

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet KAYA

**SÜPER SERT MALZEMELERİN YAPISAL VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİ YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ YARDIMIYLA
İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPER SERT MALZEMELERİN YAPISAL VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİ YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ YARDIMIYLA
İNCELENMESİ**

Mehmet KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez/..../.... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
DANIŞMAN

.....
Doç. Dr. Ramazan BİLGİN
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. M. Zeki KURT
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Selahattin SERİN
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2012YL14

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SÜPER SERT MALZEMELERİN YAPISAL VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİ YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ
YARDIMIYLA İNCELENMESİ**

Mehmet KAYA

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman :Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
Yıl: 2012, Sayfa: 77
Jüri :Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
:Doç.Dr. Ramazan BİLGİN
:Yrd.Doç.Dr. M. Zeki Kurt

Bu çalışmada sertliğin teorik ve deneysel olarak ölçümünün nasıl yapılabileceğini, mikroskobik sertliği etkileyen ana faktörleri belirleyip sertliğin temellerini ele aldık. Bunu yapabilmek için daha önceden super sert malzeme olarak bilinen c-BN t-BC2N ve h-BC5 bileşiklerini kullandık. Bu üç bileşiği bilgisayar ortamında simülasyonunu sağlayıp bileşiklerin mikroskobik sertliklerini hesapladık. Sertliği etkileyebilecek faktörleri belirleyebilmek için yoğunluk fonksiyonel teorisini kullandık.

Çalışmamızda kullandığımız üç bileşiğin sertliklerini 40 GPa dan daha büyük olduklarını hesapladık. Bu da bize seçmiş olduğumuz malzemelerin süper sert olduklarını gösterdi. Bu üç bileşiği doğadaki en sert bileşik olarak bilinen elmas yapının parametreleri ile karşılaştırarak sertliği etkileyen temel faktörlerin kısa bağ uzunluğu, yüksek yoğunluk ve kovalent bağ sayısının fazla olmasına bağlı olduğunu gözlemledik. Bu faktörler sayesinde süper sert bir malzeme sentezlemeden önce hangi parametrelerin göz önüne alınabileceğini göstermiş olduk.

Anahtar Kelimeler: Mikroskobik sertlik, süper sertlik, c-BN, t-BC2N- h-BC5

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF SUPER HARD MATERIALS WITH DENSITY FUNCTION THEORY

Mehmet KAYA

ÇUKUROVAUNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor :Assoc. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ
Year: 2012, Pages: 77
Jury :Assoc. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ
:Assoc. Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
:Asst. Prof. Dr. M. Zeki KURT

In this dissertation, theoretical and experimental measurement of hardness, hardness measurement methods, the main factors affecting the microscopic hardness and basic properties of hardness, are investigated by using the density functional theory (DFT) and ab-initio pseudopotential method within the local density approximation (LDA). To do this, we used the c-BN, t-BC₂N and h-BC₅ compounds which are previously known as super-hard materials. We relaxed these three compounds and calculated the microscopic hardness of compounds, respectively. We identified the factors that can affect the hardness using the results of calculations.

We calculated that the hardness of the c-BN, t-BC₂N and h-BC₅ compounds is larger than 40 GPa. According to the calculation results, we found that these compounds are super-hard materials. We compared these compounds with diamond structure which is known as the hardest compound in nature and obtained the basic factors affecting the hardness. These basic factors are short bond length, high density and high covalent bond number. Thanks to those factors, we showed which parameters can be taken into account for the synthesis of super-hard material.

Key Words: Microscopic hardness, super hardness, c-BN, t-BC₂N- h-BC₅

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin yönetiminde ve çalışmalarım sırasında karşılaştığım her sorunda bana öncülük eden, yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam Doç. Dr. Faruk **KARADAĞ**'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımındaki desteklerinden dolayı Fizik Bölümü'ndeki tüm öğretim üyelerinden sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenim süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen Başkent Üniversitesi öğretim görevlisi Doç. Dr. Ali Fuat **YAPAR** hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenimim boyunca ve hayatımın her anında beni destekleyen her türlü fedakârlığı gösteren değerli babam Hakkı **KAYA**, annem Ayşe **KAYA**, kardeşlerim Seher **BACIK** ve Gökhan **KAYA**'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Süper Sert Malzemeler	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1. Sertliğin Teorik Hesaplamaları	5
2.1.1. Simünek'in Sertlik Metod	5
2.1.2. Vickers Sertlik Metodu.....	6
2.1.2.1. Kimyasal Bağ İyonikliğinin Hesaplanması	7
2.2. Sertliğin Deneysel Ölçümü	8
2.2.1. Brinell Sertlik Testi	8
2.2.2. Rockwell Sertlik Deneyi.....	9
2.2.3. Vickers Sertlik Deneyi.....	10
2.2.4. Knoop Sertlik Deneyi	11
2.3. Materyallerin Sertlikleri ile Yapılan Çalışmalar	12
3. MATERYAL VE METOD	15
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT).....	15
3.1.1. Hartree Kinetik Fonksiyonu	17
3.1.2 Coulomb Fonksiyonu	18
3.1.3 Değiş-Tokuş Fonksiyonu.....	18
3.1.4 Nükleer Çekim Potansiyeli.....	20
3.2. Kristalin Tanımı ve Kristal Sistemlerinin İncelenmesi	20
3.2.1 Kristal Yapı.....	20
3.2.2. Kristal Sistemleri	22

3.3. Sertliğin Mikroskobik Modeli	23
3.3.1. Sertliğin Fiziki	23
3.3.2. Sertlik ve Kimyasal Bağ İyonikliğinin Hesaplanması.....	28
3.3.3. Polar Kovalent Kristallerin Sertliği	32
3.3.4. Çok Bileşenli Bileşiklerin Sertliği	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	39
4.1. Hesaplama Adımları	39
4.2. BN Yapısının Simülasyonu, Temel Özellikleri ve Sertlik Hesabı	40
4.3. BC ₅ Yapısının Simülasyonu, Temel Özellikleri ve Sertlik Hesabı.....	48
4.4. BC ₂ N Yapısının Simülasyonu, Temel Özellikleri ve Sertlik Hesabı	57
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
5.1. Elmas'ın Temel Özellikleri	67
5.2. Elmas Bileşiğinin BN, BC ₅ ve BC ₂ N Bileşikleriyle Karşılaştırılması	70
5.2.1. Sertliğin Bulk Modülü ve Shear Modülü Arasındaki İlişki	70
5.2.2. Bağ Uzunluğu ile Sertlik Arasındaki İlişki	71
5.2.3. Bağ İyonikliği ile Sertlik Arasındaki İlişki.....	72
5.3. Yüksek Sertlik İçin Öneriler.....	74
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. Farklı örgü tiplerinin oluşturduğu kristal sistemleri.....	23
Çizelge 3.2. Diopside kristali içerisindeki bağlar ve özellikleri.....	34
Çizelge 3.3. Diopside kristalinin sertliği ve sertlik hesabında kullanılan parametereler.....	37
Çizelge 4.1. BN bileşiğinin atomik koordinasyonları.....	40
Çizelge 4.2. BN'in farklı kesilim enerjilerine karşılık gelen hacim ve toplam enerji değerleri	41
Çizelge 4.3. BN'in yapısal parametreleri	43
Çizelge 4.4. BN'in elastik sabitleri	43
Çizelge 4.5. BN'in bulk ve shear modülü	44
Çizelge 4.6. BN bileşiğinin sertlik hesabında kullanılan parametreler ve sertliği	45
Çizelge 4.7. BC5 bileşiğinin atomik koordinasyonları	48
Çizelge 4.8. BC5'in farklı kesilim enerjilerine karşılık gelen hacim ve toplam enerji değerleri	49
Çizelge 4.9. BC5'in yapısal parametreleri	51
Çizelge 4.10. BC5'in elastik sabitleri	51
Çizelge 4.11. BC5'in bulk ve shear modülü.....	52
Çizelge 4.12. BC5 bileşiği içerisindeki herbir bağın bağ dayanımları	54
Çizelge 4.13. BC5 bileşiğinin toplam sertliği.....	54
Çizelge 4.14. BC2N bileşiğinin atomik koordinasyonları	57
Çizelge 4.15. BC2N'in farklı kesilim enerjilerine karşılık gelen hacim ve toplam enerji değerleri.....	59
Çizelge 4.16. BC2N'in yapısal parametreleri	61
Çizelge 4.17. BC2N'in elastik sabitleri.....	61
Çizelge 4.18. BC2N'in bulk ve shear modülü	62
Çizelge 4.19. BC2N bileşiği içerisindeki herbir bağın bağ dayanımları.....	64
Çizelge 4.20. BC2N bileşiğinin toplam sertliği	64
Çizelge 5.1. Elmas bileşiğinin elastik sabitleri, bulk modülü ve shear modülü	67

Çizelge 5.2. Elmas bileşiminin sertlik hesabında kullanılan parametreler ve sertlik değeri.....	68
Çizelge 5.3. Sertliğin bulk modülü ve shear modülü ile karşılaştırılması	70

Şekil 1.1. Sertlik testinde kullanılan çentikler.....	1
Şekil 2.1. Brinell sertlik testinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.2. Rockwell sertlik testinin şematik gösterimi	10
Şekil 2.3. Vickers sertlik testinin şematik gösterimi	11
Şekil 2.4. Knoop sertlik testinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.5. BC ₂ N bileşiğinin fazları: (a) c-BC ₂ N (b) t-BC ₂ N (c) ld-BC ₂ N.....	14
Şekil 3.1. IV gurup elementler için sertlik - bulk modülü grafiği.....	25
Şekil 3.2. III-V grup elementler için sertlik - bulk modülü grafiği.....	25
Şekil 3.3. Sertlik - shearmodülü grafiği	27
Şekil 3.4. μ bağının ortalama bandgap enerji grafiği	30
Şekil 3.5. Diopside kristalinin görünümü.....	33
Şekil 4.1. c-BN bileşiğinin klasik hücre görünümü	40
Şekil 4.2. BN bileşiğinin; (a) Kesilim enerjisi – Hacim (b) Kesiilim enerjisi – Toplam enerji grafiği.....	42
Şekil 4.3. c-BN'ın primitive hücresinin tepeden görünümü	44
Şekil 4.4. c-BN'ın (a) band yapısı (b) Durum yoğunluğu grafiği	46
Şekil 4.5. c-BN bileşiğinin spinpolarizebilite durum yoğunluğu grafiği	47
Şekil 4.6. BC ₅ bileşiğinin klasik hücre görünümü.....	48
Şekil 4.7. BC ₅ bileşiğinin; (a) Kesilim enerjisi – Hacim (b) Kesiilim enerjisi – Toplam enerji grafiği.....	50
Şekil 4.8. BC ₅ bileşiğinin klasik hücre görünümü	53
Şekil 4.9. BC ₅ 'in (a) band yapısı (b) Durum yoğunluğu grafiği	55
Şekil 4.10. BC ₅ bileşiğinin spinpolarizebilite durum yoğunluğu grafiği	56
Şekil 4.11. t-BC ₂ N bileşiğinin klasik hücre görünümü.....	58
Şekil 4.12. t-BC ₂ N bileşiğinin; (a) Kesilim enerjisi – Hacim (b) Kesiilim enerjisi – Toplam enerji grafiği.....	60
Şekil 4.13 t-BC ₂ N bileşiğinin klasik hücre görünümü	63
Şekil 4.14. t-BC ₂ N bileşiğinin (a) band yapısı (b) Durum yoğunluğu grafiği.....	65
Şekil 4.15. BC ₂ N bileşiğinin spinpolarizebilite durum yoğunluğu grafiği.....	66

Şekil 5.1. Elmas bileşiminin (a) band yapısı (b) Durum yoğunluğu grafiği	68
Şekil 5.2. Elmas bileşiminin spinpolarizebilite durum yoğunluğu grafiği	69
Şekil 5.3. Sertliğin bulk modülüne göre değişim grafiği	70
Şekil 5.4. Sertliğin shear modülüne göre değişim grafiği	71
Şekil 5.5. Sertliğin bağ uzunluğuna göre değişim grafiği	72
Şekil 5.6. Sertliğin birim alandaki kovalent bağ sayısına göre değişim grafiği	73
Şekil 5.7. Sertliğin bağ iyonikliğine göre değişim grafiği	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

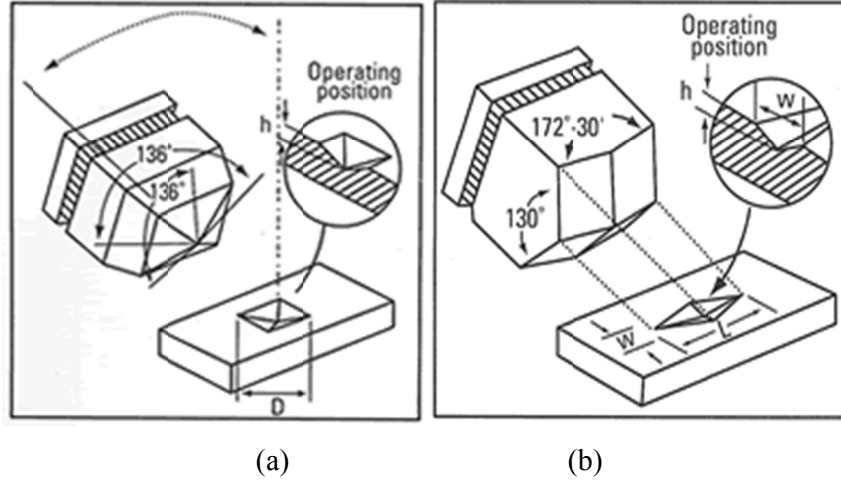
$(n_e^\mu)^*$: μ bağı için efektif valans elektronu
abinito	: Temel ilkelere dayanan
B	: Bulkmodülü
BHN	: Brinell sertliği
C	: Orantı sabiti
C^μ	: μ bağının heteropolargap enerjisi
d	: Bağ uzunluğu
d_{ij}	: i ve j atomları arasındaki uzaklık
E_c	: Kohesive enerji
E_g^μ	: μ bağının ortalamagap enerjisi
E_h^μ	: μ bağının homopolargap enerjisi
e_{ij}	: Referans enerji
f_c	: Kimyasal bağın kovalentliği
f_i	: Kimyasal bağın iyonikliği
G	: Shearmodülü
GGA	: Gemelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
H	: Sertlik
\hat{H}	: Hamiltonyen operatörü
HK	: Knoop sertliği
H_V	: Vickers sertliği
K_s^μ	: Thomas-fermi dalga sayısı
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
n	: B atomsayısının A atomsayısına oranı
N_a	: Birim hücredeki kovalent bağ sayısı
N_c	: Koordinasyon sayısı
N_{CA}	: A atomunun en yakın koordinasyon sayısı
N_e^μ	: Birim hacimdeki valans elektron sayısı
n_{ij}	: En yakın d_{ij} komşu uzaklığındaki atomlar arasındaki bağların sayısı
P	: Uygulanan yük

P_c	: Overlappopülasyonu
P^μ	: μ bağının mullikenoverlappopülasyonu
P_r	: Elektron yoğunluğu
Q_{AB}	: Pauli bağ valansı
S_c	: Çentiğin temas ettiği yüzeyin alanı
S_{ij}	: Bağ dayanımı
v_b^μ	: μ bağının hacmi
VHN	: Vickers sertliği
W	: Materyal üzerine uygulanan toplam yük
$X_{A,B}$: Elektronegatiflik
Z_i	: i atomunun değerlik elektronu
β	: Orantı sabiti
Ψ	: Moleküler dalga fonksiyonu
Ω	: Molar havim

1. GİRİŞ

Son yıllarda yapılan teorik çalışmalarda ab-initio hesaplamalar önemli yer tutmaktadır. Yoğunluk fonksiyonu teorisini temel alan bu tarz hesaplamalar bileşiklerin yapısal ve elektronik özelliklerini hesaplamak içinde kullanılmaktadır. Bu tez çalışması, mikroskobik sertliğin teorik olarak nelere bağlı olduğunu göstermek ve süpersert oldukları düşünülen B-C-N tipi malzemelerden BC_2N , BN ve BC_5 'inyapısal ve elektronik özelliklerinin kuantum mekaniksel metotlar kullanılarak hesaplanmasını içermektedir.

Sertlik materyallerin en önemli mekanik özelliklerinden biridir. Tanım olarak sertlik materyallerin sınırlandırılmış deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilir. Sertliğin deneysel olarak ölçümünü daha çok Vickers sertlik testi ve Knoop sertlik testi kullanılır. Bu iki test arasındaki ana fark malzeme üzerine etki eden çentiğin alanı ile ilgilidir. Vickers sertlik metodunda bu çentik simetrik piramidal alan kullanılırken Knoop sertlik metodunda ise asimetrik rombik tabanlı piramidal ala kullanılır.



Şekil 1.1. Sertlik testinde kullanılan çentikler: (a) Vickers çentiği (b) Knoop çentiği.

Sertliğin deneysel hesaplamasında birim alana etki eden yükü hesaplamak yeterli olacaktır. Buna göre sertlik aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$H = \frac{W}{S_c} \quad (1.1.)$$

Burada W uygulanan toplam yük, S_c ise Vickers sertlik metoduna göre çentiğin malzemeye temas ettiği yüzeyin alanı iken Knoop için ise çentiğin malzemeye temas ettiği alanın izdüşümüdür. Vickers ve Knoop sertlik testlerinden daha başka testlerde vardır bunlardan aşağıda kısaca bahsedilmiştir

1.1. Süper Sert Malzemeler

Sertlik birçok endüstriyel uygulamada önem oluşturmaktadır. Bir malzemenin süper sert olarak kabul edebilmek için sertliğinin 40 GPa'dan daha büyük değere sahip olması gerekir. Kimyasal bağın karakterine bağlı olarak süper sert malzemeler üç grupta toplanabilir: metalik sert malzemeler (TiN, TiC, CrN, WC), kovalent sert malzemeler (elmas, SiC, B₄C, Si₃N₄) ve iyonik sert malzemeler (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂). Karbon, malzemelerin sertliklerinde büyük önem teşkil etmektedir. Elmas, c-BN ve B₄C süper sert malzemelere örnek verilebilir. Bu malzemelerin Vickers sertlikleri sırasıyla 100 GPa, 60 GPa ve 45 GPa'dır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda elmas benzeri karbon bileşikler, karbon nitrit, silikon karbon nitrit ve boron karbon nitrit süper sert malzeme olarak nitelendirilebilmektedir. Elmas yüksek sertlik ve iyi termal iletkenliği nedeni ile endüstride birçok yaygın kullanımı mevcuttur. Bu yaygın kullanıma rağmen maliyetinin yüksek olması yeni elmas benzeri malzemelerin sentezlenmesi gereğini getirmiştir.

Bir malzemenin mekanik özelliklerini incelerken öncelikle malzememizi bilgisayar ortamında simülasyonunu yapıp malzemenin özelliklerini teorik olarak hesaplamak bize hem zaman hemde maliyet açısından büyük bir kazanç sağlayacağını düşünülerek sertliğin teorik hesabı yapılmaya çalışılmıştır. Yaptığımız bu çalışmada sertliği etkileyen faktörler göz önüne serilmiş ve süper sert bir malzemenin hangi özelliklere sahip olması gerektiği vurgulanmıştır.

Yaptığımız çalışmanın ikinci bölümünde sertliğin hesaplama yöntemleri hakkında kısa bilgiler ve sertlik ile ilgili yapılan daha önceki çalışmalar ele alınmıştır.

Çalışmamızın üçüncü bölümünde yoğunluk fonksiyonel teorisi ile ilgili genel bilgiler verilmiştir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinin hangi amaçla kullanıldığı, yapılan işlemleri nasıl kolaylaştırdığı ve sistemin toplam enerjisi $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ile verilen enerji fonksiyonelleri ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Kristal tanımı ve kristal sistemlerini anlatan kısa bir bilgi verilmiştir. Sertliğin teorik olarak hesaplanmasında kullanılan metot ayrıntılı bir şekilde anlatılmış kovalent ve iyonik bağ içeren kristal yapılarda sertlik hesabının nasıl yapılacağı ifade edilmiştir.

Tez çalışmamızın dördüncü bölümünde BN, BC₂N ve BC₅'in yapısal özellikleri, elektronik özellikleri ve sertlikleri hesaplanmış yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

Tez Çalışmamızın son bölümünde doğadaki en sert malzeme olarak bilinen elmas bileşiğinin özelliklerini inceleyip seçtiğimiz bileşikler ile karşılaştırarak sertliği etkileyen faktörleri belirledik.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sertlik materyallerin önemli bir özelliklerinden biridir. Sertliği kısaca sınırlandırılmış deformasyona karşı gösterilen direnç olarak tanımlayabiliriz. Sertliğin deneysel olarak ölçümü birden fazla metot ile olmasına karşın Vickers sertlik testi ve Knoop sertlik testi en kullanışlı testlerdendir (F. M. Gao ve L. H. Gao, 2009). Sertliğin deneysel olarak ölçümünü yapmadan önce teorik olarak hesaplamak bize birçok konuda kolaylık sağlayacaktır. Bu sebeple sertliğin teorik hesabında da birden fazla metot geliştirilmiştir. Sertliğin teorik hesaplama yöntemleri ve deneysel hesaplama yöntemlerini kısaca aşağıda ifade ettik. Bu hesaplama yöntemleri ile yapılan diğer çalışmaları ve elde edilen sonuçları materyallerin sertlikleri ile ilgili çalışmalar başlığı adı altında ele aldık.

2.1. Sertliğin Teorik Hesaplamaları.

2.1.1. Simunek'in Sertlik Metodu.

Bağ dayanımı üzerine inşa edilen bu metot da görebir bağın bağ dayanımı aşağıdaki metot ile hesaplanır.

$$S_{ij} = \sqrt{e_i e_j} (d_{ij} n_{ij}) \quad (2.1)$$

$$e_i = Z_i / R_i \quad (2.2)$$

Burada S_{ij} bağ dayanımını e_j referans enerjisi Z_i i atomunun değerlik elektron sayısı, n_{ij} i atomu ile ona en yakın d_{ij} komşu uzaklığında bulunan j atomları arasındaki bağların sayısıdır (Simunek ve Vackar, 2006).

