

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ZN ESASLI DY KATKILI HİDROKSİAPATİTLERİN BANT
YAPISI VE DURUM YOĞUNLUKLARININ BELİRLENMESİ**

Öznur BÜYÜK

Yüksek Lisans Tezi

FİZİK ANABİLİM DALI

Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

HAZİRAN 2023

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**ZN ESASLI DY KATKILI HİDROKSİAPATİTLERİN BANT YAPISI
VE DURUM YOĞUNLUKLARININ BELİRLENMESİ**

Tez Yazarı
Öznur BÜYÜK

Danışman
Prof. Dr. Niyazi BULUT

HAZİRAN 2023
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Zn Esaslı Dy Katkılı Hidroksiapatitlerin Bant Yapısı ve Durum
Yoğunluklarının Belirlenmesi

Yazarı: Öznur BÜYÜK

İlk Teslim Tarihi: 21.05.2023

Savunma Tarihi: 19.06.2023

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Prof. Dr. Niyazi BULUT Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Ömer KAYĞILI Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Tankut ATEŞ Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Burhan ERGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Zn Esaslı Dy Katkılı Hidroksiapatitlerin Bant Yapısı ve Durum Yoğunluklarının Belirlenmesi” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

19.06.2023

Öznur BÜYÜK



ÖNSÖZ

Hidroksiapatitlerin katkılanması ile ilgili literatür çalışması yapıldığında katkılanma sonucunda yapıda meydana gelebilecek değişikliklerin araştırılmasının önemli olduğu görülür. Literatür incelendiğinde genelde katkılama tekli iyonlar ile yapılmıştır ikili iyonlar ile yapılan katkılama çalışmalarının sayısı azdır. Katkılama sonucunda meydana gelebilecek değişiklikleri açıklamanın zor olması az çalışma sayısının bir nedenidir. Bu tez çalışmasının teorik hesaplamaları zahmetli ve zor çalışmalar sonucu bulunmuştur. Bu tez çalışmasında Zn esaslı Dy katkılı hidroksiapatitler ile ilgili hem deneysel hem de teorik incelemeler yapılmıştır. Literatürdeki boşluğu doldurması amaçlanmıştır.

Yüksek lisans eğitimimin tüm aşamalarında ve tez çalışmamda her zaman yardımcı olan, bilgi ve birikimiyle bana her zaman yol gösteren danışman hocam Prof. Dr. Niyazi BULUT 'a tüm desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Bu süreçte bana destek olan Prof. Dr. Ömer KAYĞILI hocama ve M. Hanifi KEBİROĞLU hocama teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi anlamda hep destek olan aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından FF.21.33 protokol numaralı proje ile desteklenmiştir.

Öznur BÜYÜK
ELAZIĞ, 2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. BİYOSERAMİK	3
2.1. Biyoseramiğin Tanımı	3
2.2. Biyoseramiğin Türleri.....	4
2.2.1. Biyoinert Seramikler	4
2.2.2. Biyoaktif Seramikler	6
2.2.3. Cam ve Cam Seramikler	7
2.2.4. Kalsiyum –Fosfat Seramikleri.....	8
3. HİDROKSİAPATİT	10
3.1. Hidroksiapatitin Kristal Yapısı ve Özellikleri	10
3.2. Hidroksiapatit Üretim Metotları	13
3.3. Hidroksiapatit Malzemenin Kullanım Alanları	14
4. MATERYAL VE METOT.....	15
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	17
5.1. X- Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları	17
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri.....	23
5.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) ve Raman Analiz Sonuçları	25
5.4. Termal Isı Analizi.....	26
5.5. Teorik Hesaplama Sonuçları.....	27
5.6. Doğrusal Absorbsiyon Katsayısı (LAC) Hesaplamaları	31
5.7. Biyouyumluluk Sonuçları.....	31
6. SONUÇLAR.....	33
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Zn Esaslı Dy Katkılı Hidroksiapatitlerin Bant Yapısı ve Durum Yoğunluklarının Belirlenmesi

Öznur BÜYÜK

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Haziran 2023, Sayfa: x + 38

Zn esaslı hidroksiapatite (HAp) %0.45, %0.90, %1.35 ve %1.80 gibi çeşitli oranlarda Dy eklenmesinin etkileri hem teorik hem de deneysel olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. X-ışını kırınımı, Raman ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) çalışmaları sayesinde HAp'ın saf ve katkılı yapısı doğrulanmıştır. Zn esaslı HAp'ın kafes parametreleri, kristallik, kafes gerilimi, gerinim ve anizotropik enerji yoğunluğunun, değişen Dy konsantrasyonları tarafından değiştirildiği, ancak termal stabilite veya stokiyometri tarafından değiştirilmediği gösterilmiştir. Katkısız HAp ile karşılaştırıldığında, tüm Dy - katkılı Zn esaslı HAp'lar düşük kristal boyut değerlerine sahiptir. Yoğunluğun 3, 159'dan 3, 228 g cm⁻³'e çıktığı, bant aralığının 4, 6'dan 3, 9 eV'ye düştüğü ve lineer absorpsiyon katsayısının (LAC) arttığı bulundu.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit; DOS; LAC; Bant yapısı

ABSTRACT

Determination of the Band Structure and Density of States of Zn-Based Hydroxyapatites doped with Dy

Öznur BÜYÜK

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

June 2023, Pages: x + 38

The effects of adding Dy to Zn-based hydroxyapatite (HAp) at various rates of %0.45, %0.90, %1.35 and %1.80 have been thoroughly studied both theoretically and empirically. With the help of X-ray diffraction, Raman and Fourier transform infrared (FTIR) studies, pure and doped structure of HAp has been confirmed. The lattice parameters, crystallinity, lattice stress, strain and anisotropic energy density of Zn-based HAp were shown to be altered by varying concentrations of Dy, but not the thermal stability or stoichiometry. Compared to the un-doped HAp, all of the Dy-doped Zn-based HAp have reduced crystallite size values. The density was found to increase from 3.159 to 3.228 g cm⁻³, the bandgap decreased steadily from 4.6 to 3.9 eV, and the linear absorption coefficient (LAC) increased.

Keywords: Hydroxyapatite; DOS; LAC; Band Structure

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1.	a)Doğal kemik dokusu ve b)HAp'ın yapısının birbiri ile olan benzerliğinin SEM görüntüsü	10
Şekil 3.2.	HAp'ın atomik olarak düzenlenmesi	12
Şekil 5.1:	Üretilen Zn ve Dy katkılı hidroksiapatit(HAp) numunelerine ait XRD desenleri	18
Şekil 5.2	Sentezlenmiş HAp numunelerine ait $B\cos\theta=f(4\sin\theta)$ grafikleri	19
Şekil 5.3.	Sentezlenen HAp numunelerinin tamamı için $B\cos\theta=f(4\sin\theta Y_{hkl}^{-1})$ grafikleri	20
Şekil 5.4.	HAp numunelerinin her biri için $B\cos\theta=f(2^{5/2}\sin\theta Y_{hkl}^{-1/2})$ grafiği	21
Şekil 5.5.	SEM görüntülerinin ve EDX analizinin sonuçları.	24
Şekil 5.6.	Zn/Dy katkılı hidroksiapatit numunelerinin sahip olduğu FTIR sonuçları	25
Şekil 5.7.	Hazırlanan HAp numunelerine ait Raman spektrumlarının grafiği	26
Şekil 5.8.	Hazırlanan numunelere ait DTA grafikleri	27
Şekil 5.9.	0, 45Zn-HAp numunesinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği	29
Şekil 5.10.	0, 45 Dy-0, 45 Zn-HAp numunesinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği	29
Şekil 5.11.	0, 90 Dy-0, 45Zn-HAp numunesinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği	30
Şekil 5.12.1,	35Dy -0, 45 Zn-HAp numunesinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği	30
Şekil 5.13.	1, 80 Dy-0, 45 Zn-HAp numunelerinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği	30
Şekil 5.14.	Katkısız ve Dy katkılı Zn esaslı HAp numunelerinin LAC - foton enerji grafiği	31
Şekil 5.15.	Numunelerin her birinin hücre canlılığı test sonuçları	32

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Alüminanın mekanik özellikleri	5
Tablo 2.2.	Zirkonyanın mekanik özellikleri.....	6
Tablo 2.3.	Kalsiyum ortofosfat türleri	9
Tablo 3.1.	HAp'ın mekanik özelliklerinin değerleri	11
Tablo 5.1.	XRD analiz sonuçlarının detaylı gösterimi	22



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a, b, c	: Örgü parametreleri
α, β, γ	: Örgü açıları
B	: Yarı pik genişliği
ε	: Örgü gerilmesi
θ	: Kırınım açısı
λ	: X-ışınlarının dalga boyu
σ	: Örgü zorlanması
D	: Kristal büyüklüğü
V	: Birim hücre hacmi
$X_c\%$	: Kristalleşme yüzdesi
Zn	: Çinko
Dy	: Disprosyum
eV	: Elektronvolt

Kısaltmalar

TCP	: Trikalsiyum fosfat
DAP	: Diamonyum fosfat
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
HAp	: Hidroksiapatit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı
DTA	: Diferansiyel termal analiz
TGA	: Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

İnsanlar teknoloji geliştikçe sürekli farklı arayışlar içine girmişlerdir. Kendi sahip olduğu imkanları dikkate alarak gündelik yaşamını kolaylaştırmak ve daha geniş imkan sağlamak için farklı arayışlara yönelmektedirler. Biyomalzemeler gündelik yaşamda meydana gelmiş olan kazalardan kaynaklanan ya da doğumdan kaynaklanan eksiklikleri gidermek için kullanıldığı için teknolojinin de katkı sunmasıyla bu konuda çalışmalar yapılmıştır. Bu sebeple biyomalzemeler alanına ilgi son zamanlarda artmıştır. İnsan dokusuyla uyumlu çalışabilen dokular ve organların üretimi 3 boyutlu yazıcıların geliştirilmesiyle mümkün olmuştur.

Biyomalzemeler, seramikler, cam, metaller, cam-seramikler kullanılarak üretilen malzemeler olup insan vücudundaki zarar görmüş olan kısımlara ve doğuştan eksik olan kısımlara sonradan eklenen parçalardır [1, 2].

Seramik malzemeler; metal elementler ve metal olmayan elementlerin birleşimiyle oluşmuş organik olmayan bileşiklere denir. Cam, taş çeşitleri, tuğla, porselen bu gruptadır. Kararlı yapıya sahip olup yüksek sıcaklıklara, korozyona dayanıklıdır. Erime sıcaklığı yüksektir. Isı ve elektrik yalıtkanlığına, sert ve kırılğan yapıya sahiptirler [3].

Son yıllarda seramik malzemelere olan ilgi artmıştır ve bu da biyomalzemelerin kullanımında artışa neden olmuştur. Biyoseramikler tıp alanında kullanılan seramik türleridir. Biyoseramiklerin tıp alanında kullanılması insan yaşamı için paha biçilemez bir değer haline gelmiştir. İskelet kas sisteminde herhangi bir sebeple zarar görmüş ya da hasta olan kısımların onarımı için ya da eski işlevini yerine getirmesini sağlamak için biyoseramikler kullanılır. Hidroksiapatitler biyoseramiklerde kullanılır ve önemli yere sahiptir [4].

Hidroksiapatit (Hap) Ca/P 1.67 mol oranına sahiptir ve apatit ailesinin üyesidirler [61]. Hap kristalinin monoklinik ve altıgen olarak bilinen iki farklı fazı vardır. Sentetik veya biyolojik hidroksiapatit tipik olarak, iki tane ana kristal düzlemi bulunan altıgen şeklinde kristal yapıya ve $P6_3/m$ uzay grubuna sahiptir. Bu yapının kafes parametreleri ise $a=b=9.4225\text{\AA}$ ve $c=6.8850\text{\AA}$ olarak söyleyebiliriz. Bu iki tane ana düzlemden a-düzlemi pozitif yüklü ve c-düzlemi de negatif yüklü olarak yüklüdürler [62-65]. Birim hücre, eşdeğer olmayan kristalografik iki tane bölge arasında dağılmış şekilde altı tetrahedral fosfat grubu (PO_4), iki tip kalsiyum atomu (CaI ve CaII), iki hidroksil grubundan (OH) oluşan toplam 44 atom bulundurur [65]. Hidroksiapatitin(HAp) kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 'dir. Kalsiyum-fosfat formunda en çok kullanılanlar hidroksiapatitlerdir. Hidroksiapatitlerin bu formda çok kullanılmasının nedeni ise insan vücudundaki diş, iskelet ve kas yapılarının organik temel bileşenleri ile olan benzerlikten dolayıdır. Benzerliğinden dolayı biyomedikal malzemelerde ilgi çekici hale gelmiştir ve kullanımı artmıştır ve bu yüzden yapılan araştırma sayısında da artma meydana gelmiştir [4, 5].

Birden fazla alanda kaplama yapma malzemesi olarak kullanılan hidroksiapatitlerin dental ve ortopedik implantlarda kaplama olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu alanların dışında hidroksiapatitler dental cerrahide ve plastik cerrahide de kemik ve dişlerde deforme olmuş bölgeleri onarmak ve tazelemek için kullanılır. Eklem ve diz plastiğinde biyouyumluluk ve biyoaktivite özelliklerinden dolayı kaplama yapmak için kullanılır. Bu özellikler kemiğe sertlik, esneklik, kuvvet ve kırılma dayanıklılığı gibi özellikler verir. Biyouyumluluğu ve biyoaktivitesi yüksek olduğundan dolayı kemiğe bağlanabilen ayrıca toksik olmayan bir malzemedir. Bundan dolayı kemiğin düzgün bir şekilde aynı zamanda da fiziksel özelliklerinin de normal bir şekilde olabilecek şekilde kaynaması için de kullanılır. Zayıf mekanik özelliklerinden dolayı vücudun ağırlık taşıyan bölgelerinde kullanıma çok uygun değildir [6].

Bu tez çalışmasında hidroksiapatit (HAp) numuneleri üretilmiş, karakterize edilmiş olup detaylı bilgi sonraki bölümlerde verilecektir. Üretilen numunelerin tümü Zn esaslı olup, bu numunelerin içine farklı miktarlarda Dy katkısı ilave edilmiştir. Böylece ikili katkılama yapıp sentezlenen numunelerin hepsinde teorik ve deneysel karakterizasyon sağlanılmıştır.

2. BİYOSERAMİK

Burada biyoseramik teriminin tanımı ile ilgili ve de biyoseramiğin türleri ile ilgili bilgi verilerek açıklanacaktır.

2.1. Biyoseramiğin Tanımı

Seramik malzemelerin türü olan biyomalzeme alanında metaller kendine yer bulmayı başarmışlardır. Metal maddelerin kompozitlerin, polimerlerin içinde yer almadığı yapılar düşünülemez. Seramik malzemelerin hayatımızda önemli bir yere sahip olduğunu ve kullanıldığını daha öncede belirtmiştik. Seramik malzemelerin kullanıldığı yerlere örnek verecek olursak; banyoda; küvet, lavabo gibi kısımlarda, mutfakta tencere, fincan, tabak gibi malzemelerde kullanıldığını söyleyebiliriz. Seramik malzemeler ayrıca ileri teknoloji ürünü diyebileceğimiz, elektronik, telekomünikasyon, optik, savunma, ulaşım alanlarında da kullanılmaktadır [6].

Biyomalzemelerin uygulamalarının başta tıp alanı olmak üzere seramiklerin artan bir şekilde kullanıldığından daha önce bahsetmiştik. İnsan hayatında değişime neden olan biyoseramikler son yıllarda seramik maddelere ilgiyi arttırmıştır ve bunun sonucunda da biyomalzemelerin kullanımı da artmıştır. Tıpta kullanılmakta olan seramik çeşidi biyoseramik malzeme diye adlandırılmaktadır. Biyoseramiklerin tıp alanında kullanılması insanların yaşamında paha biçilemez bir değer haline gelmiştir. İskelet kas sisteminde herhangi bir sebeple zarar görmüş ya da hasta olan kısımların onarımı için ya da eski işlevini yerine getirmesini sağlamak için biyoseramikler kullanılır. Hidroksiapatitlerin biyoseramikte kullanımı önemli bir yere sahiptir [4].

Teknoloji geliştikçe insanoğlunun hareket alanları daralmakta bu da iskelet, kas, kırık sistemlerinin gelişmesinde veya kendini yenilemesinde bazı aksaklıkların oluşmasına neden olabilmektedir. Biyoseramik malzemelere olan ihtiyacın artması ortaya çıkan bu aksaklıkları gidermek içindir. Özellikle yaşlanmanın etkisiyle kemiklerdeki hücrelerin görevini tam olarak yerine getirememesinin sonucunda kemik dayanıklılığı ve kemik yoğunluğunda bir takım sıkıntılar meydana gelebilir. Yaşlı insanlara bakacak olursak kemiklerinde oluşan herhangi bir kırık veya çatlak durumunda iyileşme zaman almaktadır. Bu da sıkıntıya yol açmaktadır. Bu yüzden biyoseramik malzemelere ihtiyaç dolayısıyla ilgi artmaktadır. Biyoseramik malzemelerin biyoaktif cam, polikristal (alümina ve zirkonya), biyoaktif kompozitler (polietilen-hidroksiapatit) ya da biyoaktif cam seramik gibi türlerde hazırlandığını ve bunlarında tıp alanında kullanıldığını görürüz. Örnek verecek olursak, hastalık teşhisinde kullanılan cihazlar, gözlük

camları, termometreler, doku kültürü kapları ve endoskopi alanında kullanılan fiber optikleri sayabiliriz [1, 7].

