



BOR BİLEŞİKLİ BATARYALAR

Ali ÖZBAY

**YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2015

Ali ÖZBAY tarafından hazırlanan “BOR BİLEŞİKLİ BATARYALAR” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK

Fizik, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Mehmet KABAK

Fizik, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Hakan ÇİFTÇİ

Fizik, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 02/02/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ali ÖZBAY

02/02/2015

BOR BİLEŞİKLİ BATARYALAR
(Yüksek Lisans Tezi)

Ali ÖZBAY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2015

ÖZET

Bu çalışma kapsamında, metal ($M=Li, Na, Mg$) katkı tabakalı bor karbür (M_xBC) bileşikleri incelendi. Bu bileşiklerden metal çıkartılması ile oluşan boşlukların dağılımı yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve ilk-prensip hesaplamaları ile incelendi. Ayrıca, lityum bor karbür (Li_xBC) bileşiğindeki boşluklara ikinci bir metal atomu (Na veya Mg) ilavesinin sistemler üzerindeki etkisi incelendi. Tasarlanan yapıların enerjistik kararlılıkları, bağ uzunlukları, atomik yükleri, bağ popülasyonları, band yapıları ve durum yoğunluğu gibi yapısal ve elektronik özellikleri hesaplandı. Hesaplanan toplam enerjiler kullanılarak tek metal içeren Li katkı bor karbür bileşikler için 2,40-2,58 V aralığında, Na katkı bileşikler için 0,73-0,76 V aralığında katot potansiyel değerleri bulunurken, Mg katkı bileşikler de bulunan potansiyel değerlerinin katot malzemesi için uygun olmadığı bulundu. İkinci metal katkı lityum bor karbür (M_yLi_xBC) bileşiklerde ise Na ilaveli bileşikler için 1,5 V ve Mg ilaveli bileşikler için 0,59 V değerlerinde katot potansiyeli bulundu. Sonuç olarak, Li_xBC yapısına ikinci metal olarak Na veya Mg katkılanırsa, sistemin batarya olarak kullanılabileceği görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : bor karbür, tabakalı yapı, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, batarya
Sayfa Adedi : 83
Danışman : Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK

BORON COMPOUND OF BATTERIES

(M. Sc. Thesis)

Ali ÖZBAY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2015

ABSTRACT

In this study, metal ($M = \text{Li, Na, Mg}$) doped layered boron carbide ($M_x\text{BC}$) compounds were studied. The effects of the holes, which are formed by removed metal atoms, were calculated with the density functional theory and first-principles calculations. In addition, the effects of doped second atoms (Na or Mg) to systems were investigated. The structural and electronic properties of the compounds were reported, such as energetic stability, bond lengths, atomic charges, atomic bond populations, band structure and density of states. Using calculated energies of the compounds the cathode potentials were found as 2,40-2,58 V for Li_xBC and 0,73-0,76 V for Na_xBC structures. Unfortunately, the calculated potentials for Mg_xBC structures were not proper for cathode materials. Also, the potentials of $\text{M}_y\text{Li}_x\text{BC}$ layered structures for second doped metals were calculated as 1,5 V for Na and 0,59 V for Mg metals, respectively. Finally, if the second metals as Na or Mg doped to Li_xBC structure, the system might be used as a battery.

Science Code : 202.1.147

Key Words : boron carbide, layered structure, density functional theory, battery

Page Number : 83

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen danışman hocam Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK' e ve aynı şekilde kıymetli tecrübe ve bilgilerini paylaşan, sabırla dinleyen hocam Doç. Dr. Sezgin AYDIN' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ.....	3
2.1. Enerji Kaynakları	3
2.2. Piller	4
2.2.1. Lityum iyon piller.....	4
2.2.2. Katot aktif malzemeler	7
2.3. Bor ve Enerji Depolamada Kullanımı.....	8
3. HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	11
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT).....	11
3.1.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	13
3.2. CASTEP Paket Programı	14
4. LİTYUM BOR KARBÜR BİLEŞİKLERİ	15
4.1. Metal Katkılı Tabakalı Bor Karbür MBC (M=Li, Na, Mg) Birim Hücrelerinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri	17
4.2. $M_xB_8C_8$ (M=Li, Na, Mg) Bileşiklerinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri	28

Sayfa

4.2.1. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 1-8$) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri.....	30
4.2.2. $\text{Na}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 4-8$) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri	44
4.2.3. $\text{Mg}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 4-8$) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri	48
5. LİTYUM BOR KARBÜR BİLEŞİKLERİNE Na ve Mg KATKISININ ETKİSİ	55
5.1. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 1-8$) Bileşiklerinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri	55
5.2. $\text{Mg}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 1-8$) Bileşiklerinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri	64
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	82
DİZİN	83

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Hesaplama yöntemi ve kullanılan parametreler	15
Çizelge 4.2. Optimize olmuş Li, bor karbür birim hücresi ve 2×2 süper hücre. Mor renkli küreler Li, pembe renkli küreler B ve gri renkli küreler C atomlarını temsil etmektedir.....	18
Çizelge 4.3. $M_2(Li, Na \text{ ve } Mg)-B_2C_2$ birim hücresindeki atomların Wyckoff konumları..	18
Çizelge 4.4. $M_2B_2C_2$ ($M=Li, Na, Mg$) bileşiğinin örgü sabitleri, aynı altıgendeki bor-karbon bağ uzunluğu (d_{B-C}), metal-BC tabakası mesafesi (d_{M-BC}), hacim ve yasak enerji aralığı (E_g) (Parantez içinde verilen değerler referanslardaki orijinal birimlerindeki değerleridir).....	19
Çizelge 4.5. $M_2B_2C_2$ ($M=Li, Na, Mg$) bileşiğinin toplam enerjisi (E_{Toplam}) ve birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH)	20
Çizelge 4.6. Tabakalı yapıdan çıkartılan metal atomlarının konumlarına göre isimlendirilmesi.....	29
Çizelge 4.7. $Li_xB_8C_8$ ($x = 1-8$) yapılarının örgü sabitleri, hacim, toplam enerji (E_{toplam}), birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve Fermi enerjisi (E_F)	30
Çizelge 4.8. $Li_xB_8C_8$ ($x=1-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d_1-d_8) (Å) ve bu bağların Mulliken popülasyonları (parantez içindekiler) ile tabakalar arası mesafeler (L_1, L_2) (Å)	33
Çizelge 4.9. $Li_xB_8C_8$ ($x=1-8$) yapılarının atomik yükleri (parantez içindekiler Şekil 4.7 deki atomların indisleri)	37
Çizelge 4.10. İki farklı açık devre voltaj değerleri, bir önceki yapıya göre hacim değişimleri, her bir yapının ilk yapıya ($Li_8B_8C_8$) göre hacim değişimi, Li atomunun BC tabakasına bağlanma enerjisi $E(Li)_{b-BC}$ ve $Li_xB_8C_8$ yapısına bir Li atomunun bağlanma enerjisi $E(Li)_{b-Li_xBC}$ (Koyu yazılan değerler; çoklu oluşumlardaki en düşük toplam enerjiye sahip olan yapıları göstermektedir.)	43
Çizelge 4.11. $Na_xB_8C_8$ ($x = 4-8$) yapılarının örgü sabitleri, hacim, toplam enerji (E_{toplam}) birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve her bir yapının ilk yapıya ($Na_8B_8C_8$) göre yüzde (%) hacim değişimi	45

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.12. $\text{Na}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=4-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d_1-d_8) (Å) ve tabakalar arası mesafeler (L_1, L_2) (Å)	45
Çizelge 4.13. $\text{Na}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 4-8$) bileşiklerinin açık devre voltajları (V_{OC}) ile Na metallerinin tabakaya bağlanma enerjileri (E_{b-BC}) ve metal katkılanmış tabakaya aynı metalin bağlanma enerjisi (E_{b-MxBC}).....	48
Çizelge 4.14. $\text{Mg}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 4-8$) yapılarının örgü sabitleri, hacim, toplam enerji ($E_{toplaml}$) birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve her bir yapının ilk yapıya ($\text{Mg}_8\text{B}_8\text{C}_8$) göre yüzde (%) hacim değişimi	49
Çizelge 4.15. $\text{Mg}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=4-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d_1-d_8) (Å) ve tabakalar arası mesafeler (L_1, L_2) (Å)	49
Çizelge 4.16. $\text{Mg}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 4-8$) bileşiklerinin için açık devre voltajları (V_{OC}) ile Mg metallerinin tabakaya bağlanma enerjileri (E_{b-BC}) ve metal katkılanmış tabakaya aynı metalin bağlanma enerjisi (E_{b-MxBC}).....	52
Çizelge 5.1. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) için, örgü sabitleri, hacim, toplam enerji ($E_{toplaml}$), birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve Fermi enerjisi (E_F)	56
Çizelge 5.2. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d_1-d_3) (Å) ve bu bağların Mulliken popülasyonları (MP) ile tabakalar arası mesafeler (L_1, L_2) (Å)	58
Çizelge 5.3. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) yapılarının atomik yükleri (parantez içindekiler Şekil 4.7'deki atomların indisleri).....	60
Çizelge 5.4. $\text{Mg}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 1-8$) için, örgü sabitleri, hacim, toplam enerji ($E_{toplaml}$), birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve Fermi enerjisi (E_F)	64
Çizelge 5.5. $\text{Mg}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d_1-d_3) (Å) ve bu bağların Mulliken popülasyonları (MP) ile tabakalar arası mesafeler (L_1, L_2) (Å)	66
Çizelge 5.6. $\text{Mg}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) yapılarının atomik yükleri (parantez içindekiler Şekil 4.7'deki atomların indisleri).....	68
Çizelge 5.7. Na ve Mg atomlarının sisteme bağlanma enerjileri ($E(\text{Na})_b$ ve $E(\text{Mg})_b$) ve katot potansiyelleri ($V(\text{Na})$, $V(\text{Mg})$) ile hacim değişimleri yüzde olarak (%).....	73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı doldurulabilir pillerin kütle ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [63].....	5
Şekil 2.2. Lityum iyon pilin çalışma prensibi [21]	6
Şekil 4.1. LiBC birim hücrenin band yapısı	22
Şekil 4.2. LiBC birim hücresi için kısmi durum yoğunluğu eğrileri	23
Şekil 4.3. NaBC birim hücrenin band yapısı.....	24
Şekil 4.4. NaBC birim hücresi için kısmi durum yoğunluğu	25
Şekil 4.5. MgBC birim hücrenin band yapısı	26
Şekil 4.6. MgBC birim hücresi için kısmi durum yoğunluğu	27
Şekil 4.7. Geometrilere tasarlanırken kullanılan indislerin şematik gösterimleri. Turkuaz renkli küreler metal (Li, Na veya Mg) atomlarını, pembe renkli küreler bor atomlarını ve gri renkli küreler karbon atomlarını temsil etmektedir	28
Şekil 4.8. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapılarının oluşum entalpisi değişimi	31
Şekil 4.9. $\text{Li}_4\text{B}_8\text{C}_8$ için oluşturulan farklı yapıların oluşum entalpileri	32
Şekil 4.10. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapılarının hacim değişimi	32
Şekil 4.11. $\text{Li}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin band yapısı	38
Şekil 4.12. $\text{Li}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri	39
Şekil 4.13. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiklerinin ($3 \leq x \leq 8$) kısmi ve toplam durum yoğunlukları	40
Şekil 4.14. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapılarının katot potansiyelleri	42
Şekil 4.15. $\text{Na}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin band yapısı	46
Şekil 4.16. $\text{Na}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri	47
Şekil 4.17. $\text{Mg}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin band yapısı.....	50
Şekil 4.18. $\text{Mg}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri	51

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. $M_xB_8C_8$ (M=Li, Na, Mg) bileşiklerinin oluşum entalpileri	53
Şekil 4.20. Farklı metallerin tabakaya bağlanma enerjileri	53
Şekil 4.21. En düşük enerjili $M_xB_8C_8$ (M=Li, Na, Mg) bileşiklerinin hacim değişimi	54
Şekil 4.22. En düşük enerjili $M_xB_8C_8$ (M=Li, Na, Mg) bileşiklerinin katot potansiyeli.....	54
Şekil 5.1. $Na_xLi_{8-x}B_8C_8$ (x=1-8) bileşiklerinin oluşum entalpisi değişimi	57
Şekil 5.2. $NaLi_7B_8C_8$ bileşiğinin band yapısı	61
Şekil 5.3. $NaLi_7B_8C_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	62
Şekil 5.4. $Na_xLi_{8-x}B_8C_8$ (x=1-7) bileşikleri için kısmi ve toplam durum yoğunlukları	63
Şekil 5.5. $Mg_xLi_{8-x}B_8C_8$ (x=1-8) bileşiklerinin oluşum entalpisi değişimi	65
Şekil 5.6. $MgLi_7B_8C_8$ bileşiğinin band yapısı	69
Şekil 5.7. $MgLi_7B_8C_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu.....	70
Şekil 5.8. $Mg_xLi_{8-x}B_8C_8$ (x=1-7) bileşikleri için kısmi ve toplam durum yoğunlukları	71
Şekil 5.9. Na ve Mg metalleri için katot potansiyelleri.....	74
Şekil 5.10. $M_xLi_{8-x}B_8C_8$ yapısına metal bağlanma enerjisi değişimi	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

$\text{\AA}$	Angström
eV	Elektron volt
E_g	Yasak enerji aralığı
e	Elektron
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin

Kısaltmalar

Açıklamalar

BC	Bor karbür düzlemi
b.f.	Birim formül
CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package
DOS	Durum yoğunluğu
GGA	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
H-K	Hohenberg-Kohn
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
MP	Mulliken popülasyonu
YFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

1. GİRİŞ

Enerji kaynakları (yenilenebilir ve yenilenemeyen) ve bu kaynakların etkin olarak kullanılması dünyada ve ülkemizde önemli bir yere sahiptir. Fakat son zamanlarda artan nüfus ve gelişen endüstri sebebiyle ciddi çevre kirliliği ve enerji ihtiyacındaki artıştan dolayı enerji sıkıntısı yaşanmaktadır [1-4]. Enerji ihtiyacını karşılamada en büyük paya fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz, kömür v.b) sahiptir. Bu yakıtlar kullanılarak, evlerimizde elektrik ve ısı enerjisi ihtiyacımızı karşılarız. Bununla birlikte, günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiş olan taşıma araçları da bu yakıtları yoğun bir şekilde kullanırlar. Bu ihtiyaçlarımızı karşılariken, tüketilen fosil yakıtların oluşturduğu atık maddeler küresel ısınmanın ve iklim değişiminin ana kaynağını teşkil eder [2,3,5]. Ancak fosil yakıtların kullanıldıktan sonra geri dönüşümlerinin olmaması ve belki de bu yüzyıl içerisinde tükenme olasılığı bulunduğu için fosil yakıta bağımlılığı azaltmak ve artan enerji ihtiyacını karşılamak için daha çevreci olan yenilenebilir enerji kaynaklarına (güneş, rüzgar, jeotermal) olan ilgiyi arttırmıştır [3,6]. Fakat bu yenilenebilir enerji kaynakları zamana ve mevsime bağlıdır. Bu sebepten dolayı bu kaynaklardan elde edilen enerjinin depo edilmesi için enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [4,6,7].

Ayrıca fosil yakıtlardaki sınırlı kaynaklar yüzünden, petrol ve türevleri ile çalışan geleneksel içten yanmalı motorlara sahip olan taşıtlar yerine temiz ve güvenli enerji geleceği talebi doğrultusunda düşük emisyonlu hibrit-elektrikli taşıtlar ve sıfır emisyonlu tamamı elektrikli taşıtların geliştirilmesi yönünde yoğun çalışmalar devam etmektedir [3,6,8,9]. Geliştirilen bu araçlarda ise enerji ihtiyacını karşılamak ve tekrar depolamak için batarya sistemleri kullanılmaktadır [4,6,10].

Hem elektrikli taşıtlarda kullanılması hem de yenilenebilir enerji kaynaklarının depolanmasında sahip olduğu yüksek güç ve enerji yoğunluğu ile uzun ömürlü olması sebebiyle lityum iyon tipi bataryalar bu alanlarda ve daha bir çok alanda (cep telefonu, laptop, portatif aletler, medikal cihazlar) kullanım potansiyeline sahiptir [8-12].

Lityum iyon bataryaların bu denli yaygın kullanılması, sahip olduğu avantajların yanında yüksek maliyet, kısıtlı çalışma sıcaklığı ve bir takım güvenlik sorunları gibi dezavantajlarının

[7,11,12] da olması sebebiyle, bu sorunları en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu geliştirme çalışmaları bataryayı oluşturan anot [13,14], katot [11,12] ve elektrolit [7] malzemeleri üzerine ayrı ayrı veya hepsi için yapılmaktadır [4,8,15].

Bu çalışmanın amacı lityum iyon bataryalar için daha yüksek kapasiteli alternatif bir katot malzemesi önermek ve bu malzemenin sodyum ve magnezyum iyon bataryalar için uygunluğunu araştırmaktır. Bu amaçla grafitik bir yapı olan tabakalı bor karbür (BC) düzlemleri arasına Li, Na ve Mg atomları katkılanarak oluşan bileşiklerin (LiBC, NaBC ve MgBC) yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. Bu işlemin ardından oluşturulan süper hücreler ile yapılardan sistematik olarak çıkartılan katkı atomlarının meydana getirdiği potansiyel değerleri hesaplandı. Ayrıca, tabakalar arasındaki bu katkı atomlarının çıkartılma konumlarına bağlı olarak, oluşan yeni sistemlerin termodinamik kararlılıkları üzerine etkisi araştırıldı. Son olarak da oluşturulan boşluklu Li_xBC yapılarına ikinci metal (Na veya Mg) katkılanması sonucu meydana gelen yapısal ve elektronik değişimler ile oluşabilecek katot potansiyelleri teorik olarak hesaplandı. Bu araştırmalar için yoğunluk fonksiyoneli teorisi kapsamında ilk-prensip hesaplamalarından yararlanıldı.

Bu bölümden sonra 2.Bölümde enerji kaynakları ve bunların depolanması ile piller ve bor içerikli bileşiklerin pil olarak kullanılması hakkında kısaca bilgiler verildi. Çalışmanın 3. Bölümünde kullanılan teorik metot olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ve benzetişim için faydalanılan CASTEP paket programı hakkında kısa bilgi verildi. 4. Bölümde, değişik oranlardaki her bir katkı atomu ile oluşturulan bileşiklerin hesaplanan yapısal parametreleri ve toplam enerjileri sunuldu. Bulunan sonuçlar yardımıyla bileşiklerin bağ özellikleri, band yapıları ve durum yoğunlukları ayrı ayrı alt başlıklar halinde verildi. 5. Bölümde iki metal katkılı bor karbür bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri hesaplandı. Son olarak da elde edilen sonuçlar ve kritik bulgular derlenerek çalışmanın tamamını kapsayan sonuç ve tartışma (6.Bölüm) kısmı oluşturuldu.

2. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Enerjinin ihtiyaç duyulan zaman ve yerde kullanılmaya hazır olması istenir. Enerjiyi istediğimiz zaman kullanabilmek için onu depolama ihtiyacı duyarız. Bu depolama çeşitli şekillerde olabilmektedir. Örneğin; doğal ekolojide biyokütle, hayvanlar ve parazitler için bir enerji deposudur. Bir enerji depolama sisteminde aranan özellikler; yüksek depolama kapasitesi, yüksek şarj/deşarj verimi, kendiliğinden boşalmanın ve kapasite kayıplarının az olması, uzun ömür, ucuzluk, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olma yani enerjiyi düşük hacimde ve ağırlıkta depolayabilme şeklinde sıralanabilir [3].

2.1. Enerji Kaynakları

Enerji, bir cisim ya da sistemin iş yapabilme kabiliyeti olarak tanımlanır. Enerji değişik formlarda bulunur. Bunlar ısı enerjisi, ışık enerjisi, elektrik enerjisi, mekanik enerji, kimyasal enerji ve nükleer enerji gibi günlük yaşamda duyduğumuz kavramlardır. Enerji kaynakları, yenilenemez ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak ikiye ayrılabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları, tekrar kullanılabilen enerjiyi tanımlamak için kullanılır. Örnek olarak güneşten ısı ve elektrik enerjisi elde edilmesi verilebilir. Yenilenemeyen kaynaklar ise, kullanıldıktan sonra tükenen ve kısa bir süre sonra tekrar elde edilemeyen enerji kaynaklarıdır. Bu tür enerji kaynakları genelde petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil kaynaklar ve nükleer enerji için gerekli olan radyoaktif maddelerdir [17]. Bu yüzyıl içerisinde fosil yakıtların tükeneceği düşünüldüğü için, araştırmalar yenilenebilir enerji kaynaklarının verimini arttırmaya ve günlük hayatta kullandığımız taşıma araçlarının kullandığı yakıt sistemlerinin elektrikli sistemlere dönüştürülmesi üzerine yoğunlaşmıştır [6,8]. Bu sebepten dolayı yeni bataryalar ile mevcut batarya sistemlerinin boyutlarını ve ağırlıklarını azaltmaya; kapasitesini ve ömrünü arttırmaya yönelik çalışmalar sürmektedir [11-16].

2.2. Piller

Pil, kimyasal enerjiyi bünyesinde depolayan ve depolanan bu enerjiyi elektriksel forma dönüştürebilen bir ayardır. Piller basit olarak bir katot (pozitif elektrot), bir anot (negatif elektrot) ve elektrolitten oluşur [18]. Çalışma prensibine göre piller aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar.

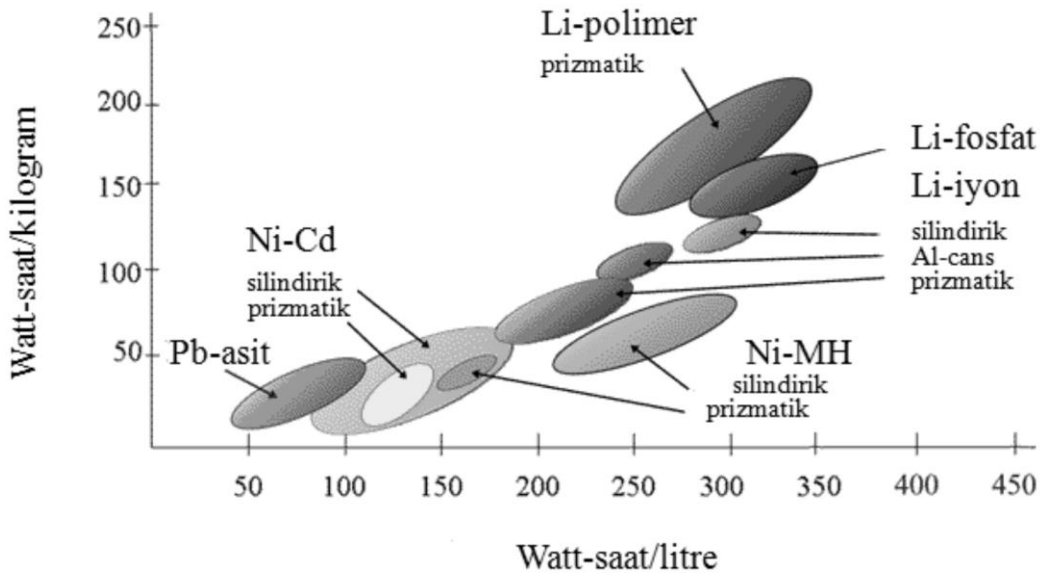
- 1) Birincil (primary) piller, tekrar şarj edilemeyen pillerdir yani elektrokimyasal reaksiyon tersinir değildir. Bunlar sadece belirli bir miktar reaktif bileşik içerirler ve yalnız bir kere deşarj olurlar [19].
- 2) İkincil (secondary) piller, tekrar şarj edilebilen pillerdir. Sadece tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar böyle bir döngüye olanak sağlar. Pil deşarj olduktan sonra harici bir elektrik enerjisi uygulandığında elektrokimyasal işlem tersine zorlanır. Bunun bir sonucu olarak reaktanlar orjinal haline geri döndürülür ve depolanan elektrokimyasal enerji tüketici tarafından bir kez daha kullanılabilir. Bu işlem yüzlerce hatta binlerce kez tekrarlanarak, pilin kullanım ömrü arttırılabilir [19].

Birincil piller genel olarak ikincil pillere göre daha yüksek kapasite (Ah/kg), daha yüksek kütleli enerji yoğunluğu (Wh/kg) ve daha yüksek bir başlangıç voltajına sahiptirler. Bu piller taşınabilir cihazlar, oyuncaklar, saatler ve ısıtma cihazları gibi alanlarda kullanılmaktadır [20]. İkincil piller ise, daha yüksek maliyetli olmasına rağmen daha uzun ömürlü ve çevre dostu olması sebebiyle tüketiciler tarafından çok geniş uygulama alanında kullanılmaktadır [19].

2.2.1. Lityum iyon piller

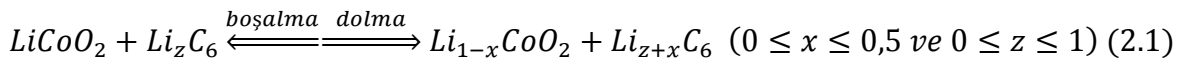
Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj voltajına (3,7 Volt) sahip ilk ticari lityum iyon piller 1991 yılında Japon Sony Firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürüldü [21]. Japon firmaları günümüzde dünya pil pazarında bulunan pil hücrelerinin %90'nını karşılamaktadır. İlk yıllarda silindirik piller kullanılmasına rağmen günümüzde cep telefonlarının yaygınlaşmasıyla birlikte prizmatik ve kare biçiminde piller pazarda yerini almıştır [21].

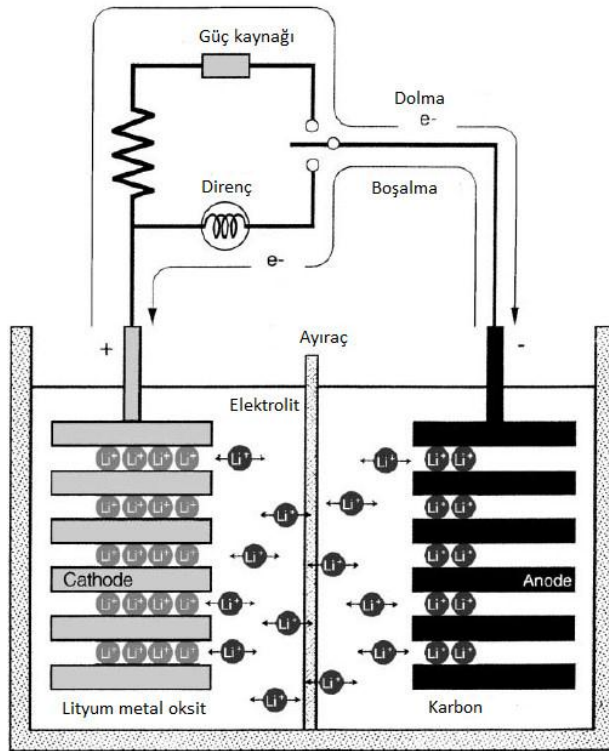
Şekil 2.1'den görüldüğü üzere kurşun-asit, nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrür gibi diğer şarj edilebilir pil sistemleriyle kıyaslandığı zaman, lityum iyon piller daha yüksek kütle ve hacimsel enerji yoğunluklarına sahiptir. Lityum iyon pillerin çalışma gerilimi 3,7 V olup diğer pillerin (Ni-MH ve Ni-Cd) yaklaşık 3 katıdır. Lityum iyon pillerin sağladığı bu yüksek çalışma voltajı, katot ve anot aktif maddeleri ile lityum arasında meydana gelen etkileşimden kaynaklanmaktadır [21].



Şekil 2.1. Bazı doldurulabilir pillerin kütle ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [63]

Bir lityum iyon bataryada, lityum iyonları dolma-boşalma tepkimesi esnasında sürekli olarak anot-katot arasında gidip gelmektedir. Şarj esnasında katot aktif maddenin kristal örgüsünün uygun boşluklarına yerleşmiş olan lityum iyonları anoda göç ederken, deşarj esnasında ise bu olayın tam tersi durum meydana gelmektedir. Her iki işlem sırasında da dış devreden lityum iyon geçişini karşılayacak miktarda akım geçer [21,22]. Lityum iyon pilde dolma ve boşalma sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim Şekil 2.2'de ve anot ile katot arasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon ise Eş. 2.1'deki gibi ifade edilmiştir [22].





Şekil 2.2. Lityum iyon pilin çalışma prensibi [21]

Dolma ve boşalma sırasında lityum iyonlarının elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı lityum iyon pillerine salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) de denir [21]. Lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz,

Lityum iyon pillerin avantajları ve sahip olduğu üstün özellikler [22];

- 1- Yüksek voltaj (ortalama çalışma voltajı 3,6–3,7 V)
- 2- Yüksek kütle ve hacimsel enerji yoğunluğu
- 3- Düşük kendi kendine deşarj oranı
- 4- Hafıza etkisinin olmaması
- 5- Hızlı şarj edilebilmesi
- 6- Mükemmel çevrim ömrü
- 7- Geniş çalışma sıcaklığı

Lityum iyon pillerin bazı dezavantajları [23];

- 1- Fiyatı
- 2- Yüksek sıcaklıklarda bozunması
- 3- Koruyucu devre ihtiyacının olması
- 4- Aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozunma şeklindedir.

Lityum iyon piller sahip oldukları bu üstün kapasite ve özellikler sayesinde portatif cihazlar (cep telefonu, dijital kamera, taşınabilir bilgisayar, MP3 çalar), elektrikli araçlar ve hibrit elektrikli araçlarda, sağlık alanında (kalp pilleri, nörolojik kalp pilleri) ve daha birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [20].

2.2.2. Katot aktif malzemeler

Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot aktif maddenin özelliğine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve lityum iyon miktarı, bir pilin sırasıyla voltajını ve şarj kapasitesini belirler. Kullanılan katot aktif maddelerin artan kimyasal ve mekanik kararlılığı, pillerin döngü sayısını artırır. Malzemelerin katot aktif madde olarak kullanılabilmesi için bazı kriterleri karşılaması gerekmektedir. Bunlar [18];

- 1- Malzeme kolayca indirgenme-yükseltgenme iyonu içermeli.
- 2- Materyal lityum ile tersinir tepkime verebilmeli.
- 3- Materyal yüksek serbest reaksiyon enerjisiyle lityum ile etkileşmeli. Bu da yüksek kapasite, yüksek voltaj ve yüksek enerji yoğunluğu sağlar.
- 4- Şarj-deşarj sırasında materyal lityum ile hızlı etkileşmelidir. Böylece yüksek güç yoğunluğu sağlanır.
- 5- Materyalin elektronik iletkenliği bir metal gibi iyi olmalıdır. Bu elektrokimyasal reaksiyon boyunca elektron hareketinin kolaylaşmasını sağlar.
- 6- Enerji yoğunluğunun büyük olması için molar hacim küçük olmalı.
- 7- Materyal kararlı olmalıdır. Yapısal değişim olmamalıdır aksi halde aşırı şarj veyadeşarj meydana gelebilir.
- 8- Materyal ucuz ve çevreye zararsız olmalı şeklinde sıralanabilir [18].

2.3. Bor ve Enerji Depolamada Kullanımı

Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunamaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minareli olduğu bilinmektedir. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bileşiğin kullanılmasına olanak sağlamaktadır [64]. Bor metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Kristal bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [24].

Ticari olarak üretilip kullanılan bor hidrürlerin en önemlisi olan ve iyi bir hidrojen taşıyıcısı ve depolayıcısı olarak bilinen sodyum bor hidrür (NaBH_4), yanıcı/patlayıcı olmaması, çevreye dost bir ürün olması, reaksiyonu sonucu sodyum metaboratın tekrar sodyum bor hidrüre dönüştürülebilmesi, elde edilen hidrojenin yarısının sodyum bor hidrürden diğer yarısının ise sudan gelmesi, araçlarda yük ve yolcu taşıma yeri açısından problem yaratmaması gibi bazı özelliklerinden dolayı hidrojenin depolanması konusunda diğer yöntemlere göre avantajlı durumdadır. Ayrıca hidrojeni depolama özelliğinin yanı sıra, yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak da kullanılabilir [25].

2001 yılında, MgB_2 'nin tabakalı bor düzleminden kaynaklanan yüksek sıcaklık süperiletkenliğinin ($T_c=39\text{K}$) anlaşılması ile tabakalı yapılar birçok araştırmacının dikkatini çekmeye başladı [26]. Bu örnek çalışmalardan birinde teorik olarak MgB_2 sisteminden %75 oranında Mg çıkartılması ve eklenmesi sonucu 0,64 V'lık sabit bir çıkış potansiyeli, 561 Wh/kg kütleli enerji yoğunluğu ve 1550 Wh/L hacimsel enerji yoğunluğu ile %22 oranında bir hacim değişimi olacağı hesaplandı [27]. Bu sonuçlar ile yeni bir yüksek kapasiteli magnezyum bor pil tasarlanabileceği öne sürülmüştür [27].

Benzer başka çalışmalarda [28,29] ise, ilk kez 1995 yılında sentezi [30-Wörle ve ark.] yapılan tabakalı LiBC yapısına boşluk katkılama ile Li_xBC ($x<1$) yapısının süperiletkenlik davranışı sergileyebileceği öne sürüldü. Zhao ve ark. [31] ise Li_xBC yapısının elektrokimyasal özelliğini araştırarak $x=0,5$ değerine kadar lityum ekleme ve çıkarma işlemi yapılarak 2,3-2,4V'luk açık devre gerilimi ve %3 den daha az bir hacim değişimi hesaplamışlardır.

Söz konusu bu yapıların 1088 W h/kg kütlelesel enerji yoğunluklu ve 2463Wh/L hacimsel enerji yoğunluklu alternatif bir katot materyali olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

Diğer bir çalışmada [32] ise, grafit benzeri BC_3 yapısının lityum iyon piller için alternatif bir anot malzemesi olabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada yapılan teorik hesaplamalar sonucunda Li_2BC_3 yapısında lityum difüzyonu için yaklaşık 0,19 eV'lık bir potansiyel engeli olduğu ve lityum atomlarının BC_3 yapısında kolayca hareket edebileceği rapor edildi [32]. Ayrıca, metal katkılı BC_3 yapılarda hidrojen depolanması üzerine birçok araştırma mevcuttur [33-36].

