının titreşim enerjisi - sıcaklık grafiği.



Şekil 6: LiMn₂Al alaşımının serbest titreşim enerjisi- sıcaklık grafiği.



Şekil 7: LiMn₂Al alaşımının ısı sığası- sıcaklık grafiği.

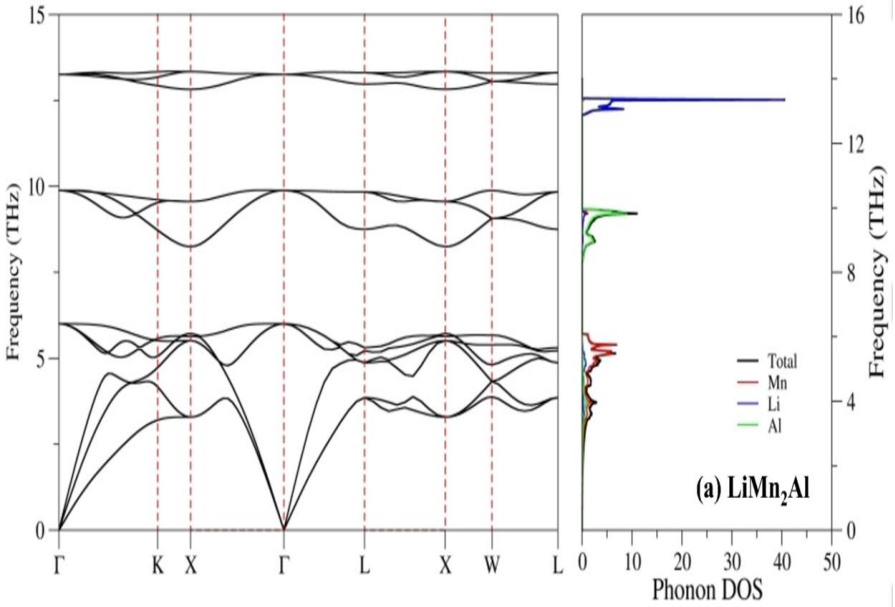


Şekil 8: LiMn₂Al alaşımının entropi- sıcaklık grafiği

Katı malzemelere ısı verilmesi sonucu malzemenin iç enerjisinin artması ve buna bağlı olarak da verilen ısının malzemenin içerisindeki atomların titreşmesine sebep olması beklenen bir sonuçtur. Şekil 5’de ki grafiğe bakıldığında bu beklenen durumun LiMn_2Al alaşımı için de geçerli olduğu görüldü. Katı malzemeler de titreşim enerjisinin sıcaklıkla artması serbest titreşim enerjisinin azalmasına neden olur. Şekil 6 sıcaklıkla serbest titreşim enerjisinin azalmasını gerekliliğini teyit etmektedir. Alaşımın ısı sığasının sıcaklıkla ilişkisi Şekil 7’ye bakılarak incelendiğinde ısı sığasının bir limit sıcaklık değerine kadar arttığı, bu limit değerden sonra da sabit bir değer aldığı görülür. Isı sığasının ulaştığı bu limit değer Dulong-Petit limiti olarak bilinir (Örnek, 2024). Ayrıca bu limit değer 3NR limit değeri olarak ta bilinmektedir. Alaşıma ait ısı sığası-sıcaklık grafiği sıcaklık artışıyla yükselerek beklenen 3NR limit değerine ulaşmış ve beklentileri doğrulamıştır. Isı alan katı malzemelerin düzensizliğinin yani entropilerinin artması beklenir. Şakil 8 incelendiğinde alaşımın sıcaklık artışıyla düzensizliğinin yani entropisinin arttığı anlaşılır. Termal hesaplamaların sonucusu Debye sıcaklığını belirlemek üzere yapılmış olup alaşımın Debye sıcaklığı 473.006 K olarak hesaplanmıştır.

3.5 Titreşim Özellikleri

Erime noktası, dinamik kararlılık, termal genleşme gibi bazı özellikleri anlamak için malzemelerin titreşimsel özellikleri dolayısıyla da fonon dispersiyon hesaplamaları önemlidir. Bu çalışmada Quantum-Espresso paket programı içerisindeki lineeer-tepki yaklaşımı kullanılarak yüksek simetri eksenlerindeki fonon dispersiyonları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlere göre fonon dipersiyon ile toplam ve kısmi durum yoğunluk eğrileri çizdirilmiştir. Birim hücresinde dört atom bulunan LiMn_2Al alaşımı için çizdirilen fonon dispersiyon ve toplam-kısmi durum yoğunluğu eğrileri (fonon DOS) Şekil 9’da gösterilmiştir.



Şekil 9: LiMn₂Al alaşımına ait fonon dispersiyon eğrileri.

Alaşım herbir atomuna ait 3 fonon modu vardır. Buna göre de alaşım toplamda 3'ü akustik 9'u optik olmak üzere toplamda 12 fonon moduna sahiptir. Bu modlardan en düşük frekanslı olan 3 tanesi akustik fononlardır. Alaşımın fonon dispersiyonlarının pozitif olması alaşımın dinamik kararlı olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak akustik modların frekanslarının Γ noktasında sıfır değerinde olmaları da alaşımın dinamik kararlı olduklarına destek olarak kabul edilebilir. Alaşımların atomlarını etkileyen net bir kuvvet olmadığı zaman atomlar kararlıdır, atomları kararlı olan alaşımlar da dinamik olarak kararlı olmaktadır. Fonon DOS eğrileri incelendiğinde alaşım içerisindeki ağır atomların önemli ölçüde düşük frekanslarda titreştiği, hafif atomların ise daha yüksek frekanslarda titreştiği görülür. Akustik ve düşük frekanslı optik modlara önemli ölçüde katkı Mn atomlarından, orta frekanslı optik modlara Al atomlarından, yüksek frekanslı optik modlara katkı da Li atomlarından gelmektedir. X- Γ -L yüksek simetri eksenleri arasında fonon dallarının sayısının simetri yüzünden 12 den 8'de düştüğü de görülmüştür. Alaşıma ait en yüksek titreşim frekanslarının X yüksek simetri ekseninde olduğu görüldü. Tablo 3'te Γ noktasındaki titreşim frekansları ve X yüksek simetri eksenindeki en yüksek titreşim frekansları gösterilmiştir.

Tablo 3: LiMn₂Al alaşımının Γ noktasındaki titreşim frekansları (THz) ve X yüksek simetri eksenindeki maksimum titreşim frekans (THz) değerleri.

Malzeme	Γ			X
LiMn ₂ Al	6.004	9.982	13.255	13.339

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada öncelikle minimum enerji değerine karşılık gelen durumlara ait örgü parametreleri hesaplandı. Alaşım için daha önce yapılmış teorik ya da deneysel herhangi bir çalışma olmadığından hesaplanan örgü parametre değerleri oqmd.org web sitesinde verilen teorik değerlerle kıyaslandığında bu değerlerle önemli ölçüde uyumlu olduğu görüldü. Hesaplanan elastik sabitlerinin Born kararlılık kriterlerini sağladığı ve bu açıdan alaşımın mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. Elastik sabitleri kullanılarak elde edilen Young modülü, Bulk modülü gibi sabitler değerlendirilerek alaşımın; sıkışabilirliğinin yüksek, sert, kırılğan ve anizotropik özelliklere sahip olduğu anlaşıldı. Elektronik yapı ile ilgili yapılan hesaplamalar sonucunda alaşımın manyetik özellikte, atomları arasındaki baskın bağlanma türünün iyonik karakterde olduğu görüldü. Thermo pw programı vasıtasıyla yapılan termal hesaplamalar sonucunda alaşımın termal davranışlarının tutarlı olduğu anlaşılırken, Debye sıcaklığının da 473.006 K olduğu hesaplandı. Son olarak alaşımın titreşimsel özelliklerini anlamak için çeşitli hesaplamalar yapılarak fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu (DOS) eğrileri çizdirildi. Bu eğrilere göre akustik modların frekanslarının Γ noktasında sıfır değerinde olması alaşımın dinamik kararlı olduğunu anlamamızı sağladı. DOS eğrileri alaşım içerisinde ki ağır atomların önemli ölçüde düşük frekanslarda hafif atomların ise yüksek frekanslarda titreştiğini gösterdi. Alaşımlara ait en yüksek titreşim frekanslarının X yüksek simetri ekseninde olduğu görüldü. Hesaplamalar sonucunda elde edilen özelliklerin iyi anlaşılması ile bu alaşımın muhtemel spintronik, termal ve elektronik uygulamalarına önemli katkılar sağlayabilecektir.

KAYNAKÇA

- Arikan N., Al S., Demir S. and İyigör A., (2018). LatticeDynamic Properties of Rh₂XAl (X= Fe and Y) Alloys, *Physica B: Condensed Matter*, 531, pp. 16-20,
- Albayrak E. (2024). Theoretical Investigation of The Properties of LiRuAs Semi-Heusler Alloy via Density Function Theory, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13 (3), 692-700.
- Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L., (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Res. Lett.*, 1 (3), pp. 89-91
- Alloys", *Physica B: Condensed Matter*, 531, pp.89-91
- Busemeyer B., Shaughnesy M., Fong C.Y., (2011). Exploring Half Metals in Li Based Half Heusler Alloys, American Physical Society, annual Meeting of the California-Nevada Section of the APS, November 11-12.
- Born M., Huang K., (1965). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Oxford
- Gaillac R., Pullumbi P., (2016). FX Coudert, ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.:Condens. Matter* 28, 275201
- Giannozzi P., De Gironcoli S., Pavone P., Baroni S., (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B* 43 7231
- Heusler F., Richarz F., (1903). Über Magnetische Manganlegierungen, *J. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5, 219.
- İyigör A., Örnek O., Saydam A., Arikan N., (2023). Investigation of structural , electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of MnMn₂Cr_{1-x}V_xSi (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) alloys. *Indian J Phys* 98, 1343–1353
- Kohn W., Sham L.J., (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys.*,
- Methfessel M., Paxton A., (1989) High-precision sampling for Brillouin- zone integration in metals, *Phys. Rev. B*, 40 (6),p.3616
- Örnek O., İyigör A., Meriç A.S., Çanlı M., Özduran M., Arikan N., (2021). First-Principle Investigations of (Ti_{1-x}V_x)₂FeGa Alloys. A Study on Structural, Magnetic, Electronic, and Elastic Properties. *Russ. J. Phys. Chem.* 95, 2592–2599
- Örnek O., Selgin A., İyigör A., Lafcı S., (2024). Elektronik and elastic properties cubic of LiBH₄ and Li(BH)₃ as host materials for hydrogen storage, *The European Physical Journal B*, 97 (9), 1-7.

- Özdemir, A., Bozdağ, B., Sepet, H., Parlak, Y., Kocabaş, O., Ereeş, F. S., & Özdemir, C. (2015). Cytogenetic effects of 99 technetium on meristematic cells of root tips of *Vicia faba* L. and statistical comparison. *Caryologia*, 68(3), 200-206
- Özdemir, C., Ereeş, F. S., Sepet, H., Bozdağ, B., Yetişen, K., Şen, U., & Çam, S. (2012). Cytogenetic Effects of Uranium on Root Tip Cells of Fabaceae (*Cicer arietinum* L., *Phaseolus vulgaris* L., *Vigna anguiculata* L. and *Phaseolus coccineus* L.). *Middle-East J. Sci. Res*, 11(6), 791-795.
- Palmström, C. (2003). Epitaxial Heusler Alloys: New Materials for Semiconductor Spintronics, *MRS Bulletin*, 28, 725-728.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), pp. 3865-3868
- Pugh S.F., (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45:367,823-843
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris* Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Sepet, Hakan., Canli, M., Özdemir, A., Bozdağ, B., & Özdemir, C. (2014). Cytogenetic Effects Of 48 Titanium (48 Ti) On Meristematic Cells Of Root Tips Of *Lens Culinaris* Med. *Pak. J. Bot*, 46(1), 101-110
- Srivastava G.P., (1990). *The physics of phonons*. Adam Hilger: Bristol
- The Open Quantum Materials Database, <https://oqmd.org/analysis/calculation>

BÖLÜM 11

LiMn₂Ge ALAŞIMININ BAZI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol Albayrak¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir/Türkiye, Orcid: 0000-0001-9161-9068, erol.albayrak@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Bazı yarı iletken malzemeler alaşım oluşumu yoluyla hem örgü parametresini hem de elektronik bant aralığını kontrol etmekte kullanılırlar. Bu şekilde elektronik band aralıkları uygun şekilde ayarlanmış ve led diyotlar, bazı transistörler ve bazı opto elektronik cihazların geliştirilmişlerdir.

Fredrich von Heusler tarafından 1903 yılında keşfedilen Heusler alaşımları kristal ve örgü yapıları, yüksek spin polarizasyonları, ferromanyetik doğaları gibi özellikleriyle yarı iletken bileşiklere benzer özelliklere sahiptirler. (Heusler ve ark., 1903).

Heusler alaşımları oluşturan elementlerin bazı özelliklerinin bu elementlerden Heusler alaşımlar elde edildiğinde alaşımda var olmadığı anlaşılmıştır (Mizusaki ve ark., 2010). Bu durum istenilen bir özelliğin herhangi bir malzemede bulunamaması halinde sentezlenecek Heusler alaşımları vasıtasıyla bu özelliklere erişebilmeyi sağlayabilmektedir. Bu özellik Heusler alaşımları oldukça önemli bir yere taşımıştır.

Bir takım yarı iletken bileşiklere yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapısı ve örgü parametreleri benzeyen çoğu Heusler alaşımlarının ferromanyetik olmakla birlikte fermi enerji seviyeleri civarında yüksek spin polarizasyonu ve 200 K ile 1100 K arasındaki yüksek Curie sıcaklığına sahip oldukları görülmüştür. Bu özellikleri sayesinde Heusler alaşımları spin polarize akım enjektörleri ve dedektörleri yapımında ilgi odağı olmuşlardır (Palmstrom, 2003).

Ayrıca Heusler alaşımların içerisindeki bileşenlerin oluşturdukları alaşımlardan ferromanyetizma, iletkenlik, kırılgenlik vb. gibi özelliklerce farklı olabilmeleri bu alaşımları teorik ve deneysel olarak çalışmak için başka bir neden olarak karşımıza çıkmaktadır

Heusler alaşımlar XY_2Z sitekiyometrik formülüne sahiptirler. Bu genel formülde içiçe geçmiş 4 örgüden 1 tanesi kristal yapıdan uzaklaştırılarak XYZ genel formüllü alaşımlar elde edilir. Bu tür alaşımlara da yarı Heusler alaşımlar adı verilmiştir.

Heusler alaşımların iki yüksek simetri eksenlerinin iletkenlik ve valans bandlarından birinin iletken diğerinin de yalıtkan karakterli olması durumunda alaşıma yarı metalik alaşım denir. Bu tür Heusler alaşımlar %100 spin polarize özelliğe sahip olabilmektedirler. Bu özellik spintronik ve

manyetoelektronik cihazların yapılması için aranılan önemli bir özelliktir (Albayrak, 2024). Li ve Mn gibi elementleri içeren bileşik yada alaşımların yapısal özelliklerini bilmenin yanında çevreye verdikleri zararları da anlamak önemlidir. Kimyasal maddelerin yapısal özelliklerinin yanı sıra günümüzde enerji üretimi ve enerji politikaları çevre sorunları sürdürülebilirlik gibi kavramlar da önemli bir yer tutmaktadır. Çevre sorunlarının başında bitki örtüsüne yapılan tahribat gelmektedir. Enerji üretimi içinse genellikle Lityum, uranyum, teknesyum gibi kimyasal maddeler kaynak olarak kullanılmaktadır. Bu noktada enerji kaynağı olarak kullanılan bu maddelerin çevre sorunları içinde kaynak oluşturduğu görülmektedir. Yapılan birçok çalışmada bu kimyasalların çevreye, bitkilere ve dolayısı ile bitki örtüsüne ve canlılara yapmış olduğu etkiler ele alınmıştır. Stronsiyum (Sepet ve ark., 2020), teknesyum (Özdemir ve ark., 2015), titanyum (Sepet ve ark., 2014) ve uranyum (Özdemir ve ark., 2012) gibi bazı metal içerikli kimyasal malzemelerin bitkilerin kromozomal yapılarını etkilediği ve gelişmesine zarar verdiği görülmüştür.

2. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Evrende var olan tüm atomik yapılar mutlak sıcaklık yüzünden titreşmektedir. Bu atomların örgü yapılarına ait örgü sabitlerinin birbirleriyle kıyaslanabilmesi için bir standart gerekmektedir. Herhangi bir atomik örgü için farklı sıcaklıklarda farklı örgü sabitleri olduğu görülür. Örgü sabitlerini kıyaslayabilmek için sabit bir sıcaklık gerekir zira sıcaklığın farklı olması titreşim enerjisini etkileyerek örgü sabitini değiştirmektedir. Örgü sabitlerinin kıyaslanabilmesi için malzemenin en düşük iç enerjiye sahip olduğu kararlı durumların bulunarak bu değerlerde kıyas yapılması en mantıklı yoldur. Malzemelerin endüyük iç enerjili haline karşılık gelen duruma kararlı durum denilmektedir. En düşük enerjili hal olan kararlı duruma ait örgü sabitleri ise kararlı durum örgü sabiti olarak adlandırılırlar. Bu örgü sabitlerini hesaplayabilmek için atomun çekirdeği etrafında dolanan elektronlar ile atom arasındaki etkileşimleri bilmek, elektronların dolanım yörüngeleri üzerindeki bulunabilme ihtimallerini öngörebilmek gerekir. Bu şekilde kararlı durumlar ve örgü sabitleri gibi olguları hesaplayabilmek için elektronların yoğunluk

fonksiyonlarının kullanıldığı yaklaşıma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) denilmektedir.

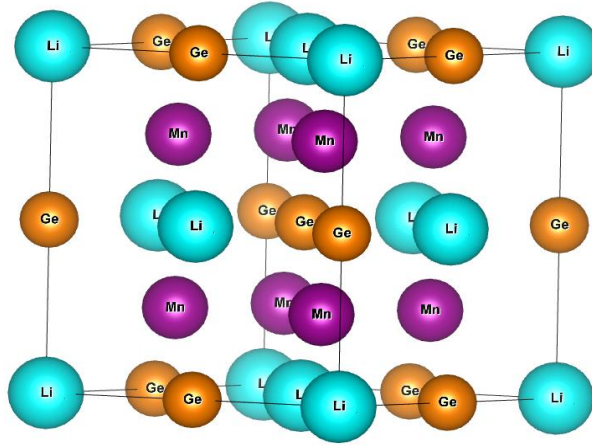
DFT ile hesaplama yapabilmek için 1965'te Kohn ve Sahm tarafından ortaya konan ifade olan taban durum elektronik yük yoğunluğu da göz önüne alınmış ve hesaplamalar bu yaklaşımlar ışığında gerçekleştirilmiştir (Kohn, Sahm, 1965).

DFT ile yapılan hesaplamalarda daha başarılı sonuçlar almak için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak bilinen yaklaşıma eklemeler yapılarak elde edilen PBE-GYY yaklaşımı ortaya konulmuştur (Perdew ve ark., 1996). Full Heusler yapıya sahip LiMn_2Ge alaşımı için yapılan bu çalışmada daha başarılı sonuçlar elde etmek için biz de PBE-GYY yaklaşımını kullandık. Malzemeye ait en düşük enerjili durumu yani kararlı durumu tespit edebilmek için en düşük enerjili hesaplamak gerekir. Bu hesaplama için ise elektronların dalga fonksiyonlarına ve dolayısıyla da potansiyel ifadelerine ihtiyaç vardır. Hesaplamalar için gereken potansiyel ifadeleri sanal potansiyeller olarak bilinen Pseudo potansiyellerin Rappe grubundan seçildi (Srivastava, 1990). Alaşıma ait düzlem dalga kesme enerjisi 40 Ry, elektronik yük yoğunluğu da 400 Ry, Brillouin bölgesindeki entegrasyon k-noktaları ise $8 \times 8 \times 8$ olarak seçildi. Fermi yüzeyine kadar Smearing parametresi 0.05 Ry olarak belirlenip hesaplamalar için Methfessel-Paxton yayma tekniği kullanıldı (Methfessel, Paxton, 1989).

3. BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

LiMn_2Ge alaşımının atomları Fm-3m uzay grubunda dizilirler ve bu alaşım $L2_1$ faz yapısında kristalleşir. Full Heusler yapıdaki alaşım XY_2Z sitekiyometrik formülüne sahiptir. Şekil 1'de alaşıma ait temsili birim hücre yapısı görülmektedir. Alaşım içindeki Mn atomları (0,0,0) ve (1/2, 1/2, 1/2) konumuna, Li atomları (3/4, 3/4, 3/4) konumuna, Ge atomları da (1/4, 1/4, 1/4) konumuna yerleştirilmiştir.

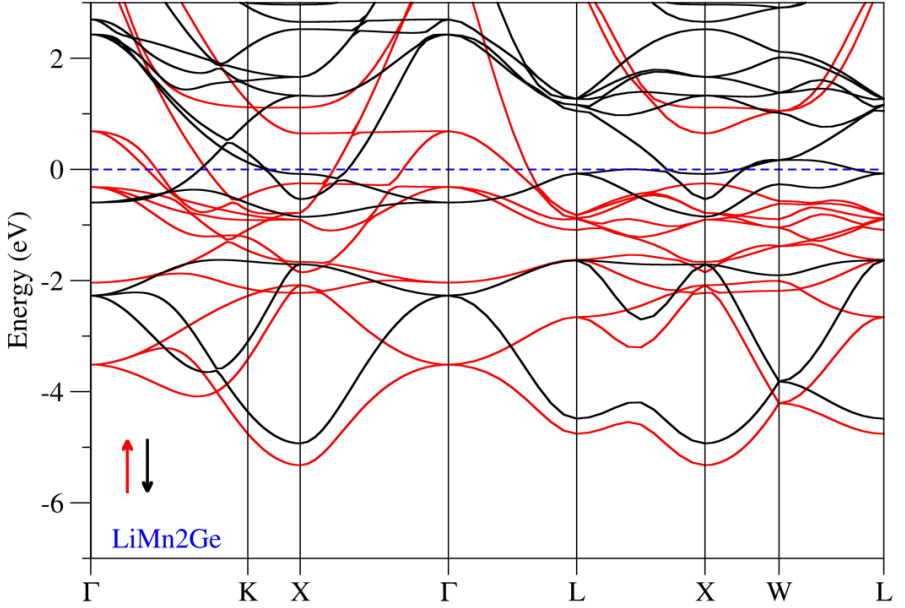


Şekil 1: LiMn₂Ge alaşımının temsili birim hücre yapısı.

LiMn₂Ge alaşımının bileşenleri olan Li ve Mn elementleri lityum-iyon pillerde oldukça yoğun kullanılırlar. Ge elementi ise yarı iletken teknolojisinin birçok uygulamasında, özellikle de çip, sensör, işlemci gibi uygulamalarda kullanılır ve oldukça önemli bir elementtir (Busemeyer, 2011). LiMn₂Ge hakkında yapılan bu çalışmada, alaşımın bileşenlerinin lityum-iyon piller için enerji depolanması konusunda sağlayabileceği yararların araştırılması önemli ölçüde etkili olmuştur. Alaşımın alakalı literatürde herhangi bir deneysel ya da teorik bir çalışma bulunmamaktadır. Çalışmadaki hesaplamalar DFT yaklaşımı kullanan Quantum Espresso programı ile yapıldı. Kararlı durum örgü sabiti hesaplamalar sonucunda $a_0 = 5.853 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı.

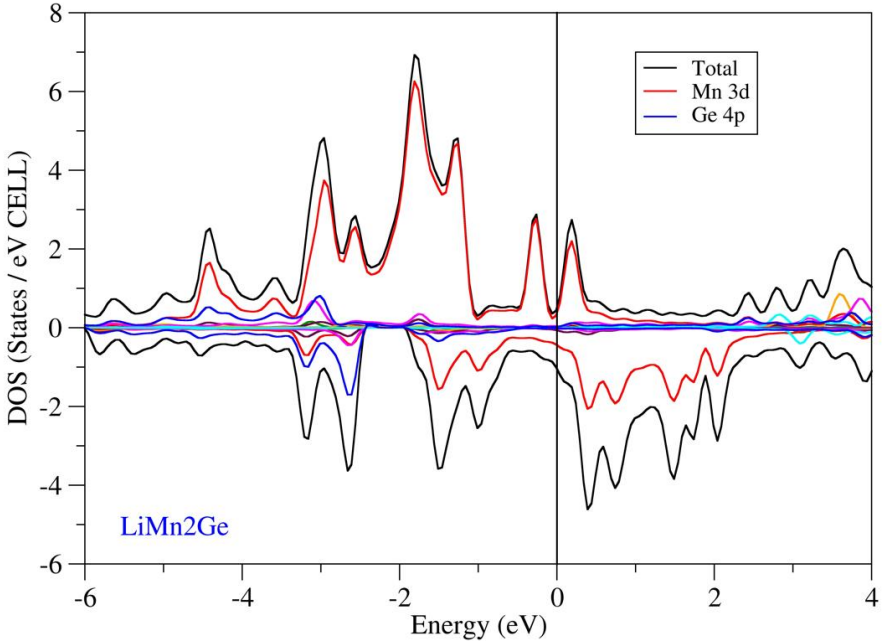
3.2. Elektronik Özellikler

Alaşımın elektronik ve manyetik özelliklerinin anlaşılabilmesi için malzemenin elastik sabitlerin hesaplanmasına ek olarak elektronik bant ve durumların yoğunluğu (DOS) grafikleri çizdirildi. Şekil 2’de LiMn₂Ge alaşımı için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerle çizdirilen elektronik bant grafiği, Şekil 3’te ise DOS grafiği görülmektedir.



Şekil 2: LiMn₂Ge alaşımının elektronik bant grafiği.

Grafikte alaşıma ait valans ve iletkenlik bantlarının yüksek simetri eksenleri spin yukarı (↑) ve spin aşağı (↓) sembolleri ile gösterilmişlerdir. Grafikte spin yukarı ve spin aşağı eğrilerinin Fermi enerji seviyesi ile birlikte birbirlerini de kesmeleri valans ve iletkenlik bantları arasında herhangi bir yasak enerji aralığı olmadığını anlamamızı sağlar. Her iki bant arasında elektronların yasak bir enerji aralığı olmaksızın alınıp verilebiliyor olması alaşımın metalik iletken bir karaktere sahip olduğunu anlamamızı sağladı.



Şekil 3: LiMn₂Ge DOS grafiği.