Biyoseramik kullanımında kliniklerde basınç ve darbeye karşı kemiklerin dayanmasının belirlenmemesinden dolayı kısıtlanmaktadır. Biyoaktif kompozitlerine biyoaktif seramiklerle kaplama yapılarak ortaya çıkan bu kısıtlamanın ortadan kaldırılacağı tahmin edilmiştir [8].

2.2. Biyoseramiğin Türleri

Kullanılacakları alanlarla ilişkili olarak biyoseramik malzemeler yapıları bakımından ve işlevleri bakımından üç farklı türe ayrılırlar. Bu türleri zincirleme tepkimelerin fizyolojik ortamda meydana gelebilmesiyle ilişkili olarak biyoaktif seramikler, biyoinert seramikler olarak bir de bunlara ek olarak çözünebilir seramik olarak sıralayabiliriz [8, 9].

2.2.1. Biyoinert Seramikler

Biyoinert malzeme olarak adlandırılan seramikler vücut ile iletişime girmezler, bunun sebebini ise çevrelerinde bulunan kimyasallar ile tepkime vermemeleri olarak açıklayabiliriz. Biyoinert malzemeler vücutla herhangi bir reaksiyona girmezler çünkü biyoinert seramik malzemeler bileşiklerinde bulunan bileşenler daha aktiftir bu sebeple de vücutla reaksiyona girmezler. Bu nedenden dolayı hücre ile implant yanyana olmasına rağmen implantla hücre arasında bir bağ oluşmaz. Protez yapımında kullanılan ilk malzemenin biyoinert malzemeler olduğunu söyleyebiliriz.

Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) olmak üzere iki önemli türün olduğu polikristal seramikler inert yapıya sahip olmakla birlikte oksijenin iyonlarının oluşturmuş olduğu düzlemde metallerin iyonlarının dağılması ile oluşurlar [10, 11]. Bu türler hakkında detaylı bilgi vererek yakından inceleyelim.

Alümina (Al_2O_3)

Biyoinert seramiklerden en değerli olanı ve bizimde literatürde adını alümina olarak bildiğimiz alüminyum oksit (Al_2O_3) bileşiğidir. Saf alümina (Al_2O_3) düşük sıcaklıkların olduğu ortamlarda birkaç formda bulunur. Kristal ve zaman boyutu 750-1200 °C sıcaklıkları arasında atmosfere bağlı olarak bu formlar α -alüminaya dönüşür ve 1600 °C sıcaklığın üstünde ısıtma yapıldığında dönüşüm hızlı bir şekilde meydana gelir [12].

Al_2O_3 'ün sahip olduğu korozyon direnci, biyouyumluluk, yüksek yoğunluk, yüksek dayanım özelliklerinden dolayı ortopedik ve diş implantlarında sıkça kullanılan malzeme olmuştur. Al_2O_3 malzemesinin eklem implantlarında ideal malzeme olarak kullanılmasının nedenleri az aşınmaya sahip olması, sertliğinin yüksek olması ve düşük sürtünmeye sahip

olmasıdır. Ayrıca vücudumuzun yük taşıyıcı kısımlarından kalça kemiği implantlarında ve dental uygulamalarda kullanılır.

Alümina (Al_2O_3)'nın bazı özelliklerini sayacak olursak ;vücutta bulunan doku ve sıvılar ile olan biyouyumluluğu (diş implantlarında, ortopedide kullanılır), yoğunluğunun yüksek olması, kristal yapısındaki atomların aralarında kuvvetli seramik bağlar olması ve sertlik derecesinin yüksek olması (elmasın mohs sertlik derecesinin (10) olduğu göz önüne alırsak alüminanın (9)sertlik derecesinin yüksek olduğunu görürüz) diyebiliriz.

Ayrıca bu özelliklerin yanında Al_2O_3 yüksek basma mukavemeti, elastik modülünün yüksek olmasına (alüminayı kemikle karşılaştırsak daha fazla serttir ve bu yüzden alümina daha fazla yük taşır ve genç hastaların kemik yapıları daha sağlam olduğundan dolayı servis ömrü daha uzun olmaktadır) da sahiptir. Al_2O_3 iyi yorulma dayanımına, triboloji özelliklerinin çok iyi olmasına (yüzeyin düzgün ve pürüzsüz olması, sürtünme katsayısının düşük olması ve aşınma direnci yüksek olduğundan aşınma hızı düşüktür), kuvvetli asidik veya bazik ortamlarda korozyona dirençli olduğu için yüksek kimyasal tepkime kararlılığına, iyi yalıtkan olduğu içinde çok düşük ısı ve elektrik iletkenliğine, yüksek ergime sıcaklığına, alerjik, toksik, kanserojen etkiler göstermeme, termal genleşme katsayısının düşük olmasına, ıslatılabilir olma (hidrofilik) ayrıca ürünün son hali için kolayca hazırlanabilen yüzeye (vücuttaki sıvılar, hidrofilik olan bir yüzeyi kolay bir şekilde ıslatabilir ve malzeme vücuttaki dokularla temas ettiği andan itibaren de büyüme ile ilgili hücreleri uyarak harekete geçmesini ve onların ilerlemesini sağlamaya yarayan protein ve benzer bileşenler, düzgün olan malzemenin yüzeyine tutunabilir.) sahip olmaktadır [13]. Tablo 2.1' de alümina (Al_2O_3)'nın mekanik özelliklerini tablo halinde göstermektedir [7].

Tablo 2.1. Alüminanın mekanik özellikleri [7]

Özellikler	Değeri
Esneklik modülü (GPa)	380
Eğme dayanımı (GPa)	>0.4
Sertlik (Mohs)	9.0
Yoğunluk (g/cm^3)	3.8-3.9
Tane boyutu (μm)	4.0

Zirkonya(ZrO_2)

Biyoinert seramik malzemeye olan alüminaya alternatif olarak üretilen zirkonyum oksit(ZrO_2) literatürdeki adıyla zirkonya bileşiği de biyoinert seramik malzemelerdendir. Zirkonyum ve oksit bileşiğinden meydana gelen bileşiğe zirkonya denir. Mekanik özellikleri açısından bakacak olursak metal malzemeler ile benzerlik göstermektedir. Değişik sıcaklık aralığında üç farklı faz yapısında bulunabilir bunlar kübik (C), tetragonal(T), monoklinik (M) fazlarıdır.

Zirkonya (ZrO_2) bileşimi CaO , MgO ve Y_2O_3 ve bunların benzerleri oksitler ile karıştırılarak moleküler kararlılık gösterebilmektedir. ZrO_2 'nin ile Y_2O_3 ile kombinasyonu üzerinde en çok araştırma yapılan kombinasyondur. Bu yöntemle elde edilen ZrO_2 'ye ise tetragonal –zirkonya(TZP) adıyla da bilinen itriyum stabilize edilmiş zirkonya denir. ZrO_2 'nin Y_2O_3 ile kararlı hale getirilmiş kombinasyonu diğer metal oksitler ile yapılmış olan kombinasyonlardan daha iyi mekanik özellikler gösterir. Ama sinterlenme özelliği ZrO_2 ile Y_2O_3 kombinasyonunda yeterli olacak kadar iyi olmadığından dolayı medikal uygulamalarında önemli sorunlara yol açmaktadır [14]. Zirkonya (ZrO_2)' nin mekanik özelliklerinin tablosu Tablo 2.2' de gösterilmektedir [7].

Tablo 2.2. Zirkonyanın mekanik özellikleri [7]

Özellikler	Değeri
Esneklik modülü (GPa)	190
Eğme dayanımı (GPa)	>1.0
Sertlik (Mohs)	6.5
Yoğunluk (g/cm^3)	5.95
Tane boyutu (μm)	6.0

Zirkonya (ZrO_2) 1170 °C'nin altında olan sıcaklıklarda monoklinik faz, 1170-2370 °C arasındaki sıcaklıklarda tetragonal faz ve 2370 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ise kübik faz olmak üzere farklı sıcaklık aralıklarında üç farklı fazda bulunmaktadır [13].

2.2.2. Biyoaktif Seramikler

Biyoaktif seramiklerin özelliklerinden en önemlisi, kemik ile ve doku ile kimyasal bağı doğrudan oluşturmalarıdır. Bunun sayesinde çevresindeki dokuya yük aktarımı ya da çevresindeki dokudan yük çekebilme kabiliyeti açısından oldukça uygundur. İskelet sisteminde kullanıldığında implantla iyi bir uyuma sahiptir. Düşük mekanik mukavemete ve kırılma tokluğuna sahip olduğu için yük binici olan yerlerde kullanılmaması, yüke maruz kalmayan yerlerde kullanılması uygun olur. Ayrıca biyoaktif seramikler paslanmaz çelik kaplaması alanında da kullanılırlar. Bu alanlara ek olarak tıp alanında çene ve diş kemiği tedavisi gibi alanlarda kullanılır. Biyoaktif seramiklere örnek olarak, düşük silikalı camları ve kalsiyum fosfatları verebiliriz [9-15].

Oktakalsiyum fosfat ($Ca_4(PO_4)_3 2OH$), trikalsiyum fosfat (TCP, $Ca_3(PO_4)_2$), hidroksiapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) yapılarını örnek olarak verebileceğimiz kalsiyum atomlarının, fosfat atomlarının birkaç tane oksitleri bulunan yapılardır ve zamanla dokunun yerine geçen seramikler çeşididir. Kalsiyum fosfat seramikleri hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat (TCP)

seramikleri kemik oluşumunu sağladıkları için ve kemiğe bağlanma özellikleri olduğu için oldukça çok tercih edilen seramiklerdir. Kalsiyum fosfat, hidroksiapatit biyolojik apatitiyle büyük miktarda benzerlik gösterdiği, emilmesinin ve çözünmesinin en küçük olduğu için tıbbi uygulama alanlarında oldukça çok tercih edilmektedir [16, 17].

Kalsiyum fosfat içerikli biyoseramikler otuz yıldan fazla süredir tıp alanında kullanılmaktadır. Dişte kullanılan implantlarda, yüz kemikleri ve kulak kemiklerinde, ortopedik kaplamalarda, kalçadaki protezlerde ayrıca dizdeki protezlerde kemik tozu olarak tıp alanında bu malzemeler kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfat seramikleri sıkıştırabilmek için sinterleme sıcaklığının genelde 1000-1500 °C olması gerekir. Biyolojik olarak kalsiyum fosfat seramiklerin hepsi değişen hızlarda bozulurlar [1]. Gözenekli seramik implantların kemik seramik gözenekler içerisinde büyüdüğü zaman meydana gelen ara yüzün mekanik bakımdan yüksek kararlılığının olması en büyük avantajdır. Gözenekli implantlar kemiğin oluşumunda yapı iskeleti olarak kullanılmasının yanı sıra kemiklerdeki kırıklarda oluşan boşluğun doldurulması için gözenekli sentetik kalsiyum fosfat seramikler ve dişteki implantlarda da kaplama yapmak için hidroksiapatitler kullanılırlar [16].

2.2.3. Cam ve Cam Seramikler

Kimyasal olarak SiO_2 molekülünü içinde bulunduran camlara cam-seramikler adı verilir [18]. Cam türleri arasında en çok bilinen tür biyocamdır. Biyocam silika gruplarından bazılarında fosfor, kalsiyum yada sodyum oksitlerin yeri değiştirilerek kullanılır (SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5) [19]. Bu sayede biyocamlar, doku ve implantın arasına kimyasal bir bağ ile bağlanmış olur. İlk defa Hench tarafından elli yıldan fazla zaman önce söylenmiştir. 1970 yılından beri kemiklerin onarılması için, greftler için biyoaktif cam veya cam-seramiklerin gitgide daha çok geliştirilmesi sağlanmıştır. Biyoaktif camların esnek bileşimi, spesifik bileşim, hızlı bağlanma kinetiği, kimyasal bağın kullanılmasıyla eklemeyi, çoğalmayı artıran özelliklerinin yanı sıra kimyasal özellikleri bu malzemeleri cazip kılmıştır ve bu malzemelere olan ilginin artmasına neden olmuştur [20].

Biyocamlar çok yönlü malzemelerdir ve silika esaslı camların tamamının yapısal olarak temel yapısını oluşturan SiO_4^{4-} e sahip malzemelerdir. Protezlerin yapımında biyocamlar kendisine özel bir konum bulmuşlardır. Ortopedik protez üretiminde, biyolojik olarak vücutla uyumlu olması, çok iyi mekanik özellikler göstermesi önemlidir. Biyomalzeme olarak kullanılan camların yüzde olarak ağırlıkları, %45 SiO_2 , %24,5 Na_2O , %24,5 CaO , %6 P_2O_5 şeklindedir, birincil wollastonit kristal fazına ve ikinci apatit fazına sahip malzemelerdir [1, 21].

Cam eritme ve kontrollü kristalizasyonu yoluyla elde edilen cam –seramikler amorf fazlı kristal malzemeler grubuna dahildir. Cam-seramiklerin fiziksel özellikleri, aşındırma direnci ve yüksek mukavemete sahip olması gibi gelişmiş özellikleri avantaj sağlayarak tercih edilmelerini

sağlar. Camlar ve cam-seramikler medikal alanında kullanılmakta olan seramiklerin mekanik özelliğini ve biyouyumluluğunun artmasını sağlamıştır [22, 23]. Son zamanlarda tıp alanında cam-seramik malzemeler önemli uygulamalarda kullanılmıştır. Cam ve cam-seramik malzemeler canlı dokular ile olan biyouyumundan dolayı kemik, eklem ve dişlerin onarılması ve yenilenmesini sağlamak amacıyla bu alanlarda ilgiyi üzerine çekmiştir [23].

2.2.4. Kalsiyum –Fosfat Seramikleri

Bu seramik türleri kalsiyum atomları ile fosfat atomlarının birden çok oksitleri şeklinde olan yapılardır ve kalsiyum-fosfat olarak adlandırılan bu seramikler zamanla dokunun yerine geçerler. Kalsiyum-fosfat seramiklere örnek olarak, oktakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), trikalsiyum fosfat (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) verilebilir. Kalsiyum –fosfat seramiklerinin arasında en çok tercih edilen türleri trikalsiyum fosfat (TCP) ve hidroksiapatit (HAp) seramik malzemeleridir. Ayrıca trikalsiyum fosfat (TCP) ve hidroksiapatit (HAp) tıp alanında yaygın olarak kullanılan seramik türleridir. Tablo 2.3 de gösterildiği üzere kalsiyum ortofosfatlar içinde biyomedikal uygulamalarda kullanılan bileşimlerden bazıları yararlıyken bazı bileşimler ise zararlı olabilir. Örnek verecek olursak Ca/P mol oranının 1.00'dan küçük olduğu bileşimlerin çözünürlüğü yüksektir ve de asitliğinden dolayı kullanıldıkları vücuda zararları vardır, bundan dolayı implantasyonda kullanmak için elverişli değildir.

Hidroksiapatit, biyouyumludur bunun nedeni; hidroksiapatitin kalsiyum fosfat esaslı kemiğin dokusunun inorganik yapısının oluşmasını sağlayan seramik çeşidi olmasıdır. Hidroksiapatitlerin kemiğin yapısı ile birbirine benzediği için tıp alanında kemik protez yapılırken, kırık olan ve çatlak olan kemiklerin onarılmasında, metalik olan biyomalzemelerin kaplama işlemlerinde kullanılırlar. Ca/P'nin atomik oranı hidroksiapatit için 1.67 olurken bu oran trikalsiyum fosfat için 1.5 olmaktadır. Biyolojik apatit ile en fazla benzeyen hidroksiapatit, çözünmesi ve emilmesi en küçük olan kalsiyum fosfattır. Trikalsiyum fosfat yani (TCP) ile hidroksiapatit yani (HAp) emilimleri açısından karşılaştırılırsa trikalsiyum fosfatın emilimi çok daha hızlı olur. 20 yıldan fazla zamandan beri tıp alanında ve dişçilik alanında kalsiyum fosfat esaslı biyoseramik malzemeler kemik tozu olarak oldukça fazla kullanılmaktadır. Yapay kemik üretmek için dişçilik alanında diş implantlarında kullanılmaktadır ve ortopedik kaplama, yüz ve çene kemiklerinde, kalça protezlerinde ve diz protezlerinde kullanılmaktadır. Genellikle 1000-1500 °C sıcaklıkları arasında kalsiyum fosfat seramiklerin sinterleme işlemi gerçekleştirilir ve bundan sonraki aşamada sıkıştırma işlemi yapılarak devam edilir.