Son olarak 2014 yılında grafen yapıya bor katkılama ile oluşturulan iki boyutlu BC_3 yapısının sahip olduğu 762 mAhg^{-1} maksimum kapasite ve 0.44V gelirim ile sodyum iyon piller için yeni bir anot malzemesi adayı olarak umut verici olduğu rapor edilmiştir [37].

3. HESAPLAMA YÖNTEMİ

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

1964 yılında Hohenberg ve Kohn yayınladıkları bir bildiri [38] ile modern YFT'nin temellerini attılar [39]. Kohn ve Hohenberg (H-K) tarafından ispatlanan ilk teorem şudur: Schrödinger denkleminde elde edilen taban-durum enerjisi, elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli. (Fonksiyonel kavramı, bir fonksiyonu alır ve o fonksiyondan bir sayı bulur. Yani fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üretirken, bir fonksiyonel bir fonksiyondan bir sayı üretir.) Bu teorem taban-durum elektron yoğunluğu ve taban-durum dalga fonksiyonu arasında bire-bir haritalama olduğunu bildirir. Kohn ve Hohenberg'in sonucunu tekrardan ifade edersek; $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu olmak üzere, taban durum enerjisi E , $E[n(\vec{r})]$ şeklinde yazılabilir. Bu $3N$ tane değişkene sahip bir dalga fonksiyonu yerine, üç uzaysal değişkene sahip elektron yoğunluğunu kullanarak Schrödinger Denkleminin çözülmesine yani taban durum enerjisinin bulunmasına olanak sağlar. Böylece teorem, sistem kaç tane boyuta sahip olursa olsun sadece 3-boyutlu bir probleme indirger [39].

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılabilecek bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin varlığını ifade eder, fakat fonksiyonel hakkında bilgi vermez. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi bu fonksiyonel için önemli bir özellik tanımlar: Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Hohenberg-Kohn teoremi ile tarif edilen fonksiyoneli yazmanın faydalı bir yolu, $\Psi_i(\vec{r})$ tek elektron dalga fonksiyonlarını kullanmaktır [39]. O halde enerji fonksiyoneli,

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}] \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada fonksiyonel iki gruba ayrıldı: (i) basit analitik formda yazılabilen, $E_{bilinen}[\{\Psi_i\}]$ ve (ii) diğer herşey, "Bilinen" terimler dört katkıdan oluşur:

$$E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{iyon} \quad (3.2)$$

Sağ taraftaki terimler sırasıyla, elektron kinetik enerjileri, elektronlar ile çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimleri, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleridir. Toplam enerji fonksiyoneliindeki $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$ terimi, değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli olarak isimlendirilir ve "bilinen" terimlerin içermediği diğer bütün kuantum mekaniksel etkileşimleri içerir [39].

Kohn ve Sham 1965 yılında yayınladıkları bir bildiri ile H-K teoremlerinde karşılaşılan sorunlara çözüm sunmuştur [40]. Kohn ve Sham (K-S), doğru elektron yoğunluğunu bulmanın, her biri sadece tek bir elektron içeren denklemlerin bir araya gelmesiyle oluşan denklem setinin çözümünü içerecek şekilde ifade edilebileceğini göstermişlerdir [39].

Kohn-Sham denklemleri;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.3)$$

formuna sahiptir. Denklemin sol tarafında yer alan $V(\vec{r})$, $V_H(\vec{r})$ ve $V_{XC}(\vec{r})$ olmak üzere üç tane potansiyel mevcuttur. Bunlardan birincisi daha önce verilen toplam enerji fonksiyonelinin "bilinen" kısmında (Eş. 3.2) da bulunur. Bu potansiyel atomik çekirdekler topluluğu ve elektron arasındaki etkileşmeyi tanımlar. İkincisine ise Hartree potansiyeli denir ve

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (3.4)$$

ile tanımlanır [39]. Bu potansiyel, Kohn-Sham denklemlerinden biriyle dikkate alınan elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar. Hartree potansiyeli, Kohn-Sham denklemleriyle tanımladığımız elektron aynı zamanda toplam elektron yoğunluğunun da bir

elemanı olduğundan, kendisiyle etkileşme hatası olarak isimlendirilen bir etki içerir. Bu hatanın düzeltilmesi, Kohn-Sham Denklemlerindeki en son potansiyel ile yapılır. $V_{XC}(\vec{r})$, tek elektron denklemlerine yapılan değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını ifade eder. Biçimsel olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisinin "fonksiyonel türevi" olarak tanımlanabilir:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}(\vec{r})}{\partial n(\vec{r})} \quad (3.5)$$

Yukarıda Eş. 3.3'de verilen Kohn-Sham denklemi iteratif öz uyum metodu ile çözülür [39]:

- 1- Bir başlangıç, deneme elektron yoğunluğu ($n(\vec{r})$) tanımlanır.
- 2- $\Psi_i(\vec{r})$, bulmak için bu deneme elektron yoğunluğu kullanılarak Eş. 3.3 çözülür.
- 3- Adım 2'den elde edilen, Kohn-Sham tek parçacık dalga fonksiyonları ile tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır, $n_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r})$.
- 4- Bulunan elektron yoğunluğu, $n_{KS}(\vec{r})$ ile başlangıçta kullanılan elektron yoğunluğu, $n(\vec{r})$ karşılaştırılır ve her iki yoğunluk aynı ise taban durum elektron yoğunluğudur. Bu da toplam enerji hesaplamada kullanılabilir [39].

3.1.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Eş. 3.1'deki değiş tokuş-korelasyon enerjisi terimini hesaplayabilmek için bazı yaklaşımlar yapılması gerekir. Bunu yapabilmek için her bir konumdaki değiş tokuş-korelasyon potansiyelini, belirli bir konum için, o konumda gözlenen elektron yoğunluğuna sahip düzgün elektron gazının bilinen değiş tokuş-korelasyon potansiyeli kabul edilir:

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}^{elektron\ gazı}[n(\vec{r})] \quad (3.6)$$

Bu yaklaşım, yaklaşık değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli tanımlamak amacıyla, yalnızca yerel yoğunluğu kullanır [39]. LDA yaklaşımı YFT hesaplamalarında kullanılan tek fonksiyonel değildir. Çok çeşitli fiziksel problemler için iyi sonuçlar veren ve yaygın bir şekilde kabul gören çok sayıda yaklaşık fonksiyonel vardır [39]. LDA'dan sonraki en iyi bilinen fonksiyonel sınıfı, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel

gradyent hakkındaki bilgileri kullanır; bu yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) olarak bilinir. Elektron yoğunluğunun gradyentinden elde edilen bilgiler bir GGA fonksiyoneli içine çok çeşitli yollarla dahil edilebildiğinden, çok sayıda farklı GGA fonksiyoneli vardır [39].

3.2. CASTEP Paket Programı

“Cambridge Sequential Total Energy Package”ın kısaltması olan CASTEP, Cambridge Üniversitesi teorik yoğun madde grubu tarafından geliştirilmiştir [41]. CASTEP, yoğunluk fonksiyonel teorisi düzlem dalga pseudo-potansiyel yöntemini kullanır. Bu sayede ilk prensipler kuantum mekaniksel hesaplamaları gerçekleştirmesine izin vererek yarı iletken, metal, seramik, mineral ve zeolit gibi materyallerin yüzey ve kristal özelliklerinin araştırılmasını ve anlaşılmasını sağlar [42].

Tipik uygulamaları yüzey kimyası, yapısal özellikler, bant yapısı, durum yoğunluğu ve optik özellikleri içeren çalışmalardır. Ayrıca CASTEP, bir sistemin dalga fonksiyonlarının ve durum yoğunluklarının uzaysal dağılımını incelemede kullanılabilir [42].

Buna ek olarak CASTEP, bir kristalin ikinci dereceden elastik sabitlerinin tüm tensörlerini ve buna bağlı mekanik özelliklerini (Poisson katsayısı, Lamé sabitleri, bulk modülü) hesaplamak için kullanılabilir. CASTEP hem nokta kusurların (boşlukları, çatlaklar ve katkı kusurlar) hem de genişletilmiş kusurların (büyük sınır etkileri ve bozuklukları) özelliklerini incelemede kullanılabilir [42].

Ayrıca CASTEP ile katıların titreşim özellikleri (fonon dispersiyonu, termodinamik özellikler, toplam ve öngörülen fonon durum yoğunlukları), hem lineer tepki metodolojisi hem de sonlu yer değiştirme tekniği kullanılarak hesaplanabilir. Elde edilen sonuçlar, yüzeylerde tutunan moleküler yapıların titreşim özelliklerini incelemede ya da deneysel nötron spektroskopisi verilerini veya titreşim spektrumlarını değerlendirmede ya da yüksek sıcaklık ve basınçlarda fazların kararlılığını incelemek gibi çeşitli şekillerde kullanılabilir [42]. İlave olarak, kimyasal değişimler ve ilgilenilen atom üzerindeki elektrik alan etkisi gibi deneysel katı NMR sonuçlarını analiz etmek için gerekli de kullanılabilir [42].

4. LİTYUM BOR KARBÜR BİLEŞİKLERİ

İlk sentezi 1995 yılında Wörle ve ark. [30] tarafından yapılan tabakalı LiBC bileşiğinin MgB_2 ile izoelektronik formda ve benzer yapısal özelliklere sahip olması, bu bileşiğin de süperiletken özellik sergileyebileceği üzerine çok sayıda deneysel [43-51] ve teorik [28,52-58] çalışma yapılmasına neden olmuştur. Lityumun değerlik elektron sayısı, Mg'a göre $1 e^-$ eksiktir. Ancak yapısındaki C'nin değerlik elektron sayısı, B'ye göre $1 e^-$ fazladır. Her iki bileşiğin elektronik yapılarında sırasıyla B-B ve B-C atomları arasında etkileşim mevcuttur [28]. Li_xBC 'nin en önemli özelliği ise Li içeriği ile kristal yapısında değişiklik olabilmesidir. $x=1$ değerine sahip sistem ile Li içeriğinin düşük olduğu sistem arasında yapısal değişim meydana geldiği düşünülmektedir [28]. Ayrıca kristali oluşturan BC tabakalarının AB veya AA istiflenmesine sahip olmasına bağlı olarak LiBC bileşiği yarıiletken veya yarı-metalik karakterde olabilir [28,46].

Bu çalışmadaki bütün hesaplamalar, "Materials Studio 6.0" yazılım paketinin bir bileşeni olan CASTEP paket programı ile yapıldı. Düzlem dalga yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve ilk prensipler yöntemi kapsamında CASTEP programında kullanılan parametreler Çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4.1. Hesaplama yöntemi ve kullanılan parametreler

Fonksiyonel	LDA (CA-PZ)
Kalite	Çok hassas
Pseudo-potansiyel	Ultrasoft
Kesilim enerjisi	500 eV
k-nokta aralığı	$11 \times 11 \times 4$ k (birim hücre) $5 \times 5 \times 4$ k (süper hücre)
Optimizasyon metodu	BFGS
Toplam enerji toleransı	5.0×10^{-6} eV/atom
Maksimum yer değiştirme	5.0×10^{-4} Å
Maksimum kuvvet	0.01 eV/Å
Maksimum Basınç	0.02 GPa
SCF toleransı	5.0×10^{-7} eV/atom

Tasarlanan geometrilerin optimizasyonları yapılarak, toplam enerji değerleri hesaplandı. Yapıların kararlılıklarını araştırmak için kohesif enerjileri ve oluşum entalpileri belirlendi. Hesaplanan bu enerjiler birim formül başına verilmiştir. Ayrıca tabakalı yapıya katkılanan metallerin yapıya bağlanma enerjileri hesaplandı.

Kohesif enerji için [59],

$$E_{Koh}(eV/b.f.) = \frac{[E_{top} - (xE_M^{iso} + Z(E_B^{iso} + E_C^{iso}))]}{Z} \quad (4.1)$$

eşitliği kullanıldı. Burada E_{Koh} sistemin kohesif enerjisi, E_M^{iso} izole edilmiş metal atomunun ($M=Li, Na, Mg$) enerjisidir. E_B^{iso} ve E_C^{iso} sırasıyla izole edilmiş bor ve karbon atomunun enerjilerini göstermektedir. E_{Top} ise, sistemin toplam enerjisidir. Buradaki Z değeri birim hücre için $Z=2$ ve 2×2 süper hücreler için $Z=8$ dir. $E_{Li}^{iso} = -185,917$ eV, $E_{Na}^{iso} = -1299,991$ eV, $E_{Mg}^{iso} = -971,757$ eV, $E_B^{iso} = -70,226$ eV, $E_C^{iso} = -145,401$ eV olarak bulundu ve bu çalışmadaki hesaplamalarda kullanıldı.

Oluşum entalpisi için [59],

$$\Delta H (eV/b.f.) = \frac{[E_{top} - (xE_M^{bulk} - Z(E_B^{bulk} + E_C^{bulk}))]}{Z} \quad (4.2)$$

eşitliği kullanıldı. Burada ΔH oluşum entalpisini temsil etmektedir. E_M^{bulk} metal atomlarının ($M=Li, Na, Mg$), E_B^{bulk} ve E_C^{bulk} ise sırasıyla bor ve karbon atomlarının taban durum kristal yapıdaki enerjileridir. $E_{Li}^{bulk} = -187,966$ eV (bcc), $E_{Na}^{bulk} = -1301,420$ eV (bcc), $E_{Mg}^{bulk} = -973,487$ eV (hcp), $E_B^{bulk} = -77,733$ eV (α -Bor), $E_C^{bulk} = -155,557$ eV (grafit) olarak bulundu. Ayrıca süper hücre sistemlerinde tabakalar arasına katkılanan metal atomlarının bağlanma enerjileri aşağıdaki eşitlikler ile hesaplandı.

Metalin B_8C_8 tabakasına bağlanma enerjisi için [27],

$$E(M)_{b-BC} \left(\frac{eV}{M} \right) = [E(M_x B_8 C_8) - E(B_8 C_8) - xE(M)]/x \quad (4.3)$$

Metal katkılanmış $M_x B_8 C_8$ yapısına bir tane daha aynı metalin bağlanma enerjisi [27],

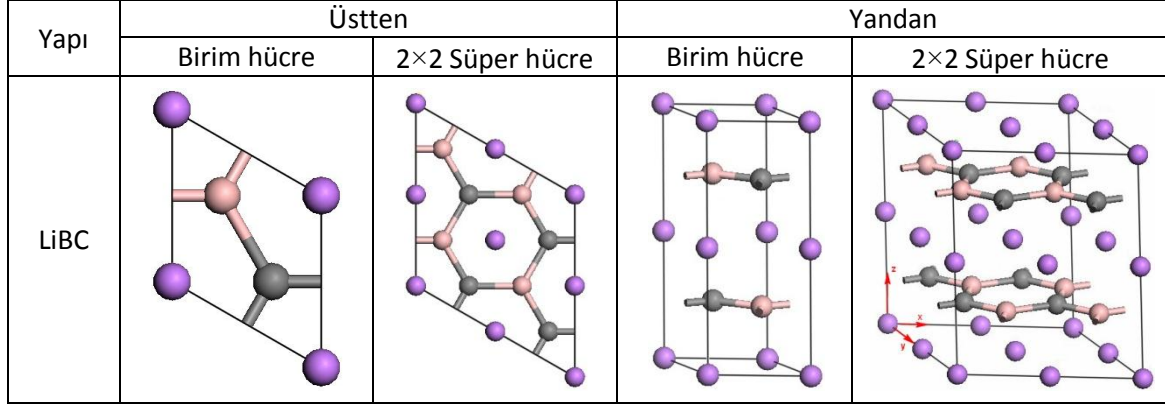
$$E(M)_{b-M_x B_8 C_8} \left(\frac{eV}{M} \right) = E(M_x B_8 C_8) - E(M_{x-1} B_8 C_8) - E(M) \quad (4.4)$$

Buradaki $E(M_x B_8 C_8)$ metal katkılanmış son sistemin toplam enerjisini, $E(B_8 C_8)$ ve $E(M_{x-1} B_8 C_8)$ sırasıyla BC tabakasının toplam enerjisini ve bir metal eksilteli sistemin toplam enerjisini göstermektedir. $E(M)$ ise, katkılanan metal atomunun taban durum enerjisini göstermektedir.

4.1. Metal Katkılı Tabakalı Bor Karbür MBC (M=Li, Na, Mg) Birim Hücrelerinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

Metal katkı tabakalı bor karbür (MBC) yapısı Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, x-y düzlemine paralel sıralı bor ve karbondan oluşan altıgen tabakaların z-yönünde AB istiflenmesi ve bor karbon altıgenlerinin merkezine gelecek şekilde tabakalar arasına metal atomlarının yerleşmesi ile oluşur. Bu düzenlemeye uyan MBC (M=Li, Na, Mg) tabakalı kristal yapısının uzay simetrisi $P6_3/mmc$ (no 194)’dir. Birim hücre iki tabakadan oluştuğu için 2 M/B/C sayıda atom ve iki birim formül içermektedir. Birim hücre hesaplamalarında, simetrik hücre ve $11 \times 11 \times 4$ k-nokta seti kullanılmıştır. MBC birim hücresindeki atomların Wyckoff konumları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Optimize olmuş Li, bor karbür birim hücresi ve 2×2 süper hücre. Mor renkli küreler Li, pembe renkli küreler B ve gri renkli küreler C atomlarını temsil etmektedir



Çizelge 4.3. $M_2(\text{Li, Na ve Mg})\text{-B}_2\text{C}_2$ birim hücresindeki atomların Wyckoff konumları

Atom	x	y	z	Konum
M	0	0	0	2a
M	0	0	1/2	2a
B	1/3	2/3	1/4	2c
B	1/3	2/3	3/4	2d
C	2/3	1/3	1/4	2d
C	2/3	1/3	3/4	2c

Birim hücreler için yapılan optimizasyonlarda bulunan örgü sabitleri, hacim, BC altıgen düzlemdeki bor-karbon bağ uzunluğu ($d_{\text{B-C}}$), metal atomunun (M) BC tabakasına mesafesi ($d_{\text{M-BC}}$) ve yasak enerji aralığı (E_g) değerleri Çizelge 4.4'te verildi.

Çizelge 4.4'ten görüldüğü üzere MBC birim hücrelerinin hacimleri için $V_{\text{NaBC}} > V_{\text{MgBC}} > V_{\text{LiBC}}$ olarak bulundu. Bu sonuç, atomların periyodik tabloda aynı sütunda aşağı inildikçe atomik çapın arttığı, aynı satırda sağa doğru gidildikçe atomik çapın küçüldüğü bilgisine uymaktadır. Aynı sütunda daha aşağıda bulunan Na metali katkılı yapı, Li metali katkılı yapıdan daha büyük hacimli iken, aynı satırda yer alan Na ve Mg atomlarından sağda olan Mg metali katkılı yapının daha küçük hacimli olduğu bulunmuştur. BC altıgenindeki bor-karbon bağ uzunlukları ($d_{\text{B-C}}$) karşılaştırıldığında, Li katkılı yapı en kısa uzunlukla (LDA-1,563Å) en sıkı bağlı BC düzlemlerine sahiptir. Mg katkılı yapı ise en uzun (LDA-1,630Å) bor-karbon bağına sahiptir. BC tabakaları arasına katılan metal atomlarının BC

tabakalarına olan mesafeleri (d_{M-BC}) karşılaştırıldığında ise, Li atomları tabakalara en yakın (LDA-2,303Å) konumda iken, Na atomları en uzak (LDA-2,593Å) konumdadır.

Çizelge 4.4. $M_2B_2C_2$ (M=Li, Na, Mg) bileşiğinin örgü sabitleri, aynı altıgendeki bor-karbon bağ uzunluğu (d_{B-C}), metal-BC tabakası mesafesi (d_{M-BC}), hacim ve yasak enerji aralığı (E_g) (Parantez içinde verilen değerler referanslardaki orijinal birimlerindeki değerleridir)

Bileşik	Kullanılan program	Yaklaşım ve fonksiyon	a (Å)	c (Å)	d_{B-C} (Å)	d_{M-BC} (Å)	Hacim (Å ³)	E_g (eV)	Kaynak
Li ₂ B ₂ C ₂	CASTEP	LDA (CA-PZ)	2,707	6,766	1,563	2,303	42,941	0,772	Bu çalışma
		GGA-PBE	2,745	7,067	1,585	2,373	46,102	0,883	
		¹ GGA-PBE	2,731	7,001	1,577	2,356	45,223	0,865	
		² GGA-PBE	2,732	6,984	1,577	2,353	45,142	0,847	
	VASP	LDA-CA	2,718	6,831	1,59			0,780	[31]
	CASTEP	² GGA-PBE	2,730	6,957			44,908	0,868	[53]
	WIEN97	LDA	2,73	6,87					[54]
		LDA	2,735	6,894					[55]
		GGA-PBE	2,756	6,993					
		LDA	2,731 (5,16a.u.)	7,001 (13,23a.u.)					[56]
		GGA	2,762 (5,22a.u.)	7,080 (13,38a.u.)					
	Deneysel		2,752	7,058					[30]
	Deneysel		2,751	7,055				>1	[43]
	Deneysel		2,744	7,051					[44]
	Deneysel		2,750	7,054	~1,588	~2,373	~46,222		[45]
	Deneysel		2,749	7,053					[46]
	Deneysel		2,736	7,099					[47]
Na ₂ B ₂ C ₂	CASTEP	LDA-CAPZ	2,776	8,152	1,603	2,593	54,405	0,921	Bu çalışma
		GGA-PBE	2,814	8,394	1,625	2,654	57,559	0,810	
	ABINIT	GGA	2,778 (5,25 a.u.)	8,266 (15,62a.u.)					[60]
		LDA	2,757 (5,21 a.u.)	8,075 (15,26a.u.)					[56]
		GGA	2,799 (5,29 a.u.)	8,255 (15,60a.u.)					
Mg ₂ B ₂ C ₂	CASTEP	LDA-CAPZ	2,823	7,358	1,630	2,458	50,800	-	Bu çalışma
		GGA-PBE	2,847	7,757	1,644	2,542	54,445	-	

LiBC bileşiği için Çizelge 4.4-5'te verilen teorik çalışmalardan Caputo'nun çalışması [53] dışındakiler DFT tabanlı, Caputo'nun çalışmasında ise DFT-D tabanlı enerji hesaplamaları yapılmıştır. Sadece LiBC birim hücresi için ek olarak GGA yaklaşımında DFT ve DFT-D tabanlı enerji hesaplamaları da yapıldı. Çizelge 4.4'ten görüldüğü gibi, bulunan örgü parametresi değerleri diğer teorik ve deneysel çalışmalarda bulunanlar ile uyumludur.

¹ DFT-D tabanlı (Grimme) ve ultrasoft pseudo-potansiyel kullanılarak hesaplandı.

² DFT-D tabanlı (Grimme) ve norm-conserving pseudo-potansiyeli kullanılarak hesaplandı.

GGA yaklaşımı kullanılarak yapılan optimizasyon sonucunda birim hücrenin örgü parametreleri deneysel çalışmalara daha yakın bulunmuştur. Fakat diğer bölümlerde yapılan süper hücre üzerindeki çalışmalarda LDA yaklaşımı kullanılmıştır. Bunun sebebi de hem çalışmanın amacı olan, tasarlanan yapıların olası bir pil elektrot malzemesi olarak kullanılması için uygunluğunun araştırılması hem de hesaplama zamanından kazanmak için tercih edilmiştir. NaBC bileşiği için Çizelge 4.4’de verilen LDA ve GGA yaklaşımlarında hesaplanan örgü parametreleri diğer teorik çalışmalar ile uyum içindedir.

Metal katkılı tabakalı bor karbür birim hücresinin hesaplanan taban durum toplam enerjisi ve hesaplanan birim formül başına oluşum entalpisi değerleri Çizelge 4.5’te verilmiştir. Çizelge 4.4’te verilen GGA yaklaşımı ve sadece M=Li için yapılan DFT-D tabanlı hesapların sonuçları Çizelge 4.5’te verilmiştir. Li katkılı yapı için DFT-D tabanlı Grimme (dağılım düzeltme terimli) fonksiyoneli kullanıldığında, DFT enerji hesabına ek olarak uzaklığa ($\frac{C_{6,ij}}{R^6}$) bağlı bir ek terim eklenerek daha düşük taban durumu enerjisi bulunmuştur. Çizelge 4.5’ten görüldüğü gibi DFT-D tabanlı GGA yaklaşımı kullanılarak elde edilen taban durum enerjisi yardımıyla hesaplanan oluşum entalpisi Caputo’nun [53] bulduğu sonuç ile iyi uyum içindedir.

Çizelge 4.5. $M_2B_2C_2$ (M=Li, Na, Mg) bileşiğinin toplam enerjisi (E_{Toplam}) ve birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH)

Kullanılan program	Yapı	Yaklaşım ve fonksiyon	E_{Toplam} (eV)	ΔH (eV/b.f.)	Referans
CASTEP	$Li_2B_2C_2$	LDA-CAPZ	-845,238	-1,363	Bu çalışma
		GGA-PBE	-846,810	-1,121	
		¹ GGA-PBE+D	-849,260	-1,799	
		² GGA-PBE+D	-483,028	-1,795	
		² GGA-PBE+D		-1,735 (-167,40 kJ/mol)	[53]
	$Na_2B_2C_2$	LDA-CAPZ	-3069,883	-0,231	Bu çalışma
		GGA-PBE	-3073,243	-0,052	
	$Mg_2B_2C_2$	LDA-CAPZ	-2413,513	0,021	
		GGA-PBE	-2412,054	0,238	

¹ DFT-D tabanlı (Grimme) ve ultrasoft pseudo-potansiyel kullanılarak hesaplandı.

² DFT-D tabanlı (Grimme) ve norm-conserving pseudo-potansiyeli kullanılarak hesaplandı.

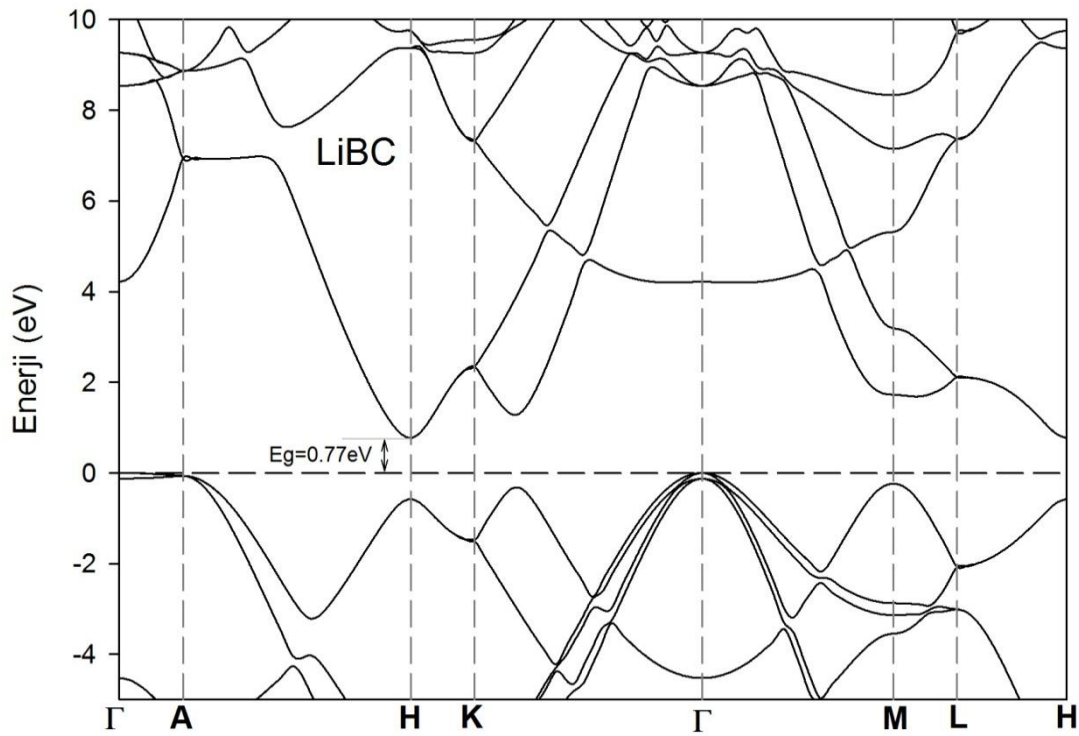
Çizelge 4.5'ten MBC bileşikleri için LDA sonuçları karşılaştırılırsa toplam enerjisi en küçük olan yapı M=Li (-845,238 eV) olurken, en büyük toplam enerjiye sahip yapı M=Na (-3069,883 eV) katkılı yapı olduğu bulunmuştur. Oluşum entalpileri karşılaştırıldığında ise en kararlı (-1,363 eV) yapının LiBC yapısı olduğu, MgBC yapısının ise LDA ile hesaplanan değerinin pozitif oluşum entalpisine (0,021 eV) sahip ve kararsız bir yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca, GGA ile hesaplanan değerinin de pozitif oluşum entalpisine (0,238 eV) sahip olduğu bulunarak sonuçların tutarlılığı test edildi.

LDA yaklaşımı ile birim hücre için yapılan Mulliken bağ popülasyonu (MP) hesaplamalarından bor-karbon bağlarının MP değerleri: M=Li ($d=1.563\text{\AA}$) için 3,36; M=Na ($d=1.603\text{\AA}$) için 3,30 ve M=Mg ($d=1.630\text{\AA}$) için 4,56 olarak bulundu.

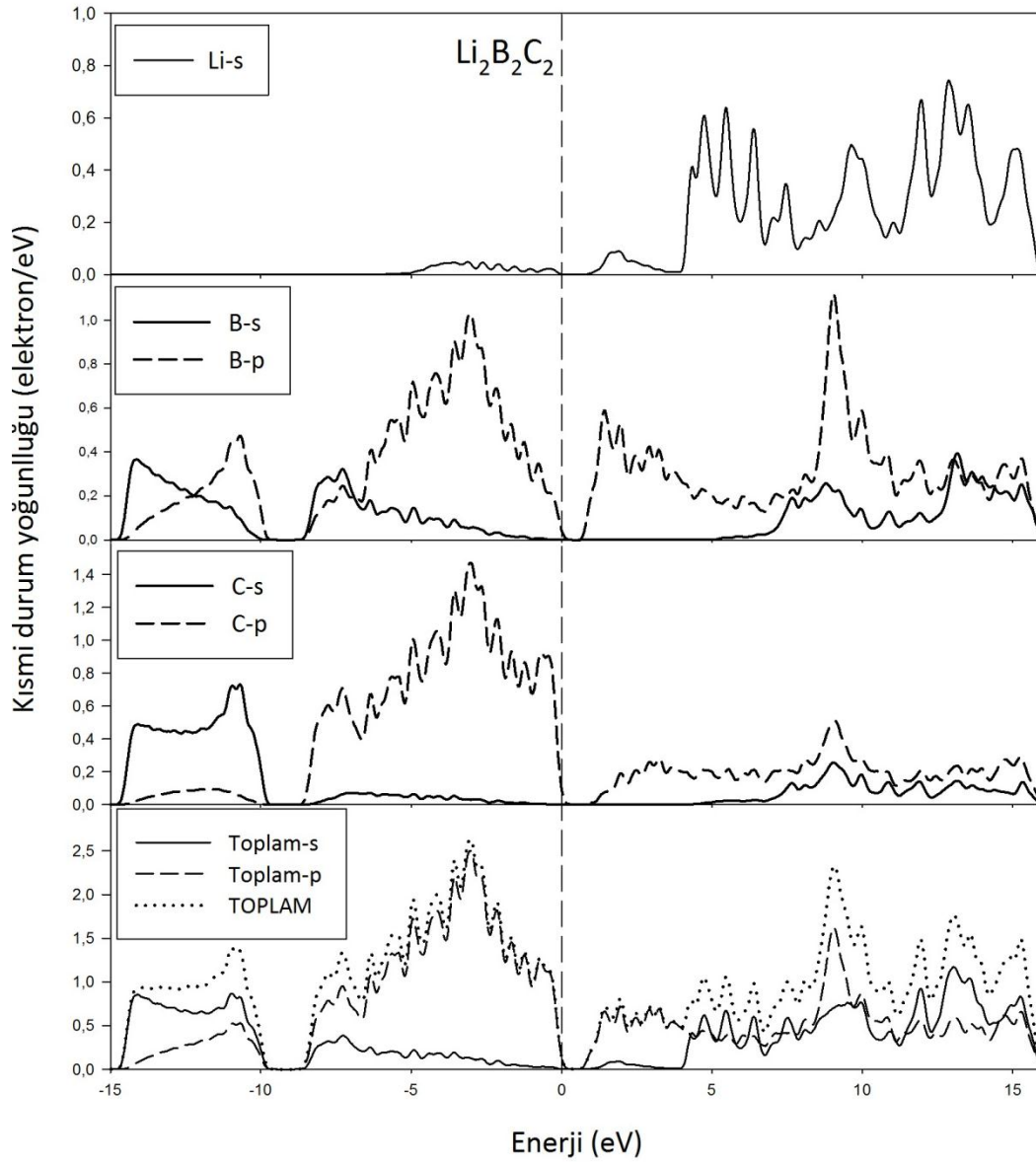
En kuvvetli bor-karbon bağ oluşumu Mg katkılı yapıda görülmesine rağmen Çizelge 4.5'ten görüldüğü gibi oluşum entalpi pozitifdir. Metal atomlarının yükleri incelendiğinde ise, Li (+1,23|e|), Na (+0,98|e|) ve Mg (+1,60|e|) olduğu bulundu. Bu sonuç tabakalar ve katkılanan metal atomları arasında yük transferi gerçekleştiğini gösterdi. Buradan, sistemlerdeki bağlanma doğasının iyonik bir bileşene sahip olduğu sonucuna varıldı.