Bu bağ dayanımı kavramını kullanarak, Simunek ve Vackar tarafından geliştirilen sertlik teorisi aşağıdaki ifade üzerine kurulur: İdeal tek kristalin sertliği,

bağ dayanımları ve onların sayısı ile orantılıdır. Bu sertlik teorisine göre en basit kristaller için sertlik

$$H(\text{dayanım/hacim})=(C/\Omega)\sqrt{e_i e_j} (d_{ij} n_{ij}) \quad (2.3)$$

olur. Burada Ω molar hacim, C orantı sabitidir. Deneysel olarak C orantı sabitinin değeri elmas dikkate alınarak $C=1450$ dir (Simunek ve Vackar, 2006).

Bağların kırılma eğilimi, bağdaki daha zayıf komşu bağların varlığıyla artar. Bu durumun asıl nedeni e_i ve e_j potansiyellerindeki farktan kaynaklanır. Bu durum sertliğin azalmasına neden olur bu durumda sertlik hesabında $\exp(-\sigma f_c)$ şeklinde bir düzeltme faktörüne ihtiyaç duyulur (Simunek ve Vackar, 2006).

$$f_c = 1 - \left[2\sqrt{e_i e_j} / (e_i + e_j) \right]^2 \quad (2.4)$$

Bu durumda A ve B gibi iki farklı atoma sahip bileşiğin sertlik ifadesi

$$H(\text{dayanım/hacim})=(C/\Omega)\sqrt{e_i e_j} (d_{ij} n_{ij})e^{-\sigma f_c} \quad (2.5)$$

olur. σ sabiti deneysel bir sabit olup yaklaşık olarak hesaplanır (Simunek ve Vackar, 2006).

2.1.2. Vickers Sertlik Metodu.

Bu metot ilk başlarda kovalent kristaller için geliştirilmiş olmasına rağmen çok bileşenli bileşiklerin sertliklerinde de küçük bir düzeltme faktörü ile uygulanabilir hale gelebilmektedir. Bu metoda göre bir kovalent bağın kopmasıyla kristal içerisinde iki elektron valans bandından iletkenlik bandına uyarılır. Bu durumda kovalent bağlı kristallerin sertlikleri daha doğrusu kovalent bağın dayanımı gap enerji ile karakterize edilebilmektedir (GAO ve ark.,2010).

$$H(\text{GPa})=AN_aE_g \quad (2.6)$$

Yukarıdaki yaklaşıma göre oluşturulan sertlik ifadesi sadece kovalent kristaller için geçerlidir. Yukarıdaki sertlik ifadesini daha karmaşık bileşiklere uygulayabilmek için bileşik içerisindeki her bir bağın iyoniklik parametresi belirlenmelidir. f_i iyoniklik parametresi olmak üzere karmaşık bileşiklerin sertlikleri aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$H(\text{GPa})=14(N_a e^{-1.191f_i})E_h \quad (2.7)$$

Vickers sertlik metodunu materyal ve metot bölümünde ayrıntılı bir şekilde anlatmış olduğumuz için bu metot hakkında çok fazla ayrıntıya girmedik. Bu metottaki en önemli özellik iyoniklik parametresini hesaplamaktır. İyoniklik parametresi birden fazla metot ile hesaplanabilir.

2.1.2.1. Kimyasal Bağ İyonikliğin Hesaplanması

Kimyasal bağ iyonikliğıbirçok mekanik özelliklerin hesaplanmasında büyük bir öneme sahiptir. Kimyasal bağ iyonikliğı atomların elektronegatifliğı X_A ve pauli bağ valansı Q_{AB} bilindiğı takdirde aşağıdaki gibi hesaplanabilir (GAO ve ark., 2010).

$$f_i=1-Q_{AB} \exp \frac{-(X_A-X_B)^2}{4} \quad (2.8)$$

Kimyasal bağ iyonikliğini hesaplamının bir başka yolu Phillips-Van Vechten-Levine teorisi. Kısaca PVL teorisi olarak adlandırılır. Bu teoriye göre her bir bağın ortalama gap enerjisi pseudobinary kristal içerisinde homopolar E_h ve heteropolar C bandgap olarak ayrılır. Eğer bağın heteropolarbandgapı hesaplanabildiğitakdirde bağın iyonikliğı $f_i=C^2/E_g^2$ şeklinde

hesaplanabilir(SMEDSKJAER ve ark., 2008). Bu bölüm ayrıntılı bir şekilde materyal ve metot bölümünde anlatılmıştır.

Kimyasal bağ iyonikliğinin hesaplanmasında kullanılan bir başka metot da bağların müllikenpopülasyon analizidir(X.F. Fan ve H.Y. Wu, 2009). Bu metoda göre P_c overlappopülasyonu ve P_μ μ bağının müllikenoverlappopülasyonu olmak üzere;

$$f_i^\mu = \left[1 - e^{-|P_c - P^\mu|/P^\mu} \right]^{0.735} \quad (2.9)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada P_c zinc-blend yapılar için 0.75 olarak alınabilir (FAN ve ark., 2009).

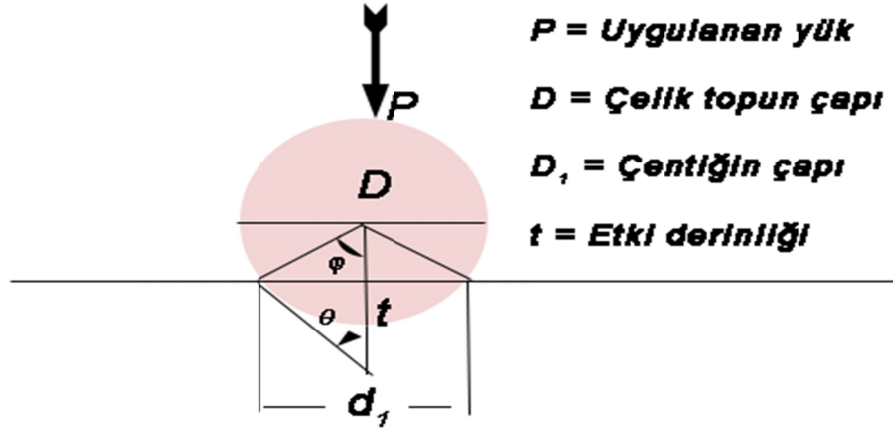
Bağın iyoniklik katsayısının hesaplanması sertliğin teorik hesabında büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bağlarının kimyasal iyonikliklerinin hesaplanmasında yukarıdaki metotlar geliştirilmiştir.

Sertliğin teorik hesabında kullanılan bu metotlardan en kullanışlı olan Vickers'in sertlik metodu olup bu metot hakkında detaylı bilgiyi materyal ve metot bölümünde bulabilirsiniz.

2.2. Sertliğin Deneysel Ölçümü

2.2.1. Brinell Sertlik Testi

1900 yıllarında Dr. J.A.Brinell tarafından geliştirilen bu teste metal yüzeye 10 mm çaplı çelik bir top ile 3000 kg yük etki ettirilir ve metal yüzeyi üzerindeki çentiğe göre sertlik parametresi belirlenir. Sertlik testinde uygulanan yükün ne kadar zaman uygulandığı önem ifade etmektedir. Bu testte genellikle 30 saniye kullanışlı olmaktadır. Brinell testinin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1.Brinellsertliktestinin şematik gösterimi

Brinell sertlik testinde hesap yöntemi BHN brinell sertliği olmak üzere;

$$\text{BHN} = \frac{P}{(\pi D/2)(D - \sqrt{D^2 - d^2})} = \frac{P}{\pi D t} \quad (2.10)$$

Şekil 2.1den $d = D \sin \varphi$ olduğu açıktır. Denklem 2.10'u bu parametreler ile düzenlersek brinell sertliği için denklemimiz aşağıdaki gibi olur.

$$\text{BHN} = \frac{P}{(\pi/2) D^2 (1 - \cos \varphi)} \quad (2.11)$$

2.2.2.Rockwell Sertlik Deneyi

Teknolojide en yaygın olarak kullanılan sertlik ölçme yöntemidir. Rockwell sertlik deneyi, malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olarak sabit yük altında malzeme üzerinde oluşturulan izin derinliğinin ölçülmesi esasına dayanır. Malzemenin cinsine göre iz bırakıcı olarak ucu çok az yuvarlatılmış 120° 'lik konik elmas uç veya 1/16'' ve 1/8'' çapında çelik bilyeler kullanılır. Uygulanan yük ise 60, 100 veya 150 kg'dır. Bu deney yapılırken numuneye önce 10 kg'lık bir ön yük ardından geri kalan yük

uygulanır. Bunun amacı; numune ile uç arasındaki kesin teması sağlamak ve ölçü düzenindeki boşlukları gidermek amacıyla uygulanır.

F_0 =Birincil minör yük

F_1 =Majör yük

F =Toplam yük

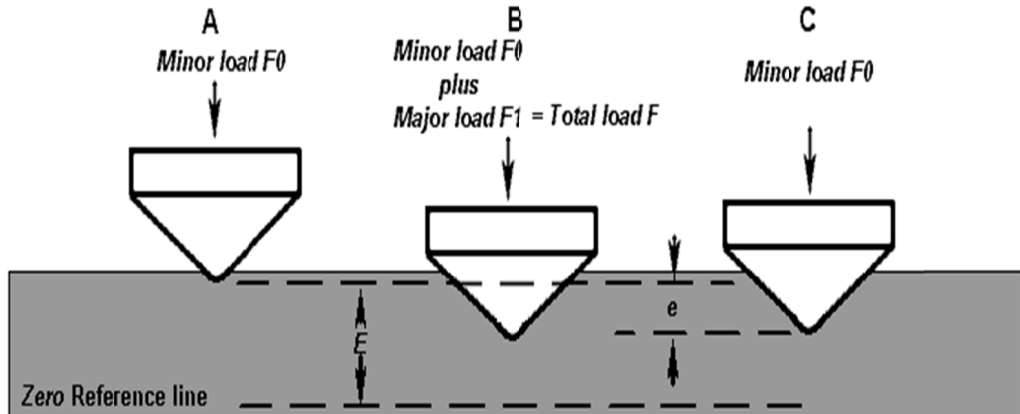
e = F_1 yükü ile oluşan etki derinliği

E =çıkıntı cinsine bağlı sabit

HR=Rockwell sertlik numarası

D =Çelik topun çapı

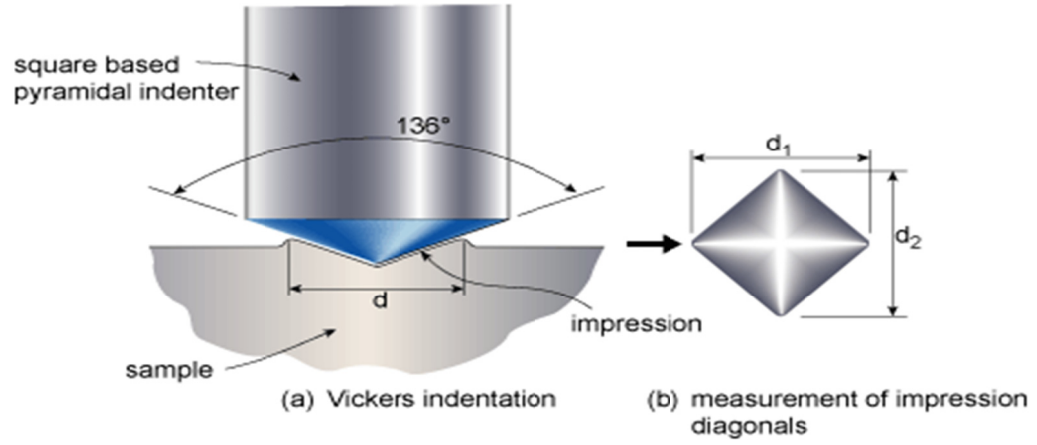
Olmak üzere Rockwell sertlik numarası $HR=E-e$ şeklinde hesaplanır.



Şekil 2.2. Rockwell sertlik deneyinin şematik gösterimi

2.2.3. Vickers Sertlik Deneyi

Vickers sertlik testinde kullanılan çıkıntı tabanı kare ve tepe açısı 136° olan piramit alan kullanılır. Vickers sertlik numarası uygulana yükün girinti yüzeyine oranı olarak kabaca ifade edilebilir.



Şekil 2.3 Vickers sertlik testinin şematik gösterimi.

Vickers sertlik testinde sertlik aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$VHN = \frac{2P \sin(\theta/2)}{L^2} = \frac{1,854P}{L^2} \quad (2.12)$$

Burada;

VHN = Vickers sertlik numarası

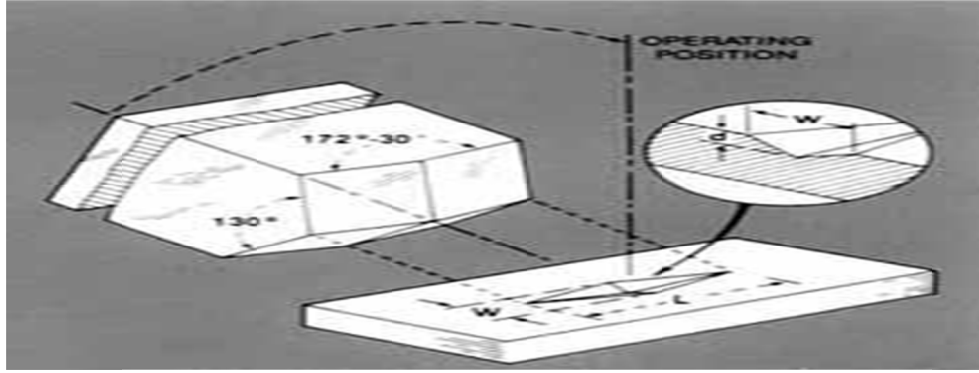
P = uygulanan yük

L = Köşegenlerin ortalama uzunluğu

θ = Elmasın tepe açısı = 136°

2.2.4.Knoop Sertlik Deneyi

Knoop sertlik testinde kullanılan çıkıntının tepe açısı $172^\circ 30'$ olan piramit alan kullanılır. Knoop sertlik numarası yine Vickers sertliğinde olduğu gibi uygulana yükün girinti yüzeyine oranı olarak kabaca ifade edilebilir.



Şekil 2.4Knoop sertlik testinin şematik gösterimi

Knoop sertlik testinde hesaplamalar aşağıdaki formül ile sağlanır.

$$HK = \frac{P}{C_p L^2} \quad (2.13)$$

Burada;

L = Oluşan girintinin uzun eksen

P = Uygulanan yük

C_p = Düzeltme faktörü genellikle 0,070279 olarak alınır.

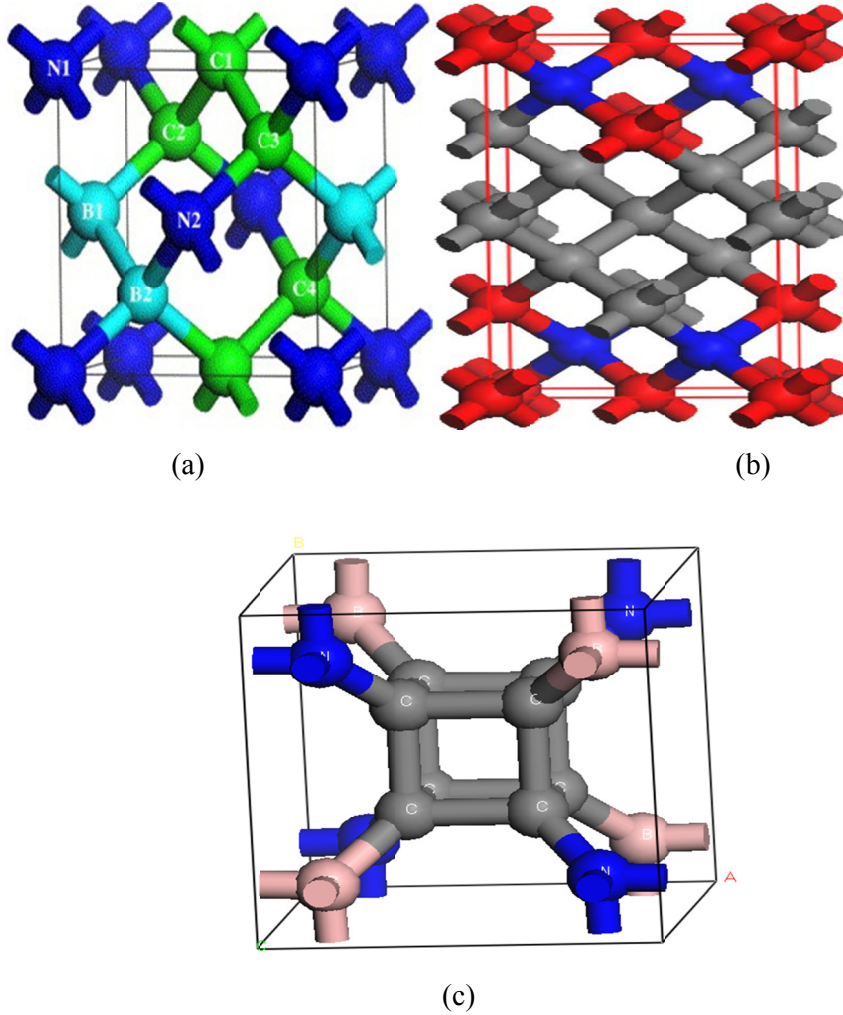
2.3. Materyallerin Sertlikleri ile Yapılan Çalışmalar.

Süper sert malzemelerin teknoloji ve endüstriyel alanda kullanımı oldukça yaygındır. Bu nedenle sertliğin teorik ve deneysel olarak aydınlatılması gerekmektedir. Yaptığımız çalışmada B-C-N tipi malzemelerin sertlikleri üzerinde durduğumuzu göz önüne alırsak bu konu hakkında yapılan daha önceki çalışmalardan söz edeceğiz.

Doğadaki en sert malzeme olarak elmas bilinir ve sertliği Vickers sertliği ile yaklaşık olarak 100 Gpa kadardır. Elmas yapıya baktığımızda kübik bir yapıya sahip olması ve bağ uzunluklarının kısa olması ve saf karbon yapıda olması sertliği büyük oranda etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda elmas yapısına benzer yapılar oluşturulmak istenmektedir.

c-BN kübik bir yapıya sahip olup hücre parametresi yapılan teorik çalışmalarda 3.574 Å deneysel olarak ise 3.620 Å olarak hesaplanmıştır (K. Parlinski 2000). Yine yapılan çalışmalarda c-BN yapının vickers sertliği 65 GPa olarak hesaplanmıştır (F. Gao 2003). c-BN yapının sertliğinin düşüren ana etken faktör iyoniklik parametresi olarak göze çarpmaktadır. c-BN bileşiğinin iyoniklik parametresi 1970 yılında J.C Phillips yaptığı çalışmada 0.256 olarak hesaplanmıştır. Bu iyoniklik parametresi yapı içerisindeki bağların iyoniklik özelliğini ifade etmektedir. Yapı içerisindeki bağların kovalentlik özelliği arttıkça sertliğide artmaktadır.c-BN yapının sertliğini deneysel olarak 1973 yılında J.H Westbrook tarafından yapılmış ve sertliğini 66 GPa olarak hesaplanmıştır.

BC₂N bileşiğinin birden fazla fazı vardır. Kübik yapıdaki BC₂N bileşiğinin hücre parametresi X.F Fan'ın 2009 yılında yaptığı çalışmada yaklaşık olarak 3.60 Å olarak hesaplanmış ve sertliğini 77 GPa olarak bulmuştur. Bu durumda c-BC₂N bileşiğinin süper sert malzeme özelliği göstermektedir. BC₂N bileşiğinin bir başka fazı olan tetragonal yapıya baktığımızda yapılan çalışmalarda bu faz için hücre parametresi a=b=3.579 Å ve c=7.116 Å ve vickers sertliği 75.3GPa olarak hesaplanmıştır (X.F. Zhou 2009). BC₂N bileşiğinin bir başka fazı ise low dense BC₂N dir. Id-BC₂N bileşiği kübik bir yapıya sahip olup hücre parametresi 4.866 Å ve sertliğide 68 GPa olarak hesaplanmıştır (S. Xi 2011). BC₂N bileşiğinin olabilecek fazlarının hücre görünümüleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.5. BC_2N bileşiğinin fazları (a) c- BC_2N (b) t- BC_2N faz (c) ld- BC_2N

Çalışmamızın son bileşiği olan BC_5 hakkında yapılan çalışmalara baktığımızda 2010 yılında Wen JieZhao ve YhuanXuWang yaptığı çalışmalarda BC_5 bileşiğinin hekzagonal bir yapıda olduğunu ve hücre parametrelerini $a=b=2.551 \text{ \AA}$ $c=6.395 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış sertliği ise 84 GPa olarak hesaplamışlardır. Bu fazdaki BC_5 bileşiğinin deneysel olarak hesabı yapılmış ve sertliği 71 GPa olarak hesaplanmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelleri 1960'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metod olarak ortaya atılmıştır. Bu metod, Hohenberg-Kohn teoremi ve onun devamı olarak da Kohn-Sham teoremi temellerinde kurulmuştur. Özellikle yoğunluk fonksiyonel teorisi metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. YFT Schrödinger denklemini çözmenin farklı bir yolu ya da deneysel sonuçları değerlendirmenin basit bir metodu değildir. YFT yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel bir değişken olarak alan tamamen farklı bir teoridir.

Çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini tam olarak çözebilmek mümkün değildir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi atomic sistemler için çok cisim probleminin çözümünü kolaylaştıran bir metottur. Dalga mekaniğine dayanan Hohenberg-Kohn teoremini baz alarak oluşturulan YFT, N elektronlu bir sistemin etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade etmektedir. Yani teorem çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğu olan $\rho(r)$ 'yi temel değişken kabul eder. Burada elektron yoğunluğu $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2$ biçiminde tanımlanır.