Kalsiyum fosfat seramiklerinin hepsinin biyolojik bozunma hızları birbirinden farklıdır. Kalsiyum fosfat seramikleri farklı yapılarda hazırlanabilir. Bu yapılardan bir tanesi gözenekli yapıda hazırlanandır. Seramik implantların, kemiğin seramik malzeme içerisinde gelişmesiyle oluşmuş olan ara yüzeyinin mekanik olarak kararlılığının yüksek olması seramik implantlara

büyük avantaj sağlamaktadır. Gözenekli seramik implantlar bu yüzden kemik oluşumunda yapının iskeleti olarak kullanılmaktadır. Mercanın sahip olduğu mikro yapının kontrollü gözenek büyüklüğüne sahip olmaları onların en kullanışlı malzeme olmalarına olanak sunmuştur. Gözenekli yapıya sahip malzemelerin artan gözenekli yapısı, malzemenin dayanıklılığını düşürücü etki göstermektedir. Sentetik kalsiyum fosfat seramikler kemiklerdeki kırıkları doldurmak için kullanılmakta iken dişçilikte implantlarda ise kaplama malzemesi olarak gözenekli olan hidroksiapatit malzemeler kullanılıyor [1,7,8,24,25].

Tablo 2.3. Kalsiyum ortofosfat türleri [24]

Ca/P mol oranı	Adlandırılması	Kimyasal Formülü	Kısaltması
2.0	Tetrakalsiyum fosfat	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TetCP veya TTCP
1.67	Oksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	OA, OAp veya OXA
1.67	Flüorapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	FA veya FAp
1.67	Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAp, OHAp veya HA
1.50-1.67	Kalsiyum eksikliği bulunan hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	CDHA veya Ca-def HA
1.20-2.20	Amorf kalsiyum fosfatlar	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 3-4, 5; \text{H}_2\text{O} \%15-20$	ACP
1.50	α -Trikalsiyum fosfat	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	α -TCP
1.50	β -Trikalsiyum fosfat	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β -TCP
1.33	Oktakalsiyum fosfat	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP
1.0	Dikalsiyum fosfat dihidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD
1.0	Dikalsiyum fosfat susuz	CaHPO_4	DCPA veya DCP
0.5	Monokalsiyum fosfat monohidrat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCPM
0.5	Monokalsiyum fosfat susuz	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA veya MCP

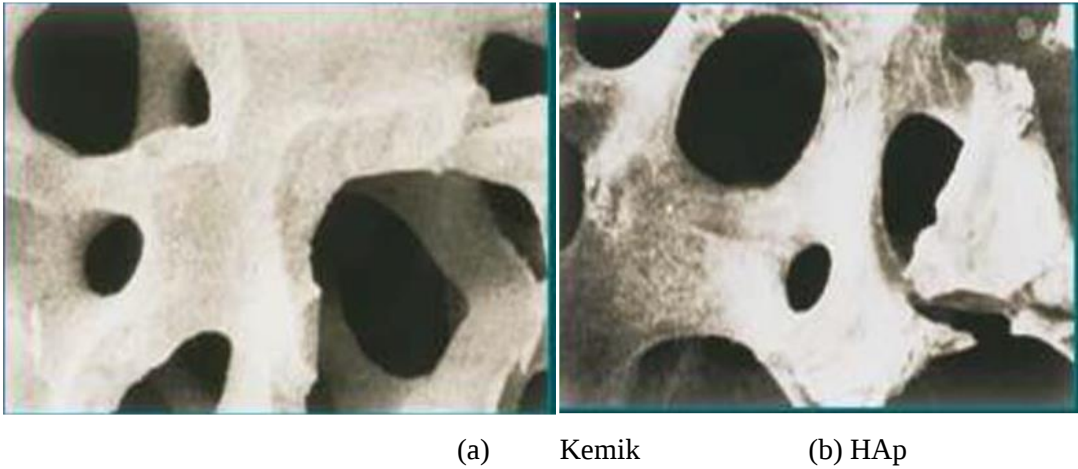
3. HİDROKSİAPATİT

Hidroksiapatitin kristal yapısı, özellikleri, üretim metotları, kullanıldıkları alanlardan bahsedilecek ve hidroksiapatit ile ilgili genel bilgiler bu bölümde verilecektir.

3.1. Hidroksiapatitin Kristal Yapısı ve Özellikleri

Biyoseramiklerin bir türü de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülü olan hidroksiapatitlerdir [4]. Hidroksiapatitler, kalsiyum-fosfat formları içinde en çok bilinenidir. Kimyasal katı çözelti oluştururken, hidroksiapatitler katyonik iyonlara ve anyonik iyonlara ev sahipliği yapma özellikleri vardır. Hidroksiapatit değişken özelliklere sahip olduğundan dolayı farklı malzemelerin uygulama alanında kullanılır [26].

Hidroksiapatitler biyomalzemelerin üyesidirler ve doğal ortamlarda da bulunabilirler bunlardan bazıları mercan, dış iskelet ve omurgalı iskeletidir [27]. Hidroksiapatitler, dişte diş minesini ve dişin ana bileşenini oluşturur ve ayrıca kırıkdağın yapısı ile kemiğin dokusunu da oluşturan yapıdır [28]. Hidroksiapatitler dişin yapısının %96 oranında ve kemik yapısının da ağırlık olarak %60-70' ini oluştururlar [27]. İnsanın dişlerinin ve kemiklerinin birbirine benzeyen inorganik temel bileşenleri biyomedikal uygulamalarda önemli bir yere sahiptir [29]. Biyoseramiklerin türü olan hidroksiapatitler; biyoyumluluk, biyobozunurluk, biyoaktivite, osteokondüktivite ile bunlara benzer seçkin özelliklere ve önemli özelliklere sahiptir. Ayrıca hidroksiapatitler metalik implantlarda kemiğin iyileşmesi için, kaplamalar için implant malzemeleri olarak da kullanılır [30]. Şekil 3.1a ve Şekil 3.1b'de hidroksiapatit ile doğal kemik dokusunun yapılarının benzerliklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile olan görüntüsü açık bir şekilde gösterilmiştir [7].



Şekil 3.1. a)Doğal kemik dokusu ve b)HAp'in yapısının birbiri ile olan benzerliğinin SEM görüntüsü [7]

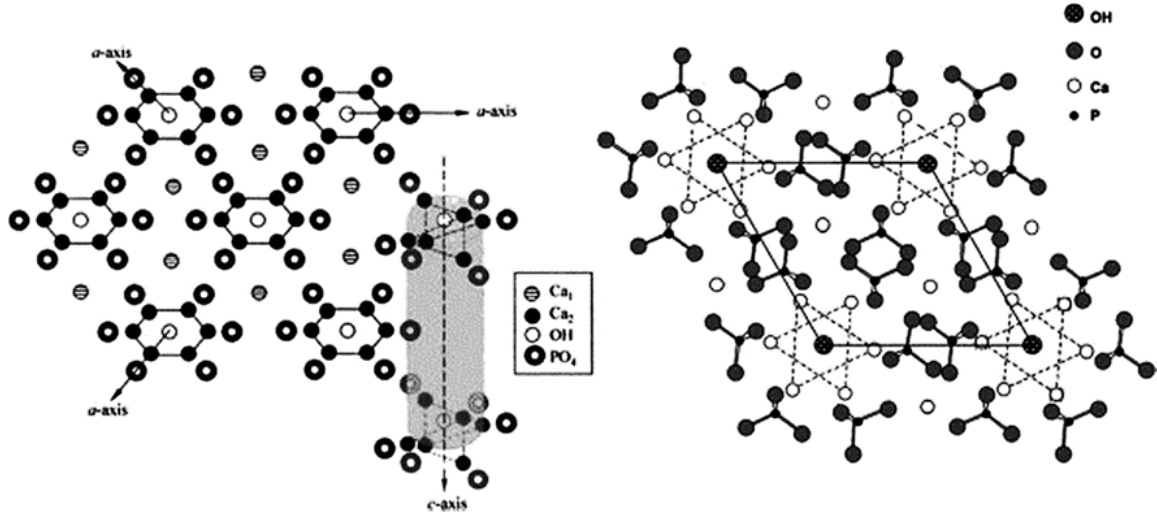
Apatitler kemiklerde esneklik, kırılma dayanıklılığı, kuvvet, sertlik ve benzeri özellikleri kolajen fibrilleri ile birleştirirler [31]. Hidroksiapatitlerin zayıf mekanik özelliklerine sahip olması yük taşıyan ortopedik bölgelerde kullanımını sınırlı hale getirmiştir [32]. Bir malzemenin mekanik özelliklerinin bağlı olduğu faktörler hidroksiapatit örneklerinin ölçülmesi ile elde edilen gözenekliliği, tane büyüklüğü ve safsızlığıdır. Hidroksiapatitlerin mekanik özelliklerinin değerleri Tablo.3.1’ de verilmektedir [1, 7].

Tablo 3.1.HAp’ın mekanik özelliklerinin değerleri [1, 7]

Özellikler	Değeri
Esneklik modülü(GPa)	4-117
Basma mukavemeti(MPa)	294
Eğilme mukavemeti(MPa)	147
Vickers sertliği(GPa)	3.43
Poisson oranı	0.27
Teorik yoğunluğu(g/cm ³)	3.16

Hidroksiapatit malzemelerin kimyasal yapısı ile kemiğin mineral yapısının benzer olmasından dolayı tıp alanındaki uygulamalarda sentetik kemiklerin yerine kullanılmaktadır [26]. İmplant kaplama ve protezleri bu malzemelere örnek olarak verebiliriz. Tıbbi alanda da bu malzemelerin kullanımı geniş bir yer tutar [20]. Hidroksiapatit seramikler malzemeler biyoaktifler, toksik etki göstermezler ayrıca korozyona karşı dirençli malzemeler olup biyouyumluluk gösterirler. Kemiğin yapısıyla birleşik bir haldedir ve kemiğe destek olma yeteneğini sağlayan, kemiğin büyümesini, bağlanmasını sağlayan, bunlara ek olarak kemiğin eksiklerinin yenilenmesini sağlayan malzemedir [10, 14-33]. Hidroksiapatit malzemelerin kimyasal yapılarını oluşturmak için genelde kalsiyum(Ca) ile fosfor(P) elementleri birbirine karıştırılarak kullanılmaktadır.

Dişlerin ve kemiklerin inorganik yapısını oluşturan başlıca iki element fosfor (P) ve kalsiyum(Ca) elementleridir [34, 35]. Yapı olarak ideal yapıya sahip bir hidroksiapatitte kalsiyum elementinin fosfor elementine mol oranı yani (Ca/P), 1.67 sayısına eşit olmaktadır [36]. Bir hidroksiapatitin örgüsü katyonik ve anyonik indükleyici modifikasyonlarının farklı ikamelerini içerisinde kolaylıkla barındırabilmektedir. Hidroksiapatitin morfolojisinde, kristalleşmesinde, örgü parametrelerinde bir takım değişimler meydana getirebilir [10]. Şekil 3.2’de hidroksiapatitin atomik düzenlemesi gösterilmektedir [37].



Şekil 3.2. HAP'ın atomik olarak düzenlenmesi [37]

Hidroksiapatit malzemelerin örgü parametreleri değerleri $a=b=0.9418$ nm ve $c=0.6884$ nm, birim hücrenin hacmi ise $V=0.5288$ nm³'tir ve hekzagonal hücre yapısına sahiptir ve açıları $\alpha=\beta=90^\circ$ ve $\gamma=120^\circ$ 'dir [29, 30]. Hidroksiapatitlerin fizyolojik açıdan pH ve sıcaklık şartlarında küçük miktarda çözünabilmektedirler. Hidroksiapatitler zayıf ısıl denge özelliği gösteren bileşiklerdir. Hidroksiapatitler 1200 °C' ye kadar olan sıcaklıklarda kendi sıcaklıklarını koruyabilirken 1200 °C sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda ise ateşlemeye bağlı olarak trikalsiyum fosfata (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ayrılmaktadır. Trikalsiyum fosfat (TCP) yapısı hidroksiapatitlerden daha yüksek termal kararlılık göstermektedirler [38, 39]. Hidroksiapatit malzemeler sinterlenen malzeme olmalarının yanında yoğun bir özelliğe sahip malzemelerdir ve biyoinert metalik implantların kaplamasında kullanılırlar [40]. Hidroksiapatitler iyon değiştirme özelliğine sahip malzemelerdir ve Te, Ti, Ta, Ag, Fe, W, Mo, Se, Ni, Mg, Zn, Mn, Sr, Cu, Ce, Co ve benzeri elementlerle birleşerek katkılı malzemeler üretilmeye başlanmıştır [41, 42]. Üç atoma sahip olan, sulu sistemin $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (yada $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$) içinde Ca/P oranı 0.5 ile 2.0 arasında değişiklik gösteren on iki adet bilinen ikame edilmiş olan ve iyonik olmayan kalsiyum ortofosfat çeşidi bulunmaktadır [24].

Hidroksiapatitlerin karakteristik özelliklerinin kontrol edilmesi ve değiştirilmesi amacıyla veya ortaya çıkarılması için bu malzemeleri bilim insanları bazı farklı elementler ile katkılayarak katkılanmış malzeme olarak adlandırılan malzemeler üretmişlerdir. Böyle malzemelerin üretilmesi için genellikle Mn, Sr, Ti, Ag, Se, Mg, Te, Fe, Ta, Mo, Ce, Cu, W, Ni, Zn, Co ve benzeri elementler kullanılır. Magnezyum(Mg) elementi ise kullanılan elementlerin arasında en çok tercih edilen elementtir.

Kemik ve dişlerin yapısında değerli ve önemli bir element olan magnezyum (Mg) elementi bulunur. Kemiğin yapısındaki mekanik özellikler ile benzer oldukları bilinmektedir. Ayrıca

magnezyum kemiğin oluşmasını desteklerken eksik olması durumunda iskelet sisteminde olumsuz sonuçlara yol açmaktadır. Magnezyumun eksikliğinin neden olduğu bazı olumsuzluklar; kemiğin büyümesine engel olma, kemiğin yoğunluğunda azalışa neden olma, kemiğin kırılabilirliğine neden olma, ayrıca kemik hücresinin aktivitesinde bazı bozukluklara sebep olma olarak sayılabilir.

Magnezyum insan vücudundaki süreçlerde önemli etkiler göstermektedir ve biyomedikal alanda biyouyumluluk ve bozunurluk yönünden de önemli bir elementtir. Bunların yanında magnezyum özgül mukavemeti, yoğunluğunun düşük olması ve uygun sertlik özelliklerinden dolayı avantajları vardır. Magnezyum elementi biyolojik apatitlerle benzer davranışlar göstermektedir. Magnezyum elementi, sentetik hidroksiapatitin içine girmek için çalışır ve böylece kemik dokusunu ve biyouyumluluğu etkilemesi beklenebilir. Magnezyum ile hidroksiapatit gibi seramik malzemeleri karşılaştırsak magnezyum kırılmaya karşı daha dayanıklıdır.

Magnezyum elementinin sıkıştırıcı akma dayanımı ile elastik yapısı metalik implantlara kıyasla doğal yapıda olan kemiğe daha benzerdir. Magnezyum elementi katyonik açıdan incelenirse biyolojik apatit ile olan ilişkisinde değeri $+2$ olan iyonlar arasında en önemli olanıdır. Magnezyumun, kemiğin hücresine bağlanması ve doku büyümesi ile implantların yavaş olarak çözünmesi özellikleri magnezyuma büyük fayda sağlar. Bu sebeple eğer implantlarda magnezyum elementi kullanılacaksa korozyon hızını yavaşlatmak gereklidir. Biyouyumluluğa sahip olan, toksik olmayan biyoaktif malzemelerden oluşmuş magnezyumun üzerine koruyan kaplama yapılmasından dolayı biyoemilebilir olan kemik implantında kullanılmasında gün geçtikçe artış olacaktır [31, 43-44].

Vücuttaki bazı biyokimyasal adımlarda nikel iyonları küçük miktarlarda kullanılsa bile gereklidir. Omurgalı olan canlıların bütün organizmalarının işlevlerinde önemli bir yer tutan nikel iyonlarıdır. Ayrıca korozyon önlediği için, mekanik özellikleri de iyi olduğu için nikel iyonları tıptaki uygulama alanında üzerine dikkati çekmeyi başaran biyomalzemelerdendir [45, 46].

Hidroksiapatitleri sentezlemek için genellikle kullanılan yöntemler termal çöktürme yöntemi, sol-jel yöntemi, hidrotermal, ultrasonik sprey pirolizi yöntemi ve yağ kimyasal yöntem gibi birbirinden farklı yöntemlerdir.