Farklı metal katkılı bor karbür yapıların kararlılıkları ve yapısal parametreleri karşılaştırıldıktan sonra, bu sistemlerin daha iyi anlaşılması için band yapısı ve kısmi durum yoğunluğu gibi elektronik özelliklerinin incelenmesi gerekir. LiBC bileşiğinin hesaplanan band yapısı Şekil 4.1'de ve Li, B ve C atomları için kısmi durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.2'de gösterildi. Şekil 4.1 incelendiğinde yapının değerlik (valans) bandının maksimumu Γ noktasında ve iletim bandının minimumu H noktasında olan indirek band aralığına sahip bir p tipi yarıiletken olduğu bulundu. Yasak enerji aralığı 0,772 eV olarak hesaplandı ve bu değer literatürdeki diğer teorik çalışmalarda bulunan 0,78 eV [31], 0,926 eV [53] ve 1 eV [28] değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. Band eğrileri incelendiğinde, Γ -A simetri noktaları arasında Fermi seviyesine çok yakın paralel bantların, H-K (~9 eV) ve M-L (~-3 eV) simetri noktaları arasında Fermi seviyesine paralel bantların olduğu görüldü. Ayrıca K- Γ -M simetri noktaları arasında Γ noktası merkezli simetrik parabollerin olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar bileşiğin süperiletken karakter sergileyebileceğini göstermektedir [56]. Şekil 4.2'deki kısmi durum yoğunluğu grafiği

incelendiğinde, -15 eV ile -10 eV enerji aralığına bakıldığında -15 eV civarında B-s ve C-s hibritleşmesi varken -10 eV'ye doğru gidildikçe B-p ve C-s hibritleşmesine dönüşmektedir. -8,5 eV'den Fermi enerjisine (0 eV) kadar olan enerji aralığı bölgesinde her iki atomun p orbitalleri arasında hibritleşmenin meydana geldiği ve toplam durum yoğunluğuna katkının ağırlıklı olarak bu orbitallerden geldiği görüldü. Bu hibritleşmeler yapıdaki bor ve karbon atomlarının bağlanmasının güçlü olduğunu gösterir. Ayrıca değerlik bandının Fermi seviyesi civarında (-0,3 eV) en büyük katkının C-p orbitalinden olduğu görüldü. İletim bandında Fermi seviyesine yakın (1,38 eV) bölgede ise en büyük katkının B-p orbitallerinden kaynaklandığı gözlemlendi. Fermi seviyesi (0 eV) ile yaklaşık 4,5 eV enerji aralığında en çok B-p orbitalinin katkısı görülmektedir. 4,5 eV ile 16 eV enerji aralığında ise Li-s orbitallerinin katkısı ile s ve p orbitallerin toplam durum yoğunluğuna katkıları 9 eV'deki B-p orbitalinin piki, ile 11,9 eV ve 13 eV'deki Li-s orbitalinin pikleri haricinde hemen hemen aynıdır.



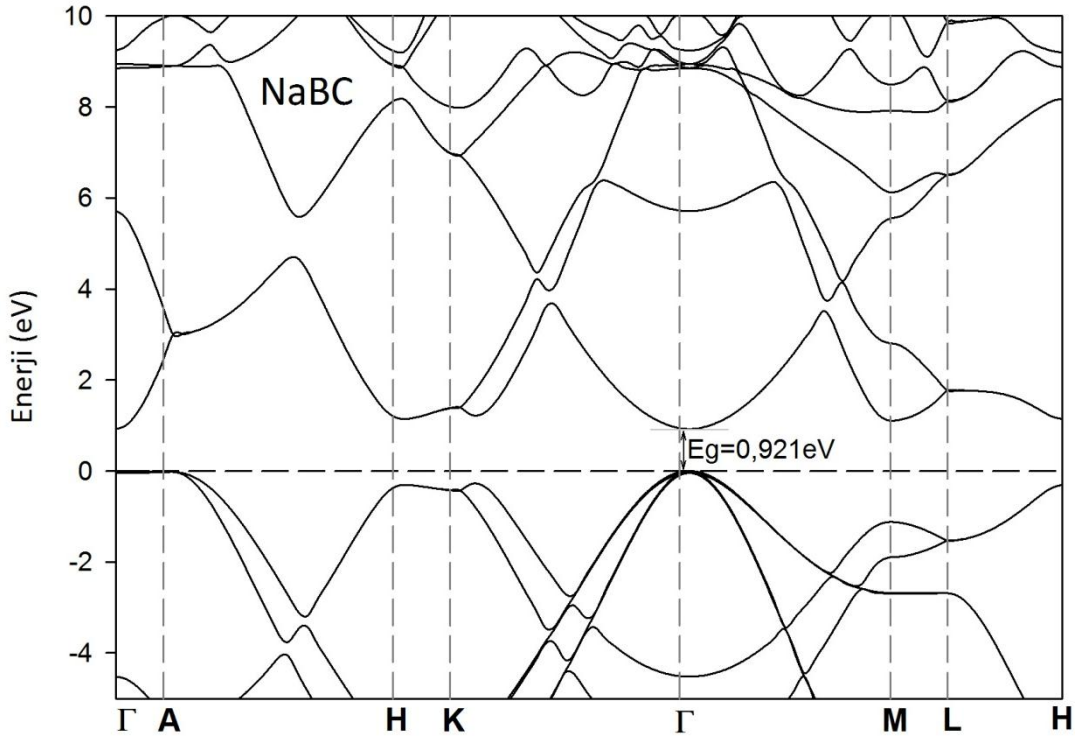
Şekil 4.1. LiBC birim hücresinin band yapısı



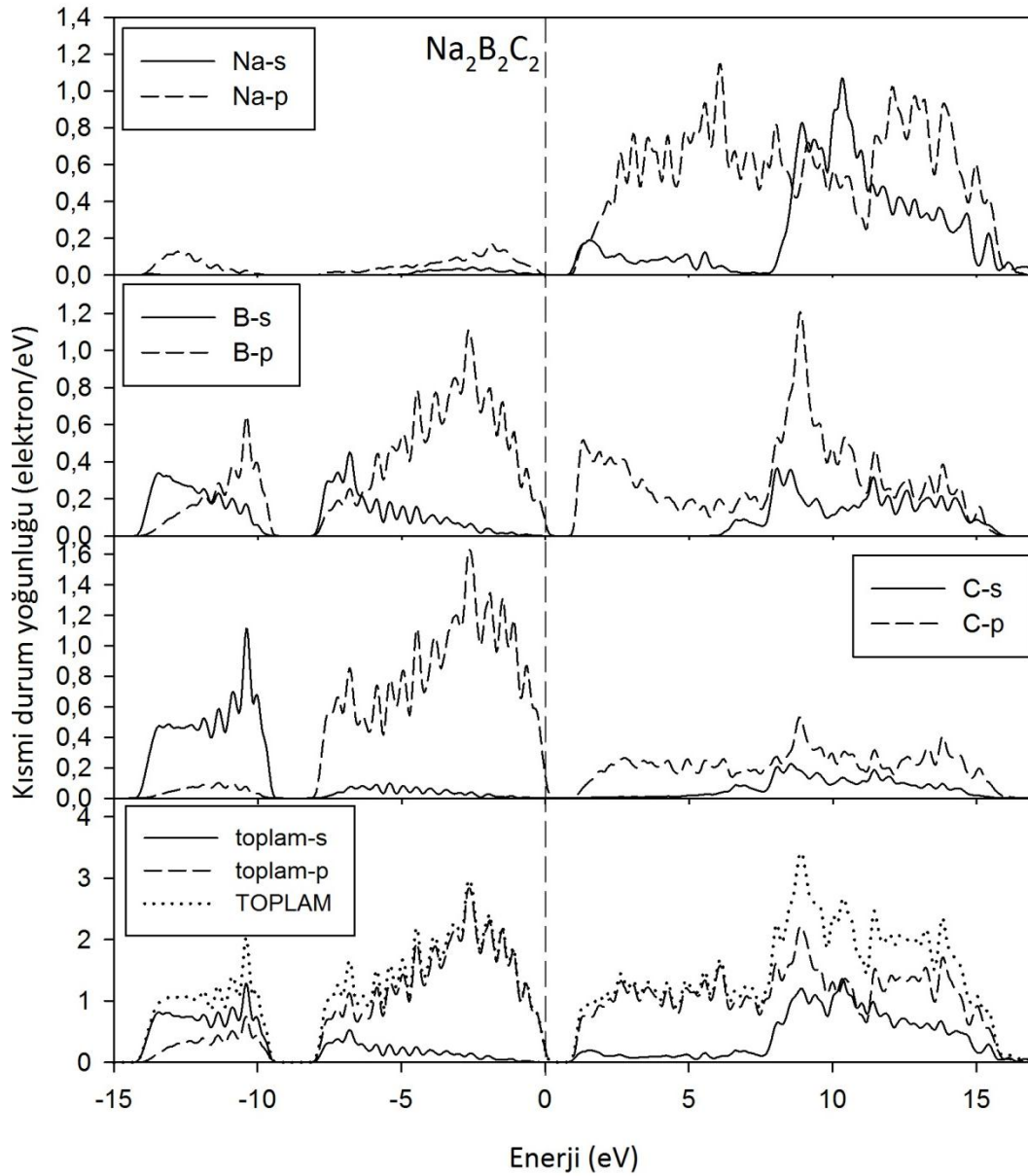
Şekil 4.2. LiBC birim hücresinin kısmi durum yoğunluğu eğrileri

NaBC birim hücresinin hesaplanan band yapısı Şekil 4.3'te ve Na, B ve C atomları için kısmi durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.4'te gösterildi. Şekil 4.3 incelendiğinde değerlik bandı maksimumu ile iletim bandı minimumu Γ noktasında olan direk band aralığına sahip p tipi bir yarıiletken olduğu bulundu. Yasak enerji aralığı 0,921 eV olarak hesaplandı. Bu değer LiBC yapısı ile karşılaştırıldığında daha büyük olduğu görüldü. Band eğrileri incelendiğinde, Γ -A, H-K ve M-L simetri noktaları arasında Fermi seviyesine paralel bantların oluştuğu görüldü. Ayrıca LiBC yapısında gözlenen K- Γ -M simetri noktaları arasında oluşan Γ noktasına göre simetrik parabollerin NaBC yapısında da oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçlar aynı şekilde bu bileşiğinde süperiletken karakter olasılığını düşündürmektedir.

[56]. Şekil 4.4' teki kısmi durum yoğunluğu grafiği incelendiğinde, -14 eV ile -12 eV enerji aralığında B-s ile C-s orbitallerinin hibritleşmesi varken -12 eV ile -9,5 eV arasında B-p ile C-s hibritleşmesine dönüşmüştür. -10,5 eV civarındaki pikin oluşmasında s orbitallerinin katkısı p orbitallerinin katkısının neredeyse iki katıdır. -8 eV'den Fermi (0 eV) seviyesine kadar olan enerji aralığında B-p ve C-p orbitallerinde kuvvetli hibritleşmelerin meydana geldiği gözlemlendi. Bu hibritleşmeler yapıdaki bor ve karbon atomlarının bağlanmasının güçlü olduğunu gösterir. Fermi seviyesinin hemen üstünde, 1 eV civarında oluşan ilk pike en büyük katkı B-p orbitalinden gelmektedir. 1 eV ile 14 eV arasında Na atomunun s ve p orbitallerinden toplam durum yoğunluğuna ciddi bir katkısı görüldü, çünkü serbest Na atomu ($2s^2 2p^6 3s^1$) elektron konfigürasyonuna sahiptir ve son yörüngesindeki 1 elektronunu yakın komşu atomlara vermeye meyilli olması yanında ikincil p elektronlarını da belirli bir olasılıkla verebilir. Bu yüzden 8,8 eV civarındaki pikin oluşmasında Na-s ve Na-p ile B-p orbitallerinin katkısı en fazladır.



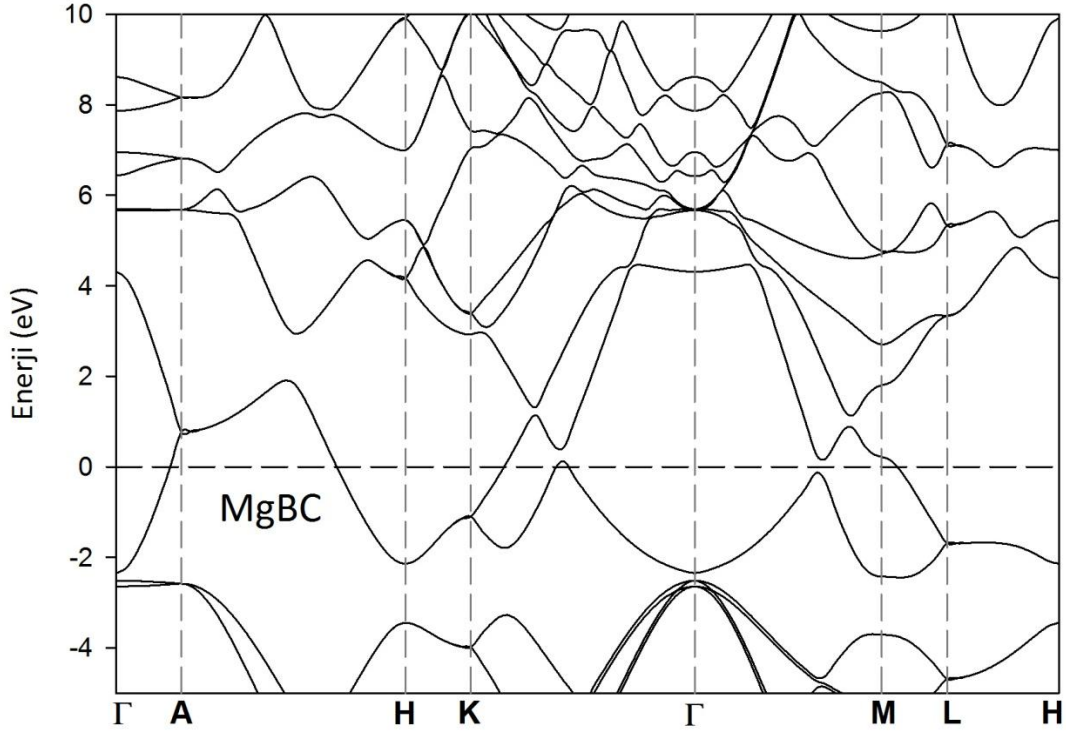
Şekil 4.3. NaBC birim hücresinin band yapısı



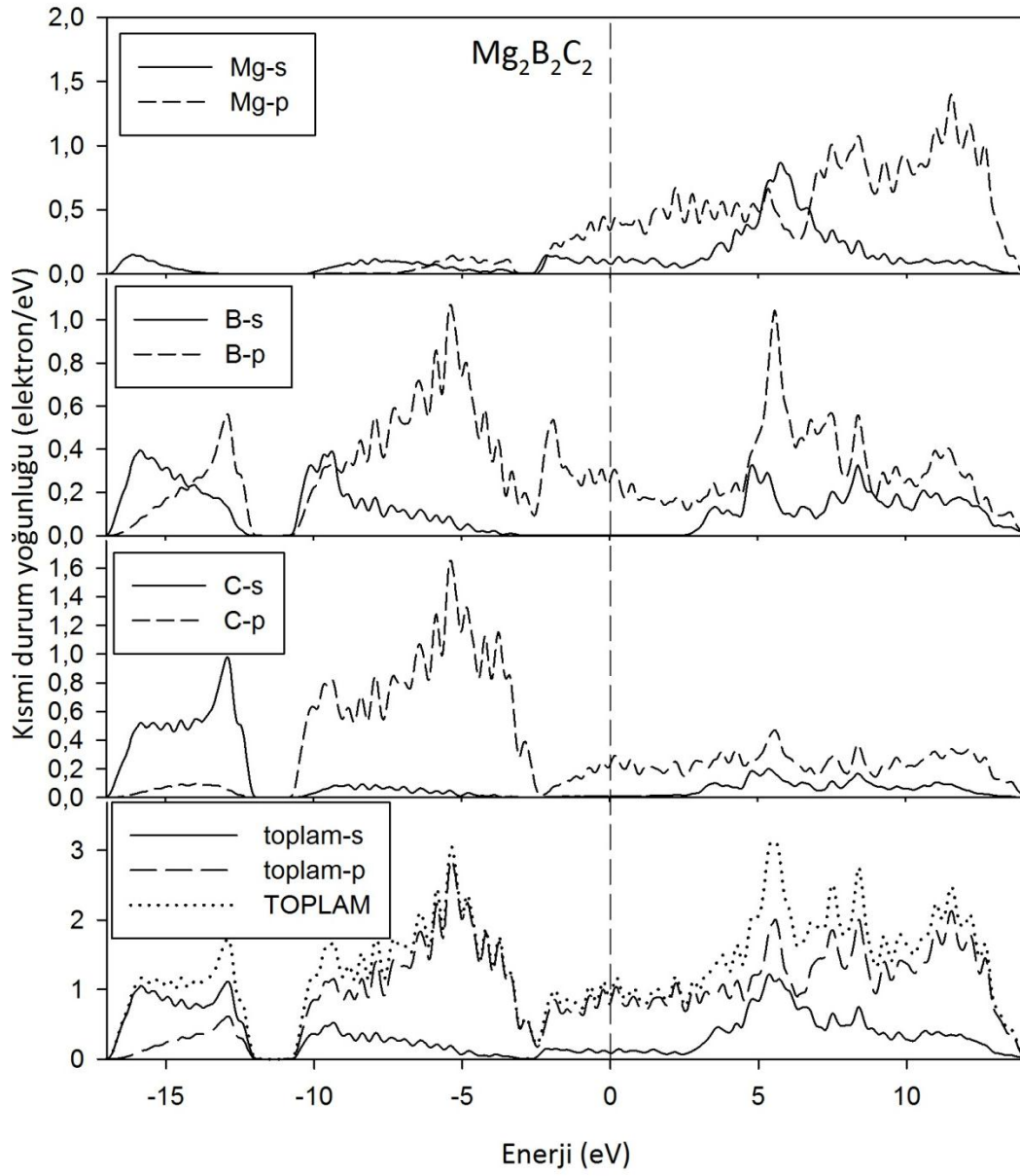
Şekil 4.4. NaBC birim hücresinin kısmi durum yoğunluğu eğrileri

MgBC birim hücresinin hesaplanan band yapısı Şekil 4.5'te ve Mg, B ve C atomları için kısmi durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.6'da gösterildi. Şekil 4.5 incelendiğinde değerlik bandı ile iletim bandı eğrilerinin Fermi (0 eV) seviyesini kestiği görüldü. Bu da yapının metalik karaktere sahip olduğunu gösterir. Şekil 4.6'daki kısmi durum yoğunluğu grafiği incelendiğinde, -17 eV ile -14,5 eV enerji aralığında B-s ile C-s orbitallerinin hibritleşmesi varken -14,5 eV ile -12 eV arasında B-p ile C-s hibritleşmesine dönüşmüştür. -13 eV civarındaki pikin oluşmasında s orbitallerinin katkısı p orbitallerinin katkısının neredeyse iki katıdır. -10,7 eV ile -2,5 eV enerji aralığında B-p ve C-p orbitallerinde kuvvetli hibritleşmelerin meydana geldiği görüldü. -2,5 eV'den sonra Mg atomunun s ve p

orbitallerinin toplam durum yoğunluğuna ciddi bir katkısı olduğu gözlemlendi. Yaklaşık 5,4 eV civarındaki pikin oluşmasında Mg-s ve Mg-p orbitalleri ile B-p orbitallerinin katkısı en fazladır. Toplam durum yoğunluğu şiddetlerinde -17 eV ile -12 eV arasında s orbitallerinin baskın olduğu, -12 eV ile -10,5 eV arasında hiçbir katkının olmadığı ve -10,5 eV ile 14 eV arasında p orbitallerinin baskın olduğu görüldü.



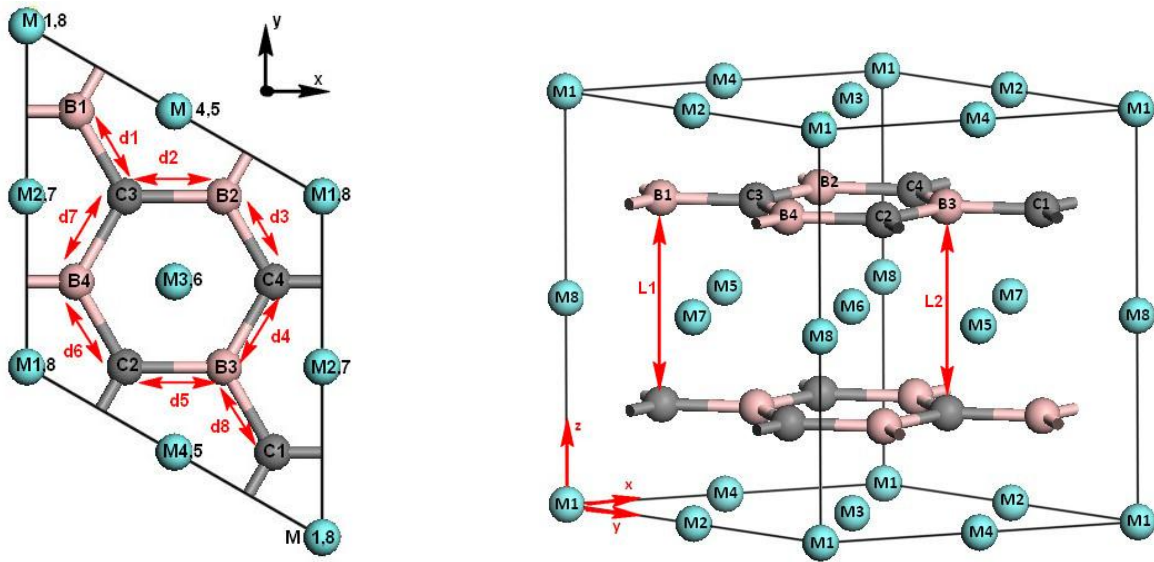
Şekil 4.5. MgBC birim hücresinin band yapısı



Şekil 4.6. MgBC birim hücresinin kısmi durum yoğunluğu eğrileri

4.2. $M_xB_8C_8$ ($M=Li, Na, Mg$) Bileşiklerinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

Bu kısımda metal katkı (Li, Na, Mg) bor karbür birim hücrelerinin 2×2 süper hücresi üzerinden metal atomları birer birer ve farklı konumlardan çıkartılarak metal konsantrasyonunun ve konumuna bağlı değişimlerin sistem üzerindeki etkileri araştırıldı. Birim hücre üzerinde yapılan çalışmalarda Li metali katkı yapı en kararlı olduğu için daha detaylı olarak incelendi. Bu bölümden itibaren bütün optimizasyonlar $5 \times 5 \times 4$ k -nokta seti ve P1 simetrisi seçilerek yapıldı. İlk süper hücremiz 8 M/B/C adet atom içermektedir. Geometrilere tasarlanırken yapıdan çıkartılan metal atomlarının konumları (M1-8), aynı düzlemdeki bor-karbon (d1-8) bağları ile üst tabakadaki bor ve karbon atomlarının indisleri ve tabakalar arası mesafenin (L1-L2) şematik gösterimi Şekil 4.7’de verildi.



Şekil 4.7. Geometrilere tasarlanırken kullanılan indislerin şematik gösterimleri. Turkuaz renkli küreler metal (Li, Na veya Mg) atomlarını, pembe renkli küreler bor atomlarını ve gri renkli küreler karbon atomlarını temsil etmektedir

Şekil 4.7’deki indisleme yardımı ile tasarlanan yapılarıdaki çıkartılan metal atomlarının konumlarını Çizelge 4.6’ya göre tarif edersek; tamamı metal dolu yapıdan ($M_8B_8C_8$), yedi metalli yapıyı oluşturmak için (M6) konumundan bir metal atomu çıkarıldı. Altı metalli yapıları oluşturmak için tam dolu yapıdan, A olarak isimlendirilen yapı için (M3, M6), B için (M1, M6) ve C için (M6, M8) konumlarından 2 tane metal atomu çıkartılarak 3 farklı yapı oluşturuldu. Beş metalli yapıları oluşturmak için tam dolu yapıdan, A olarak isimlendirilen

yapı için (M3, M5, M7) ve B için (M6, M7, M8) konumlarından üç metal atomu çıkartılarak 2 farklı yapı oluşturuldu. Dört metalli yapıları oluşturmak için tam dolu yapıdan, A olarak isimlendirilen yapı için (M1, M2, M4, M6), B için (M1, M3, M4, M6), C için (M1, M4, M6, M8), D için (M1, M4, M6, M7), E için (M5, M6, M7, M8) ve F için (M3, M4, M5, M6) konumlarından dört metal atomu çıkartılarak 6 farklı yapı oluşturuldu. Üç metalli yapıları oluşturmak için tam dolu yapıdan, A olarak isimlendirilen yapı için (M1, M2, M3, M4, M6) ve B için (M1, M2, M4, M6, M8) konumlarından beş metal atomu çıkartılarak 2 farklı yapı oluşturuldu. İki metalli yapıları oluşturmak için tam dolu yapıdan, A olarak isimlendirilen yapı için (M1, M2, M4, M5, M7, M8), B için (M2, M3, M4, M5, M7, M8), C için (M2, M4, M5, M6, M7, M8), D için (M1, M2, M3, M4, M5, M8) ve E için (M2, M3, M4, M5, M6, M7) konumlarından altı metal atomu çıkartılarak 5 farklı yapı oluşturuldu. Bir metalli yapıyı oluşturmak için tam dolu yapıdan (M1, M2, M3, M4, M5, M7, M8) konumlarından yedi metal atomu çıkartıldı. (M4, M6) konumlarından çıkartılan iki metal atomu, altı metalli B yapısı ile (M5, M6) konumlarından çıkartılan iki metal atomu ise C yapısı ile özdeş oldukları bulundu. (M3, M7, M8) konumlarından çıkartılan üç metal atomu, beş metalli A yapısı ile özdeş olduğu bulundu. (M1, M2, M4, M5, M6) konumlarından çıkartılan beş metal atomu, üç metalli A yapısı ile özdeş olduğu bulundu. (M1, M2, M3, M5, M7, M8) konumlarından çıkartılan altı metal atomu, iki metalli B yapısı ile özdeş olduğu bulundu.

Çizelge 4.6. Tabakalı yapıdan çıkartılan metal atomlarının konumlarına göre isimlendirilmesi

Kimyasal formülü	Çıkartılan metal atomlarının konumları						
		A	B	C	D	E	F
$M_7B_8C_8$	M6						
$M_6B_8C_8$		M3, M6	M1, M6	M6, M8			
$M_5B_8C_8$		M3, M5 M7	M6, M7 M8				
$M_4B_8C_8$		M1, M2 M4, M6	M1, M3 M4, M6	M1, M4 M6, M8	M1, M4 M6, M7	M5, M6 M7, M8	M3, M4 M5, M6
$M_3B_8C_8$		M1, M2 M3, M4 M6	M1, M2 M4, M5 M8				
$M_2B_8C_8$		M1, M2 M4, M5 M7, M8	M2, M3 M4, M5 M7, M8	M2, M4 M5, M6 M7, M8	M1, M2 M3, M4 M5, M8	M2, M3 M4, M5 M6, M7	
MB_8C_8	M1, M2 M3, M4 M5, M7 M8						

4.2.1. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 1-8$) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri

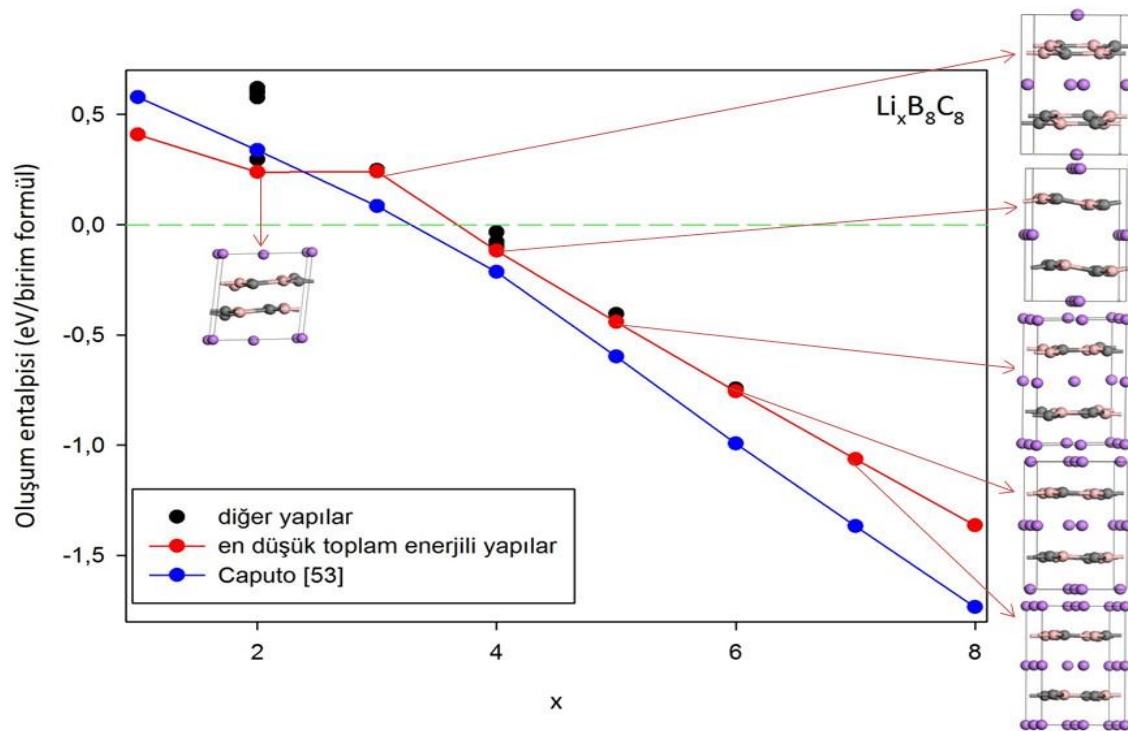
Bu kısımda, $M=\text{Li}$ için Bölüm 4.2’de tasarlanan yapılara lityum metali yerleştirilerek tabakalı lityum bor karbür ($\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$) bileşiğinin fiziksel özelliklerinin lityum konsantrasyonuna ve konumuna bağlı değişimleri araştırıldı. Geometri optimizasyonları yapılarak toplam enerji değerleri, dolayısıyla kohesif enerjileri ve oluşum entalpileri bulundu. Ayrıca, band yapıları, durum yoğunlukları ve Mulliken popülasyonları hesaplandı.

Optimizasyonu yapılan bütün yapıların, örgü sabitleri, hacimleri, toplam enerjileri, birim formül başına kohesif enerjileri, birim formül başına oluşum entalpileri ve Fermi enerjileri Çizelge 4.7’de verildi.

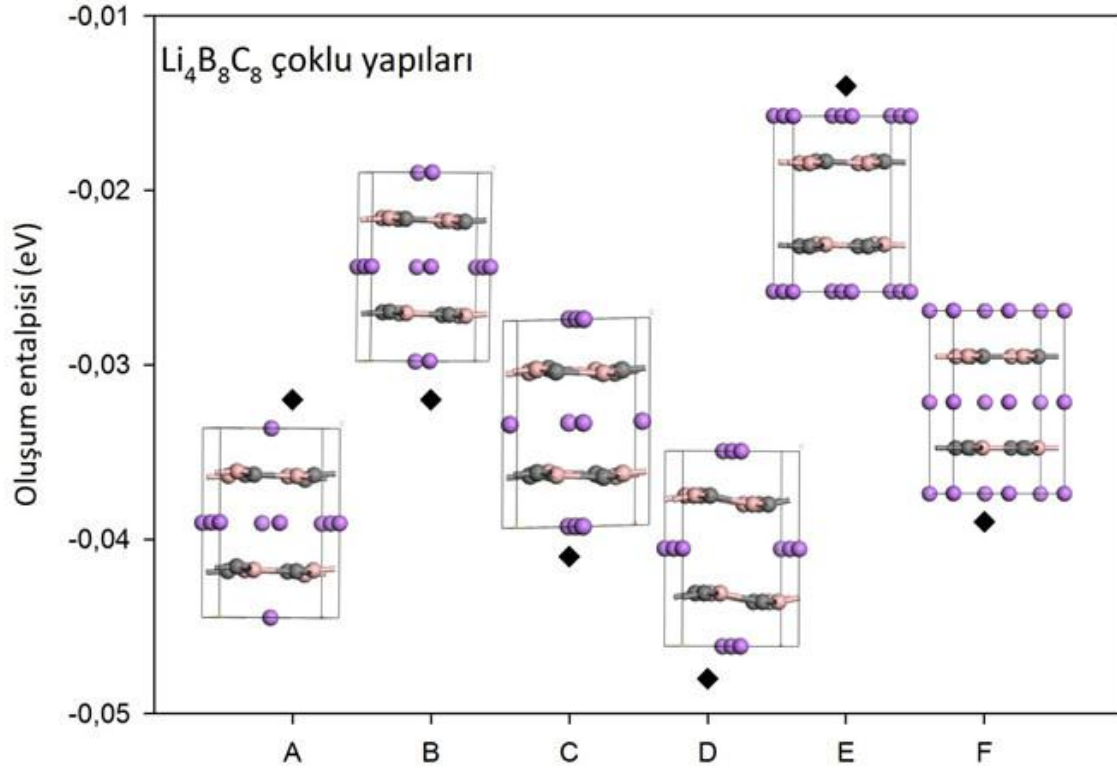
Çizelge 4.7. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 1-8$) yapılarının örgü sabitleri, hacim, toplam enerji (E_{toplam}), birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve Fermi enerjisi (E_F)

x(Li)		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Hacim (Å ³)	E _{toplam} (eV)	ΔH (eV/b.f.)	E _{koh} (eV/b.f.)	E _F (eV)
8		5,414	5,414	6,766	171,744	-3380,959	-1,364	-21,074	6,314
7		5,388	5,388	6,824	171,600	-3190,593	-1,064	-20,518	5,135
6	A	5,374	5,374	6,828	170,764	-3000,140	-0,753	-19,951	4,753
	B	5,373	5,373	6,858	171,114	-3000,178	-0,757	-19,956	4,733
	C	5,358	5,358	6,873	171,513	-3000,070	-0,744	-19,943	4,717
5	A	5,333	5,333	6,825	169,119	-2809,689	-0,442	-19,385	4,338
	B	5,361	5,361	6,771	168,497	-2809,400	-0,406	-19,349	4,332
4	A	5,335	5,335	6,775	167,013	-2618,819	-0,079	-18,766	3,850
	B	5,379	5,319	6,799	167,806	-2618,836	-0,081	-18,768	3,804
	C	5,353	5,290	6,837	168,212	-2619,002	-0,102	-18,789	3,794
	D	5,390	5,256	6,877	167,255	-2619,142	-0,119	-18,806	3,964
	E	5,351	5,351	6,400	158,684	-2618,470	-0,035	-18,722	4,351
	F	5,318	5,376	6,834	168,589	-2618,968	-0,098	-18,784	3,743
3	A	5,361	5,361	5,937	147,769	-2428,243	0,247	-18,183	4,983
	B	5,197	5,197	6,920	165,811	-2428,303	0,240	-18,191	3,653
2	A	5,220	5,248	6,965	164,981	-2237,646	0,576	-17,598	3,454
	B	5,345	5,345	6,243	156,461	-2237,450	0,601	-17,574	3,721
	C	5,444	5,472	5,060	129,888	-2240,355	0,238	-17,937	7,330
	D	5,412	5,218	5,924	142,755	-2239,897	0,295	-17,880	5,358
	E	5,322	5,322	6,576	161,289	-2237,307	0,619	-17,556	3,232
1		5,455	5,478	4,912	126,336	-2051,026	0,408	-17,511	7,398

Çizelge 4.7'deki oluşum entalpisi sonuçları incelendiğinde, sekiz lityumlu yapının en kararlı, dört lityumlu (E) yapısının en az kararlı olduğu; üç, iki ve bir lityumlu yapıların ise pozitif oluşum entalpisi enerji bakımından kararsız oldukları görüldü. Hesaplanan oluşum entalpilerindeki genel eğilim Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi Caputo'nun [53] bulmuş olduğu sonuçlar ile uyumludur ve dörtten daha az lityum ($x < 4$) içeren yapıların sergiledikleri endotermik davranış Caputo [53], Fogg ve ark. [61] bulmuş oldukları sonuçlar ile uyumludur. Altı lityumla oluşturulan yapılarda (B) yapısı, beş lityumla oluşturulan yapılarda (A) yapısı, dört lityumla oluşturulan (D) yapısı aynı kimyasal formüle sahip yapılar içinde en kararlı olarak bulundu. Bu üç yapı içinde lityum dağılımları incelendiğinde, sistemde kalan lityum atomlarının homojen bir dağılım gösterdikleri dikkat çekmektedir (Şekil 4.8). Altı, beş ve dört lityumlu yapılar içinde, en az kararlı olanlar sırasıyla (C), (B) ve (E) yapılarıdır ve söz konusu bu yapılarda lityum dağılımları incelendiğinde tek bir lityum tabakasından atomların çıkartıldığı tespit edildi. Buradan, lityum atomlarının tabakalar arasındaki homojen dağılımının, yapının kararlılığı üzerine etkisi olduğu sonucuna varıldı. Zhao ve ark. [31] yapmış olduğu çalışmanın sonuçları da aynı yorumları destekler. Ayrıca Şekil 4.9'da $\text{Li}_4\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğindeki Li atomlarının konumlarına göre oluşum entalpisi değişimleri verildi.