Bir molekülün enerjisi ve enerjiye bağlı olarak diğer tüm fiziksel büyüklükleri Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilir. Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1.)$$

denklemi ile verilir. Burada ψ moleküler dalga fonksiyonu, \hat{H} hamiltonyen operatörü ve E sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerji

değerleridir. Kristal sistemde hamiltonyen operatörünün içereceği terimler göz önüne alındığında sistemin hamiltonyeni

$$H = T_{\text{iyon}} + V_{\text{iyon-iyon}} + T_{\text{elektron}} + V_{\text{elektron-elektron}} + V_{\text{elektron-iyon}} \quad (3.2.)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Burada T_{iyon} iyonların kinetik enerji operatörü, $V_{\text{iyon-iyon}}$ iyonların potansiyel enerji operatörü, T_{elektron} elektronların kinetik enerji operatörü, $V_{\text{elektron-elektron}}$ elektron-elektron etkileşme potansiyel enerji operatörü ve son olarak $V_{\text{elektron-iyon}}$ elektron-iyon etkileşme potansiyel enerji operatörüdür.

Atomik boyutta sistemin toplam enerjisi fonksiyonelinin minimize edilmesi sistemlerin iyi tanımlanmasını sağlar. Bir molekülün Schrödinger denklemi çözüldüğünde enerji fonksiyoneli kuantum mekaniksel olarak,

$$E_e = E^T + E^v + E^j + E^{XC} \quad (3.3.)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisi, E^v çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisini, E^j elektron-elektron itme terimini (Coulomb etkileşimini) ifade eder. $E^{XV} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş E^X ve corelasyon E^C terimidir. Değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanır. Bu enerji değerlerinin birimi hartree dir. (1 hartree (H)=27,192 eV dur).

Yoğunluk fonksiyoneli teoresinde sıkça kullanılan üç temel kavram vardır:

- 1) Elektron yoğunluğu $\rho(r)$
- 2) Tek düze elektron gazı modeli
- 3) Fonksiyonel

Bu üç temel kavramı kısaca açıklayalım:

- 1) Elektron yoğunluğu $\rho(r)$: Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu
- 2) Tek düze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik YFT modelinde enerji ifade edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = \frac{n}{V}$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir.
- 3) Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı olduğunda bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve $F[f]$ ile gösterilir. $E_c = E^T + E^v + E^j + E^{xc}$ ile verilen enerji fonksiyonellerini ayrıntılı olarak inceleyelim.

3.1.1. Hartree kinetic fonksiyonu

1928 yılında Hartree, toplam kinetic enerjiyi her bir elektronun kinetic enerjilerinin toplam olarak aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$E^T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.4.)$$

Hartree, toplam kinetic enerjiyi ifade ederken i inci elektronun diğer tüm elektronlardan tamamne bağımsız olarak ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsamıştır. Ancak gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket edemeyeceğinden bu yaklaşım tek elektronlu sistemler hariç bize tam sonuç vermez.

3.1.2. Coulomb Fonksiyonu

Bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi coulomb etkileşmesi olarak bilinir ve merkezi iki yük dağılımı için coulomb potansiyeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.5.)$$

3.1.3. Değiş Tokuş Fonksiyonu

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların ρ yoğunluğu ile tek düze dağılımı varsayımı altında 1930'da Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{(4/3)}(\vec{r}) d^3(r) \quad (3.6.)$$

denklemleri ile ifade edileceğini göstermiştir. BU ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir fakat bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Beckle 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyonunu aşağıdaki şekilde formüle etti.

$$E_{Becke}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{(4/3)} x^2}{(1+6\gamma x \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (3.7.)$$

Bu ifadede yer alan γ asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine eşit edilerek seçilmiş bir parametredir. Beckle tarafından 0,0042 Hartree olarak belirlenmiştir. Denklemlerde verilen x ise $x = \rho^{(4/3)} \left| \vec{\nabla} \rho \right|$ şeklinde ifade edilmektedir. Beckle fonksiyonu yerel LDA fonksiyonunun eksikliklerinin bir çoğunu

düzeltilmektedir. Temeli, Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan YFT’de E^{xc} spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{xc}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r})\rho_\beta(\vec{r})\tilde{N}\rho_\alpha(\vec{r})\tilde{N}\rho_\beta(\vec{r})]d^3r \quad (3.8.)$$

Bu ifadede yer alan ρ_α , α spin yoğunluğunu, ρ_β β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. ($\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$)

E^{xc} değiş tokuş enerjisi $E^x[\rho]$ ve korelasyon enerjisi $E^c[\rho]$ olarak iki kısımda incelenir:

$$E^{xc}[\rho] = E^x[\rho] + E^c[\rho] \quad (3.9.)$$

$$E^x[\rho] = E^x_\alpha[\rho_\alpha] + E^x_\beta[\rho_\beta] \quad (3.10.)$$

$$E^c[\rho] = E^c_{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E^c_{\beta\beta}[\rho_\beta] + E^c_{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (3.11.)$$

$E^x[\rho]$ ve $E^c[\rho]$ fonksiyonlarının her ikisinde iki kısma yarılr:

- 1) Yerel fonksiyonlar
- 2) Gradyent-düzeltilmeli fonksiyonlar

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı “Local Density Approximation”, (LDA) çoğunlukla Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. Yaklaşımında değiş tokuş korelasyon enerjisi sadece $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlıdır. Temel durum özellikleri LDA yaklaşımı ile rahat bir şekilde açıklanabilmektedir. LDA yaklaşımı band hesaplarında oldukça geniş bir kullanıma sahiptir. Değiş tokuş enerjisi ve

korelasyon enerjisinin en sade hali LDA yaklaşımı kullanarak elde edilir. LDAnın yetersiz kaldığı durumlarda gradient yaklaşımı ortaya çıkar.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Bu yaklaşımda homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. Bundan dolayı $\rho(\vec{r})$ durum yoğunluğu her yerde aynı olmayacağından GGA yaklaşımında fonksiyoneller hem $\rho(\vec{r})$ ya hemde gradyenti olan $\vec{\nabla}\rho$ ya bağlıdır.

3.1.4. Nükleer Çekim Potansiyeli

Z_α nükleer yüküne sahip R_α da sabitlenmiş bir α 'ncı çekirdek ile elektronlar arasındaki elektrostatik coulomb potansiyeli aşağıdaki gibi verilir.

$$E^V = - \sum_{\alpha}^N Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} d\vec{r} \quad (3.12.)$$

Burada N toplam çekirdek sayısı, \vec{r} ise elektronlar arasındaki uzaklıktır.

3.2. Kristalin Tanımı ve Kristal Sistemlerinin İncelenmesi

3.2.1. Kristal Yapı

Atomların üç boyutlu uzayda düzenli ve tekrarlı bir şekilde oluşmasına kristal yapı denir. Temel bir birim, kristalin içinde bir baştan bir başa üç boyutlu olarak düzenli bir şekilde tekrarlanırlar. Atomların katılar içerisinde dizilişinin düzenli oluşu, sık dizilmenin ve yönlü bağların gerektirdiği geometrik şartlardan doğar. Katılarda görülen kristal yapılar uzay kafesi denilen idealleştirilmiş geometrik bir kavram yardımı ile tanımlanır ve bu tür yapıları koordinasyon çokyüzlülerin bir araya gelerek katının enerjisini en düşük seviyede tutacak şekilde dizilmesi sonucu oluşur.

Düzenli ve tekrarlı karaktere sahip olan yapıda, herhangi bir doğrultucu boyunca gidildiği zaman atomlar arası uzaklık ve atomların çevreleri özdeştir. Düzenli yapının enküçük hacimsel birimine BİRİM HÜCRE denir. Birim hücre, kristalin bütün özelliklerini muhafaza eder. Bunların yanyana düzenli şekilde dizilmeleri ile yapının tamamı elde edilir. Bir kristal yapıyı tanımlayabilmek için birim hücre diye tanımladığımız en küçük birimi iyi bilmemiz gerekmektedir.

Birim hücre, uçları bir kristalin eksenini şekillendiren bir paralel seridir. Bir kristal, yönleri ve ölçüleri birbirlerinin tamamen aynı olan birim hücreden ibarettir. Birim hücre sınırlarının seçilmesi simetri veya uygunluk şartına bağlı olarak biraz keyfidir.

En küçük düzenli yapı birimi olan birim hücre basit bir geometrik biçime sahiptir ve uzayı düzlemlerle eşit hacimlere bölerek elde edilir. Geometrik kurallar yardımı ile uzayın yedi farklı biçimde eşit hacimlere bölünebileceği kolayca görülebilir. Gerçektende tabiatta yedi kristal türü veya sistemi vardır. İdeal durumda koordinasyon çokyüzlülerinin bir kristal içinde en dengeli bir şekilde dizilmeleri, katının birim hacimdeki enerjisinin minimum yapacaktır. Kristal yapıda atomların yerleşme düzeni öyle bir kafes meydana getirirki:

1. Bu kafesin köşe noktalarında atomlar yer alır.
2. Sistemin potansiyel enerjisi minimum olur.
3. Atomlar arası bağların sayısı maksimum olur.
4. Yönlü bağların gerektirdiği şartlar gerçekleşmiş olur.
5. Elektriksel bakımdan gerekli denge sağlanmış olur.

Atomların bir kristal yapıda meydana getirdiği gerçek üç boyutlu şekilleri incelemeden önce, özdeş noktaların uzayda hangi biçimlerde izilebileceğini kavramak gereklidir. Bu tür noktalardan oluşan üç boyutlu şekillere uzay kafesi adı verilir. Her kristal kafesi mümkün olan uzay kafeslerinden birine uygun olarak elde edilir.

3.2.2 Kristal Sistemleri

Kristalografide uç uzunlukları, açıların eşitlik veya eşitsizlikleri açıklanmış yedi değişik eksen sistemi kullanılır. Bunlar temel sistemlerdir. Triklirik , Monoklinik, Ortorombik, Tetragonal, Hekzagonal, Rombohedral ve Kubik. Bunlar mineral kristallerinin sınıflandırılmasında kullanılır. Uygun kristal eksenlerine doğru olan uzaklıkları (a,b,c) angstrom olarak ifade edilir. Yüzeyler sırası ile b ve c, c ve a, a ve b eksenlerini içerdiğinde birim hüce yüzeyleri A, B, C büyük harfleri ile gösterilir. Eksenler arasındaki açı derece cinsinden ifade edilirler. A yüzeyindeki açı α , B yüzeyindeki açı β , C yüzeyindeki açı γ açısıdır. Bir uzay kafesi mükemmel bir kristalde aynı düzene ve yöne sahip, aynı cins atom veya atom gurubunun yerleşmiş olduğu uzayda periyodik bir noktalar dizisidir. Bir birim hücre içerisindeki kafes noktaları için birbirinden farklı beş temel düzenleme vardır. Bunların herbiri Hermann-Mauguin harf sembolleri ile tanımlanır. Bu harf sembolleri ve tanımladıkları düzenler şunlardır:

- P: İlkel (Basit) için; sadece kafes köşelerinde kafes noktaları.
- C: Taban yüzey merkezli için; kristal uçlarında veya C yüzeyinde merkezlenmiş kafes noktaları.
- F: Bütün yüzey merkezleri için; bütün yüzeylerde merkezlenmiş kafes noktaları.
- I: Merkez içerisi için; birim hücrenin hacim merkezindeki kafes noktaları.
- R: Rombohedral hücre için; o da ilkindir. (Taban yüzey merkezli kafes - noktasına sahip yüzey, C yüzeyi olarak düşünülebilir).

Bu harf sembolleri ve tanımlar sadece temel bir atom düzenlenmesi verirler. Atomlar taban merkezli, yüzey merkezli, hacim merkezli bir birim hücrenin her köşesine ve hücre yüzeylerindeki diğer gelişigüzel durumlarda veya hücrenin içerisinde kurulabilirler. Bu sistemleri tablo halinde verecek olursak;

Çizelge 3.1. Farklı örgü tiplerinin oluşturduğu kristal sistemleri

Sistem	Eksen uzunluk ve açıları	Bravais Örgüsü	Örgü Sembolü
Kübik	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
		Yüz merkezli	F
Tetragonal	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
		Taban merkezli	C
		Yüz merkezli	F
Rombohedral	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90$	Basit	R
Hekzagonal	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90$, $\beta \neq 90$	Basit	P
		Taban merkezli	C
Triklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$		P

3.3. Sertliğin Mikroskobik Modeli

3.3.1. Sertliğin Fiziki

Malzemelerin en önemli mekaniksel özelliklerinden biri olan sertlik, tanım olarak yerleşmiş deformasyona gösterilen direnç olarak ifade edilebilir. Malzeme biliminde sertliğin iki işlevsel tanımı vardır;

- Çizik sertlik: Keskin objeden sürtünme kaynaklı plastik deformasyona ve kırıklara gösterilen direnç

- b) Çentik Sertlik: Keskin çıkıntıdan uygulanan yük dolayısıyla plastik deformasyona gösterilen dirençtir. Genel olarak sertlik ölçümünde çentik sertlik modeli kullanılmaktadır.

Super-sert materyallerin sertlikleri 40 Gpa dan büyüktür. sertliğin fiziksel olarak tanımını yapabilmek için bir çok girişimde bulunulmuştur.

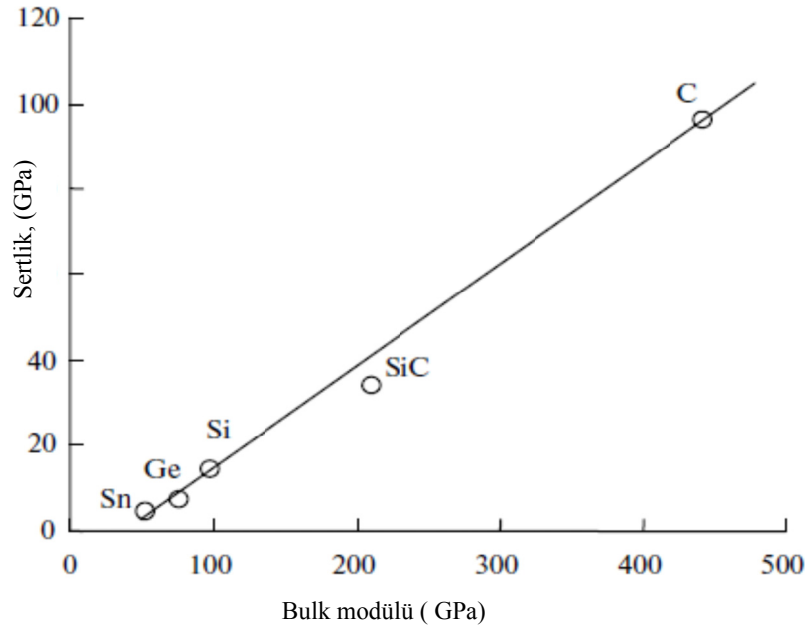
Bir malzemenin sert olabilmesi için ilk bakışta dışarıdan uygulanan bir kuvvet altında hacim değişikliğine karşı gösterdiği direnci yüksek olması gerekir. Kısaca ifade etmek gerekirse bulk modülü (B) nin büyük olması gerekir. Bileşikler için içerdiği bağ tipi ile, örneğin IV grup elementler, III-V grup bileşikler ve II-VI grup bileşiklerin sertlikleri bulk modulu ile yaklaşık olarak uyum içindedir. Bu nedenle sertliğin tahmininde bulk modülü kullanılabilir.

Bulk modülünün yarı deneysel olarak teorik hesabı aşağıdaki gibi yapılabilir

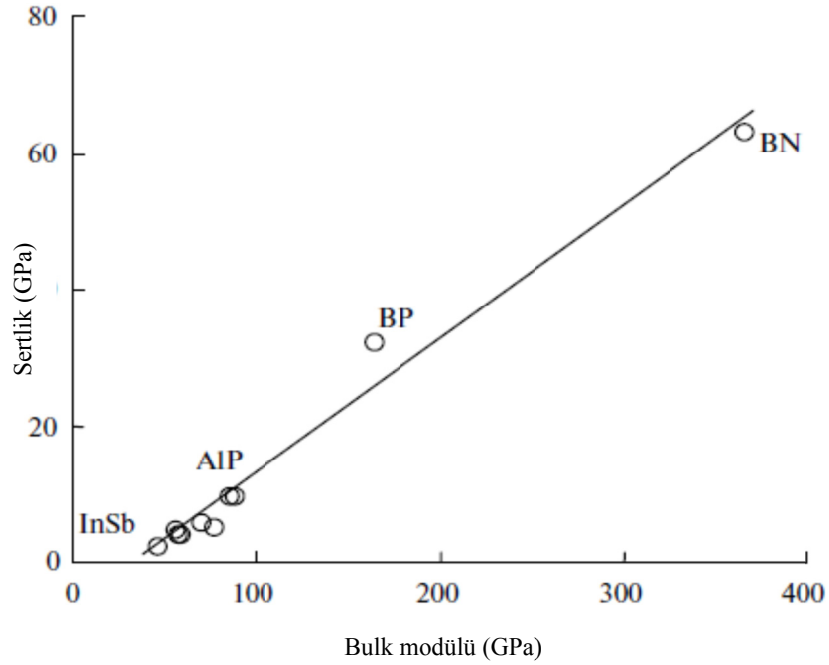
$$B = \frac{N_c}{4} \frac{(1972 - 220f_i)}{d^{2.5}} \quad (3.13.)$$

Burada N_c bulk koordinasyon sayısı , d bağ uzunluğu ve f_i deneysel iyoniklik parametresidir.

Aşağıdaki grafikte görüleceği gibi IV grup elementler ve III-V grup bileşiklerin bulk modülü ile sertlik arasındaki ilişki grafiksel olarak verilmiştir.



Şeki 3.1. IV grup elementler için sertlik ve bulk modülü grafiği



Şekil 3.2. III-V gurub bileşikler için sertlik ve bulk modülü

Brazhkin'in yaptığı çalışmada cohesive enerji yani toplam bağ dayanımı bulk modülünün tahmininde iyi sonuçlar vermektedir. Buna göre K bulk modülü, E_c cohesive enerji ve V_m molar hacim olmak üzere;

$$K\mu = \frac{E_c}{V_m} \quad (3.14.)$$

Her ne kadar belirli sınıflar için sertlik tayininde önemli bir yer teşkil etsede yapılan bazı çalışmalarda sertlik ile bulk modülü arasında açık bir ilişki saptanamamıştır. Örneğin Al_2O_3 ve $B_{12}O_2$ nin bulk modülleri büyük değerlere sahip olmasına rağmen sertlikleri düşüktür. Bu durum sertliğin başka nelere bağlı olabileceği srusunu akıllara getirmiştir.

Teter ve Brazhkin nin yaptığı çalışmada sertliğin bulk modulunden çok shear modulu ile bağıntılı olabileceğini göstermiştir. Shear modulu anisotropik şekil değişikliğine gösterilen direnç olarak tanımlanır. Shear modulu kesilimin yönüne ve doğrultusuna bağlıdır. Bu durumda sert bir malzemenin uygulanankuvvet doğrultusunda şekil değişimine karşı direnci büyük olmalıdır yani shear modülü yüksek olmalıdır.

Bulk modulu B ve Shear modülü G nin teorik hesabının elastik sabitlerle yapmak mümkündür buna göre;

$$B_v = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (3.15.)$$

$$B_r = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (3.16.)$$

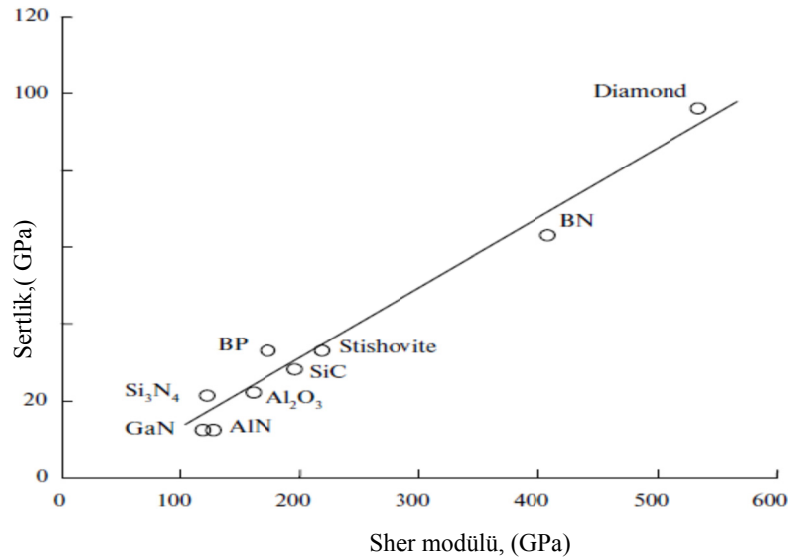
$$G_v = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (3.17.)$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11}+S_{22}+S_{33})-4(S_{12}+S_{13}+S_{23})+3(S_{44}+S_{55}+S_{66})} \quad (3.18.)$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (3.19.)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.20.)$$

Burada C_{ij} ve S_{ij} elastik sabitlerdir. Aşağıdaki grafikte bazı bileşiklerin sertlik-shear modülü arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 3.3. Sertlik ve Shear modülü

Her ne kadar shear modülü ile sertlik arasındaki ilişki iyi bir yaklaşım olsada şüphesiz ve monotonik değildir. Bu yüzden sertliğin teorik hesabında yeni yöntemler geliştirildi. Bunlardan biriside Gao nun kovalent bağlı kristaller için yaptığı çalışmadır. Bu çalışmaya göre; kovalent kristallerin sertliği birim alan başına düşen her bir bağın toplam direnci olarak nitelendirilmiştir. Gliman'a göre bir kristal içerisinde elektron çiftleşim bağının kopması sonucu iki elektron valans bandından

iletkenlik bandına uyarılır. Başka bir deyişle bağın dayanım kuvveti gap enerji ile karakterize edilebilir. Bu yaklaşım doğrultusunda saf kovalent bağlı bir kristalin sertliği;

$$H(\text{GPa}) = AN_a E_g \quad (3.21.)$$

Burada A orantı sabiti E_g gap enerjisi ve N_a da birim alandaki kovalent bağ sayısıdır.