3.2. Hidroksiapatit Üretim Metotları

Hidroksiapatit (HAp) kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak ilk defa 1963 yılında Hayek tarafından üretilmiştir. Sonraki zamanlarda ise su bazlı olan kalsiyum ile fosfat tuzlarını içinde bulunduran çözeltiler ile asit –baz titrasyonu yada kimyasal yöntem gibi yöntemler ile de hidroksiapatitler üretilmektedir [47, 48, 49]. Hidroksiapatit üretmek için başta yağ kimyasal çöktürme yöntemi kullanılırken hidrotermal yöntemi, termal çöktürme yöntemi, sol-jel yöntemi,

ultrasonik sprey pirolizi yöntemi, emülsiyon yöntemi, mekanokimyasal yöntemi ve kıymaların dönüştürülmesi yöntemleri ve benzeri yöntemler kullanılır. Katı- hal reaksiyonları yöntemi de hidroksiapatit üretiminde kullanılan bir başka yöntem olmasına rağmen bu yöntemle ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır. Bunun sebebi ise maliyetinin yüksek olması ve izostatik preslemede sorunların ortaya çıkmasıdır. Başka bir yöntem olan yağ kimyasal çöktürme yöntemidir ve bu yöntemde hidroksiapatit tozları sulu çözeltilerin yardımıyla sentezlenilmektedir. Ama bu yöntemde stokiometrik olmaması, sentezlenmiş hidroksiapatit tozlarının yüksek miktarda biyoçözünürlüğe sahip olan α -TCP yada β -TCP fazına kısmi olarak ayrışmasının sonucunda termal kararlılıklarının düşük olması sorun oluşturmaktadır. Yapılmış olan birtakım çalışma sonucunda hidroksiapatit malzemenin 700-1200 °C sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra hacminde %10-35 oranında α -TCP ile β -TCP fazlarının oluşmakta olduğu gözlenmiştir. HAp malzemeler içinde küçük miktarlarda β -TCP bulunur ve bunun sonucunda yapay olan kemik doğal olan kemiğe hızlı bağlanır. Eğer β -TCP oranı yüksek ise yapay olan kemiklerin mekanik özellikleri ile kimyasal kararlılığında kötüleşme olmasına yol açar. Hidroksiapatitte bulunan β -TCP'nin oranı biyomedikal uygulamalarında önemlidir [50, 51].

3.3. Hidroksiapatit Malzemenin Kullanım Alanları

Hayvan, insan veya biyolojik temelli olmayan malzemeler kemikteki tümörleri yeniden yapılandırmak için kullanılmaktadır. Kullanılacak malzemenin üretiminin kolay olması ve biyouyumluluğu olan malzeme olması gerekir. Hidroksiapatit biyouyumluluğu açısından güçlü olan malzemelerdendir ve vücut bu maddeleri yabancı madde gibi algılamaz. Bundan dolayı vücuttaki kemiklerin dokusunda oluşum için, gelişim için gerekli olan ortam sağlar [7].

Hidroksiapatitler, insanların hayatında büyük değişimlere sebep olmuş ve iskelet kas sisteminde hasar gören kısımların onarılmasında, yenilenmesinde önemli role sahip olmuştur [1]. Hidroksiapatitler yaygın kullanılan biyoseramik malzemelerdir. Bunun sebepleri ise osteokondüktif etkileri, biyouyumluluğunun olması ile pürüzsüz dokuya yatkın olması nedeniyledir [52]. Hidroksiapatit (HAp) malzemeler tümör cerrahisinde kemik yapısında olan boşlukları doldurmak için, kemiklerin onarılmasında, dişin kök kısmını beslemek için kullanılır ayrıca implantların kaplamasında kullanılırlar. Yumuşak doku biyoaktif davranış gösteren hidroksiapatitle bağlanıp, yapışarak implantta kayma olmasını engeller. Oküler implantlar hidroksiapatitlerin kullanıldığı bir başka alandır. Oküler implantlarda, toksik olmayan biyouyumluluk özellikleri bulunmaktadır. Oküler implantlarda kullanılmakta olan hidroksiapatitler, 500 μ m çapa sahip ve birbirleri ile bağlantılı olan gözeneklerdir. Bu sayede dokularda iç büyümenin olmasını sağlayarak implantlarda bulunan göz boşluğunun dolmasını sağlamış olur. Yapay göz implantı ile orta kulak implantlarında 1987'de kullanılmıştır. Bu çalışma başarılı olmuştur [7].

4. MATERYAL VE METOT

Zn esaslı Dy katkılı hidroksiapatit numunelerini sentezlemek için yaş kimyasal yöntem kullanılmıştır. Üretilen numunelerin hepsinde Zn'nin bileşimi %0, 45 değerinde sabit tutularak Dy katkısının miktarı ise %0.45, 0.90, 1.35, 1.80 olarak seçilmiştir. $\text{Ca}_{9.955}\text{Zn}_{0.045}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{9.910}\text{Zn}_{0.045}\text{Dy}_{0.045}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$, $\text{Ca}_{9.865}\text{Zn}_{0.045}\text{Dy}_{0.090}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$, $\text{Ca}_{9.820}\text{Zn}_{0.045}\text{Dy}_{0.135}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ ve $\text{Ca}_{9.775}\text{Zn}_{0.045}\text{Dy}_{0.180}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ formülasyonlarını sentezlemek için şu yol izlenmiştir. 0.5 M'lik kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Carlo –Erba) çözeltisi, amonyak (NH_3 Sigma-Aldrich) ve 0.3 M diamonyum hidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Merck) ile karıştırıldı ve çinko asetat dihidrat (Sigma-Aldrich) ve disprosyum (III) nitrat hidrat (Sigma-Aldrich) süreci ile pH değeri 10.5 inç'e yükseltildi. Karışım 65 °C'de 4.5 saat karıştırıldı daha sonra 120 °C'deki etüvde 37 saat kurutuldu. Bu kuru numune elektrikli fırında 900 °C'de iki saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur.

X ışını kırınımı (XRD) verilerinin toplanması için bir Rigaku Rad B-DMAX II cihazı kullanıldı. Raman ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisini incelemek için bir Perkin Elmer Spectrum One Spektrofotometresi ile bir de UniDRON Raman mikroskobu kullanıldı. FTIR analizine potasyum bromür (KBr) tekniği uygulaması yapıldı. Numunelerin termal özelliklerinin incelenmesi için bir Shimadzu DTA 50 cihazı (diferansiyel termal analiz) kullanıldı. Morfolojik araştırmalarda FEI Quanta 450 FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak numunelerin morfolojik incelemeleri yapılmıştır.

İn vitronun test edilmesi için fare fibroblast hücreleri (L-929) kullanıldı. Başlangıçta, eldeki numuneler bir kere %70 etanol ile üç kere de steril fosfat tamponlu tuz (Phosphate Buffered Saline, PBS, Ph =7.4) ile yıkandı ve sonra bu numuneler içinde %5 CO_2 bulunan indikatörün kullanılması ile DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) ortamında 37 °C sıcaklıkta 72 saat süreyle inkübe edildi. L-929 hücre hattı deney de kullanılmak için içerisinde %5 CO_2 bulunan DMEM ortamında 37 °C'de önceden büyümesi sağlandı. Bu hücrelerin %80 konfluentliğe ulaşmasının ardından hücrelerin flakstan ayrılması için %0.25 tripsin –EDTA çözeltisi kullanıldı. Sonrasında ise 2000 devir /dakika dönme hızında beş dakika süreyle santrifüj edildi, kuyuların her birinde 104 tane hücre olacak biçimde 96 kuyucuğu olan plakalara ekildikten sonra aynı koşullarda 24 saat boyunca inkübe edildi. Bu inkübasyon süresi bittikten sonra numunelerin içinde 3 gün tutulduğu besiyeri taze DMEM ile değiştirildi ve numunelere 24 saat süreyle inkübasyon süresi tekrar uygulandı. Daha sonrasında ise besiyerinin hücreden uzaklaştırılması ile 96 kuyucuğu olan plakaların her birine 90 μL taze DMEM besiyeri eklendi. Steril PBS ile hazırlanmış olan 5 mg/mL MTT çözeltisinden 10 μL olarak kuyucuklara ilave edilerek aynı şartlarda 4 saat süreyle karanlık ortamda inkübe edildi. Sonrasında inkübasyonun sonucunda oluşmuş olan mor rengin absorbans değeri 550 nm'de ELİSA mikropilaka okuyucu ile

ölçüldü. İnkübatörde 72 saat süreyle tutulan besiyeri, aynı koşullarda inkübe edilen kontrol gruplarının kuyucuklarına eklendi, bu kuyucuklardaki hücrelerin canlılığının %100 olduğu kabul edilerek işlem yapıldı. En sonunda sonuçta numunelerin kontrol gruplarına kıyasla L-929 hücreleri üzerindeki hücre canlılığı ile ilgili hesap yapıldı.

CASTEP [77] programı ile numunelerin bant yapısını ve durum yoğunluğunun hesaplanmasını içinde bulunduran teorik kısımlar gerçekleştirildi ve yöntem olarak bu programda yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) yöntemi kullanıldı.

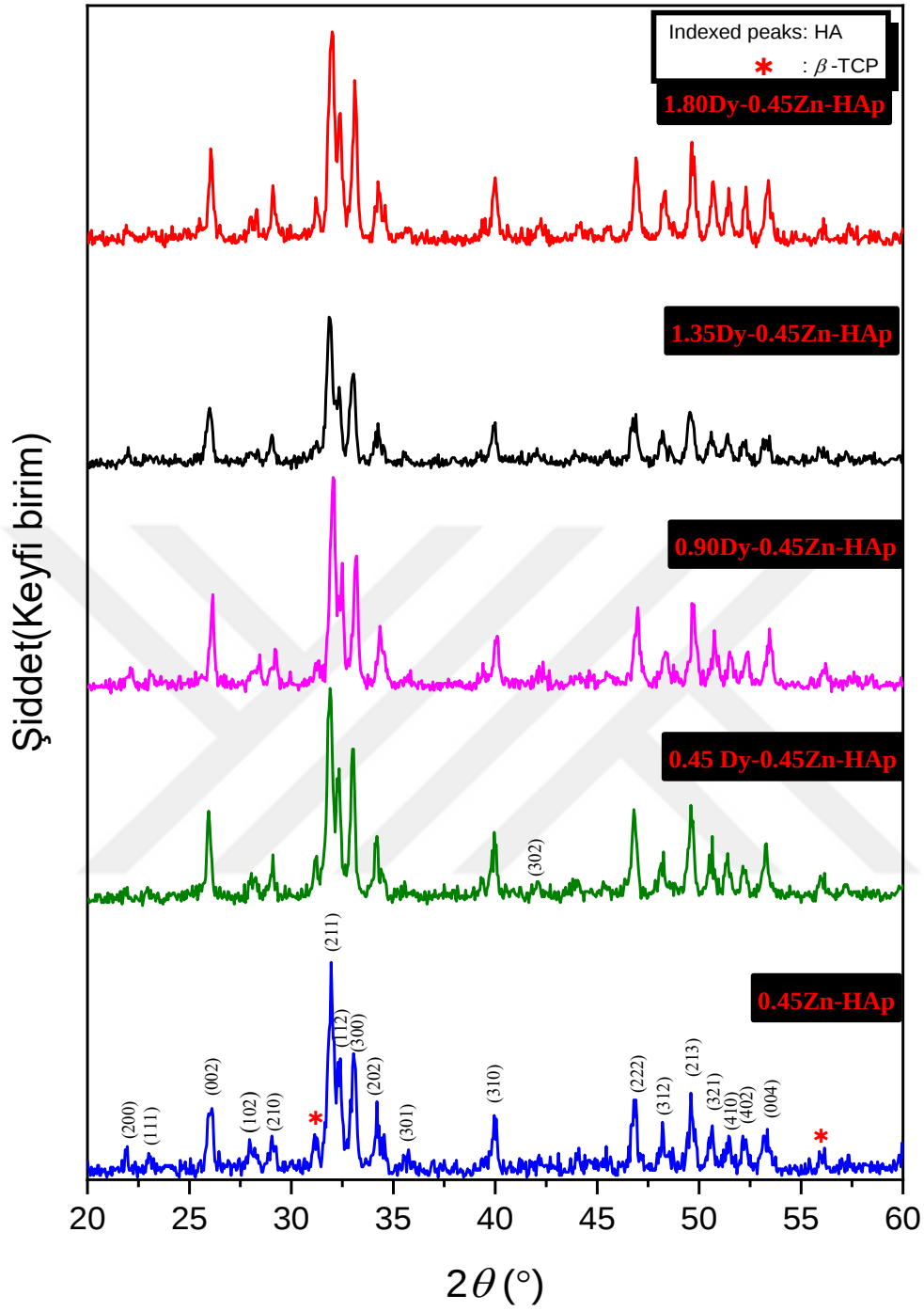


5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Burada sentezlenen HAp numunelerinin karakterizasyon işlemlerinin sonucunda elde edilmiş olan teorik ve deneysel sonuçların gerekli olan literatür tartışması verilmiştir ve kapsamlı bir şekilde değerlendirmesinin sonuçları verilmiştir.

5.1. X- Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

Şekil 5.1'deki analiz sonuçlarını kapsamlı bir şekilde incelersek üretilen numunelerin hepsinde gözlenen tek faz hidroksiapatit (HAp JCPDS No:09-0432) olup herhangi bir safsızlık fazına yada ikinci bir faza rastlanmamıştır. Bu nedenle de Dy katkısı yapılmasının yeni faza sebep olmadığı açık bir şekilde görülüyor. Ayrıca Dy katkısı ile pik şiddetlerinde de belirgin bir şekilde düşüşler görülüyor. Dy katkısının özellikle de en büyük olduğu numunede düşük şiddete sahip difraksiyon piklerinin gözden kaybolduğu görülmektedir. Örneklerin hepsinde (HAp JCPDS No:09-0432) kendi altıgen kristal yapısına ve majör faza, minör faza ise beta-kalsiyum fosfat (β -TCP, (JCPDS No:09-0169) sahip olduğu görülür.



Şekil 5.1: Üretilen Zn ve Dy katkılı hidroksiapatit(HAp) numunelerine ait XRD desenleri

Mevcut olan XRD verilerinin kullanılmasıyla numunelere ait kristal büyüklüğü aşağıdaki Scherrer(D_s) ve Williamson–Hall (D_{WH}) denklemlerinin kullanılması ile hesaplanmıştır [53, 54].

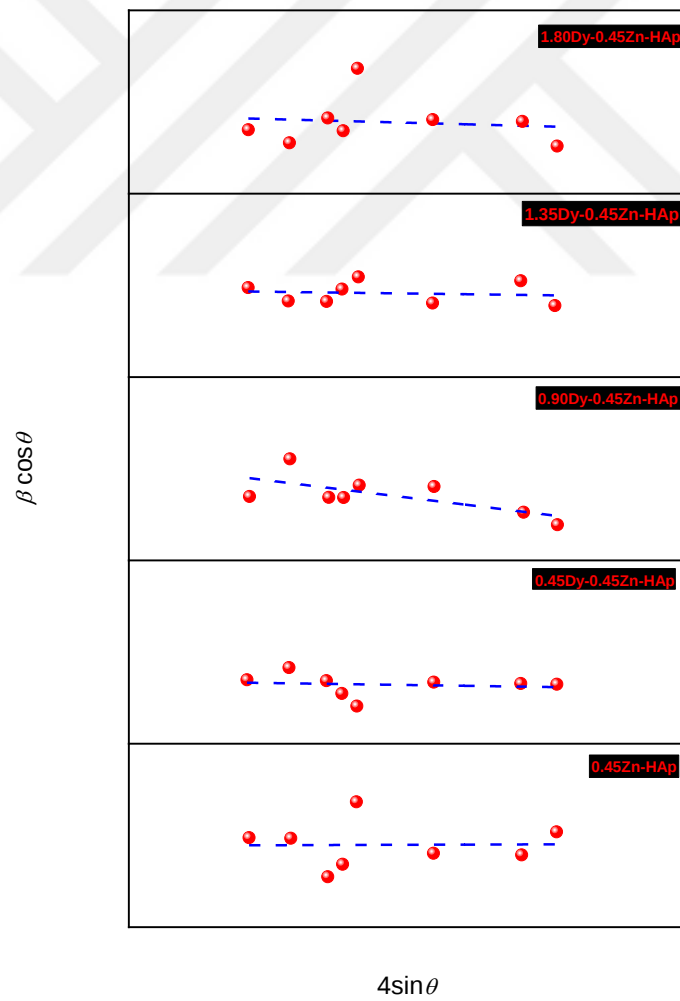
$$D_s = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (5.1)$$

$$B\cos\theta = \frac{0,9\lambda}{D_{WH}} + 4\epsilon\sin\theta \quad (5.2)$$

Yukarıda verilen denklemlerde B maksimum yarı pik genişliği, θ Bragg açısı, ϵ değeri de örgü gerilmesi değerlerini göstermektedir. Numunelerin her biri için Şekil 5.2’de verilmiş olan $B\cos\theta$ ’nın $4\sin\theta$ ’ya karşı grafiğinden yararlanılarak D_{WH} ve ϵ değerleri hesaplanmıştır.