Alaşıma ait elektronik bant grafiği incelendiğinde spin yukarı ve spin aşağı yönelimlerine ait eğrilerin simetrik olmadığı görülür. Bu durum DOS grafiğindeki eğrilerde de görülür. Elektronik bant grafiğindeki spin yukarı ve spin aşağı eğrilerinin üst üste olmaması ya da DOS grafiğinin enerji eksenine göre simetrik olmamaları alaşımanın manyetik momentinin sıfırdan farklı olduğunu, bu şekilde de manyetik bir karakterde olduğunu anlamamızı sağlar. Manyetik karakterdeki malzemelerin toplam manyetik momentleri sıfırdan farklıdır. Alaşımanın DOS grafiğine göre iletkenliğe gelen baskın katkının spin aşağı yüksek simetri ekseninden geldiği anlaşılır. Orbital açısından bakıldığında ise iletkenliğe gelen baskın katkının Mn atomunun 3d orbitalindeki elektronlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.3. Elastik Özellikler

Bir malzemenin bazı özelliklerinin anlaşılabilmesi için elastik sabitleri olarak adlandırılan sabitlerin hesaplanması gerekir. C_{11} , C_{12} ve C_{44} şeklinde ifade edilen elastik sabitleri kullanılarak malzemeye ait bazı modül ve oranlar hesaplanarak malzeme hakkında bilgi edinilmesi amaçlanır. LiMn₂Ge

alaşımına ait elastik sabitleri hesaplanarak Tablo 1’de verilmiştir. Malzemenin mekanik kararlı olabilmesi için elastik sabitlerinin eşitlik 1’de verilen Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekmektedir (Born, Huang, 1954).

$$C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (1)$$

Tablo 1: LiMn₂Ge alaşımının hesaplanan elastik sabitleri (C₁₁, C₁₂ ve C₄₄; GPa)

Malzeme	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
LiMn ₂ Ge	84.93	82.16	95.69

Alaşımın elastik özelliklerini anlamak için hesaplanan modül veya oranların türetildiği denklemler denklem 2-6’da verilmiştir. (İyigör ve ark., 2023).

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (3)$$

$$B = \frac{2C_{12} + C_{11}}{3} \quad (4)$$

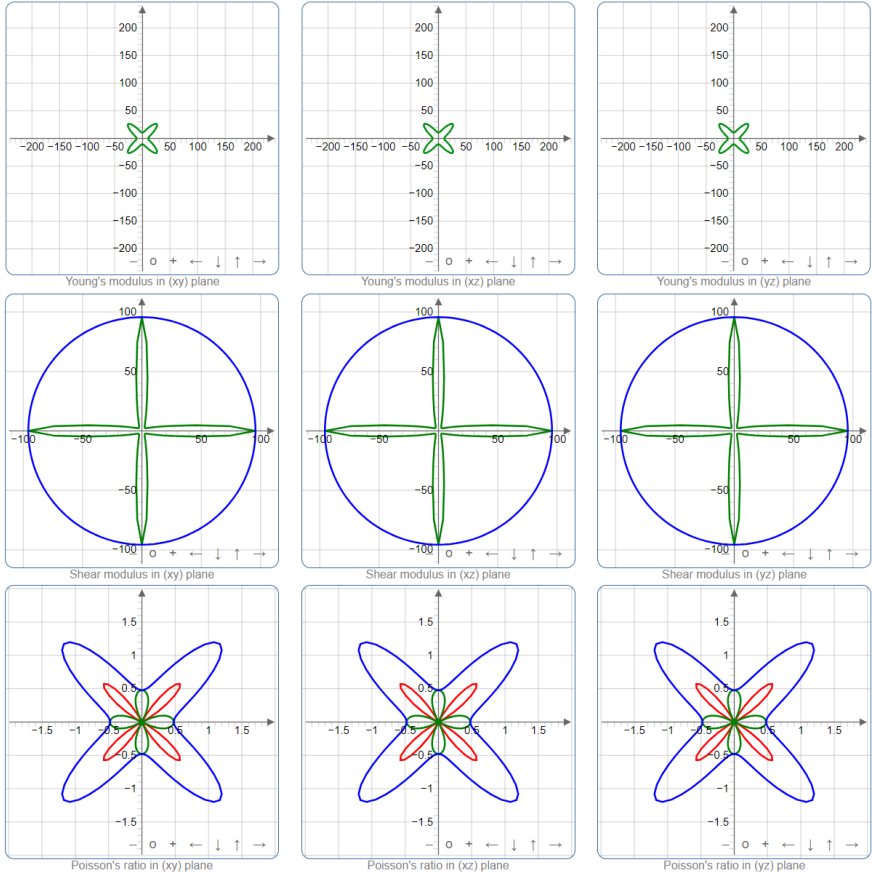
$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (5)$$

$$G = \frac{5(C_{11} - 2C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - 2C_{12}) + C_{44}} \quad (6)$$

Tablo 2: LiMn₂Ge alaşımına ait hesaplanan Bulk Modülü (B; GPa), Shear modülü (G; GPa), Young modülü (E; GPa), B/G oranı, poisson oranı (σ), Anizotropi faktörü (A), Vickers hardness değerleri (H_v, GPa).

Malzeme	B	G	E	B/G	σ	A	H _v
LiMn ₂ Ge	83.09	30.68	75.55	2.71	0.23	69.09	15.98

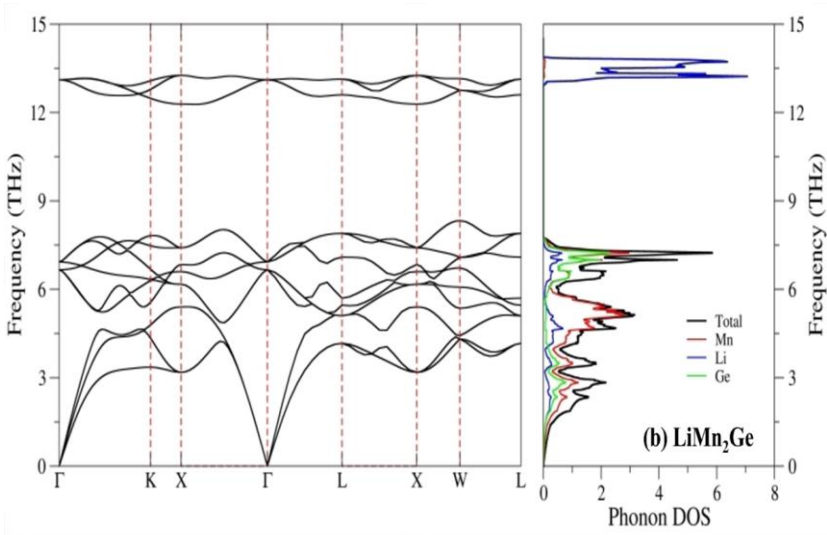
Alaşımın elastik sabitleri olan C_{11} ve C_{12} 'nin farkı Cauchy basıncı olarak bilinir ve bu farkın pozitif olması, alaşımı oluşturan atomlar arasındaki bağlanmaların önemli ölçüde iyonik karakterde olduğunu gösterir. Alaşım için hesaplanan değerlerden Poisson oranının 0.25'e yakın olması alaşım içerisindeki atomlar arasındaki bağlanmaların baskın oranda iyonik karakterde olduğunu anlamamızı sağladı (Bannikow ve ark., 2007). Bulk modülü değerinin 100 GPa'dan düşük olması alaşımın sıkışabilir olduğuna işaret eder. Young modülü sertliğin bir ölçütü olup bu alaşım için 75.55 GPa olarak hesaplanmıştır. Bu değere göre alaşımın yumuşak doğallı olduğu tahmin edilebilir. Young modülünün verdiği sertlik bilgisinin güvenilirliğini teyit etmek amaçlı olarak alaşımın Vickers sertlik değeri H_V de hesaplanmıştır. H_V değeri 15.98 GPa gibi düşük bir değer olarak bulunmuştur. Bu değer Young modülü ile uyumludur. Malzemelerin sünek ya da kırılğan olduğunu anlamak için B/G oranına bakmak gerekir. Alaşımın hesaplanan B/G oranı 2.71 olup 1.75 değerinden büyüktür. Buna göre alaşımın sünek bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır (Örnek ve ark., 2024). Alaşımın anizotropi faktörü 1'den farklı olduğundan alaşım şekillenirken bazı özelliklerinin yönelime bağlı olabileceği anlaşılmıştır. Alaşımın anizotropik karakterli olduğu anlaşıldıktan sonra ELATE kodları kullanılarak Young modülünün, kayma/Shear modülünün, Poisson oranının ve doğrusal sıkışabilirliğin yöne bağlılığını daha iyi anlamak için bu üç niceliğin iki boyutlu yöne bağlı değişim gösterimleri Şekil 4'te verilmiştir (Gaillac ve ark., 2016).



Şekil 4: LiMn_2Ge fH alaşımına ait Young modülü, Shear modülü ve poisson oranlarının yönlere göre iki boyutta çizilmiş eğrileri.

3.4. Titreşim Özellikleri

Fonon dispersiyon hesaplamaları, Erime noktası, dinamik kararlılık, termal genişleme gibi bazı özellikleri anlamak için önemlidir. Quantum-Espresso paket programı içerisindeki lineeer-tepki yaklaşımını kullanılarak alaşımın yüksek simetri eksenlerindeki fonon dispersiyonlarını hesapladık. Fonon dispersiyon eğrilerine ek olarak toplam ve kısmi durum yoğunluk eğrileri de çizdirildi. Her bir atom için 3 titreşim modu bulunan LiMn_2Ge alaşımı için çizdirilen fonon dispersiyon ve toplam-kısmi durum yoğunluğu eğrileri (fonon DOS) Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5: LiMn₂Ge alaşımına ait fonon dispersiyon eğrileri.

Alaşım toplamda 3'ü akustik 9'u optik olmak üzere 12 fonon moduna sahiptir. Bu modlardan en düşük frekanslı olan 3 tanesi akustik titreşim modu diğer 9 tanesi ise optik titreşim modudur. Fonon dispersiyon eğrilerinin pozitif olması alaşımın dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir (Gianozzi ve ark.,1991). Ayrıca akustik modların frekanslarının Γ noktasında sıfır değerinde olmaları da alaşımın dinamik kararlı olduğunu gösterir. Şekil 5 incelendiğinde alaşım içerisindeki ağır atomların önemli ölçüde düşük frekanslarda titreştiği, hafif atomların ise daha yüksek frekanslarda titreştiği görülür. Akustik ve düşük frekanslı optik modlar Mn atomlarının titreşmesinden, orta frekanslı optik modlar Ge atomlarının titreşmesinden, yüksek frekanslı optik modlar da Li atomlarının titreşmesinden oluşurlar. Fonon dallarının sayısının X- Γ -L yüksek simetri eksenlerinde simetri yüzünden 12 den 8'e düştüğü görülmüştür. Alaşıma ait en yüksek titreşim frekanslarının X yüksek simetri eksenindedir. Tablo 3'te Γ noktasındaki titreşim frekansları ve X yüksek simetri eksenindeki en yüksek titreşim frekansları gösterilmiştir.

Tablo 3: Γ noktasındaki titreşim frekansları (THz) ve X yüksek simetri eksenindeki maksimum titreşim frekansları (THz).

Malzeme	Γ		X
LiMn ₂ Ge	6.663	6.929	13.109

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada DFT yaklaşımını içeren Quantum Espresso programı kullanılarak kararlı durum örgü parametreleri hesaplandı. Alaşım için daha önce yapılmış teorik ya da deneysel herhangi bir çalışma görülmemiştir. Hesaplamalar sonucunda kararlı durum optimize örgü sabiti sonucunda $a_0 = 5.853 \text{ \AA}$ olarak bulundu. Örgü sabitleri hesaplandıktan sonra elastik sabitleri hesaplanarak bu sabitlerin Born kararlılık kriterlerini sağladığı ve bu açıdan alaşımın mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. Elastik sabitleri kullanılarak elde edilen bazı modül ve sabitler sayesinde alaşımın; iletken metalik, sıkışabilir, yumuşak, sünek ve manyetik özellikte olduğu anlaşıldı. Ayrıca Poisson oranı değerine göre alaşım içerisindeki atomlar arasındaki baskın bağlanmaların iyonik karakterli olduğu tahmin edildi. Thermo pw programı vasıtasıyla yapılan termal hesaplamalar sonucunda alaşımın termal davranışlarının tutarlı olduğu anlaşılırken, Debye sıcaklığının da 221.866 K olduğu anlaşıldı. Alaşımın titreşimsel özelliklerini anlamak için çeşitli hesaplamalar yapılarak fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu (DOS) eğrileri çizdirildi. Alaşıma ait akustik titreşim modların frekanslarının Γ noktasında sıfır değerinde olması alaşımın dinamik kararlı olduğunu anlamamızı sağladı. DOS eğrilerindeki titreşim frekansları alaşımdaki ağır atomların önemli ölçüde düşük frekanslarda hafif atomların ise yüksek frekanslarda titreştiğini gösterdi. Alaşıma ait en yüksek titreşim frekanslarının X yüksek simetri ekseninde olduğu görüldü. Yapılan tüm hesaplamalar sonucunda LiMn_2Ge alaşımının Li-ion pillerde depo malzemesi olma potansiyeli ve spintornik, manyetoelektronik cihazların yapımında kullanılabilme ihtimali değerlendirilmiştir. Li-ion piller için yumuşak ve sıkışabilir bir malzeme oluşu alaşım için avantaj oluştururken, alaşımın enerji depolama kabiliyeti pil çevrim cihazları ile test edilerek malzemenin potansiyeli kesin olarak belirlenebilir. Ayrıca alaşımın bu çalışmada rapor edilen özelliklerinin iyi anlaşılması ile alaşımın muhtemel spintronik, manyetoelektronik ve elektronik cihazların yapımında kullanımının önemli önem arz edeceğini düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Albayrak E. (2024). Theoretical Investigation of The Properties of LiRuAs Semi-Heusler Alloy via Density Function Theory, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 13 (3), 692-700.
- Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L., (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. Physica status solidi (RRL) – Rapid Res. Lett., 1 (3), pp. 89-91
- Alloys", Physica B: Condensed Matter, 531, pp.89-91
- Busemeyer B., Shaughnesy M., Fong C.Y., (2011). Exploring Half Metals in Li Based Half Heusler Alloys, American Physical Society, Annual Meeting of the California-Nevada Section of the APS, November 11-12.
- Born M., Huang K., (1965). Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Oxford
- Gaillac R., Pullumbi P., (2016). FX Coudert, ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. J. Phys.:Condens. Matter 28, 275201
- Giannozzi P., De Gironcoli S., Pavone P., Baroni S., (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. Phys. Rev. B 43 7231
- Heusler F., Richarz F., (1903). Über Magnetische Manganlegierungen, J. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5, 219.
- İyigör A., Örnek O., Saydam A., Arıkan N., (2023). Investigation of structural , electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of MnMn₂Cr_{1-x}V_xSi ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) alloys. Indian J Phys 98, 1343–1353
- Kohn W., Sham L.J., (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys.,
- Methfessel M., Paxton A., (1989) High-precision sampling for Brillouin- zone integration in metals, Phys. Rev. B, 40 (6),p.3616
- Mizusaki S., Douzono A., Ohnishi T., Nagata Y., Ozawa T.C., Samata H. and Noro Y., (2010). Appearance of ferromagnetism in Heusler alloy Ru₂Mn_{1-x}V_xGe, Journal of Phys.: Conf. Ser. 200 052017
- Örnek O., Selgin A., İyigör A., Lafcı S., (2024). Elektronik and elastic properties cubic of LiBH₄ and Li(BH)₃ as host materials for hydrogen storage, The European Physical Journal B, 97 (9), 1-7.
- Özdemir, A., Bozdağ, B., Sepet, H., Parlak, Y., Kocabaş, O., Ereeş, F. S., & Özdemir, C. (2015). Cytogenetic effects of 99 technetium on meristematic cells of root tips of Vicia faba L. and statistical comparison. Caryologia, 68(3), 200-206

- Özdemir, C., Ereeş, F. S., Sepet, H., Bozdağ, B., Yetişen, K., Şen, U., & Çam, S. (2012). Cytogenetic Effects of Uranium on Root Tip Cells of Fabaceae (*Cicer arietinum* L., *Phaseolus vulgaris* L., *Vigna anguiculata* L. and *Phaseolus coccineus* L.). *Middle-East J. Sci. Res.*, 11(6), 791-795.
- Palmstrøm, C. (2003). Epitaxial Heusler Alloys: New Materials for Semiconductor Spintronics, *MRS Bulletin*, 28, 725-728.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), pp. 3865-3868
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris* Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Sepet, Hakan., Canli, M., Özdemir, A., Bozdağ, B., & Özdemir, C. (2014). Cytogenetic Effects Of 48 Titanium (48 Ti) On Meristematic Cells Of Root Tips Of *Lens Culinaris* Med. *Pak. J. Bot.*, 46(1), 101-110
- Srivastava G.P., (1990). *The physics of phonons*. Adam Hilger: Bristol

BÖLÜM 12

TAM HEUSLER $MgPbRh_2$ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELASTİK, ELEKTRONİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO İNCELEMESİ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK¹
Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN²

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, ORCID No: 0000-0001-6953-5001, osmanornek@ahievran.edu.tr

²Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 40100, Kırşehir, Türkiye, ORCID No: 0000-0003-4347-5906, mozduran@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Çok çeşitli özellikleri nedeniyle, Heusler alaşımları dikkate değer bir malzeme sınıfını temsil eder. 1901'deki keşiflerinden ve 1903'te yayınlanmalarından bu yana, bileşenleri manyetik olmayan (NM) element iken ferromanyetik (FM) özellikler göstermeleri nedeniyle dikkat çektiler (Heusler,1903). Bunlar, $L2_1$ yapısıyla kristalleşen, kimyasal formülü X_2MnZ olan üçlü alaşımlardır (Heuesler,1903; Webster, 1969; Webster vd., 1968). Bu yapı, dört eşdeğer iç içe geçmiş fcc alt örgü ile tanımlanabilir; bunlardan ikisi X atomları tarafından, diğer ikisi ise sırasıyla Mn ve Z elementi tarafından işgal edilir. Genel olarak, X elementi bir geçiş veya soy metaldir ve Z, periyodik tablonun IIIA, IVA veya VA gruplarından bir elementtir. Tüm Heusler alaşımlarında, Mn, atom düzenine ve kimyasal bileşime bağlı olarak ferromanyetlerden ferrimanyetlere veya çeşitli tiplerdeki antiferromanyetlere veya helikoidallere kadar değişebilen manyetik davranışlarını belirlemede önemli bir rol oynar. X bileşeninin manyetik olmadığı durumda, manyetik moment esas olarak $4,4 \mu B$ kadar yüksek bir değerle Mn atomunda lokalize olur, Öte yandan X , Ni veya Co gibi manyetikse, birim hücre başına $5,11 \mu B$ 'ye kadar toplanabilen bir manyetik momente katkıda bulunabilirler(Webster, 1969). Düşük sıcaklıklarda, kimyasal bileşenler düzenlenir ve yukarıda belirtildiği gibi alt örgüleri işgal eder. Sıcaklık arttıkça iki olgu meydana gelir; B fcc alt örgüyü işgal eden Mn manyetik momentleri düzensizleşir ve toplam manyetizasyon azalır. Numune manyetizasyonunu etkileyen diğer bir etki de farklı atomik bileşenler tarafından örgü yerlerinin değiştirilmesidir (atomik düzensizlik). Her iki olgu da her zaman mevcuttur, ancak sisteme ve numune hazırlamaya bağlı olarak biri diğerinden daha önemlidir. Atomik düzensizliğin çeşitli durumları uzun zaman önceki bir çalışmada (Krishnaveni vd., 2015; Qi vd., 2015; Cherid vd., 2017;Arıkan vd.,2024; Özdemir vd., 2018; Arıkan vd.,2020; Arıkan vd., 2020; Bahnes vd., 2018; Belkhouane vd.,2015; Yao vd., 2005; Arıkan vd., 2022) iyi bir şekilde açıklanmıştır. Ancak, çoklu bileşenler ve iki tür düzensizlik nedeniyle, bu numunelerde meydana gelen faz geçişlerinin eksiksiz bir açıklaması henüz gerçekleştirilememiştir. Çoğu Mn Heusler alaşımı ferromanyetikdir ve Curie sıcaklığı $980 K$ 'ler kadar yüksek olabilir(Webster, 1969). Sadece birkaç sistem anti ferromanyetikdir (AFM). Literatürde, bazı tam Heusler bileşiklerinin, ferromanyetik metaloksitlerin,

yarı Heusler bileşiklerinin hem teorik hem de deneysel olarak çalıştığı bildirilmiştir(Yao vd.,2005; Albayrak, 2022). Tam Heusler bileşikleri, 2:1:1 atom dizisine sahip üçlü malzemelerdir. X ve Y elemanları, geçiş metalleri ve Z is III–VI A grup elemanıdır (Arıkan vd., 2022). Tam Heusler bileşiklerinin iki biçimi vardır. Bunlar sırasıyla Fm-3m ve F-43m uzay grubuna sahip Cu_2MnAl ve Hg_2CuTi kristal yapılarıdır. Cu_2MnAl tipi yapıda, atomlar X 8c (0.25, 0.25, 0.25), Y 4a (0,0,0) ve Z 4b (0.5, 0.5, 0.5) Wyckoff pozisyonlarına yerleştirilir. Hg_2CuTi tipi yapıda, birinci geçiş metali 4a (0,0,0) ve 4c (0.25, 0.25, 0.25) pozisyonlarında bulunur, ikinci geçiş metali 4b (0.5, 0.5, 0.5) ve III–VIA atomları 4d (0.75, 0.75, 0.75) pozisyonlarına yerleştirilir.

Bu bölümün amacı, öncelikle metalik tam-Heusler MgPbRh_2 malzemesinin yapısal elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini incelemek ve bu malzemeleri sentezleyecek olanlara ışık tutmaktır. MgPbRh_2 bileşiği daha önce teorik ve deneysel olarak incelenmediğinden, elde edilen sonuçları diğer sonuçlarla karşılaştıramayız. Ancak, incelenen diğer metalik malzemelerle ortak bir ilişki kurmak gerekirse, Rh-bazlı Heusler bileşiklerle elde edilen sonuçları inceleyebilir ve analiz edebiliriz. Bazı Rh-bazlı Heusler alaşımlar elektronik ve mekanik özelliklerini araştırmak için incelendi (Al vd., 2018).

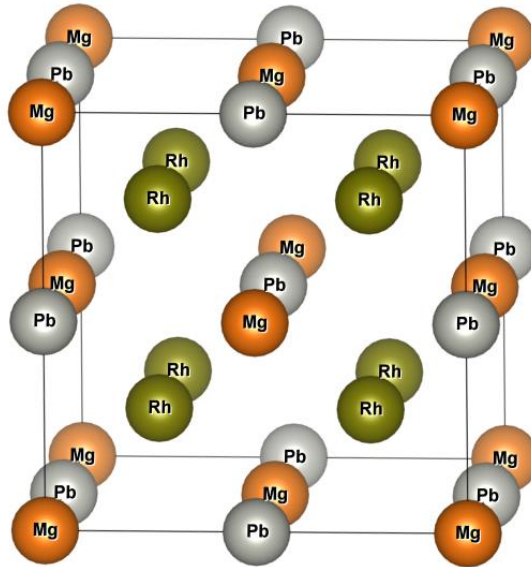
2. MATERYAL VE METOT

Ab-initio hesaplamasını gerçekleştirmek için Quantum Espresso bilgisayar kodunda kullanılan yoğunluk fonksiyonel teorisini(Hohenberg & Kohn, 1964) kullandık. Valans elektronu, çekirdekler ve çekirdek elektronları arasındaki etkileşimi tanımlamak için projector augmented wave (PAW) tabanlı psödopotansiyeli (Allali, 2023) kullanıldı. Quantum espresso kodunda (Giannozzi, 2009) uygulanan düzlem dalga psödo potansiyeli (PWSCF) yöntemini kullanarak toplam enerjileri, elektronik bant yapısını ve elektronik durum yoğunluğu (eDOS) hesaplandı. Tüm bu özellikler, değişim korelasyon etkisi, Perdew Burke ve Ernzerhof (PBE) (Perdew, 1996) fonksiyonellerinin genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) içinde ele alınmıştır. Brillouin bölgesi integrasyonları $10 \times 10 \times 10$ k nokta kullanılarak gerçekleştirildi. Fermi yüzeyine kadar integrasyon için smearing parametresi $\sigma = 0,02$ Ry olan smearing tekniği (Methfessel & Paxton, 1989). kullanılarak gerçekleştirildi. Elastik özelliklerin

bilgisi çok önemlidir, çünkü malzemelerin mukavemetini, elastikiyetini ve sünekliğini gösterir. Elastik özellikleri incelemek için Quantum Espresso'nun yardımıyla Elastic (Golesorkhtabar, 2013) bilgisayar kodunu kullandık. Ayrıca, sabit hacim altında termodinamik özellikleri belirlemek için yarı-harmonik yaklaşım (QHA) kullanan Gibbs2 algoritması kullanıldı.

3. BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

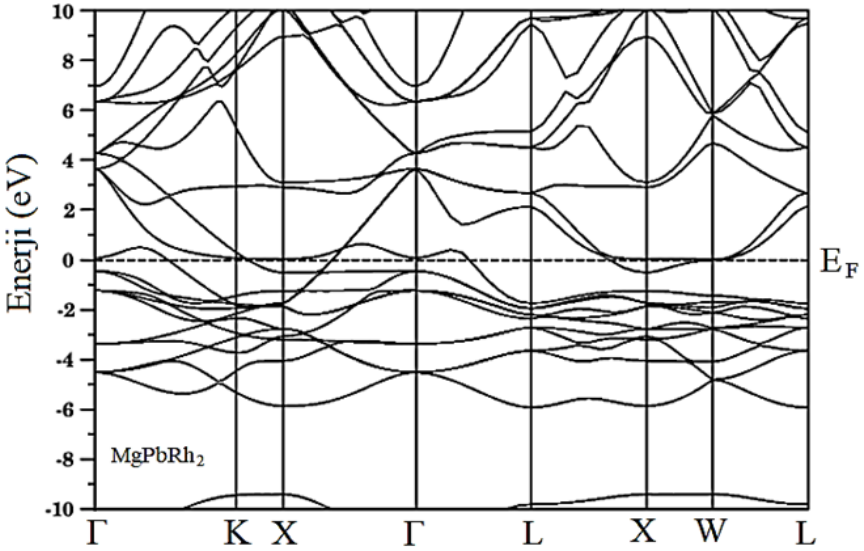


Şekil 1: Tam Heusler MgPbRh₂ bileşiğinin birim hücresi

Tam-Heusler alaşımları, L₂₁ fazında X₂YZ stokiyometrisine dayanan ve Fm-3m uzay grubu ait, (#225) üçlü metalik bileşiklerdir. X atomları, (1/4¹/4¹/4¹) ve (3/4³/4³/4³) Wyckoff pozisyonlarında bulunan manyetik geçiş metallere, Y ve Z ise sırasıyla (1/2¹/2¹/2¹) ve (000) pozisyonlarını işgal eden geçiş metalleri ve III-V grubu elementleridir. MgPbRh₂ üzerinde yapısal optimizasyon, en kararlı yapıyı ortaya çıkarmak ve karşılık gelen denge örgü sabitini belirlemek için GGA yöntemi ile gerçekleştirildi. GGA hesaplamalarından denge örgü sabiti değeri 6,460 Å olduğu bulunmuştur. Hesaplanan değerlerimiz, diğer teorik yöntemler kullanılarak hesaplanan değerlerle (Jain vd., 2013; Saal vd., 2013) iyi bir uyum içindedir.