3.3.2. Sertlik ve Kimyasal Bağ İyonikliğinin Hesaplanması

Kimyasal bağ iyonikliği sertlik, bulk modülü gibi mekanik özelliklerde önemli bir yer teşkil etmektedir. Paulling kurallarına göre bir kristalde A katyon B anyon olmak üzere, A'nın taşıdığı yük $+Z_e$ ve A iyonunu N tane B iyonu koordine ediyor olsun bu durumda Paulling bağ valansı $Q_{AB} = \frac{Z}{N}$ kadar olur. Bu durumda A-B bağının iyonikliği aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$f_i = 1 - Q_{AB} \exp \frac{-(X_A - X_B)}{4} \quad (3.22.)$$

Burada X_A ve X_B A ve B elementlerinin elektronegatifliğidir.

Bağ iyonikliğinin hesaplanmasında bir başka yöntemde Phillips-Van Vechten-Levine ortaklaşa yaptığı bir çalışmada gösterilmiştir. PVL (Phillips-Van Vechten-Levine) teorisi sadece AB tipi malzemelerde geçerli olmasına rağmen $A_n B_m$ tipi kristallerde uygulaması da vardır. Bunun için $A_n B_m$ tipi kristalimizi tek tip bağ içeren pseudo-binary kristallere parçalamak gerekir. Bunu yapabilmek için aşağıdaki yöntem kullanılır. Çok bağa sahip $A_a B_b$ tipi bir kristali ele alalım ve parçalayalım. Her bir A-B bağı için

$$\left[\frac{N(B-A)a}{N_{CA}} \right]_A \left[\frac{N(A-B)b}{N_{CB}} \right]_B \quad (3.23.)$$

Burada $N(B-A)$ A iyon gurubu içerisindeki B iyon sayısı, N_{CA} A iyonunun koordinasyon sayısı a ve b temel formüldeki A ve B elementlerinin sayısıdır.

PVL nin yaptığı çalışmaya göre pseduobinary kristal içerisinde her μ bağının ortalama gap enerji E_g^μ de homopolar gap enerji E_h^μ ve heteropolar gap enerji C^μ yi içerir.

Ortalama gap enerji aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\left(E_g^\mu\right)^2 = \left(E_h^\mu\right)^2 + \left(C^\mu\right)^2 \quad (3.24.)$$

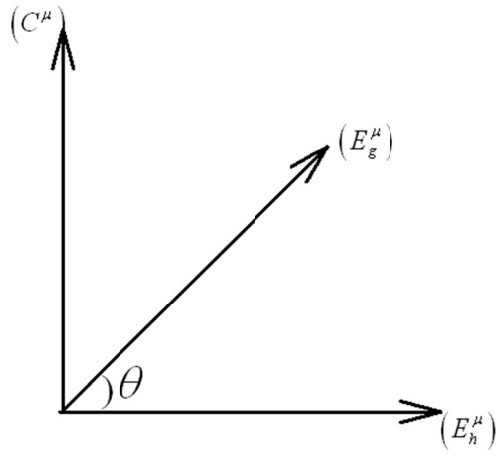
Kimyasal bağın iyonikliği ve kovalentliği ise şu şekilde hesaplanabilir.

$$f_i = \frac{\left(C^\mu\right)^2}{\left(E_g^\mu\right)^2} \quad (3.25.)$$

$$f_c = \frac{\left(E_h^\mu\right)^2}{\left(E_g^\mu\right)^2} \quad (3.26.)$$

$$f_i + f_c = 1 \quad (3.27.)$$

Burada f_i ve f_c sırasıyla kimyasal bağın iyonikliği ve kimyasal bağın kovalentliği olarak verilmiştir. Ortalama homopolar band gap hesabı eğer bağ uzunluğu biliniyorsa hesabı kolaydır. Bağın iyoniklik ve kovalentlik katsayılarının toplamı bire eşittir olacağı aşikardır.



Şekil 3.4. μ bağının ortalama band gap enerjisi

Homopolar band gapı hesaplamak için aşağıdaki yarıdeneysel formülden yararlanabiliriz. Buna göre d^μ μ bağının uzunluğu olmak üzere;

$$(E_h^\mu) = \frac{39.74}{(d^\mu)^{2.48}} \quad (3.28.)$$

Şeklinde hesaplanır. Ortalama homopolar band gap hesaplandıktan sonra ortalama heteropolar band gap hesaplanmalıdır. Heteropolar band gap hesabı biraz daha matematiksel işlem gerektirmekte olup aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

AB_n tipi bir kristal için;

$$C^\mu = \frac{14.4b^\mu \left| (Z_A^\mu)^* + \Delta Z_A^\mu - n(Z_B^\mu)^* \right| e^{-k_s^\mu t_0^\mu}}{I_0^\mu} \quad (3.29.)$$

$$(n_c^\mu)^* = \frac{(Z_A^\mu)^*}{N_{CA}} + \frac{(Z_B^\mu)^*}{N_{CB}} \quad (3.30.)$$

$$v_b^\mu = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v (d^v)^3 N_b^v} \quad (3.31.)$$

$$N_e^\mu = \frac{(n_e^\mu)^*}{v_b^\mu} \quad (3.32.)$$

$$k_s^\mu = \left(\frac{4\sqrt[3]{3\pi^2 N_e^\mu}}{a_B \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.33.)$$

$$N_C^\mu = \frac{N_{CA}}{1+n} + \frac{nN_{CB}}{1+n} \quad (3.34.)$$

$$b^\mu = \beta (N_C^\mu)^2 \quad (3.35.)$$

$$r_0^\mu = \frac{d^\mu}{2} \quad (3.36.)$$

Burada k_s^μ Thomas-Fermi dalga sayısı, $(n_e^\mu)^*$ her bir μ bağı için efektif valans elekktronlarının sayısı, N_{CA} ve N_{CB} A ve B atomlarının en yakın koordinasyon sayısı, d^μ μ bağıının uzunluğu olmak üzere v_b^μ μ bağıının hacmi, N_e^μ birim hacimdeki valans elektron sayısı, N_C^μ μ bağıının ortalama koordinasyon sayısı, n B atomunun A atomuna oranı, β orantı sabiti olup yaklaşık olarak $0,089 \pm 10\%$ dur ve a_B Bohr yarı çapıdır.

Yukarıdaki parametreler kullanılarak heteropolar gap enerjiye ulaşılır. Bu sayede bağıın hem iyonikliği hemde kovalentliği hesaplanmış olur.

3.3.3 Polar Kovalent Kristallerin Sertliği

$H(\text{GPa})=AN_aE_g$ denklemi sadece saf kovalent bağı kristallerde geçerlidir. Polar kovalent kristaller kovalent bağların yanında yarı iyonik bağlarda içerirler. Uzun elektrostatik kuvvet sonucunda iyonik bağlar oluşur. Homopolar band gap kovalent bağı dayanımını ve dislokasyon kaymasında aktivasyon enerjisini belirler. İyonik bağlar yapı içerisinde birim alandaki kovalent bağı sayısında düşmeye neden olur. Bu durumda sertlik hesabında $e^{-1.191f_i}$ şeklinde düzeltme faktörü kullanmak gerekir. Düzeltme faktörünü sertlik hesabımıza eklediğimizde aşağıdaki gibi olur.

$$H(\text{GPa})=14(N_a e^{-1.191f_i})E_h \quad (3.37.)$$

$$N_a = \left(\sum_i \frac{n_i Z_i}{2V} \right)^{2/3} \quad (3.38.)$$

Burada N_a birim alandaki kovalent bağı sayısı n_i hücre içerisindeki i atomunun sayısı, Z_i i atomunun valans elektron sayısıdır.

Sertlik denklemini bağı uzunluğu ve birim hacimdeki valans elektron sayısına bağı şekilde de ifade edebiliriz. N_c birim hacimdeki valans elektron sayısı ve d bağı uzunluğu olmak üzere denkem aşağıdaki gibi olur.

$$H_v(\text{GPa})=556 \frac{N_a e^{-1.191f_i}}{d^{2.5}} = 350 \frac{N_c^{2/3} e^{-1.191f_i}}{d^{2.5}} \quad (3.39.)$$

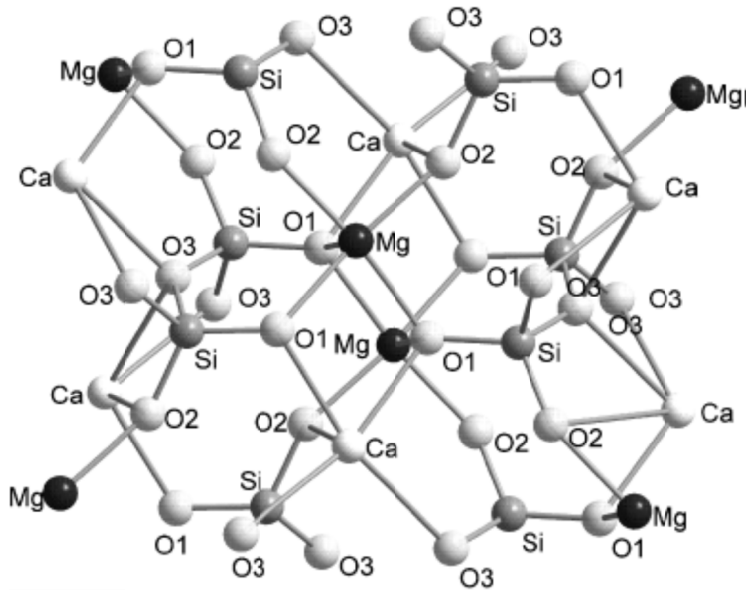
3.3.4 Çok Bileşenli Bileşiklerin Sertliği

Çok bileşenli bileşiklerde yapı içerisinde birden fazla ve farklı tipde bağı olur. Buda kristalin sertliğinde etkili olur. Bu tip bir yapı içerisinde her bir bağı sertliği tek tek hesaplanıp daha sonra geometrik ortalama ile yapının sertliğine ulaşılır.

$$H_v = \left[\prod_{\mu} (H_v^{\mu})^{n^{\mu}} \right]^{\frac{1}{\sum n^{\mu}}} \quad (3.40.)$$

Burada n^{μ} μ bağının sayısı H_v^{μ} μ bağının sertliğidir.

Uygulamamıza örnek olarak silikat minerallerden olan monoklinik kristal yapıya sahip olan $MgCaSi_2O_6$ yani diopside kristaliniele alalım.



Şekil 3.5. Diopside kristalinin görünümü

Yapı içerisinde farklı koordinasyon sayısı veya farklı kationlarla bağ oluşturması nedeniyle altı farklı oksijen bulunur. Yapı içerisinde ki bağ tiplerini ve sayısını tablo 3.2. de görüle bilir.

Çizelge 3.2. Diopside kristali içerisindeki bağlar ve özellikleri

MERKEZ ATOM	BAG TIPI	N(B-A)	BAG UZUNLUĞU	KOORDİNASYON SAYISI(N _{CA})
Ca	Ca(O1)	2	2.363	8
Ca	Ca(O2)	2	2.347	8
Ca	Ca(O3)	2	2.561	8
Ca	Ca(O3')	2	2.721	8
Mg	MgO(1)	2	2.119	6
Mg	MgO(1')	2	2.061	6
Mg	MgO(2')	2	2.051	6
Si	Si(O1)	1	1.602	4
Si	Si(O2)	1	1.589	4
Si	Si(O3)	1	1.669	4
Si	Si(O3')	1	1.687	4
O(1)	O(1)Ca	1	2.363	3
O(1)	O(1)Mg	1	2.119	3
O(1)	O(1)Si	1	1.602	3
O(1')	O(1')Mg	1	2.061	1
O(2)	O(2)Ca	2	2.347	4
O(2)	O(2)Si	2	1.589	4
O(2')	O(2')Mg	1	2.051	1
O(3)	O(3)Ca	2	2.561	4
O(3)	O(3)Si	2	1.669	4
O(3')	O(3')Ca	2	2.721	4
O(3')	O(3')Si	2	1.687	4

Sertlik hesabını yapabilmemiz için yapımızı tek tip bağ içeren pseduobinary kristallere parçalamak gerekir. Denlem (3.23.) yardımıyla parçalayabiliriz.

$$\begin{aligned}
\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 &= \text{CaMgSi}_2\text{O}(1)\text{O}(1')\text{O}(2)(\text{O}2')\text{O}(3)\text{O}(3') \\
&= \frac{2.1}{8}\text{Ca}\frac{1.1}{8}\text{O}(1)+\frac{2.1}{8}\text{Ca}\frac{2.1}{4}\text{O}(2) \\
&\quad +\frac{2.1}{8}\text{Ca}\frac{2.1}{4}\text{O}(3)+\frac{2.1}{8}\text{Ca}\frac{2.1}{4}(\text{O}3') \\
&\quad +\frac{2.1}{6}\text{Mg}\frac{1.1}{3}\text{O}(1)+\frac{2.1}{6}\text{Mg}\frac{1.1}{1}\text{O}(1') \\
&\quad +\frac{2.1}{6}\text{Mg}\frac{1.1}{1}(\text{O}2')+\frac{1.2}{4}\text{Si}\frac{1.1}{3}\text{O}(1) \\
&\quad +\frac{1.2}{4}\text{Si}\frac{2.1}{4}\text{O}(2)+\frac{1.2}{4}\text{Si}\frac{2.1}{4}\text{O}(3) \\
&\quad +\frac{1.2}{4}\text{Si}\frac{2.1}{4}\text{O}(3') \\
&= \frac{1}{4}\text{CaO}(1)_{4/3}+\frac{1}{4}\text{Ca}(\text{O}2)_2+\frac{1}{4}\text{CaO}(3)_2 \\
&\quad +\frac{1}{4}\text{CaO}(3')_2+\frac{1}{3}\text{MgO}(1)+\frac{1}{3}\text{MgO}(1')_3 \\
&\quad +\frac{1}{3}\text{MgO}(2')_3+\frac{1}{2}\text{SiO}(1)_{2/3}+\frac{1}{2}\text{SiO}(2) \\
&\quad +\frac{1}{2}\text{SiO}(3)+\frac{1}{2}\text{SiO}(3')
\end{aligned}$$

Bu şekilde yapımızı parçalamış olduk artık her bir pseudobinary kristal için sertlik hesabı yapmamız gerekir Hesabımızı sadece CaO(1) bağı için yapıp geri kalanını tablo halinde vereceğiz.

Ca ve O d electronları içermediği için efektif valans elektronları sırasıyla $(Z_{\text{Ca}}^{\text{CaO}(1)})^*=2$ ve $(Z_{\text{O}(1)}^{\text{CaO}(1)})^*=6$ olur. Ca atomu 8 oksijen atomu ile bağ yaptığı için koordinasyon sayısı 8 ve O atomu Ca, Mg ve Si ile bağ yaptığı için koordinasyon sayısı 3 olur. Denklem 3.30 den CaO(1) bağının efektif valans elektron sayısı $(n_c^{\text{u}})^*=2,25$, denklem (3.31.) den CaO(1) bağının hacmi $v_b^{\text{u}}=26,93 \text{ \AA}^3$ olur. Bu durumda CaO(1) bağının birim hacimdeki valans elektron sayısı N_c^{u} :

$$N_e^{\mu} = \frac{2.25}{2.363 \text{ \AA}^3} = 0,0836 \text{ \AA}^{-3}$$

CaO(1) bağını uzunluğu $d=2,363 \text{ \AA}$ olduğundan homopolar band gap denklem (3.28.) den $E_h=4,71 \text{ eV}$ olarak hesaplanır. Bundan sonraki adımda bağın iyonikliğini hesaplamak için denklem (3.29.) yardımıyla heteropolar band gap enerji hesaplanır. Yapılan hesaplamada heteropolar band gap $C=20.4 \text{ eV}$ olur. CaO(1) bağının iyonikliğı f_i :

$$f_i = \frac{(20.4 \text{ eV})^2}{(20.4 \text{ eV})^2 + (4.71 \text{ eV})^2} = 0,949$$

Bağın iyonikliğini hesapladıktan sonra bağın sertliğini hesaplayabiliriz. Sertlik hesabında denklem 3.39 yı kullanırsak CaO(1) bağının sertliğı:

$$H_V^{\text{CaO(1)}} = 350 \frac{0.0836^{2/3} \exp(-1.191 \times 0.949)}{2.363^{2.5}} = 2.52 (\text{GPa})$$

Yukarıda yapılan işlemler her bir bağ için tekrarlanıp bulunan sertliklerin geometrik ortalaması alınarak toplam sertliğe ulaşılır.

Çizelge 3.3. Diopside kristali içerisindeki herbir bağın sertlik hesabında kullanılan parametreler ve hesaplanan sertlik değerleri

BAĞ TİPİ	N_e^{μ}	E_h^{μ}	f_i^{μ}	H_v^{μ}
Ca(O1)	0.0836	4.71	0.949	2.52
Ca(O2)	0.0663	4.79	0.977	2.16
Ca(O3)	0.0510	3.86	0.978	1.46
Ca(O3')	0.0426	3.32	0.979	1.11
MgO(1)	0.120	6.17	0.813	5.04
MgO(1')	0.354	6.61	0.672	13.1
MgO(2')	0.360	6.69	0.671	13.4
Si(O1)	0.358	12.3	0	54.9
Si(O2)	0.305	12.6	0.323	34.3
Si(O3)	0.263	11.2	0.326	27.1
Si(O3')	0.255	10.9	0.339	35.7

$$H_v = \left(2.52^2 2.16^2 1.46^2 1.11^2 5.04^2 13.1^2 13.4^2 54.9^2 34.3^2 27.1^2 25.7^2 \right)^{1/22}$$

$$= 8.15 \text{ GPa}$$

Diopside kristalinin sertliği 8.15 GPa olarak hesaplanır. Çalışmamızın konusu olan BN, BC₅ ve BC₂N malzemelerinin sertlik de aynı şekilde hesaplanacaktır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1 Hesaplama Adımları

Malzemelerin yüksek sertliklere sahip olması özellikle askeri sanayide olmak üzere birçok uygulama alanında önem göstermektedir. Bu önemi göz önüne alarak malzemelerin sertliklerinin teorik olarak hesaplamak zaman ve maliyet açısından kazanç sağlamaktadır.

Süper sert oldukları bilinen malzemeleri ele alarak sertliği etkileyen faktörleri belirlemek çalışmamızın amacını oluşturmaktadır. Sertlik hesabını yapmadan önce kullanacağımız malzemelerin bilgisayar ortamında simülasyonlarını sağlayıp geometrik optimizasyonları hesaplandı. Bu optimizasyonları yoğunluk fonksiyonel teorisini baz alan WIEN-2K programından yararlanıldı. Bu program yardımıyla yapıların temel parametrelerini ve bunların yanında elektronik özellikleri hesaplandı.

Malzemelerimizin simülasyonlarını yaptıktan sonra yapıların mekanik kararlılıkları hesaplandı. Mekanik kararlılık şartlarını görebilmek için malzemelerin elastik sabitleri hesaplandı. Mekanik kararlılık şartlarına uyum gösterdiği görülen bu malzemelerin yarı-deneysel olarak bulkmodülleri ve shear modülleri hesaplandı. Bu modüllerin hesaplanmasında ki amaç; sertlik ile modüllerin nasıl bir ilişki içinde olduklarını daha rahat göz önüne sermektir. Bu hesaplamaları yaparken işlem yoğunluğundan uzaklaşmak için Microsoft Office Excel program ile oluşturduğumuz tablo yardımıyla modüllerin hesabı yapıldı.

Bulk ve Shearmodüllerinin hesabının ardından sertlik hesaplarını yaptık. Bunu yapabilmek için yine Microsoft Office Excell programı ile kendimizin oluşturduğu tablo yardımıyla sertlik hesapları yapıldı.

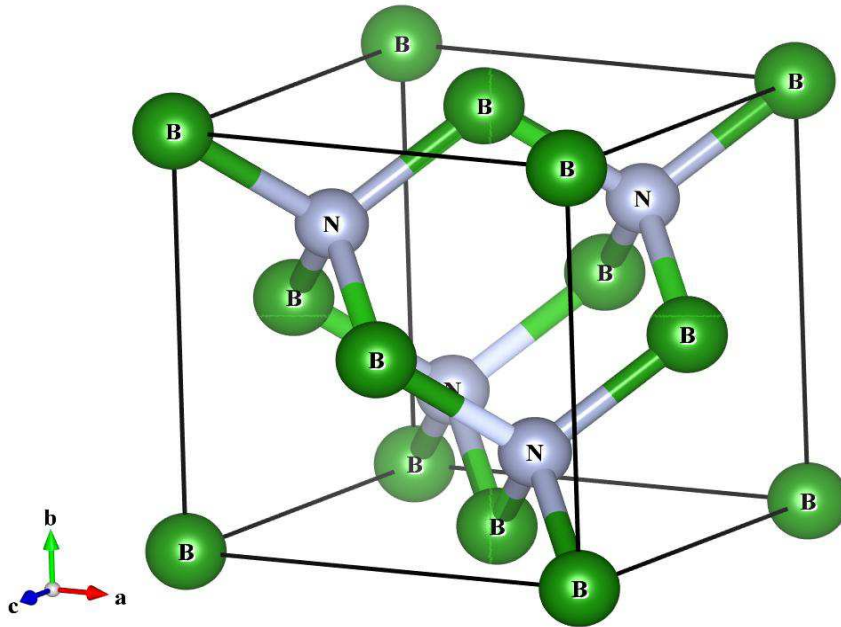
Hesaplanan bu parametrelerin yanında malzemelerin elektronik bandı yapısı ve durum yoğunluklarını da hesabımıza katarak çalışmamızın asıl konusu olan sertliği etkileyen faktörlerin belirlenmesinde ayırıcı bir özellik olup olmadıklarını inceledik.