Örgü zorlaması (σ) parametresini üretmek için Denklem (5.2)’de $\epsilon = \sigma/Y_{hkl}$ yazılmasıyla (Y_{hkl} Young (esneklik) modülü ve hkl ise Miller indislerini göstermektedir) aşağıda yazılan bağıntı elde edilmiştir [53].

$$B\cos\theta = \frac{0,9\lambda}{D_{WH}} + \frac{4\sigma\sin\theta}{Y_{hkl}} \quad (5.3)$$

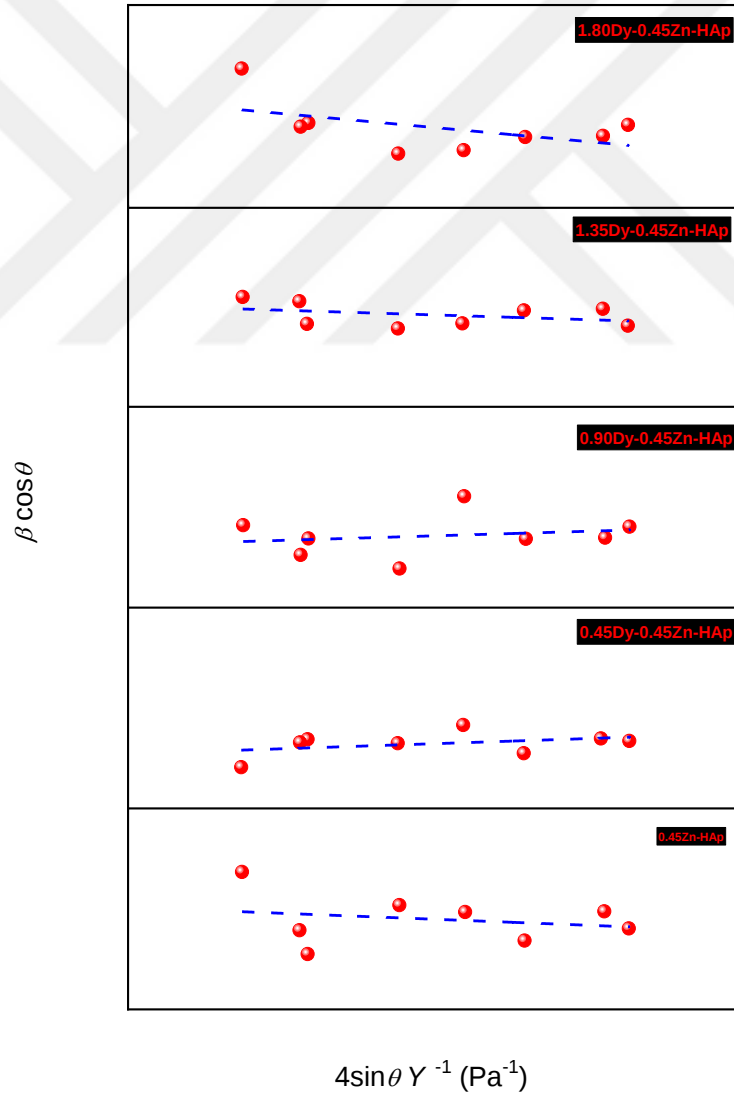


Şekil 5.2 Sentezlenmiş HAp numunelerine ait $B\cos\theta=f(4\sin\theta)$ grafikleri

Y_{hkl} değerlerinin hesaplanması hekzagonal kristal yapı için aşağıda verilen denklem kullanılarak yapıldı [53].

$$Y_{hkl} = \frac{\left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c} \right)^2 \right]^2}{s_{11} \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + s_{33} \left(\frac{al}{c} \right)^4 + (2s_{13} + s_{44}) \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left(\frac{al}{c} \right)^2} \quad (5.4)$$

a ve c değerleri bu denklemde örgü sabitleridir. Elastik uyumluluk değerleri $s_{11}=7.49 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$, $s_{13}= -4.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$, $s_{33}=10.9 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ ve $s_{44}=15.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ 'dir. Şekil 5.3'te verilmiş $B\cos\theta=f(4\sin\theta Y_{hkl}^{-1})$ grafiklerinden yardım alarak örgü zorlanması (σ) değerleri elde edilmiştir.

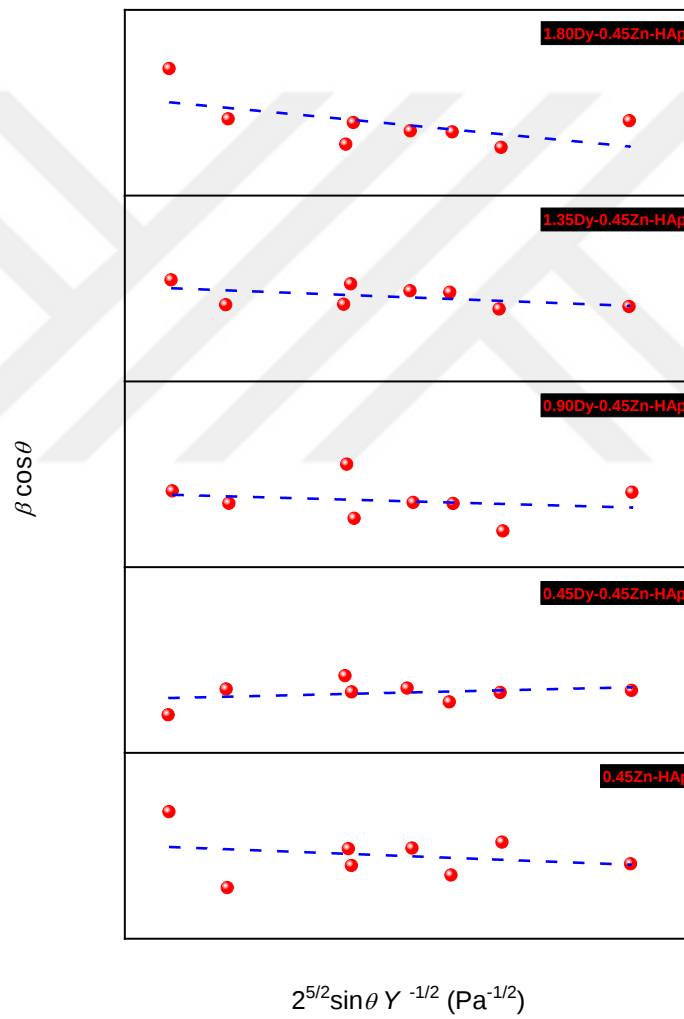


Şekil 5.3. Sentezlenen HAp numunelerinin tamamı için $B\cos\theta=f(4\sin\theta Y_{hkl}^{-1})$ grafikleri

Anizotropik enerji yoğunluğu (u) değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki denklem kullanıldı.

$$B \cos\theta = \frac{0,9\lambda}{D_{WH}} + 4 \sin\theta \left(\frac{2u}{Y_{hkl}} \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

Numunelerin her biri için u değerleri Şekil.5.4'te verilmiş olan $B\cos\theta=f(2^{5/2}\sin\theta Y_{hkl}^{-1/2})$ grafiklerinin eğim değerlerinden yardım alınarak hesaplandı.



Şekil 5.4. HAp numunelerinin her biri için $B\cos\theta=f(2^{5/2}\sin\theta Y_{hkl}^{-1/2})$ grafiği

Kafes parametreleri ve birim hücrenin hacmi (a , c ve V)'nin hesaplanması şu şekilde yapılabilir:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.6)$$

$$V=0,866a^2c \quad (5.7)$$

d bu denklemde düzlemler arası boşluğu göstermektedir.

Kristalleşme yüzdesi ($X_C\%$) değerlerini hesaplamak için, Landi ve arkadaşları [55] tarafından rapor edilmiş olan ve aşağıda verilen bağıntı ile hesaplandı.

$$X_C\% = \left(1 - \frac{V_{112/300}}{I_{300}} \right) \times 100 \quad (5.8)$$

Burada $V_{112/300}$ (112) ve (300) tepe noktaları arasında bulunan çukurun şiddeti I_{300} (300) tepe noktasının şiddetini göstermektedir. $X_C\%$ değerlerinin hepsi 80, 0 ve 89, 8 aralığında hesaplanmıştır ve Dy dopant miktarından etkilenme göstermiştir. Dy'deki bir artış ile bu parametre kademeli olmayan bir şekilde değişme göstermektedir.

Tablo 5.1.XRD analiz sonuçlarının detaylı gösterimi

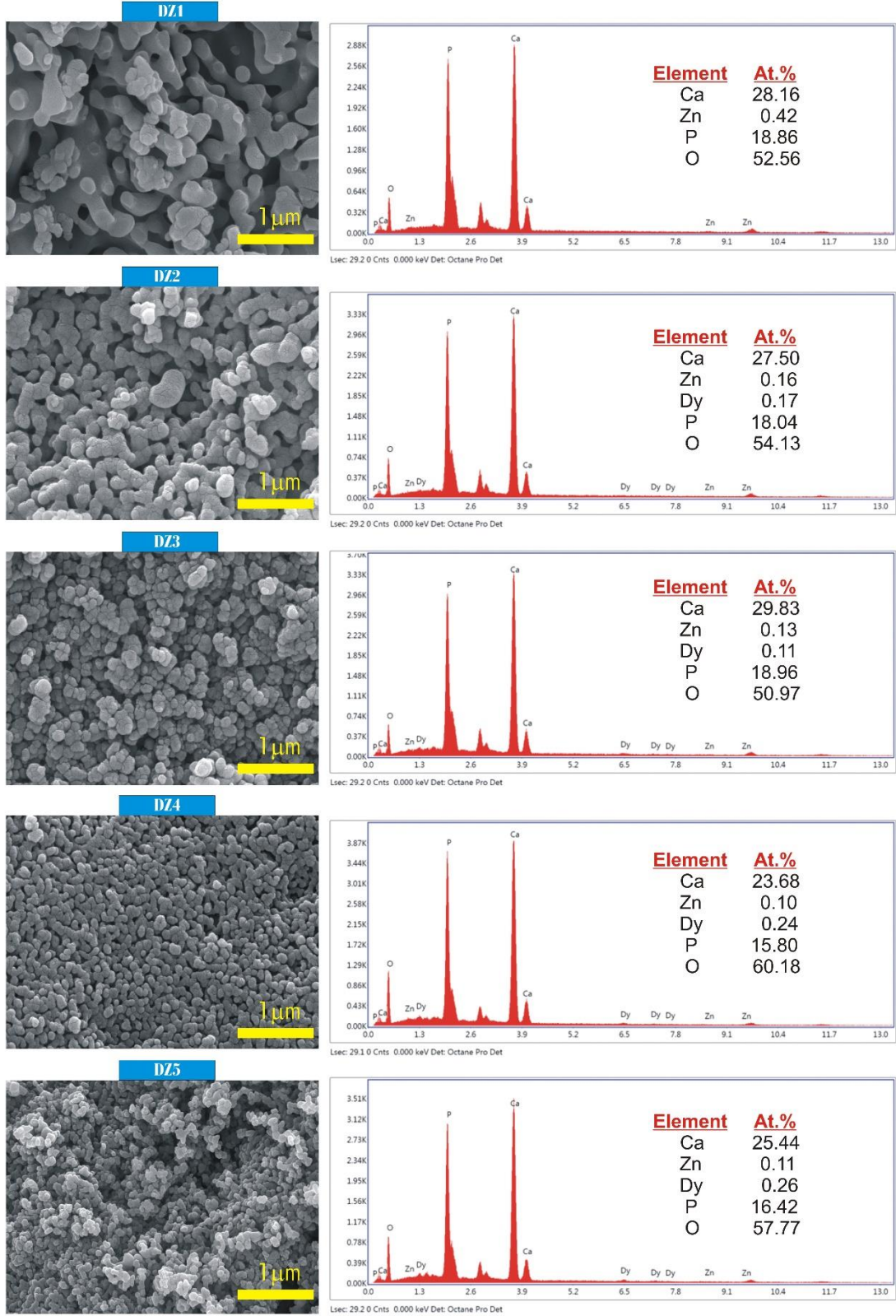
	0.45Zn-HAp	0.45Dy-0.45Zn-HAp	0.90Dy-0.45Zn-HAp	1.35Dy-0.45Zn-HAp	1.80Dy-0.45Zn-HAp
Teorik					
a (nm)	0.935	0.936	0.924	0.918	0.912
c (nm)	0.679	0.680	0.683	0.686	0.688
V (nm) ³	0.515	0.513	0.505	0.500	0.496
ρ (g cm ⁻³)	3.159	3.176	3.193	3.210	3.228
Deneysel					
a (nm)	0.937	0.939	0,935	0,938	0.936
c (nm)	0.682	0,686	0,681	0,684	0.684
V (nm) ³	0.518	0,523	0,515	0,521	0,518
$X_C\%$	80.0	84.1	82.8	89.8	89.5
D_S (nm)	29.06	34.54	31.73	23.67	34.14
D_{WH} (nm)	47.81	45.91	39.28	24.94	47.81
$\varepsilon \times 10^{-3}$	0.17	-0.37	3.19	-0.18	0,69
σ (MPa)	-142.12	120.99	108.06	-152,56	-84.13
u (kJ m ⁻³)	208.8	92.4	132.2	130.4	41.2

Dy eklenmesi ile deneysel kafes parametreleri ve hacim değerleri yukarıda Tablo 5.1'de görüldüğü gibi değiştirilmiştir. a ve V parametrelerinde kademeli düşüşler

hesaplanmıştır ve c 'nin değerinde kademeli olmayan değişimler görülmüştür. Dy³⁺ iyonu Ca²⁺ (100pm) iyonunun iyonik yarıçapından daha küçüktür. Bu sebepten dolayı parametrelerdeki düşüş eğiliminin oranı teorik olarak tahmin edilebilmektedir [66, 67]. Dy katkısı ile kristal büyüklüğünün azalması oldukça normal bir sonuçtur [56]. Dy katkısı ile kristal yüzdesinde değişmelerin olduğu olduğu net bir şekilde görülmektedir. Örgü gerilmesi değerinde ve örgü zorlanması değerinde belirli miktarda değişmeler görülmektedir. Örgü gerilmesi değerlerinde gözlenen pozitif değerler birim hücrede genişlemeyi sağlarken, negatif değerler ise birim hücrede daralmayı sağlayan gerilmelerin var olduğunu göstermektedir [57]. Anizotropik enerji yoğunluğu Dy katkısı ile değişimler göstermektedir. Venkateswarlu ve diğerleri [58] katkısız hidroksiapatit numunelerinde örgü zorlanmasının değerini 52 MPa olarak anizotropik enerji yoğunluğunun değerini ise 12 kJm⁻³ olarak bildirmektedirler. Numunelerde örgü zorlanması farklılık gösterirken anizotropik enerji yoğunluğu fazladır. Dy katkılanmasının ve Dy miktarının HAp numunelerinde kristal yapısında belirgin etkilere sahip olduğu Tablo.5.1'de görülmektedir.

5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

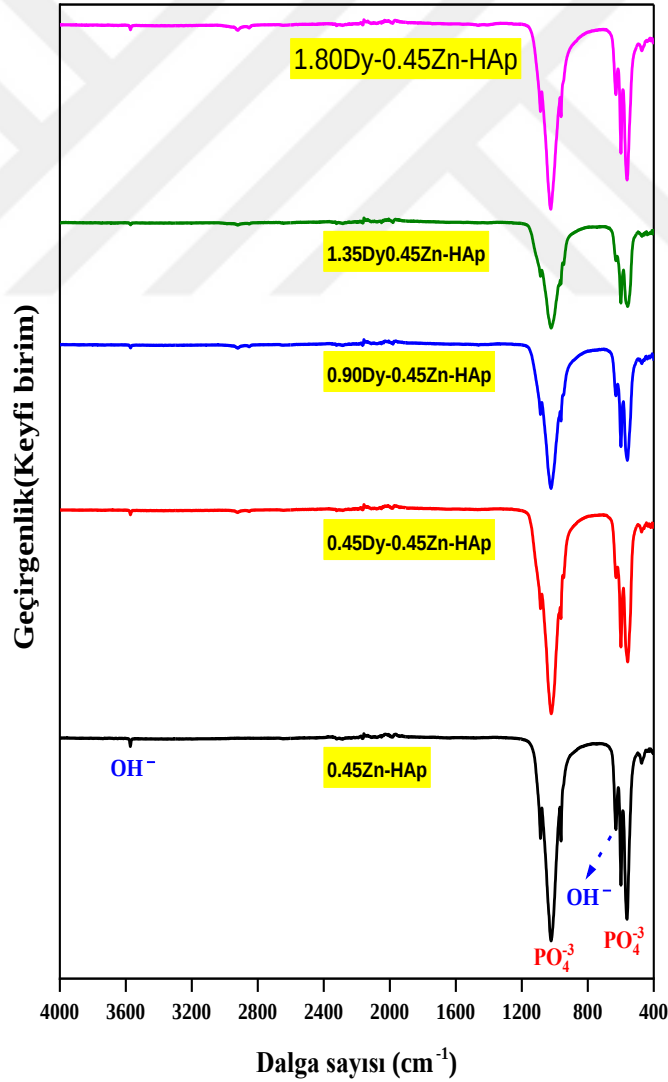
Şekil 5.5 HAp numunelerinin her biri için 20.000X büyütme sonucu alınan SEM fotoğrafı ile fotoğraftaki bölgenin içinde bulunan elementler için atomik yüzdeleri veren EDX analizinin sonucunu birlikte vermektedir. Tüm numuneler genel olarak 1µm değerinden küçük olan mikro parçacıklardan oluşmuş yapıya sahiptirler. Yapılan katkılama yapıda büyük bir farklılaşma meydana getirmemiştir. Numunelerin içinde herhangi bir kirlilik yada safsızlık rastlanmamıştır bu da EDX sonuçları ile açıkça görülmektedir. Numunelerin hepsinde beklenildiği gibi P, Zn, Dy, Ca, O elementleri detekte edilmiştir. Sentez aşamasında numunelerin tamamında (Ca+Zn+Dy)/P'nin molar oranının 1, 67 olacak biçimde hazırlanılması konusunda dikkatli olunmuştur. Deneysel analizlerin yapılması sonucunda hesaplanan mol değeri 1, 67 standart değerine oldukça yakındır.