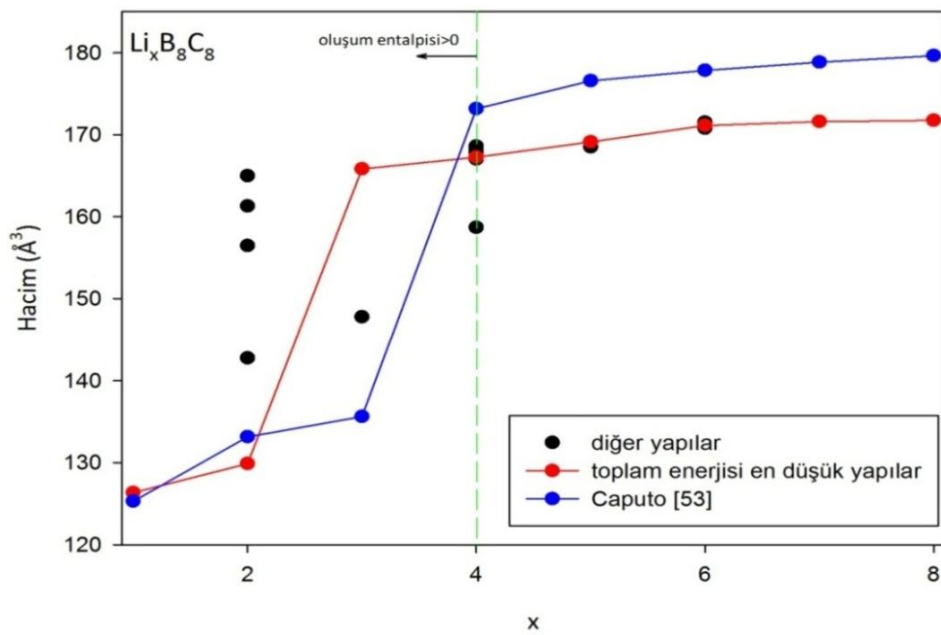


Şekil 4.8. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapılarının oluşum entalpisi değişimi



Şekil 4.9. $\text{Li}_4\text{B}_8\text{C}_8$ için oluşturulan farklı yapıların oluşum entalpileri

Şekil 4.10'daki hacim değişimleri incelendiğinde, genel olarak lityum konsantrasyonu azaldıkça hacimde de bir düşme olduğu fakat bazı yapıların bu düşmedeki sistematığı bozduğu görüldü. Bulunan sonuçlar, Caputo'nun [53] sonuçları ile benzer eğilimdedir.



Şekil 4.10. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapılarının hacim değişimi

Hesaplanan bütün yapıların enerjistik kararlılıklarına bakıldıktan sonra bu yapıların sahip oldukları atomik yüklerin ve bağların karakterleri araştırıldı. Çizelge 4.8’de LiBC süper hücresinin Şekil 4.7’deki indislenmiş sekiz adet B-C bağ uzunluğu ve bu bağların Mulliken popülasyonları (MP) ile L1 ve L2 olarak isimlendirilen tabakalar arasındaki mesafeler verildi.

Çizelge 4.8. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d1-d8) (Å) ve bu bağların Mulliken popülasyonları (parantez içindekiler) ile tabakalar arası mesafeler (L1, L2) (Å)

x(Li)		d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	L1	L2
8		1,563 (1,21)	1,563 (1,21)	1,563 (1,21)	1,563 (1,21)	1,563 (1,21)	1,563 (1,21)	1,563 (1,21)	1,563 (1,21)	3,383	3,383
7		1,553 (1,21)	1,552 (1,20)	1,552 (1,20)	1,552 (1,20)	1,552 (1,20)	1,552 (1,20)	1,552 (1,20)	1,567 (1,20)	3,416	3,436
6	A	1,547 (1,21)	1,543 (1,17)	1,543 (1,17)	1,543 (1,17)	1,543 (1,17)	1,543 (1,17)	1,543 (1,17)	1,572 (1,19)	3,414	3,414
	B	1,552 (1,22)	1,560 (1,17)	1,539 (1,19)	1,546 (1,18)	1,546 (1,18)	1,539 (1,19)	1,560 (1,17)	1,552 (1,22)	3,412	3,446
	C	1,564 (1,18)	1,553 (1,19)	1,553 (1,19)	1,541 (1,21)	1,541 (1,21)	1,553 (1,19)	1,553 (1,19)	1,564 (1,18)	3,475	3,475
5	A	1,550 (1,10)	1,530 (1,20)	1,562 (1,14)	1,543 (1,19)	1,543 (1,19)	1,562 (1,14)	1,530 (1,20)	1,564 (1,10)	3,441	3,433
	B	1,551 (1,19)	1,551 (1,19)	1,539 (1,15)	1,539 (1,15)	1,551 (1,19)	1,552 (1,14)	1,552 (1,14)	1,551 (1,19)	3,404	3,404
4	A	1,542 (1,13)	1,542 (1,16)	1,542 (1,16)	1,542 (1,16)	1,542 (1,16)	1,542 (1,16)	1,542 (1,16)	1,545 (1,14)	3,401	3,409
	B	1,532 (1,21)	1,534 (1,14)	1,534 (1,14)	1,559 (1,10)	1,523 (1,15)	1,523 (1,15)	1,559 (1,10)	1,543 (1,22)	3,374	3,393
	C	1,558 (1,15)	1,535 (1,21)	1,552 (1,09)	1,550 (1,15)	1,517 (1,22)	1,537 (1,09)	1,558 (1,15)	1,550 (1,15)	3,409	3,419
	D	1,532 (1,19)	1,532 (1,19)	1,532 (1,19)	1,556 (1,08)	1,532 (1,19)	1,532 (1,19)	1,556 (1,08)	1,532 (1,19)	3,457	3,460
	E	1,546 (1,14)	1,546 (1,14)	1,546 (1,14)	1,546 (1,14)	1,546 (1,14)	1,546 (1,14)	1,546 (1,14)	1,546 (1,14)	3,022	3,022
	F	1,520 (1,19)	1,549 (1,00)	1,541 (1,19)	1,541 (1,19)	1,549 (1,00)	1,520 (1,19)	1,520 (1,19)	1,541 (1,19)	3,417	3,417
3	A	1,544 (1,15)	1,548 (1,12)	1,548 (1,12)	1,548 (1,12)	1,548 (1,12)	1,548 (1,12)	1,548 (1,12)	1,557 (1,15)	3,351	3,449
	B	1,569 (1,04)	1,525 (1,20)	1,557 (1,03)	1,526 (1,18)	1,526 (1,18)	1,557 (1,03)	1,525 (1,20)	1,555 (1,04)	3,514	3,503
2	A	1,553 (1,06)	1,527 (1,15)	1,532 (1,13)	1,532 (1,13)	1,528 (1,15)	1,545 (1,12)	1,545 (1,12)	1,518 (1,05)	3,321	3,195
	B	1,520 (1,10)	1,544 (1,09)	1,533 (1,21)	1,551 (1,10)	1,551 (1,10)	1,533 (1,21)	1,544 (1,09)	1,520 (1,10)	3,127	3,119
	C	1,572 (0,99)	1,618 (0,92)	1,635 (0,89)	1,596 (0,96)	1,610 (0,95)	1,620 (0,95)	1,586 (0,93)	1,524 (1,10)	1,802	1,822
	D	1,551 (1,12)	1,550 (1,13)	1,551 (1,12)	1,535 (1,17)	1,562 (1,02)	1,562 (1,01)	1,535 (1,17)	1,562 (1,01)	4,212	3,650
	E	1,520 (1,05)	1,520 (1,05)	1,541 (1,15)	1,543 (1,06)	1,543 (1,06)	1,541 (1,15)	1,520 (1,05)	1,543 (1,06)	3,288	3,288
1		1,567 (0,98)	1,567 (0,98)	1,588 (0,97)	1,571 (0,99)	1,582 (0,95)	1,594 (0,98)	1,555 (0,96)	1,581 (0,95)	1,787	1,817

Genel olarak bütün yapılardaki sekiz bağ incelendiğinde, en uzun bağ iki lityumlu C yapısının d3 bağı ($1,635\text{\AA}$) ve en kısa bağ dört lityumlu C yapısının d5 bağı ($1,517\text{\AA}$) olarak bulundu. Tabakalar arası en büyük mesafe ise $4,212\text{\AA}$ ve $3,650\text{\AA}$ değerleri ile iki lityumlu D yapısında ve en kısa mesafenin bir lityumlu yapıda olduğu görüldü. Altı lityumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağı A yapısındaki d8 bağı ($1,572\text{\AA}$) ve en kısa bağ B yapısındaki d3 ile d6 ($1,539\text{\AA}$) bağlarıdır. Tabakalar arası mesafe ise en büyük C yapısında bulundu. Ayrıca C yapısında komşu bor-karbon tabakalarında küçük bir kayma görülmüştür. Beş lityumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ A yapısındaki d8 ($1,564\text{\AA}$) bağı ve en kısa bağ yine A yapısındaki d2 ($1,530\text{\AA}$) bağı olarak bulunmuştur. Ayrıca A yapısında aynı altıgendeki bor-karbon bağlarında hafif bir bükülme ve komşu bor-karbon tabakalarında küçük bir kayma olduğu görüldü. Dört lityumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ B yapısındaki d4 ve d7 ($1,559\text{\AA}$) bağları iken, en kısa bağların F yapısındaki d1, d6 ve d7 ($1,520\text{\AA}$) bağları olduğu bulundu. Buna ek olarak D yapısında bulunan $1,532\text{-}1,556\text{\AA}$ arasında değişen bağ uzunlukları bu yapı için hesaplanan diğer teorik çalışmadaki $1,53\text{-}1,55\text{\AA}$ [31] değerleri ile uyumludur. Tabakalar arası en uzun mesafe $3,460\text{\AA}$ 'luk değeri ile D yapısında bulundu ve bu yapıyla özdeş olan $3,471\text{\AA}$ [31] değeri ile uyumludur. A, B ve C yapılarında aynı altıgendeki bor-karbon bağlarında hafif bükülmenin olduğu, ayrıca B ile C yapılarında ise komşu bor-karbon tabakalarında küçük bir kaymanın meydana geldiği görüldü. Ayrıca D yapısında aynı altıgendeki bor karbon bağlarında $0,303\text{\AA}$ 'luk bir bükülmenin meydana geldiği ve bu değerin $0,294\text{\AA}$ [53] ile $0,34\text{\AA}$ [45] değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. D yapısındaki komşu tabakalar arasında ise, x yönünde $0,222\text{\AA}$ ve y yönünde $0,432\text{\AA}$ 'luk bir kayma olduğu bulundu. Ayrıca dört lityumlu E ve F yapılarında ise sırasıyla yatay ve dikey eksenlerdeki komple bir lityum tabakası çıkartılmıştı ve bu yapılardaki bor karbon düzlem ve tabakalarında herhangi bir bükülmenin ve kaymanın meydana gelmediği görüldü. Buna ek olarak E yapısında, hem bor-karbon bağlarının ($1,546\text{\AA}$) hem de tabakalar arası mesafenin ($3,022\text{\AA}$) her noktada eşit olduğu bulundu.

Son olarak da iki lityumlu C yapısında zayıf ($MP=0,03\text{-}0,26$) bağlı; $1,733\text{\AA}$; $1,736\text{\AA}$; $1,817\text{\AA}$ uzunluklarında yeni C-C bağlarının, $2,028\text{\AA}$; $2,047\text{\AA}$; $2,075\text{\AA}$ uzunluklarında yeni B-B bağlarının ve $1,780\text{\AA}$ - $1,829\text{\AA}$ aralığında değişen yeni B-C bağlarının olduğu gözlemlendi. D yapısında ise daha kuvvetli ($MP=0,07\text{-}0,71$) bağlı; $1,608\text{\AA}$ uzunluğunda yeni C-C bağları ile

1,639Å ve 1,833Å uzunluğunda yeni B-C bağlarının oluştuğu görüldü. Bulunan bu sonuçlar Caputo'nun [53] bulmuş olduğu 1,869-1,876Å'luk yeni B-C bağ uzunlukları ile uyumludur. İki lityumlu yapılardan C ve D yapılarındaki lityum dağılımları incelendiğinde, bir metal düzleminin silindiği ve tek metal düzlemi üzerinde dağılım sergiledikleri görülmektedir. C yapısındaki dağılım D yapısına göre daha homojendir. Bu da C yapısındaki altıgen bor karbon düzlemlerinin daha az bükülmesine ve daha zayıf yeni bağların oluşmasına sebep olabilir. D yapısında lityum atomlarının tek doğrultuda dağılması tabakaların etkileşimini o doğrultuya doğru çektiğinden dolayı yapıda daha fazla bir bükülme olmuştur ve bunun sonucunda da yakınlaşan tabakalar arasında daha kuvvetli bağların oluşumuna sebep olduğu sonucu çıkartılabilir. Tek lityum metali içeren yapıda ise, yine zayıf (MP=0,09-0,16) bağlı; 1,817Å ve 1,819Å uzunluğunda yeni C-C bağları ile 1,778Å; 1,787Å; 1,817Å uzunluklarında yeni B-C bağlarının oluştuğu görüldü. Bulunan bu sonuçlar Caputo'nun [53] bulmuş olduğu 1,757Å; 1,817Å; 2,141Å'luk yeni B-C bağ uzunlukları ile uyumludur.

Sonuç olarak, sistemden çıkartılan lityum atomlarının bor-karbür tabakaları arasındaki konsantrasyon (Li boşlukları) değişiminin ve geriye kalan lityum atomu dağılımlarının düzlemsel bor-karbon altıgenlerinde bükülmelere ve komşu bor-karbon tabakaları arasında ters yönlü kaymalara neden olduğu tespit edildi.

Genel olarak, bu bağların (Çizelge 4.8) Mulliken bağ popülasyonları (MP) incelendiğinde; MP'si en yüksek (1,22) olan bağlar bor-karbon kovalent bağlarıdır. Çizelge 4.8'den görüldüğü gibi bu bağların altı lityumlu B yapısındaki d1 ve d8 bağları, dört lityumlu B yapısındaki d8 ve C yapısındaki d5 bağı olduğu bulundu. En zayıf bor-karbon kovalent bağlarının MP değeri (0,89) ise iki lityumlu C yapısındaki d3 bağına aittir. Altı lityumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,22) bağlanmaların B yapısındaki d1 ve d8 bağları iken, en zayıf (1,17) bağlanmaların A yapısındaki d2-7 arası ile B yapısındaki d2 ve d7 bağların olduğu bulundu. Beş lityumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,20) bağlanmaların A yapısındaki d2 ve d7 bağları iken, en zayıf (1,10) bağlanmaları A yapısındaki d1 ve d8 bağlarının olduğu bulundu. Dört lityumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,22) bağlanmanın B yapısındaki d8 bağı ile C yapısındaki d5 bağı iken, en zayıf (1,00) bağlanmaların F yapısındaki d2 ve d5 bağları olduğu bulundu. Üç lityumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,20) bağlanmanın B yapısındaki d7

bağı iken, en zayıf (1,03) bağlanmaların yine B yapısındaki d3 ve d6 bağları olduğu bulundu. Son olarak iki lityumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,21) bağlanmalar B yapısındaki d3 ve d6 bağları oluştururken, en zayıf bağlanma (0,89) C yapısındaki d3 bağı olduğu bulundu. Buradan, daha kısa olan bor-karbon bağları daha kuvvetli iken daha uzun olan bor-karbon bağlarının daha zayıf oldukları sonucuna varıldı.

Çizelge 4.9'da kristal yapıda bulunan lityum, bor ve karbon atomlarının sahip olduğu atomik yüklerin değerleri ve parantez içinde o yük değerine sahip olan atomların Şekil 4.7'deki indislenen numaraları verildi. Genel olarak Çizelge 4.9 incelendiğinde, lityum çıkartılmış yapılardan dört lityumlu D ve E yapılarındaki her lityum atomunun yükünün birbirine eşit olduğu, ayrıca bütün bor atomlarının yüklerinin birbirine eşit ve bütün karbon atomlarının yüklerinin de birbirine eşit olduğu diğer yapılarda ise genel olarak her atomun farklı yük değerlerine sahip olduğu görüldü. Burada D yapısı sekiz lityumlu veya birim hücredeki gibi benzer bir yük dağılımına sahip iken, E yapısında lityum ve bor atomlarının pozitif, karbonun negatif yüklü olduğu bulundu. Lityum atomunun en büyük pozitif yük değeri (1,72|e|) iki lityumlu B yapısında sahip iken, en düşük (1,23|e|) pozitif yük değeri sekiz lityumlu, yedi lityumlu ve altı lityumlu C yapılarında olduğu bulundu. Genel olarak yapıdaki yük dağılımlarında lityumun yoğun olduğu bölgelerde bor ve karbon atomları daha negatif iken, özellikle 4 ve daha az lityum atomuna sahip yapılarda, lityumun seyrek yerleştiği bölgelerde, lityuma uzak kalan bor atomlarının pozitif yük miktarına sahip olduğu görüldü.

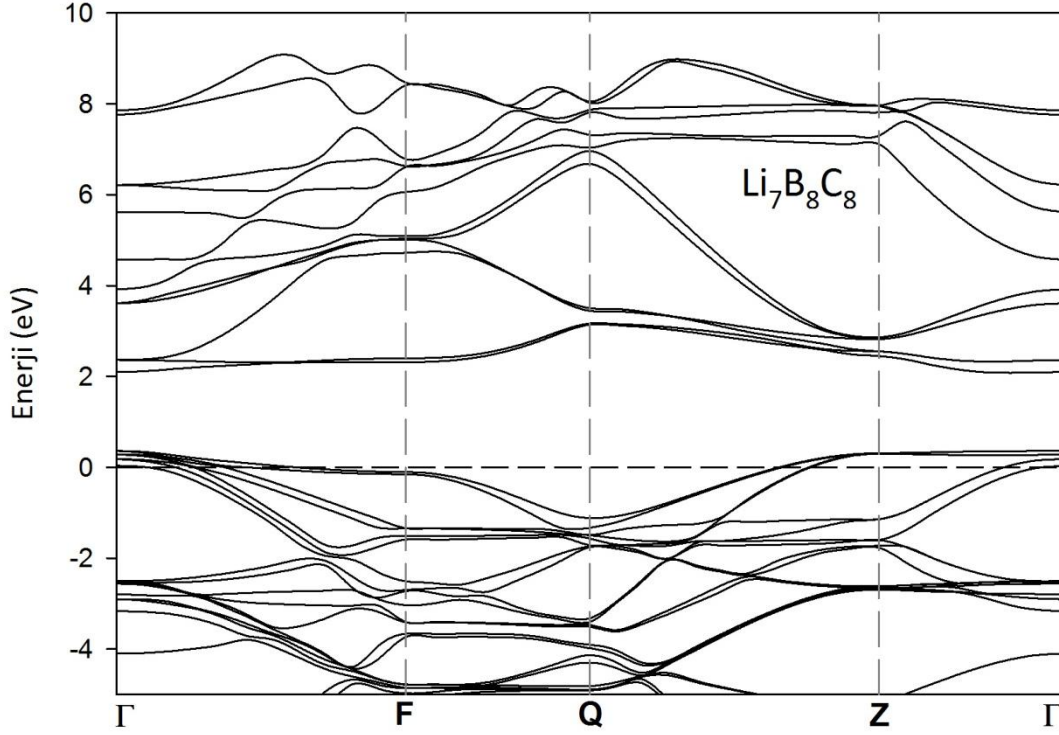
Sonuç olarak grafit benzeri bir yapı olan bor karbür altıgen tabakası bor atomundan dolayı grafite göre bir elektron eksikliğine sahiptir ve bu eksikliği tabakalar arasına katılan lityum metalinden aldığı elektronlar ile giderdiği söylenebilir. Fakat yapıdaki lityum konsantrasyonu azaldıkça bor atomlarının da karbon atomlarına yük iletir hale gelerek pozitif yüke sahip olduğu bulunmuştu. Burada bulunan yük geçişleri, kristal yapının başta sahip olduğu Li^+ kation ile $(\text{BC})^-$ anyon gibi davranma ilişkisini bozmuştur.

Çizelge 4.9. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) yapılarının atomik yükleri (parantez içindekiler Şekil 4.7'deki atomların indisleri)

x	Li				B			C		
8	1,23 (hepsi)				-0,38 (hepsi)			-0,85 (hepsi)		
7	1,23 (1,2,4)	1,25 (3)	1,30 (5,7,8)		-0,40 (1)	-0,26 (2,3,4)		-0,86 (1)	-0,79 (2,3,4)	
6	A	1,30 (hepsi)			-0,43 (1)	-0,15 (2,3,4)		-0,87 (1)	-0,72 (2,3,4)	
	B	1,30 (3,8)	1,32 (2,4,5,7)		-0,28 (1,3)	-0,15 (2,4)		-0,81 (1,3)	-0,72 (2,4)	
	C	1,23 (2,4)	1,24 (1,3)	1,38 (5,7)	-0,29 (1,3)	-0,11 (2,4)		-0,79 (1,3)	-0,74 (2,4)	
5	A	1,32 (1)	1,34 (2,4)	1,40 (8) 1,42 (6)	-0,18 (2,4)	-0,13 (1)	-0,01 (3)	-0,78 (1)	-0,73 (2,4)	-0,67 (3)
	B	1,24 (4)	1,25 (1,2,3)	1,56 (5)	-0,15 (1,2,3)	0,05 (4)		-0,74 (1,2,3)	-0,68 (4)	
4	A	1,33 (5,7,8)	1,60 (3)		-0,04 (2,3,4)	0,06 (1)		-0,67 (2,3,4)	-0,73 (1)	
	B	1,34 (5,8)	1,56 (2)	1,32 (7)	-0,15 (1)	-0,04 (3,4)	0,15 (2)	-0,78 (1)	-0,67 (3,4)	-0,59 (2)
	C	1,44 (3,5)	1,42 (2,7)		0,12 (2)	-0,02 (1,4)	-0,20 (3)	-0,69 (1,4)	-0,61 (2)	-0,74 (3)
	D	1,42 (2,3,5,8)			-0,01 (hepsi)			-0,70 (hepsi)		
	E	1,24 (1,2,3,4)			0,05 (hepsi)			-0,67 (hepsi)		
	F	1,41 (1,2,7,8)			0,10 (1,4)	-0,17 (2,3)		-0,74 (1,4)	-0,60 (2,3)	
3	A	1,28 (5,7,8)			0,02 (1)	0,14 (2,3,4)		-0,71 (1)	-0,55 (2,3,4)	
	B	1,40 (5,7)	1,58 (3)		0,02 (3)	0,11 (2,4)	0,16 (1)	-0,73 (3)	-0,62 (2,4)	-0,61 (1)
2	A	1,51 (3,6)			0,39 (1)	0,12 (2,3)	0,10 (4)	-0,44 (1)	-0,60 (2,3)	-0,63 (4)
	B	1,72 (1,6)			0,06 (2,4)	0,24 (1,3)		-0,68 (2,4)	-0,53 (1,3)	
	C	1,40 (1)	1,44 (3)		0,06 (4)	0,16 (2)	0,22 (3) 0,30 (1)	-0,63 (1)	-0,53 (4) -0,52 (2)	-0,48 (3)
	D	1,26 (6,7)			0,27 (1,2)	0,32 (3,4)		-0,73 (3,4)	-0,48 (1,2)	
	E	1,60 (1,8)			0,09 (1,2,4)	0,41 (3)		-0,62 (1,2,4)	-0,44 (3)	
1	1,60 (1)				0,24 (1,2)	0,22 (4)	0,39 (3)	-0,48 (4)	-0,42 (3)	-0,50 (1,2)

Şimdiye kadar optimizasyonunu yaptığımız sistemlerin enerjetik kararlılıklarının lityum dağılımları ile olan ilişkisi ve yapıların bağ karakteristikleri ile atomların yük dağılımları incelendi. Şimdi de yapıların daha iyi analiz edilmesi amacıyla elektronik özelliklerine bakıldığında, $x=8$ yani hiç lityum çıkartılmamış yapı için 0,775 eV'lik bir indirek band aralığı

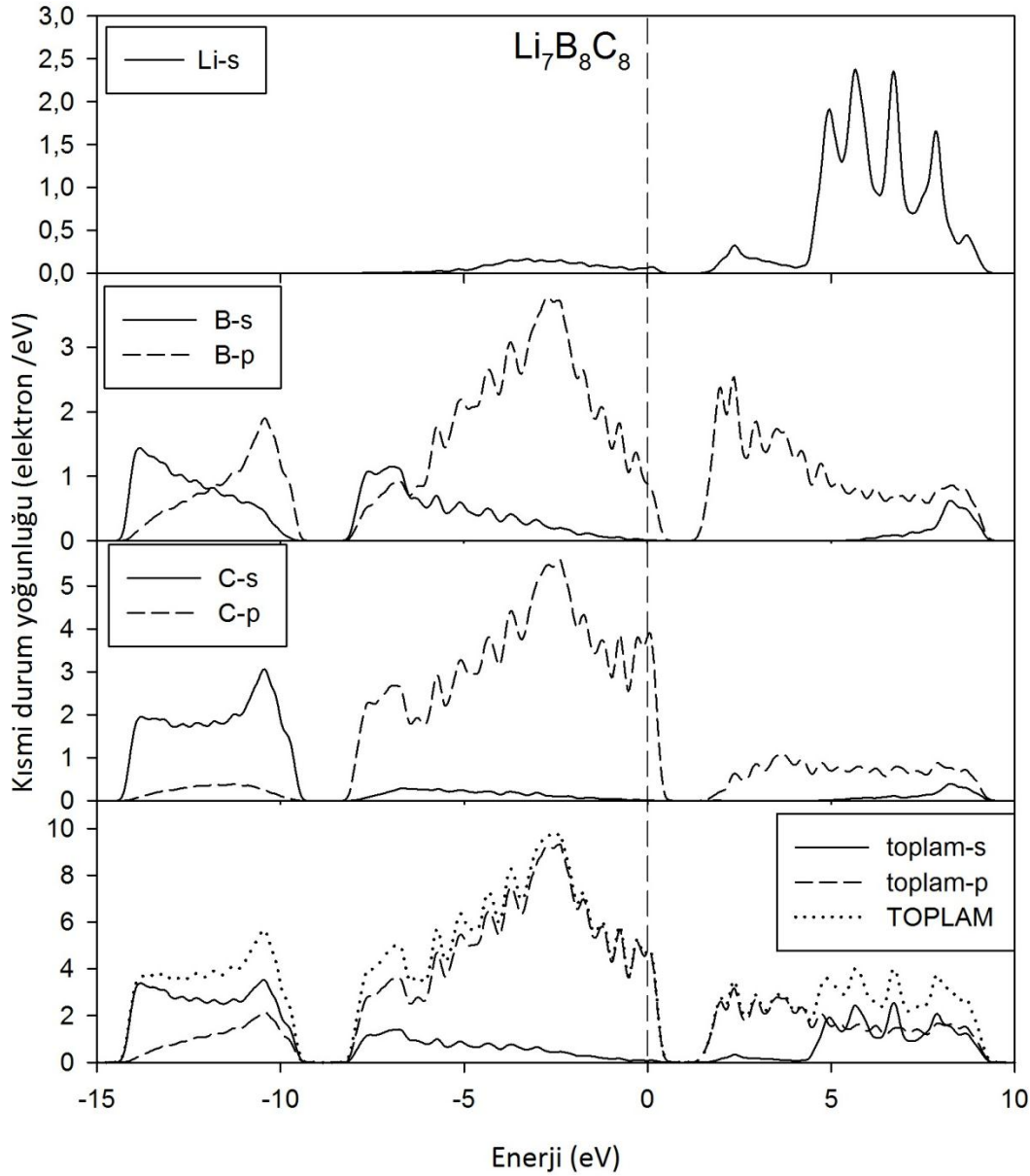
hesaplanırken, $0 < x < 8$ (Li boşluklu) yapılarının hepsinin metalik karakterde oldukları bulundu. Sistemden Li çıkartılması ile meydana gelen bu metalik karakteri literatürdeki diğer araştırma [2,5] sonuçları da doğrulamaktadır. $\text{Li}_7\text{B}_8\text{C}_8$ süper hücresi için hesaplanan band yapısı eğrileri Şekil 4.11'da ve Li, B ve C atomlarının kısmi durum yoğunlukları Şekil 4.12'de verildi.



Şekil 4.11. $\text{Li}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin band yapısı

Şekil 4.11 incelendiği zaman bazı band eğrilerinin Fermi seviyesini kestiği için yapının metalik karakterde olduğu bulundu. Buna rağmen Fermi hemen üstünde bir yasak enerji aralığı olduğu görülmektedir. Ayrıca, Fermi seviyesine yakın iletim ve değerlik bandının özellikle Γ -F ve Z- Γ doğrultusunda oldukça paralel bandların oluşması, söz konusu yapının süperiletken olma olasılığını desteklemektedir [60]. Şekil 4.12'deki kısmi durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde -14,3 eV ile -9,3 eV enerji aralığında B atomunun önce s orbitali sonra p orbitali ile C atomunun p orbitali arasında hibritleşmenin olduğu, -9,3 eV ile -8,1 eV arasında hiçbir atomun katkısının olmadığı görüldü. -8,1 eV ile 0,4 eV enerji aralığında B ve C atomlarının p orbitalleri arasında şiddetli hibritleşme olduğu görüldü. 0,4 eV ile 1,4 eV aralığında yine toplam durum yoğunluğuna hiçbir katkının olmadığı gözlemlendi. 1,4 eV ve 4,5 eV enerji aralığında B-p orbitalinin katkısı baskın iken, Li-s orbitalinin yaklaşık 4,5

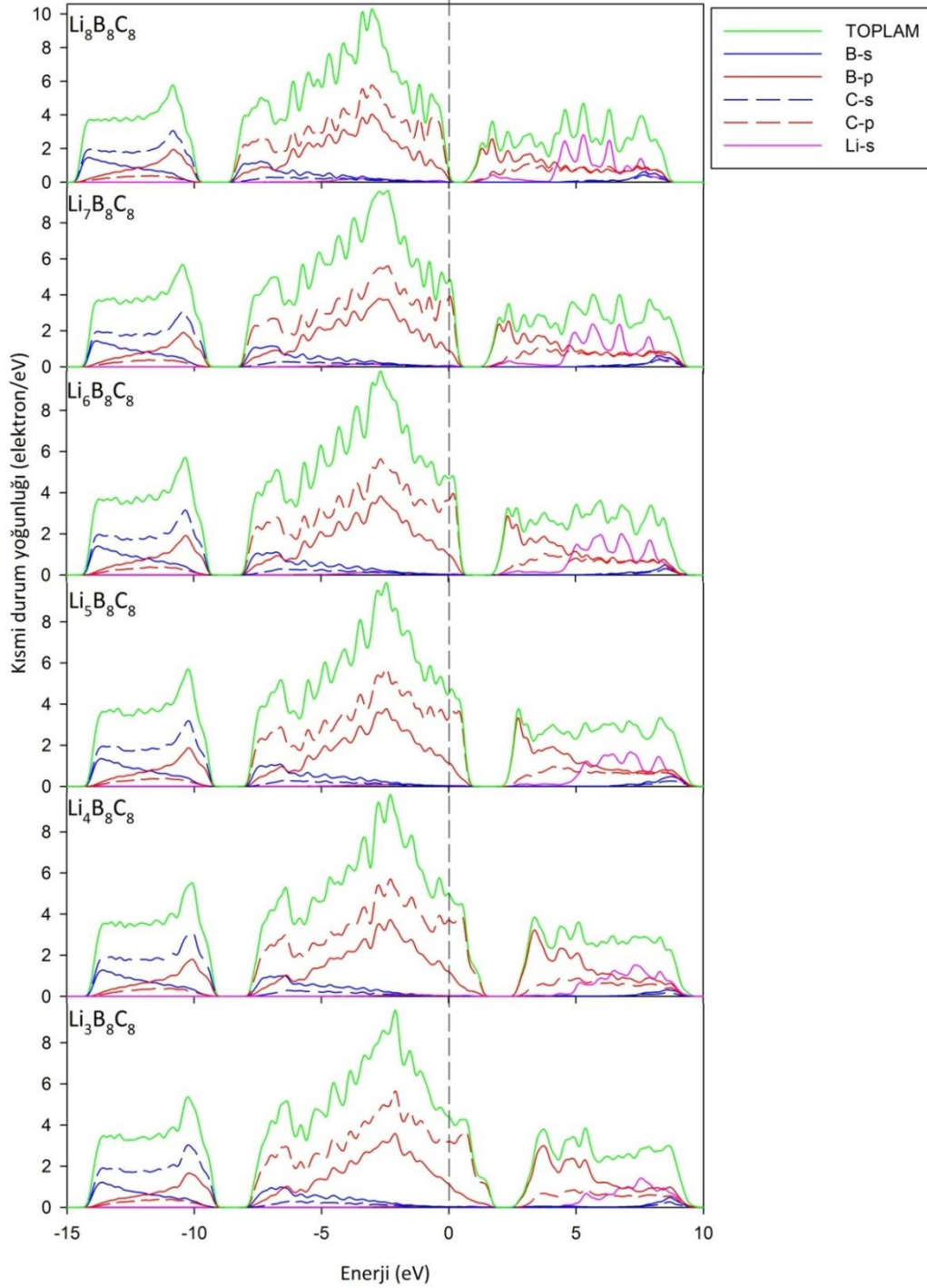
eV'den sonra katkısının başladığı ve 4,9 eV; 5,6 eV; 6,8 eV; 7,9 eV'deki piklerin oluşmasında önemli katkıya sahip olduğu görüldü.