4.2 c-BN Yapısının Simülasyonu, Temel Özellikleri Ve Sertlik Hesabı

c-BN'in bilgisayar ortamında simülasyonunu oluşturabilmek için daha önce yapılmış çalışmaları göz önüne alarak örgü parametrelerini ve uzay gurubunu belirledik. Buna göre c-BN'in kübik bir yapıya, 216 F-43m uzay gurubuna ve $a=b=c=3.615\text{Å}$ olan örgü sabitlerine sahip olduklarını bulduktan sonra bilgisayar ortamında simülasyonlarını sağladık. Yapımızın atomik pozisyonları ise aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.1. c-BN bileşiğinin atomik koordinasyonları

Atom	Atom sayısı	X	Y	Z
B	1	0.000	0.000	0.000
N	1	0.250	0.250	0.250



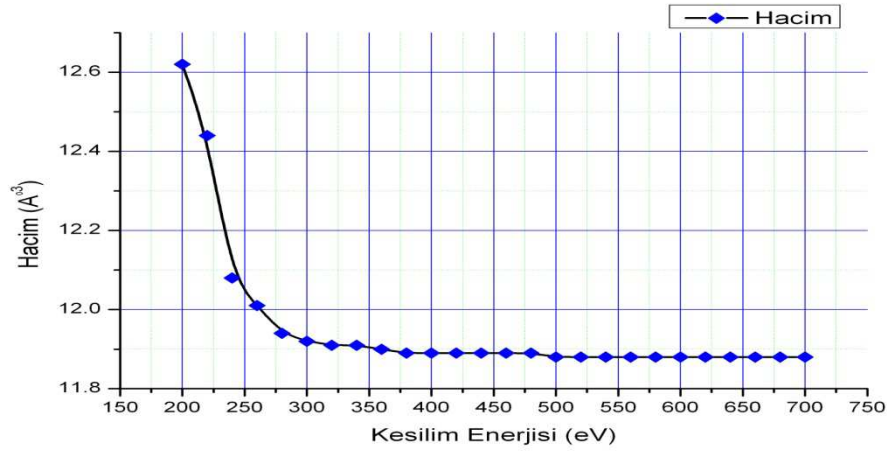
Şekil 4.1.c-BN bileşiğinin klasik hücre görünümü

c-BN'insimülasyon işlemi yapıldıktan sonra sistemin geometrik optimizasyonu sağlamak için yapımıza farklı kesilim enerjileri ile en uygun kesilim enerjisini sağlayabilmek için yapımızı farklı kesilim enerjileri ile optimizasyonunu sağladık. Bu yaptığımız optimizasyon işlemleri ile toplam enerji – kesilim enerjisi ve hacim – kesilim enerjisi grafikleri elde edilip en uygun kesilim enerjisi değerini belirledik.

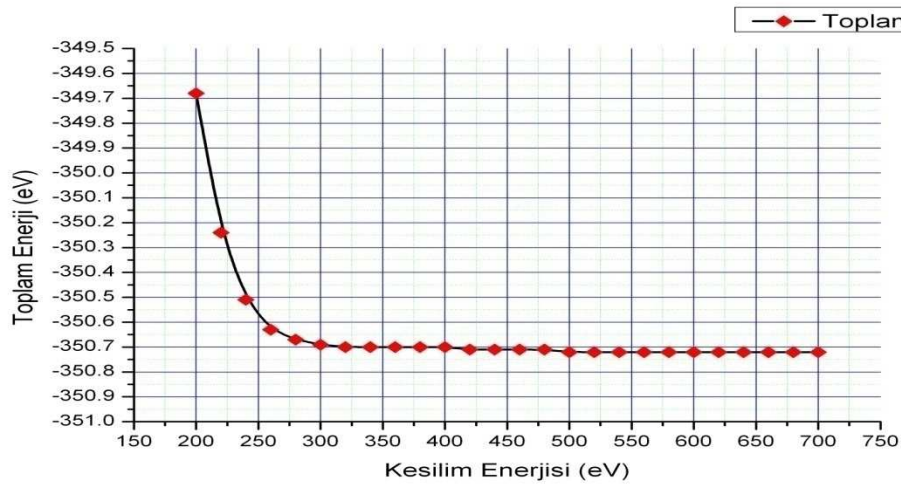
Bulduğumuz veriler ve oluşturduğumuz grafikler aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.2. c-BN'in farklı kesilim enerjisine karşılık gelen hacim ve toplam enerji değerleri

Kesilim Enerjisi (eV)	(Hacim Å³)	Toplam Enerji (eV)
200	12.619	-349.684
220	12.435	-350.244
240	12.076	-350.511
260	12.014	-350.632
280	11.943	-350.673
300	11.920	-350.689
320	11.910	-350.696
340	11.906	-350.699
360	11.903	-350.702
380	11.889	-350.699
400	11.889	-350.702
420	11.889	-350.706
440	11.889	-350.709
460	11.889	-350.712
480	11.886	-350.714
500	11.880	-350.716
520	11.884	-350.717
540	11.883	-350.717
560	11.883	-350.717
580	11.882	-350.717
600	11.882	-350.718
620	11.882	-350.718
640	11.882	-350.719
660	11.881	-350.720
680	11.881	-350.721
700	11.880	-350.722



(a)



(b)

Şekil 4.2.c-BN bileşiğinin (a) kesilim enerjisi – hacim (b) kesilim enerjisi – toplam enerji grafiği.

Yukarıdaki her iki grafik beraber incelendiğinde grafiklerin her ikisinde 500eV değerinden sonra sabitlenmekte buda bize geometrik optimizasyonun 500eV dan sonra gerçekleştiğini gösterir. Biz kesilim enerjimizi 520eV olarak seçtik.

Kesilim enerjisi değerini belirledikten sonra yapımızı bu kesilim enerjisi değerinde yeniden optimizasyonunu sağlayıp yapımızı temel parametrelerini elde ettikten sonra yapımızın elastik sabitlerini hesapladık. Bulduğumuz değerler aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.3. c-BN'in yapısal parametreleri

Yapısal Parametreler	Yaptığımız Çalışma	Kaynak 1	Kaynak 2	DeneySEL
a(Å)	3.622	3.615	3.58	3.62
b(Å)	3.622	3.615	3.58	3.62
c(Å)	3.622	3.615	3.58	3.62
Hacim	47.538	47.242	45.88	47.43
Yoğunluk(gr/cm ³)	3.47	3.48	-	-

Çizelge 4.4. c-BN'in elastik sabitleri

C _{ij}	Yaptığımız Çalışma	Kaynak 3	Kaynak 4	DeneySEL
C ₁₁	778.828	796	824	820
C ₄₄	447.08	469	469	480
C ₁₂	165.377	186	426	190
S ₁₁	0.00139	-	-	-
S ₄₄	0.00224	-	-	-
S ₁₂	-0.00024	-	-	-

Elastik sabitlerine ulaşmamızın nedeni malzememizin mekanik kararlılığını elde etmek ve aynı zamanda bulk modülü ve shear modüllerinin hesabını yapmaktır.

Kübik yapıdaki bir malzemenin mekanik kararlılık şartı aşağıdaki gibidir:

$$C_{11} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

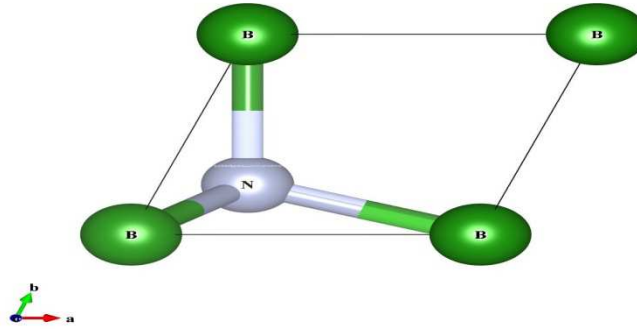
Yapımızın yukarıdaki şartları sağladığı aşikardır. Bu durumda BN için mekanik kararlı diyebiliriz.

Bulkmodülü ve shear modülünün hesabını yarı deneysel yöntem ile materyal ve metod bölümünde verdiğimiz 3.26 ve 3.27 denklemler yardımıyla hesapladığımızda aşağıda verilen tablodaki sonuçları elde ederiz.

Çizelge 4.5. c-BN'ın bulk ve shear modülleri

	Bulk Modülü (GPa)	Shear Modülü (GPa)
Yaptığımız Çalışma	366	385
Kaynak2	380	-
Kaynak 3	385	-
Deneysel	369-400	-

Yukarıdaki temel hesaplamalardan sonra c-BN'ın sertliğini hesaplayabiliriz. BN'ın sertlik hesabını yaparken yapımızı ilkel hücre üzerinden almamız bize kolaylık sağlamıştır. c-BN'ın ilkel hücresinde bir tane boron ve bir tanede nitrojen atomu bulunur. Bu atomlar aralarında kovalentlik oranı daha yüksek olan bir bağ yapar. Denklem 3.46 'dan da gözlemleneceği gibi bağın iyoniklik katsayısı arttıkça sertliğideexponsiyonel olarak azalmaktadır.



Şekil 4.3. c-BN ınprimitive hücresinin tepeden görünümü

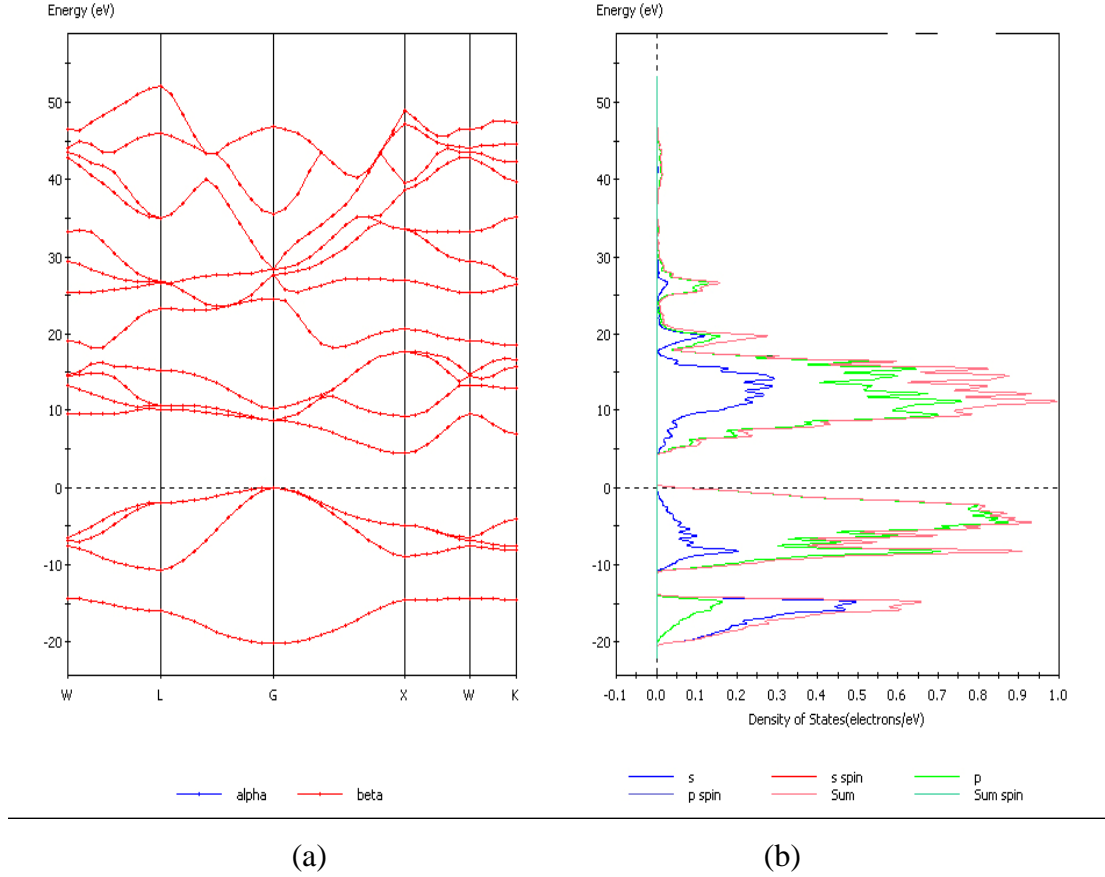
c-BN sertlik hesabını yapabilmek için materyal ve metod bölümümüzdeki denklem 3.46 ve 3.47 denklemlerini kullanarak hesaplayabiliriz. Sertlik hesabında gerekli olan parametreler ve sertlik değeri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.6. c-BN bileşiğinin sertlik hesabında kullanılan parametreler ve sertliği

c-BN	N_a	D	E_h	C	E_g	f_i	H_v
Yaptığımız Çalışma	0.483	1.568	13.025	-7.073	14.821	0.228	66.63
Kaynak 4	0.486	1.568	12.9	-	15	0.256	64.5
Kaynak 5	-	1.542	-	-	-	0.256	64.5
DeneySEL	-	-	-	-	-	-	63.1

Bir malzemenin sertliği 40 Gpadan büyük ise süper sert malzeme olarak adlandırıldığını daha önce açıklamıştık. Yaptığımız çalışmada BN ın sertliğini 66.63 Gpa olarak hesapladık. Bu durumda BN süper sert olduğunu bir malzeme olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz. Sertliği etkileyen ana faktörlerden biri olan iyoniklik katsayısı f_i yaptığımız çalışmada 0.228 değerine ulaştık iyoniklik katsayısı ile kovalentlik katsayısının toplamı bire eşit olacağından kovalentlik katsayısı $f_c = 0.772$ olarak hesaplanır. Bu durumda BN in yaptığı bağın kovalentlik oranı daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. BN sertlik hesabını diğer yapılan çalışmalar ve deneysel verilerle karşılaştığımızda ulaştığımız değer oldukça başarılıdır.

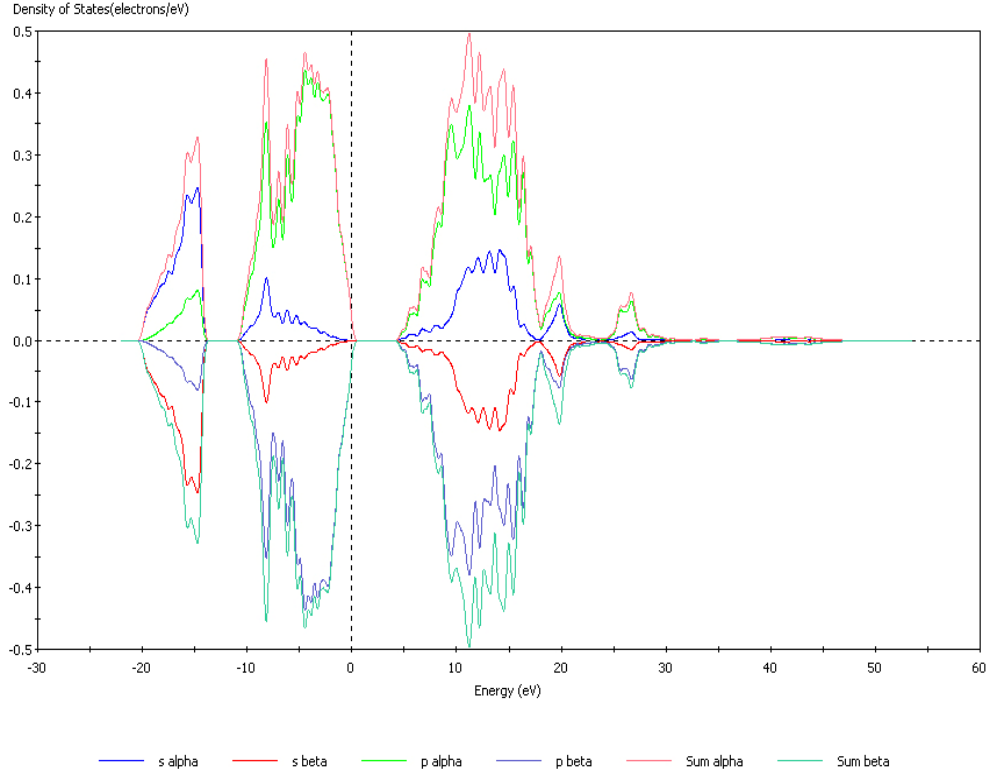
Sertlik hesabını yaptıktan sonra BN'ın band yapısını ve durum yoğunluklarını inceledik. BN bileşiğinin band yapısı ve durum yoğunluğu grafikleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.4.c-BN'nin (a) band yapısı (b) Durum yoğunluğugrafiği

c-BN'nin band yapısını incelediğimizde valans bandı ile iletkenlik bandı arasında yasak bölge nedeniyle BN ın yalıtkan olduğunu söyleyebiliriz. Band yapısı grafiğinden yapının bandgap enerji değeri yaklaşık olarak 4.43 olarak hesaplanabilir. Durum yoğunluğu grafiğini incelediğimizde grafikteki pikler bize elektronların bulunma olasılığının en yüksek olduğu durumları göstermektedir. Grafikte oluşan piklerin integral hesabı ile altında kalan alan hesaplandığında bulunan değer o bölgede ki elektron sayısını ifade eder. Her iki grafikte görülen 0 noktası fermi enerji seviyesidir. Fermi enerji seviyesinin alt tarafında bağlı elektronlar yer alırken üst tarafında ise serbest elektronlar yer alır.

BN'nin manyetik özelliğini incelemek için P-DOS grafiği olarak bilinen aşağıda ki grafiği elde ettik.



Şekil 4.5.c-BN bileşiminin spin polarizebilite durum yoğunluğugrafiği

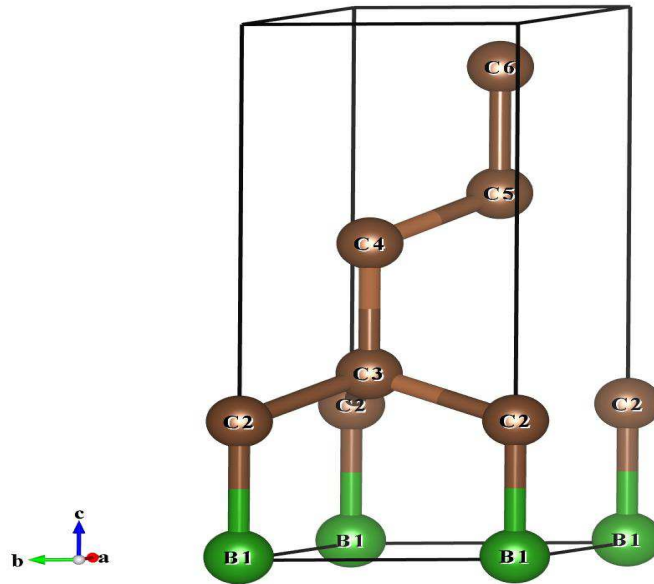
Yukarıda oluşturduğumuz grafikte BN'ın spin yukarı ve spin aşağı durumlarına göre elektronların durum yoğunlukları grafiklerini elde ettik. Bu grafikte spin yukarı alfa, spin aşağı beta durumundaki elektronların durum yoğunluğunu gösteren pikler simetriktir. Bu simetrik olma durumu BN'ın manyetik özelliğinin olmadığını gösterir. Simetrik olamsı dolayısıyla spin yukarı elektronlar spin aşağı elektronları dengeler ve manyetik özelliği ortadan kaldırır. Yaptığımız çalışmada BN bileşiminin toplam spin yoğunluğunu $-0,236 \times 10^{-13}$ ve toplam spin yoğunluğunun mutlak değeri $0,1823 \times 10^{-5}$ bularak BN manyetik özelliğinin yok denecek kadar az olduğunu hesapladık.

4.3 BC₅ Yapısının Simülasyonu , Temel Özellikleri Ve Sertlik Hesabı

BC₅ bileşiğini bilgisayar ortamında simülasyonunu sağlamak için daha önceki çalışmaları baz aldık. Araştırdığımız bu çalışmalarda BC₅ bileşiğinin hekzagonal bir yapıda ve 156 P3M1 uzay gurubuna sahip olduğunu bulduk. Yapımızın örgü sabitleri ise $a = b = 2.55\text{Å}$ ve $c=6.375\text{Å}$ olarak belirledik. BC₅ bileşiğinin atomik koordinasyonları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.7. BC₅ bileşiğinin atomik koordinasyonları

Atom	Atom Sayısı	x	y	z
B	1	0.000	0.000	0.000
C ₂	1	0.000	0.000	0.260
C ₃	1	0.333	0.666	0.338
C ₄	1	0.333	0.666	0.582
C ₅	1	0.667	0.333	0.664
C ₆	1	0.667	0.333	0.900

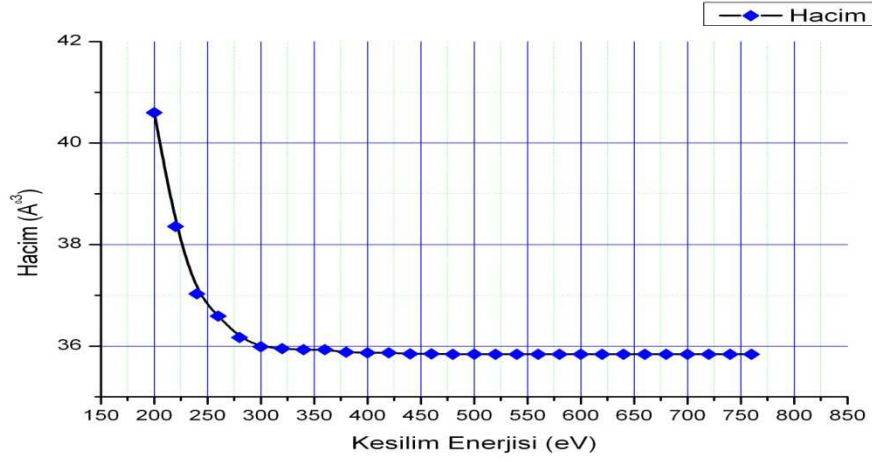


Şekil 4.6. BC₅ bileşiğinin klasik hücre görünümü

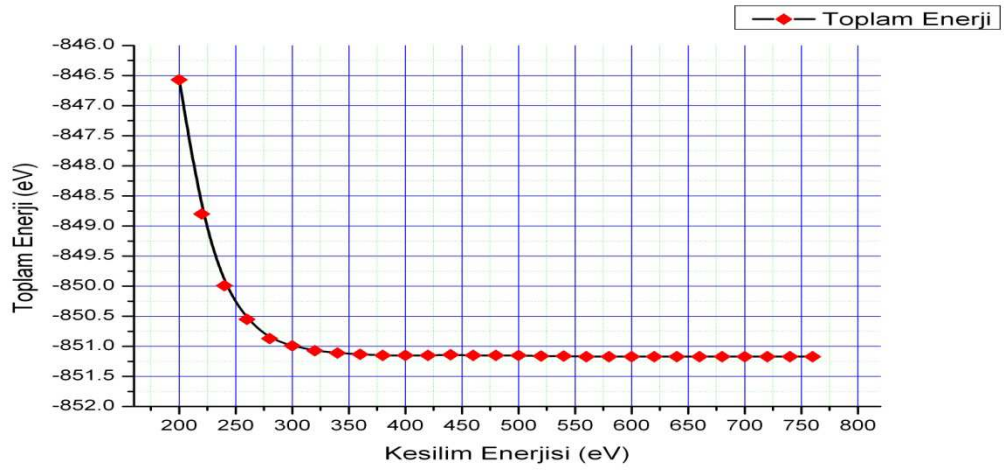
BC₅ bileşiğinin simülasyon işlemini yaptıktan sonra geometrik optimizasyon işlemi ile e uygun kesilim enerjisini bulabilmek için farklı kesilim enerjileri ile yapımızı optimize edip kesilim enerjisi hacim ve kesilim enerjisi toplam enerji grafiklerini elde ettik. Elde ettiğimiz grafiklerin analizinden uygun kesilim enerjisini bulduk. Bulduğumuz veriler ve grafikler aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.8. BC₅'in farklı kesilim enerjilerine karşılık gelen hacim ve toplam enerji değerleri

KesilimEnerjisi (eV)	Hacim (Å ₃)	ToplamEnerji
200	40.60	-846.57
220	38.36	-848.80
240	37.03	-849.99
260	36.59	-850.55
280	36.17	-850.87
300	35.99	-850.99
320	35.95	-851.07
340	35.93	-851.11
360	35.93	-851.13
380	35.88	-851.15
400	35.87	-851.15
420	35.87	-851.15
440	35.85	-851.14
460	35.85	-851.15
480	35.84	-851.15
500	35.84	-851.15
520	35.84	-851.16
540	35.84	-851.16
560	35.84	-851.17
580	35.84	-851.17
600	35.84	-851.17
620	35.84	-851.17



(a)



(b)

Şekil 4.7. BC₅bileşiğinin; (a) Kesilimenerjisi – Hacim (b) Kesilimenerjisi – Toplamenerji grafiği

Yukarıda ki her iki grafikten de gözlemlenebileceği gibi BC₅ bileşiği için en uygun kesilim enerjisi 450 eV'dan sonra seçilmelidir çünkü her iki grafikte de 450 eV'dan sonra değerler sabitlenmektedir. Biz yaptığımız çalışmada kesilim enerjimizi 500 eV olarak seçtik.