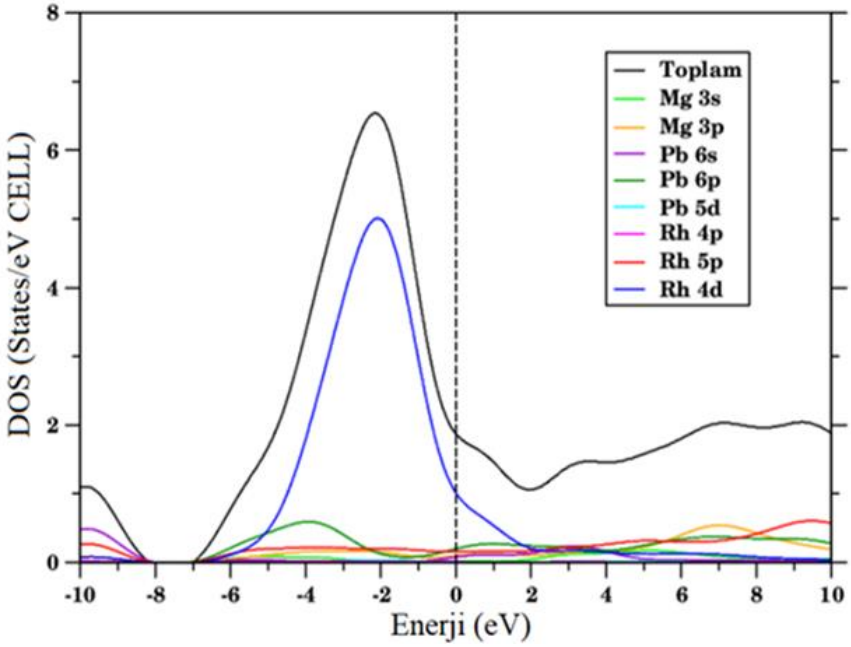
3.2. Elektronik Özellikler

MgPbRh₂ tam Heusler bileşiğinin elektronik bant yapısı teorik denge örgü sabitinde hesaplanmış ve Şekil 2'de çizilmiştir. Sıfır enerji düzeyindeki kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini göstermektedir. İncelenen bileşik için elektronik bant yapısı Fermi enerji seviyesi civarında iletim ve valans bantlarının üst üste olma durumunu göstermektedir; bu da iletken bir karakter anlamına gelir. Başka bir deyişle: incelenen materyalin elektronik bant yapısı metalik bir davranış gösterir.



Şekil 2: Tam Heusler MgPbRh₂ bileşiğinin elektronik bant spektrumu

Şekil 3, MgPbRh₂ bileşiği için hesaplanan toplam durum yoğunluğunu (TDOS) göstermektedir; TDOS, elektronik bant yapılarından elde edilen sonuçları doğrulamaktadır ve incelenen malzemenin metalik davranışını iyi bir şekilde açıklamaktadır.



Şekil 3: Tam Heusler MgPbRh₂ bileşiğinin toplam ve kısmi elektronik bant durum yoğunluk eğrileri.

Burada incelenen bileşik için Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki keskin pik, Rh 4d atomları tarafından domine edilir. Şekil 3'te gösterildiği gibi Fermi seviyesi etrafındaki TDOS'a ana katkı, yine Rh atomlarının 4d durumlarından gelir. Fermi seviyesinin üzerindeki dağınık bantlar ise neredeyse tüm atomların katkısından oluşmaktadır.

3.3.ElastikÖzellikler

MgPbRh₂ bileşiği için oluşum enerjisi hesaplanmış ve değer olarak negatiftir, bu da alaşımın kimyasal kararlılığını ve alaşımın deneysel olarak sentezlenme olasılığını ima eder. Tahmin edilen oluşum enerji değeri Tablo 1'de verilmiş olup ve diğer teorik değerlerle (Jain vd., 2013; Saal vd., 2013) uyum içerisindedir. Hesaplamalarda non-magnetik faz dikkate alındı, çünkü manyetik olmayan fazlar düşük enerji nedeniyle en kararlı olanlardır. Böylelikle incelenen MgPbRh₂ bileşiğinin denge örgü sabitini elde ettik. Ayrıca incelenen malzemenin kristal yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir. Tablo

l'de elde edilen parametreler, bu bileşik için mevcut verilerle denge örgü sabiti ve oluşum entalpisi listelenmiştir.

Tablo 1: L₂₁ yapıda Rh₂MgPb bileşiği için örgü sabiti, formasyon enerjisi ve elastik sabit (C_{ij}) değerleri

<i>Materyal</i>	<i>Referansa</i>	<i>a₀</i> (Å)	<i>ΔH_f</i> (eV/atom)	<i>C₁₁</i> (GPa)	<i>C₁₂</i> (GPa)	<i>C₄₄</i> (GPa)
MgPbRh₂	Bu çalışma	6.460	-0.412	147.711	128.166	68.361
	VASP(GGA)	6.286	-0.650			
	(Jain vd., 2013)					
	Teori (Saal vd., 2013)	6.210	-0.380			

GGA hesaplamalarından denge örgü sabiti değeri 6,460 Å olduğu bulunmuştur. Hesaplanan değerlerimiz, diğer teorik yöntemler kullanılarak hesaplanan değerlerle (Jain vd., 2013; Saal vd., 2013) iyi bir uyum içindedir. Bulk modülü (B), bir malzemenin basınca karşı koyma yeteneğini ölçer; daha büyük Hacim modülü daha küçük hücre hacmine karşılık gelir ve bunun tersi de geçerlidir. Bulk modülü (B) ile ilgili olarak, elde ettiğimiz değer ile özellikle karşılaştırabileceğimiz herhangi bir veri mevcut değildir. Bu noktada, gelecekteki ölçümler tüm hesaplamaların sonuçlarını doğrulayacaktır.

Elastik sabitleri C_{ij}, uygulanan bir fonksiyonu olan toplam enerjiyi hesaplayarak belirleyebiliriz. Kübik kristalin sadece üç elastik sabiti C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ olduğunu bilmekteyiz. Bu elastik sabitler yapısal kararlılığı kontrol etmek ve malzemenin mekanik davranışını bulmak için kullanılır (Allaf vd., 2023; Kumari vd., 2022). Geleneksel olarak kübik kristalde, mekanik kararlılık koşulları C₁₁>0, C₄₄>0, C₁₁-C₁₂> 0, C₁₁+2C₁₂>0, C₁₂<B<C₁₁ (Bakar vd., 2021; Albayrak, 2023) ile verilir. L₂₁ yapıda bu kararlılık kriteri altında incelenen MgPbRh₂ Heusler alaşımı deformasyonlara karşı kararlı olduğu belirlendi. Elastik sabit, malzemenin doğrusal sıkıştırmaya karşı x yönündeki direncini karakterize eder. Eğer C₁₁ büyükse malzeme x yönündeki harici tepkilere karşı daha dirençlidir ve bunun tersi de geçerlidir (Arıkan vd, 2014).

Tablo 1, MgPbRh₂ bileşiği için elde edilen C₁₁ değerinin diğer kıyasladığımız Rh₂FeAl ve Rh₂YAl bileşiği değerlerinden (Al, vd., 2018)

daha küçük olduğunu açıkça görülmektedir ve bu da MgPbRh₂ bileşiğinin diğer tam Heusler alaşımlarına kıyasla x yönünde sıkıştırılabilirliğini göstermektedir. Benzer şekilde, C₄₄ elastik sabitleri, z ekseninde uygulanacak bir kesme gerilimine göre kesme deformasyonuna karşı direnci temsil eder ve bu da dolaylı olarak bir malzemenin sertliğini ölçer (Arıkan vd., 2014) MgPbRh₂ tam-Heusler alaşımı kıyasladığımız Rh₂FeAl ve Rh₂Yal(Al vd., 2018) bileşiklerinden daha düşük C₄₄ değerine sahip malzeme olduğundan bu referans değeri diğer materyallere göre yumuşak bir malzemedir. Tablo 2'de listelenen Bulk modülü (B), shear modülü (G), B/G oranı, Cauchy basıncı (CP), Young modülü (E), Poissons oranı (σ) ve Anizotropi faktörü (A), aşağıdaki Voigt-Reuss-Hill yaklaşımlarında verilen elastik sabitler C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ kullanılarak hesaplanır(Allali vd., 2023).

$$B_o = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (1)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (2)$$

$$Y = \frac{9B_o G_V}{3B_o + G_V} \quad (3)$$

$$\nu = \frac{3B_o - Y}{6B_o} \quad (4)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5)$$

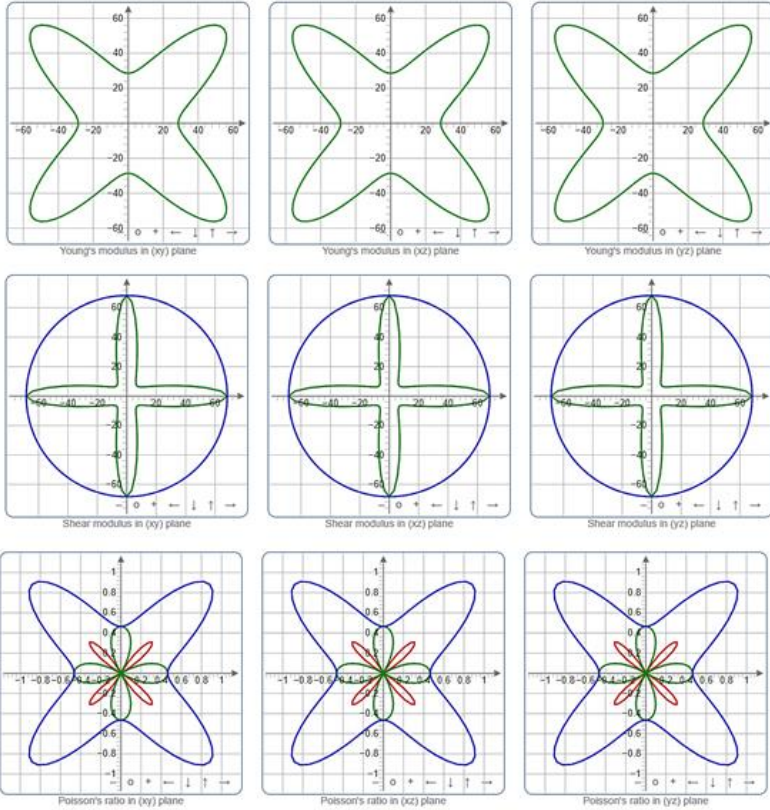
Tablo 2: MgPbRh₂ bileşiği için bulk modülü, shear modülü, B/G oranı, Cauchy basıncı, Young modülü, Poisson's oranı, anizotropi faktörü, Debye sıcaklığı.

<i>Materyal</i>	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>B/G</i>	<i>CP</i>	<i>E</i>	σ	<i>A</i>	θ_D
MgPb Rh ₂	134.68	32.521	4.141	59.805	89.389	0.37	6.995	226.847

Shear modülü (G), bir malzemenin enine deformasyonlara karşı koyma kabiliyetini ölçmek için kullanılan bir diğer parametredir. Böylece, bu parametre (G), Bulk modülünden daha kesin bir şekilde bir malzemenin sertliğini açıklamaya yardımcı olur ve Tablo 2'deki G değeri (32,521 GPa)

olan değer ile, kıyasladığımız Rh_2FeAl (83.855 GPa) ve Rh_2YAl (80.940 GPa) (Al, vd., 2018) bileşiklerine göre daha az sert malzeme olduğunu doğrular. Malzemenin sertliği Young Modülü (E) ile tahmin edilebilir. Young modülünün daha yüksek değeri daha yüksek sertliği gösterir (Bedjaoui vd., 2024; Albayrak vd., 2024). Shear ve Young modülüne dayanarak incelenen malzeme diğer iki referans bileşikten (Rh_2FeAl ve Rh_2YAl) daha az sert olduğunu söyleyebiliriz. Poisson Oranı (σ) sıkıştırılabilirliği ölçer ve bu parametre ile bağ kuvveti bilgisi de elde edilebilir. Katılarda bu parametre için merkezi kuvvetin alt ve üst sınırları sırasıyla 0,25 ve 0,5'tir (Moussa vd., 2023). $MgPbRh_2$ için Poisson oranı Tablo 2'de görüleceği üzere 0,37'dir. Bu nedenle, bağlanma kuvvetleri incelenen malzeme için merkezidir. Poisson oranı, Pugh oranı (B/G) ve Cauchy basıncı ($C_{12} - C_{44}$), malzemelerin kırılğan (gevrek) veya sünek yapıya sahip olup olmadığını belirleyen üç faktördür. $MgPbRh_2$ için hesaplanan Pugh oranı (B/G) 4,141 olarak tahmin edilmiştir. Bu nedenle, bağlama kuvvetleri burada incelenen bileşik için merkezidir. Kırılğan ve sünek yapıyı tahmin etmedeki kritik değer 1,75'tir. B/G değerleri bu kritik değerden yüksekse, malzeme sünek malzeme olarak kabul edilirken, daha düşük değer kırılğan yapı ile ilişkilidir. Bu durumda, B/G oranının göre burada incelenen materyali sünek malzeme olarak sınıflandırıyoruz. Kırılğan ve sünek malzemeleri ayıran bir diğer parametrede kritik Poisson oranı 0,26'dır ve bu sınır Frantsevichetal kuralı (Frantsevich, Voronov & Bakuta, 1982). ile verilmiştir. Poisson oranının 0,26'dan küçük olması kırılğanlığa, yüksek olması ise sünek yapıya sahip malzemelere işaret eder. $MgPbRh_2$ için Poisson oranı 0,37'dir ve bu değere göre, Poisson oranı 0,26'dan büyük olduğundan doğası gereği sünektir. Malzemenin kırılğan ve sünek yapısını kontrol etmek için kullanılan bir diğer parametre Cauchy basıncıdır. Pozitif Cauchy basıncı sünekliği öngörür ve iyonik bağlanmaya sahiptir, negatif değerler ise malzemelerin kırılğan yapısını vurgular ve kovalent bağlanmaya sahip olduğunu gösterir. Burada Cauchy basıncının pozitif bir değerinde (59.805 GPa) olması bu alaşımların sünek yapısını ve iyonik bağlanmasını göstermektedir. Anizotropi, özelliklerin yönsel olarak bağımlı hale geldiği durumları anlatır. Anizotropi oranı hesaplamak için denklem (5) kullanılır. Eğer $A=1$ ise; malzeme izotropiktir ve $A \neq 1$ anizotropinin derecesini verir. Bu faktör genellikle endüstriyel bilimde farklı malzemelerin mikro çatlaklarını

kontrol etmek için kullanılır. Bu anizotropik faktörü burada tam Heusler materyali için hesapladık ve Tablo 2'de listeledik. Bu sonuç göstermiştik ki; incelenen malzemenin anizotropik olduğunu ve büyüme süreci boyunca yapısal kusurlar veya mikro çatlaklar geliştirme olasılıklarının düşük olduğunu göstermektedir.



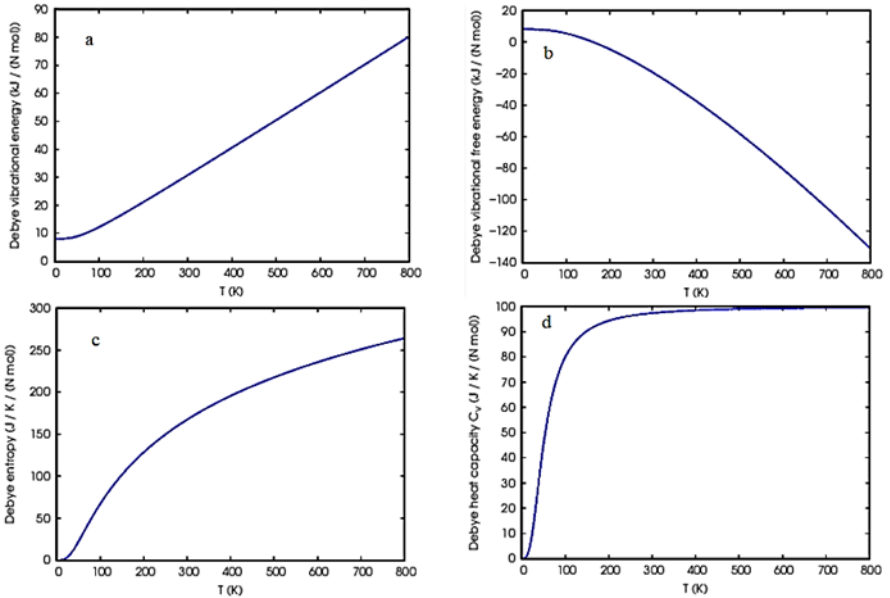
Şekil 4: MgPbRh₂ bileşiğinin iki boyutlu (2B) Young modülü, shear modülü ve Poissons oranı.

Şekil 4'de MgPbRh₂ bileşiğinin iki boyutlu (2B) Young modülü, shear modülü ve Poisson oranının görselleştirme anizotropisini sunmaktayız. İki boyuttaki küresellikten sapmalar çizimler anizotropiyi sergilerken, küresel çizimlerde izotropiyi gösterir. Şekil 4, küresel bir şekilden belirgin sapmaların varlığını göstermektedir. Yani incelenen materyalin anizotropisini belirgin şekilde vurgulamaktadır.

Kesme (shear) sabiti $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ aynı zamanda dinamik kararlılığı da açıklar. Eğer, $C' > 0$ ise malzeme dinamik olarak kararlıdır ve $C' < 0$ dinamik kararsızlığı öngörür (Kabi vd., 2024). MgPbRh₂ tam-Heusler bileşiği için hesaplanan kayma sabiti değerleri (9,772), tetragonal bozulma altında yapıda dinamik kararlılık göstermiştir.

3.4. Termodinamik Özellikler

Bu kısımda MgPbRh₂ tam Heusler bileşiğini termodinamik özellikler açısından da ayrıca inceledi. Debye sıcaklığı, bir malzemenin termodinamik ve mekanik özelliklerini incelemek için kullanılır. Erime sıcaklığı, termal genişleme katsayısı ve özgül ısı gibi fiziksel özellikler Debye sıcaklığıyla ilişkilidir (Berrahal vd., 2015). Katı bir malzemedeki titreşimler için düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri arasında temel bir ayırım sağlar. $T > \Theta_D$, tüm modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğunu öngörürken, $T < \Theta_D$ dondurulmuş yüksek frekans modlarını doğrular (Rached vd., 2009). MgPbRh₂ tam Heusler bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklığı Tablo 2’de verilmiştir.



Şekil 5: Tam Heusler MgPbRh₂ bileşiğinin termodinamik grafikleri.

Şekil 5-a'da sıcaklık artışına bağlı olarak iç enerjideki değişim gösterilmektedir. Şekil 5-b'deki en dikkat çekici faktörlerden biri, incelenen malzeme için 0 K sıcaklığında bile örgü titreşimlerinin varlığını, 0 K sıcaklığında bile titreşimsel serbest enerjinin varlığını göstermektedir. Şekil 5-c'de ise, entropinin sıcaklığa göre değişimini göstermektedir. 300 K oda sıcaklığında hesaplanan entropi değerleri 162.12 KJ/(N Mol) dür. Ayrıca, Şekil 5-c'den görülebileceği gibi, daha düşük bir sıcaklıkta entropide hızlı bir artış meydana gelirken, daha yüksek sıcaklık değeri için entropide küçük bir değişim gözlemlenmektedir. Son olarak sabit hacimdeki özgül ısı sığası incelenmiş ve sıcaklıkla değişimi hesaplanmış ve Şekil 5-d'de gösterilmiştir. Özgül ısı sığasının sıcaklıkla değişimi, diğer mevcut Heusler bileşiklerine benzer bir eğilimi takip etmektedir (Al vd., 2018). Yaklaşık olarak 100 K sıcaklığa kadar hızlı bir artış sergilerken, sonrasında bu artış yavaşlamış ve neticede Dulong-Petite limitine ulaşmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Tam Heusler bileşiği MgPbRh₂'nin yapısal, elektronik, elastik, anizotropik, mekanik ve termodinamik özellikleri de dahil olmak üzere ayrıntılı fiziksel özelliklerini hesaplamak için DFT'ye dayalı ab initio hesaplamalarını kullandık. Hesaplanan örgü sabiti önceki teorik verilerle iyi uyumaktadır. MgPbRh₂ bileşiği için hesaplanan oluşum enerjisi negatiftir, bu da alaşımın kimyasal kararlılığını ve alaşımın deneysel olarak sentezlenme olasılığını ima eder. Bu bileşiğin elektronik özelliklerine yönelik bir araştırma, MgPbRh₂ bileşiğinin doğrudan bant aralığına sahip olmadığı ve onun metalik bir karakteri olduğunu ortaya koyuyor. Bu da incelenen materyalin, yüksek erime noktası, düşük yoğunluk ve oksidasyona veya korozyona karşı direnç gibi çekici bir fiziksel ve mekanik özelliklerinin olası anlamında geldiğinden, çeşitli endüstriyel uygulamaları için umut vadeden bir aday haline getiriyor. Araştırılan bileşik mekanik olarak kararludur ve süneklik gösterir. Anizotropik indekslemede, incelenen bileşiğin elastik olarak anizotropik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tam Heusler MgPbRh₂ bileşiği için çeşitli termodinamik özellikler yarı-harmonik yaklaşım (QHA) kullanılarak değerlendirildi.

KAYNAKÇA

- Al, S., Arıkan, N., Demir, S., & İyigör, A. (2018). Lattice dynamic properties of Rh_2XAl ($X= Fe$ and Y) alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 531, 16-20.
- Allali, D., Amari, R., Bouhemadou, A., Boukhari, A., Deghfel, B., Essaoud, S. S., ... & Al-Douri, Y. (2023). Ab initio investigation of structural, elastic, and thermodynamic characteristics of tetragonal $XAgO$ compounds ($X= Li, Na, K, Rb$). *Physica Scripta*, 98(11), 115905.
- Albayrak, E., (2022). XA yapıdaki Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(3),1496 - 1505.
- Albayrak, E., (2023). Fm-3m Uzay Grubundaki $LiMn_2Ga$ Full Heusler Alaşımının Teorik Olarak İncelenmesi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 52, 87-94.
- Albayrak, E., Şeşen F.e., (2024). Tam Heusler Yapıdaki Bi_2FeNi Alaşımının Esneklik, Manyetoelektronik, Yapısal ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, *International Journal of Engineering Research and Development*, 16(2), 564-572.
- Allaf, H., Radjai, M., Allali, D., Bouhemadou, A., Essaoud, S. S., Bin-Omran, S., ... & Al-Douri, Y. (2023). Ab initio predictions of pressure-dependent structural, elastic, and thermodynamic properties of $CaLiX_3$ ($X= Cl, Br, \text{ and } I$) halide perovskites. *Computational Condensed Matter*, 37, e00850
- Arıkan, N., DikiCi Yıldız, G., Yıldız, Y. G., & İyigör, A. (2020). Electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of $HfIrX$ ($X= As, Sb$ and Bi) compounds: insights from DFT-based computer simulation. *Journal of Electronic Materials*, 49, 3052-3062.
- Arıkan, N., Ocak, H. Y., Dikici Yıldız, G., Yıldız, Y. G., & Ünal, R. (2020). Investigation of the mechanical, electronic and phonon properties of X_2ScAl ($X= Ir, Os, \text{ and } Pt$) Heusler compounds. *Journal of the Korean Physical Society*, 76, 916-922.
- Arıkan, N., Al, S., & İyigör, A. (2022). Mechanical, electronic, thermodynamic and vibrational properties of X_2MgAl ($X= Sc, Ti$ and Y) from first principles calculations. *Journal of Molecular Modeling*, 28(11), 366.
- Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Özduran, M., Karakoç, A., Uğur, Ş., ... & Guechi, N. (2014). Ab-initio study of the structural, electronic, elastic and vibrational properties of the intermetallic Pd_3V and Pt_3V alloys in the L_{12} phase. *Metals and Materials International*, 20, 765-773.

- Arıkan, N., Örnek, O., İyigör, A., & Çanlı, M. (2024). Investigation on the structural, elastic, electronic, thermodynamic, and vibrational properties of the full heusler Sc_2XAl (X= Cd and Zn): An ab initio study. *Physica B: Condensed Matter*, 695, 416492.
- Bahnes, A., Boukortt, A., Abbassa, H., Aimouch, D. E., Hayn, R., & Zaoui, A. (2018). Half-metallic ferromagnets behavior of a new quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= P, As and Sb): Ab-initio study. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 1208-1213.
- Bakar, A., Afaq, A., Ahmed, M., Bashir, A., & Asif, M. (2021). Optoelectronic properties of CuCoMnZ (Z= Si, Sn, Sb): A DFT study. *Journal of Electronic Materials*, 50(7), 4006-4015.
- Bedjaoui, A., Allali, D., Radjai, M., Bouhemadou, A., Essaoud, S. S., Bin-Omran, S., ... & Al-Douri, Y. (2024). Ab initio predictions of pressure-dependent structural, elastic, and thermodynamic properties of GaMF_3 (M= Ca, and Sr) halide perovskites. *Solid State Communications*, 387, 115532.
- Berrahal, M., Ameri, M., Al-Douri, Y., Hashim, U., Varshney, D., Ameri, I., ... & Abderrahim, B. (2015). Ab initio calculations of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the cerium filled skutterudite $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ under the effect of pressure. *Mater Sci-Pol*, 33, 699-708.
- Belkhouane, M., Amari, S., Yakoubi, A., Tadjer, A., Méçabih, S., Murtaza, G., ... & Khenata, R. (2015). First-principles study of the electronic and magnetic properties of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi and $\text{Fe}_2\text{MnSi}_0.5\text{Al}_0.5$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 211-214.
- Cherid, S., Benstaali, W., Abbad, A., Bentata, S., Lantri, T., & Abbar, B. (2017). Theoretical prediction of half metallic ferromagnetic full-Heusler alloys Cs_2CrGe . *Solid State Communications*, 260, 14-18.
- Frantsevich, I. N., Voronov, F. F., & Bakuta, S. A. (1982). Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals (In Russian). Kiev, Izdatel'stvo Naukova Dumka, 1982, 288.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Golesorkhtabar, R., Pavone, P., Spitaler, J., Puschnig, P., & Draxl, C. (2013). ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles. *Computer Physics Communications*, 184(8), 1861-1873.
- Heusler, F., Starck, W., & Haupt, E. (1903). Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5, 219-232.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136(1964), B864.

- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., ... & Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1).
- Kabi, O., Abu-Jafar, M. S., Farout, M., Mousa, A. A., Bouhemadou, A., Erum, N., ... & Khenata, R. (2024). Ab Initio Investigation of the Structural, Elastic, Dynamic, Electronic, and Magnetic Properties of Cubic Perovskite CeCrO_3 . *ACS omega*, 9(10), 11820-11828.
- Kirişhaneni, S., Sundareswari, M., & Rajagopalan, M. (2015). Prediction of electronic and magnetic properties of full Heusler Alloy– Ir_2CrAl . *IOSR J. Appl. Phys. IOSR-JAP*, 7, 52-55.
- Kumari, P., Sharma, R., Lilhore, U., Khenata, R., & Srivastava, V. (2022). First-principles study on structural, electronic, elastic, mechanical, thermodynamic, and thermoelectric properties of RbSnX_3 (X= F, Cl, and Br) perovskites. *International Journal of Energy Research*, 46(15), 23893-23907
- Methfessel, M. P. A. T., & Paxton, A. T. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *physical review B*, 40(6), 3616.
- Moussa, R., Baki, N., Semari, F., Kharroubi, M., Abdiche, A., Boulechfar, R., ... & Khenata, R. (2023). Theoretical investigation of the structural, electronic, optical, and elastic properties of the zinc blende $\text{SiGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ ternary alloy. *Optical and Quantum Electronics*, 55(9), 820.
- Özdemir, E. G., Eser, E. & Merdan, Z. (2018). Investigation of structural, half-metallic and elastic properties of a new full-Heusler compound– Ir_2MnSi . *Chinese Journal of Physics*, 56(4), 1551-1558.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Qi, S., Shen, J., & Zhang, C. H. (2015). First-principles study on the structural, electronic and magnetic properties of the Ti_2VZ (Z= Si, Ge, Sn) full-Heusler compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 164, 177-182.
- Rached, H., Rached, D., Khenata, R., Reshak, A. H., & Rabah, M. (2009). First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of Ni_2MnZ (Z= Al, Ga and In) Heusler alloys. *physica status solidi (b)*, 246(7), 1580-1586.
- Saal, J. E., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B., & Wolverton, C. (2013). Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD). *Jom*, 65, 1501-1509.
- Webster, P. J. (1969). Heusler alloys. *Contemporary Physics*, 10(6), 559-577.
- Webster, P. J., & Tebble, R. S. (1968). Magnetic and chemical order in Pd_2MnAl in relation to order in the Heusler alloys Pd_2MnIn , Pd_2MnSn , and Pd_2MnSb . *Journal of Applied Physics*, 39(2), 471-473.