Şekil 4.12. $\text{Li}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri

Yapılan analizler sonucunda $3 \leq x \leq 7$ aralığındaki yapıların hesaplanan kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde $x=7$ yapısına benzer şekilde hibritleşmelerin meydana geldiği görüldü. Bunun daha iyi görülebilmesi için $x=3-8$ aralığındaki çoklu yapılardan en düşük toplam enerjiye sahip olanlar seçilerek Şekil 4.13'de kısmi ve toplam durum yoğunlukları karşılaştırmalı olarak verildi. Şekil 4.13'den görüldüğü üzere, Li miktarı azalıkça iletim bandı seviyesindeki katkısının azalması sonucunda o bölgedeki piklerde azalmanın olduğu

ve de Fermi seviyesinin değerklik bandına doğru kaydığı görüldü. Örneğin, dört lityumlu en kararlı yapı olan D yapısının Fermi seviyesindeki kayma 2.35 eV'dir.



Şekil 4.13. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiklerinin ($3 \leq x \leq 8$) kısmi ve toplam durum yoğunlukları

Li_xBC bileşiğinin katot potansiyeli

Bu çalışmada Li_xBC bileşiğinin tekrar şarj edilebilir lityum bataryalar için katot materyali olarak kullanılabileceği düşünüldü. Bunun sebebi ise hesaplanan Li eksiltili yapıların benzer elektronik özelliklere sahip olması ve hacim değişimlerinin az olmasıdır. Bunun için, ekleme/çıkartma reaksiyonu aşağıda verildiği gibi iki farklı reaksiyon olarak yazılabilir [31,53].



ve



Buradaki Li^{bulk} kristal lityum metalini göstermektedir. Teorik olarak ortalama açık devre voltajı, anotta ve katotta bulunan lityumun kimyasal potansiyel farkından hesaplanır [31,62].

$$V_{OC} = \frac{\mu_{Li}^{(c)} - \mu_{Li}^{(a)}}{zF} \quad (4.7)$$

Buradaki $\mu_{Li}^{(c)}$ katottaki, $\mu_{Li}^{(a)}$ anottaki lityumun kimyasal potansiyelini, z elektrolite aktarılan elektronik yük miktarı (lityum için z=1) ve F ise Faraday sabitini (96485 C/mol) göstermektedir. Eş. 4.7 ile verilen anot-katot voltaj ifadesi basınç ve sıcaklığın sıfır kabul edildiği şartlarda yapılan düzenlemeler sonucunda toplam enerjiler cinsinden aşağıdaki gibi verilebilir [31,53]:

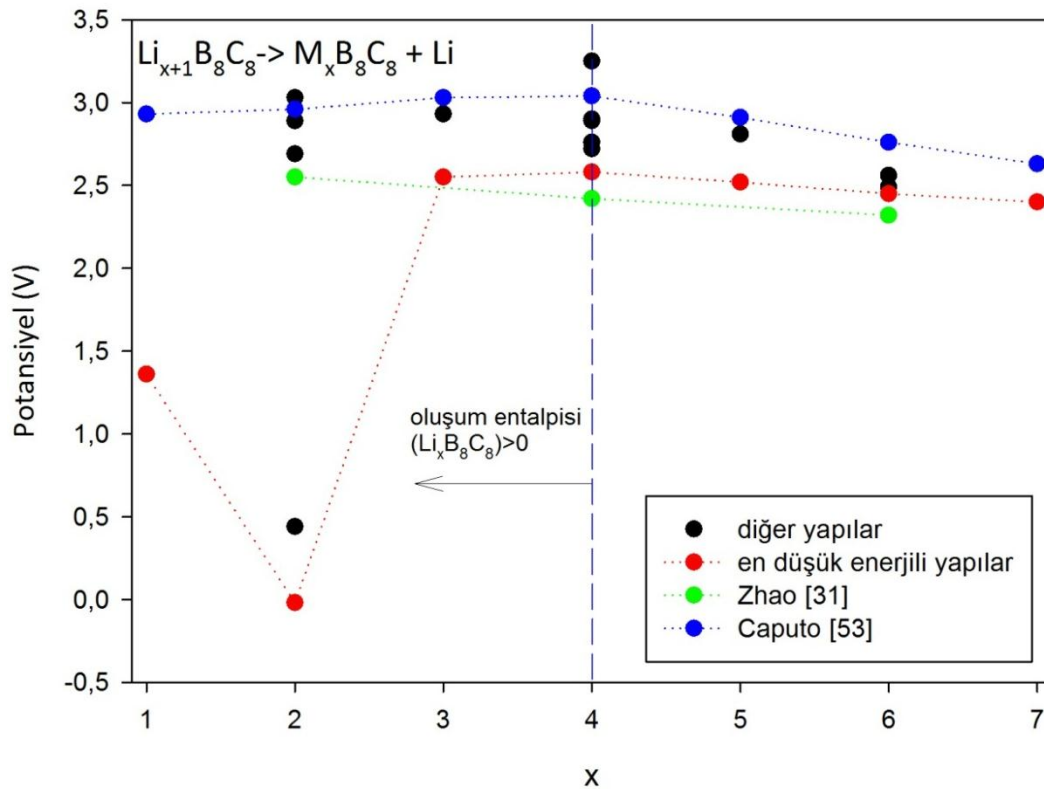
$$V_{OC}(x) (V) = \frac{E(\text{Li}_{x-\Delta x}\text{B}_8\text{C}_8) - E(\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8) + \Delta x E(\text{Li})}{e\Delta x} \quad (4.8)$$

ve

$$\langle V \rangle_{th} (V) = - \frac{E(Li_x B_8 C_8) + (8 - x)E(Li) - E(Li_8 B_8 C_8)}{(8 - x)} \quad (4.9)$$

Burada Eş. 4.8 ve Eş. 4.9'daki, $E(Li_x B_8 C_8)$ ve $E(Li)$ sırasıyla $Li_x B_8 C_8$ ile Li metalinin toplam enerjisini, $E(Li_8 B_8 C_8)$ ise hiç lityum çıkartılmamış tam dolu yapının toplam enerjisini göstermektedir. Bizim hesaplamalarımızda $\Delta x=1$ olarak alındı ve Eş. 4.8'de yerine yazılarak, Eş. 4.5'teki reaksiyonun oluşturduğu katot potansiyelleri teorik olarak hesaplandı. Eş. 4.9'da ise optimize edilen yapıların toplam enerjileri kullanılarak Eş. 4.6'daki reaksiyonun oluşturduğu katot potansiyelleri teorik olarak hesaplandı. Bu iki eşitlik arasındaki fark; Eş. 4.8'de bir önceki sistemden birer lityum çıkartılırken, Eş. 4.9'da tam dolu sistemden x kadar lityum çıkartılması sonucu oluşan potansiyellerdir.

Toplam enerjiler kullanılarak hesaplanan iki farklı katot potansiyeli ve kendinden bir önceki en düşük toplam enerjiye sahip yapıya göre hacim değişimi ($\Delta V/V_x$; [$\Delta V=V_{x-1}-V_x$]) ile ilk ($Li_8 B_8 C_8$) yapıya göre hacim değişimi ($\Delta V/V$) ve lityumun tabakaya bağlanma enerjileri Çizelge 4.10'da ve katot potansiyel değişimleri Şekil 4.14'te verildi.



Şekil 4.14. $Li_x B_8 C_8$ yapılarının katot potansiyelleri

Çizelge 4.10. İki farklı açık devre voltaj değerleri, bir önceki yapıya göre hacim değişimleri, her bir yapının ilk yapıya ($\text{Li}_8\text{B}_8\text{C}_8$) göre hacim değişimi, Li atomunun BC tabakasına bağlanma enerjisi $E(\text{Li})_{\text{b-BC}}$ ve $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapısına bir Li atomunun bağlanma enerjisi $E(\text{Li})_{\text{b-LixBC}}$ (Koyu yazılan değerler; çoklu oluşumlardaki en düşük toplam enerjiye sahip olan yapıları göstermektedir.)

x(Li)		V _{OC} (V)	<V> _{th} (V)	ΔV/V _x (%)	ΔV/V(%)	E(Li) _{b-BC} (eV/Li)	E(Li) _{b-LixBC} (eV/Li)
8		-	-	0,00	0,00	-1,92	
7		2,40	2,40 ~2,63 [53]	-0,08	-0,08	-1,85	-2,40
6	A	2,49	2,44	-0,49	-0,57	-1,74	-2,49
	B	2,45 2,32 [31]	2,42 ~2,76 [53]	-0,28 -0,49 [31]	-0,37 -0,49 [31]	-1,75	-2,45
	C	2,56	2,48	-0,05	-0,13	-1,73	-2,56
5	A	2,52 ~2,91 [53]	2,46 ~2,91 [53]	-1,17	-1,53	-1,59	-2,52
	B	2,81	2,55	-1,53	-1,89	-1,53	-2,81
4	A	2,90	2,57	-1,25	-2,76	-1,26	-2,90
	B	2,89	2,56	-0,78	-2,29	-1,27	-2,89
	C	2,72	2,52	-0,54	-2,06	-1,31	-2,72
	D	2,58 2,42 [31]	2,49 ~3,04 [53]	-1,10	-2,61 -2,41 [31]	-1,34	-2,58
	E	3,25	2,66	-6,17	-7,60	-1,18	-3,25
	F	2,76	2,53	-0,80	-1,84	-1,30	-2,76
3	A	2,93	2,58	-12,30	-13,96	-0,81	-2,93
	B	2,55 ~3,03 [53]	2,57 ~3,03 [53]	-0,72	-3,46	-0,83	-2,87
2	A	2,69 2,55 [31]	2,59	-0,50	-3,94 -4.38 [31]	+0,09	-2,69
	B	2,89	2,62 ~2,96 [53]	-8,77	-10,65	+0,19	-2,89
	C	-0,02	2,13	-21,67	-24,37	-1,26	+0,02
	D	0,44	2,21	-10,04	-16,88	-1,03	-0,44
	E	3,03	2,64	-4,33	-6,09	+0,26	-3,03
1		1,36	2,02 ~2,93 [53]	-2,73	-26,44	-1,16	-1,16

Çizelge 4.10 incelendiğinde, bulunan potansiyel değerlerinin diğer teorik çalışmalar ile uyumlu [31,53] olduğu görüldü. %50 oranında Li metali çıkartılması işlemine kadar teorik olarak katot potansiyelinde 2,40 V-2,58 V aralığında düzenli bir artış olduğu fakat $x < 4$ değerinden sonra düzensizlik olduğu tespit edildi. (Şekil 4.14) Lityum metallerinin tabakaya bağlanma enerjileri incelendiğinde ise, miktar azaldıkça bağlanma enerjisinde de

mutlak düşüş olduğu bulundu. Burada dikkat çeken %50 boşluk ($x=4$) oluşuncaya kadar hacim değişimi (-2,61%) çok az iken oluşumun kararsız olduğu bölgede bir kırılmaya uğrayarak büyük hacim değişimleri olması ve tabakalar arasında yeni bağların olmasıdır. Bu durum Li ekleme/çıkarma işleminin tersinirliğini engelleyebilir.

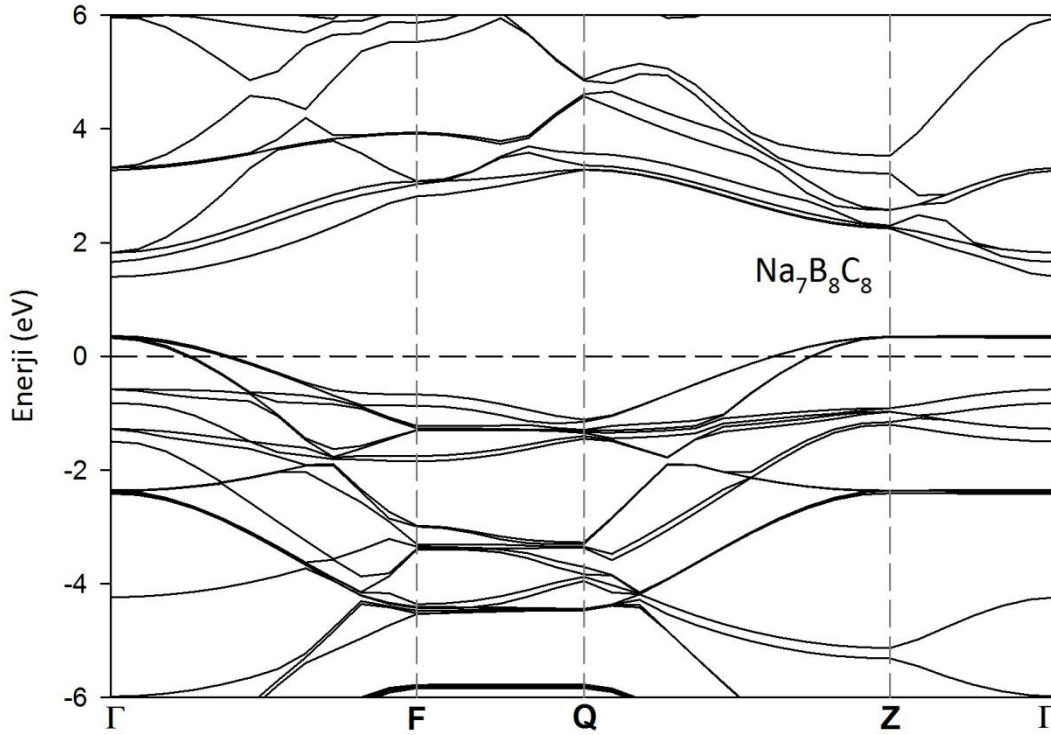
4.2.2. $\text{Na}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=4-8$) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri

Lityum bor karbür bileşiği için yapılan hesaplamalar göz önüne alınarak daha az sayıda sodyum bor karbür yapısı için hesaplama yapıldı. Bu bölümde oluşturulan yapılar seçilirken, Bölüm 4.2.1’de lityum ile oluşturulan yapılardan en çok ve en az kararlı sistemlerdeki metal dağılımı referans alındı. Bu doğrultuda yapıların kararlılıkları ve tekrar şarj edilebilir piller için uygun bir potansiyele sahip olup olmadıkları araştırıldı. Bölüm 4.2’deki isimlendirmeler aynen kullanılarak tamamı sodyum metali ile dolu olan yapıdan; örneğin yedi sodyumlu yapıyı oluşturmak için yine M6 konumundan bir sodyum metali çıkartıldı. Altı sodyumlu yapılar için B ve C, beş sodyumlu yapılar için A ve B, dört sodyumlu yapılar için D ve E olarak isimlendirilen yapılar optimize edildi. Sodyum metali içeren yapılarda $x=6, 5, 4$ değerleri için iki farklı yapı oluşturulmasındaki sebep, sodyum atomları çıkartıldıktan sonra sistemde kalan sodyum atomlarının homojen olarak dağılımı ile sadece bir metal tabakasından çıkartılmaları durumu arasındaki oluşum entalpisi değişiminin lityumlu yapılarda meydana gelen homojenlik ile olan ilişkisini bir kez daha araştırmaktır.

Sodyumlu sistemler için optimizasyonu yapılan bütün yapıların, örgü sabitleri, hacimleri, toplam enerjileri, birim formül başına kohesif enerjileri, birim formül başına oluşum entalpileri ve ilk yapıya ($\text{Na}_8\text{B}_8\text{C}_8$) göre hacim değişimleri yüzde (%) olarak Çizelge 4.11’de verildi.

Çizelge 4.11 incelendiğinde, Na miktarı azaldıkça yapıların oluşum entalpilerinin pozitifliğe doğru gitme eğilimi sergilediği ve altı sodyumlu C yapısı ile beş ve dört sodyumlu yapılar için pozitif yani kararsız oldukları görüldü. Tabakalar arasında Na atomlarının homojen dağılımı (6B, 5A, 4D) gösterenler ile homojen dağılım göstermeyen (tek tabakadan silinen: 6C, 5B, 4E) yapılardan daha negatif toplam enerjilere sahip olduğu ve daha kararlı oluşum

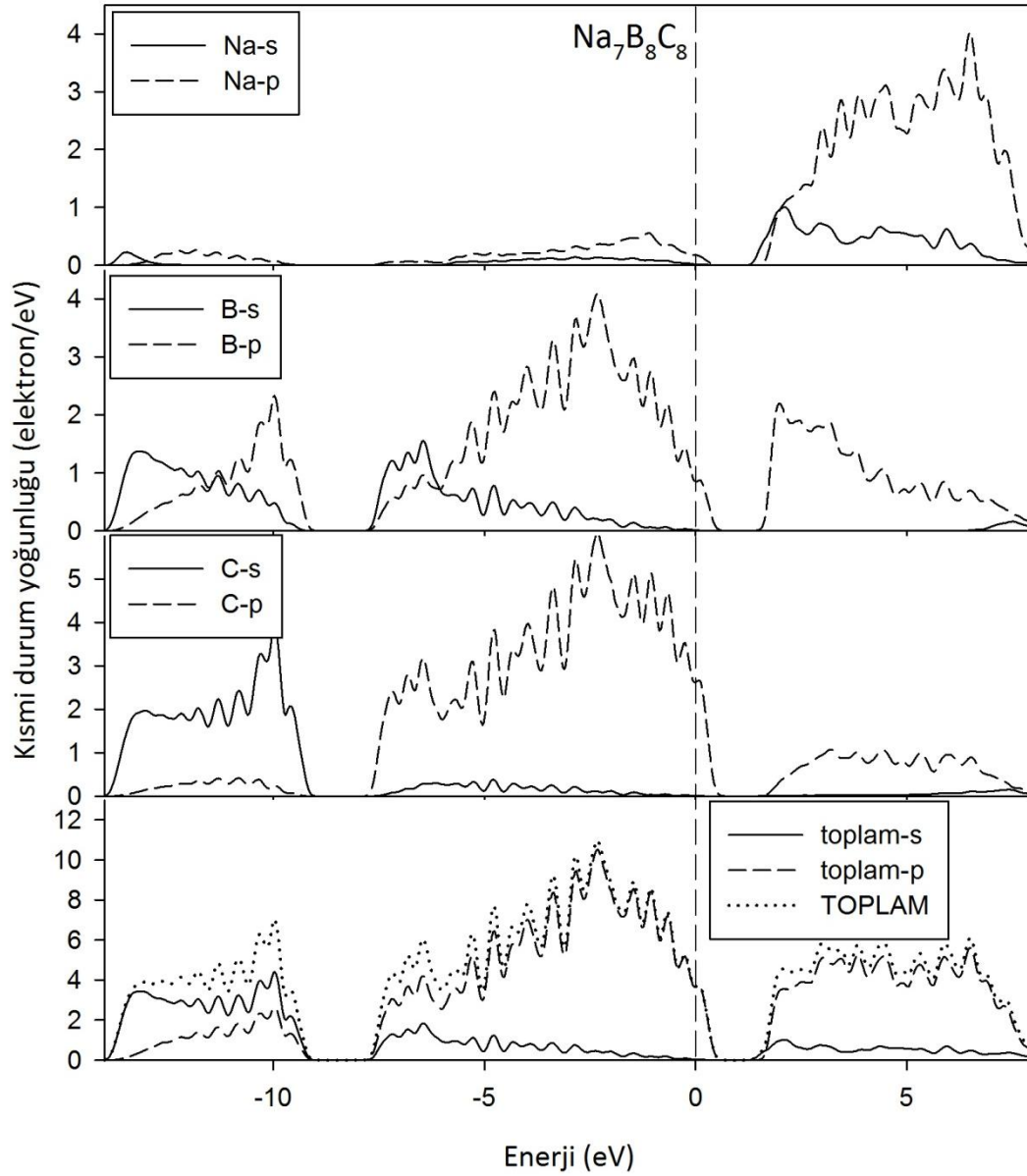
$\text{Na}_x\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiklerinin yapısal parametreleri incelendikten sonra $\text{Na}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin (Na boşluklu) elektronik özelliklerinin araştırılması için band yapısı ve durum yoğunlukları hesaplandı ve band yapısı eğrileri Şekil 4.15'te ve Na, B ve C atomlarının kısmi durum yoğunlukları Şekil 4.16'da verildi.



Şekil 4.15. $\text{Na}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin band yapısı

Şekil 4.15'te görülen band yapısı eğrilerinin Fermi seviyesini kestiği görüldü ve bu bileşiğin metalik karakterde olduğu sonucuna varıldı. Bu yapıda da $\text{Li}_7\text{B}_8\text{C}_8$ band yapılarına benzer karakteristikler gözlenmiş olup Fermi seviyesinin hemen üstünde bir yasak enerji aralığı görülmekte ve özellikle değerlik bandının da oldukça paralel bantların olduğu görüldü. Bu paralel bantların benzer yapılar için literatürde yapılan süperiletkenlik tartışmalarını [56,60] desteklediği söylenebilir. Ayrıca Şekil 4.16'daki kısmi durum yoğunluğu grafiği de bunu doğrulamaktadır. Şekil 4.16 daha detaylı incelendiğinde -14 eV ile -9 eV enerji aralığında B atomunun önce s orbitali sonra p orbitali ile C atomunun p orbitali arasında hibritleşmenin olduğu, -9 eV ile -7,7 eV arasında hiçbir atomun katkısının olmadığı görüldü. -7,7 eV ile 0,5 eV enerji aralığında B ve C atomlarının p orbitalleri arasında şiddetli hibritleşme olduğu görüldü. 0,5 eV ile 1,5 eV aralığında gene toplam durum

yoğunluğuna hiçbir katkının olmadığı görüldü. 1,5 eV'den sonra Na atomunun ağırlıklı olarak p orbitalinin katkısı ile toplam durum yoğunluğunu şekillendirdiği görüldü.



Şekil 4.16. $\text{Na}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri

Na katkılı bor karbür bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri incelendikten sonra bu yapıların hesaplanan en düşük toplam enerjileri kullanılarak Eş. 4.8'e göre katot potansiyelleri hesaplandı. Yapıların oluşturdukları voltaj değerleri hesaplanırken Eş. 4.8'deki z değeri için 1 (değerlik elektronları) kullanıldı ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.13'te sunuldu. Ayrıca, Çizelge 4.13'te Na atomunun bor-karbon tabakalarına Eş. 4.3'e göre

hesaplanan bağlanma enerjileri ve Na katkılanmış bor-karbon tabakasına bir tane daha Na atomu bağlanmasının Eş. 4.4'e göre hesaplanan bağlanma enerjisi verildi.

Çizelge 4.13. $\text{Na}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 4-8$) bileşiklerinin açık devre voltajları (V_{OC}) ile Na metallerinin tabakaya bağlanma enerjileri (E_{b-BC}) ve metal katkılanmış tabakaya aynı metalin bağlanma enerjisi (E_{b-MxBC})

Na	x				
	4	5	6	7	8
V_{OC} (V)	0,88	1,19	0,73	0,76	-
$E(\text{Na})_{b-\text{Na}_x\text{BC}}$ (eV/Na)	-0,88	-1,19	-0,73	-0,76	-
$E(\text{Na})_{b-BC}$ (eV/Na)	-0,68	-0,72	-0,80	-0,79	-0,78

Çizelge 4.13 incelendiğinde 0,73-1,19V aralığında değişen katot potansiyellerinin olduğu bulundu. Ayrıca sodyum atomlarının tabakaya bağlanma enerjisi incelendiğinde, Na miktarı azaldıkça mutlak bağlanma enerjisinin de azaldığı görüldü. Na katkılı sistemlerde %50 boşluk için düşük (-4,45%) hacim değişimi olduğu, fakat %25'ten fazla boşluklu sistemlerin kararsız olması nedeniyle yapıda %25 oranında bir boşluk ($x=6$) oluşması sonucunda (-1,51%) çok daha az bir hacim değişimi bulundu. Sonuç olarak Na katkılı bor karbür yapıdan %25 oranında Na metali çıkartılması işlemine kadar teorik olarak 0,76 V-0,73 V aralığında katot potansiyeli ve %1,51'lik hacim değişimi belirlendi.

4.2.3. $\text{Mg}_x\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=4-8$) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri

Li ve Na atomlu yapıların sistemde homojen dağılımlarının en kararlı yapılar olması nedeniyle $M=\text{Mg}$ için sadece homojen dağılıma sahip olan yapılar oluşturularak hesaplamalar yapıldı. Bu magnezyumlu yapılar oluşturulurken tam dolu yapıdan; örneğin yedi magnezyumlu yapı için (M6) konumundan bir Mg atomu çıkartıldı. Bölüm 4.2'deki isimlendirmeler kullanılarak; altı magnezyumlu yapı için B yapısı, beş magnezyum için A yapısı ve dört magnezyum için D yapısının geometrik optimizasyonları yapıldı.

Magnezyumlu sistemler için optimizasyonu yapılan bütün yapıların, örgü sabitleri, hacimleri, toplam enerjileri, birim formül başına kohesif enerjileri, birim formül başına oluşum entalpileri ve ilk yapıya ($\text{Mg}_8\text{B}_8\text{C}_8$) göre hacim değişimleri yüzde (%) olarak Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. $Mg_xB_8C_8$ ($x = 4-8$) yapılarının örgü sabitleri, hacim, toplam enerji (E_{toplam}), birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve her bir yapının ilk yapıya ($Mg_8B_8C_8$) göre yüzde (%) hacim değişimi

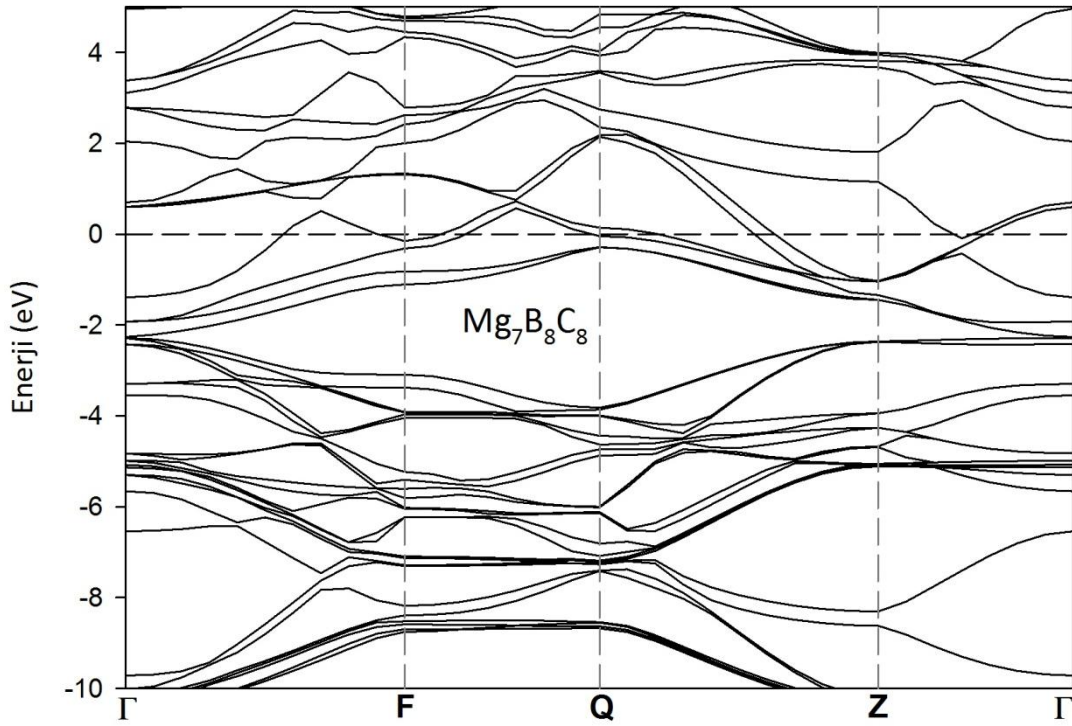
x(Mg)		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Hacim (Å ³)	E_{toplam} (eV)	ΔH (eV/b.f.)	E_{koh} (eV/b.f.)	$\Delta V/V$ (%)	E_F (eV)
8		5,638	5,638	7,424	204,371	-9654,086	0,017	-19,376	0,00	8,963
7		5,598	5,598	7,274	197,388	-8681,280	-0,068	-19,244	-3,42	8,561
6	B	5,553	5,553	7,106	189,874	-7708,539	-0,161	-19,121	-7,09	8,022
5	A	5,477	5,477	7,138	186,294	-6735,485	-0,216	-18,959	-8,84	7,209
4	D	5,481	5,333	7,141	179,067	-5763,152	-0,360	-18,888	-12,38	6,701

Çizelge 4.14 incelendiğinde, oluşum entalpilerinde Mg miktarı azaldıkça negatifliğin yani kararlılığın arttığı gözlemlendi. Ayrıca Mg miktarı azaldıkça örgü parametrelerinde ve hacimde sistematik olarak bir azalma olduğu bulundu. Bunlara ek olarak tabakayı oluşturan bor-karbon bağlarının ve tabakalar arası mesafenin Mg miktarındaki değişimden etkilendiği Çizelge 4.15'teki değerlerden görüldü. Ayrıca dört Mg katkılı yapıda bor karbon düzlemlerindeki bağlarda 0,349Å'luk bir bükülmenin olduğu, buna ek olarak komşu bor karbon tabakaları arasında ters yönde kaymalar olduğu görüldü ve bunun da, x ekseninde 0,276Å ile y ekseninde 0,536Å olduğu hesaplandı.

Çizelge 4.15. $Mg_xB_8C_8$ ($x=4-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d1-d8) (Å) ve tabakalar arası mesafeler (L1, L2) (Å)

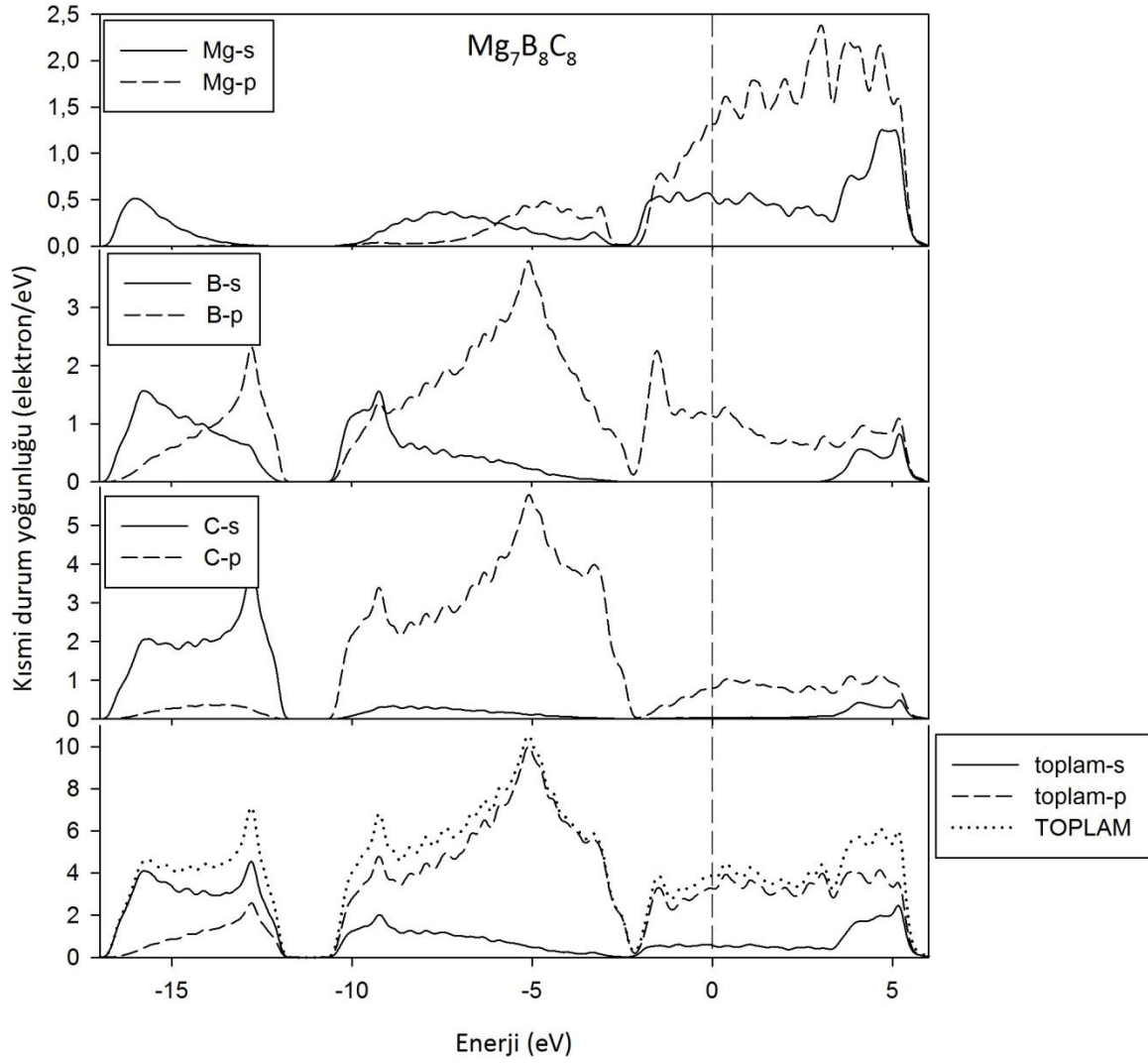
x(Mg)		d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	L1	L2
8		1,628	1,628	1,628	1,628	1,628	1,628	1,628	1,628	3,712	3,712
7		1,617	1,606	1,606	1,606	1,606	1,606	1,606	1,635	3,619	3,649
6	B	1,631	1,614	1,577	1,593	1,593	1,577	1,614	1,631	3,517	3,590
5	A	1,562	1,563	1,586	1,585	1,585	1,586	1,563	1,586	3,626	3,586
4	D	1,573	1,573	1,573	1,557	1,573	1,573	1,557	1,573	3,661	3,539

$Mg_xB_8C_8$ bileşiklerinin yapısal parametreleri incelendikten sonra $Mg_7B_8C_8$ bileşiğinin (Mg boşluklu) elektronik özelliklerinin araştırılması için band yapısı ve durum yoğunlukları hesaplandı. Band yapısı eğrileri Şekil 4.17'de ve Mg, B ve C atomlarının kısmi durum yoğunlukları Şekil 4.18'de verildi.