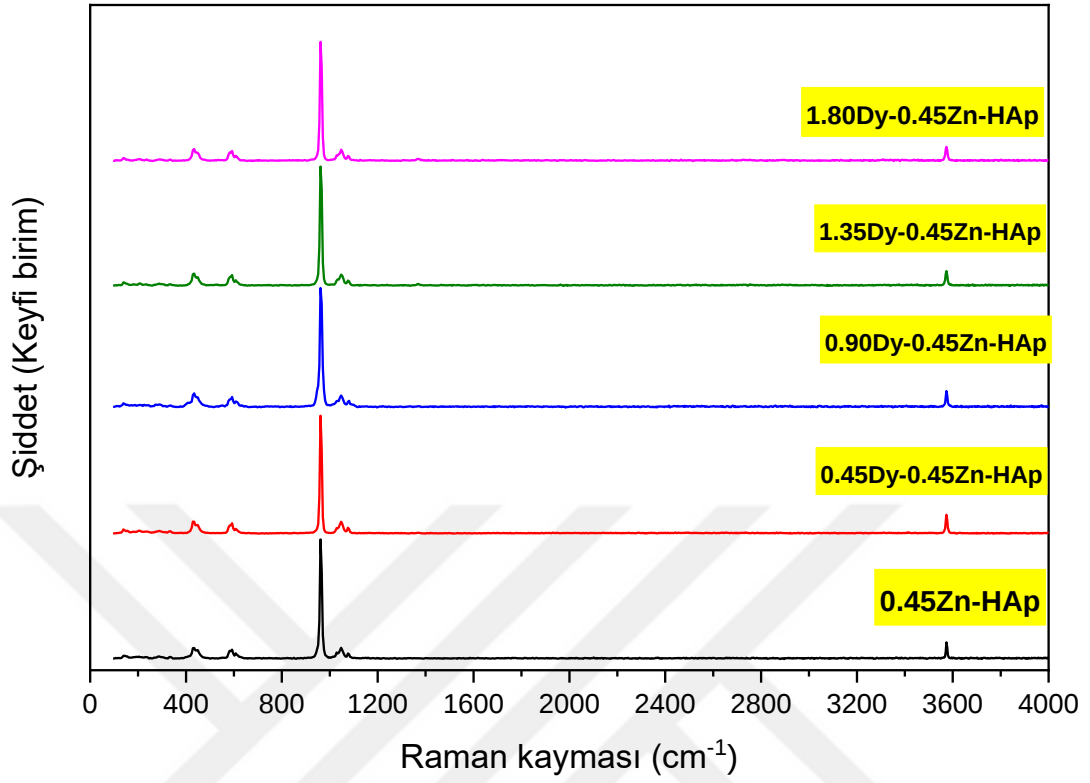
Şekil 5.5. SEM görüntülerinin ve EDX analizinin sonuçları. DZ1, DZ2, DZ3, DZ4, Z5 sırasıyla 0.45 Zn-HAp, 0.45 Dy-0.45 Zn-HAp, 0.90 Dy-0.45 Zn-HAp, 1.35 Dy-0.45 Zn-HAp, 1.80 Dy-0.5 Zn-HAp temsil etmektedir.

5.3. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) ve Raman Analiz Sonuçları

Şekil 5.6'da Zn ve Dy katkısı yapılan hidroksiapatit numuneleri için fourier dönüştümlü kızılötesi (FTIR) grafikleri gösterilmektedir. Şekil 5.7'de ise Raman analiz sonuçları gösterilmektedir. HAp'ın fosfat ve hidroksil grupları tipik bantta bulundukları için bu sonuçlar HAp yapısının numunelerin hepsinde bulunduğunu gösterir. Spektrumların her ikisinde de sırasıyla simetrik ve asimetrik germe ve eğilme titreşim modlarının neden olduğu $1100 - 400 \text{ cm}^{-1}$ civarlarında PO_4^{3-} grubu ile ilişkili olan bantların var olduğunu göstermektedir [68-74]. FTIR grafiğinde $1086, 1022, 962, 599, 562 \text{ cm}^{-1}$ bantları tespit edilirken Raman'da ise $1076, 1047, 962, 607, 592, 433 \text{ cm}^{-1}$ bantları tespit edildi. FTIR spektrumunda OH-ile ilişkisi olan bantlar 630 ile 3573 cm^{-1} civarında gözlenmiştir ve Raman spektrumunda ise sadece tek bir bantta gözlenmiştir ve bu bantta 3574 cm^{-1} 'dir [75, 76].



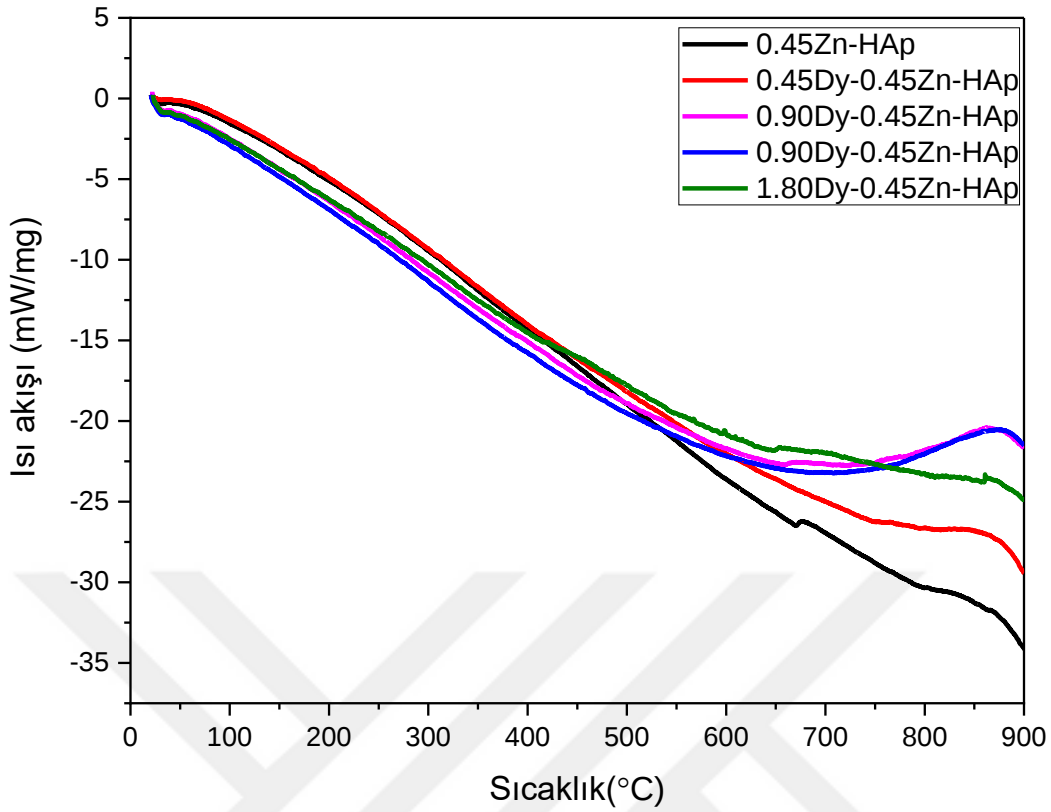
Şekil 5.6. Zn/Dy katkılı hidroksiapatit numunelerinin sahip olduğu FTIR sonuçları



Şekil 5.7. Hazırlanan HAp numunelerine ait Raman spektrumlarının grafiği

5.4. Termal Isı Analizi

Numunelerin hepsinin termal olarak kararlı davranışları oda sıcaklığından başlanarak 900 °C sıcaklığa kadar olan DTA eğrileri ile Şekil 5.8’de gösterilmiştir. Bu sıcaklık değerleri arasında numunelerdeki erime ve faz değişikliği gibi değişikliklerle ilişkili herhangi bir tepe noktası yoktur.



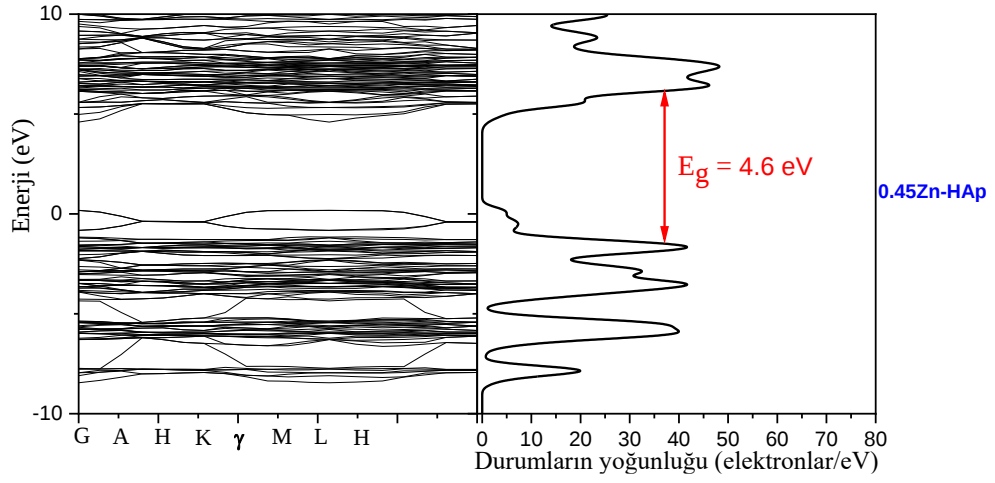
Şekil 5.8. Hazırlanan numunelere ait DTA grafikleri

5.5. Teorik Hesaplama Sonuçları

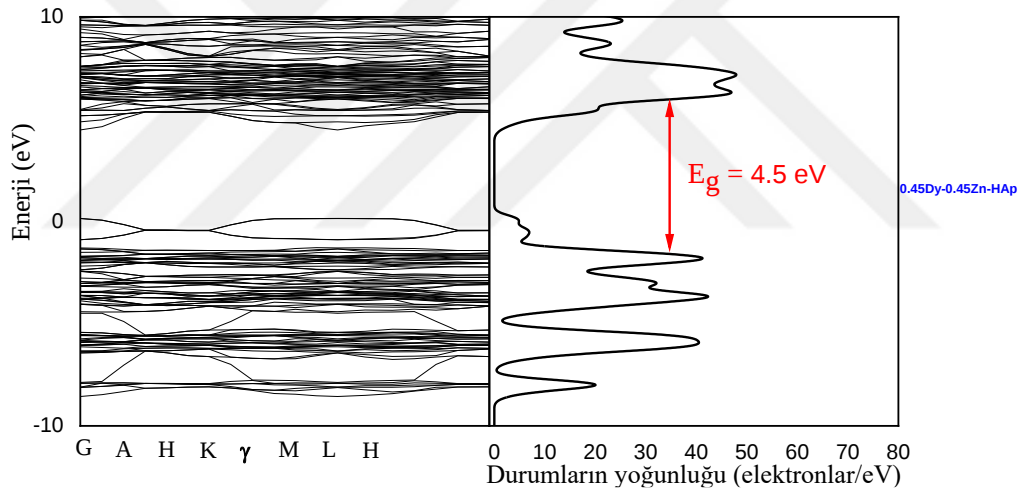
Katı maddelerde bant teorisinin anlaşılması konusunda genelde sodyum (Na) atomu ile örnek verilip konunun anlaşılması sağlanarak giriş yapılır. Sodyum atomu $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ şeklinde elektronik dizilime sahip olan bir atomdur. İki tane Na atomunu ele alacak olursak eğer bu atomlar birbirinden çok uzak olursa aralarında etkileşme olmaz. Bunun nedeni Na atomlarının her biri çekirdeğine kıyasla 3s elektronları bir tane enerji değerine sahiptirler ayrıca mesafe de çoktur. Sodyum(Na) atomları birbirine yaklaştıkça 3s yörüngelerinin aralarında etkileşme başlar. Atomların her birinin yörüngesinde bulunan elektron bir dalga fonksiyonuyla temsil edilir ve bu yüzden de elektron dalga fonksiyonlarının üst üste gelmesiyle 2 tane farklı olan 3s seviyesi oluşur. İki tane Na atomu için bu durum böyleyken birden fazla Na atomunda daha çok sayıda (N adet) atom olduğundan dolayı daha fazla elektron bir arada olacağından benzer şekilde bir etki olacaktır. N adet atom enerji seviyeleri bir arada olur ve bir bant yapısı oluşturur böylece bantların sayısı fazla olduğu için birbirinden ayırt edilemez. Na için düşünersek 3s durumunda olan atomlar için 3s bandı adı verilir. Her enerji bandında genel olarak N adet ayrık enerji seviyesi bulunur ve her seviyede $2 \times (2l+1)$ adet elektron olduğu için, bir enerji seviyesinin elektron kapasitesi $2 \times (2l+1) \times N$ olur. l burada yörünge sayısını ifade etmektedir.

İzinli bantların arasında elektron doldurulmasının imkansız olduğu enerji aralıklarına yasaklı enerji aralığı denir. Yasak enerji aralığını geçmeleri için elektronların farklı biçimlerde uyarılması sağlanır. Yapılan uyarmalar elektriksel uyarımlar veya termal uyarımlar olabilirler ve boş olan orbitallerin doldurulması için elektronlar harekete geçebilirler. Bir katının iletken, yalıtkan veya yarı iletken olması durumu bant teorisi yardımıyla açıklanabilir. Buna göre katıda oluşan yasak enerji aralığının boyutuna bakılıp karar verilir. Katıların bant teorisi bazı durumlarda kuantum istatistiksel olarak da incelenmektedir. Elektronlar bu şartlarda Fermiyon olduklarından dolayı Fermi-Dirac istatistiksel dağılımına bakılmasıyla bulunabilir. Buna göre mutlak sıfırda, Fermi enerjisinin altında bulunan elektronik seviyelerin hepsi doludur ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki seviyelerin tamamı boştur.

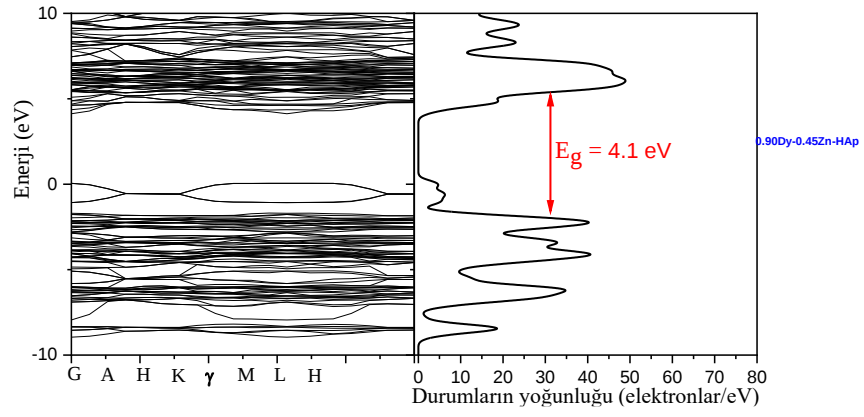
Bu tez çalışmasında CASTEP [77] kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır ve BS'ler de DFT tekniğinin kullanılması ile hesaplanmıştır. GH aralıklarına yerleştirilerek hesaplanan BS'ler ve elde edilen değerler Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de gösterilmektedir. Düşük ve yüksek enerji seviyelerinin ikisinde de bir sürekli spektrum tezgahı vardır. Aynı şekildeki değerlik ve iletim bandı yapıları düz bir şekle sahip gibi görünmektedir. Saf olan Zn tabanlı HAp'de değerlik bandının en yüksek enerji noktası $k = -H$ değişken dalga vektöründe bulunur ve iletim bandının en düşük noktası da $k = \gamma - H$ dalga vektöründe bulunmaktadır. Değerlik bandının en yüksek enerji noktası için $k = \Gamma - M$ yada $k = \Gamma - K$ denilebilir [59]. Demkov ve Slepko [60], katkısız hidroksiapatit numunelerinin bant aralığının değerini 5.23 eV bulmuşlardır. Bu çalışmada 0.45Zn –HAp için 4.6 Ev, 0.45 Dy-0.45Zn –HAp için 4.5 Ev, 0.90 Dy-0.45 Zn-HAp için 4.1 Ev, 1.35 Dy-0.45Zn-HAp için 4.0 Ev ve 1.80 Dy -0.45 Zn –HAp için ise 3.9 eV olarak bulunmuştur. HAp yapısına Dy eklenmesi ile basamağa benzeyen bir azalma ortaya çıkmıştır. Bant aralığının enerjisindeki azalma, katkılama nedeniyle dalgalanabilen ve bant aralığının değerini değiştirebilen simetri çizgileri boyunca elektron durumları ile ilgili olduğu söylenebilir. DOS grafiklerin ikinci sütununda gösterilir. Bu rakamlar bize BG'nin performansı artırıcı maddelere olan güvenini vurgular.