Yao, K. L., Gao, G. Y., Liu, Z. L., Zhu, L., & Li, Y. L. (2005). Half-metallic ferromagnetic semiconductors of V-and Cr-doped CdTe studied from first-principles pseudopotential calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 366(1-4), 62-66.

BÖLÜM 16

HEUSLER $TiNi_2Sb$ ALAŞIMININ YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN¹

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 0000-0003-4347-5906

1. GİRİŞ

Friedrich Heusler tarafından 1903 yılında Heusler tipi malzemeler 3. grup elementinin CuMn alaşımına eklenmesiyle keşfedildi (Heusler, 1903). Heusler alaşımları inter-metaliktir. Alaşımlardaki yapısal etkinliklerinin hem yalnız başlarına hem de diğer etkileşimlerle birlikte değerlendirilmesi metalik alaşımlar için oldukça önemlidir (Sepet & Çanlı, 2020). X_2YZ (Tam-Heusler) veya XYZ (yarı-Heusler) genel formülleri ile Heusler alaşımları karakterize edilirler. X ve Y geçiş metalleri grubunda iken Z elementi III, IV veya V grubundan bir elementidir (ARIKAN et al., 2024; İyigör et al., 2024). Kübik yapıda Heusler alaşımları X_2YZ genellikle Hg_2CuTi tipi faza veya Cu_2MnAl tipi faza sahiptir. Kübik fazda ($AlCu_2Mn$ tipi) Uzay grubu $Fm-3m$ olan, X, Y ve Z atomları sırasıyla $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(0, 0, 0)$ ve $(1/2, 1/2, 1/2)$ koordinatlarına yerleştirilir. $CuHg_2Ti$ tipi kübik fazda ise Uzay grubu $F-43m$ olan; aynı periyottaki Y elementinin nükleer yükü X elementinden büyük olduğunda gözlenir, X atomları 4a $(0, 0, 0)$ ve 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$ pozisyonlarında, Y ve Z atomları ise sırasıyla 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ ve 4d $(3/4, 3/4, 3/4)$ koordinatında yer alır.

Hafif elementler içeren Li ve Mg gibi alaşımlar, hidrojen depolama potansiyeli nedeniyle ilgi çekici malzemeler olmuştur (Herbst & Meyer, 2010). Bu sebeple, son zamanlarda Lityum içeren Heusler ve yarı-Heusler malzemelerinin temel fiziksel özellikleri üzerine yapılan çalışmaların önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Artan talep doğrultusunda üçlü bileşikler hidrojen depolama (Herbst & Meyer, 2010), Li_2MgTt ($Tt = Si, Ge, Sn, Pb$) (Pauly et al., 1968; Ramsey, 1961; Stoiber et al., 2017) ve lityum iyon iletkenliği (Moriga et al., 2000) konularında yeni malzemeler incelenmiş ve böylece bu bileşiklerin elektrot malzemesi olarak kullanımı hedeflenmiştir. Başka bir çalışmada, üçlü intermetalik bileşiklerinin A_2MX ($A = Li; M = Rh, Pd, Ir, Pt; X = Al, Ga, In$) elektronik yapıları yerel yoğunluk yaklaşımı içerisinde yoğunluk-fonksiyonel teorisi ile araştırılmıştır (Drews-Nicolai & Hohlneicher, 2001). 2011 yılında yapılan bir çalışmada Li_3Sb , Li_3Bi , Li_2NaSb ve Li_2NaBi bileşiklerinin elastik ve elektronik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplandı (Kalarasse et al., 2011). Yapılan bu çalışmada bileşikler için hesaplanan bant aralıklarının dolaylı bant aralığı ve bu bant aralığı değerlerinin $Li_3Sb-Li_2NaSb-Li_3Bi-Li_2NaBi$ şeklinde azalış

gösterdiği bildirildi. Abi-initio metodu kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise Li_2TlBi ve Li_2InBi (He et al., 2019) alaşımların oda sıcaklığında termoelektrik uygulamalar için umut verici malzemeler olduğu öne sürüldü. Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı kullanılarak Li_2CaSn ve Li_2CaPb bileşiklerinin yapısal elektronik ve titreşimsel özellikleri analiz edildi ve Li_2CaPb bileşiğinin 38 kbar basınç uygulandığında dinamik olarak kararlı olduğu vurgulanmıştır (Gulebaglan, 2020). İntermetalik bileşiklerin fiziksel özelliklerinin birçok durumda ısı işlemlere karşı çok hassas olduğu, bunun da bazı yapısal bozukluklara ve homojenlik alanlarının varlığına işaret ettiği bilinmektedir. Bu etkilerin doğru bir şekilde anlaşılması için, faz ilişkilerinin ayrıntılı bir şekilde bilinmesi ön koşuldur (Romaka et al., 2013) Bildiğimiz kadarıyla üçlü TiNi_2Sb Heusler alaşımı ile ilgili herhangi bir çalışma yoktur.

Bu çalışmanın amacı, öncelikle metalik tam-Heusler Cu_2MnAl tipi TiNi_2Sb Heusler malzemesinin yapısal elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini incelemek ve bu malzemeleri sentezleyecek olanlara ışık tutmaktır. Bu alaşımın temel fiziksel özelliklerinin tespitinde ab-initio hesaplama metodlarından olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılmıştır.

2. METOT

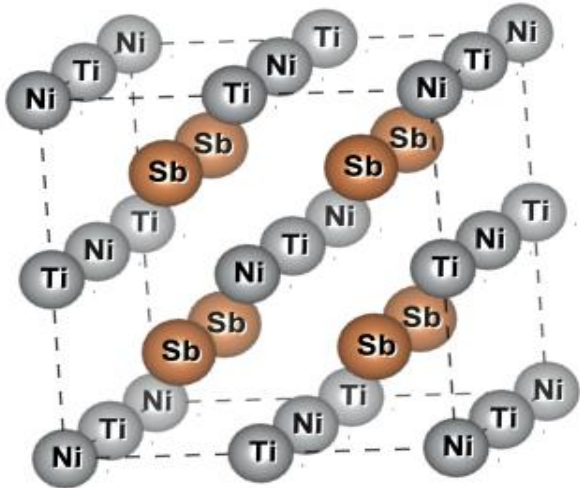
Yapılan çalışmadaki tüm hesaplamalarda, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi çerçevesinde çalışan Quantum Espresso (QE) paketi kullanıldı (Romaka et al., 2013). Valans elektronu, çekirdekler ve çekirdek elektronları arasındaki etkileşimi tanımlamak için projector augmented wave (PAW) tabanlı psödopotansiyeli (Allali, 2023) kullanıldı. Çalışılan alaşımdaki atomlara Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tipi (Perdew et al., 1996) psödo-potansiyeller atandı. Quantum espresso kodunda (Giannozzi, 2009) uygulanan düzlem dalga psödo potansiyeli (PWSCF) yöntemini kullanarak toplam enerjileri, elektronik bant yapısını ve elektronik durum yoğunluğu (eDOS) hesaplandı. Tüm bu özellikler, değişim korelasyon etkisi, Perdew Burke ve Ernzerhof (PBE) (Perdew, 1996) fonksiyonellerinin genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) içinde ele alınmıştır. Brillouin bölgesi integrasyonları $10 \times 10 \times 10$ k nokta kullanılarak gerçekleştirildi. Fermi yüzeyine kadar integrasyon için smearig parametresi $\sigma = 0,02$ Ry olan smearing tekniği (Methfessel & Paxton, 1989).

kullanılarak gerçekleştirildi. Elastik özelliklerin bilgisi çok önemlidir, çünkü malzemelerin mukavemetini, elastikiyetini ve sünekliğini gösterir. Elastik özellikleri incelemek için Quantum Espresso'nun yardımıyla Elastic (Golesorkhtabar, 2013) bilgisayar kodunu kullandık. TiNi_2Sb Heusler alaşımını meydana getiren Ti, Ni ve Sb atomlarının değerlik elektron konfigürasyonları sırasıyla $3d^2$ ve $4s^2$, $3d^8$, $4s^2$ ve $4d^{10}$, $5s^2$ ve $5p^3$ dür. Birinci Brillouin Bölgesi hesaplamaları için $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) k-noktası seçildi ve alınan kesme enerjisi değeri 600 eV'dir. Atomlar için optimizasyon işlemi, ve her bir atoma uygulanan kuvvet 10^{-7} eV/Å'den az olana kadar uygun atom konumlarına kadar devam etti. Toplam enerjinin yakınsadığı Kohn-Sham çözümleri için, ardışık tekrarlar arasındaki enerji değişiminin 10^{-8} eV'den az olması durumunda kabul edildi.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

Yapısal görünümde, bu TiNi_2Sb Heusler alaşımı için, Cu_2MnAl fazı (uzay grubu $Fm-3m$, $L2_1$ yapısı olarak bilinir) benimsendi. Cu_2MnAl fazı için, Ni atomları (0, 0, 0) ve (0,5, 0,5, 0,5) noktalarında, Ti ve Sb atomları ise (0,25, 0,25, 0,25) ve (0,75, 0,75, 0,75) noktalarında yer alır (Örnek et al., 2021; Özduran et al., 2020). Söz konusu kristal fazlar Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: $L2_1$ tipi TiNi_2Sb için üç boyutlu kristal yapılar.

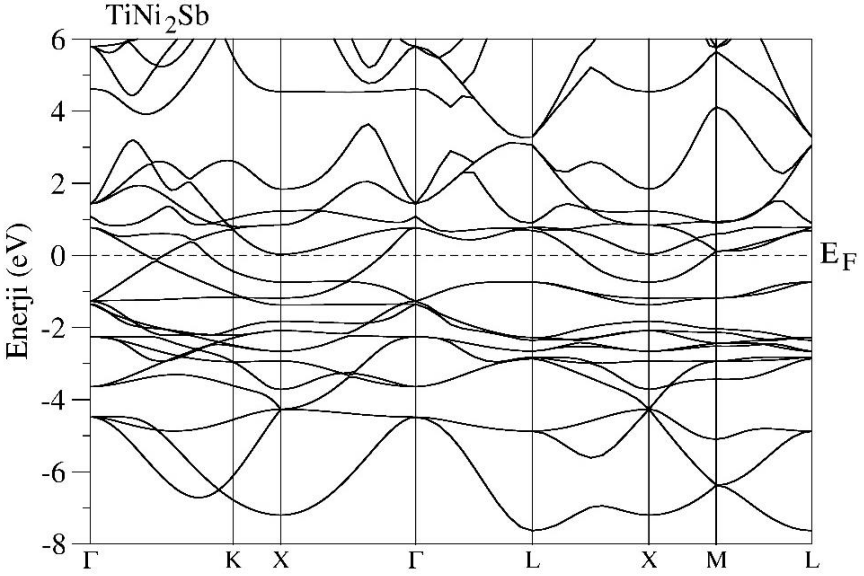
TiNi₂Sb'nın dengedeki yapısal parametrelerini belirlemek için Cu₂MnAl fazı GGA yaklaşımı kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi.

Kristal faz için, toplam enerjinin minimum olduğu hacim değeri ve bu hacim değerine karşılık gelen denge durumundaki örgü sabiti belirlendi. TiNi₂Sb için belirlenen örgü sabitine ilave olarak hacim modülü (K_0) ve kesme modülü hesaplandı.

TiNi₂Sb Heusler alaşımı için örgü sabiti, hacim modülü ve kesme modülü, young modülü 6.085 Å, 215.5 GPa, 33.65 GPa ve 95.13 GPa olarak hesaplandı. Literatürde yapısal parametreler ile ilgili herhangi bir veri bulunmadığından dolayı karşılaştırma yapılamadı.

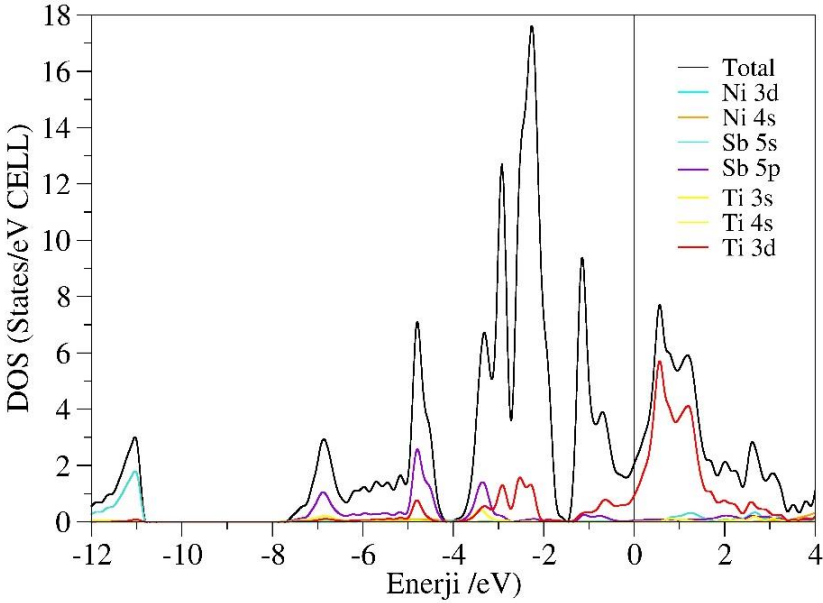
3.2. Elektronik Özellikler

TiNi₂Sb Heusler alaşımı için yüksek simetri noktaları boyunca elektronik bant yapıları, denge konumundaki örgü sabitleri kullanılarak elde edildi. TiNi₂Sb Heusler alaşımı için, Cu₂MnAl fazı (uzay grubu $Fm-3m$, L_{21} yapısı olarak bilinir) için yüzey merkezli kübik örgünün Brillouin bölgesinde W-L- Γ -X-W-K yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan elektronik bant değerleri sırasıyla Şekil 3'de verildi. Bu şekilden Fermi enerji seviyesi 0 eV alınarak kesikli kırmızı çizgilerle gösterildi. TiNi₂Sb Heusler alaşımı için çizdirilen elektronik bant grafiği incelendiğinde Fermi enerji seviyesi ($E_F = 0$ eV) aşağısında konumlanan valans bantları ile Fermi enerji seviyesi ($E_F = 0$ eV) yukarısında konumlanan iletkenlik bantlarının birbirleri ile çakıştıkları belirgin bir şekilde görülmektedir. Dolayısıyla bu bileşiğin $E_F = 0$ eV seviyesinde herhangi bir bant boşluğu yoktur. Sonuç olarak, TiNi₂Sb alaşımının metalik özellik sergilediği söylenebilir.



Şekil 2: TiNi₂Sb üçlü Heusler bileşiği için Cu₂MnAl kristal fazındaki elektronik bant eğrileri.

TiNi₂Sb alaşımını oluşturan her bir atomun Cu₂MnAl kristal fazındaki toplam durum yoğunluğuna (TDOS) verdiği katkıyı ortaya çıkarmak için kısmi durum yoğunluk eğrisi (PDOS) Şekil 4 te verilmiştir. Şekil de Fermi enerji seviyesi 0 eV alınarak kesikli kırmızı çizgilerle gösterildi. Bu çizdirilen şekiller neredeyse birbirinin aynısıdır. Şekil 4 den görüldüğü üzere $E_F = 0$ eV seviyesinde durum yoğunlukları sürekli değer aldığından TiNi₂Sb alaşımı için incelenen fazda metalik olduğu sonucu çıkarılabilir. İletkenliğe en büyük katkıyı Fermi enerji seviyesinde Ti-3d ve Sb-5p orbitallerinin sahip olduğu elektronlar verir. Fermi enerji seviyesinin yukarılarına doğru gidildiğinde yani iletkenlik bantlarındaki tepelerin tüm orbitallerin katkısıyla meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 3: TiNi₂Sb üçlü Heusler alaşımının hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunlukları.

3.3. Elastik Özellikler

Fm-3m uzay grubunda yer alan TiNi₂Sb alaşımı için elde edilen kristal yapıya ait minimum enerji değeri hesaplanarak denge durumuna ait optimize edilmiş örgü sabiti $a_0 = 6.085 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Alaşım ile alakalı daha önce deneysel ve teorik herhangi bir çalışma yapılmadığından hesaplanan örgü sabiti oqmd.org web sitesinde verilen değerlerle kıyaslanabildi. Bu kıyaslamaya göre TiNi₂Sb alaşımı için hesaplanan örgü sabitinin oqmd.org web sitesinde verilen değerle %99.46 uyumlu olduğu görüldü.

Tablo 1'de örgü parametrelerinin hesaplanan değerleri gösterilmektedir. Elastik sabitler, malzemenin dış bir kuvvete verdiği tepkiyi gösterir ve katı malzemenin mekanik özellikleri hakkında önemli bilgiler vermektedir. Elastik sabitler, yapının kararlılığını, anizotropik özelliklerini ve kristal bağlanması hakkında bilgiler verir. İncelenen bileşik kübik kristal yapıya sahip olduğundan, bu bileşiğin elastik doğasını açıklamak için Cij tensöründeki yalnızca üç elastik sabit değerine (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ihtiyacımız vardır. Tablo 1'de görüldüğü gibi, üç elastik sabit de hesaplanmış ve pozitif değerlere sahiptir. TiNi₂Sb bileşiği için C_{11} değeri, önceki çalışmalardaki (Arıkan ve

ark., 2013; Arıkan ve ark., 2014) $TiNi_2Sb$ ve Pd_3V için C_{11} değerinden daha küçüktür ve bu da $TiNi_2Sb$ 'ün referans alınan bileşiklerden daha az elastik olduğunu gösterir. Ayrıca, $TiNi_2Sb$ bileşiği önemli bir enine genleşmeye (C_{12}) ve sertliğe (C_{44}) sahiptir.

Tablo 1: $L2_1$ yapıda $TiNi_2Sb$ bileşiği için örgü sabiti ve elastik sabit (C_{ij}) değerleri

Materyal	Referansa	a_0 (Å)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
$TiNi_2Sb$	Bu çalışma	6.085	227.2	209.7	75.4
	OQMD	6.092			

Bu bileşikler, aşağıdaki denklem 1'de gösterildiği gibi Born kararlılık kriterini (Born ve Huang, 1996) karşılar. Tablo 1, hesaplanan tüm elastik sabit değerlerinin pozitif olduğunu ve bu değerlerin gereklilikleri karşıladığını gösterir.

$$C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (1)$$

Bulk modülü (B), shear modülü, Pugh indeksi oranı (B/G), Cauchy basıncı (CP), Young modülü E, Poisson oranı (σ), anizotropi faktörü (A) ve Debye sıcaklığı (θ_D) gibi diğer elastik parametre değerleri aşağıda gösterilen matematiksel formüller kullanılarak hesaplanır (Hill, 1952). Tablo 2, bu parametrelerin hesaplanan değerlerini göstermektedir.

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2)$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(2B+G)} \quad (4)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (5)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (6)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (7)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (8)$$

İncelenen materyal için Poisson (σ) ve Pugh indeksi (B/G) oranlarına göre sünek veya kırılğan olarak sınıflandırılır (Pugh, 1954; Frantsevich, 1982). Bu çalışmadaki tahmin edilen B/G 1.75 ve Poisson oranı için 0.26 olan eşik değerlerinden daha yüksektir ve incelenen malzememe sünek davranışı sergiler. Young modülü E, elastikiyet üzerinde önemli bir göstergedir; daha yüksek E değerlerine sahip malzemeler daha serttir. Tablo 2' den görüleceği üzere, L2₁ fazındaki TiNi₂Sb bileşiği için elde ettiğimiz E değeri, 95.1 GPa olarak bulundu. Bu iki değer, önceki çalışmadaki referans materyali için tarafından ScRh₃ ve Pd₃V için bildirilen Young modülünden (243.964 GPa ve 217.99 GPa) daha düşüktür. Burada incelenen TiNi₂Sb, kıyaslama için TiNi₂Sb ve Pd₃V materyallerine göre daha yumuşak bir materyaldir. Öte yandan, uygulanan kesme gerilimi altında geri dönüşümlü deformasyona karşı direncin ölçüsünden elde edilebilen kesme modülü G, malzemenin sertliğini tahmin etmede baskın bir rol oynar (İyigör ve ark., 2017).

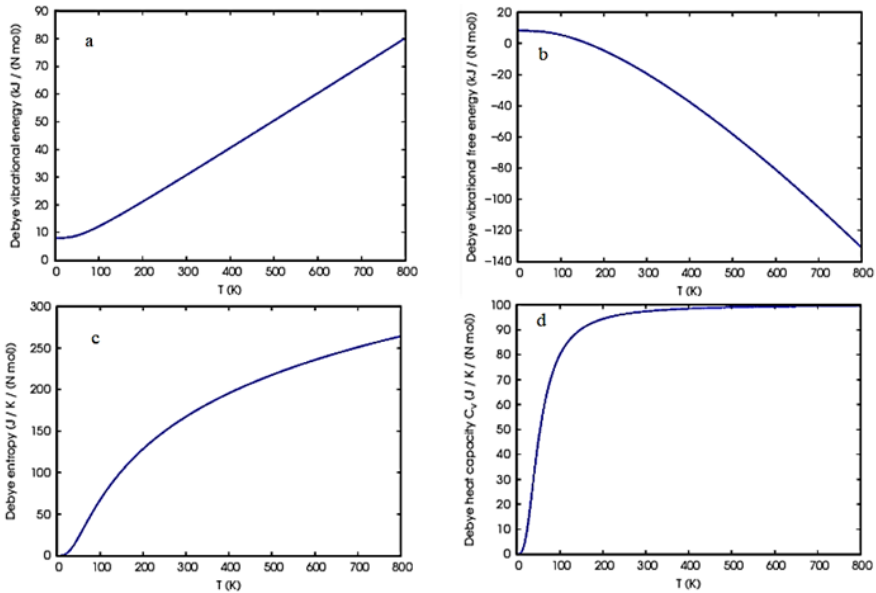
Tablo 2: TiNi₂Sb bileşiği için bulk modülü, shear modülü, B/G oranı, Cauchy basıncı, Young modülü, Poisson's oranı, anizotropi faktörü, Debye sıcaklığı.

Materyal	B	G	B/G	E	CP	σ	A	θ_D
TiNi ₂ Sb	215.5	33.6	6.4	95.1	134.3	0.41	8.51	263.22

Pugh oranı (B/G), Poisson oranı (σ) ve Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$), malzemenin sünek-kırılğan durumunu belirlemek için üç temel göstergedir. Bunlardan, Pugh oranı B/G, malzemelerin kırılğanlığını/sünekliğini ifade etmek için uygun bir parametre olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Örnek ve ark., 2021). Kırılğan/sünek davranışı ayıran B/G oranının kritik değeri 1,75'tir; daha büyük bir B/G değeri daha fazla kırılğanlık anlamına gelir ve bunun tersi de geçerlidir (İyigör ve ark., 2024). Tablo 2'ten, L2₁ yapısındaki TiNi₂Sb bileşiği için GGA kullanılarak elde edilen B/G oranı değeri 1,75'ten büyüktür ve bu da incelenen bileşiğinin sünek bir doğada olduğunu gösterir. Bu sonuç,

kritik değer $\sigma = 0,26$ 'dan daha büyük olan Poisson oranı değerlerinden de doğrulanmıştır (Örnek, 2019). İncelenen materyalin sünekliği 1,75'ten büyük bir B/G oranı, 0,26'dan büyük bir Poisson oranı ve pozitif bir Cauchy basıncına (CP) sahiptir. Pozitif Cauchy basıncı da sünek bir materyal olduğunu göstermektedir. Burada incelenen materyalin, hesaplanan anizotropisi faktörleri (A) önemli anizotropi gösterir. $A=1$ olduğunda, izotropi anlamına gelirken, 1'den sapma anizotropi derecesini belirtir (Kube ve De Jong, 2016). Ayrıca, Tablo 2'de gösterildiği gibi, TiNi_2Sb anizotropi gösterir. Şekil 2, TiNi_2Sb 'ün malzeme özelliklerinde tahmin edilebilir, Sıcaklıktaki artışla θ_D değeri artar ve yüksek θ_D değeri, Tablo 2'den de anlaşılacağı gibi yüksek erime sıcaklığını garanti eder.

Bir sistemin denge davranışının tam bir tanımı, termodinamik özelliklerde yer alır. Debye serbest enerjisi (F), iç enerji (E), entropi (S) ve sıfır basınçtaki özgül ısısı (C_v) olan bu termodinamik potansiyel fonksiyonlarını, quasi-harmonik yaklaşım içerisinde Debye model kullanılmasıyla 0 ile 800 K değerlerinde hesaplanmıştır. TiNi_2Sb için F, E, S ve C_v 'nin hesaplanan sonuçları Şekil 5 (a)–(d)'de 0 K ile 800 K arasındaki bir sıcaklık aralığında gösterilmektedir.



Şekil 4: L2₁ fazdaki TiNi_2Sb birleşiminin termodinamik özellikleri.

TiNi₂Sb için iç enerji (E), Şekil 4(a)'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça artan bir eğilim göstermektedir. İç enerjinin aksine, serbest enerjisi (F), Şekil 4(b)'da gösterilmektedir; burada serbest enerji, artan sıcaklıkla birlikte kademeli olarak azalmaktadır. Serbest enerjinin azalan eğilimi çok yaygındır ve herhangi bir doğal süreç sırasında daha negatif hale gelir. Serbest enerjideki azalma derecesi herhangi bir sistemin entropisi (S) tarafından belirlenir. Bir sistemin entropisi, termal çalkalanma düzensizliğe katkıda bulunduğu için artan sıcaklıkla artar. Bu, Şekil 4(c)'de gösterilmiştir. Malzemelerin farklı termodinamik kısıtlamalar altındaki davranışları, bir katının özgül ısısı açısından açıklanabilir. Ayrıca, malzemenin ısıyı verimli bir şekilde depolamasını belirler. Şekil 4(d), TiNi₂Sb bileşiğinin özgül ısısının Cv'sinin, beklendiği gibi T³ ile orantılı olan Debye modelini takip ettiğini gösterir. Bu model, sabit hacim ve düşük sıcaklıktaki ısı kapasitesinin sıcaklık bağımlılığını doğru bir şekilde tahmin eder. TiNi₂Sb bileşiğinin ısı kapasitesinin, sıcaklığın 200K'ye kadar yükselmesiyle hızla arttığı görülmektedir. Ayrıca, Dulong–Petit yasasının yüksek sıcaklıklarda geri kazanıldığı gözlenmektedir (Petit ve Dulong, 1981).

4. SONUÇLAR

İncelenen Heusler alaşımının temel fiziksel özelliklerinden yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ilk prensipler yaklaşımı kapsamında incelenmiştir. TiNi₂Sb alaşımı için farklı hacimler altında kristal fazları için ayrı ayrı toplam enerjiler hesaplandı. GGA yaklaşımı kullanılarak, DFT araştırması kübik L1₂ fazdaki TiNi₂Sb intermetalik bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini hesaplamak için yürütülmüştür. Hesaplanan örgü sabiti değerleri mevcut teorik verilerle uyumaktadır. Elastik sabitler, Bulk modülü, anizotropi faktörü, Poisson ve Pugh oranları gibi elastik parametreler de hesaplanmıştır. Tahmin edilen elastik sabitlerden incelenene bileşiğin mekanik kararlılık sergilediği gözlenmiştir. Hesaplanan B/G oranı da materyalin sünek doğasını desteklemektedir. Bant yapı analizi ve durum yoğunluklarına (DOS) göre, bu malzemeler metaliktir.