Kesilim enerjisi değerini belirledikten sonra seçtiğimiz 500 eV değerinde yapımızın geometrik optimizasyonunu sağlayıp BC₅ bileşiğinin yapısal

parametrelerini hesapladık. BC₅ bileşiğinin optimizasyonundan sonra yapımızın elastik sabitlerini hesapladık. Bulduğumuz değerler aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Çizelge 4.9. BC₅'in yapısalparametreleri

YapısalParametreler	YaptığımızÇalışma	Kaynak 6	Kaynak 7	Denysel
a(Å)	2.547	2.551	2.522	2.57
b(Å)	2.547	2.551	2.522	2.57
c(Å)	6.379	6.395	6.3324	6.296
Hacim(Å) ³	35.851	36.04	-	36
Yoğunluk (gr/cm ³)	3.282	-	-	-

Çizelge 4.10. BC₅'in elastiksabitleri

C _{ij}	YaptığımızÇalışma	Kaynak 6	Kaynak 7
C ₁₁	867.463	821.000	865.000
C ₃₃	1026.767	1020.000	1086.000
C ₄₄	376.919	374.000	382.000
C ₆₆	358.718	-	-
C ₁₂	150.028	194.000	177.000
C ₁₃	79.949	87.000	64.000
S ₁₁	0.0012	-	-
S ₃₃	0.00098	-	-
S ₄₄	0.00282	-	-
S ₆₆	0.00297	-	-
S ₁₂	-0.00025	-	-
S ₁₃	-0.000077	-	-

Elastik sabitlerine ulaşarak BC₅ bileşiğinin meknik kararlılığını hesaplayabiliriz. BC₅ bileşiğinin hegzagonal yapıda olması nedeniyle mekanik kararlılık şartları aşağıdaki gibidir.

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} - 2 \cdot C_{13}^2 > 0$$

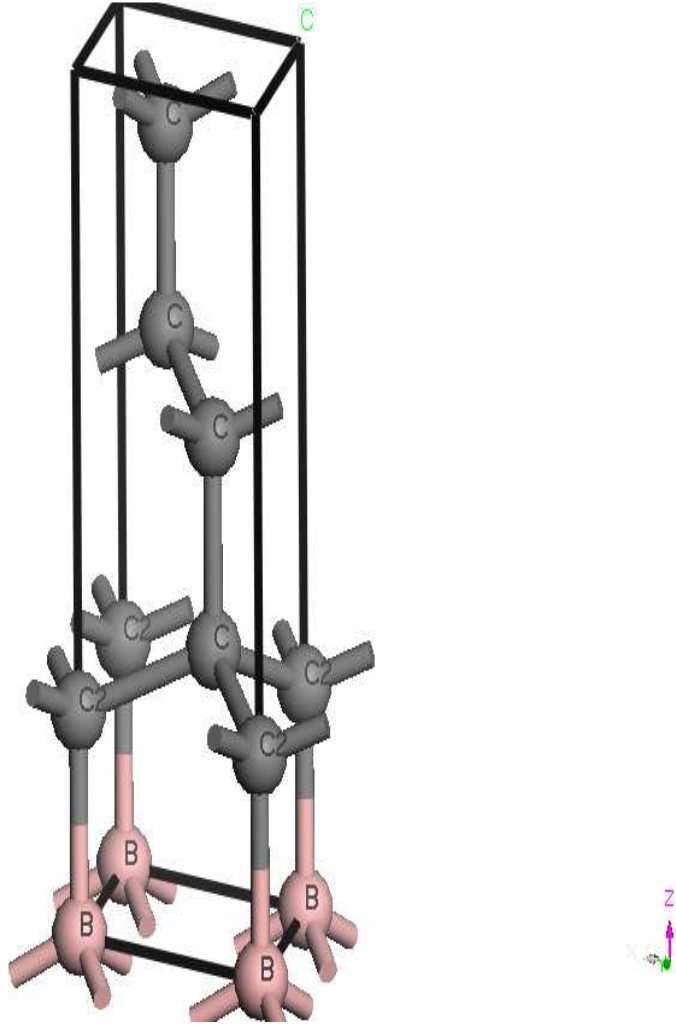
Yapımız yukarıda verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı için yapımızın mekanik kararlı olduğunu söyleyebiliriz.

Yapımızın mekanik kararlılığını hesapladıktan sonra elastik sabitlerin yardımıyla BC₅ bileşiğinin bulk ve shearmodüllerini materyal ve metod bölümünde verdiğimiz denklem 3.26 ve 3.27 denklemleri ile hesaplayabiliriz. Hesapladığımız değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.11. BC₅'in bulk ve shear modülü

	Bulk Modülü (Gpa)	Shear Modülü (Gpa)
Yaptığımız Çalışma	375.69	374.73
Kaynak 6	377	398
Kaynak 7	-	386
DeneySEL	335	-

BC₅ bileşiğinin temel hesaplamalarını yaptıktan sonra artık sertlik hesabını yapabiliriz. BC₅ bileşiğinde bir tane bor atomu ve beş tanede karbon atomu vardır. Yapı içerisinde birbirleriyle bağ yapabilen karbon atomlarının yer alması yapıda kovalent bağ tipinin olacağını gösterir. Bu durumda yapımızın yüksek sertliğe sahip olacağını ilk kanıtıdır. BC₅ bileşiğinin geometrik optimizasyonu sırasında hesapladığımız parametreler yardımıyla BC₅ bileşiğinin sertliğini hesaplayabiliriz. Yapı içerisinde birden fazla bağ olması nedeniyle her bir bağın dayanımı hesaplanmalı ve bu bağların dayanımının geometrik ortalaması alınarak toplam sertlik hesaplanır.



Şekil 4.8. BC₅ bileşiğinin klasik hücre görünümü

BC₅ bileşiğinin içerisindeki beş karbon atomundan dört tanesi aynı bir tanesi farklı karbondur. BC₅ bileşiğinde oluşacak bağların ve bu bağların dirençlerini gösteren tablo aşağıda verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi karbon atomları arasındaki oluşan bağların dayanımları daha güçlü olmaktadır. Yapıdaki sertliği düşüren ise bor atomudur.

Çizelge 4.12. BC₅ bileşiğiiçerisindekiherbirbağınbağdayanımları

Bağ tipi (μ)	N_a	d (Å)	E_h (eV)	C (eV)	E_g (eV)	f_i	H_v^{μ} (GPa)
B-C	0.41	1.62	11.96	-3.46	12.47	0.08	62.46
B-C2	0.21	1.61	12.14	-4.76	13.04	0.13	30.44
C-C2	0.42	1.55	13.32	0.00	13.32	0.00	78.85
C-C	0.58	1.55	13.36	0.00	13.36	0.00	108.21
C-C	0.58	1.56	13.15	0.00	13.15	0.00	106.49
C-C	0.58	1.50	14.54	0.00	14.54	0.00	117.83

Yuarıdaki tablodan ner bir bağın direncinin geometrik ortalaması alınır sa bileşiğin sertliğine ulaşmış oluruz. Bulduğumuz toplam sertlik ve yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılması aşağıda ki tabloda verilmiştir.

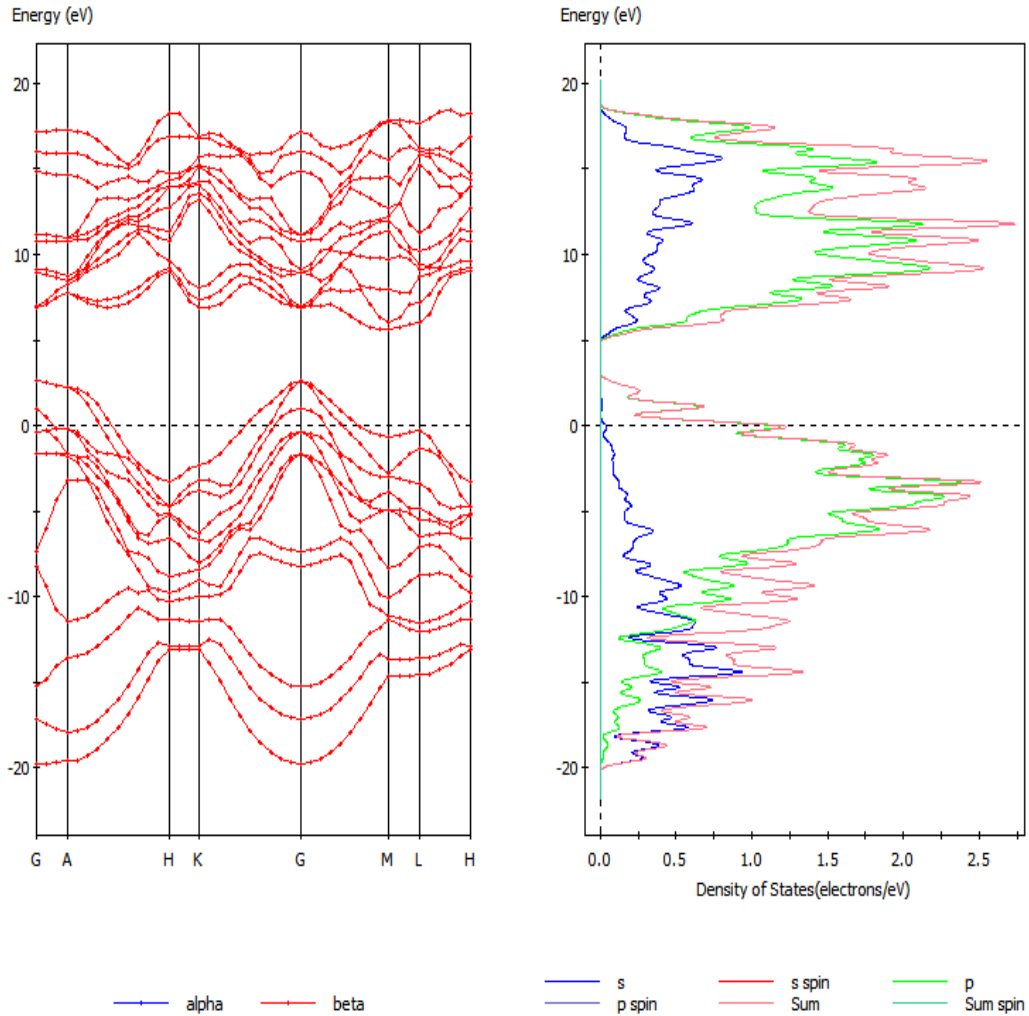
Çizelge 4.13. BC₅ bileşiğinin toplamsertliği

	YaptığımızÇalışma	Kaynak 6	Kaynak7	Deneysel
Toplamsertlik H_v (GPa)	76.69	84	63	71

BC₅ bileşiğinin toplam sertliği yaklaşık olarak 77 Gpa olarak hesapladık. Hesapladığımız bu değer yapılan diğer çalışmalar ve özellikle deneysel çalışmalarla uygunluk içerisinde çıkmıştır. BC₅ bileşiğinin sertlik değerinin 40 Gpadan büyük olması dolayısıyla super sert malzeme olduğu söyleyebiliriz.

BC₅ bileşiğinde karbon atomunun oranının yüksek olması ile kovalent bağ yapma yatkınlığının yüksek olması ve bileşiğin hekzagonal sıkı paket yapısına sahip olması bileşiğin yüksek sertliğe sahip olmasındaki en büyük etkenlerdir.

Bileşiğimizin sertliğinin hesabını yaptıktan sonra BC₅ in band yapısını ve durum yoğunluklarını inceledik. Oluşturduğumuz grafikler aşağıda ki gibidir.



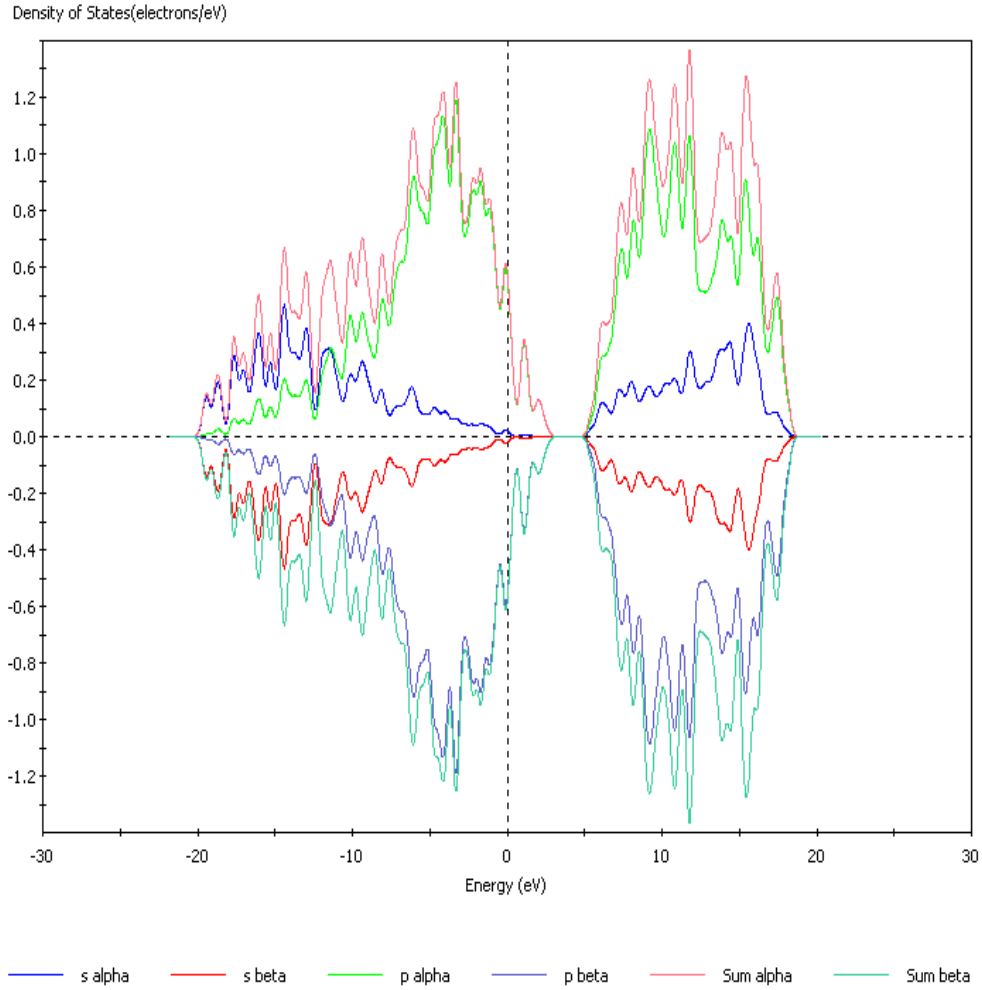
(a)

(b)

Şekil 4.9. BC₅'in (a) band yapısı (b) Durum yoğunluğugrafiği

BC₅ bileşiğinin band yapısını incelediğimizde yasak band aralığının olmadığını gözlemliyoruz buda bize yapımızın iletken özellikte olduğunu gösterir. Yapımızın durum yoğunluğu grafiğine baktığımız da grafikte görülen pikler elektronların en yüksek bulunma olasılığını verirken fermi seviyesinde yani grafikte görülen sıfır noktasında oluşan pik bileşiğimizin metalik yapıda olduğunu gösterir. Buda bize yapının iletken olabileceğinin kanıtıdır.

BC₅ bileşiğinin manyetik özelliğini hesaplayabilmek için PDOS yani spinpolarizebilte durum yoğunluğu grafiğini elde ettik elde ettiğimiz grafik aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.10. BC₅ bileşiğinin spin polarizebilte durum yoğunluğu grafiği

BC₅ bileşiğinin spinpolarizebiltegrfiğini incelediğimizde spin yukarı ve spin aşağı durumlarının yoğunlukları simetrik olarak grafikten izlenmektedir bu durumda BC₅ bileşiğinin manyetik özelliğinin olmadığını söyleyebiliriz. BC₅ bileşiğinin toplam spin yoğunluğunu -0.435×10^{-7} ve toplam spin yoğunluğunun mutlak değeri

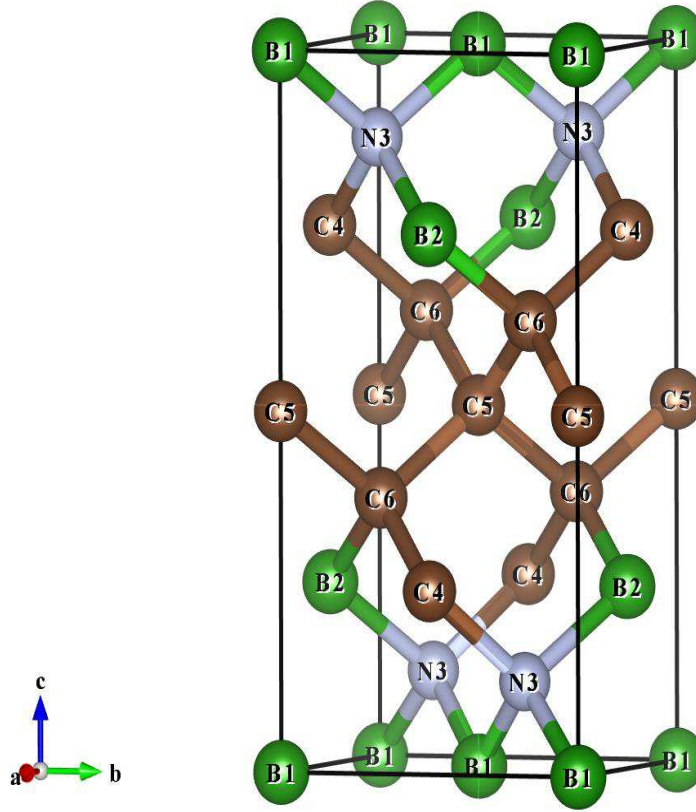
0.702×10^{-6} bularak BN manyetik özelliğinin yok denecek kadar az olduğunu hesapladık.