Şekil 4.17. $\text{Mg}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin band yapısı

Şekil 4.17’de görülen band yapısı eğrilerinin Fermi seviyesini kestiği görüldü ve bu bileşiğin metalik karakterde olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca Şekil 4.18’deki kısmi durum yoğunluğu grafiği de bunu doğrulamaktadır. Şekil 4.18 daha detaylı incelendiğinde ise, -16,6 eV ile -12 eV enerji aralığında B atomunun önce s orbitali sonra p orbitali ile C atomunun p orbitali arasında hibritleşmenin olduğu, -12 eV ile -10,5 eV arasında hiçbir atomun katkısının olmadığı görüldü. -10,5 eV ile -2,1 eV enerji aralığında B ve C atomlarının p orbitalleri arasında şiddetli hibritleşme olduğu görüldü. Yaklaşık -1,5 eV’den sonra Mg atomunun ağırlıklı olarak p orbitalinin katkısı ile toplam durum yoğunluğunu şekillendirdiği gözlemlendi.



Şekil 4.18. $\text{Mg}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri

Mg katkılı bor karbür bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri incelendikten sonra bu yapıların hesaplanan toplam enerjileri kullanılarak Eş. 4.8'e göre katot potansiyelleri hesaplandı. Yapıların oluşturdukları voltaj değerleri hesaplanırken Eş. 4.8'deki z değeri için 2 (değerlik elektronları) kullanıldı ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.16'da sunuldu. Ayrıca Çizelge 4.16'da Mg atomunun bor karbon tabakalarına Eş. 4.3'e göre hesaplanan bağlanma enerjileri ve Mg katkılanmış bor karbon tabakasına bir tane daha Mg atomu bağlanmasının Eş. 4.4'e göre hesaplanan bağlanma enerjisi verildi.

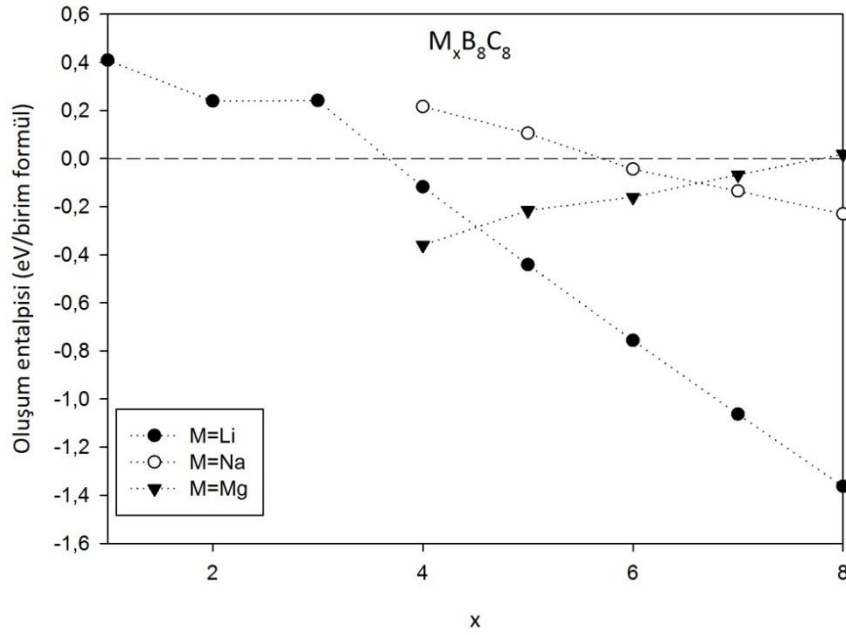
Çizelge 4.16. $Mg_xB_8C_8$ ($x = 4-8$) bileşiklerinin için açık devre voltajları (V_{OC}) ile Mg metallerinin tabakaya bağlanma enerjileri (E_{b-BC}) ve metal katkılanmış tabakaya aynı metalin bağlanma enerjisi (E_{b-MxBC})

Mg	x				
	4	5	6	7	8
V_{OC} (V)	-0,58	-0,22	-0,37	-0,34	-
$E(Mg)_{b-MgxBC}$ (eV/Mg)	1,15	0,43	0,75	0,68	-
$E(Mg)_{b-BC}$ (eV/Mg)	-1,82	-1,23	-0,95	-0,71	-0,54

Çizelge 4.16'dan görüldüğü üzere magnezyumlu yapıların pil için uygun malzeme olmadıkları bulundu. Yapılan literatür çalışmalarında da MgB_2 'lu yapıların [27] haricinde magnezyum ve bor içerikli pil yapılarına rastlanmamıştır. Mg atomlarının tabakaya bağlanma enerjilerine bakıldığında ise, tabakaya bağlanan Mg miktarı azalıkça bağlanma enerjisinin büyüdüğü görüldü.

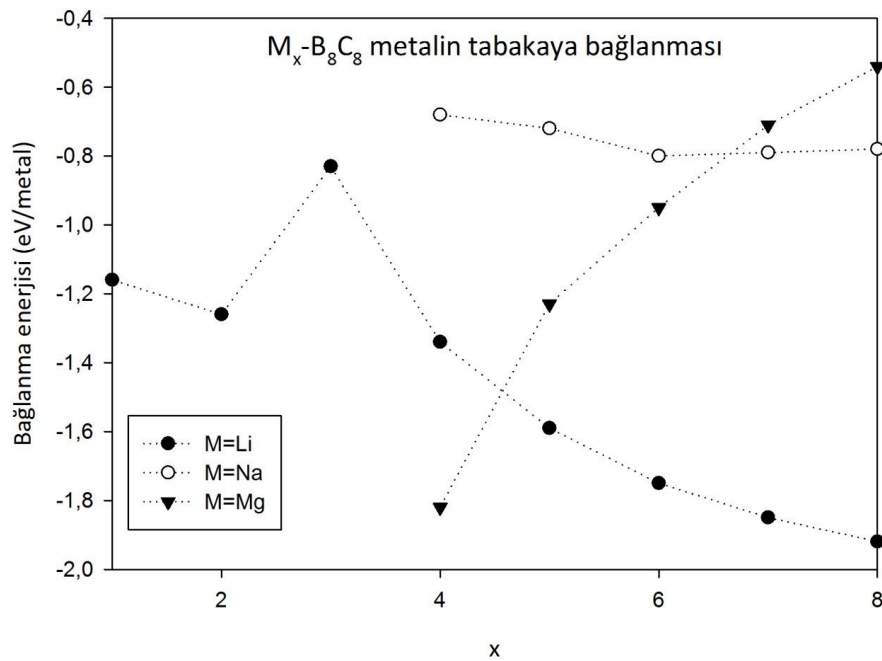
Şimdiye kadar Bölüm 4.2.1-3 arasında ayrı ayrı incelemesi yapılan farklı metal (Li, Na, Mg) katkılı bor karbür bileşiklerinin metal konsantrasyona bağlı sistem üzerindeki etkileri araştırıldı şimdi bu araştırma sonucunda elde edilen verilerin katkı metallerine bağlı kısa bir karşılaştırması yapıldı. Bu karşılaştırmalarda çoklu oluşuma sahip yapılardan ($x = 2, 3, 4, 5, 6$) en düşük toplam enerjiye sahip olanları baz alındı.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi $Li_8B_8C_8$ bileşiğinin en kararlı $Mg_8B_8C_8$ bileşiğinin ise kararsız olduğu fakat yapıdan Mg çıkartıldıkça oluşan yeni bileşiklerin kararlı oluşum sergiledikleri dikkat çekmiştir. Li ve Na metali katkılı yapılar da ise tam tersi bir oluşum sergileyerek metal miktarı azaldıkça oluşan yeni sistemlerin kararlılıklarında azalma olduğu bulundu. Bu durum pil için kullanılacak elektrot malzemesinden maksimum ne kadar metalin sistemden sökülerek elektrolite aktarılacağı hakkında fikir verebilir.



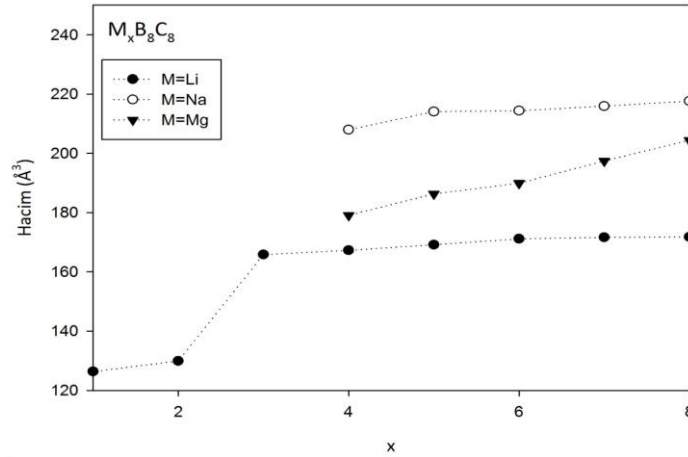
Şekil 4.19. $M_xB_8C_8$ (M=Li, Na, Mg) bileşiklerinin oluşum entalpileri

Li, Na ve Mg atomlarının tabakaya bağlanma enerjileri Şekil 4.20’de karşılaştırmalı olarak gösterildi. Oluşan eğri karakteristiği, oluşum entalpisinde meydana gelen eğri karakteristikleri ile benzer şekildedir. Genel olarak Li ve Na katkılı yapılardan metal çıkartıldıkça bağlanma enerjilerinin negatifliği azalırken, Mg katkılı yapılarda tam tersi metal çıkartıldıkça bağlanma enerjilerinin daha negatifleştiği bulundu.



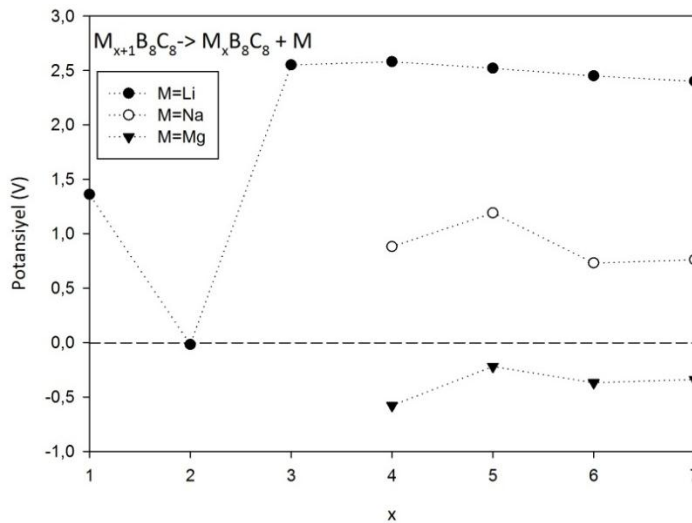
Şekil 4.20. Farklı metallerin tabakaya bağlanma enerjileri

Oluşturduğumuz farklı metal katkıli sistemlerin metal konsantrasyonuna bağlı hacim değişimi Şekil 4.21'den görüldüğü gibi, farklı metal katkıli bütün sistemler için azalma eğiliminde olduğu bulundu. Hacim değişimindeki $x=4-8$ aralığındaki bölge incelendiğinde Li katkıli yapılar en az, Mg katkıli yapılar en fazla hacim değişimi meydana gelen sistemler olmuştur.



Şekil 4.21. En düşük enerjili $M_xB_8C_8$ ($M=Li, Na, Mg$) bileşiklerinin hacim değişimi

Son olarak farklı metal katkıları ile oluşturulan yapılardan sistematik olarak çıkartılan her bir metal atomunun oluşturduğu teorik katot potansiyel değerleri hesaplandı. Şekil 4.22'den görüldüğü gibi, en yüksek potansiyel değerleri $Li_xB_8C_8$ yapıları için bulunurken $Mg_xB_8C_8$ yapılarının ise katot için uygun bir malzeme olmadığı bulundu.



Şekil 4.22. En düşük enerjili $M_xB_8C_8$ ($M=Li, Na, Mg$) bileşiklerinin katot potansiyeli

5. LİTYUM BOR KARBÜR BİLEŞİKLERİNE Na ve Mg KATKISININ ETKİSİ

Bu kısımda Bölüm 4.2.1’de tasarladığımız $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapısında oluşturduğumuz lityum boşluklarına ayrı ayrı Na ve Mg atomları konularak iki metal katkılı tabakalı bor karbür yapıları oluşturuldu ve bu yapıların enerji hesapları ile band yapıları, durum yoğunlukları, bağ uzunlukları, Mulliken popülasyonları hesaplandı. Yapıların kararlılıklarının araştırılması için kohesif enerji ile oluşum entalpileri sırasıyla Eş. 5.1 ve Eş. 5.2 kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan kohesif enerji ve oluşum entalpi değerleri birim formül başınadır.

Kohesif enerji için [59],

$$E_{Koh} = \frac{[E_{top} - (xE_M^{iso} + (8-x)E_{Li}^{iso} + Z(E_B^{iso} + E_C^{iso}))]}{Z} \quad (5.1)$$

Oluşum entalpisi için [59],

$$\Delta H = \frac{[E_{top} - (xE_M^{bulk} + (8-x)E_{Li}^{bulk} + Z(E_B^{bulk} + E_C^{bulk}))]}{Z} \quad (5.2)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplandı. Buradaki $Z=8$ ’dir. Eş. 5.1 ve Eş. 5.2’deki terimler Eş. 4.1 ve Eş. 4.2’de tanımlandığı gibidir.

5.1. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) Bileşiklerinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

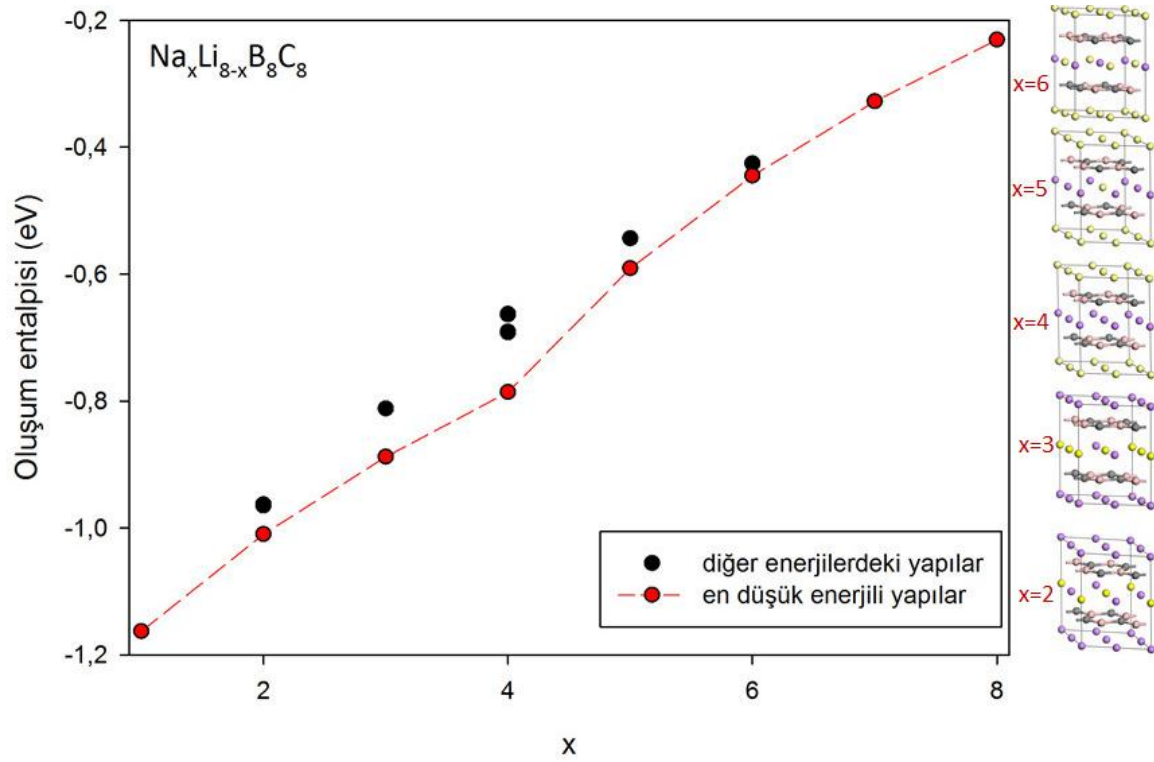
Çalışmanın bu kısmında $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapısındaki boşluklara Na atomlarının yerleştirilmesi sonucu elde edilen yapılar incelenmiştir. Optimize edilen Na katkılı lityum bor karbür yapılarının hesaplanan örgü sabitleri, hacimleri, toplam enerjileri, birim formül başına kohesif enerjileri, birim formül başına oluşum entalpileri, yasak enerji aralığı ve Fermi enerji değerleri Çizelge 5.1’de verildi.

Çizelge 5.1. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) için, örgü sabitleri, hacim, toplam enerji (E_{toplam}), birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve Fermi enerjisi (E_F)

x(N a)		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Hacim (Å ³)	E_{toplam} (eV)	ΔH (eV/b.f.)	E_{koh} (eV/b.f.)	E_g (eV)	E_F (eV)
1		5,436	5,436	6,999	179,118	-4492,805	-1,163	-20,796	0,846	6,334
2	A	5,459	5,459	7,227	186,523	-5604,674	-0,965	-20,520	0,877	6,380
	B	5,458	5,458	7,235	186,658	-5604,659	-0,963	-20,518	0,871	6,382
	C	5,454	5,454	7,183	185,018	-5605,042	-1,010	-20,566	0,886	6,425
3	A	5,477	5,477	7,421	192,668	-6716,906	-0,812	-20,290	0,926	6,484
	B	5,469	5,469	7,333	189,942	-6717,519	-0,888	-20,367	0,966	6,566
4	A	5,491	5,491	7,572	197,686	-7829,396	-0,691	-20,092	0,981	6,613
	B	5,491	5,492	7,567	197,613	-7829,403	-0,692	-20,093	0,976	6,608
	C	5,493	5,495	7,602	198,676	-7829,171	-0,663	-20,064	0,949	6,582
	D	5,488	5,495	7,607	198,738	-7829,167	-0,663	-20,063	0,954	6,590
	E	5,483	5,483	7,459	194,204	-7830,158	-0,786	-20,187	1,022	6,739
	F	5,495	5,493	7,597	198,600	-7829,177	-0,664	-20,065	0,956	6,551
5	A	5,505	5,505	7,694	201,923	-8942,051	-0,591	-19,915	1,037	6,767
	B	5,509	5,509	7,754	203,736	-8941,671	-0,544	-19,867	1,005	6,680
6	A	5,524	5,524	7,899	208,776	-10054,183	-0,426	-19,672	1,034	6,716
	B	5,524	5,524	7,903	208,826	-10054,183	-0,426	-19,672	1,045	6,760
	C	5,523	5,523	7,878	208,076	-10054,333	-0,445	-19,691	1,063	6,821
7		5,538	5,538	8,027	213,208	-11166,855	-0,328	-19,497	1,037	6,668
8		5,552	5,552	8,153	217,627	-12279,533	-0,231	-19,322	0,919	6,944

Çizelge 5.1'deki oluşum entalpileri incelendiğinde, bir Na katkılanan yapının (-1,163 eV) en kararlı olduğu, sekiz Na katkılanan yapının (-0,231 eV) ise en az kararlı olduğu bulundu. İki Na katkılanan yapılardan C yapısı, üç Na katkılanan yapılardan B yapısı, dört Na katkılanan yapılardan E yapısı, beş Na katkılanan yapılardan A yapısı ve altı Na katkılanan yapılardan ise C yapısının en kararlı olduğu bulundu. Oluşum entalpilerindeki genel eğilim Şekil 5.1'de gösterildi. Oluşturulan yapıların hacimlerine bakıldığında, bir sodyumlu yapının en küçük, sekiz sodyumlu yapının en büyük hacme sahip olduğu görüldü. İki sodyumlu yapılarda hacim büyüklükleri; $B > A > C$, üç sodyumlu yapılarda hacim büyüklükleri; $A > B$, dört sodyumlu yapılarda hacim büyüklükleri $D > C > F > A > B > E$, beş sodyumlu yapılarda hacim büyüklükleri; $B > A$, altı sodyumlu yapılarda hacim büyüklükleri; $B > A > C$ şeklinde sıralandı. Burada dikkat çeken, çoklu oluşuma sahip yapıların en kararlı olanlarının en küçük hacme sahip olduğudur. Bir başka dikkat çeken durum ise, en kararlı yapılardaki sodyum atomlarının dağılımlarıdır. Örneğin bir sodyumlu yapıdan dört sodyumlu yapıya kadar olanların tek tabaka üzerinde bulundukları diğer tabakanın komple Li atomları ile dolu olduğu; dörtten fazla Na atomu olan yapılarda ise tek tabakanın komple Na atomları ile dolu olduğu ve kalan sodyumların diğer tabakadaki boşluklara yerleştikleri görüldü.

Yani kararlı geometrilere sodyum atomlarının yapıda homojen dağılmadığı dikkat çekmiştir.



Şekil 5.1. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) bileşiklerinin oluşum entalpisi değişimi

İki farklı metal (Li, Na) atomu içeren kararlı yapıların bulunmasından sonra bu yapıların karakteristik özelliklerinin açıklanabilmesi için kimyasal bağlarının ve sistemi oluşturan atomların elektronik özelliklerinin incelenmesi gerekir. Altıgen bor karbon düzlemindeki bağlanmaların daha iyi anlaşılması için, Çizelge 5.2’te farklı değerlere sahip üç adet bor-karbon bağ (d1-d3) uzunluğu ve bunların Mulliken bağ popülasyonları ile komşu bor karbon düzlemleri arasındaki iki farklı (L1-L2) noktadaki bor karbon uzaklıkları Şekil 4.7’deki isimlendirmeler ile verildi.

Çizelge 5.2. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d1-d3) (Å) ve bu bağların Mulliken popülasyonları (MP) ile tabakalar arası mesafeler (L1, L2) (Å)

x(Na)		d1	MP	d2	MP	d3	MP	L1	L2
1		1,564	1,19	1,574	1,21	1,574	1,21	3,599	3,636
2	A	1,565	1,17	1,587	1,19	1,587	1,19	3,613	3,613
	B	1,566	1,17	1,576	1,18	1,587	1,19	3,582	3,653
	C	1,567	1,17	1,574	1,19	1,583	1,21	3,802	3,802
3	A	1,584	1,19	1,586	1,18	1,578	1,17	3,849	3,816
	B	1,576	1,18	1,576	1,18	1,582	1,19	3,965	3,965
4	A	1,583	1,17	1,588	1,17	1,587	1,17	3,566	3,623
	B	1,577	1,16	1,594	1,18	1,594	1,18	3,587	3,621
	C	1,578	1,15	1,585	1,17	1,595	1,18	3,773	3,801
	D	1,586	1,17	1,586	1,17	1,586	1,17	3,774	3,833
	E	1,583	1,18	1,583	1,18	1,583	1,18	3,359	3,359
	F	1,585	1,17	1,605	1,18	1,585	1,16	3,798	3,798
5	A	1,584	1,16	1,595	1,16	1,595	1,16	3,579	3,612
	B	1,585	1,15	1,587	1,16	1,595	1,16	3,766	3,790
6	A	1,601	1,16	1,588	1,14	1,588	1,14	3,950	3,950
	B	1,602	1,16	1,594	1,15	1,588	1,14	3,974	3,929
	C	1,603	1,16	1,594	1,15	1,586	1,14	3,808	3,808
7		1,602	1,15	1,595	1,14	1,595	1,14	3,965	3,943
8		1,603	1,14	1,603	1,14	1,603	1,14	4,076	4,076

Genel olarak Çizelge 5.2'deki bağ uzunlukları incelendiğinde, en uzun bağ dört sodyumlu F yapısındaki d2 (1,605Å) bağı ve en kısa bağ bir sodyumlu yapıdaki d1 (1,564Å) bağı olarak bulundu. Tabakalar arası en büyük mesafe 4,076Å değeri ile sekiz sodyumlu yapıda ve en kısa mesafe ise 3,359Å değeri ile dört sodyumlu E yapısında olduğu görüldü. İki sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağı A yapısındaki d2 ve d3 bağları (1,587Å) ile B yapısındaki d3 bağı, en kısa bağı A yapısındaki d1 bağı (1,565Å) olduğu bulundu. Tabakalar arası mesafe ise en büyük C yapısındadır. Üç sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ A yapısındaki d2 (1,586Å) bağı ve en kısa bağlar B yapısındaki d1 ve d2 (1,576Å) bağlarıdır. Dört sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ C yapısındaki d3 (1,595Å) bağı ve en kısa bağ B yapısındaki d1 (1,577Å) bağıdır. Tabakalar arası en uzun mesafe D yapısındadır. Beş sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ A yapısındaki d2 ve d3 bağları ile B yapısındaki d3 bağı (1,595Å) ve en kısa bağ A yapısındaki d1 (1,584Å) bağıdır. Altı sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ C yapısındaki d1 bağı (1,603Å) ve en kısa bağ C yapısındaki d3 (1,586Å) bağıdır.

Sonuç olarak, bor karbür düzlemleri arasına yerleştirilen lityum atomlarının birer birer sodyum atomları ile değiştirilmesiyle, hem tabakalar arası mesafenin hem de altıgen bor karbon düzlemlerini oluşturan bor-karbon bağlarının uzunluğunun arttığı görüldü.

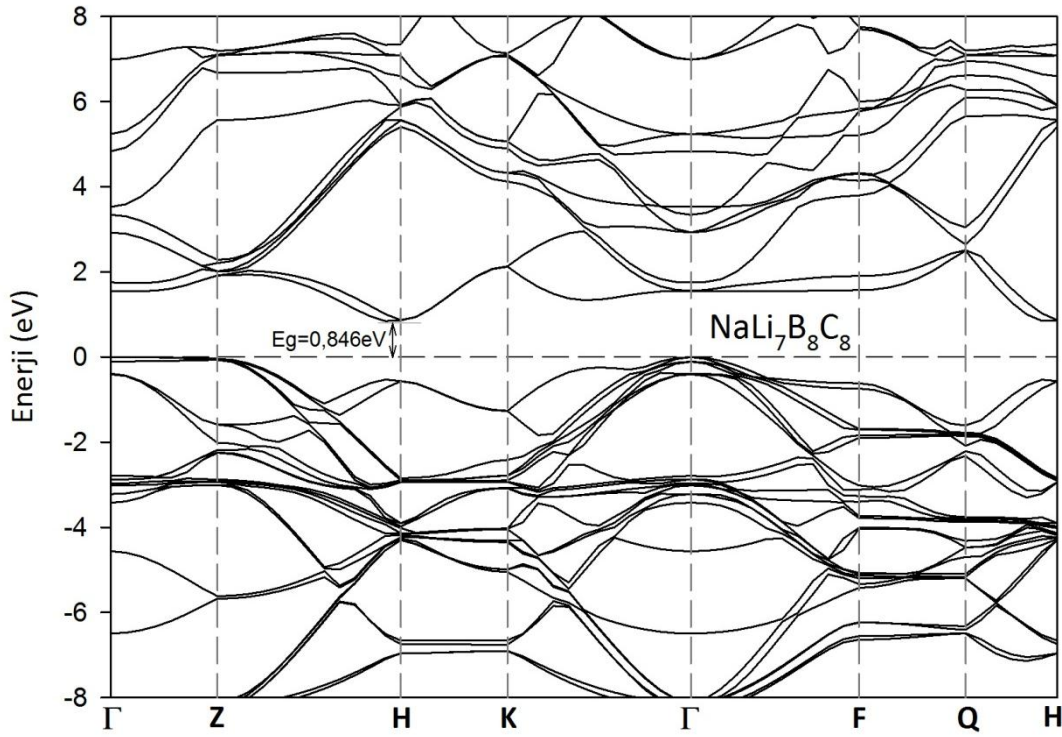
Genel olarak bu bağların (Çizelge 5.2) Mulliken bağ popülasyonları (MP) incelendiğinde, en büyük MP değerine (1,21) sahip olan bağlar; bir sodyumlu yapıda d2 ve d3 bağları ile iki sodyumlu C yapısındaki d3 bağı olduğu bulundu. En küçük MP değerine (1,14) sahip olan bağlar; altı sodyumlu A, B ve C yapılarının d3 bağı ile yedi ve sekiz sodyumlu yapıların d2 ve d3 bağları olduğu görüldü. İki sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,21) bağlanmanın C yapısındaki d3 bağı iken daha zayıf (1,17) bağlanmaların A ve C yapısındaki d2 bağı olduğu bulundu. Üç sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,19) bağlanmaların A yapısındaki d1 bağı ile B yapısındaki d3 bağı iken daha zayıf (1,17) bağlanmanın A yapısındaki d3 bağı olduğu bulundu. Dört sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,18) bağlanmaların B yapısındaki d2 ve d3 bağları, C yapısındaki d3 bağı ve E yapısındaki d1-d3 bağları iken en zayıf (1,15) bağlanmanın C yapısındaki d1 bağı olduğu bulundu. Beş sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,16) bağlanmalar A yapısındaki d1-d3 bağları ile B yapısındaki d2 ve d3 bağları iken daha zayıf (1,15) bağlanma B yapısındaki d1 bağı olduğu bulundu. Altı sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,16) bağlanma A, B ve C yapılarındaki d1 bağı iken daha zayıf (1,14) bağlanmalar A yapısındaki d2 ve d3 bağları ile B ve C yapılarındaki d3 bağı olduğu bulundu.

Çizelge 5.3'te kristal yapıda bulunan lityum, sodyum, bor ve karbon atomlarının yükleri ve parantez içinde o yük değerine sahip olan atomların Şekil 4.7'deki indislenen numaraları verildi. Çizelge 5.3'teki atomik yükler incelendiğinde ise, Li atomlarının Na atomlarına göre BC tabakasına daha fazla yük ilettiği görüldü. Sistemde Li miktarı azalıp Na miktarı arttığı için BC tabakasına iletilen pozitif yükteki azalmadan dolayı bor ve karbon atomlarının da negatifliğinin azaldığı tespit edildi. (elektron alımları azalmakta)

Çizelge 5.3. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) yapılarının atomik yükleri (parantez içindekiler Şekil 4.7'deki atomların indisleri)

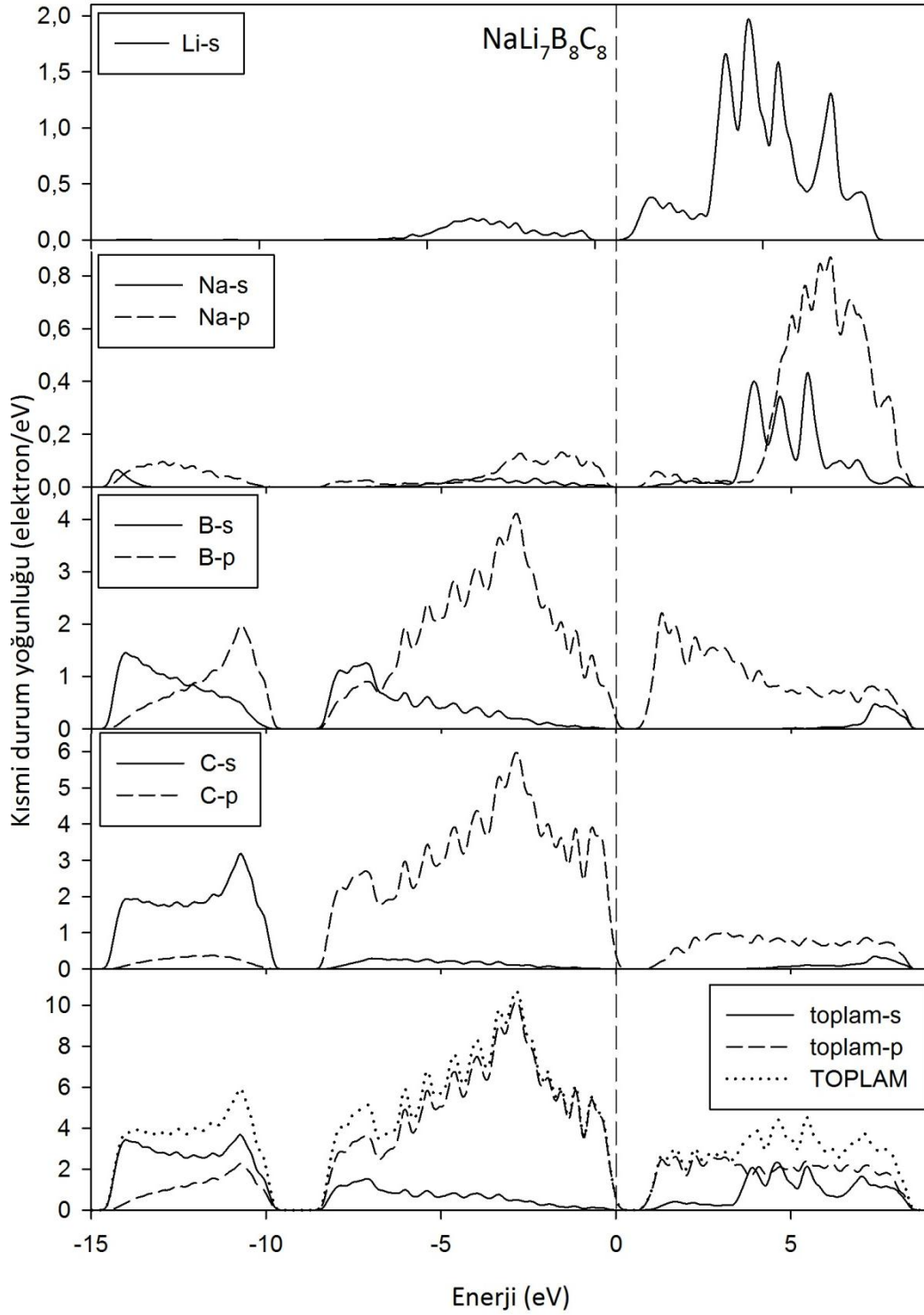
x	Li			Na			B			C		
1	1,19 (3)	1,25 (diğer altısı)		0,66 (6)			-0,36 (1)	-0,35 (2,3,4)		-0,82 (2,3,4)	-0,81 (1)	
2	A	1,26 (hepsi)		0,59 (3,6)			-0,34 (1)	-0,30 (2,3,4)		-0,78 (hepsi)		
	B	1,22 (6,8)	1,26 (2,4,5, 7)	0,69 (1,6)			-0,33 (1,3)	-0,31 (2,4)		-0,79 (1,3)	-0,78 (2,4)	
	C	1,21 (1,3)	1,26 (2,4)	1,32 (5,7)	0,77 (6,8)		-0,34 (hepsi)			-0,81 (2,4)	-0,79 (1,3)	
3	A	1,23 (2,4)	1,26 (1)	1,31 (6)	0,78 (5,7)	0,71 (3)	-0,30 (2,4)	-0,31 (3)	-0,33 (1)	-0,76 (2,4)	-0,77 (3)	-0,78 (1)
	B	1,22 (1,2,3)	1,26 (4)	1,30 (5)	0,93 (6,7,8)		-0,33 (1,2,3)	-0,35 (4)		0,79 (1,2,3)	-0,81 (4)	
4	A	1,24 (5,7,8)	1,31 (3)		0,92 (1,2,4)	0,72 (6)	-0,30 (2,3,4)	-0,33 (1)		-0,75 (2,3,4)	-0,78 (1)	
	B	1,24 (5,8)	1,26 (7)	1,30 (2)	0,91 (1,4)	0,93 (3)	-0,31 (1)	-0,30 (2)	-0,29 (3,4)	-0,77 (2)	-0,76 (1)	-0,75 (3,4)
	C	1,31 (3,5)	1,32 (2,7)		0,74 (1,8)	0,78 (4,6)	-0,30 (2)	-0,29 (1,3,4)		-0,75 (1,4)	-0,74 (3)	-0,76 (2)
	D	1,31 (2,3,5, 8)			0,78 (1,4,6, 7)		-0,30 (hepsi)			-0,75 (hepsi)		
	E	1,23 (5,6,7, 8)			1,01 (1,2,3,4)		-0,34 (hepsi)			-0,78 (hepsi)		
	F	1,31 (1,2,7, 8)			0,75 (3,4,5, 6)		-0,29 (2,3)	-0,28 (1,4)		-0,75 (2,3)	-0,74 (1,4)	
5	A	1,25 (5,7,8)			0,98 (1,2,4)	1,06 (3)	-0,29 (2,3,4)	-0,32 (1)		-0,75 (2,3,4)	-0,76 (1)	
	B	1,32 (3,5,7)			0,90 (2,4)	0,93 (1)	-0,29 (hepsi)			-0,75 (1)	-0,74 (2,4)	-0,73 (3)
6	A	1,30 (3,6)			0,90 (hepsi)		-0,27 (2,3,4)	-0,29 (1)		-0,72 (2,3,4)	-0,74 (1)	
	B	1,32 (1,6)			0,88 (3,8)	0,92 (2,4,5, 7)	-0,29 (1,3)	-0,28 (2,4)		-0,73 (1,3)	-0,72 (2,4)	
	C	1,32 (6,8)			0,75 (5,7)	0,95 (1,3)	-0,28 (hepsi)			-0,73 (hepsi)		
7		1,32 (6)			0,90 (5,7,8)	0,93 (3)	-0,28 (hepsi)			-0,72 (hepsi)		
8					0,98 (hepsi)			-0,28 (hepsi)		-0,71 (hepsi)		

Şimdiye kadar optimizasyonunu yaptığımız sistemlerin enerjetik kararlılıklarının lityum ve sodyum atomlarının dağılımları ile olan ilişkisi ve yapıların bağ karakteristikleri ile atomların yük dağılımları incelendi. $\text{NaLi}_7\text{B}_8\text{C}_8$ süper hücresi için hesaplanan band yapısı eğrileri Şekil 5.2'de ve Na, Li, B ve C atomlarının kısmi durum yoğunlukları Şekil 5.3'te verildi.