KAYNAKÇA

- ARIKAN, N., ÖRNEK, O., İYİGÖR, A., & ÇANLI, M. (2024). Investigation on the structural, elastic, electronic, thermodynamic, and vibrational properties of the full Heusler Sc_2XAl (X= Cd and Zn): An ab initio study. *Physica B: Condensed Matter*, 416492.
- Drewns-Nicolai, L., & Hohlneicher, G. (2001). Electronic structure calculations for the ternary intermetallic compounds A_2MX and AMX_2 (A= Li; M= Rh, Pd, Ir, Pt; X= Al, Ga, In) using density-functional theory. *Journal of alloys and compounds*, 316(1-2), 1-17.
- Gulebaglan, S. E. (2020). Structural electronic and vibrational properties analysis of Li_2CaX (X= Sn, Pb) heusler alloys: a comparative study. *Materials Research Express*, 7(5), 056523.
- He, J., Xia, Y., Naghavi, S. S., Ozoliņš, V., & Wolverton, C. (2019). Designing chemical analogs to PbTe with intrinsic high band degeneracy and low lattice thermal conductivity. *Nature communications*, 10(1), 719.
- Herbst, J., & Meyer, M. (2010). Structural, electronic, and hydriding properties of Li_2MgSi . *Journal of alloys and compounds*, 492(1-2), 65-68.
- Heusler, F. (1903). *Verhandlugen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, sec. 5.
- İyigör, A., Örnek, O., Saydam, A., & Arıkan, N. (2024). Investigation of structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of $\text{Mn}_2\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Si}$ (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) alloys. *Indian Journal of Physics*, 98(4), 1343-1353.
- Kalarasse, L., Benecer, B., & Kalarasse, F. (2011). Elastic and electronic properties of the alkali pnictide compounds Li_3Sb , Li_3Bi , Li_2NaSb and Li_2NaBi . *Computational materials science*, 50(10), 2880-2885.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- Moriga, T., Watanabe, K., Tsuji, D., Massaki, S., & Nakabayashi, I. (2000). Reaction mechanism of metal silicide Mg_2Si for Li insertion. *Journal of Solid State Chemistry*, 153(2), 386-390.
- Örnek, O., İyigör, A., Meriç, A., Çanlı, M., Özduran, M., & Arıkan, N. (2021). First-Principle investigations of $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{FeGa}$ alloys. A study on structural, magnetic, electronic, and elastic properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(13), 2592-2599.
- Özduran, M., Candan, A., Akbudak, S., Kushwaha, A., & İyigör, A. (2020). Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Si-doped Co_2MnGe full-Heusler type compounds. *Journal of alloys and compounds*, 845, 155499.

- Pauly, H., Weiss, A., & Witte, H. (1968). CUBIC-FACE-CENTERED ALLOYS OF COMPOSITION Li_2MgX WITH BODY-CENTERED SUBSTRUCTURE. ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE, 59(5), 414-&.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18), 3865.
- Ramsey, W. (1961). The compound Li_2MgPb . Acta Crystallographica, 14(10), 1091-1092.
- Romaka, V., Rogl, P., Romaka, L., Stadnyk, Y., Melnychenko, N., Grytsiv, A., Falmbigl, M., & Skryabina, N. (2013). Phase equilibria, formation, crystal and electronic structure of ternary compounds in Ti–Ni–Sn and Ti–Ni–Sb ternary systems. Journal of Solid State Chemistry, 197, 103-112.
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris Medik.* Botanica Serbica, 44(2), 175-182.
- Stoiber, D., Bobnar, M., Höhn, P., & Niewa, R. (2017). Lithium alkaline earth tetrelides of the type $Li_2 AeTt$ (Ae= Ca, Ba, Tt= Si, Ge, Sn, Pb): synthesis, crystal structures and physical properties. Zeitschrift für Naturforschung B, 72(11), 847-853.

BÖLÜM 14

RADYOAKTİF ATIKLARIN YENİDEN İŞLENME SÜRECİ

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ¹

¹ Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0001-6659-1067, busra.durmaz@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Günümüzde baktığımız zaman artan nüfus ve endüstrileşme, enerji tüketimini ciddi bir şekilde artmasına sebep olmaktadır. Bu durum, enerji kaynaklarının sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesini gerektirmektedir. Nükleer enerji, fosil yakıtların sınırlı olması ve çevresel etkilerin azaltılması açısından önemli bir alternatif sunuyor. Birçok ülke enerji bağımlılığını azaltmak ve düşük karbonlu enerji üretim seçenekleri aramak amacıyla nükleer enerjiye yönelmektedir. Nükleer santraller, büyük miktarda elektrik üretebilme kapasitesine sahip olmalarının yanı sıra, sera gazı emisyonlarını da önemli ölçüde azaltmaktadır. Ayrıca, nükleer enerji, enerji arz güvenliğini artırmak için de stratejik bir seçenek olarak görülmektedir. Doğalgaz ve petrol fiyatlarındaki dalgalanmalar, ülkeleri nükleer enerjiye yönelmeye teşvik ediyor. Nükleer enerji, düşük emisyonlu yapısıyla iklim değişikliğiyle mücadelede önemli bir alternatif sunuyor.

Dünya geneline baktığımız zaman toplam nükleer güç santrallerinin yaklaşık olarak 440 tanesi aktif olarak elektrik üretiminde görev almaktadır. Ve bu nükleer güç santralleri sayesinde üretilen enerji yaklaşık olarak %10 şeklinde ifade edilebilir. En fazla nükleer santrale sahip ülkeler arasında ABD, Fransa, Çin, Rusya ve Japonya öne çıkıyor. Bu ülkeler nükleer enerji alanında en fazla santrale sahip olanlardır:

ABD: En fazla nükleer santral ve üretim kapasitesine sahip ülke. Nükleer enerji, ABD'nin elektrik üretiminin önemli bir bölümünü oluşturuyor.

Fransa: Elektrik ihtiyacının büyük bir kısmını nükleer enerjiden karşılayan Fransa, nükleer enerjiye en çok bağımlı ülkelerden biridir.

Çin: Son yıllarda nükleer santral inşasına hız veren Çin, hızlı bir şekilde nükleer enerji kapasitesini artırıyor ve gelecekte daha fazla santral eklemeyi planlıyor.

Rusya: Nükleer enerji üretiminde önemli bir yere sahip. Hem iç tüketim için hem de ihracat amacıyla nükleer santral projeleri geliştirmekte.

Japonya: Fukushima kazasından sonra nükleer enerji kullanımı azalmış olsa da, Japonya'nın enerji politikasında nükleer enerji önemli bir yer tutuyor ve bazı santraller yeniden faaliyete geçirilmeye çalışılıyor.

Bu ülkeler, nükleer enerji üretiminde öncü olarak, hem enerji arz güvenliğini sağlamak hem de çevresel hedeflere ulaşmak için bu kaynakları kullanıyorlar.

Nükleer enerji santralleri, özellikle gelişmiş ülkelerde enerji arz güvenliğini sağlamak ve karbon salınımını azaltmak için önemli bir kaynak oluşturuyor. Nükleer enerji, yüksek verimliliği ve sürekli enerji sağlamasıyla dikkat çekiyor. Ayrıca, birçok ülke nükleer enerji kapasitesini artırmayı ve yeni santraller inşa etmeyi planlıyor, bu da nükleer enerjinin gelecekte daha da önem kazanacağı anlamına geliyor.

Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynakları da bu süreçte büyük bir rol oynayabilir. Gelecekte enerji çeşitliliğinin artırılması, hem çevre hem de enerji güvenliği açısından kritik öneme sahip olacak.

İlk nükleer reaktör düzeneği, 1942'de Fermi ve ekibi tarafından inşa edildi. Bu reaktör, "Chicago Pile-1" olarak bilinir ve dünyanın ilk kontrol edilebilir nükleer fisyon reaksiyonunu gerçekleştiren yapıdır. Bu nükleer reaktör düzeniğinden kısaca bahsetmek gerekirse aslında bu süreç 1938 yılında fisyon reaksiyonun keşfedilmesiyle başlamıştır. Sonrasında 2. Dünya savaşı esnasında ABD hükümeti nükleer enerji projelerini ve araştırmalarını desteklemek için Manhattan projesini destekledi. Chicago Pile-1, Uranyum oksit ve grafit kullanarak tasarlanmıştır. Grafit kullanılmasının en büyük sebebi ise çok yüksek sıcaklıklara dayanaklı malzemedir ve iyi bir yansıtıcı olduğu için genelde grafit tercih edilmektedir. Ayrıca grafit nötronları yavaşlatmaktadır. Chicago Pile-1 Reaktörü, bir küre şeklinde tasarlandı ve katmanlar halinde düzenlendi. Yapının inşası sırasında güvenlik önlemleri alınmıştır. Tarih 2 Aralık 1942'yi gösterdiğinde Fermi ve ekibi nükleer reaktör sürecini başlatarak ilk kontrol edilebilir fisyon reaksiyonunu gerçekleştirmiş oldu. Ve buda artık nükleer enerjinin gelecekteki potansiyelini de ortaya koydu.

1942 yılında reaktör kullanımının başlaması ile birlikte çok farklı türde reaktör tasarlanmıştır. Reaktör türlerini çeşitli şekilde sınıflandırmak mümkündür bunlar genel olarak reaktörün amacına nötron enerjisine, yavaşlatıcı ve soğutucusuna göre değişkenlik göstermektedir. Güç reaktörleri, genellikle elektrik üretimi amacıyla kullanılan nükleer reaktörlerdir. Bu reaktörler, nükleer enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. Temel çalışma

prensibi, nükleer fisyon reaksiyonlarıyla büyük miktarda ısı enerjisi üretmek ve bu enerjiyi suyu buharlaştırarak elektrik jeneratörlerine iletmektir. Elektrik üretmek için kullanılan güç reaktörleri, dünya genelinde enerji ihtiyacını karşılamak için önemli bir kaynaktır.

Nükleer güç santrallerinde kullanılan yakıtlar, genellikle uranyum ve plütonyum gibi ağır elementlerden oluşur. Bu elementler, nükleer fisyon tepkimeleri yoluyla enerji üretir. Ana yakıtlara baktığımız zaman, U-235 doğada uranyumun yaklaşık %0.7 sini oluşturur ve en yaygın kullanılan nükleer yakıttır. U-238 ise doğada en çok bulunan yakıttır ve aynı zaman da fisyon tepkimesine girmese de nötron absorbe ederek Pu-239'a dönüşebilir. Ve böylelikle nükleer yakıt olarak kullanılabilir. Diğer bir yakıt türü ise Pu-239'dur. Pu-239, U-238'in nötron yakalaması sonucu oluşmaktadır. Genellikle MOX olarak kullanılır. Son olarak ise Th-232 yakıtı doğada çok fazla miktarda bulunur ancak doğrudan fisyon yapma yeteneğine sahip değildir. Ancak nötron yakaladıktan sonra U-233'e dönüşebilir. Toryum bazlı yakıtlar gelecekte nükleer enerji için alternatif olarak değerlendirilmektedir.

Bu yakıtlar, nükleer fisyon sırasında büyük miktarda enerji açığa çıkarır ve bu enerji, elektrik üretimi için kullanılır. Nükleer santrallerde en yaygın kullanılan yakıt, zenginleştirilmiş uranyumdur, ancak plütonyum ve toryum da bazı reaktör türlerinde alternatif olarak değerlendirilmektedir. Nükleer güç santrallerinde ekonomiyi incelediğimiz zaman ise, enerji üretim maliyetleri, başlangıç yatırımları, işletme giderleri ve uzun vadeli kazançlar gibi birçok faktörü kapsar. Nükleer enerji, fosil yakıtlara kıyasla bazı ekonomik avantajlar sunsa da, yüksek başlangıç maliyetleri ve atık yönetimi gibi zorluklar da içerir. İşte nükleer enerji ekonomisinin temel unsurları:

Başlangıç Maliyetleri:

- **Yüksek Yatırım Maliyetleri:** Nükleer santrallerin inşaatı, uzun süren bir süreçtir ve büyük miktarda sermaye gerektirir. Bu maliyetler, güvenlik önlemleri, teknolojik altyapı, lisanslama ve düzenleyici süreçlerden dolayı oldukça yüksektir. Tipik bir nükleer santral, birkaç milyar dolar seviyesinde yatırım gerektirir.
- **Uzun İnşaat Süreleri:** Nükleer santrallerin inşaatı genellikle 5-10 yıl sürebilir. Bu süreçte yaşanan gecikmeler, maliyetleri artırabilir.

İşletme Maliyetleri:

- **Düşük Yakıt Maliyetleri:** Nükleer santrallerin yakıt maliyetleri, diğer enerji kaynaklarına kıyasla düşüktür. Uranyum veya plütonyum gibi nükleer yakıtlar, fosil yakıtlardan daha az miktarda kullanılmasına rağmen büyük miktarda enerji üretebilir.
- **Uzun Ömürlü Reaktörler:** Nükleer santrallerin işletme ömürleri genellikle 40-60 yıl arasında değişir. Bu uzun ömür, işletme maliyetlerinin zaman içinde daha ekonomik hale gelmesini sağlar.

Elektrik Üretim Maliyetleri:

- Nükleer enerji, birim başına üretilen elektrik maliyeti açısından genellikle kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlarla rekabet edebilir durumdadır. Ancak, fosil yakıtların fiyatlarındaki dalgalanmalara ve karbon fiyatlandırmalarına bağlı olarak nükleer enerji maliyet açısından avantajlı olabilir.
- **Sabit Üretim:** Nükleer santraller, sürekli ve büyük miktarlarda elektrik üretebildikleri için elektrik üretiminde avantajlıdır. Bu, enerji arzının istikrarlı olmasını sağlar.

Atık Yönetimi ve Kapanış Maliyetleri:

- **Nükleer Atıkların Yönetimi:** Kullanılmış yakıt ve nükleer atıklar, güvenli bir şekilde depolanmalı ve uzun süre boyunca izlenmelidir. Bu atıkların yönetimi, maliyetli ve teknik açıdan zordur. Özellikle yüksek seviyeli radyoaktif atıkların güvenli bir şekilde saklanması, büyük bir maliyet faktörüdür.
- **Santralin Kapatılması:** Nükleer santralin ömrü dolduğunda kapatılması, ciddi bir maliyet kalemidir. Bu süreç, radyoaktif materyallerin güvenli bir şekilde kaldırılması ve santralin sökülmesi işlemlerini içerir.

Ekonomik Avantajlar:

- **Düşük Karbon Emisyonları:** Nükleer enerji, sera gazı emisyonu üretmediği için karbon fiyatlandırması ve iklim politikaları çerçevesinde ekonomik olarak avantaj sağlar. Karbon salınımını

azaltma hedefleri olan ülkelerde, nükleer enerji önemli bir rol oynayabilir.

- **Enerji Bağımsızlığı:** Nükleer enerji, ülkelerin dışa bağımlılığını azaltarak enerji güvenliği sağlayabilir. Uranyum gibi yakıtlar, doğalgaz veya petrole kıyasla daha geniş coğrafi bölgelerde bulunabilir ve depolanması daha kolaydır.

Riskler ve Belirsizlikler:

- **Düzenleyici Riskler:** Nükleer enerji, sıkı düzenleyici çerçeveler altında faaliyet gösterir. Güvenlik standartları, lisanslama süreçleri ve kamuoyu tepkileri gibi faktörler, projelerin maliyetini ve başarısını etkileyebilir.
- **Kamuoyu ve Politik Baskılar:** Nükleer enerji projeleri, toplumda tartışmalı olabilir. Çernobil ve Fukuşima gibi kazaların ardından nükleer santrallere yönelik kamuoyu tepkisi ve politik baskılar, projelerin ekonomik uygulanabilirliğini etkileyebilir.

Gelecek Perspektifleri:

- **Yeni Nesil Reaktörler:** Gelişmekte olan yeni nesil nükleer reaktörler ve füzyon enerjisi teknolojileri, inşaat ve işletme maliyetlerini düşürmeyi, güvenliği artırmayı ve atık yönetimini kolaylaştırmayı vaat ediyor.
- **Toryum Tabanlı Reaktörler:** Toryum bazlı yakıtlar ve hızlı nötron reaktörleri gibi yenilikçi teknolojiler, maliyetleri ve çevresel riskleri azaltarak nükleer enerjinin ekonomisini iyileştirme potansiyeline sahiptir.

Sonuç olarak, nükleer enerji ekonomik açıdan yüksek başlangıç maliyetleri taşısa da, uzun vadeli işletme süresi, düşük yakıt maliyetleri ve karbon emisyonu avantajları nedeniyle bazı durumlarda tercih edilebilir. Ancak, atık yönetimi konusu muhakkak göz önünde bulundurulmalıdır.

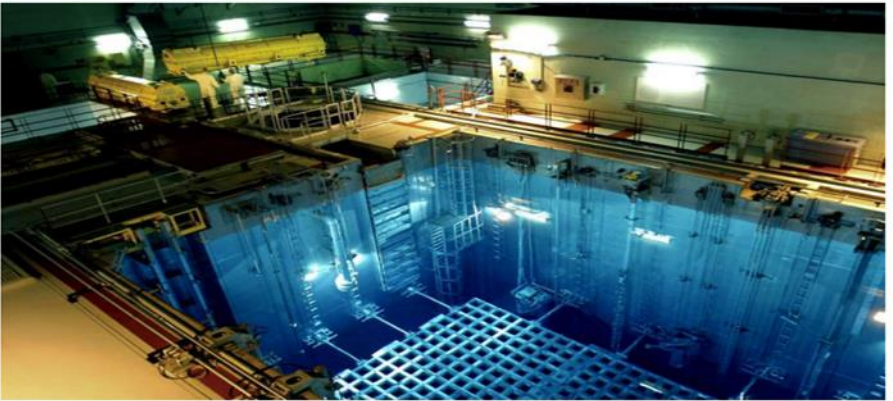
Bir nükleer güç santrallinde fisyon reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan fisyon ürünlerinin radyoaktif atık olduğunu biliyoruz. Baktığımız zaman reaktör içerisinde ki zincirleme fisyon reaksiyonu kendi içerisinde doğal bir emniyet koşulu sağlamaktadır. Bunlara ek olarak reaktör tasarımı da işletme

içerisindeki güvenliği ekstra ön plana çıkarmaktadır. Nükleer santraller, güvenliğin en üst düzeyde sağlanması için çeşitli pasif ve aktif güvenlik sistemlerine sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu sistemler, kazaların önlenmesi ve acil durumların devamlılığının güvenli bir şekilde kontrol altında toplanması için kritik öneme sahiptir. Bunların yanı sıra reaktör işleyişi içinde önemli bir parametra olan soğutma sistemlerinin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Eğer soğutma sisteminde arızalanma meydana gelirse sistem içerisinde de ısınmaya meydana gelecektir bu yüzden güvenlik açısından yedek bir soğutma sistemi önem taşımaktadır.

Nükleer güç santrallerinin planlanma aşamasında her zaman olası bir kaza durumu için acil durum planları alınmıştır. Bir nükleer güç santrali kurumu aşamasında ve sonrasında ulusal ve uluslararası düzeyde çeşitli denetimler ve düzenlemelerden geçmiştir. Son olarak ise aslında bir nükleer güç santrallinin güvenli bir şekilde pazarlanabilmesi açısından atık yönetimi kritik bir öneme sahiptir. Oluşan nükleer atıkların açığa çıkması, yayılması ve izlenmesi çevre ve insan sağlığı için risk oluşturmayacak şekilde gerçekleştirilmelidir. Nükleer atıklar nükleer santrallerdeki akıtların yanması sonucu oluşurlar. Radyoaktif özellikler nedeniyle önemli bir patlama ve sağlık riski taşımaktadırlar. Bu atıklar, hem hacim olarak küçük olmalarına rağmen uzun süre radyoaktif kalmaları açısından özel bir yönetim gerektirir. Radyoaktivite, atom çekirdeklerinin çözülme parçalanma sürecidir ve bu süreçte yaydıkları radyoaktif parçacıklar ve elektromanyetik dalgalar, çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir. Doğada da radyoaktif bazı elementler aktif olarak bulunmaktadır. Bu seride ki ilk element aktinyumdur ve birçok radyoaktif izotop içermektedir. Doğa da doğal olarak bulunan radyum grubu elementleri sağlık alanında ve bazı endüstriyel uygulamalarda kullanımını görmek mümkündür. Diğer bir doğal olarak bulunan radyoaktif element ise toryumdur ve uzun yarı ömürleri dikkate alınarak yayılabilirler.

Nükleer yakıt çevrimi sırasında atıkların çeşitli aşamalarında ortaya çıktığı görülmektedir. Özellikle kullanılmış nükleer yakıt, nükleer güç santrallerinin çalışması sırasında oluşan en önemli atık türüdür. Kullanılmış yakıt, fisyon parçaları sonuçları ortaya çıkıyor ve yüksek düzeyde radyoaktif olan çeşitli izotoplar içeriyor. Radyoaktif atıkları çeşitli şekilde sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırma çeşitli dayanımlara dayanılarak yapılmakta ve

bu davranışlarda değişimler görülmektedir. En genel sınıflandırma şekli radyoaktivite seviyesine göre olan sınıflandırmadır. YSA, kullanılmış nükleer yakıttan elde edilen ve nükleer parçalarda meydana gelen fisyon olayları sırasında oluşan radyoaktif ürünlerdir. Bu atık Fisyon ürünleri ve Aktinidleri içermektedir. Fisyon ürünleri nükleer fisyon sürecinde, uranyum veya plütonyum gibi yakıt çekirdekleri parçalandığında ortaya çıkan hafif izotoplar. Bu ürünler genellikle yüksek düzeyde radyoaktif ve kısa yarı ömürlere sahip olabilirler, bu nedenle acil dikkat gerektirirler. Kullanılmış yakıtta bulunan ağır izotoplar, örneğin plütonyum, amerisyum ve curiyum gibi elementler, uzun yarı ömürlere sahip olmaları nedeniyle de yüksek düzeyde radyoaktif olarak kabul edilirler ve bunlara en genel haliyle aktinidler demek mümkündür. Nükleer reaktörlerdeki yakıt çubukları, enerji üretimi sırasında radyoaktif izotoplar oluşturur. Kullanım süresinin sonunda, bu yakıtlar artık verimli bir şekilde enerji üretemez hale gelir ve "kullanılmış nükleer yakıt (spent fuel)" olarak adlandırılır. Kullanılmış yakıtlar, yüksek radyoaktiviteye sahip olup yoğun bir şekilde ısı üretirler. İlk birkaç yıl boyunca bu ısı ve radyoaktivite oldukça yüksektir, bu yüzden derin su havuzlarında soğutulmaları gerekir. Kullanılmış yakıtlar genellikle 5-10 yıl kadar havuzlarda bekletilir. Bu süre zarfında, radyoaktif maddelerin çoğu (yaklaşık %99) çürüyerek zararsız hale gelir. Ancak geriye kalan radyoaktif maddeler uzun ömürlüdür ve dikkatli bir şekilde yönetilmelidir.



Şekil 1: Tüketilmiş Yakıt Havuzu

Kullanılmış yakıtta kalan bu maddeler, genellikle yüksek düzeyde radyoaktif ve uzun yarı ömürlü izotoplar içerir. Bu maddelerin depolanması ve yönetimi, nükleer atıkların güvenli bir şekilde saklanabilmesi için önemlidir. Düşük ve orta seviyeli nükleer atıklar, nükleer enerji üretiminde ve tıbbi uygulamalarda oluşan atıklardır (Nükleer Enerji Dünyası). Düşük seviyeli atıklar genellikle radyoaktif maddeler içermeyen veya çok düşük seviyelerde radyoaktiviteye sahip malzemelerden oluşur. Örneğin, koruyucu giysiler, temizlik malzemeleri ve laboratuvar ekipmanları bu kategoridedir.

Orta seviyeli atıklar ise daha yüksek radyoaktiviteye sahip ve daha tehlikeli olan atıklardır. Bu tür atıklar, reaktörlerde kullanılan yakıt çubuklarının bir kısmı ya da nükleer tıpta kullanılan radyoizotopların atıkları olabilir.

Her iki tür atık da özel tesislerde depolanmalı ve uzun dönemli güvenli yönetim stratejileri gerektirir. Düşük seviyeli atıklar genellikle gömülerek, orta seviyeli atıklar ise derin yer altı depolama alanlarında saklanır. Bu atıkların yönetimi, çevresel etkileri azaltmak için son derece önemlidir.

Nükleer Reaksiyonlar sonucunda oluşan bu radyoaktif atıkların yönetimi kritik bir önem sahiptir. Bu süreç, atıkların işlenmesi, depolanması ve taşınması aşamalarında sıkı güvenlik önlemleri ve denetimler gerektirir. Ulusal ve uluslararası düzeyde oluşturulan programlar, en iyi uygulamaları belirler ve standartlar getirir. Bu programlar, atıkların doğru bir şekilde izlenmesi, güvenli bir şekilde depolanması ve taşınması için gereklidir. Ayrıca, kamuoyunu bilgilendirme ve eğitim de önemli bir parçadır, böylece toplumda farkındalık artırılır.

Radyoaktif aktif atık sürecine 1956 yılında Atom Enerjisi Kurulması Kanunu ile Türkiye giriş yapmıştır. Nükleer reaktörler tarafından oluşan bu radyoaktif atıkların depolanması, işlenmesi gibi her türlü konularla TAEK ilgilenmiştir. Kullanılmış nükleer yakıt olarak adlandırılan bu radyoaktif yakıtların kontrolü için yöntemler geliştirilmiştir (Nükleer Enerji Dünyası). Uzun ömürlü minör aktinitler herhangi bir işlem görmeden depolama sürecine girebilir. İşte bu tür atıkların güvenli bir şekilde depolanabilmesi için derin yer altı depolama alanları tercih edilmektedir. Nihai depolama olarak adlandırılan bu süreç oluşan bu radyoaktif atıkların insan ve çevre sağlığına olumsuz bir etki yaratmaması açısından önemli bir adımdır. Depolama alanlarına

baktığımız zaman genel olarak sızıntı ve radyasyona karşı dayanıklı tasarlanmıştır. Genellikle depolama alanları kalın beton ya da çelik yapıda olmaktadır. Radyoaktif atıkların radyoaktivite seviyelerinin kontrol edilmesi için uzun vadeli izleme ve denetim gerektirmektedir. Depolama alanların kurulacağı yerler de çevresel etkilerin değerlendirilmesi ve minimum düzeye indirilmesi gerekir çünkü mevcut olan bu enerjinin güvenli bir şekilde gelecek nesillere aktarılması gerekir.