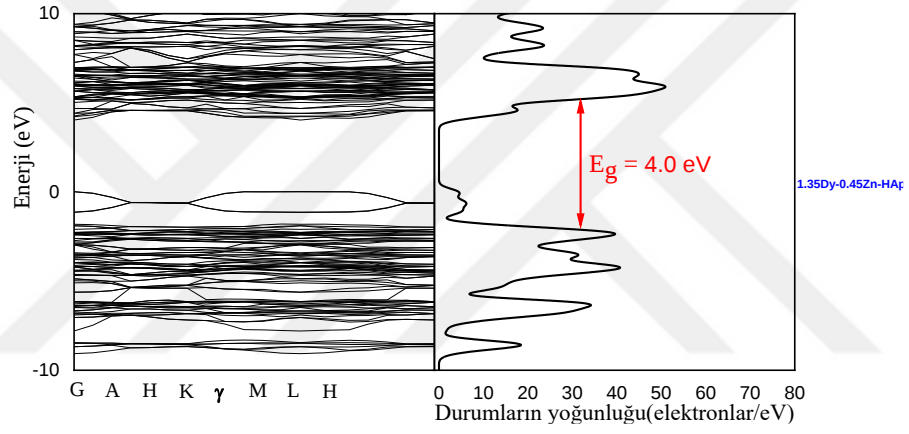
Şekil 5.9. 0, 45Zn-HAp numunesinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği



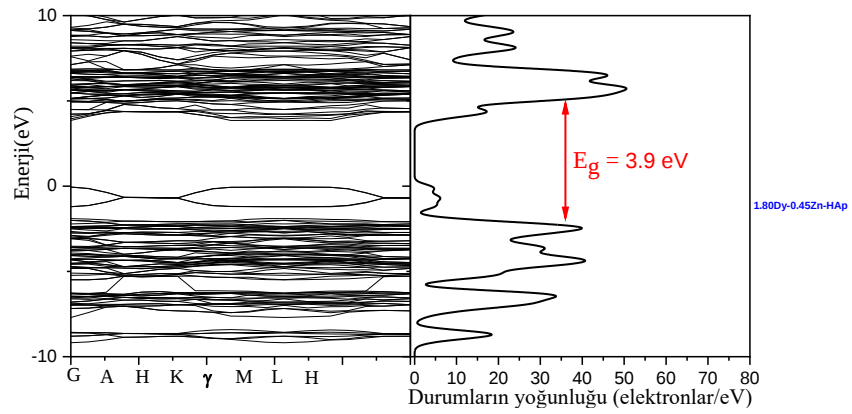
Şekil 5.10. 0, 45 Dy-0, 45 Zn-HAp numunesinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği



Şekil 5.11. 0, 90 Dy-0, 45Zn-HAp numunesinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği



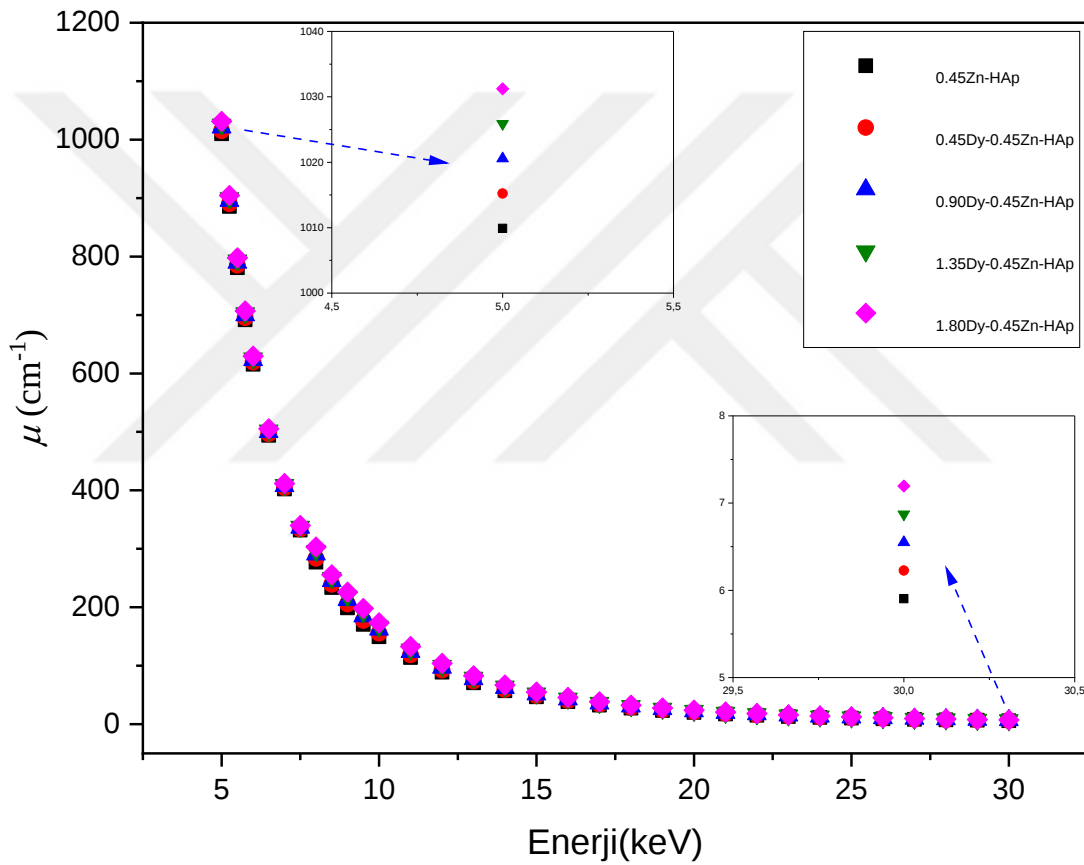
Şekil 5.12.1, 35Dy -0, 45 Zn-HAp numunesinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği



Şekil 5.13. 1, 80 Dy-0, 45 Zn-HAp numunelerinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği

5.6. Doğrusal Absorbsiyon Katsayısı (LAC) Hesaplamaları

$I=I_0 e^{-\mu x}$ doğrusal denklemi kullanılarak hesaplanabilir. I_0 orijinal olarak bulunan fotonların sayısı anlamına gelmektedir. x mesafesi boyunca aktarılan fotonların sayısını göstermektedir. Bir malzeme için LAC değeri, radyasyon korumasını gerektiren uygulamalar için önemlidir. Bu uygulamalarda daha fazla radyasyon koruması sağladığı için yüksek LAC malzemelerin tercih edildiği görülmektedir [78, 79]. Her bir yapı için foton enerjisine karşılık LAC grafikleri Şekil 5.14’de gösterilmektedir. Dy katkısı HAp yapısında radyasyon koruma etkinliğini arttırdığını söyleyebiliriz. Dy miktarı arttıkça HAp’ın yoğunluğu artar.

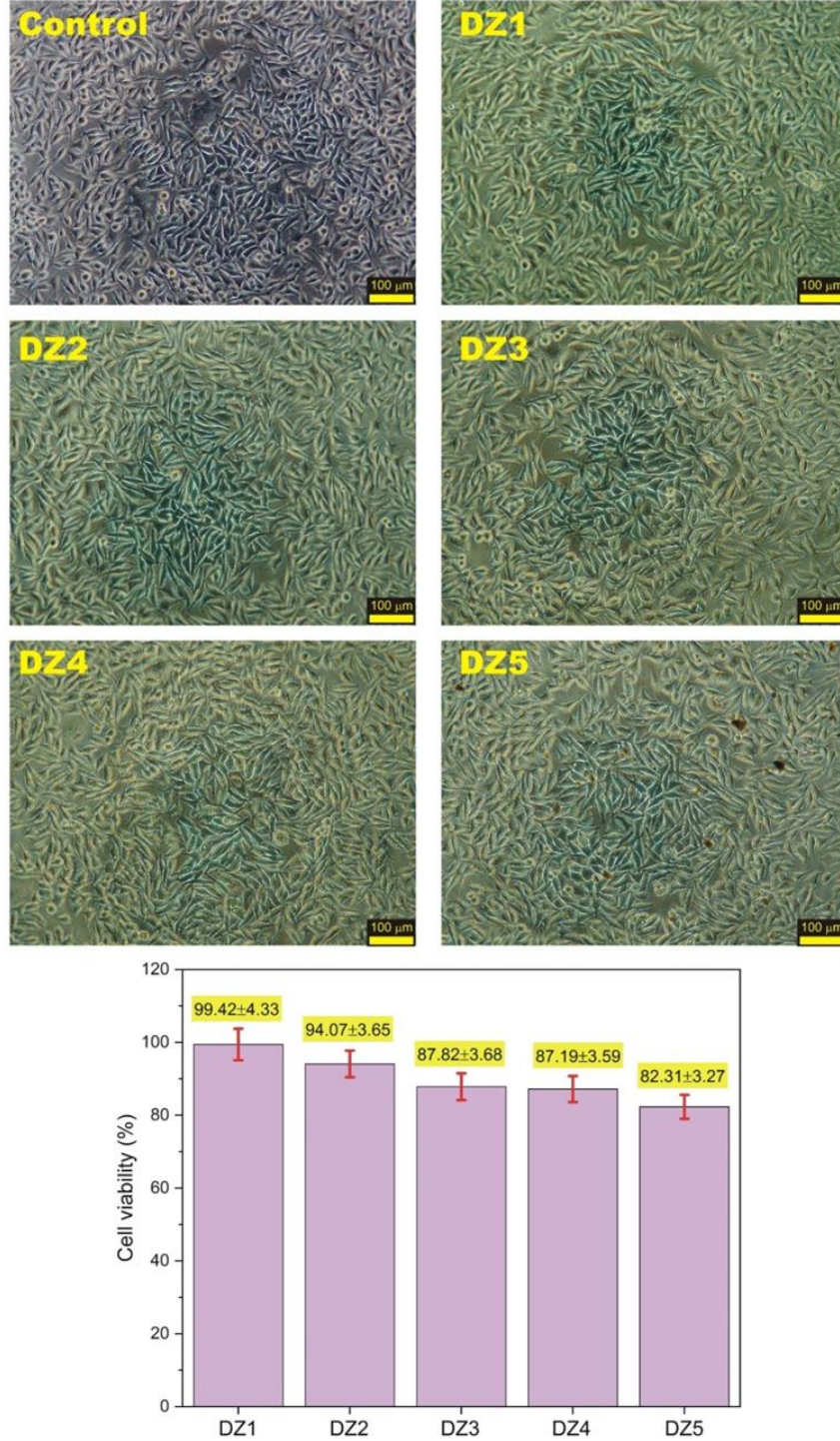


Şekil 5.14. Katkısız ve Dy katkılı Zn esaslı HAp numunelerinin LAC - foton enerji grafiği

5.7. Biyoyumluluk Sonuçları

Şekil.5.15’de verilen hücre canlılığı sonuçlarına göre malzemelerin biyoyumluluğunun %80 ‘in üzerinde olduğu görülmektedir. ISO-10993-5 standardına göre, hücrenin canlılığında %30’dan fazla azalma olduğunda, bir biyomateryal için sitotoksik etki olarak değerlendirilmektedir. Bu sayede hazırlanan örneklerin biyoyumluluklarının kabul edilebilecek

bir aralıkta olduğunu söylemek mümkün olabilir. Hücre canlılığının sürekli olarak %99, 42'den %82, 31'e düşmesi, Dy miktarının aşırı olması sağlık için tehlike oluşturabileceği söylenebilir.



Şekil 5.15. Numunelerin her birinin hücre canlılığı test sonuçları. DZ1, DZ2, DZ3, DZ4, Z5 sırasıyla 0.45 Zn-HAp, 0.45 Dy-0.45 Zn-HAp, 0.90 Dy-0.45 Zn-HAp, 1.35 Dy-0.45 Zn-HAp, 1.80 Dy-0.5 Zn-HAp temsil etmektedir.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında yaş kimyasal yöntem kullanılarak hazırlanan Zn esaslı HAp numuneleri yapısal, spektroskopik ve in vitro hücre hayatta kalma yönleri üzerinde Dy katkısının etkisinin belirlenmesi için deneysel yöntemler kullanılmıştır. a , c ve V değişkenlerinde gerçek değişikliklerin kademeli olmadığı bulundu ayrıca a ve V değerleri için teorik olarak türetilen değerler sürekli azalma gösteren bir eğilim göstermektedir. Bant aralığı değerleri azaldıkça LAC'nin ise büyüdüğü bulundu. Dy katkısı olan numunelerin kristal yapısının çaplarının katkısız numunelerden daha da küçük olduğu bulundu. Stokiyometri ve termal kararlılığın neredeyse hiç değişme göstermediği söylenebilir ve her numune için biyouyumluluk belirlenebilir. Dy katkısının miktarı arttıkça hücre canlılığının azalma gösterdiği söylenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Kaygılı, O. (2011). *Sol Jel Metodu ile Üretilen Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramik Malzemelerin Mikroyapı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [2] İnce, T. (2018). *Nikel Katkısının Magnezyum Esaslı Hidroksiapatit Numunelerin Kristal Yapısı ve Isıl özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [3] <https://google-code-archive-downloads.storage.googleapis.com/v2/code.google.com/malzemebilimi/netarsiv/Malzeme%20Bilgisi%20malzemebilimi.net.pdf>, Erişim: 04-06-2020
- [4] Yelten, A., Yılmaz, S. (2016). Various Parameters Affecting the Synthesis of the Hydroxyapatite Powders by the Wet Chemical Precipitation Technique, *Materials Today: Proceedings*, 3, pp. 2869-2876
- [5] Korkusuz, P. ve Korkusuz, F. (2008). İskelet Doku Mühendisliği Yaklaşımı: Biyomalzemeler ve Kök Hücreler, *Sağlıkta Birikim* Cilt 1 Sayı 5
- [6] Özmen M. (2012). *Hidroksiapatit Zirkonya Kompozitlerinin Üretim ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [7] Pasinli A. (2004). *Hidroksiapatit Biyoseramiklerin Biyomedikal Uygulamaları*, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [8] Gümüşderelioğlu, M. (2002). *Biyomalzemeler*, Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara Kitapçığı, TÜBİTAK
- [9] Avcı, Ş. (2010). *Hidroksiapatitin Özelliklerine Sodyum Fosfat Esaslı İlavelerin Etkisi*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [10] Gayathri, B., Muthukumarasamy, N., Velauthapillai, D., Santhosh, S.B., Asokan, V. (2018). Magnesium incorporated hydroxyapatite nanoparticles: Preparation, characterization, antibacterial and larvicidal activity, *Arabian Journal of Chemistry*, 11, pp. 645-654
- [11] http://www.alumni.ca/~berndta/resources/bioceramics_intro.htm, Erişim: 05-07-2020
- [12] Ekinci, V. Ş. (2007). *Alümina Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [13] Bulut, B. (2014). *Ticari İnert Cam Katkılı Hidroksiapatit-alümina Ve Hidroksiapatit-zirkonya Kompozitlerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [14] Manicone, P.F., Iommetti, P.R., Raffaelli, L. (2007). An Overview of Zirconia Ceramics: Basic Properties and Clinical Applications. *Journal of Dentistry*, 35, pp. 819–826
- [15] <http://www.materials.unsw.edu.au/news/biomed-t.pdf>, Erişim: 15-07-2020
- [16] Rodrigez, G. P., vd. (2001). Measurement of Thermal Diffusivity of Bone, Hydroxyapatite and Metals for Biomedical Application, *Analytical Sciences*, 17, pp. 357-360
- [17] Boch, P., Niepce, J.C. (2007). *Ceramic materials: Processes, properties and applications*, ISTE Ltd., London
- [18] <http://www.totbid.org.tr/upload/files/Modul1-BiyomalzemeveBiyomekanikBiyolojikYanit.pdf>, Erişim: 05-06-2020