Şekil 5.2. $\text{NaLi}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin band yapısı

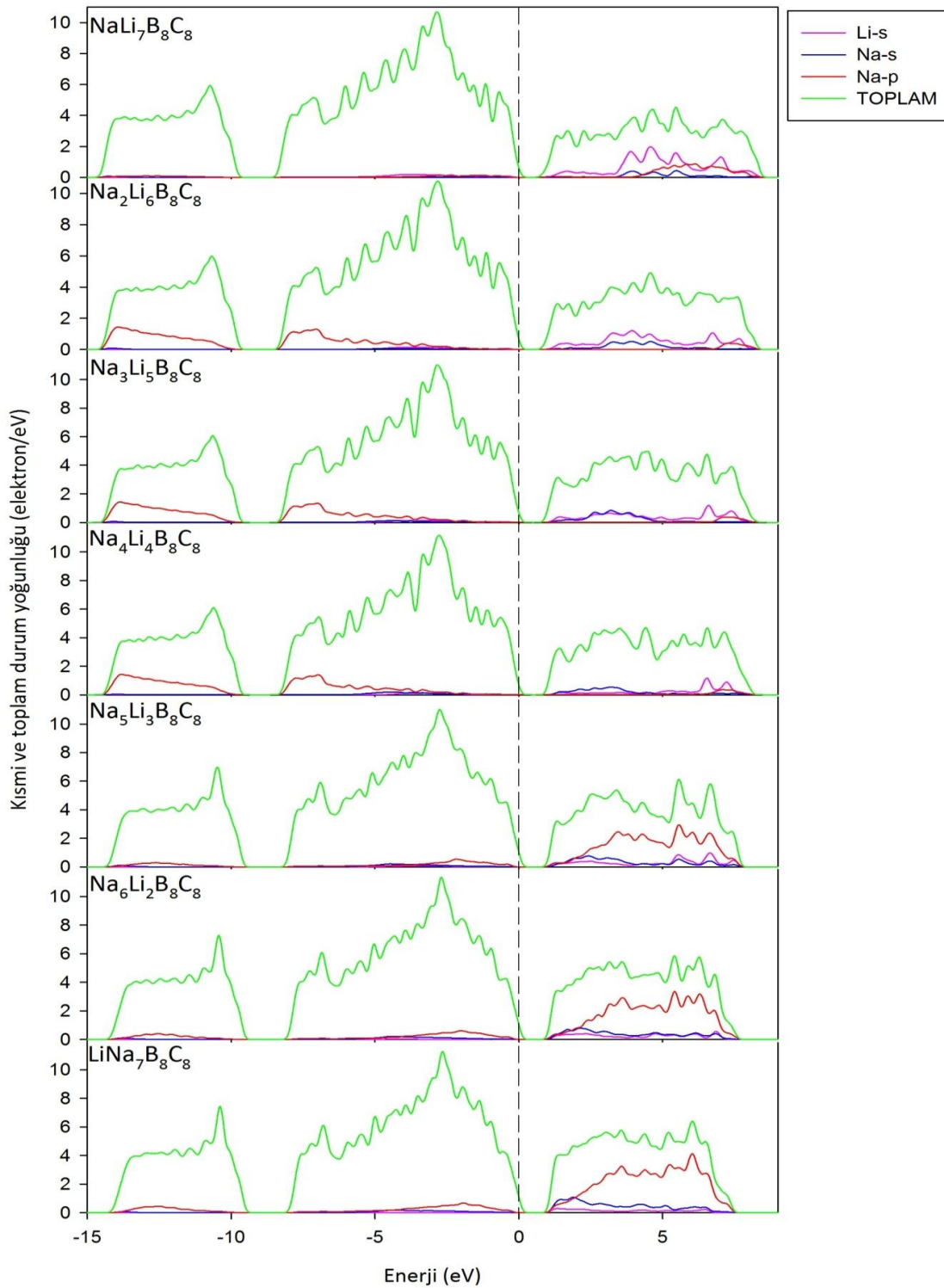
Şekil 5.2 incelendiğinde değerlik bandının maksimumu Γ noktasında ve iletim bandı minimumu H noktasında olan indirek band aralığına sahip p tipi bir yarıiletken olduğu bulundu. Yasak enerji aralığı 0,846 eV olarak hesaplandı. Bu değerin Bölüm 4.2.1’de verilen $\text{Li}_8\text{B}_8\text{C}_8$ yapısının yasak enerji aralığı olan 0,775 eV’ye göre yaklaşık 0,07 eV kadar arttığı görüldü. Şekil 5.3'teki kısmi durum yoğunluğu grafiği incelendiğinde, -14,5 eV ile -12,5 eV enerji aralığında B-s ile C-s hibritleşmesi varken -12,5 eV ile -9,5 eV arasında B-p ile C-s hibritleşmesine dönüşmüştür. -10,8 eV civarındaki pikin oluşmasında s orbitallerinin katkısı p orbitallerinin katkısının neredeyse iki katıdır. -9,6 eV ile -8,5 eV enerji aralığında durum yoğunluğuna hiçbir katkının olmadığı görüldü. -8,5 eV’den Fermi (0 eV) seviyesine kadar olan enerji aralığında B-p ve C-p orbitallerinde şiddetli hibritleşmeler görüldü. Değerlik bandında az da olsa metal atomlarından toplam durum yoğunluğuna katkının olduğu görüldü. Fermi seviyesinin hemen üstünde 1,3 eV civarında oluşan ilk pike en büyük katkı B-p orbitalinden gelmektedir. İletim bandındaki katkılara bakıldığında, Li ve Na atomlarının büyük katkıları hemen hemen aynı yerden (3,1-3,8 eV) başladığı sistemdeki lityum miktarı çok daha fazla olduğu için sodyuma göre toplam katkısı daha fazla olduğu görüldü.



Şekil 5.3. $\text{NaLi}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri

Diğer bütün yapılarda da bor ve karbon atomları arasında benzer hibritleşmelerin görülmesinden dolayı hepsi tek tek verilmek yerine Şekil 5.4'teki gibi karşılaştırmalı olarak $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-7$) yapılarının en düşük toplam enerjiye sahip olanlarının kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri birlikte verildi. Şekil 5.4'ten görüldüğü üzere, Li miktarının

azalması ile katkısının azaldığı, Na miktarının artması ile toplam durum yoğunluğuna katkısının arttığı görüldü. Toplam durum yoğunluğunun şekillenmesinde bor ve karbon atomlarının katkısı en fazladır. Yapılardaki Na miktarı arttıkça Fermi seviyesinin iletim bandına doğru biraz (0,334 eV) kaydığı görüldü.



Şekil 5.4. $\text{Na}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-7$) bileşikleri için kısmi ve toplam durum yoğunlukları

5.2. $\text{Mg}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-8$) Bileşiklerinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

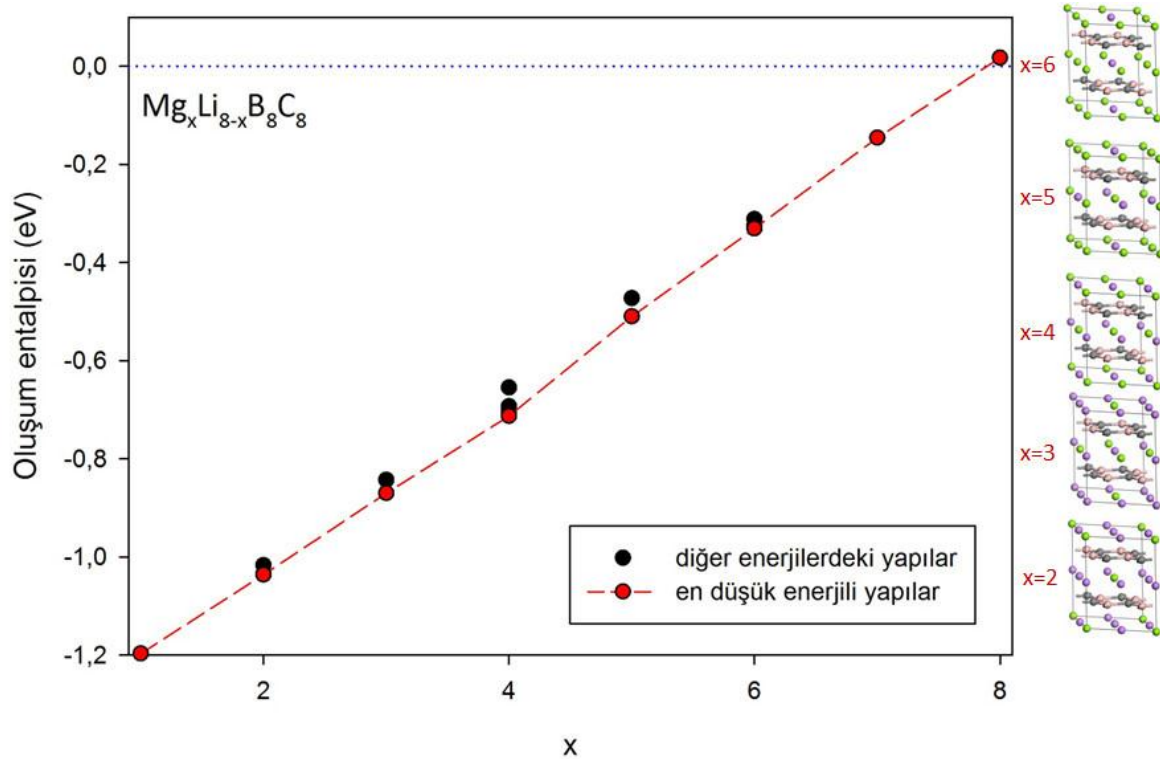
Çalışmanın bu kısmında $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapısına Mg katkılama sonucu elde edilen yapılar incelenmiştir. Mg katkılı lityum bor karbür yapıların optimizasyon sonrası bulunan örgü sabitleri, hacimleri, toplam enerjileri, birim formül başına kohesif enerjileri, birim formül başına oluşum entalpisi ve Fermi enerjisi değerleri Çizelge 5.4’de verildi.

Çizelge 5.4. $\text{Mg}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x = 1-8$) için, örgü sabitleri, hacim, toplam enerji (E_{toplam}), birim formül başına oluşum entalpisi (ΔH), birim formül başına kohesif enerji (E_{koh}) ve Fermi enerjisi (E_F)

x(Mg)		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Hacim (Å ³)	E_{toplam} (eV/b.f.)	ΔH (eV/b.f.)	E_{koh} (eV)	E_F (eV)
1		5,445	5,445	6,823	175,203	-4165,150	-1,197	-20,868	7,375
2	A	5,481	5,481	6,845	178,081	-4949,373	-1,035	-20,666	7,663
	B	5,480	5,480	6,857	178,342	-4949,379	-1,036	-20,667	7,625
	C	5,480	5,480	6,838	178,066	-4949,232	-1,017	-20,649	7,591
3	A	5,515	5,515	6,867	181,062	-5733,577	-0,870	-20,462	7,941
	B	5,523	5,523	6,848	180,885	-5733,360	-0,843	-20,435	7,898
4	A	5,555	5,555	6,896	184,322	-6517,721	-0,698	-20,250	8,390
	B	5,557	5,557	6,881	184,030	-6517,677	-0,693	-20,244	8,409
	C	5,557	5,557	6,897	184,221	-6517,793	-0,707	-20,259	8,406
	D	5,564	5,546	6,910	184,462	-6517,838	-0,713	-20,264	8,389
	E	5,564	5,564	6,848	183,629	-6517,377	-0,655	-20,207	8,388
	F	5,549	5,567	6,880	183,896	-6517,748	-0,701	-20,253	8,446
5	A	5,587	5,587	6,976	188,594	-7301,443	-0,473	-19,985	8,697
	B	5,586	5,586	6,956	188,090	-7301,740	-0,510	-20,022	8,764
6	A	5,590	5,590	7,225	195,539	-8085,830	-0,331	-19,803	8,681
	B	5,598	5,598	7,171	194,587	-8085,779	-0,325	-19,797	8,786
	C	5,597	5,597	7,160	194,460	-8085,677	-0,312	-19,784	8,750
7		5,628	5,628	7,225	198,206	-8869,865	-0,146	-19,578	8,957
8		5,638	5,638	7,424	204,371	-9654,086	0,017	-19,376	8,963

Çizelge 5.4’deki oluşum entalpileri incelendiğinde, bir Mg katkılanan yapının (-1,197 eV) en kararlı olduğu, sekiz Mg katkılanan yapının (0,017 eV) ise kararsız olduğu bulundu. İki Mg katkılanan yapılardan B yapısı, üç Mg katkılanan yapılardan A yapısı, dört Mg katkılanan yapılardan D yapısı, beş Mg katkılanan yapılardan B yapısı ve altı Mg katkılanan yapılardan ise A yapısının en kararlı olduğu bulundu. Oluşum entalpilerindeki genel eğilim Şekil 5.5’te gösterildi. Oluşturulan yapıların hacimlerine bakıldığında, bir Mg katkılananın en küçük, sekiz Mg katkılanan yapının en büyük hacme sahip olduğu görüldü. İki magnezyumlu yapılarda hacim büyüklükleri;

B > A > C, üç magnezyumlu yapılarda hacim büyüklükleri; A > B, dört magnezyumlu yapılarda hacim büyüklükleri D > A > C > B > F > E, beş magnezyumlu yapılarda hacim büyüklükleri; A > B, altı magnezyumlu yapılarda hacim büyüklükleri; A > B > C şeklinde sıralanmıştır. Tasarlanan yapılardaki Mg atomlarının dağılımları incelendiğinde, en kararlı olan yapılarda Mg atomları iki tabaka arasında homojen bir dağılım göstermiştir.



Şekil 5.5. $Mg_xLi_{8-x}B_8C_8$ ($x=1-8$) bileşiklerinin oluşum entalpisi değişimi

İki farklı metal (Li, Mg) atomu içeren kararlı yapıların bulunmasından sonra bu yapıların karakteristik özelliklerinin açıklanabilmesi için kimyasal bağları ve sistemi oluşturan atomların elektronik özelliklerinin incelenmesi gerekir. Altıgen bor karbon düzlemindeki bağlanmaların daha iyi anlaşılması için, Çizelge 5.5'te farklı değerlere sahip üç adet bor-karbon bağ (d1-d3) uzunluğu ve bunların Mulliken bağ popülasyonları ile komşu bor karbon düzlemleri arasındaki iki farklı (L1-L2) noktadaki bor karbon uzaklıkları Şekil 4.7'deki isimlendirmeler ile verildi.

Çizelge 5.5. $Mg_xLi_{8-x}B_8C_8$ ($x=1-8$) yapılarının bağ uzunlukları (d1-d3) (Å) ve bu bağların Mulliken popülasyonları (MP) ile tabakalar arası mesafeler (L1, L2) (Å)

x(Mg)		d1	MP	d2	MP	d3	MP	L1	L2
1		1,569	1,21	1,580	1,32	1,580	1,32	3,442	3,442
2	A	1,575	1,21	1,600	1,41	1,600	1,41	3,422	3,423
	B	1,564	1,22	1,577	1,33	1,601	1,42	3,420	3,438
	C	1,564	1,21	1,578	1,32	1,601	1,39	3,467	3,467
3	A	1,570	1,22	1,596	1,42	1,623	1,47	3,459	3,447
	B	1,584	1,32	1,584	1,32	1,609	1,38	3,486	3,486
4	A	1,604	1,40	1,604	1,40	1,604	1,40	3,409	3,417
	B	1,590	1,41	1,619	1,48	1,619	1,48	3,398	3,407
	C	1,579	1,33	1,595	1,44	1,617	1,48	3,448	3,449
	D	1,604	1,42	1,604	1,42	1,604	1,42	3,454	3,456
	E	1,606	1,38	1,606	1,38	1,606	1,38	3,346	3,346
	F	1,614	1,39	1,643	1,52	1,594	1,42	3,440	3,440
5	A	1,608	1,39	1,622	1,48	1,622	1,48	3,412	3,421
	B	1,600	1,41	1,598	1,43	1,622	1,47	3,477	3,459
6	A	1,621	1,60	1,598	1,44	1,598	1,44	3,612	3,612
	B	1,632	1,58	1,620	1,50	1,602	1,43	3,588	3,582
	C	1,633	1,57	1,621	1,50	1,601	1,41	3,522	3,522
7		1,628	1,59	1,617	1,51	1,617	1,51	3,589	3,578
8		1,628	1,59	1,628	1,59	1,628	1,59	3,712	3,712

Genel olarak Çizelge 5.5'teki bağ uzunlukları incelendiğinde, en uzun bağ dört magnezyumlu F yapısının d2 bağı (1,643Å) ve en kısa bağ iki magnezyumlu B ve C yapılarındaki d1 (1,564Å) bağı olarak bulundu. Tabakalar arası en büyük mesafe 3,712Å değeri ile sekiz magnezyumlu yapıda ve en kısa mesafe ise 3,346Å değeri ile dört magnezyumlu E yapısında olduğu görüldü. İki magnezyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağı B ve C yapılarındaki d3 bağı (1,601Å), en kısa bağı B ve C yapılarındaki d1 bağı (1,564Å) olduğu bulundu. Tabakalar arası mesafe ise en büyük C yapısındadır. Üç magnezyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ A yapısındaki d3 (1,623Å) bağı ve en kısa bağ A yapısındaki d1 (1,570Å) bağı olduğu bulundu. Dört magnezyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ F yapısındaki d2 (1,643Å) bağı ve en kısa bağ C yapısındaki d1 (1,579Å) bağı olduğu bulundu. Tabakalar arası en uzun mesafe D yapısındadır. Beş magnezyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ A yapısındaki d2 ve d3 bağları ile B yapısındaki d3 bağı (1,622Å) ve en kısa bağ B yapısındaki d2 bağı (1,598Å) olduğu bulundu. Altı magnezyumlu

yapılar kendi içinde incelendiğinde, en uzun bağ C yapısındaki d1 bağı (1,633Å) ve en kısa bağ A yapısındaki d2 ve d3 bağları (1,598Å) olduğu bulundu.

Sonuç olarak bor karbür düzlemleri arasına yerleştirilen lityum atomlarının birer birer Mg atomları ile değiştirilmesiyle, hem tabakalar arası mesafenin hem de altıgen bor karbon düzlemlerini oluşturan bor-karbon bağlarının uzunluğunun arttığı görüldü. Bu yapılardaki B-C bağlarındaki artış Na katkılı yapılara göre daha fazla olmasına rağmen tabakalar arası mesafelerdeki artış daha azdır.

Genel olarak bu bağların (Çizelge 5.5) Mulliken bağ popülasyonları (MP) incelendiğinde, en yüksek MP değerine (1,60) sahip bağın, altı magnezyumlu A yapısındaki d1 bağı olduğu bulundu. En düşük MP değerine (1,21) sahip bağlar ise, bir Mg katkılı yapıdaki d1 bağı ile iki Mg katkılı A ve C yapılarının d1 bağı olduğu görüldü. İki sodyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,42) bağlanmanın B yapısındaki d3 bağı iken daha zayıf (1,21) bağlanmaların A ve C yapısındaki d1 bağı olduğu bulundu. Üç magnezyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,47) bağlanma A yapısındaki d3 bağı iken daha zayıf (1,22) bağlanmanın A yapısındaki d1 bağı olduğu bulundu. Dört magnezyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,52) bağlanma F yapısındaki d2 bağı iken daha zayıf (1,33) bağlanmanın C yapısındaki d1 bağı olduğu bulundu. Beş magnezyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,48) bağlanmalar A yapısındaki d2 ve d3 bağları iken daha zayıf (1,39) bağlanma A yapısındaki d1 bağı olduğu bulundu. Altı magnezyumlu yapılar kendi içinde incelendiğinde, en güçlü (1,60) bağlanma A yapısındaki d1 bağı iken daha zayıf (1,41) bağlanma C yapısındaki d3 bağı olduğu bulundu.

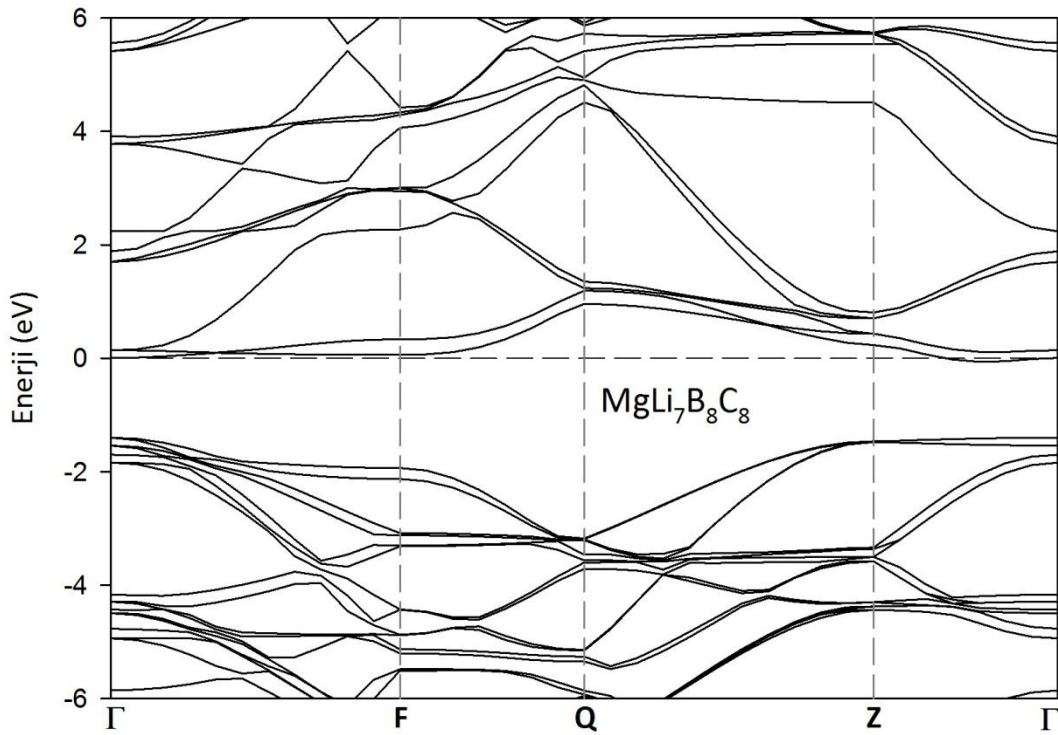
Çizelge 5.6'da kristal yapıda bulunan lityum, magnezyum, bor ve karbon atomlarının sahip olduğu yüklerin değerleri ve parantez içinde o yük değerine sahip olan atomların Şekil 4.7'deki indislenen numaraları verildi. Çizelge 5.6'dan atomik yükler incelendiğinde ise Mg atomlarının Li atomlarına göre BC tabakasına daha fazla yük ilettiği görüldü. Bunun sebebi de Mg atomunun +2 değerlik elektronuna sahip olması söylenebilir. Li atomları için pozitif yük değerleri ortalama olarak aynı kalmasına rağmen, sistemde Mg atom sayısı arttıkça Mg atomunun ortalama pozitif yük değeri beklenildiği gibi düşmektedir. Ayrıca BC

tabakasında bor ve karbon atomlarının ortalama yükleri, yapıdaki magnezyum atomlarının sayısı arttıkça daha negatifleşmektedir. (elektron alımları artmakta)

Çizelge 5.6. $Mg_xLi_{8-x}B_8C_8$ ($x=1-8$) yapılarının atomik yükleri (parantez içindekiler Şekil 4.7'deki atomların indisleri)

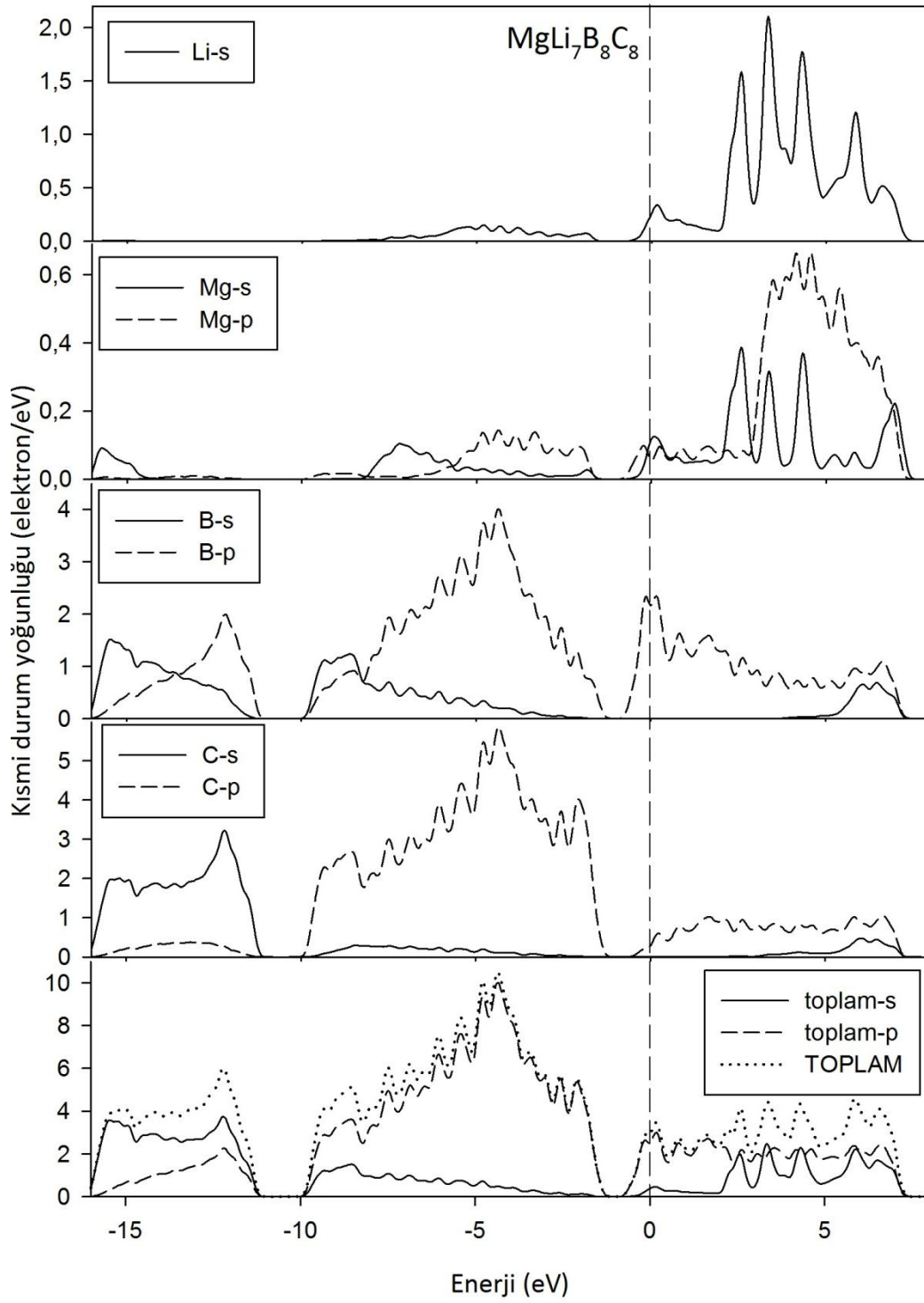
x		Li			Mg				B			C		
1		1,23 (1,2,4)	1,29 (5,7,8)	1,19 (3)	1,81 (6)				-0,48 (2,3,4)	-0,40 (1)		-0,88 (2,3,4)	-0,81 (1)	
2	A	1,28 (hepsi)			1,75 (3,6)				-0,56 (2,3,4)	-0,39 (1)		-0,91 (2,3,4)	-0,71 (1)	
	B	1,24 (3,8)	1,28 (2,4,5,7)		1,82 (1,6)				-0,58 (2,4)	-0,48 (1,3)		-0,91 (2,4)	-0,84 (1,3)	
	C	1,19 (1,3)	1,22 (2,4)	1,36 (5,7)	1,87 (6,8)				-0,58 (2,4)	-0,48 (1,3)		-0,92 (2,4)	-0,84 (1,3)	
3	A	1,24 (1)	1,27 (2,8)	1,34 (4,6)	1,87 (5)	1,74 (7)	1,80 (3)		-0,66 (2,4)	-0,47 (1)	-0,55 (3)	-0,95 (2,4)	-0,88 (3)	-0,81 (1)
	B	1,19 (1,2,3)	1,23 (4)	1,36 (5)	1,93 (6,7,8)				-0,56 (1,2,3)	-0,67 (4)		0,88 (1,2,3)	-0,96 (1)	
4	A	1,24 (5,7,8)	1,31 (3)		1,92 (1,2,4)	1,82 (6)			-0,65 (hepsi)			-0,92 (2,3,4)	-0,93 (1)	
	B	1,24 (5,8)	1,27 (7)	1,34 (2)	1,92 (1,4)	1,85 (3)	1,75 (6)		-0,75 (2)	-0,64 (3,4)	-0,55 (1)	-0,85 (1)	-0,92 (3,4)	-1,00 (2)
	C	1,29 (3,5)	1,33 (2,7)		1,80 (1,8)	1,87 (4,6)			-0,76 (2)	-0,64 (1,4)	-0,55 (3)	-0,92 (1,4)	-0,85 (3)	-1,00 (2)
	D	1,29 (hepsi)			1,87 (hepsi)				-0,65 (hepsi)			-0,93 (hepsi)		
	E	1,19 (hepsi)			1,96 (hepsi)				-0,65 (hepsi)			-0,92 (hepsi)		
	F	1,32 (hepsi)			1,80 (hepsi)				-0,74 (2,3)	-0,54 (1,4)		-1,00 (2,3)	-0,85 (1,4)	
5	A	1,21 (5,7,8)			1,85 (1,2,4)	1,79 (3)	1,74 (6)		-0,69 (2,3,4)	-0,60 (1)		-0,94 (2,4,4)	-0,88 (1)	
	B	1,29 (5,7)	1,32 (3)		1,81 (1)	1,77 (8)	1,86 (2,4)	1,83 (6)	-0,71 (1,2,4)	-0,62 (3)		-0,96 (1,2,4)	-0,89 (3)	
6	A	1,27 (3,6)			1,62 (hepsi)				-0,58 (2,3,4)	-0,77 (1)		-0,87 (2,3,4)	-1,00 (1)	
	B	1,26 (1,6)			1,69 (3,8)	1,68 (2,4,5,7)			-0,61 (2,3)	-0,70 (1,4)		-0,89 (2,3)	-0,95 (1,4)	
	C	1,25 (6,8)			1,68 (1,3,5,7)	1,67 (2,4)			-0,61 (2,4)	-0,70 (1,3)		-0,88 (2,4)	-0,95 (1,3)	
7		1,26 (6)			1,66 (1,2,4)	1,67 (7,8)	1,63 (3)		-0,66 (2,3,4)	-0,75 (1)		-0,91 (2,3,4)	-0,97 (1)	
8					1,56 (hepsi)				-0,65 (hepsi)			-0,91 (hepsi)		

Şimdiye kadar optimizasyonunu yaptığımız sistemlerin enerjetik kararlılıklarının lityum ve magnezyum atomlarının dağılımları ile olan ilişkisi ve yapıların bağ karakteristikleri ile atomların yük dağılımları incelendi. Bundan sonra, önceki benzer hesaplarda olduğu gibi $MgLi_7B_8C_8$ süper hücresi için hesaplanan band yapısı eğrileri Şekil 5.6'te ve Mg, Li, B ve C atomlarının kısmi durum yoğunlukları Şekil 5.7'te verildi.