Kullanılmış yakıt içerisinde %1 oranında U-235 yakıtı bulunurken yaklaşık olarak %90 oranında da Pu ve U-238 yakıtı bulunmaktadır. Fisil bir yakıt kaynağı olan plütonyum içerisinde bulunan fisil izotoplardan dolayı U-235 gibi kullanılmaktadır. Depolama havuzuna koyulan bu yakıt soğumaya bırakılır ve ardından radyoaktif ürünlerden ayrıştırılır. En yaygın kullanılan işleme yönteminden biri olan Plütonyum uranyum ekstraksiyonu nükleer yakıtın yeniden işlenmesinde birçok aşamada görmek mümkündür. Bu metodun ilk aşamalarından biri yakıt çubuklarının uygun boyutlar da kesilmesiyle başlar. Bu işlemin ardından HNO₃ ile eritilerek çözülme işlemi gerçekleştirilir ve radyoaktif bileşenleri yakıtın sıvı hale getirilir. Oluşan bu çözelti organik bir sıvı ile karıştırılır. Karışım sonrasında uranyum, plütonyum ve fisyon ürünlerine ayrımı yapılır. Farklı kimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı uranyum ve plütonyum kolayca ayrılır ve ayrımın ardından saflaştırma işlemine tabi tutulur. Bu işlem sonrasında geri kazanılan ürünlerin kalitesi artar ve enerji üretiminde tekrar aktif olarak rol alması sağlanır. Bu işlemler sırasında ortama nükleer atıklar çıkar ve tekrardan bu atıklar için nihai depolama işlemine tabi tutulur (Takizuka, A). Plütonyum Uranyum ekstraksiyonu işlemi temel de nükleer yakıt döngüsünün sürdürülebilirliğini artırırken aynı zaman da atık miktarında azaltır.

MOX yakıtı olarak ifade ettiğimiz, plütonyum ve uranyum dioksitlerin karışımından oluşan ve nükleer reaktörler de kullanılan bir yakıt türüdür. LEU yerine burada MOX yakıtının kullanılması, nükleer atıkların geri dönüştürülmesini sağlar. MOX yakıtının içeriğine baktığımız zaman genellikle Pu-239 ana fisyon bileşeni olarak görev alır. Doğal uranyum da MOX yakıtının içinde bulunmaktadır denebilir. MOX yakıtı nükleer yakıtlardan elde edilen plütonyumun yeniden işlenmesinde aktif rol aldığı için radyoaktif atıkların azaltılmasında yardımcı olarak nükleer reaktör

sürecinde en büyük avantajı sağlar. Ayrıca MOX yakıtı doğal uranyum yerine kullanılmış yakıtları kullandığı için doğal uranyuma olan bağımlılığı da azaltır (NEA, 2000). MOX yakıtının bu kadar avantajının yanında yüksek düzeyde güvenlik ihtiyacından ötürü daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Ayrıca plütonyum yakıtının taşınması aynı zaman da işlenmesi de zor bir yöntem olduğu içinde dikkat edilmesi gerekir bu süreçte. MOX yakıtının kullanımını genellikle PWR ve BWR de çok daha fazla görmek mümkündür (Yapıcı, 2008).

Nükleer atıkların dönüşümünde bir diğer kullanılan yöntem ise Transmutasyon yöntemidir. Bu işlem de amaç uzun ömürlü minör aktinitlerin tehlikesini biraz daha azaltmaktır. Nükleer reaksiyon neticesinde radyoaktif izotopların daha kısa yarı ömürlü izotoplara dönüşüm işlemidir.

Bir diğer ayrıştırma yönteminden olan aktinitlerin atıklardan ayrıştırılması reaksiyon sürecindeki bir diğer önemli yöntemdir. Bu işlem de nükleer atıklarda bulunan uzun ömürlü minör aktinitlerin ayrıştırılması ile birlikte radyoaktivite seviyesinde önemli oranda azalma olur.

KAYNAKÇA

- Nükleer Enerji Dünyası., 2017. <http://www.nukleer.web.tr/index.html>.
- Yapıcı, H., Genç, G., Demir N., A 2008. comprehensive study on neutronics of a lead–bismuth eutectic cooled accelerator-driven sub-critical system for long-lived fission product transmutation. *Annals of Nuclear Energy*, 35(7): 1264-1273.
- Takizuka, A., Tsujimoto, K., Sasa, T., Nishihara, K., Takano, H., 2002. Design study of lead-bismuth cooled ads dedicated to nuclear waste transmutation. *Progress in Nuclear Energy*, 40(3-4): 502-515
- NEA, 2000. Calculations of Different Transmutation Concepts an International Benchmark Exercise. Nuclear Science Committee.
- IAEA., 1979. Status and Prospects of Thermal Breeders and Their Effect on Fuel Utilization. International Atomic Energy Agency, Technical Report Series No. 195. Vienna, Austria.

BÖLÜM 15

NÖTRON TRANSPORT DENKLEMİNİN LEGENDRE POLİNOMU İLE İFADE EDİLMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ¹

¹ Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0001-6659-1067, busra.durmaz@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Nükleer enerji teknolojisi, düşük karbon salınımı ve yüksek verimlilik gibi avantajları nedeniyle birçok ülke tarafından tercih edilmektedir. Bu teknoloji, büyük miktarda enerji üretebilme kapasitesiyle dikkat çekerken, fosil yakıtlara bağımlılığın azaltma konusunda da önemli bir rol oynamaktadır. Nükleer santraller, enerji güvenliğini artırmak ve iklim değişikliği ile mücadele etmek amacıyla birçok ülkenin enerji politikalarının merkezinde yer alıyor. Bununla birlikte, nükleer atık yönetimi, güvenlik ve maliyet gibi zorluklar da dikkatle ele alınması gereken konular arasında. Nükleer enerjinin temelinde fisyon reaksiyonları ve füzyon reaksiyonları yer almaktadır. Nükleer fisyon süreci, büyük çekirdeklerin nötronlarla bombalanmasıyla başlar ve bu işlemde açığa çıkan enerji, 2 veya 3 yeni nötronun daha fisyon olayını tetiklemesiyle zincirleme bir reaksiyon oluşturur. Bu süreç, nükleer santrallerde sürekli enerji üretimini sağlamak için kritik öneme sahiptir. Fisyonun kontrolü, güvenli bir enerji üretimi için gereklidir. Nükleer reaktörlerde fisyon sonucu açığa çıkan nötronların bir kısmı, moderatör kullanılarak yavaşlatılır. Bu, nötronların daha etkili bir şekilde uranyum veya plütonyum çekirdekleriyle etkileşime girmesini sağlar. Ancak, her fisyon olayı sonrası ortaya çıkan nötronların hepsi bu zincirleme reaksiyona katılamaz.

Nötronlar, reaktör malzemeleriyle etkileşime girerek kaybolabilir veya farklı reaksiyonlar oluşturabilirler. Nötronlara baktığımız zaman bir miktarı fisyon reaksiyonu dışında başka bir fisyon reaksiyonunda reaksiyona girerek santral içerisinde absorbe edilir ya da kaybolabilir. Bu kayıplar, reaktörün verimliliğini etkileyebilir. Nötronların bu kayıplarını en aza indirmek için çeşitli stratejiler uygulanır, örneğin reaktör tasarımı ve moderatör malzemelerinin seçimi gibi.

Nükleer reaktörlerin güvenliği açısından kritiklik önemli bir yere sahiptir. Kritik altı durum, reaktördeki fisyon zincirinin sürdürülememesi ve enerji üretiminin azalması anlamına gelirken, kritik üstü durum, aşırı nötron sayısı nedeniyle kontrol dışı bir reaksiyona yol açabilir. Bu tür bir kontrolsüz durum, reaktörün erimesine neden olabilir ve bu da ciddi güvenlik riskleri oluşturur. Reaktörlerin güvenli bir şekilde çalışmasını sağlamak için, bu kritik noktaların dikkatlice izlenmesi ve kontrol edilmesi gereklidir. Nükleer güç reaktörlerinin Kritik rejimde çalışması istenir. ritik rejimde çalışan reaktörler,

nötron sayısının ve fisyon reaksiyonlarının dengede tutulduğu, böylece enerji üretiminin sürekli ve güvenli bir şekilde sağlandığı reaktörlerdir. Bu denge, reaktör tasarımı ve kontrol sistemleriyle sağlanır. Reaktör operatörleri, kritik durumu korumak için nötron emici malzemeleri ve kontrol çubukları gibi çeşitli yöntemler kullanarak reaktörün güvenliğini artırır. Kritik rejim, reaktörün nötron sayısının sabit kaldığı durumu ifade eder. Örneğin, uranyum-235 çekirdeklerinin fisyonu sonucunda açığa çıkan nötronlar, diğer uranyum-235 çekirdeklerini tetikleyerek fisyon zincirini sürdürür. Bu dengeyi sağlamak için kontrol çubukları kullanılır; bunlar nötronları emerek reaktörün gücünü ayarlar. Ayrıca, moderatör malzemesi (su veya grafit gibi) nötronları yavaşlatarak daha fazla fisyon olasılığını artırır.

Nötronların sayısı ve dağılımı, nükleer reaktörlerin güvenli ve verimli çalışması için kritik öneme sahiptir. Bu veriler, reaktör tasarımında, kontrol sistemlerinde ve güvenlik protokollerinde temel bir rol oynar. Nötron sayısının doğru bir şekilde izlenmesi, kritik rejim koşullarının korunmasını sağlar ve potansiyel riskleri azaltır. Nötron transport denklemi, reaktör içindeki nötronların dağılımını ve hareketini açıklayan önemli bir matematiksel modeldir. Bu denklem, nötronların sayısının zamana, konuma ve enerji seviyesine bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir. Aynı zamanda, nötronların fisyon, absorpsiyon ve saçılma gibi etkileşimlerini de içerir.

Gazların kinetik teorisi üzerine yapılan ilk önemli çalışmalardan biri, 1872 yılında Ludwig Boltzmann tarafından gerçekleştirilen Boltzmann transport denklemi ile olmuştur. Bu denklem, gaz moleküllerinin çarpışmaları ve hareketleri sırasında nasıl davrandığını ve gazın makroskopik özelliklerini (örneğin, basınç ve sıcaklık) mikroskopik hareketlere nasıl bağlayabileceğimizi açıklar. Boltzmann denklemi, gazların kinetik enerjisinin dağılımını inceleyerek, gazların termodinamik dengede nasıl davrandığını matematiksel olarak ifade eder.

Bu çalışma, gazların dinamiklerinin ve çarpışmalarının istatistiksel analizini yapan kinetik teorisinin temel taşlarından biridir. Boltzmann, bu denklemle enerjinin korunumu ve entropi artışı gibi temel fiziksel ilkeleri de açıklamaya çalışmıştır.

1930'lu yıllarda astrofizikçilerin yıldızların atmosferlerindeki radyasyon transferini incelemeleri, Boltzmann transport denklemi gibi

denklemlerin farklı çözüm yöntemlerinin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. Özellikle yıldızların içyapısı ve atmosferindeki enerji ve radyasyon transferi süreçleri, gazların kinetik teorisi ve transport denklemi yardımıyla anlaşılma çalışılmıştır.

Bu dönemdeki çalışmalar, yıldızların ışıınım yoluyla enerji kaybetme süreçlerini ve bu enerjinin yıldızın içinden dışına doğru nasıl aktarıldığını inceleyen radyasyon transportu teorisi üzerine yoğunlaşmıştır. Yıldız atmosferindeki sıcaklık, basınç ve yoğunluk gibi fiziksel parametrelerin, ışıınım ve enerji transferi ile nasıl etkileşime girdiğini anlamak, hem astrofiziğin hem de termodinamiğin gelişimine önemli katkılar sağlamıştır.

Bu bağlamda yapılan çalışmalar, Boltzmann denkleminin yanı sıra, yıldız içyapısının modellenmesi ve yıldızların ışıınım spektrumlarının anlaşılmasında da önemli adımlar atılmasına vesile olmuştur. 1932 yılında James Chadwick tarafından nötronun keşfi, fizik dünyasında büyük bir devrime yol açmış ve bu yeni parçacığın özelliklerini inceleyen deneylerin sayısı hızla artmıştır. Nötronun keşfi, özellikle nükleer fizyon süreçlerinin anlaşılmasına önemli katkılarda bulunmuş ve nükleer enerji üretimi için çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu süreçte, fisyon yapabilen (fisil) çekirdeklerin, özellikle uranyum-235 ve plütonyum-239 gibi maddelerin kullanımı önem kazanmıştır.

Fisyon reaksiyonlarının sürdürülebilir bir şekilde gerçekleştirilmesi ve enerji üretimi için reaktör teknolojisi geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Nükleer reaktörlerin tasarımı ve çalıştırılması sırasında, özellikle termal nötronlarla etkileşen fisil çekirdeklerin davranışlarını anlamak ve nötronların reaktör içinde nasıl yayıldığını doğru bir şekilde modellemek kritik bir hale gelmiştir. Bu noktada, Boltzmann transport denklemi veya nötron transport denklemi gibi matematiksel modellerin çözülmesi, reaktör tasarımının hesaplamalarında temel bir rol oynamıştır.

Reaktörlerde nötronların mekânsal ve enerjik dağılımını doğru bir şekilde tahmin etmek, zincirleme fisyon reaksiyonlarının kontrollü bir şekilde sürdürülmesi için hayati öneme sahiptir. Bu nedenle, 1940'lı yıllardan itibaren nötron transport denkleminin çözümüne yönelik yeni matematiksel ve sayısal yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, nötronların farklı malzemelerle etkileşimlerini, enerji spektrumlarını ve mekânsal dağılımlarını incelemek

için kullanılmış ve nükleer reaktörlerin daha verimli ve güvenli bir şekilde çalışmasına olanak sağlamıştır.

Bu dönemde geliştirilen transport denklemi çözümleri, nükleer fizik ve mühendislik alanında büyük ilerlemelere yol açmış ve modern nükleer reaktör tasarımlarının temelini oluşturmuştur. Transport denklemi oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir, çünkü integro-diferansiyel bir denklem olarak hem türev hem de integral terimleri içerir. Bu da denklemin çözümünü başlı başına zor bir hale getirir. Üstelik denklem genellikle uzay, momentum ve süre gibi birden çok denklem içerdiğinden, çözüm süreçleri daha da karmaşıklaşır. Bu kadar çok değişkenin işin içine girmesi, denklemi çözümlenmenin neredeyse imkânsız hale gelmesine yol açmıştır.

Bu nedenlerle, transport denkleminin tam çözümleri genellikle ancak belirli koşullar altında veya basitleştirilmiş sistemler için elde edilebilir. Bu kapsamda, birkaç analitik çözüm yöntemi geliştirilmiş olsa da, bu yöntemler sınırlı sayıda ve yalnızca bazı idealize edilmiş durumlar için geçerlidir. Genellikle, bu yöntemler çözümü sadeleştirecek kabullerle çalışır. Transport denklemi gibi bilimsel denklemler, fizik, kimya, mekanik ve mühendislik gibi birçok alanda karmaşık sistemleri anlamak ve modellemek için kullanılır. Bu denklemler, çeşitli fiziksel süreçlerin matematiksel temsilini sağlar ve hem problemi tanımlamak hem de çözüm yolları sunmak açısından kritik rol oynar.

Fazla sayıda değişken içeren denklemler, özellikle transport denklemi gibi karmaşık yapıya sahip olanlar, analitik veya sayısal çözümler açısından büyük zorluklar teşkil eder. Bu nedenle, analitik çözümler genellikle yalnızca belirli koşullar altında mümkünken, sayısal (deterministik) yöntemler daha karmaşık ve gerçek dünyada karşılaşılan problemlerin çözümünde kullanılmaktadır. Euler Yöntemi, diferansiyel denklemlerin çözümünde kullanılan basit bir sayısal yöntemdir. Bağımsız değişkenin küçük adımlarla artarak çözüme ulaşıldığı bir yaklaşımdır. Taylor Yöntemi, bir fonksiyonun belirli bir noktadaki türevlerini kullanarak fonksiyonun yaklaşık çözümünü elde etmeye çalışan bir yöntemdir. Bu yöntem, daha fazla türev alındıkça daha doğru çözümler sağlar, ancak karmaşıklığı artar. Runge-Kutta Yöntemi, Euler yöntemine göre daha doğru sonuçlar veren ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Diferansiyel denklemlerin çözümünde kullanılan en popüler yöntemlerden biridir ve özellikle fiziksel sistemlerde kullanılan sayısal

çözümler için idealdir. Birden fazla adımda hesaplama yaparak hatayı minimize eder. Asimptotik Açılımlar, bu yöntem, bağımsız değişkenin büyük veya küçük değerleri için yaklaşık çözümler sağlar. Kolay uygulansa da, çözüm doğruluğu sınırlıdır. Asimptotik çözümler genellikle tam doğru sonuçlar vermediği için, belirli koşullarda tercih edilmez. Chebyshev Yöntemi, Chebyshev polinomları üzerine kurulu bir yöntemdir ve diferansiyel denklemlerin çözümünde oldukça güçlü ve etkili bir tekniktir. Bu yöntem, özellikle çok yüksek doğruluk ve düşük hata oranı sunması nedeniyle tercih edilir. Chebyshev yöntemi, transport denklemi gibi karmaşık sistemlerde sayısal çözümlerin elde edilmesinde başarılıdır. Sayısal yöntemler diferansiyel denklemlerin çözümünde büyük öneme sahiptir. Uygun yöntem seçimi, problem türüne ve istenen çözüm doğruluğuna bağlı olarak değişir. Transport denklemi gibi karmaşık sistemlerde, Chebyshev yöntemi, Runge-Kutta gibi yöntemlerle birlikte en etkili çözüm tekniklerinden biridir. Chebyshev yöntemi, bir fonksiyonu belirli bir aralıkta daha iyi bir şekilde yaklaşıkştirmek için Chebyshev polinomlarını kullanır. Bu yöntem, hata fonksiyonunu minimize etmeye yönelik bir strateji sunar ve özellikle yüksek dereceli polinom interpolasyonlarında ortaya çıkan Runge fenomenini azaltır.

19.yy da Pafnuty tarafından, Chebyshev polinomları tanımlanmıştır ve zamanla birçok alanda önemli bir yer edinmiştir. Bu polinomlar, özellikle numerik analizde, yaklaşık çözümlenme ve interpolasyon konularında etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Chebyshev, bu polinomların optimal özelliklerini keşfetti. Bu özellikler, belirli bir aralıkta hata fonksiyonunu minimize etme yetenekleri ile ilgilidir. Lanczos ve Clenshaw, Daha sonra, bu polinomlar farklı problemlerin çözümünde kullanmışlardır. Özellikle diferansiyel denklemler ve integral denklemler için Chebyshev polinomları, çözümlenme süreçlerini kolaylaştırmaktadır.

Modern Uygulamalar: Günümüzde, Chebyshev polinomları birçok bilim insanı ve mühendis tarafından sınır değer problemleri (boundary value problems) ve parabolik, hiperbolik ve eliptik denklemler gibi çeşitli matematiksel modellerin çözümünde kullanılmaktadır. Bu polinomlar, hesaplama verimliliği ve doğruluğu sağlamak için güçlü araçlar sunar.

Uygulama Alanları

- **Sınır Değer Problemleri:** Chebyshev polinomları, diferansiyel denklemlerin sınır değer problemlerinin çözümünde yaygın olarak kullanılır. Bu polinomlar, çözümleri daha düzgün hale getirir ve hata oranlarını azaltır.
- **Sayısal Analiz:** Chebyshev yöntemleri, sayısal integrasyon ve diferansiyasyon gibi çeşitli sayısal analiz yöntemlerinde de uygulanmaktadır.
- **Mühendislik ve Fizik:** Fiziksel sistemlerin modellenmesinde ve mühendislik hesaplamalarında, karmaşık fonksiyonların çözümünde etkili bir şekilde kullanılır.

Legendre polinomları, transport denklemlerinin çözümünde önemli bir rol oynamaktadır. Bu polinomlar, özellikle matematik ve fizik alanlarında birçok analitik yöntem için temel oluşturur. Legendre polinomları $P_n(x)$ olarak adlandırılır ve genellikle $[-1, 1]$ aralığında tanımlanır (Case vd., 1958). Bu polinomlar, ortogonal özellikleri sayesinde birçok sayısal ve analitik problemde faydalı hale gelir. Legendre ve Chebyshev polinomları, karşılaştırılabilir özelliklere sahip olmalarına rağmen farklı uygulama alanlarında öne çıkarlar. Her ikisi de Gegenbauer polinomları ailesinin üyeleridir ve ortogonal sistemler sunarlar. Birçok problemde, Legendre ve Chebyshev polinomları birbirinin yerine geçebilir. Örneğin, benzer hata özellikleri ve çözümlerin doğruluğu açısından birbirlerinin alternatifleri olarak kullanılabilirler (Davison., 1958).

Legendre polinomları yöntemi ile transport denkleminin çözümü her ne kadar yaygın bir şekilde kullanılsa da aktif olarak her problemin çözümünde doğru sonuçları sağladığı söylenemez. Özellikle extrapolasyon hesabında çok iyi sonuçlar vermediği yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir. Yabushita ve Aspelund yapmış olduğu çalışmalar neticesinde Legendre polinomlarının yetersiz olduğunu ve diğer bir yöntem olan Chebyshev polinomları yöntemini kullanmıştır (Yabushita., 1958). Ve yapılan birçok çalışma neticesinde de nötron transport denkleminin hesaplamasında Chebyshev polinomları yöntemi hesaplamalarda kullanılabilirliğini kanıtlamıştır.

Bahsedilen üzere transport denkleminin en sık kullanılan çözümleri Legendre polinomları tekniği (PN yöntemi) ve birinci tip Chebyshev

polinomları tekniğidir. Bu çalışma da ise tek boyutlu dilim geometrisinde kaynaksız homojen izotropik bir ortamda nötron taşıma denklemi ya da daha net bir ifade ile nötron transport denkleminin çözümü üzerinde durulmuştur (Aspelund., 1958).

İlk olarak, boyutsal taşınım denklemi her iki yaklaşım kullanılarak çözülür ve bundan daha yüksek dereceli akı momentleri denklemleri üretilir.

İlk yaklaşım olan yüksek dereceden Legendre polinomları ile öncelikle difüzyon mesafesi belirlenir. Legendre polinomları önceki yapılan çalışmalarda $P_n(x)$ ile ifade edilmiştir ve Legendre polinomları,

$$(n + 1)P_{n+1}(x) - (2n + 1)xP_n(x) + nP_{n-1}(x) = 0 \quad (1)$$

denklemi ile ifade edilmektedir. Yaptığımız bu çalışma da tek dilimli geometri de hızlı nötronlar için difüzyon mesafesi hesaplanması yapılmıştır ve öncelikle nötron akısı bulunmuştur. Nötron akısı,

$$\psi(x, \mu) = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n + 1) \Phi_n(x) P_n(\mu) \quad (2)$$

ile ifade edilir. Tekrarlama ve diklik bağıntıları ile birlikte $[-1,1]$ aralığı da integral alınır,

$$(n + 1) \frac{d\Phi_{n+1}(x)}{dx} + n \frac{d\Phi_{n-1}(x)}{dx} + (2n + 1)\sigma_T \Phi_n(x) = (2n + 1)c\sigma_T \Phi_0(x) \delta_{n,0} \quad (3)$$

denklemi elde edilmiş olur. Denklem (3), sonsuz sayıda eşitsizlikten oluşmaktadır (Öztürk vd., 2007). Burada n 'nin alınacağı değer önemlidir çünkü elde edilen problemde n 'nin aldığı değer büyürse, denklemdaki eşitsizlik artacak ve hassas bir çözüm elde edilmiş olacaktır. $n = 0, 1, 2, \dots, N$ değerleri için $N+1$ şeklinde alalım. Bunu şu şekilde ifade etmek mümkündür. N . mertebeden bir denklem düşünelim ve $n=3$ için 4 eşitlik yazılacaktır. $\Phi_0, \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$ ve Φ_4 şeklinde nötron akısı oluşacaktır. Denklem çözülebilmesi için bilinmeyen sayısı ile denklem sayısının eşit olması

gerekmektedir. Buna göre, $\Phi_{N+1} = 0$ ve onun türevi $d\Phi_{N+1}/dx = 0$ alınır. Örnek olarak ifade etmemiz gerekirse,

P_1 yaklaşımı için $n = 0, 1$ olacaktır. $n = 0$ ve 1 için sırasıyla,

$$\frac{d\Phi_1(x)}{dx} + \sigma_T(1 - c)\Phi_0(x) = 0 \quad (4)$$

$$2\frac{d\Phi_2(x)}{dx} + \frac{d\Phi_0(x)}{dx} + 3\sigma_T\Phi_1(x) = 0 \quad (5)$$

şeklinde ifade edilecektir. Legendre denklemine göre, $N = 1$ olduğundan, $\Phi_2 = 0$ ve $d\Phi_2/dx = 0$ şeklinde yazılacaktır. Bu ifadeye göre, denklem (5)'den Φ_1 ,

$$\Phi_1(x) = -\frac{1}{3\sigma_T} \frac{d\Phi_0(x)}{dx} \quad (6)$$

alınıp denklem (4)'de yerine yazılırsa,

$$\frac{d^2\Phi_0(x)}{dx^2} - 3\sigma_T^2(1 - c)\Phi_0(x) = 0 \quad (7)$$

şeklinde son denklem elde edilmiş olur. Böylelikle denklemler birbiri içerisine yazılarak son hali ile elde edilmiş oldu. Elde etmiş olduğumuz son denklem yan denklem (7)'ye difüzyon denklemi demek mümkündür. Genel difüzyon denklemi ile aynıdır. Difüzyon denklemini en net hali ile şu şekilde ifade etmek mümkündür,

$$L = \frac{1}{\sigma_T\sqrt{3(1-c)}} \quad (8)$$

şeklinde elde edilmiş oldu. En kısa haliyle yapmış olduğumuz bu çalışmada 9. Mertebeye kadar hesaplamalar yapılmış ve difüzyon mesafesi için elde etmiş olduğumuz denklemler çözümlenmiştir (Durmaz, B., 2019).

Sonuç olarak nötron transport denkleminin çözümünü ifade etmek için farklı birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu bölümde çalışmamızın bir kısmından

bahsedilmiştir. Ve bunun beraberinde legendre polinomu ve en genel haliyle difüzyon denklemi yazılmıştır. Son olarak transport denkleminin çözümü için en genel ve doğru literatür de ifade edilmiş Legendre polinomları kullanılmıştır. Ve bunun sonucunda da Legendre polinomları cinsinden transport denklemi yazılmıştır.

KAYNAKÇA

- Durmaz, B., 2019. Yüksek Mertebeden 1. tip Chebyshev Polinomları Yaklaşımı ile Tek Hızlı Nötronlar İçin Dilim Geometride Difüzyon Mesafesi Hesaplanması, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye 82.
- Davison, B. Neutron transport theory, Oxford University Press, London, 1958.
- Case, K.M., Zweifel, P.F., Linear Transport Theory, Addison-Wesley, Reading, Mass, 1967.
- Yabushita, S., Tschebyscheff polynomials approximation method of the neutron transport equation, Journal of Mathematical Physics, 2, s.543-549 1961.
- Aspelund, O., On a new method for solving the (Boltzmann) equation in neutron transport theory. PICG 16, 530, 1958.
- Öztürk, H., Anlı, F., Güngör, S., Application of the UN method to the reflected critical slab problem for one-speed neutrons with forward and backward scattering, Kerntechnik-72, s.1–2 (2007).