4.4 BC₂N Yapısının Simülasyonu , Temel Özellikleri Ve Sertlik Hesabı

Yaptığımız literatür taramalarında BC₂N bileşiğinin birden fazla fazının olduğunu bulduk. Bu farklı fazlardan biz tetragonal yapıda olan BC₂N'i çalışmamıza ekledik. Araştırmalarımız sonucunda Tetragonal yapıdaki BC₂N bileşiğinin 113-421 uzay gurubuna ait ve örgü sabitleri $a = b = 3.579 \text{ \AA}$ $c = 7.0116 \text{ \AA}$ olarak bulduk. Bulduğumuz bu veriler dahilinde BC₂N bileşiğini bilgisayar ortamında simülasyonunu sağladık BC₂N bileşiğinin atomik pozisyonları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.14. BC₂N bileşiğinin atomik koordinasyonları

Atom	Atom Sayısı	x	y	z
B1	1	0	0	0
B2	1	0.500	0.500	0.000
B3	1	0.500	0.000	0.252
B4	1	0.000	-0.500	-0.252
C1	1	0.000	0.500	0.254
C2	1	0.500	0.000	-0.254
C3	1	0.000	0.000	0.500
C4	1	0.500	0.500	-0.500
C5	1	0.244	0.744	0.376
C6	1	-0.244	-0.744	0.376
C7	1	0.744	-0.244	-0.376
C8	1	-0.744	0.244	-0.376
N1	1	0.244	0.260	0.125
N2	1	-0.240	-0.260	0.125
N3	1	0.260	-0.240	-0.125
N4	1	-0.260	0.240	-0.125

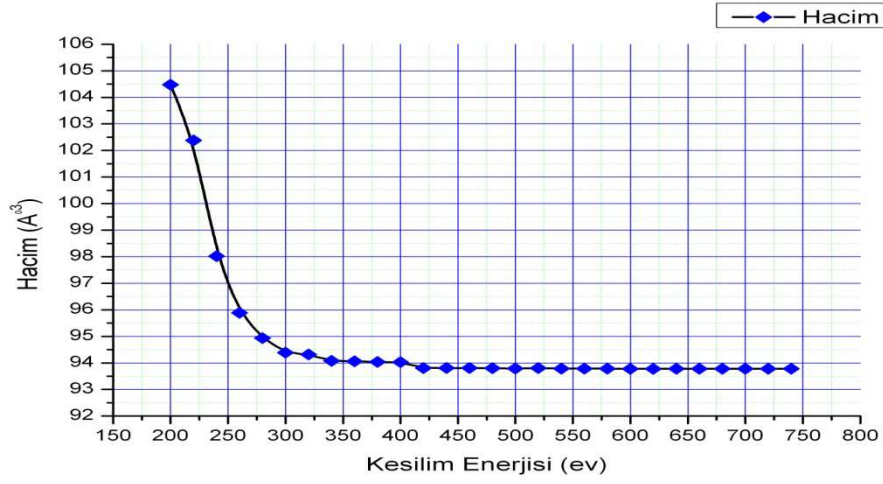


Şekil 4.11.t-BC₂N bileşiğinin klasik hücre görünümü

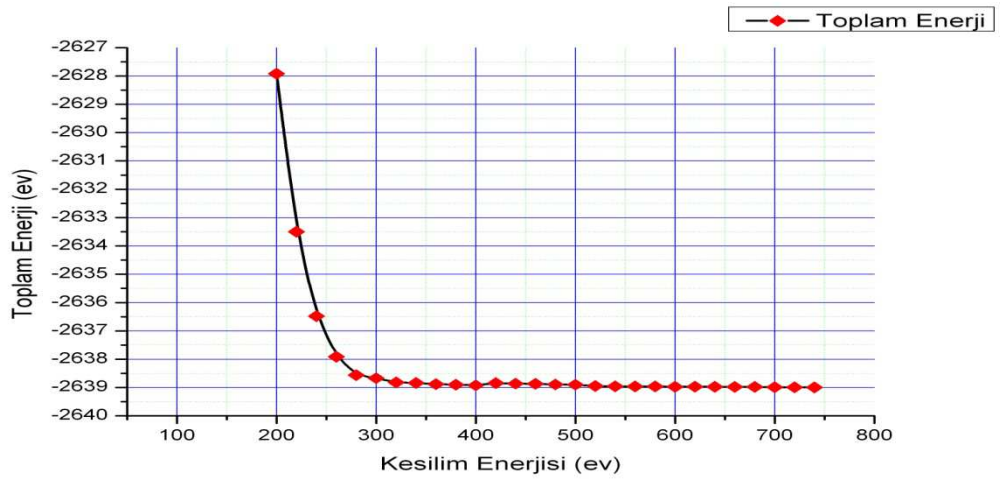
BC₂N bileşiğinin simülasyonunu sağladıktan sonra geometrik optimizasyonunu sağlayabilmek için farklı kesilim enerjilerine karşılık gelen hacim ve toplam enerji grafiklerini elde ettik. Bulduğumuz bu veriler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.15. BC2N'in farklı kesilim enerjilerine karşılık gelen hakim ve toplam enerji değerleri

Kesilim Enerjisi (eV)	Hacim Å ³	Toplam Enerji (eV)
200	104.48	-2627.92
220	102.38	-2633.50
240	98.02	-2636.48
260	95.89	-2637.91
280	94.94	-2638.56
300	94.39	-2638.67
320	94.32	-2638.82
340	94.08	-2638.84
360	94.06	-2638.88
380	94.04	-2638.90
400	94.03	-2638.92
420	93.81	-2638.84
440	93.81	-2638.86
460	93.81	-2638.87
480	93.80	-2638.89
500	93.79	-2638.90
520	93.81	-2638.95
540	93.79	-2638.96
560	93.79	-2638.96
580	93.79	-2638.96
600	93.78	-2638.97
620	93.78	-2638.97
640	93.78	-2638.97
660	93.78	-2638.98
680	93.78	-2638.98
700	93.78	-2638.99



(a)



(b)

Şekil4.12. t-BC₂N bileşiğinin (a) Kesilim enerjisi – Hacim (b) Kesilim enerjisi – Toplam enerji grafiği

Her iki grafik beraber incelendiğinde 520eV değerinden sonra her iki grafikteki değerler sabitlenmektedir. Bu durumda geometrik optimizasyon için seçeceğimiz değer 520eV değerinden sonraki bir değer olabilir. Biz yaptığımız çalışmada kesilim enerjimizi 560eV olarak seçtik.

Kesilim enerjisi değerini bulduktan sonra BC₂N bileşiğini 560eV değerinde yeniden optimizasyonunu sağladık. Bu sayede yapısal parametreleri hesaplamış olduk. Bulduğumuz değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.16. BC₂N'in yapısalparametreleri

YapısalParametreler	YaptığımızÇalışma	Kaynak 8	Kaynak 9
a(Å)	3.579	3.579	3.576
b(Å)	3.579	3.579	3.576
c(Å)	7.116	7.116	7.11
Hacim(Å) ³	91.151	-	90.91
Yoğunluk (gr/cm ³)	3.459	-	3.568

BC₂N bileşiğinin yapısal parametrelerini hesapladıktan sonra bileşiğin elastik sabitlerini hesapladık bulduğumuz veriler aşağıda tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 4.17. BC₂N'in elastiksabitleri

C _{ij}	Yaptığımız Çalışma	Kaynak 10
C ₁₁	883.27265	1002
C ₃₃	872.4828	903
C ₄₄	481.0556	504
C ₆₆	482.895	508
C ₁₂	128.102	138
C ₁₃	142.4546	154
S ₁₁	0.0011803	-
S ₃₃	0.0012014	-
S ₄₄	0.0020788	-
S ₆₆	0.0020708	-
S ₁₂	-0.0001439	-
S ₁₃	-0.0001692	-

BC₂N bileşiğinin kararlılığını inceleyebilmek için elastik sabitlerinden yararlandık. Tetragonal bir yapıdaki bileşiğin mekanik kararlılığı aşağıdaki gibidir.

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$$

$$2.C_{11} + 2.C_{12} + C_{33} + 4C_{13} > 0$$

$$C_{11} > 0; C_{33} > 0; C_{44} > 0; C_{66} > 0$$

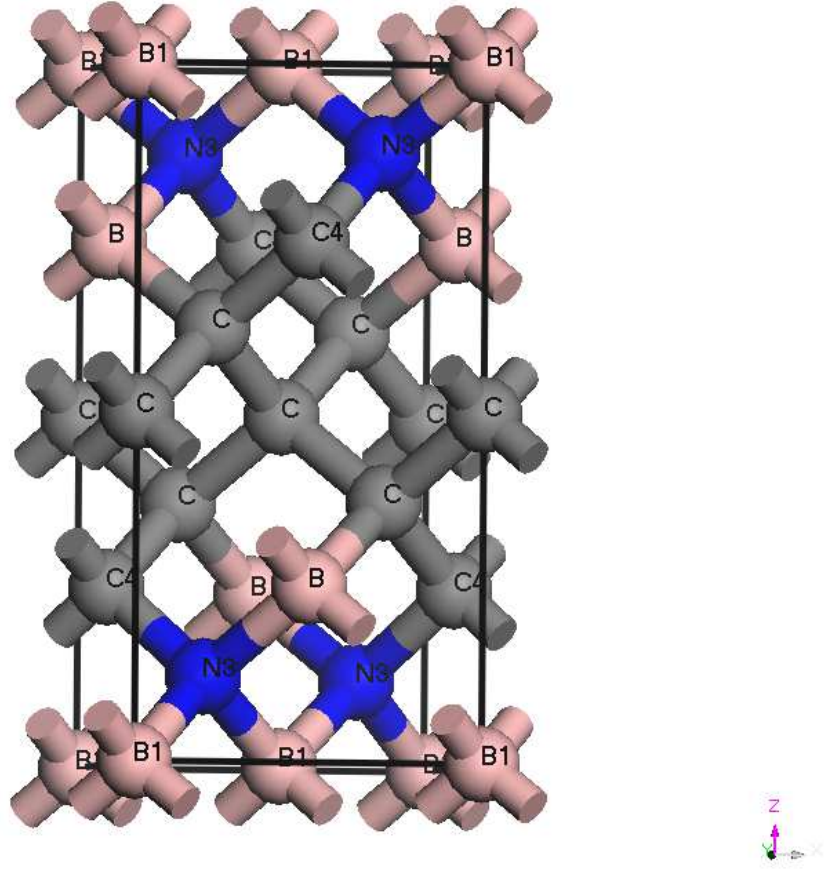
Yukarıdaki parametrelerden BC₂N bileşiğinin mekanik olarak kararlı olduğunu hesapladık. Yine elastik sabitlerin kullanarak bulk ve shearmodüllerini hesaplayabiliriz. Bulduğumuz değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.18. BC₂N'in bulk ve shear modülü

	Bulk Modülü (Gpa)	Shear Modülü (Gpa)
Yaptığımız Çalışma	424.27	421.93
Kaynak 8	422.1	-
Kaynak 9	404.3	-

BC₂N bileşiğinin temel parametrelerini hesapladıktan sonra sertlik hesabını yapabiliriz. Tetragonal fazdaki BC₂N'in hücre içerisinde iki farklı sekiz karbon atomu, iki farklı dört bor atomu ve dört tane nitrojen atomu olmak üzere yapı içerisinde 16 atom yer almaktadır. Yapı içerisinde karbon atomu bakımından zengin olması kovalent bağ oranını artıracaktır. Bu da BC₂N bileşiğinin sertliğinin yüksek olabileceğini gösterir.

BC₂N bileşiğinin yapısı içerisinde birden fazla bağ olması nedeniyle her bir bağın bağ direncini hesaplayıp bulduğumuz bu bağ dirençlerinin geometrik ortalamasını alarak toplam sertliği hesapladık. Bulduğumuz değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.



Şekil 4.13 t-BC₂N bileşiğinin klasik hücre görünümü

BC₂N bileşiğinin sertliğini hesaplayabilmek için matertal ve metod bölümündeki 3.46 ve 3.47 drnklemleri yardımıyla her bir bağın bağ direnci hesaplanır. Her bir bağın direncini hesaplamakta kullanacağımız parametreler ve her bir bağın direnç değeri aşağıdaki grafikte verilmiştir.

Çizelge 4.19. BC₂N bileşiğindeki her bir bağın bağdayanımları

Bağ tipi (μ)	Bağ Sayısı	Na	d (Å)	Eh (eV)	C (eV)	Eg (eV)	fi	Hv μ (GPa)
C-C4	4	0.51	1.53	13.96	3.03	14.29	0.045	93.96
C4-N3	4	0.54	1.54	13.64	5.57	14.73	0.143	86.8
C-C	8	0.49	1.56	13.25	1.32	13.32	0.01	89.22
B1-N3	8	0.49	1.56	13.17	4.28	13.85	0.095	79.65
C-B	4	0.44	1.58	12.74	2.16	12.92	0.028	74.36
B-N3	4	0.46	1.61	12.16	7	14.03	0.249	57.43

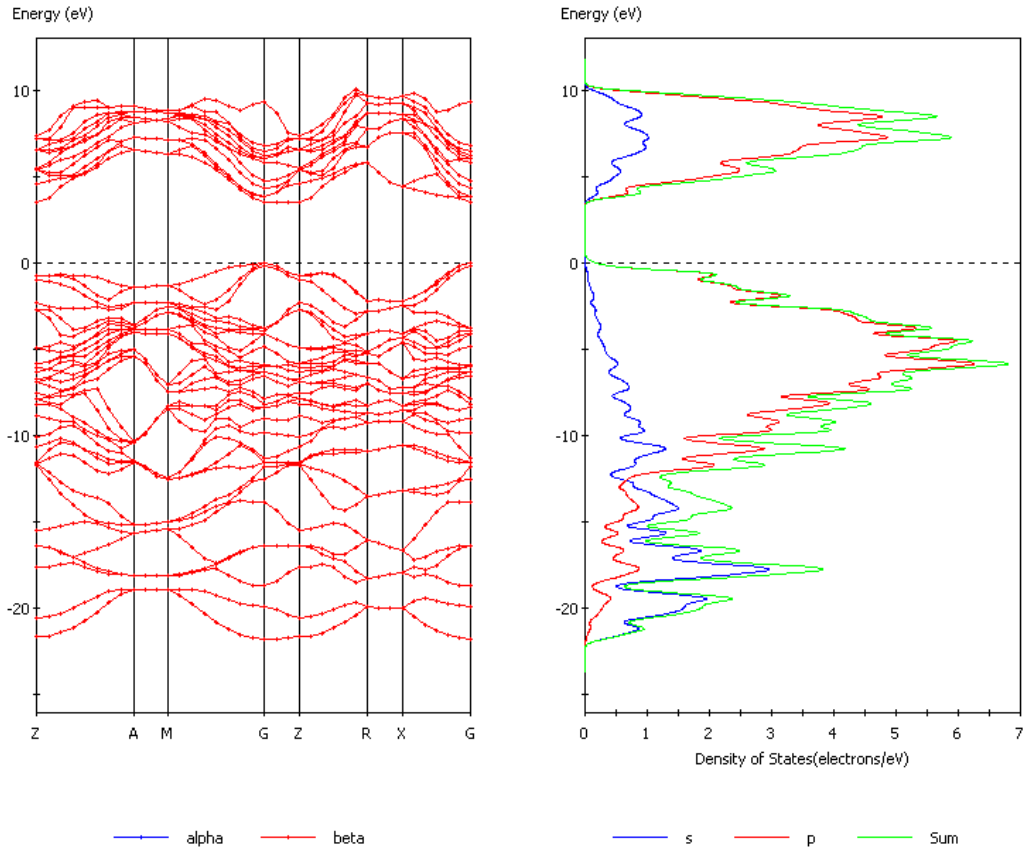
BC₂N bileşiğindeki her bir bağın bağ direncini hesapladıktan sonra bu değerlerin geometrik ortalamasını alarak toplam sertliğe ulaştık. BC₂N bileşiğinin toplam sertliğini aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.20. BC₂N bileşiğinin toplam sertliği

	Yaptığımız Çalışma	Kaynak 8	Kaynak 10
Toplam sertlik Hv (GPa)	80.47	75.3	76

BC₂N bileşiğinin sertliği 40 GPa'dan büyük çıktığı için bileşiğimizi super sert olarak nitelendirebiliriz. Yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırdığımızda yaklaşık olarak aynı çıkmaktadır. Sertliğin yüksek çıkmasındaki ana etken yapı içerisinde karbon karbon bağ oranının yüksek olması bu kovalent bağ oranını artırmaktadır. Yapı içerisinde sertliği düşüren neden Bor ve nitrojen bağının olmasıdır. Bu bağın iyoniklik oranı daha yüksektir.

BC₂N bileşiğinin sertliğini hesapladıktan sonra yapının band yapısını ve durum yoğunluklarını inceledik.



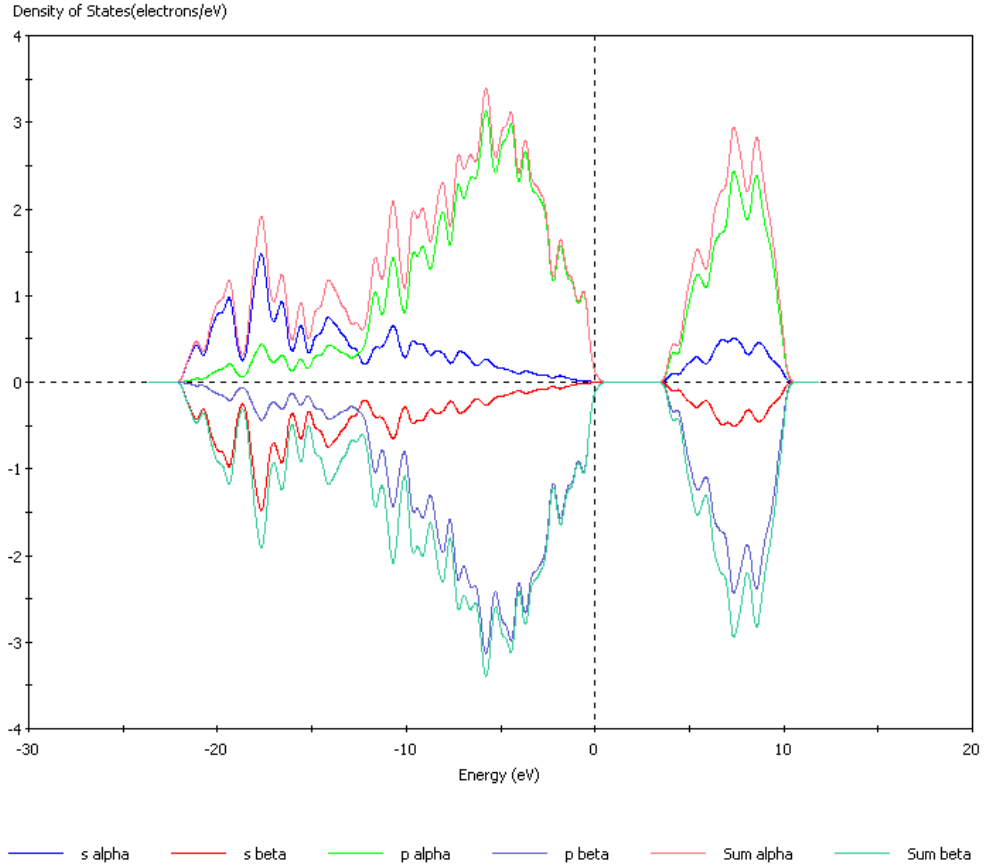
(a)

(b)

Şekil 4.14. t-BC₂N bileşiğinin (a) band yapısı (b) Durum yoğunluğugrafiği

Band yapısı grafiğini incelediğimizde valans bandı ile iletkenlik bandı arasında yasak band aralığı vardır. Bu durumda BC₂N bileşiğinin yalıtkan olduğunu söyleyebiliriz. Band yapısından bandgap enerjisi yaklaşık olarak 3.5eV olarak hesaplayabiliriz. Durum yoğunluğu grafiğini incelediğimizde göze çarpan pikler elektronların bulunma olasılığının en yüksek olduğu yerlerdir. U piklerin altında kalan alan bize o bölgedeki elektron sayısını verir.

BC₂N bileşiğinin manyetik özelliğini inceleyebilmek için spinpolarizebilite durum yoğunluğunu elde ettik.



Şekil 4.15. t-BC₂N bileşiğinin spin polarizebilite durum yoğunluğugrafiği

Yukarıdaki grafiği incelediğimizde spin yukarı elektronların durum yoğunluğu ve spin aşağı elektronların durum yoğunlukları simetriktir bu simetri bize bileşiğin manyetik özelliğinin olmadığını gösterir. Yaptığımız çalışmada BC₂N bileşiğinin toplam spin yoğunluğunu $-0,107 \times 10^{-12}$ ve toplam spin yoğunluğunun mutlak değerini $0,767 \times 10^{-5}$ olarak hesapladık buda bileşiğin manyetik özelliğinin yok denecek kadar az olduğunu gösterir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yaptığımız çalışmada daha önce yapılan çalışmalarla süper sert oldukları bilinen BN, BC₅ ve BC₂N bileşiklerinin temel özelliklerini ele alarak sertliği etkileyen ana faktörleri belirlemek çalışma konumuzun temelini oluşturmaktadır. Bu hesaplamalardan yola çıkarak en sert malzeme olarak bilinen elmas bileşiğinin sertlik parametreleri ile bu bileşiklerin sertlik parametrelerini karşılaştırdık. Bu sayede sertliği etkileyen ana faktörleri belirledik.