Şekil 5.6. $\text{MgLi}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiğinin band yapısı

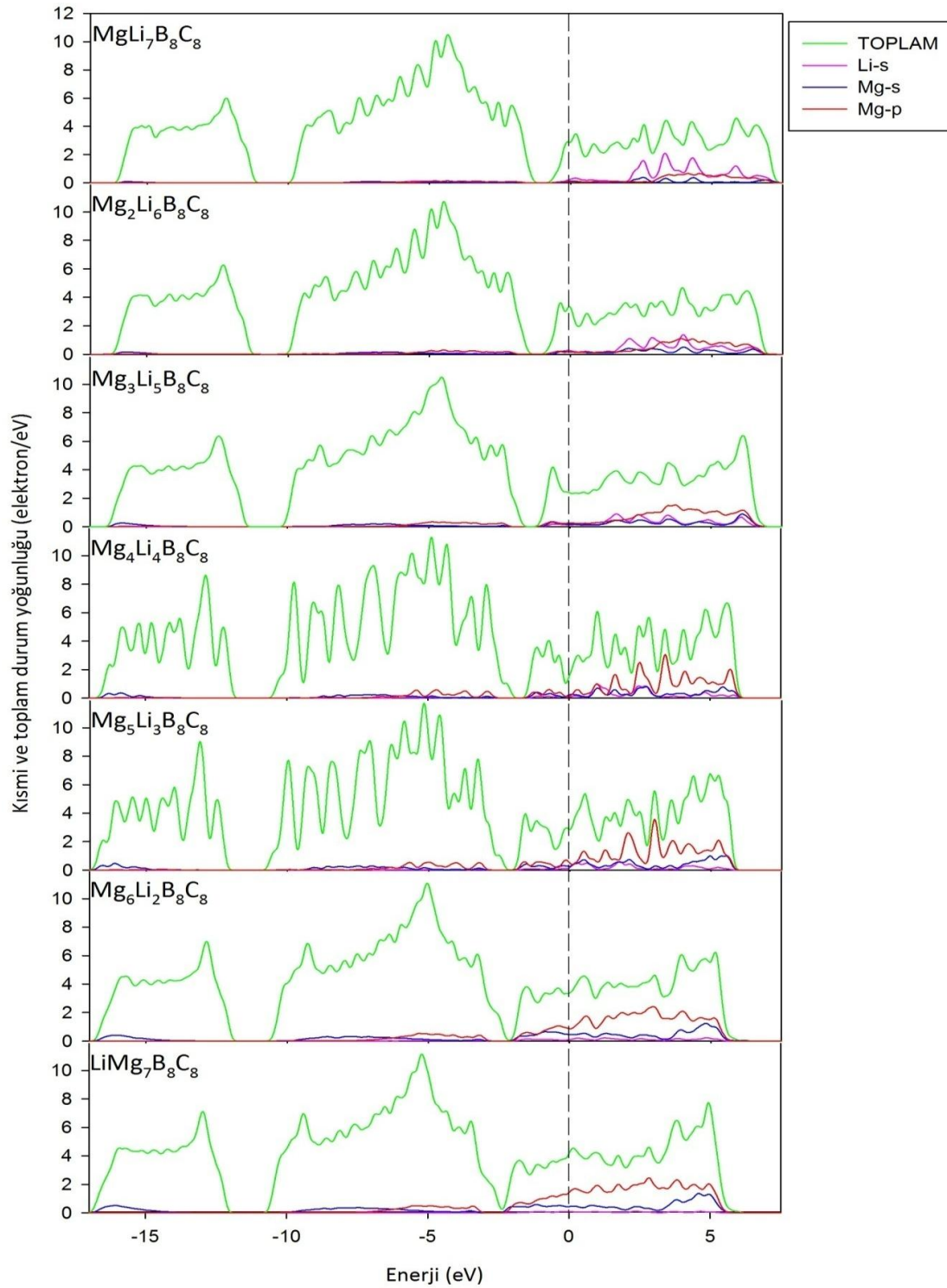
Şekil 5.6 incelendiğinde değerlik bandı ile iletim bandı eğrilerinin Fermi (0 eV) seviyesini kestiği görüldü. Bu da yapının metalik karaktere sahip olduğunu gösterir. Ayrıca $\text{NaLi}_7\text{B}_8\text{C}_8$ yapısı p-tipi yarı iletken olmasına rağmen bu yapı metalik karakterde olup, Fermi seviyesinin hemen altında yasak enerji aralığı olduğu gibi özellikle Fermi seviyesinin çok yakın iletim bandı bölgesinde oldukça paralel bantların olduğu görülmektedir. Şekil 5.7’teki kısmi durum yoğunluğu grafiği incelendiğinde, -16 eV ile -13,7 eV enerji aralığında B-s ile C-s hibritleşmesi varken -13,7 eV ile -11 eV arasında B-p ile C-s hibritleşmesine dönüşmüştür. -12,2 eV civarındaki pikin oluşmasında s orbitallerinin katkısı p orbitallerinin katkısının neredeyse iki katıdır. -11 eV ile 9,9 eV enerji aralığında toplam durum yoğunluğuna hiçbir katkının olmadığı görüldü. -9,9 eV ile -1,2 eV enerji aralığında B-p ve C-p orbitallerinde şiddetli hibritleşmeler görüldü. Metal atomlarının asıl katkısı 2 eV ile 7,3 eV enerji aralığında görülmektedir. Yaklaşık 2,6 eV; 3,3 eV; 4,3 eV; 5,9 eV ve 6,6 eV civarındaki piklerin oluşmasında Li-s orbitallerinin katkısı en fazladır. -9,9 eV’den 2,5 eV’ye kadar olan enerji aralığındaki toplam durum yoğunluğu şiddetlerini atomların p orbitallerinin şekillendirdiği görüldü.



Şekil 5.7. $\text{MgLi}_7\text{B}_8\text{C}_8$ bileşiği için kısmi durum yoğunluğu eğrileri

Diğer bütün yapılarda da bor ve karbon atomları arasında benzer hibritleşmelerin görülmesinden dolayı hepsi tek tek verilmek yerine Şekil 5.8'deki gibi karşılaştırmalı olarak $\text{Mg}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ ($x=1-7$) yapılarının en düşük toplam enerjiye sahip olanlarının kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri birlikte verildi. Şekil 5.8'den görüldüğü üzere, Li miktarının

azalması ile katkısının azaldığı, Mg miktarının artması ile toplam durum yoğunluğuna katkısının arttığı görülmüştür. Toplam durum yoğunluğunun şekillenmesinde bor ve karbon atomlarının katkısı en fazladır. Yapılardaki Mg miktarı arttıkça Fermi seviyesinin iletim bandına doğru kaydığı (1,411 eV) görüldü.



Şekil 5.8. $Mg_xLi_{8-x}B_8C_8$ ($x=1-7$) bileşikleri için kısmi ve toplam durum yoğunlukları

İkinci bir metal katkılı (M=Na, Mg) lityum bor karbür bileşiklerinin katot potansiyelleri

Bölüm 5.1 ve 5.2’de yapmış olduğumuz toplam enerji hesaplamaları kullanılarak lityum boşluklarına yerleştirilen Na ve Mg atomlarının yerleştikleri sistemlere bağlanma enerjileri Eş. 5.5’e göre ve oluşabilecek teorik katot potansiyelleri Eş. 5.4’e göre hesaplandı. Hesaplamalarda kullanılan eşitlikler ve gerçekleşmesi düşünülen reaksiyon (Eş. 5.3) aşağıda verildi:

Reaksiyon,



Teorik olarak katot potansiyeli [31],

$$V_{OC}(V) = \frac{E(Li_{8-x}B_8C_8) + xE(M) - E(M_xLi_{8-x}B_8C_8)}{z \cdot x \cdot e} \quad (5.4)$$

olarak verilebilir ve boşluklu lityum bor karbürde ikinci metalin bağlanma enerjisi [27],

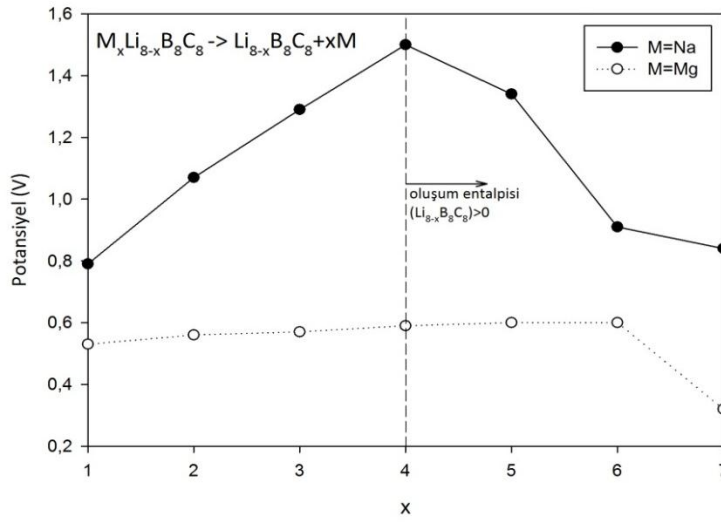
$$E(M)_b(eV/M) = \frac{[E(Li_{8-x}B_8C_8) + xE(M) - E(M_xLi_{8-x}B_8C_8)]}{x} \quad (5.5)$$

olur. Buradaki, $E(Li_{8-x}B_8C_8)$ ve $E(M_xLi_{8-x}B_8C_8)$ sistemlerin metal boşluklu ve metalli toplam enerjilerini, $E(M)$ ise metal atomunun toplam enerjisini göstermektedir. Ayrıca z ise, elektrolite aktarılan yük miktarını belirtmektedir. Burada Na için $z=1$ ve Mg için $z=2$ alınmıştır. Bu eşitlikler kullanılarak bulunan sonuçlar Çizelge 5.7’de verildi.

Çizelge 5.7. Na ve Mg atomlarının sisteme bağlanma enerjileri ($E(\text{Na})_b$ ve $E(\text{Mg})_b$) ve katot potansiyelleri ($V(\text{Na})$, $V(\text{Mg})$) ile hacim değişimleri yüzde olarak (%)

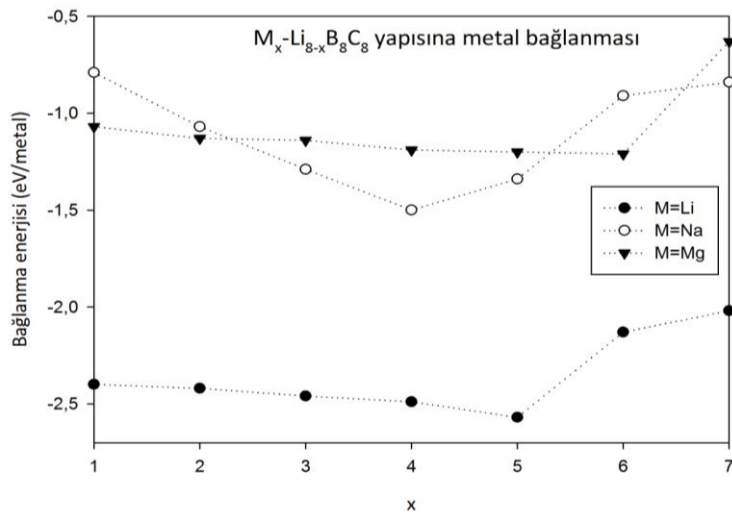
$x (\text{M}_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8)$		$E(\text{Na})_b$ (eV/Na)	$V(\text{Na})$ (V)	$E(\text{Mg})_b$ (eV/Mg)	$V(\text{Mg})$ (V)	$\Delta V/V$ (%)(Na)	$\Delta V/V$ (%)(Mg)
1		-0,79	0,79	-1,07	0,53	-4,20	-2,06
2	A	-0,85	0,85	-1,13	0,56	-8,45	-4,11
	B	-0,82	0,82	-1,11	0,56	-8,33	-4,05
	C	-1,07	1,07	-1,09	0,55	-7,30	-3,68
3	A	-0,99	0,99	-1,14	0,57	-12,22	-6,60
	B	-1,29	1,29	-1,17	0,58	-11,29	-6,85
4	A	-1,22	1,22	-1,24	0,62	-15,22	-9,39
	B	-1,22	1,22	-1,22	0,61	-15,08	-8,82
	C	-1,12	1,12	-1,21	0,61	-15,33	-8,69
	D	-1,09	1,09	-1,19	0,59	-15,84	-9,33
	E	-1,50	1,50	-1,24	0,62	-18,29	-13,58
	F	-1,13	1,13	-1,21	0,60	-15,11	-8,32
5	A	-1,34	1,34	-1,15	0,58	-26,82	-21,65
	B	-1,25	1,25	-1,20	0,60	-18,61	-11,84
6	A	-1,34	1,34	-1,21	0,60	-20,98	-15,63
	B	-1,37	1,37	-1,23	0,62	-26,51	-21,14
	C	-0,91	0,91	-0,73	0,37	-37,58	-33,21
7		-0,84	0,84	-0,63	0,32	-40,75	-36,26

Çizelge 5.7 incelendiği zaman, bir Na atomunun sisteme -0,79 eV/Na ile bağlandığı, Mg atomunun ise -1,07 eV/Mg değeri ile daha güçlü bağlandığı bulundu. Yedi Na atomunun ise sisteme -0,84 eV/Na değeriyle yedi Mg atomuna (-0,63 eV/Mg) göre daha güçlü bağlandığı bulundu. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapısındaki boşluklara katılan Na ve Mg atomlarının oluşturduğu teorik katot potansiyelleri Çizelge 5.7’de görüldüğü gibi, Na metalleri için 0,79 V-1,50 V aralığında ve Mg metalleri için 0,53 V-0,62 V aralığında değişen katot potansiyelleri bulundu. Fakat burada katot aktif malzemesi olarak $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapıları olduğu için ve bu yapıların $x=4$ değerine kadar kararlı oluşum sergiledikleri için %50 lityum boşluklu yapılara kadar ikinci metalin katılanması sonucu oluşan katot potansiyelleri alınması teorik olarak daha doğru olacaktır. Şekil 5.9’dan da görüleceği gibi $x=4$ değerinde her iki metal içinde en yüksek potansiyel değerleri bulundu. Bu durumda Na metali için 1,50 V’lık bir potansiyel ve %18,29’lık bir hacim değişimi olacağı hesaplandı. Aynı şekilde Mg metali için 0,59 V’lık bir potansiyel ve %9,33’lük bir hacim değişimi olacağı hesaplandı. Bu sonuçlar teorik olarak hesaplandı ve hesaplama araçlarında kullanılan başlangıç şartlarımız (sıfır basınç ve sıfır Kelvin) deneysel ve günlük yaşamdaki şartlarından çok farklıdır.



Şekil 5.9. Na ve Mg metalleri için katot potansiyelleri

Son olarak Bölüm 4.2.1, 5.1 ve 5.2’de yapılan çalışma sonuçlarından elde edilen en düşük toplam enerjiler kullanılarak kısa bir karşılaştırma yapıldığında; $\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ yapılarına ikinci metalin bağlanma enerjileri (Li_x , Na_x ve Mg_x) Şekil 5.10’dan görüldüğü gibi Li metalinin en büyük enerji ile bağlandığı Na atomlarının önce artan sonra azalan büyüklüklerde bağlandığı ve Mg atomlarının genel olarak eşit değerlerde ilerleyen bir bağlanma eğilimine sahip oldukları bulundu. Örneğin, en düşük toplam enerjili sistemler için $\text{Li}_7\text{B}_8\text{C}_8$ yapısına Li atomu -2,40 eV/Li, Na atomu -0,79 eV/Na ve Mg atomu -1,07eV/Mg değerleri ile bağlanırken, $\text{Li}_4\text{B}_8\text{C}_8$ yapısına Li atomları -2,58 eV/Li, Na atomları (-1,50 eV/Na) ve Mg atomları -1,19 eV/Mg değerleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 5.10. $\text{M}_x\text{-Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$ yapısına metal bağlanma enerjisi değişimi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, bor karbür (BC) tabakaları arasına farklı metal atomları (Li, Na ve Mg) katkılanarak, katkı atomunun sistem üzerindeki etkisi incelendi. Birim hücre hesaplarında bulunan sonuçlardan, BC tabakaları arasına katkılanan üç farklı metal atomu tabakalara farklı değerlerde yük iletimi yaparak sistemde iyonik karakterli bağlanmalar olduğunu gösterdi. Bunlardan en kararlı yapıyı Li metali sonra Na metali katkılı bileşikler oluştururken, Mg metali katkılı yapının ise kararsız oluşum sergilediği bulundu. Ayrıca bor-karbon bağ uzunluklarında Li katkılı yapıda en kısa, Mg katkılı yapıda en uzun olduğu bulundu. Buradan da BC düzlemlerinin katkı atomundan etkilendiği sonucu çıkartıldı. Hacim büyüklükleri ise, $Na > Mg > Li$ katkılı şeklinde bulunmuş ve en sıkı paketlenmenin Li katkılı kristalde olduğu sonucuna varıldı. Bu bileşiklerin DOS ve band yapılarından; Li ve Na katkılı olanların yarıiletken, Mg katkılı yapının metalik karakter sergiledikleri bulundu.

$M_xB_8C_8$ bileşiklerinden metal sökülerek (metal boşluğu) metal miktarına ve konumuna bağlı değişimler incelendi. Yapılan hesaplamalarda $M=Li$ için $4 \leq x \leq 8$ aralığında kararlı, $0 < x < 4$ aralığındaki sistemlerin termodinamik olarak kararsız oldukları bulundu. $M=Na$ için $6 \leq x \leq 8$ aralığında kararlı $4 \leq x \leq 5$ aralığındaki sistemlerin termodinamik olarak kararsız oldukları bulundu. $M=Mg$ için ise $x=8$ de kararsız, $4 \leq x \leq 7$ aralığında kararlı oldukları bulundu. Buradan Li ve Na katkılı sistemlerde metal miktarı azaldıkça yapıların kararlılıklarının azaldığı, Mg katkılı sistemde ise metal miktarı azaldıkça kararlılığın arttığı bulundu. Ayrıca düzlemler arasında en homojen dağılımın, en kararlı yapıların oluşmasını sağladığı görüldü ve oluşum entalpisinin, tabakalar arasındaki metal atomlarının dağılımından etkilendiği sonucu çıkartıldı. Metal konsantrasyonun elektronik özellikler üzerine etkisine bakıldığında ise $x=8$ değerinde Li ve Na katkılı bileşikler yarıiletken, $1 < x < 8$ aralığında Li ve Na için hesaplaması yapılan bütün yapılar metalik karakterde bulundu. Mg katkılı bütün bileşiklerin metalik olduğu bulundu. Li_xBC için bulunan bu elektronik değişim literatürdeki diğer teorik çalışmalar [28] ile uyumludur. Son olarak farklı metal katkılanarak oluşturulan yapılardan ($M_xB_8C_8$) sistematik olarak çıkartılan her bir metal atomunun oluşturduğu teorik katot potansiyel değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek potansiyel değerleri $Li_xB_8C_8$ yapıları için bulunurken $Mg_xB_8C_8$ yapılarının ise katot için uygun bir malzeme olmadığı sonucu bulundu. Li katkılı sistemden %50 oranında Li metali

çıkartılması (oluşum entalpisinin negatif olduğu sınır) işlemine kadar teorik olarak katot potansiyeli 2,40 V-2,58 V aralığında olmakta ve aralıktaki hacim değişimi %2,61'dir. Na katkılı sistemden ise, %25 oranında Na metali çıkartılması (oluşum entalpisinin negatif olduğu sınır) sonucunda teorik olarak katot potansiyeli 0,76 V-0,73 V aralığında olmakta ve bu aralıktaki hacim değişimi %1,51'dir.

Hesaplamaların son kısmında lityum bor karbür ($\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$) bileşiklerine ikinci bir metal atomu ($M=\text{Na}, \text{Mg}$) katkılayarak ($M_x\text{Li}_{8-x}\text{B}_8\text{C}_8$) meydana gelen değişimler araştırıldı. Bu araştırma sonucunda $M=\text{Na}$ ve Mg metalinin yapıdaki konsantrasyonu arttıkça sistemin toplam enerjisinin arttığı fakat oluşum entalpilerinin azaldığı yani yapıların kararlılıklarının düştüğü bulundu. Ayrıca $M=\text{Na}$ ve Mg metal miktarı arttıkça sistemin örgü parametreleri, hacim ve bor karbon bağ uzunluklarının arttığı görüldü. Buda sisteme eklenen ikinci metalin Li metaline göre daha büyük yarıçapa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Elektronik özelliklerine bakıldığında, Na katkılı bütün bileşikler yarıiletken, Mg katkılı bütün bileşikler metalik karakterde bulundu. Ayrıca Na ve Mg miktarı arttıkça Fermi seviyesinin iletim bandına doğru kaydığı bulundu. $\text{Li}_x\text{B}_8\text{C}_8$ yapısındaki boşluklara katılanan Na ve Mg atomlarının oluşturduğu teorik katot potansiyellerinden $x=4$ 'de her iki metal içinde en yüksek değerleri bulundu. Bunlar Na metali için 1,50 V'lik potansiyel ve %18,29'lık bir hacim değişimi, Mg metali için 0,59 V'lik potansiyel ve %9,33'lük bir hacim değişimi bulundu.

Bu sonuçlar, teorik ve sıcaklıktan bağımsız olan yaklaşık hesaplama teknikleri ile elde edilen değerlerdir. Bu sebeptendir ki teorik olarak kararsız bulunan yapıların deneysel ortamda sentezi yapılabilir. Hesaplanan bu değerler tekrar şarj edilebilir piller için ($M_xM_y\text{BC}$) tipindeki tabakalı yapıların yeni katot malzemeleri adayı olabileceği sonucu çıkartıldı ve bu çalışma ile elde edilen sonuçlar gelecekte deneysel çalışmalara kaynak teşkil edebileceği ümit edilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Tang, W., Liu, L.L., Tian, S., Li, L., Yue, Y.B., Wu, Y.P., Guan, S.Y. ve Zhu, K. (2010). Nano-LiCoO₂ as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochemistry Communications*, 12(11), 1524-1526.
2. Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A. ve Efthimiou, V. (2009). Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7), 1513-1522.
3. Kozak, M. ve Kozak, Ş. (2012). Enerji depolama yöntemleri. *SDU International Technologic Science*, 4(2), 17-29.
4. Whittingham, M.S. (2012). History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proceedings of the IEEE*, 100(Special Centennial), 1518-1534.
5. Lackner, K.S. (2009). Comparative Impacts of Fossil Fuels and Alternative Energy Sources. *Issues in Environmental Science and Technology*, 29(1), 1-40.
6. Song, M.-K., Park, S., Alamgir, F. M., Cho, J. ve Liu, M. (2011). Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering R*, 72(11) 203-252.
7. Leung, K. ve Budzien, J.L (2010). Ab initio Molecular Dynamics Simulations of the Initial Stages of Solid-electrolyte Interphase Formation on Lithium Ion Battery Graphitic Anodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(25), 6583-6586.
8. Gerssen-Gondelach, S.J. ve Faaij, A.P.C. (2012). Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term. *Journal of Power Sources*, 212(1), 111-129.
9. Diouf, B, Pode, R. (Baskıda). Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy*, 375-380.
10. Zhou, B., Shi, H., Cao, R., Zhang, X. ve Jiang, Z. (2014). Theoretical study on the initial stage of a magnesium battery based on a V₂O₅ cathode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(34), 18578-18585.
11. Fergus, J.W. (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(4), 939-954.
12. Patil, A., Patil, V., Shin, D.V., Choi, J-W., Paik, D-S. ve Yoon, S-J (2008). Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials Research Bulletin*, 43(8-9), 1913-1942.

13. Endo, M., Kim, C., Nishimura, K., Fujino, T. ve Miyashita, T. (2000). Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon*, 38(2), 183-197
14. Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, S., Yang, W. ve Wang, H. (2010). Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(12), 3909-3914.
15. Chou, S.-L., Wang, Y.-X., Xu, J., Wang, J.-Z., Liu, H.-K. ve Dou, S.-X. (2013). A hybrid electrolyte energy storage device with high energy and long life using lithium anode and MnO₂ nanoflake cathode. *Electrochemistry Communications*, 31(1), 35-38.
16. Wang, w., Li, l., Nie, Z., Chen, B., Luo, Q., Shao, Y., Wei, X., Chen, F., Xia, G.-G. ve Yang, Z. (2012). A new hybrid redox flow battery with multiple redox couples. *Journal of Power Sources*, 216(1), 99-103.
17. Satman, A. (2007, Nisan). *Türkiye’de Enerji ve Geleceği*. İTÜ Görüşü, İstanbul.
18. Whittingham, M.S. (2004). Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*, 104(10), 4271-4301.
19. Daniel, C. ve Besenhard, J.O. (Editörler). (2011). *Handbook of Battery Materials*, Weinheim:Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, s3-5.
20. Aifantis, K.E., Hackney, S.A. ve Kumar, R.V (Editörler). (2010). *High Energy Density Lithium Batteries*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, s27, s81-87.
21. Wakihara, M. (2001). Recent developments in lithium ion batteries. *Material Science and engineering*, R33(1), 109-134.
22. Nishi, Y. (2001). Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 101-106.
23. Reddy, T.B., Linden, D. (Editörler). (2011). *Linden’s Handbook of Batteries*, New York: The McGraw-Hill Companies, bölüm 15.2.
24. Aydın, S. ve Şimşek, M. (2012). First-principles study of hypothetical boron crystals: B_n (n= 13, 14, 15). *Solid State Sciences*, 14(11-12), 1636-1642.
25. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, "Bor’da enerji var", Web: <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/kullanım-alanlari/enerji>, Son Erişim Tarihi: 01.01.2015.
26. Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, J. ve Akimitsu, J. (2001). Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410(1), 63-64.

27. Zhao, Y., Ban, C., Xu, Q., Wei, S.-H. ve Dillon, A.C. (2011). Charge-driven structural transformation and valence versatility of boron sheets in magnesium borides. *Physical Review B*, 83(3), 035406-1-035406-4.
28. Rosner, H., Kitaigorodsky, A. ve Pickett, W.E. (2002). Prediction of High T_c Superconductivity in Hole-Doped LiBC. *Physical Review Letters*, 88(12), 127001-1-127001-4.
29. Dewhurst, J.K., Sharma, S., Ambrosch-Draxl, C. ve Johansson, B. (2003). First-principles calculation of superconductivity in hole-doped LiBC: $T_c=65$ K. *Physical Review B*, 68(020504(R)), 1-4.
30. Wörle, M.; Nesper, R.; Mair, G.; Schwarz, M.; Vonschnering, H. G. (1995), LiBC - A Completely Intercalated Heterographite. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621, 1153–1159.
31. Xu, Q., Ban, C., Dillon, A.C., Wei, S.-H. ve Zhao, Z. (2011). First-Principles Study of Lithium Borocarbide as a Cathode Material for Rechargeable Li ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(10), 1129-1132.
32. Kuzubov, A.A., Fedorov, A.S., Eliseeva, N.S., Tomilin, F.N., Avramov, P.V. ve Fedorov, D.G. (2012). High-capacity electrode material BC_3 for lithium batteries proposed by ab initio simulations. *Physical Review B*, 85(19), 195415.
33. Yang, Z. ve Ni, J. (2012). Li-doped BC_3 sheet for high-capacity hydrogen storage. *Applied Physics Letters*, 100(18), 183109.
34. Hussain, T., Pathak, B., Ramzan, M., Maark, T.A. ve Ahuja, R. (2012). Calcium doped graphane as a hydrogen storage material. *Applied Physics Letters*, 100(18), 183902.
35. Ataca, C., Aktürk, E., Ciraci, S. ve Ustunel, H. (2008). High-capacity hydrogen storage by metallized graphene. *Applied Physics Letters*, 93(4), 043123.
36. Li, D., Ouyang, Y., Li, J., Sun, Y. ve Chen, Li. (2012). Hydrogen storage of beryllium adsorbed on graphene doping with boron: First-principles calculations. *Solid State Communications*, 152(5), 422-425.
37. Ling, C. ve Mizuno, F. (2014). Boron-doped graphene as a promising anode for Na-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22), 10419-10424.
38. Hohenberh, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), 864-871.
39. Sholl, D. S. ve Steckel, J. A. (2012). *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi*. (Çev. S. Aydın ve N. Körözlü). Ankara: Nobel yayınevi. (Eserin orijinali 2009'da yayımlandı), 10-15.
40. Kohn, W. and Sham, J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140 (4A), 1133-1138.

41. İnternet: Biovia, "BIOVIA MATERIALS STUDIO NMR CASTEP DATASHEET", Web: <http://accelrys.com/products/datasheets/nmr-castep.pdf>, Son Erişim Tarihi: 01.01.2015.
42. İnternet: Biovia, "CASTEP introduction", Web: <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html>, Son Erişim Tarihi: 01.01.2015.
43. Pronin, A.V., Pucher, K., Lunkenheimer, P., Krimmel, A. ve Loidl, A. (2003). Electronic and optical properties of LiBC. *Physical Review B*, 67(1), 132502.
44. Zhao, L., Klavins, P. ve Liu, K. (2003). Synthesis and properties of hole-doped Li_{1-x}BC . *Journal of Applied Physics*, 93(10), 8653-8655.
45. Fogg, A.M., Claridge, J.B., Darling, G.R. ve Rosseinsky, M.J. (2003). Synthesis and characterisation of Li_xBC -hole doping does not induce superconductivity. *Chemical Communications*, (12), 1348-1349.
46. Fogg, A.M., Chalker, P.R., Claridge, J.B., Darling, G.R. ve Rosseinsky, M.J. (2003). LiBC electronic, vibrational, structural, and low-temperature chemical behavior of a layered material isoelectronic with MgB_2 . *Physical Review B*, 67(24), 245106.
47. Nakamori, Y. ve Orimo, S.-İ. (2004). Synthesis and characterization of single phase Li_xBC ($x = 0.5$ and 1.0), using Li hydride as a starting material. *Journal of Alloys and Compounds*, 370(1-2), L7-L9.
48. Souptel, D., Hossain, Z., Behr, G., Löser, W. ve Geibel, C. (2003). Synthesis and physical properties of LiBC intermetallics. *Solid State Communications*, 125(1), 17-21.
49. Zhu, P., Han, D., Tang, R., Li, N., Gao, W. ve Wang, X. (2011). High pressure Raman study of LiBC. *Phys. Status Solidi B*, 248(5), 1158-1161.
50. Fogg, A.M., Meldrum, J., Darling, G.R., Claridge, J.B. ve Rosseinsky, M.J. (2006). Chemical Control of Electronic Structure and Superconductivity in Layered Borides and Borocarbides: Understanding the Absence of Superconductivity in Li_xBC . *J. AM. CHEM. SOC.*, 128(31), 10043-10053.
51. Krumeich, F., Wörle, M., Reibisch, P. ve Nesper, R. (2014). Characterization of LiBC by phase-contrast scanning transmission electron microscopy. *Micron*, 63(1), 64-68.
52. Lee, K.-W. ve Pickett, W.E. (2003). Born effective charges and infrared response of LiBC. *Physical Review B*, 68(8), 085308.
53. Caputo, R. (2013). Exploring the structure-composition phase space of lithium borocarbide, Li_xBC for $x < 1$. *RSC Advances*, 3(26), 10230-10241.

54. Kobayashi, K. ve Arai, M. (2003). LiBC and related compounds under high pressure *Physica C: superconductivity*, 388-389(1), 201-202.
55. Liu, Z.-li., Chen, X.-R. ve Wang, Y.-L. (2006). First-principles calculations of elastic properties of LiBC. *Physica B*, 381(1-2), 139-143.
56. Lebegue, S., Arnaud, B., Rabiller, P., Alouani, M. ve Pickett, M.E. (2004). Quasiparticle properties of the possible superconductor materials LiBC and NaBC. *Europhysics Letters*, 68(6), 846-852.
57. Liu, Z.-li., Chen, Y., Tan, N.-N. ve Gou, Q.-Q. (2006). First-Principle Calculations for Thermodynamic Properties of LiBC Under High Temperature and High Pressure. *Commun. Theor. Phys.*, 46(3), 573-576.
58. Miao, R., Zhang, L., Liu, C., Yang, J., Luan, M., Zhang, Q. ve Bai, Z. (2013). First-principles calculation of superconductivity in hole-doped LiBC: Through partial substitution of B or C atoms. *Solid State Communications*, 168, 15-18.
59. Feng, J., Xiao, B., Chen J.C. ve Zhou, Z.T. (2009). Theoretical study on the stability and electronic property of Ag_2SnO_3 . *Solid State Sciences*, 11(1), 259-264.
60. Singh, P.P. (2002). Hole-doped, high-temperature superconductors Li_xBC , Na_xBC and C_x : a coherent-potential-based prediction. *Solid State Communications*, 124(1-2), 25-28.
61. Fogg, A.M., Darling, G.R.,Claridge, J.B., Meldrum, J. ve Rosseinsky, M.J. (2008). The chemical response of main-group extended solids to formal mixed valency: the case of Li_xBC . *Phil. Trans. R. Soc. A*, 366, 55-62.
62. Aydinol, M.K., Kohan, A.F. ve Ceder, G. (1997). Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 56(3), 1354-1365.
63. Aydın, M. (2011). *Politiyofen Polimerler ve Bunların Organik Radikal Pillerde ve Manyetik Malzemelerdeki Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, s29.
64. İnternet: ETİ maden, "Bor Elementi", Web: <http://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi-73s.htm>, Son Erişim Tarihi: 01.01.2015.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Ali, ÖZBAY
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 09.05.1988, Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (537) 3764431
E-Posta : ali.ozbay@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik	2011
Lise	Özel Evrensel Lisesi	2006

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Sinema, Müzik. Fotoğrafçılık,



GAZİ GELECEKTİR..