BÖLÜM 16

TEDAVİ DÜZEYLİ DOZİMETRELERİN UZUN DÖNEM ÖLÇÜM KARARLILIKLARININ BELİRLENMESİ

Prof. Dr. Doğan YAŞAR¹

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
dogan.yasar@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-1421-1680

1. GİRİŞ

Modern radyoterapi, reçete edilen hedef doku yada organ hacmine radyasyon dozunun doğru bir şekilde verilmesine dayanır. Uluslararası Radyasyon Birimleri ve Ölçümleri Komisyonu (ICRU) raporu 24, bazı tedavi durumlarında absorblanan dozun verilmesinde \pm %5'lik bir doğruluğa ihtiyaç olduğu sonucuna varmıştır (ICRU Rapor No. 24). ICRU raporu 50, klinik bir ortamda doz uygulanmasında doza karşı verdiği tepki verilerinin analizi ve hataların değerlendirilmesine dayanarak, hedef dokuya verilen dozun +%7 ve -%5'i içerisinde bir hedef dozu önermektedir. Son çalışmalar, belirli tümör tipleri için radyasyon dozu verilmesinde bileşik standart belirsizliğin \pm %3,5'ten küçük olması gerektiği sonucuna varmıştır (Vesna M. ve Spasiæ-Jokiaæ-2004). Genellikle Sekonder Standart Dozimetri Laboratuvarlarında (SSDL) hava kerma veya su içerisinde kalibrasyonları yapılan relatif dozimetreler olarak kullanılan iyonizasyon odalarıyla klinik foton ve elektron radyasyon doz hızları kalibre edilir. Bu nedenle, radyoterapi merkezlerinde kullanılan dozimetreler, SSDL tarafından kalibrasyonu yapılarak izlenebilir olma sorumluluğu vardır. Radyoterapi tedavisi alan hastalarda tedavinin başarılı olma kriteri, hastalara verilen radyasyon doz miktarına büyük ölçüde bağlı olduğu bu nedenle radyasyon dozimetrisi ile radyasyon kaynağından yayınlanan doz ölçümlerinin izlenebilirliği, doğruluğu ve tutarlılığı esastır. (IAEA TRS-277; Allisy P.J. ve ark.). TAEK-SSDL'nin rolü, Primer Standart Dozimetri Laboratuvarında (PSDL) belirli radyasyon kalitelerinde kalibrasyonları yapılan standart dozimetre kullanılarak radyoterapi merkezlerinin relatif dozimetrelerini kalibrasyon hizmeti sağlayarak PSDL'den son kullanıcıya olan izlenebilirlik sağlamaktır. Foton ve elektron ışınlarının doz verimi ulusal ve uluslararası doz hesaplama protokolleriyle gerçekleştirilir. Dozimetri protokolleri genellikle American Association of Physicists in Medicine (AAPM) gibi ulusal veya bölgesel kuruluşlar veya IAEA gibi uluslararası kuruluşlar tarafından yayınlanır (AAPM Task Group 21; AAPM Task Group 51; Deutsche Norm DIN 6800-2; IAEA TRS-277; IAEA TRS-381; IAEA TRS-398). Literatürde yayınlanan farklı protokollerin karşılaştırılmasına dayanan dozimetri protokollerinin kapsamlı bir incelemesi Huq ve Andreo tarafından sunulmuştur (Huq, M. ve ark.).

İyonizasyon odası, radyoterapide radyasyon kaynağından 100 cm mesafede doz hızının doğru ölçümü için en pratik ve yaygın olarak kullanılan dozimetre türüdür. Mutlak veya bağlı dozimetri olarak kullanılabilir. En popüler silindirik iyonizasyon odası, Farmer tarafından geliştirilen radyoterapi dozimetrisinde radyasyon demetinin kalibrasyonu için tasarlanan 0,6 cm³ iç hacmine sahip iyon odasıdır. NE2571A model 0,6 cm³lük iyon odası, Aird, EGA ve Farmer, FT'nin orijinal tasarımından geliştirilmiştir. İnce duvarlı, yüksek saflıkta grafit yüksük (thimble), alüminyum elektrot ve yüksük çıkarılabilir bir plastik koruma kapağından oluşur. NE2571A, foton ve elektron ışını dozimetrisinin ölçümü için dünya çapında kullanılır (Aird, E. G. A. ve Farmer, F. T). Odanın hassas hacmi bir yüksüğe benzer ve bu nedenle Farmer tipi oda, yüksük odası olarak da bilinir. Silindirik odalar, çoğunlukla 0,1 ile 1 cm³ arasında değişen farklı aktif hacimlerle çeşitli üreticiler tarafından üretilir. Paralel plaka iyonizasyon odası, biri giriş penceresi ve polarize elektrot, diğeri arka duvar ve toplayıcı elektrot olarak hizmet veren iki düz duvardan ve bir koruma halkası sisteminden oluşur (IAEA TRS-381). AAPM TG-51, 6 MeV'ye kadar silindirik odalara izin verirken, paralel plaka odaları 10 MeV'nin altındaki enerjilere sahip elektron ışınlarının dozimetrisi için önerilmektedir (AAPM Task Group 51; IAEA TRS-381).

TAEK'nun 2016 yılında yayınladığı raporlara göre Türkiye'de 323 tedavi cihazı (⁶⁰Co teleterapi, Linac, Cyberknife vb.) hizmet veriyor ve bu cihazlar tarafından üretilen yüksek enerjili fotonların ve elektron ışınlarının kalibrasyonu için yaklaşık 833 iyonizasyon odası kullanılmaktadır (TAEK, 2016). Ayrıca Türkiye'de kanser tedavisi sağlayan radyoterapi merkezleri, yönetmeliklere göre dozimetrelerini her yıl kalibre ettirmekle yükümlüdür.

Bu çalışmada, TÜRKAK (Türk Akreditasyon Kurumu) tarafından akredite edilmiş SSDL tarafından kalibre edilen iyonizasyon odalarının hava kerma ve suda absorblanan doz kalibrasyon yöntemlerinde kalibrasyon performansları ve kararlılıklarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, 2006-2016 yılları arasında SSDL'de gerçekleştirilen kullanıcı iyonizasyon odası kalibrasyonlarının bir analizi sunulmuştur. Araştırmada, aynı tip iyonizasyon odaları arasında üretim süreçlerindeki potansiyel değişiklikleri, elde edilen N_K ve N_{DW} kalibrasyon katsayılarını karşılaştırarak

farklılıkları analiz edilmiştir. Ayrıca, iyon odasının tekrarlanan kalibrasyonlar ile kalibrasyon katsayılarının kararlılığı değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

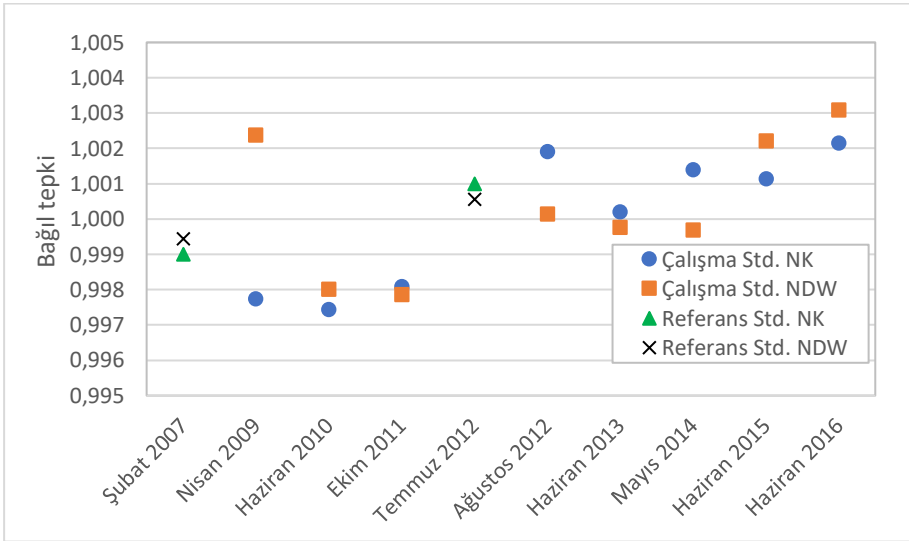
Radyoterapide radyasyon kaynağından yayınlanan radyasyon doz verimini ölçmek için, kalibre edilmiş iyonizasyon odaları kullanılarak hava kerma veya suda absorblanan doz standartlarına dayanmaktadır. Radyoterapi tesislerinde kullanılan iyonizasyon odalarının kalibrasyonu ulusal standartlara göre izlenebilir. Referans dozimetrenin PSDL'e göre izlenebilir olması, iyon odasının hava ortamında hava kerma hızı veya su içerisinde absorblanan doz açısından doğrudan PSDL'de kalibre edildiği anlamına gelir. Radyoterapi dozimetresi kalibrasyon süreci ve malzemeleri aşağıda açıklanmıştır;

2.1. İkincil Standart Dozimetre ve İzlenebilirlik

SSDL de kullanılan ikincil standart dozimetre, PTW weblene T10021#121 elektrometre ve PTW TM30013 # 2483 model su geçirmez 0,6 cc iyonizasyon odası, referans standart olarak adlandırılır. Referans standart, 5 yıllık periyotla Co-60 gama ışını kalitesinde hava kerma ve suda absorblanan doz protokolüne uygun olarak Physikalisch-Technische Bundesanstalt'ta (PTB) kalibrasyonu gerçekleştirilir. Bu aralıkta, referans standardın kalite güvence ölçümlerini gerçekleştirmek için bir ⁹⁰Sr kontrol kaynağı kullanılmaktadır. ⁹⁰Sr kontrol kaynağının rutin okumalarının referans değerinin \pm %0,5'i içerisinde olması amaçlanmıştır (IAEA TRS-469). TRS-398'de, elektrometre ve iyonizasyon odasından oluşan bir ölçüm cihazının tepkisindeki değişkenliğin bir yıl boyunca % 0,5'i geçmemesi gerektiği belirtilmiştir. Referans standart olarak adlandırılan ikincil standart dozimetre yalnızca çalışma standardının kalibrasyonunda kullanılır. Çalışma standardı ise radyoterapide kullanılan dozimetrelerinin kalibrasyonunda kullanılmaktadır.

Referans standart tarafından kalibre edilen çalışma standardının periyodik kalibrasyon katsayılarının bağıl tepkileri ve referans standardının PSDL kalibrasyonlarının bağıl tepkileri Şekil 1'de verilmiştir. Referans standardının PSDL kalibrasyonundaki dağılım ve çalışma standardının uzun

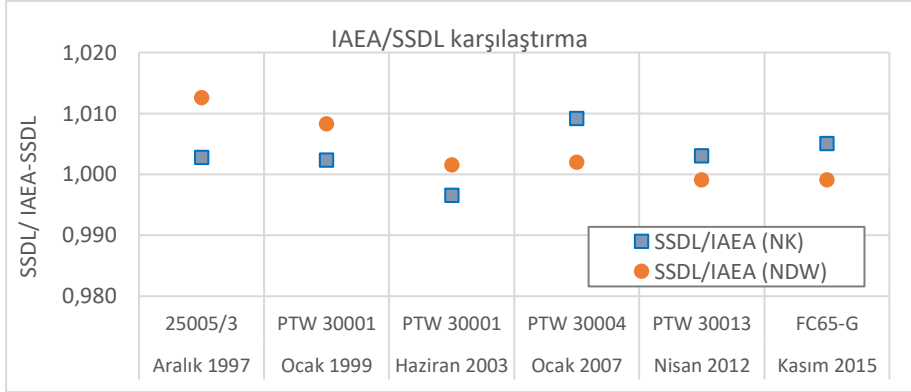
sürekli kararlılığı, elde edilen kalibrasyon katsayılarının normalizasyonu ile hesaplanır. Bir referans sınıfı dedektör en az iki yıllık bir süre boyunca $\pm 0,3\%$ düzeyinde kararlı ölçüm içerisinde olmalıdır (IAEA TRS-398; McEwen ve ark.). Bu nedenle, doğru referans dozimetri için yeterince kararlı olan iyon odası tiplerinin, standart sapmaları $\pm 0,3\%$ 'ten küçük olacak şekilde eski/yeni doz okuma oranlarının ortalama değerlerine sahip olması gerekir.



Şekil 1: PSDL ve SSDL'de gerçekleştirilen referans ve çalışma standardının N_K ve N_{DW} kalibrasyon katsayılarının bağıl tepkisi.

SSDL tarafından kullanıcılara sağlanan kalibrasyon hizmetlerinin uluslararası kabul görmüş standartları takip etmesini sağlamak için IAEA, SSDL'lerin ulusal standartlarının bütünlüğünü ve standartların kullanıcılara aktarılmasında kullanılan prosedürleri doğrulamalarına yardımcı olmak için iyonizasyon odalarını kullanan bir karşılaştırma programı düzenlemiştir. Karşılaştırma sonucu R, şu durumlarda kabul edilebilir kabul edilir: (i) tutarlı (R'nin genişletilmiş belirsizliği birim değeri kapsar) ve (ii) $0,985 \leq R \leq 1,015$. Bu kabul sınırı, SSDL'nin terapi düzeyindeki dozimetreler için güvenilir ve doğru kalibrasyon hizmetlerini sürdürmesini sağlar (IAEA TRS-398; IAEA TRS-469; IAEA-SSDL).

Bu bağlamda, Şekil 2, söz konusu transfer iyonizasyon odalarının göreceli tepkisinin IAEA-SSDL değerlendirme kriterinin \pm %1,5'i içinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. IAEA tarafından organize edilen iyon odası kalibrasyon karşılaştırması.

2.2. Kalibrasyon Yöntemleri

SSDL, ulusal yetkili makamlar tarafından, o ülkedeki kullanıcılar için radyasyon dozimetrisinin ulusal veya uluslararası standartlarca izlenebilirliğinde gerekli bağlantıyı sağlama görevlerini üstlenmek üzere belirlenmiş bir laboratuvardır. Türkiye'deki radyoterapi merkezlerinin taleplerine göre, kalibrasyon hizmetleri hava kerma için IAEA TRS-277 ve suda absorblanan doz için IAEA TRS-398 protokollerine göre gerçekleştirilir. Doz protokollerinin amacı, doz ölçüm yöntemlerini ayrıntılı olarak özetlemek ve bir radyasyon demetinde absorblanan dozun istenilen doğrulukta belirlenmesine izin verecek fiziksel etkileşim katsayıları ve düzeltme faktörleri ve en iyi değerleri sağlamaktır. Radyoterapi dozimetresinin kalibrasyonunda iyonlaştırıcı radyasyonun iyon odası kavitesinde oluşturduğu elektriksel yükü akım (I) veya elektriksel yüke (Q) dönüştüren bir elektrometreye bağlı olarak kullanılır. Kalibrasyon yöntemi temel olarak ^{60}Co radyoaktif kaynağının yayınladığı radyasyon demeti merkezine ve 100 cm mesafede olacak şekilde çalışma standardının iyon odası ve kullanıcı iyon odası yerleştirilmekte, yer değiştirme yöntemi kullanılarak 60 sn lik 10 tekrarlı doz okumaları her iki dozimetre için alınmaktadır. Sıcaklık basınç değişimleri de dikkate alınarak ortalama doz

değerleri hesaplanarak oranlama suretiyle kullanıcı dozimetrenin kalibrasyon faktörü elde edilir. Ölçüm koşulları ve geometrik özellikler de Tablo 1'de verilmiştir (IAEA TRS-277; IAEA TRS-398).

Tablo 1: ^{60}Co gama ışını kalibrasyonunda TRS-277 ve TRS-398 protokolleri için referans koşulları.

Influence quantity	Reference value or characteristics		
Fantom malzemesi	Hava ortamı	Su	Su /slab fantom
İyon odası tipi	Silindirik	Silindirik	Paralel plaka
Ölçüm derinliği Z_{ref}	-	5 g/cm	5 g/cm
İyon odasının referans noktası	Kavite hacminin merkezinde	Kavite hacminin merkezinde	Ön pencerenin iç yüzeyi üzerinde
	merkezi eksen üzerinde	merkezi eksen üzerinde	
SCD* (cm)	100	100	100
SCD deki radyasyon alanı (cm ²)	10 x 10	10 x 10	10 x 10

*SCD kaynak - iyon odası mesafesi.

2.2.1. Serbest havada kalibrasyon

Hava kerma niceliğinde yüzük tipi iyon odalarının kalibrasyonları, Co-60 gama ışınında elektron dengesini oluşturmak üzere bir build-up cap adı verilen koruyucu kapağı ile havada gerçekleştirilir. Standart bir ^{60}Co gama ışınları, iyon odası kavitesindeki hava ortamında iyonizasyona neden olarak üretilen elektronlar iyon odası anot ve katoda uygulanan gerilimle anotta birikerek yük yada akım olarak elektrometrede okuma alınır. Doz ölçümü için havadaki deneysel kurulumun şematik diyagramı Şekil 3a'da gösterilmiştir (IAEA TRS-277).

Birleştirilmiş dozimetre kalibrasyonları (yani, elektrometresine bağlı iyonizasyon odası) SSDL'de gerçekleştirilir. Elektrometreler, okumada %0,1 çözünürlük sağlayan dört basamaklı bir çözünürlüğe sahiptir. Elektrometreye yüksek voltaj uygulandıktan sonra dozimetrenin yaklaşık 15 dakika stabilize olmasına izin verilir, ardından cihazı radyasyon olmayan ölçüm koşuluna geçirerek ve oda normal ölçüm için olduğu gibi bağlıyken 5 dakika boyunca kaçak akım ölçülür. Sızıntı, ışınlamadan sonra yeniden ölçülür; Eğer

ışınlama öncesi ve sonrası sızıntılar için elde edilen değerler benzerse, kalibrasyon geçerliliğini korur.

Ölçüm belirsizliğini azaltmak için her iyonizasyon odası için en az on kez doz oranı okumaları alındı ve daha sonra elektrometre okumaları, Denklem 1'e uygun olarak k_{TP} olarak bağışlanan etki miktarı, yani sıcaklık ve basınç için düzeltildi.

$$K_{air}^{ref} = M_{Q_0}^{ref} N_K^{ref} k_{TP}^{ref} \quad (1)$$

Kullanıcı iyon odası kalibrasyon katsayıları, N_K^{user} Denklem 2 ve 3 e göre hesaplandı.

$$K_{air}^{ref} = K_{air}^{user} \quad (2)$$

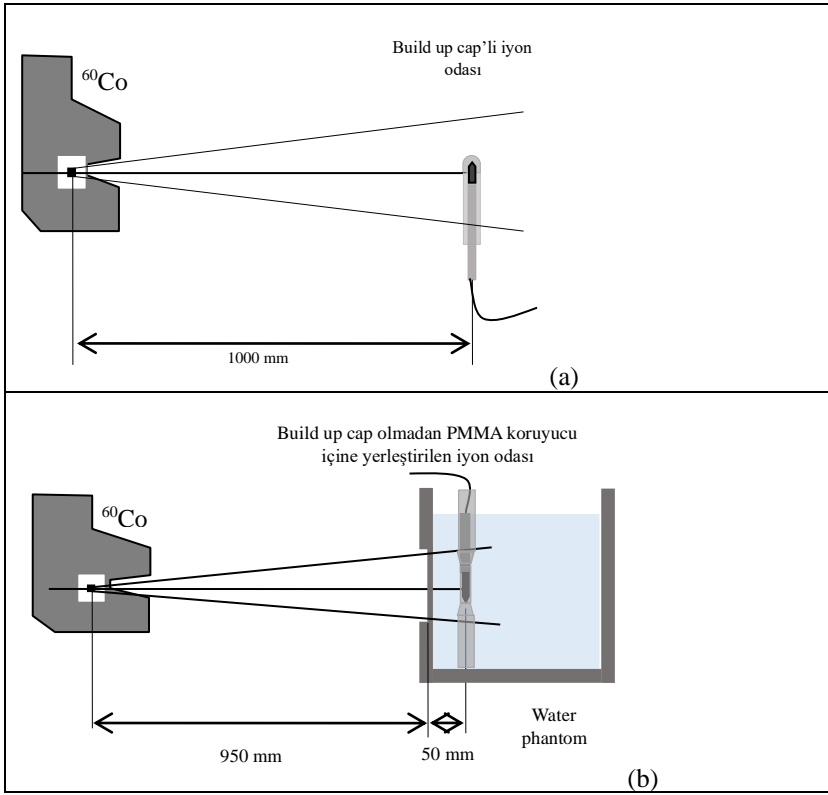
$$N_K^{user} = \frac{K_{air}^{ref}}{M_{Q_0}^{user} k_{TP}^{user}} \quad (3)$$

Burada $M_{Q_0}^{ref}$ ve $M_{Q_0}^{user}$ sırayla referans ve kullanıcı odasının okumasını temsil eder. İyonizasyon odaları ortam havasına açık olduğunda, ölçüm sırasında iyonizasyon odası hacmindeki hava kütlesi, kalibrasyonun ilişkili olduğu kütleden farklı olabilir. Bu nedenle, k_{TP} ortam sıcaklığı ve basınç düzeltme faktörüdür (IAEA TRS-277).

2.2.2. Su fantomunda kalibrasyon

Suda absorblanan doz niceliğindeki kalibrasyonlar, ^{60}Co gama ışınında bir su fantomunda gerçekleştirildi. IAEA standart su fantomu, çalışma standardı ve radyoterapi dozimetrelerinin kalibrasyonları için kullanıldı. İyonizasyon odası, fantomun ön penceresinden 5 cm derinliğe yerleştirilen PMMA (polimetil metakrilat) su geçirmez tutucunun içerisine yerleştirildi. Fantomdaki iyon odasının sabit konumunu sağlamak ve su geçirmez olmayan iyon odasını korumak için et kalınlığı 1 mm'den düşük olan

pleksiglas tutucu kullanıldı. Kaynak-yüzey mesafesi (SSD) 95 cm'de sabitlendi ve hazne pozisyonundaki alan boyutu 10 cm x 10 cm dir. Suda absorblanan doz kalibrasyonları için deneysel kurulumun şematik diyagramı Şekil 3b'de (IAEA TRS-398) gösterilmiştir. Foton ve elektron ışınlarında $N_{D,w}$ tabanlı bir kalibrasyon faktörü kullanılarak suda absorblanan dozun belirlenmesi için kullanılan formalizm Hohlfeld (IAEA-1988) tarafından ayrıntılı olarak verilmiş ve DIN-6800'de uygulanmıştır.



Şekil 3. ^{60}Co gama ışını demetinde tedavi düzeyli dozimetre kalibrasyonları için kalibrasyon düzeneği a) hava kerma b) suda absorblanan doz.

Elektrometreler, okumada % 0,1 çözünürlüğe sahiptir. Elektrometre açılarak polarize edici potansiyeli uygulandıktan sonra yaklaşık 15 dakika kararlı olmasına izin verilir, ardından cihazı radyasyon olmayan ölçüm koşuluna geçirerek ve iyon odası normal ölçüm için bağlıyken 5 dakika boyunca sızıntı akımı ölçülür. Sızıntı, ışınlanmadan sonra yeniden ölçülür;

Eğer ışınlama öncesi ve sonrası sızıntılar için elde edilen değerler benzerse, kalibrasyon geçerliliğini korur. Ölçüm belirsizliğini azaltmak için her iyon odası için en az on kez doz hızı okumaları alınır ve Denklem 4'e uygun olarak k_{TP} hesaplanarak sıcaklık ve basınç düzeltmesi yapılır.

Kalite Q_0 referans ışını için referans derinliği Z_{ref} 'de suda absorblanan doz, aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$D_{WQ_0}^{ref} = M_{Q_0}^{ref} N_{DW,Q_0}^{ref} k_{TP} \quad (4)$$

Kullanıcı iyon odası kalibrasyon katsayısı, $N_{D,W}^{user}$ Denklem (5) ve (6) ya göre hesaplandı.

$$D_{WQ}^{ref} = D_{WQ}^{user} \quad (5)$$

$$N_{D,W}^{user} = \frac{M_{Q_0}^{ref} N_{D,W}^{ref} k_{TP}^{ref}}{M_{Q_0}^{user} k_{TP}^{user}} \quad (6)$$

Burada $M_{Q_0}^{ref}$, $M_{Q_0}^{user}$ sırayla referans ve kullanıcı iyon odası okumalarını temsil etmektedir. $N_{D,W}^{ref}$ referans iyon odası için suda absorblanan doz için kalibrasyon katsayısı ve k_{TP} ortam sıcaklığı ve basınç düzeltme faktörüdür (IAEA TRS-398).

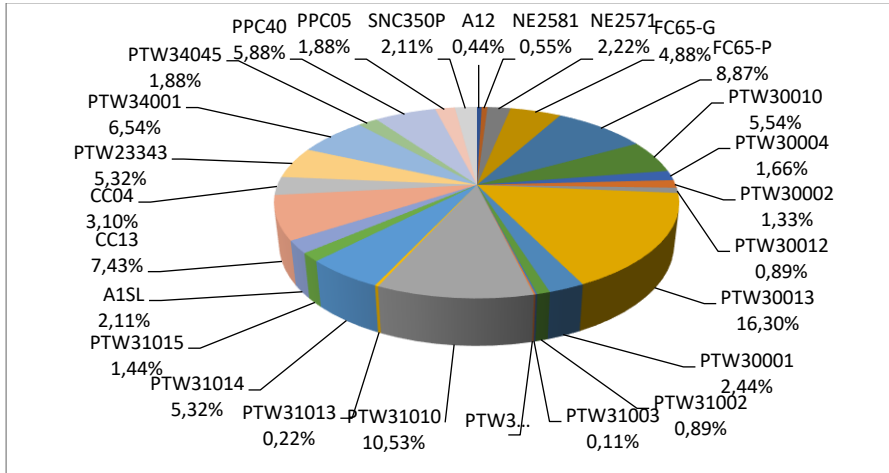
2.2.3. Ölçüm belirsizliği

Her iki doz protokolü için tahmini kalibrasyon belirsizliği IAEA-TECDOC-1585 ve JCGM-100'e göre hesaplandı (IAEA TecDoc-1585; JCGM 100). Belirsizlik önce çalışma standardı ve sonra kullanıcı dozimetresi olmak üzere iki aşamada hesaplandı. Her belirsizlik kaynağı için standart belirsizlik ve hassasiyet katsayısı elde edildi ve bunların ürünü birleşik belirsizliğe katkıda bulundu. Bu katkılar karekök olarak toplanarak

birleşik standart belirsizliği elde edildi. Hava kerması ve suda absorblanan doz kalibrasyon katsayıları için genişletilmiş belirsizlikler, sırasıyla %95 güven olasılığı ile $k = 2$ kapsama faktörü için %1,0 ve %0,9 olarak hesaplandı.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

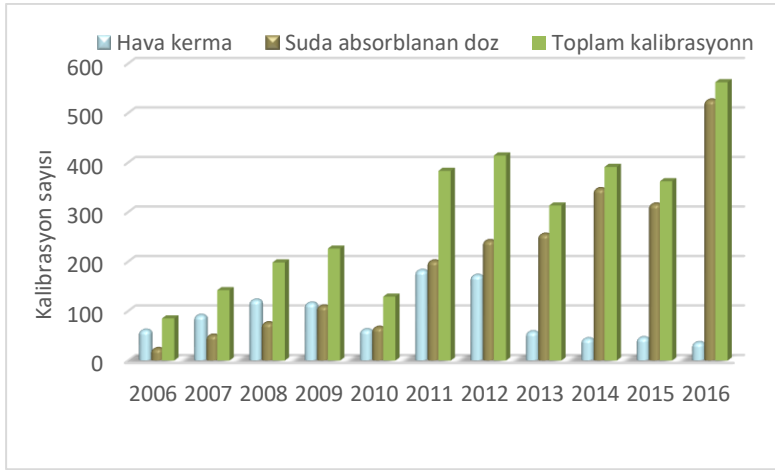
2006 yılından bu yana, 27 farklı hacim ve geometriye sahip iyonizasyon odaları (yani Farmer, mini, mikro, paralel plan) akredite kalibrasyon laboratuvarında kalibrasyonları gerçekleştirilmektedir. SSDL kayıtlarına göre iyonizasyon odalarının oransal dağılımı Şekil 4'te verilmektedir. Silindirik iyonizasyon odaları arasında en yaygın kullanılan tip %16,3 ile PTW 30013, ardından %8,87 ile IBA FC65P gelmiştir. Mini iyonizasyon odalarında en yaygın olanı %10,53 ile PTW31010 olmuştur. Paralel plaka iyonizasyon odalarında ise PTW34001 ve IBA PPC40 sırasıyla %6,54 ve %5,88 paya sahiptir.