5.1. Elmas'ın Temel Özellikleri.

BN, BC₅ ve BC₂N bileşiklerini elmas yapı ile karşılaştırmadan önce elmas bileşiğinin temel özelliklerini ifade edelim. Elmas kübik bir yapıya sahip olup 222 FD-3M uzay gurubuna aittir. Örgü sabitleri a=b=c=3.567 Å olup hacmi ve yoğunluğu sırasıyla 45.34 Å³ ve 3.520 gr/cm³ olarak hesaplanmıştır. Elmas bileşiğinin diğer özellikleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Çizelge 5.1. Elmas bileşiğinin elastik sabitleri, bulk modülü ve shear modülü

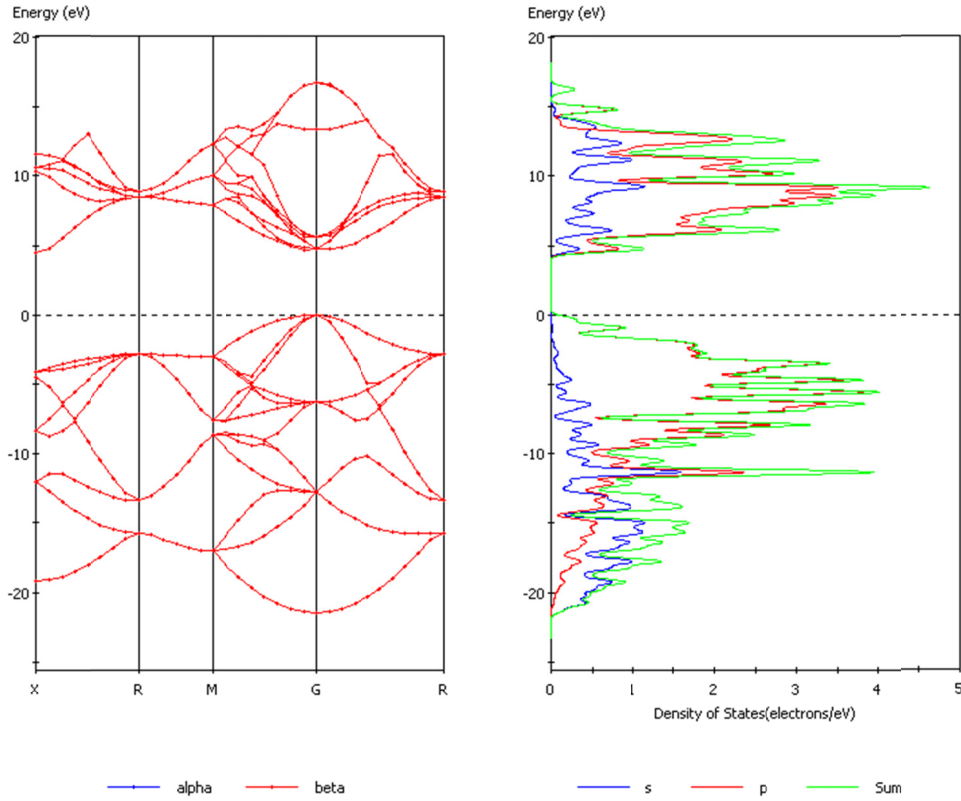
Elastik	Sabitler
C11	1054
C44	567
C12	120
S11	0.001
S44	0.002
S12	-0.0001
Bulk modülü (GPa)	Shear modülü (GPa)
431	527

Elmas bileşiğinin sertlik hesabında kullanılacak diğer parametreleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 5.2. Elmas bileşiğinin sertlik hesabında kullanılan parametreler ve sertlik değeri

Elmas	N_a	d	E_h	C	E_g	f_i	H_v
Yaptığımız Çalışma	0.499	1.544	13.533	0	13.533	0	94

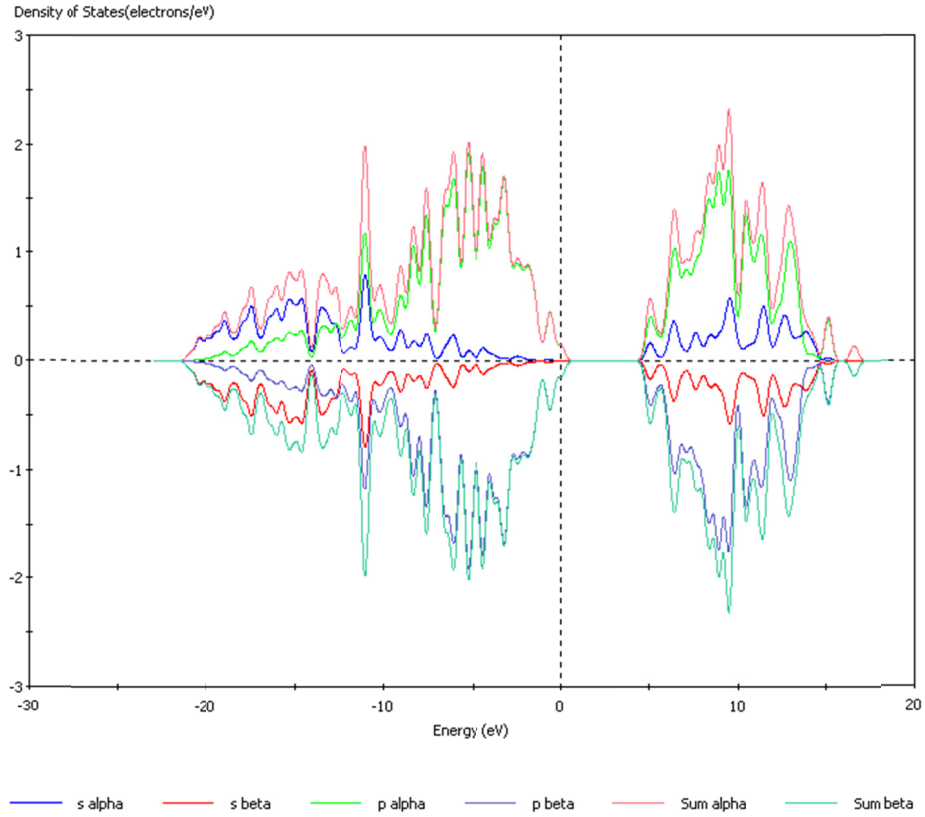
Elmas bileşiğinin yüksek sertliğe sahip olmasındaki en büyük etken saf kovalent bağlara sahip olmasıdır. İyoniklik parametresinin sıfır çıkması bunun bir kanıtıdır. Elmas bileşiğinin band yapısı ve durum yoğunluğu grafiği aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.1. Elmas bileşiğinin (a) band yapısı (b) Durum yoğunluğu grafiği

Yukarıdaki grafikleri incelediğimizde band yapısında yasak band aralığının olması yapının yalıtkan olduğunu ve bandgap enerjisi de yaklaşık olarak 4.8 eV olarak ölçülmüştür. Elmas bileşiğinin manyetik özelliğinin olup olmadığını

karşılaştırabilmek için PDOS grafiğinden yararlandık oluşturduğumuz grafik aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.2. Elmas bileşiğinin spinpolarizebilite durum yoğunluğu grafiği

Yukarıdaki grafiği incelediğimizde spin yukarı durumlar ile spin aşağı durumların simetrik olması ve aynı zamanda toplam spin yoğunluğu ve toplam spin yoğunluğunun mutlak değerinin sırasıyla -0.635×10^{-13} ve 0.462×10^{-5} çıkması nedeniyle bileşiğin manyetik özelliğinin olmadığını gösterir.

5.2. Elmas Bileşiğinin BN, BC₅ VE BC₂N Bileşikleriyle İle Karşılaştırılması.

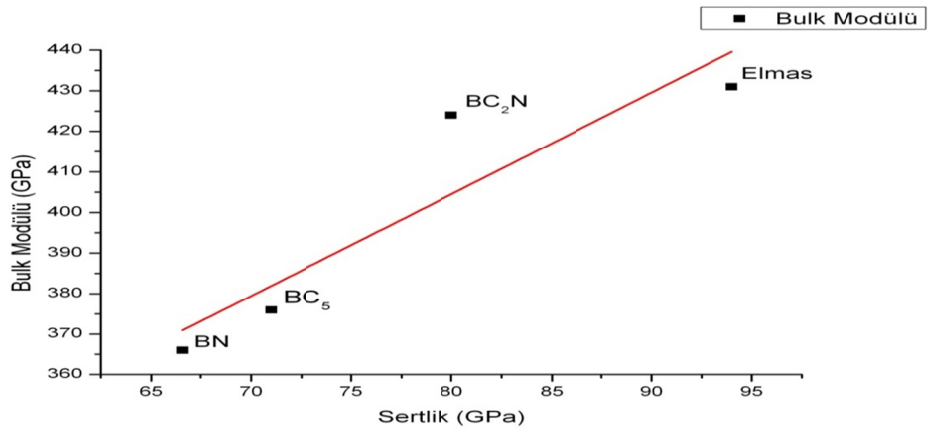
Sertliği etkileyen faktörleri belirleyebilmek için sertliği en yüksek olan elmas bileşiğini bizim seçtiğimiz bileşikler ile karşılaştırarak sertliğin temelini oluşturan ana etmenleri belirledik.

5.2.1. Sertliğin Bulk Modülü ve Shear Modülü Arasındaki İlişki

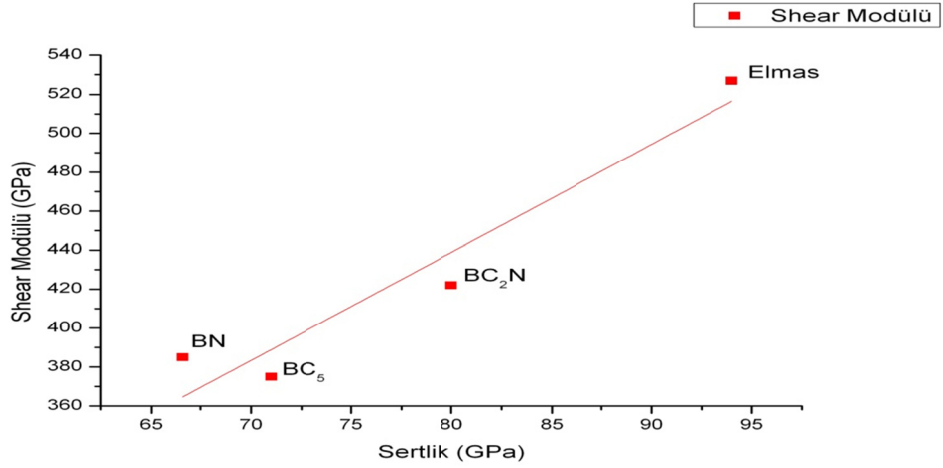
Sertliğin, Bulk modülü ve shear modülü arasında daha önceki yapılan çalışmalarda ilk başlarda bu iki modül arasında lineer bir ilişki olduğu düşünülmüş fakat bu lineerliği bazı bileşiklerde bozulduğu gözlemlenmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada BN, BC₅, BC₂N ve elmas bileşiklerinin bulkmodülü ve shear modüllerinin karşılaştırıldığı tablo ve grafikler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.3. Sertliğin bulk modülü ve shear modülü ile karşılaştırılması

Bileşik	Bulk Modülü (Gpa)	Shear Modülü (Gpa)	Sertlik (Gpa)
BN	366	385	67
BC ₅	376	375	71
BC ₂ N	424	422	80
Elmas	431	527	94



Şekil 5.3. Sertliğin bulk modülüne göre değişim grafiği



Şekil 5.4. Sertliğin shear modülüne göre değişim grafiği

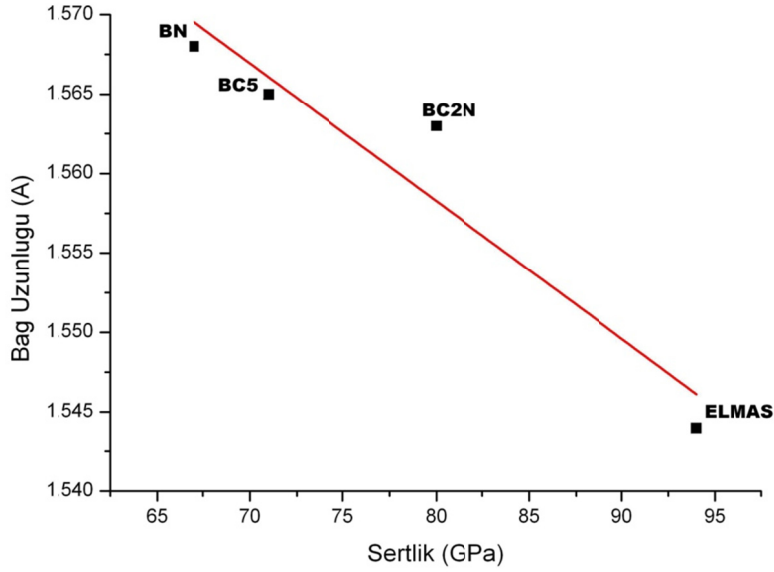
Yukarıdaki grafikleri incelediğimizde sertlik ile bulkmodülü arasında linner bir ilişki gözlemleyebiliriz. Sertliğin shearmodülüne göre grafiğinde ise tam olarak lineer bir ilişki gözlemleyemiyoruz. Çünkü BC₅ bileşiğinin shearmodülü diğer bileşiklere göre oldukça düşük olmasına karşın sertliği yüksek bir malzemedir. Buradan yaptığımız çalışmada sertlik ile bulkmodülü arasında lineer bir ilişki söz konusu olurken sertlik ile shear modülü arasında bu lineerite tam olarak gözlemlenememektedir. Yaptığımız çalışmada tek metalik yapının BC₅ bileşiğinin çıkması bu duruma etkili olup olmadığı araştırılmalıdır.

Sonuç itibariyle bileşiklerin bulkmodüllerine göre sıralandığında BN<BC₅<BC₂<Elmas Shear modüllerine göre sıralandıklarında BC₅<BN<BC₂N<Elmas olarak çıkmata iken sertlikleri bulk modülünde olduğu gibi BN<BC₅<BC₂N<Elmas çıkmaktadır. BC₅ bileşiğinde shearmodülü sertlik için ayırt edici bir özellik olmaz iken diğer bileşikler için ayırt edici bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır.

5.2.2.Bağ Uzunluğu ile Sertlik Arasındaki İlişki

Sertliği bağ uzunluğu ile ilişkilendirdiğimizde bağ uzunluğu büyük önem taşımaktadır. Bağ uzunluğu ne kadar kısa olursa sertliğinde o kadar yüksek olacağını gördük. Sertlik bağ uzunluğu kısaldıkça artmaktadır. Bu durum beklenen bir

durumdur. Çalıştığımız bileşiklerin sertlikleri ve bağ uzunlukları arasındaki ilişkiyi veren grafik aşağıda verilmiştir.



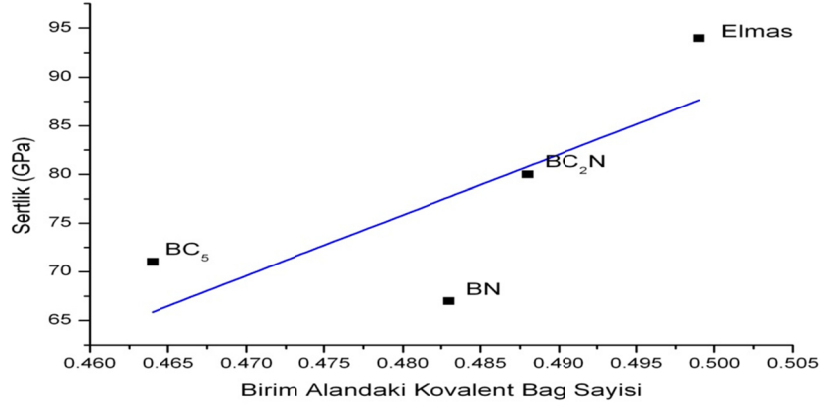
Şekil 5.5. Sertliğin bağ uzunluğuna göre değişim grafiği

Yukarıdaki grafik bize sertliğin bağ uzunluğu arasında lineer bir ilişki gözlenmektedir. En kısa bağa sahip olan elmasın sertliği en yüksek olurken bağ uzunluğu en yüksek olan BN bileşiğinin sertliği en düşük çıkmaktadır.

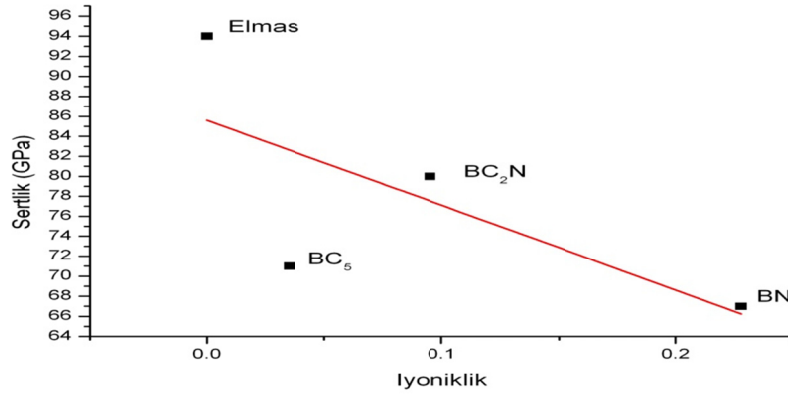
5.2.3. Bağ İyonikliği ile Sertlik Arasındaki İlişki

Bağ iyonikliği sertlik formülünde düzeltme faktörü olarak görünmektedir. Kovalent kristallerde böyle bir düzeltme faktörüne ihtiyaç olmamaktadır. Çok bileşenli bileşiklerin sertliklerini incelerken büyük önem taşıyan bu düzeltme faktörü düşük olması ile sertlik artmaktadır. Sertlik kristal içerisindeki her bir bağın dayanımı ile ilişkilendirmiştik bu durumda yapı içerisindeki kovalent bağ sayısı arttıkça sertlikte artmaktadır. Bu durumda sertlik ile iyoniklik arasındaki ilişkiyi

incelerken birim alandaki kovalent bağ sayısını da göz önüne almalıyız. Bu iki grafik aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.6. Sertliğin birim alandaki kovalent bağ sayısına göre değişim grafiği



Şekil 5.7. Sertliğin bağ iyonikliğine göre değişim grafiği

Bu iki grafik incelendiğinde BC₂N bileşiğinin ortalama iyonikliğinin yüksek olmasına rağmen sertliğinin yüksek olduğu görünmektedir. Bunun nedeni bileşik içerisindeki kovalent bağ sayısının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde BN bileşiğinin sertliği bileşikler arasında en küçük olmasına rağmen birim alandaki kovalent bağ sayısı yüksek görünmektedir. Fakat iyoniklik parametresi diğer bileşiklerden çok daha büyük olması bileşiğin sertliğini düşürmüştür. Bu

durumda yüksek sertlik için düşük iyoniklik ve yüksek kovalent bağ sayısına sahip olmalıyız.

Çalışmamızda sertlik ile diğer fiziksel parametreler arasında lineer bir ilişki gözlemlenmemiştir.

5.3. Yüksek Sertliğin Önerileri.

Yüksek sertlikte bir malzeme sentezlemeden önce bileşiğin sertliğinin teorik olarak hesaplamak hem zaman hem de maliyet açısından büyük kazanç sağlayacaktır. Bu açıdan bir bileşiğin sertliğini etkileyen faktörleri önceden bilmek ve sentezlenmek istenen bileşiğin bu faktörlerle ilişkisini önceden tahmin etmek önem göstermektedir.

Yüksek sertlikteki malzemelerin genel özelliklerine bakıldığında shear modülleri ve bulk modüllerinin yüksek olduğu bağ uzunluklarının kısa olduğu ve en önemlisi yapı içerisinde kovalent bağ sayılarının fazla olduğunu görüyoruz. Bu durumda sentezlenmek istenen bileşiğin bu faktörlere uyup uymadığını önceden bilgisayar ortamında teorik olarak incelenmelidir. Bu sayede zaman ve maliyet açısından büyük bir kazanç sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

- BAĞCI, S., DUMAN, S., TÛTÛNCÛ, H.M., SRIVASTAVA, G.P., UĐUR, G., 2006. Ab initio calculation of the structural and dynamical properties of the zinc-blend BN and its (110) surface. *Diamond and related materials*, 15, 1161, 1165.
- FAN, X.F., WU, H.Y., SHEN, Z.X., KUO, J.L., 2009. A first-principle study on the structure, stability and hardness of cubic BC₂N. *Diamond and related materials*, 18, 1278-1282.
- GAO, F., 2004. Hardness estimation of complex oxide materials. *Physical review B*, 69, 094113.
- GAO, F., 2006. Theoretical model of intrinsic hardness. *Physical review B*, 73, 132104.
- GAO, F.M., GAO, L.H., 2010. Microscopic models of hardness. *Journal of superhard materials*, 32, 3, 9-32.
- GAO, F., HE, J., WU, E., LIU, S., YU, D., LI, D., ZHANG, S., TIAN, Y., 2003. Hardness of covalent crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 91, 015502.
- GEERLINGS, P., PROFT, F.D., LANGENAEKER, W., 1998. Density functional Theory: A bridge between chemistry and physics. Free university of brussels (VUB), 15-84.
- HE, J., GUO, L., YU, D., LIU, R., TIAN, Y., 2004. Hardness of cubic spinel Si₃N₄. *Applied physics letters*, 85, 23.
- HE, J., WU, E., WANG, H., LIU, R., TIAN, Y., 2005. Ionicities of boron-boron bonds in B₁₂ icosahedra. *Physical review letters*, 94, 015504.
- ISLAM, A.K.M.A., SIKDER, A.S., ISLAM, F.N., 2006. NbB₂: density functional study. *Physics letters A*, 350, 288-292.
- LI, Y., FAN, W., SUN, H., CHENG, X., LI, P., ZHAO, X., JIANG, M., 2009. First-principles study of the electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of BC₂N. *J. Phys. Chem. C*, 114, 2783-2791.
- PETRESCU, M.I., 2004. Boron nitride theoretical hardness compared to carbon polymorphs. *Diamond and related materials*, 13, 1848-1853.

- PHILLIPS, J.C., 1970. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 42, 317-356.
- SHAO, X., 2010. Indication of low energy BC5 structures. *Chin. Phys. Lett.*, 27, 1, 016101 .
- SIMUNEK, A., 2007. How to estimate hardness of crystals on a pocket calculator. *Physical review B*, 75, 172108.
- SIMUNEK, A., VACKAR, J., 2006. Hardness of covalent and ionic crystals: First-Principle calculation. *PRL*, 96, 085501.
- SMEDSKJAER, M.M., JENSEN, M., YUE, Y.Z., 2008. Theoretical calculation and measurement of the hardness of diopside. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 514-518.
- VANDEPERRE, L.J., GIULIANI, S.J., LLOYD, S.J., CLEGG, W.J., 2007. The hardness of silicon and germanium. *Acta materialia*, 5, 6307-6315.
- XIANG, F.Z., JIAN, S., QUANG, R.Q., XIAOJU, G., ZHONGYUAN, L., 2009. A tetragonal phase of superhard BC2N. *Journal of applied physics*, 105, 093521.
- YAN, Y. J., XIANG, R. C., HONG, L.C., YU, L.B., 2006. First principles calculation of elastic constants of c-BN. *Physica B*, 382, 118-122.
- YONGCHENG, L., WENQING, Z., JIANZI, Z., LIANFENG, C., 2009. Super hardness, stability, and metallicity of diamondlike BC5: Density function calculation. *Physical Review B*, 80, 113401.
- ZHANG, X., LUO, X., HAN, J., LI, J., HAN, W., 2008. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculation. *Computational materials science*, 44, 411-421.
- ZHAO, J.Z., FAN, C., 2008. First-principles study on hardness of five polymorphs of C3N4. *Physica B*, 403, 1956-1959.
- ZHAO, W.J., WANG, Y.X., 2011. Mechanical properties of superhard diamondlike BC5. *Solid state communications*, 151, 478-481.

ÖZGEÇMİŞ

01.08.1984 yılında Konya’da doğdu. İlk okulu Konya İnkılap ilk okulunda, orta okulu Adana İstiklal orta okulunda ve liseyi Adana 19 Mayıs lisesinde 2002 yılında tamamladı. 2003 yılında Ankara Gazi üniversitesi fen edebiyat fakültesi fizik bölümünü kazanıp 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında Çukurova üniversitesinde fizik ana bilim dalında yüksek lisansa başladı ve halen devam etmektedir.