- [19] Farrokhi-Rad, M. (2018). Electrophoretic deposition of fiber hydroxyapatite/titania nanocomposite coatings, *Ceramics International*, 44, pp. 622-630
- [20] Kaur, G., Pickrell, G., Kimsawatde, G., Homa, D., Allbee, H.A., Sriranganathan, N. (2014). Synthesis, cytotoxicity, and hydroxyapatite formation in 27-Tris-SBF for sol-gel based CaO-P2O5-SiO2-B2O3-ZnO bioactive glasses, *Scientific Reports*, 4, 4392.
- [21] Thamaraiselvi, T.V., Rajeswari, S. (2004). Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 18, pp. 9-17
- [22] Bulut, M., Karakurt, L. (2011). Seramikler, *TOTBİD Dergisi*, 10, ss. 87-95
- [23] Cabal, B., Alou, L., Cafini, F., Couceiro, R., Sevillano, D., Esteban-Tejeda, L., Guitiá'n, F., Torrecillas, R., Moya, J.S. (2014). A New Biocompatible and Antibacterial Phosphate Free Glass-Ceramic for Medical Applications, *Scientific Reports*, 4, 5440
- [24] Dorozhkin, S.V. (2011). Calcium orthophosphates, *Biomatter*, 1, pp. 121-164
- [25] Metin, N. (2013). *Organik Hidroksiapatit Tozların Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [26] Fihri, A., Len, C., Varma, R.S., Solhy, A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 347, pp. 48-76
- [27] Robles-Águila, M.J., Reyes-Avendaño, J.A., Mendoza, M.E. (2017). Structural analysis of metal-doped (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) calcium hydroxyapatite synthesized by a sol-gel microwave assisted method, *Ceramics International*, 43, pp. 12705-12709
- [28] Laurencin, D., Almora-Barrios, N., de Leeuw, N.H., Gervais, C., Bonhomme, C., Mauri, F., Chrzanowski, W., Knowles, J.C., Newport, R.J., Wong, A., Gan, Z., Smith, M.E. (2011). Magnesium incorporation into hydroxyapatite, *Biomaterials*, 32, pp. 1826-1837
- [29] Kaygılı, O., Dorozhkin, S.V., Ates, T., Canan Gursoy, N., Keser, S., Yakuphanoglu, F., Selçuk, A.B. (2015). Structural and dielectric properties of yttrium-substituted hydroxyapatites, *Materials Science and Engineering: C*, 47, pp. 333-338
- [30] Kebiroglu, M.H., Orek, C., Bulut, N., Kaygılı, O., Keser, S., Ates, T. (2017). Temperature dependent structural and vibrational properties of hydroxyapatite: A theoretical and experimental study, *Ceramics International*, 43, 15899-15904
- [31] Ren, F., Leng, Y., Xin, R., Ge, X. (2010). Synthesis, characterization and ab initio simulation of magnesium-substituted hydroxyapatite, *Acta Biomaterialia*, 6, pp. 2787-2796
- [32] Koızhaıganova, M., Yaşı, İ., Gülümser, G. (2015). Assessment of The Antifungal Activity of Lining Leather Treated With Silver Doped Hydroxyapatite, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 25, 2015
- [33] Kaygılı, O., Dorozhkin, S.V., Keser, S. (2014). Synthesis and characterization of Ce-substituted hydroxyapatite by sol-gel method, *Materials Science and Engineering: C*, 42, pp. 78-82
- [34] Çalışkan, F., Tatlı, Z., Sonkaya, A. (2015). Fabrication of Bioactive High Porous Hydroxyapatite Ceramics, *APJES III-II*, pp. 8-13
- [35] Wang, P., Li, C., Gong, H., Jiang, X., Wang, H., Li, K.. (2010). Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process, *Powder Technology*, 203, pp. 315-321
- [36] Kaygılı, O., Keser, S., Ates, T., Tatar, C., Yakuphanoglu, F. (2015). Controlling of dielectric parameters of insulating hydroxyapatite by simulated body fluid, *Materials Science and Engineering: C*, 46, pp. 118-124

- [37] Haider, A., Haider, S., Han, S.S., Kang, I.K. (2017). Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review, *RCS Advances*, 7, pp. 7442-7458
- [38] Abidi, S.S.A., Murtaza, Q. (2014). Synthesis and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction, *Journal of Materials Science & Technology*, 30, pp. 307-310
- [39] Oktar, F.N. (2007). Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite, *Ceramics International*, 33, pp. 1309-1314
- [40] Khor, K.A., Cheang, P. (1997). Plasma sprayed hydroxyapatite (HA) coatings produced with flame spheroidised powders, *Journal of Materials Processing Technology*, 63, pp. 271-276
- [41] Kaygili, O., Keser, S., Bulut, N., Ates, T. (2018). Characterization of Mg-containing hydroxyapatites synthesized by combustion method, *Physica B: Condensed Matter*, 537, pp. 63-67
- [42] Kheradmandfard, M., Fathi, M.H., Ansari, F., Ahmadi, T. (2016). Effect of Mg content on the bioactivity and biocompatibility of Mg-substituted fluorapatite nanopowders fabricated via mechanical activation, *Materials Science and Engineering:C*, 68, pp. 136-142
- [43] Farzadi, A., Bakhshi, F., Solati-Hashjin, M., Asadi-Eydivand, M., Osman, N.A.A. (2014). Magnesium incorporated hydroxyapatite: Synthesis and structural properties characterization, *Ceramics International*, 40, pp. 6021-6029
- [44] Tomozawa, M., Hiromoto, S. (2011). Microstructure of hydroxyapatite- and octacalciumphosphate-coatings formed on magnesium by a hydrothermal treatment at various pH values, *Acta Materialia*, 59, pp. 355-363
- [45] Alshemary, A.Z., Akram, M., Goh, Y.-F., Tariq, U., Butt, F.K., Abdolahi, A., Hussain, R. (2015). Synthesis, characterization, in vitro bioactivity and antimicrobial activity of magnesium and nickel doped silicatehydroxyapatite, *Ceramics International*, 41, pp. 11886-11898
- [46] Baradaran, S., Moghaddam, E., Nasiri-Tabrizi, B., Basirun, W.J., Mehrali, M., Sookhakian, M., Hamdi, M., Alias, Y. (2015). Characterization of nickel-doped biphasic calciumphosphate/graphene nanoplatelet composites for biomedical application, *Materials Science and Engineering: C*, 49, pp. 656-668
- [47] Hayek, E., Newesly, H. (1963). Pentacalcium monohydroxyorthophosphate, *Inorganic Syntheses*, 7, pp. 63-65
- [48] Taş, A.C. (2000). Synthesis of Biomimetic Ca-Hydroxyapatite Powders at 37 C in Synthetic Body Fluids, *Biomaterials*, 21, pp. 1429-1438
- [49] Aydın, İbrahim: Pasınlı, Ahmet. Ti6Al4V Malzeme Yüzeyine Oluşturulan Hidroksiapatit Kaplamanın Yüzey Yürüzlüğünün İncelenmesi, *Mesleki Bilimler Dergisi (MBD)*, 1, 2, pp. 112-118
- [50] Liu, D.M., Troczynski, T. and Tseng, W.J. (2001). Water based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development, *Biomaterials*, 22, pp. 1721-1730
- [51] Jelínek, M., Kocourek, T., Jurek, K., Remsa, J., Mikšovský, J., Weiserová, M., Strnad, J., Luxbacher, T. (2010). Antibacterial properties of Ag-doped hydroxyapatite layers prepared by PLD method, *Applied Physics A*, 101, pp. 615-620
- [52] Wise, D. L. (2000). *Biomaterials and Bioengineering Handbook*, Cambridge Scientific, inc. Belmont, Massachusetts

- [53] İnce, T., Kaygili, O., Tatar, C., Koytepe, S., Bulut, N., Ates, T. (2018). The effects of Ni-addition on the crystal structure, thermal properties and morphology of Mg-based hydroxyapatites synthesized by a wet chemical method, *Ceramics International*, 44, pp. 14036-14043
- [54] Albulyum, O., Kaygili, O., Hussein, M.S.A., Zahran, H.Y., Kilany, M., Yahia, I.S., Bulut, N., Darwish, R., El- Kott, A.F. (2019). Antimicrobial Activity of Ga-Doped Hydroxyapatite Nanostructures: Synthesis, Morphological, Spectroscopic, and Dielectric Properties, *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 9, 7, pp. 881-889
- [55] Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, S. (2000). Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp. 2377–2387
- [56] Cawthray, J.F., Creagh, A.L., Haynes, C.A., Orvig, C. (2015). Ion exchange in hydroxyapatite with lanthanides, *Inorganic Chemistry*, 54, pp. 1440-1445.
- [57] Mahmood, B.K., Kaygili, O., Bulut, N., Dorozhkin, S.V., Ates, T., Koytepe, S., Gürses, C., Ercan, F., Kebiroglu, M.H., Agid, R.S., İnce, T. (2020). Effects of strontium - erbium co-doping on the structural properties of hydroxyapatite: An Experimental and theoretical study, *Ceramics International*, 46, pp. 16354-16363
- [58] Venkateswarlu, K., Chandra Bose, A., Rameshbabu, N. (2010). X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis, *Physica B: Condensed Matter*, 405, pp. 4256–4261
- [59] Avakyan, L.A., Paramonova, E.V., Coutinho, J., Öberg, S., Bystrov, V.S., Bugaev, L.A. (2018). Optoelectronics and defect levels in hydroxyapatite by first-principles, *The Journal of Chemical Physics*, 148, 154706
- [60] Slepko, A., Demkov, A.A. (2011). First-principles study of the biomineral hydroxyapatite, *Physical Review B*, 84, 134108
- [61] Mobarak, M. B., Hossain, M. S., Yeasmin, Z., Mahmud, M., Rahman, M. M., Sultana, S., Masum, S. M., Ahmed, S. (2022). Probing the photocatalytic competency of hydroxyapatite synthesized by solid state and wet chemical precipitation method. *Journal of Molecular Structure*, 1252, 132142.
- [62] Uematsu, M., Ishii, K., Sameshima, H., Ito, M., Nguyen, T. K. N., Ishigaki, T., & Uchikoshi, T. (2022). Fabrication of hydroxyapatite porous body with connective pores using the self-networking property of rice starch powder by heat treatment. *Materials Letters*, 326, 132939.
- [63] Rout, A., & Agrawal, S. (2022). Structural, electronic, and optical properties of $\text{Ca}_{6-x}\text{Na}_2\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x\text{Dy}^{3+}$ hydroxyapatite compound. *Optik*, 249, 168217.
- [64] Astala, R., & Stott, M. J. (2005). First principles investigation of mineral component of bone: CO_3 substitutions in hydroxyapatite. *Chemistry of Materials*, 17(16), 4125-4133.
- [65] Wang, X., & Han, Y. (2023). Dependence of predicted bulk properties of hexagonal hydroxyapatite on exchange–correlation functional. *Computational Materials Science*, 224, 112153.
- [66] Cawthray, J.F., Creagh, A.L., Haynes, C.A., Orvig, C.: (2015). Ion Exchange in Hydroxyapatite with Lanthanides. *Inorg. Chem.* 54(4), 1440–1445
- [67] Yu, J., Wang, Y., Dai, Z., Yang, F., Fallahpour, A., Nasiri-Tabrizi, B.: (2021). Structural features modeling of substituted hydroxyapatite nanopowders as bone fillers via machine learning. *Ceram. Int.* 47(7), 9034–9047
- [68] El-Naggar, M.E., Abu Ali, O.A., Saleh, D.I., Abu-Saied, M.A., Ahmed, M.K., Abdel-Fattah, E., Mansour, S.F.: (2022). Microstructure, morphology and physicochemical properties of

- nanocomposites containing hydroxyapatite/vivianite/graphene oxide for biomedical applications. *Luminescence*. 37(2), 290–301
- [69] Huang, S., Chen, C., Zhao, Z., Jia, L., Zhang, Y.: (2023). In situ synthesis of magnesium-doped hydroxyapatite aerogel for highly efficient U(VI) separation with ultra high adsorption capacity and excellent recyclability. *Chemosphere*. 312(1), 137226
- [70] Kaygili, O.: (2019). Synthesis and characterization of Fe-containing biphasic calcium phosphate ceramics. *J. Aust. Ceram. Soc.* 55, 381–385
- [71] Jiang, X., Liu, X., Cai, J., Wei, S., Wang, Y., Duan, Z., Zhou, Z., Sun, R., Qu, X., Tang, Y.: (2023). Fabrication and properties of multi-functional polydopamine coated Cu/F-codoped hydroxyapatite hollow microspheres as drug carriers. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 222, 113097
- [72] Erdem, U., Dogan, D., Bozer, B.M., Turkoz, M.B., Yıldırım, G., Metin, A.U.: (2022). Fabrication of mechanically advanced polydopamine decorated hydroxyapatite/polyvinyl alcohol bio-composite for biomedical applications: In-vitro physicochemical and biological evaluation. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 136, 105517
- [73] Pecheva, E.V., Pramatarova, L.D., Maitz, M.F., Pham, M.T., Kondyuirin, A.V.: (2004). Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions. *Appl. Surf. Sci.* 235(1-2), 176–181
- [74] Ciobanu, C.S., Predoi, D., Chapon, P., Predoi, M.V., Iconaru, S.L.: (2021). Fabrication and Physico-Chemical Properties of Antifungal Samarium Doped Hydroxyapatite Thin Films. *Coatings*. 11(12), 1466
- [75] Kareem, R.O., Kaygili, O., Ates, T., Bulut, N., Koytepe, S., Kuruçay, A., Ercan, F., Ercan, I.: (2022). Experimental and theoretical characterization of Bi-based hydroxyapatites doped with Ce. *Ceram. Int.* 48(22), 33440–33454
- [76] Hssain, A.H., Bulut, N., Ates, T., Koytepe, S., Kuruçay, A., Kebiroglu, H., Kaygili, O.: (2022). Sr/Sm co-doped hydroxyapatites: experimental characterization and theoretical research. *J Aust Ceram Soc* 58, 1491–1507
- [77] Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.I.J., Refson, K., Payne, M.C.: (2005). First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 220, 567-570
- [78] Mohd. Shkir, AlFaify, S., Yahia, I.S., Ganesh, V., Shoukry, H.: (2017). Microwave-assisted synthesis of Gd³⁺ doped PbI₂ hierarchical nanostructures for optoelectronic and radiation detection applications. *Physica B Condens. Matter*. 508, 41–46
- [79] Alsmadi, Z.Y., Bourham, M.: (2020). Shielding Properties of Alloy 709 Advanced Austenitic Stainless Steel as Candidate Canister Material in Spent Fuel Dry Casks. *Int. J. Phys. Res.* 10(2), 11–26

ÖZGEÇMİŞ

Öznur BÜYÜK

AKADEMİK FAALİYETLER

Makaleler:

1. **Büyük, Ö.**, Kebiroglu, H., Bulut, N. "Investigation of Propyphenazone Molecule by Quantum Chemical Methods". Journal of Physical Chemistry and Functional Materials 5 (2022): 40-48 <https://doi.org/10.54565/jphcfum.1184174>

Bildiriler:

1. Keser S, Kebiroglu H, **Büyük Ö**, Acar S, İbrahimzade L, Obaid Kareem R, Ates T, Kareem Mahmood B, İnce T, Kaygili O, An X-Ray Diffraction Study on Y-Doped Gd₂ O₃ Samples, 13th Chemical Physics Congress 7-8 October 2022 Firat University, Elazığ, Turkey
2. Acar S, Kareem Mahmood B, **Büyük Ö**, Obaid Kareem R, İbrahimzade L, Kebiroglu H, Ates T, Keser S, İnce T, Temüz M, Kaygili O, Modeling of Zn/Fe Co-Doped Calcium Pyrophosphate Structures by Using Density Functional Theory, 13th Chemical Physics Congress 7-8 October 2022 Firat University, Elazığ, Turkey
3. **Büyük Ö**, M. Temüz M, Bulut N, Obaid Kareem R, Kebiroglu H, İbrahimzade L, Keser S, Kareem Mahmood B, Acar S, Ates T, İnce T, Kaygili O, An X-Ray Diffraction Analysis of Sn/Bi Co-Doped Hydroxyapatites, 13th Chemical Physics Congress 7-8 October 2022 Firat University, Elazığ, Turkey
4. Obaid Kareem R, İnce T, Kaygili O, Ates T, Keser S, Kebiroglu H, İbrahimzade L, Kareem Mahmood B, **Büyük Ö**, Acar S, A Theoretical Investigation on The Bandgap of Bi/Ce Co Doped Hydroxyapatites, 13th Chemical Physics Congress 7-8 October 2022 Firat University, Elazığ, Turkey

Projeler:

1. Zn esaslı Dy Katkılı Hidroksiapatitlerin Bant Yapısı ve Durum Yoğunluklarının Belirlenmesi (FF.21.33) (Araştırmacı) Bu proje kapsamında tez çalışmamdaki tüm verilerin XRD, FTIR, DTA gibi analiz sonuçları proje kapsamında alınmıştır.