Şekil 4: Radyoterapi merkezlerinde kullanılan iyonizasyon odalarının dağılımı

SSDL, IAEA TRS-277 uygulama koduna göre 1989 yılında hava kerma kalibrasyonu için kalibrasyon hizmeti vermeye başlamıştır. IAEA TRS-398 uygulama koduna göre kalibrasyon hizmeti, tıbbi fizikçilerin adaptasyon süreci nedeniyle hemen verilmemiştir. Öncelikle yeni protokol çeşitli aktivitelerle tıbbi fizikçilere tanıtılmıştır. TAEA-SSDL, SSDL Ağı

kapsamında her iki doz protokolünde transfer odası kalibrasyonu için karşılaştırmalara katılmıştır Şekil 2. Daha sonra 2006 yılında suda absorblanan doz için kalibrasyon hizmeti vermeye başlanmıştır. Her iki protokolde verilen kalibrasyon hizmetlerinin dağılımı Şekil 5'te verilmiştir. Bu çalışma, IAEA TRS-398 tabanlı protokolün ülkedeki radyoterapi merkezlerinde uygulanmasının uzun bir adaptasyon süreci gerektirdiğini göstermiştir. TRS-398 protokolünün 2000 yılında yayınlanmasına rağmen, kullanıcı tarafından talep edilen N_K kalibrasyon hizmetleri 2011 yılına kadar artmaya devam etti.



Şekil 5. 2006-2016 yılları arasında kullanıcılar tarafından talep edilen kalibrasyon tercihlerinin dağılımı.

Şekil 5, tıbbi fizikçilerin doz hesaplamaları için tercihlerinin, 2006 ile 2016 yılları arasında kalibrasyon sayılarında artışı göstermektedir. Grafikte, 2009 yılına kadar hava kerma tabanlı doz protokolünün kullanımında ısrar ettikleri ve tercihlerinin emilen doz/su protokolü ile değiştirildiği görülebilir. Söz konusu aralıktaki kalibrasyon hizmetlerinin sayısı % 661 artmıştır. 2016 yılında toplam iyonizasyon odasının yaklaşık %67,5'i kalibre edilmiştir.

2016 yılı sonuna kadar iyonizasyon odalarının kalibrasyonları, kullanıcıların tercih ettiği protokole göre 3 ve 6 numaralı denklemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hava kerması ve suya emilen doz bazlı kalibrasyonlar için istatistiksel veriler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: 2006-2016 yılları arasında TRS-277 ve TRS-398 doz protokollerine göre kalibre edilen iyon odalarının kararlılığı.

Üretici	Tip	Model	Kalibrasyon Metodu										N _C	C _k
			N _k			N _{DW}								
			N _{top.}	N _{tek.}	Ortalama*	N _{top.}	N _{tek.}	Ortalama*						
PTW	Mikro	31006	3	2	0.9946±0.0034	2	1	-	-	-	-	-	-	-
	Mikro	31014	27	14	1.0022±0.0046	95	54	0.9998±0.0028	6	1.0895±0.0039				
	Mikro	31015	15	7	1.0017±0.0024	25	13	1.0008±0.0022	-	-	-	-	-	-
	Mikro	31016	-	-	-	2	1	-	-	-	-	-	-	-
	Mini	23323	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mini	31002	12	4	1.0059±0.0045	10	5	1.0014±0.0123	6	1.0839±0.0122				
	Mini	31003	-	-	-	4	3	0.9989±0.0073	-	-	-	-	-	-
	Mini	31010	57	17	0.9997±0.0039	183	98	0.9997±0.0040	21	1.0789±0.0052				
	Mini	31013	3	2	0.9997±0.0034	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Paralel plaka	23343	-	-	-	92	54	1.0007±0.0051	-	-	-	-	-	-
	Paralel plaka	34001	-	-	-	136	88	1.0006±0.0037	-	-	-	-	-	-
	Paralel plaka	34045	-	-	-	51	29	0.9999±0.0044	-	-	-	-	-	-
	Thimble	30001	79	59	1.0019±0.0044	34	22	1.0000±0.0038	10	1.0843±0.0018				

Tablo 2. Devamı-1

PTW	Thimble	30002	19	11	0.9994 ± 0.006	15	9	0.9987 ± 0.0039	6	1.0819 ± 0.0081
	Thimble	30004	36	20	1.0023 ± 0.0055	18	8	0.9990 ± 0.0046	10	1.0804 ± 0.0090
	Thimble	30006	5	2	1.0104 ± 0.0014	-	-	-	-	-
	Thimble	30010	62	41	0.9999 ± 0.0053	70	47	1.0005 ± 0.0033	35	1.0782 ± 0.0048
	Thimble	30012	28	20	1.0003 ± 0.0047	26	21	1.0000 ± 0.0038	7	1.0791 ± 0.0025
	Thimble	30013	148	74	1.0015 ± 0.0066	354	233	1.0001 ± 0.0031	51	1.0785 ± 0.0007
	Thimble	30010-1	41	20	1.0006 ± 0.0024	83	55	1.0008 ± 0.0025	-	-
	Thimble	30011-1	11	7	1.0011 ± 0.0057	5	3	0.9979 ± 0.0023	-	-
	Mikro	CC01	-	-	-	12	5	0.9968 ± 0.0096	-	-
	Mini	CC04	4	1	-	68	41	1.0021 ± 0.0061	-	-
IBA	Mini	CC13	-	-	-	137	73	1.0012 ± 0.0035	1	1.0819 ± 0.0000
	Mini	CC13-S	-	-	-	4	2	0.9970 ± 0.0011	-	-
	Paralel plaka	PPC05	-	-	-	40	20	1.0011 ± 0.0079	-	-
	Paralel plaka	PPC40	-	-	-	134	80	1.0007 ± 0.0042	23	1.0822 ± 0.0035
	Thimble	FC65-P	78	56	-	165	101	1.0016 ± 0.0032	15	1.0812 ± 0.0019

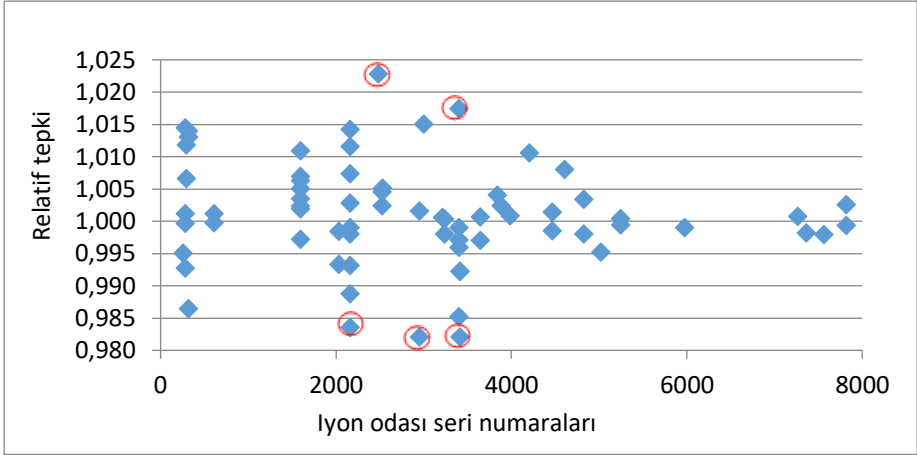
Tablo 2. Devamı-2

IBA	Thimble	FC65-G	55	25	-	86	53	1.0005±0.0024	-	-
	Mikro	A16	-	-	-	2	1	-	-	-
	Mikro	A18	5	3	-	-	-	-	-	-
	Mini	A1SL	-	-	-	34	11	0.9980±0.0027	2	1.0835±0.0001
EXTRADIN	Thimble	A12	15	11	-	6	4	1.0001±0.0099	-	-
	Thimble	A19	4	3	-	5	3	1.0003±0.0025	8	1.0824±0.0063
	Thimble	2571	24	8	-	20	9	0.9997±0.0028	-	-
	Thimble	2577	7	4	-	2	1	-	-	-
NE	Thimble	2505-3	6	1	-	3	1	-	2	1.0808±0.0018
	Thimble	2581	5	1	-	-	-	-	-	-
	Paralel plaka	SNC350P	21	3	-	21	3	1.0003±0.0014	-	-
	Thimble	ICNAD70	3	1	-	-	-	-	-	-
SUN NUCLEAR										

*Ardışık tekrarlanan kalibrasyon faktörlerinin oranının ortalama değeri 0,985-1,015 aralığındadır.

Tablo 2, 27 farklı model iyonizasyon odası için toplam kalibrasyon sayısını (N_{tot}), ardışık tekrarlanan kalibrasyon sayısını (N_{rep}) ve ardışık kalibrasyon katsayılarının oda tipi açısından oranının ortalamasını göstermektedir. Ayrıca, CK her model iyonizasyon odasında aynı iyon odasının N_K ve N_{DW} kalibrasyon katsayılarının oranını temsil eder ve NC, CK'nın hesaplanmasında kullanılan oda sayısını temsil eder. En çok tercih edilen iyonizasyon odasının Farmer tipi PTW 30013 modeli olduğu ve dönem boyunca 148 hava kerması kalibrasyonu yapıldığı görülmüştür. En az iki kez ardışık olarak kalibre edilen 38 PTW 30013 model iyon odası için hava kerma kalibrasyon katsayılarının istatistiksel hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplama ile hem iyonizasyon odalarının bağlı tepkilerinin davranışı hem de her bir iyonizasyon odasının uzun vadeli kararlılığı değerlendirilmiştir. İyon odaların kararlılığını gözlemlemek için 74 ardışık tekrarlı hava kerma kalibrasyon katsayısının oranları hesaplandı ve ortalama 1.0015 ± 0.0066 olarak belirlendi, bu Tablo 2'de görülebilir.

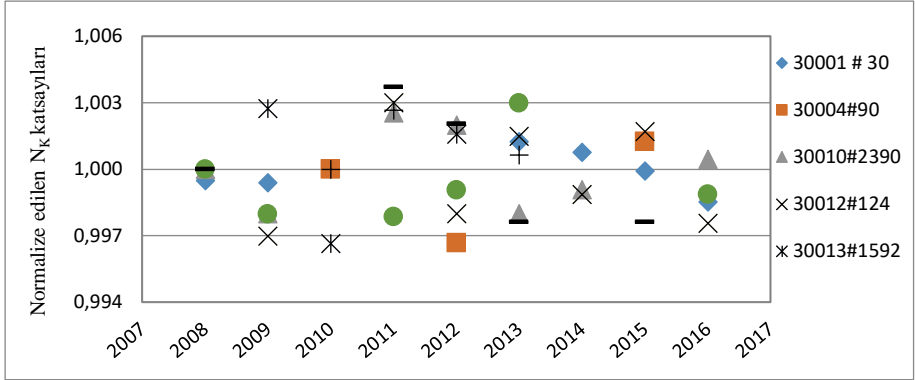
N_K ve N_{DW} kalibrasyon katsayılarının ortalama değerlerine oranı ve PTW 30013 model iyonizasyon odaları için N_K kalibrasyon katsayılarının dağılımı olarak tanımlanan bağlı tepkiler Şekil 6 ve 8'de verilmiştir. Ardışık kalibrasyon katsayılarının oranlarının çoğu, IAEA tarafından ifade edilen kabul edilebilir sınır ($\pm\%1,5$) içerisinde. Şekil 6'da daire içine alınan değerlerin kabul edilebilir sınırların dışında olduğu gözlemlenmiştir, ancak belirtilen tarihte tekrarlanan kalibrasyon çalışmalarında benzer kalibrasyon katsayıları bulunmuştur. Genel olarak, katsayıların kararlılığındaki olası değişiklikler, iyon odasının eskimesi, onarımı ve bakımından kaynaklanabilir. Bir iyon odası hasar gördüğünde, kalibrasyon katsayısının onarımdan sonra önemli ölçüde değişebileceği bildirilmiştir (IAEA TRS-469). Ayrıca Muir tarafından aynı tip odalar için $N_{D,W}$ katsayılarındaki değişkenliğin, iyon odalarının aktif toplama hacmindeki farklılıkları doğrudan yansıttığı bildirilmiştir. Muir'in hipotezlerinden biri, eski iyon odaları için $N_{D,W}$ katsayılarında büyük değişikliklere neden olan iyon odası bileşenlerinin yaşlanmasıdır (Muir, B. R.). Şekil 6 da verilen kalibrasyon katsayılarının dağılımı Muir'in hipotezini doğrulamaktadır. İlk üretim iyon odalarının kalibrasyon katsayılarının göreceli tepkisindeki dağılım, yeni üretilen iyon odalarınınkinden daha büyüktür.



Şekil 6: Kullanıcılara ait PTW 30013 model iyonizasyon odaları için N_K kalibrasyon katsayılarının dağılımı.

Kullanıcı iyon odalarının uzun dönem kararlılığı, her iyon odası için elde edilen kalibrasyon katsayılarının normalizasyonu ile hesaplanır. Kullanıcı odalarının bazı modelleri için kararlılık değerlerinin N_K katsayıları için $0,9946 \pm 0,0034$ ile $1,0104 \pm 0,0014$ arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bazı iyonizasyon odaları için ardışık tekrarlanan N_K kalibrasyon katsayılarının zaman açısından dağılımı Şekil 7'de verilmiştir. En çok tercih edilen yüksük tipi iyonizasyon odalarının ardışık kalibrasyon katsayılarının, IAEA ve AAPM'nin TG-51'ine Ek tarafından ifade edilen $\pm \%0,3$ 'lük kabul edilebilir sınır içinde olduğu gözlemlendi (IAEA TRS-398; McEwen, ve ark.). Ulkovski ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, hem silindir hem de düzlem paralel odalar için kalibrasyon katsayısının yıllık bazda tepki değişimi açısından uzun dönem kararlılığının, incelenen tüm odalar için $\%0,3/\text{yıl}$ 'dan yüksek olmadığı bildirilmiştir (Ulkowski P ve ark.).

Ayrıca, yüksük tip iyon odaları arasında PTW'nin 30010-1 modelinin ortalama değeri 1.0006 ± 0.0024 , mini tip odalar arasında PTW'nin 31013 modelinin ortalama değeri 0.9997 ± 0.0034 ve mikro tip odalar arasında PTW'nin 31015 modelinin ortalama değeri 1.0017 ± 0.0024 olarak N_K kalibrasyon yöntemi açısından nispeten daha iyi kararlılıklar gösterdiği görülmüştür.



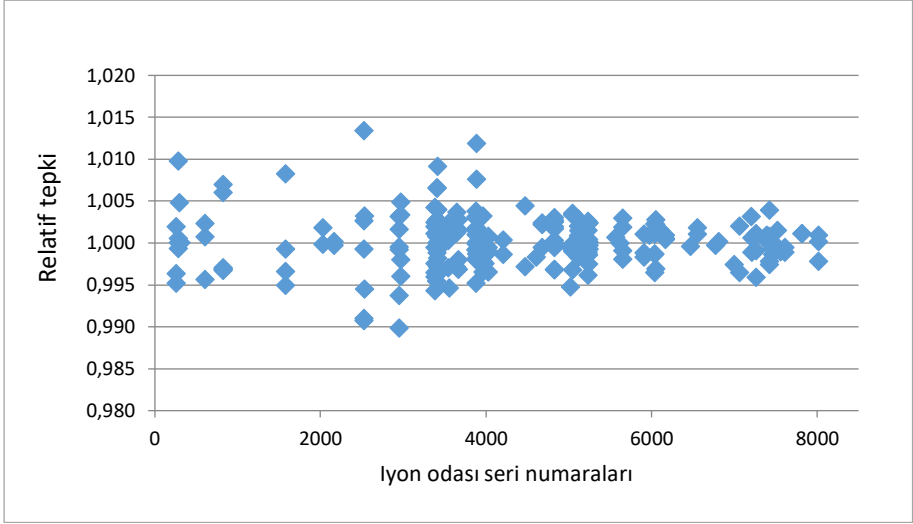
Şekil 7: Bazı iyonizasyon odaları için ardışık tekrarlanan N_K kalibrasyon katsayılarının zamana göre dağılımı.

TRS-398 protokolüne göre 35 farklı model iyonizasyon odası için suya emilen doz kalibrasyonları yapılmıştır. PTW'nin en çok tercih edilen iyonizasyon odası olan 30013 modelinin toplam 354 N_{DW} kalibrasyonu vardır. PTW 30013 model 126 iyonizasyon odası farklı tarihlerde en az iki kez kalibre edilmiştir. Odaların kararlılığını gözlemlemek için 233 ardışık tekrarlayan N_{DW} kalibrasyon katsayısının oranları ortalama 1.0001 ± 0.0031 olarak hesaplandı, bu Tablo 2'de sonuçlar verilmektedir.

Tüm iyon odaları için N_{DW} kalibrasyon katsayılarının dağılımının 0.9968 ± 0.0096 ile 1.0024 ± 0.0009 arasında olduğu bulundu. PTW 30013 model iyonizasyon odaları için N_{DW} katsayılarının bağıl tepkisinin dağılımı Şekil 8'de verilmiştir. Grafikte görülebileceği gibi, ardışık kalibrasyon katsayılarının bağıl tepkisi IAEA tarafından önerilen kabul edilebilir sınır ($\pm 1,5\%$) içindedir. Ayrıca, ilk üretim iyon odalarının kalibrasyon katsayılarının bağıl tepkisindeki dağılımın yeni üretilen iyon odalarınınkinden daha büyük olduğu görüldü. Şekil 8'de verilen kalibrasyon katsayılarının dağılımı Muir'in hipotezini doğrulamaktadır (Muir, B. R. Kullanıcı odalarının bazı modelleri için kararlılık değerlerinin N_{DW} katsayıları için $0,9968 \pm 0,0096$ ile $1,0021 \pm 0,0061$ arasında olduğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca, yüksek tip odalar arasında Extradin'in A19 modelinin ortalama 1.0003 ± 0.0025 değeri, mini tip odalar arasında IBA'nın CC13 modelinin ortalama 1.0012 ± 0.0035 değeri, mikro tip odalar arasında

PTW'nin 31015 modelinin ortalama 1.0008 ± 0.0022 değeri, paralel plakalı tip odalar arasında IBA'nın SNC350P modelinin ortalama 1.0003 ± 0.0014 değeri ile N_{DW} kalibrasyon yöntemi açısından nispeten kararlı olduğu gözlenmiştir. Tablo 2'de verilen farklı model iyonizasyon odalarının kararlılık sonuçları da Muir tarafından bildirilen sonuçlarla örtüşmektedir.



Şekil 8: Kullanıcılara ait PTW 30013 model iyonizasyon odaları için N_{DW} kalibrasyon katsayı dağılımı.

Kullanıcı iyon odalarının N_{DW} ve N_K oranları, TRS-277 ve TRS-398 protokollerine göre yapılan kalibrasyonlarla hesaplandı. Bazı iyon odaları için oranların 1.0782 ± 0.0048 ve 1.0895 ± 0.0039 aralığında olduğu hesaplandı ve Tablo 2'nin son sütununda verilmektedir. EURAMET.RI (I)-K1 ve EURAMET.RI (I)-K4 temel karşılaştırmaları, ilgili kalibrasyon ve ölçüm yeteneklerini destekleme amacıyla gerçekleştirildi. Bu karşılaştırmalar, dört radyoterapi transfer odası için ^{60}Co gama radyasyon demetindeki N_{DW}/N_K oranlarının deneysel olarak belirlenmesini sağladı. Laboratuvarların sonuçları PTW 30001 için 1.0878 ± 0.0009 , FC-65G için 1.0903 ± 0.0010 , NE2561 için 1.0860 ± 0.0015 ve N_D 1006 için 1.0819 ± 0.0009 ağırlıklı ortalama olarak hesaplandı (Csete, I ve ark.). Huq ve Andreo, ^{60}Co değerlerinin tüm silindirik iyon odaları için %0,1'den daha iyi bir şekilde uyumlu olduğunu bildirdi.

4. SONUÇLAR

Terapi seviyesi iyonizasyon odaları için IAEA doz protokolleri açısından kalibrasyon katsayıları SSDL tarafından gerçekleştirildi. İkincil standart dozimetre PSDL'de düzenli aralıklarla kalibre edildi ve kararlılığı standart kontrol kaynağı Sr-90 tarafından izlendi. Kalibrasyon katsayıları, hava kerması için %1,0 ve su için emilen doz için %0,9'luk genişletilmiş belirsizlikle $k=2$ kapsama faktörüyle belirlenir.

Kullanıcı iyonizasyon odaları için iyonizasyon odası kalibrasyon katsayıları, N_K ve N_{DW} , 2006 ile 2016 arasındaki zaman diliminde ölçülen SSDL'den derlenmiştir. Her bir iyonizasyon odasının ölçüm kararlılığı, ardışık tekrarlayan kalibrasyon katsayılarının oranıyla değerlendirilmiştir. Kalibrasyon katsayılarının sapmasının IAEA sınırı içinde olduğu bulunmuştur.

İlk üretim iyon odalarının kalibrasyon katsayılarının göreceli tepkisindeki dağılım, yeni üretilen iyon odalarınınkinden daha büyüktür. N_K ve N_{DW} katsayılarının oda seri numarasına bağlı bir fonksiyon olarak analizi bu gözlemi doğruluyor gibi görünse de, potansiyel olarak değişen üretim süreçlerinden kaynaklanan değişkenliğin zamanla sıkılaştığını göstermektedir.

N_K ve N_{DW} katsayılarının kararlılığı, her bir iyonizasyon odası için tekrarlanan kalibrasyonları karşılaştırarak farklı oda tipleri için analiz edildi. Bu analiz, tipik kalibrasyon süreleri boyunca N_K ve N_{DW} katsayılarında $\pm\%0,3$ seviyesinde tekrarlanabilirliğe izin veren iyonizasyon odası tiplerinin bir listesini derlemek için kullanıldı. İyonizasyon odalarının kararlılığının yılda $\pm\%0,3$ 'ten daha iyi olduğu gözlemlendi. Bu çalışma, iyon odaların uzun dönem kararlılığı ve arıza ve bakım haricinde, tedavi dozimetrelerinin kalibrasyonunun her yıl yapılması gerektiği görüşünü doğrulamaktadır.

KAYNAKÇA

- AAPM Task Group 21, American Association of Physicists in Medicine, A protocol for the determination of absorbed dose from high-energy photon and electron beams, Radiation Therapy Committee, *Med. Phys.* 10,741–771:1983.
- AAPM Task Group 51, American Association of Physicists in Medicine, A protocol for the determination of absorbed dose from high-energy photon and electron beams, Protocol for clinical reference dosimetry of high-energy photon and electron beams, Radiation Therapy Committee, *Med. Phys.* 26 (9) 1847–1870; 1999.
- Aird, E. G. A. and Farmer, F. T., The design of a thimble chamber for the Farmer dosimeter. *Phys. Med. Biol.*, 17, (2), 169; 1972. (<https://doi.org/10.1088/0031-9155/17/2/001>).
- Allisy P.J., Burns D.T. and Andreo P.; International framework of traceability for radiation dosimetry quantities. *Metrologia* 46 S1–S8; 2009. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/46/2/S01>
- Csete, I., Leiton A.G., Sochor V., Lapenas A., Grindborg J.-E., Jokelainen I., Bjerke H., Dobrovodsky J., Meghzifene A., Hourdakic C.J. Ivanov R., Vekic B., Kokocinski, Cardoso J., Buermann L., Tiefenboeck W., Stucki G., Dick E.van, Toni M.P., Minniti R., McCaffrey J.P., Silva C.N.M., Kharitonov I., Webb D., Saravi M., Delaunay F.; Comparison of air kerma and absorbed dose to water measurements of ⁶⁰Co radiation beams for radiotherapy. Final report EURAMET Project no.813, (<http://kcdb.bipm.org/appendixB>).
- Deutsche Norm DIN 6800-2, Deutsches Institut Fur Normung, Dosismessverfahren nach der Sonden method für Photonen- und Elektronen strahlung, Teil 2: Ionisations dosimetrie, Deutsche Norm DIN 6800-2, DIN, Berlin; 1997.
- Huq, M. S. and Pedro Andreo, P. Advances in the determination of absorbed dose to water in clinical high-energy photon and electron beams using ionization chambers. *Phys. Med. Biol.* 49 R49–R104; 2004. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/4/R01>
- IAEA -1987, International Atomic Energy Agency, “Dosimetry in Radiotherapy, Proceedings of An International Symposium on Dosimetry in Radiotherapy organized by IAEA in co-operation with the WHO, Vienna, 31 Aug. - 4 Sep. 1987, Volume 1; 1987.
- IAEA TRS-277, International Atomic Energy Agency, “Absorbed dose determination in photon and electron beam: An international code of practice”, 1987.
- IAEA TRS-381, International Atomic Energy Agency, “The use of plane parallel ionization chambers in high energy electron and photon

- beams: An international code of practice”, Technical Report Series No. 381; 1997.
- IAEA TRS-398, International Atomic Energy Agency, IAEA, Absorbed dose determination in external beam radiotherapy: An International Code of Practice for Dosimetry Based on Standards of Absorbed Dose to Water, Technical Reports Series No. 398; 2000.
- IAEA TRS-469, International Atomic Energy Agency, IAEA, Calibration of reference dosimeters for external beam radiotherapy”, Technical report series No. 469; 2009.
- IAEA TecDoc-1585, International Atomic Energy Agency, “Measurement uncertainty; A practical guide for secondary standards dosimetry laboratories, (2008).
- IAEA-SSDL bilateral comparisons for therapy level air kerma and absorbed dose to water measurement standards in ^{60}Co gamma beam http://www-naweb.iaea.org/nahu/dmrp/documents/DOLP014Appendix_2_RadiationTherapyComparisonProtocol_20161215.pdf
- ICRU Report No. 24, International Commission on Radiation Units and Measurements, Determination of absorbed dose in a patient irradiated by beams of x or gamma rays in radiotherapy procedures, Bethesda, MD., 1976.
- ICRU Report No 50, International Commission on Radiation Units and Measurements, “Prescribing, recording, and reporting photon beam therapy”, Bethesda, Maryland, U.S.A., 1993.
- JCGM 100, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement first edition September 2008
- McEwen, M., DeWerd, L., Ibbott, G., Followill, D., Rogers, D. W. O. Seltzer, S., Seuntjens, J. Addendum to the AAPM’s TG-51 protocol for clinical reference dosimetry of high-energy photon beams. *Med. Phys.* 41 (4); 2014.
- Muir, B. R., Ion chamber absorbed dose calibration coefficients, $N_{D,w}$, measured at ADCLs: Distribution analysis and stability, *Med. Phys.* 42 (4), 1546-1554; 2015.
- TAEK, 2016. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Radyasyon Sağlığı ve Güvenliği Dairesi, Türkiye’de Radyasyon Kaynakları, PDF, <http://www.taek.gov.tr/belgeler-formlar/func-startdown/1581/> (in Turkish)
- Ulkowski P., Bulski W., Chelmiński K.; Long-term stability of radiotherapy dosimeters calibrated at the Polish Secondary Standard Dosimetry Laboratory. *Applied Radiation and Isotopes* 104, 181–185; 2015.
- Vesna M. Spasiæ-Jokiæ Actual metrological conditions for ionizing chamber calibration in radiotherapy. *Arch Oncol* 12(2):100-3; 2004.



ISBN: 978-625-367-930-9