



Bor Zengini Amorf Malzemeler

Program Kodu: 1001

Proje No: 117M372

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Murat DURANDURDU

Bursiyer(ler):

Ayşegül Özlem KARACAOĞLAN

Tevhide Ayca YILDIZ

Önsöz

Bu raporda TÜBİTAK tarafından desteklenen 117M372 numaralı araştırma projesinden elde edilen sonuçlar özetlenmektedir. Proje kapsamında bor zengini farklı amorf malzemeler [$B_{1-x}Si_x$, $B_{1-x}C_x$, $B_{1-x}O_x$, ve $B_{1-x}Li_x$ ($0,5 \geq x \geq 0,05$)] ab initio moleküler dinamik tekniği kullanılarak sıvı hallerin hızlıca soğutulması sonucu modellenmiş ve bu malzemelerin atomik yapıları, elektronik yapıları ve mekanik özellikleri ayrıntı olarak araştırılmıştır.

İçindekiler	
Önsöz.....	I
Özet.....	VII
Abstract.....	VIII
1. Giriş.....	1
2. Yöntem.....	1
3. Bulgular.....	4
3.1 Bor zengini bor silisid amorf malzemeler.....	4
3.1.1 Amorf SiB ₆ ve yüksek basınçtaki davranışı.....	4
3.1.2 Amorf SiB ₃ modeli.....	12
3.1.3 Amorf SiB ₄ modeli.....	19
3.1.4 Amorf B _x Si _{1-x} (0.50 ≤ x ≤ 0.95) malzemeler.....	25
3.1.5 Amorf SiB modellerinin yüksek basınçtaki davranışı.....	30
3.2 Amorf Bor Oksit.....	33
3.2.1 Amorf B ₆ O modeli ve yüksek basınçtaki faz geçişi.....	33
3.2.2 Farklı oranlarda amorf bor oksit malzemeler.....	43
3.2.3 Amorf BO modellerinin yüksek basınçtaki davranışı.....	48
3.3. Bor karbür amorf malzemeler.....	52
3.3.1 Amorf B ₄ C.....	52
3.3.2 Amorf BC.....	61
3.3.3 Farklı oranlarda amorf bor karbür malzemeler.....	69
3.3.4 Amorf bor karbür malzemelerin yüksek basınçtaki davranışları.....	76
3.4. Bor Zengini Amorf Bor Lityum Malzemeler.....	80
3.4.1 Bor Zengini Amorf Bor Lityum Malzemelerin yüksek basınçtaki davranışları.....	85
4. Sonuç.....	89
5. Çıktılar.....	89
5.1 Yayınlar.....	89
5.2 Bildiriler.....	90
Kaynaklar.....	92

Şekiller

Şekil 1. (a)Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu. (b) B ve Si atomlarının koordinasyon dağılımı.....	5
Şekil 2. (a) B atomları için en baskın Voronoi kümeleri. (b) Sıvı ve amorf SiB ₆	7
Şekil 3. (a) Atomik bağ açısı dağılım analizi. (b) Elektron durum yoğunluğu (EDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS).....	8
Şekil 4. Hesaplanan IPR.....	8
Şekil 5. (a) Basınç-hacim grafiği. (b) Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu.....	10
Şekil.6 (a) Farklı basınç değerinde B ve Si atomlarının koordinasyon dağılımı. (b) Basıncın fonksiyonu olarak B ve Si atomlarının ortalama koordinasyon sayıları.....	11
Şekil 7. Basıncın fonksiyonu olarak yasak band aralığındaki değişim.....	11
Şekil 8. Amorf ve kristal SiB ₃ yapıları.....	14
Şekil 9. (a) a-SiB ₃ ve c-SiB ₃ 'e ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF). (b) a-SiB ₃ 'ün ortalama koordinasyon dağılımları.....	14
Şekil 10. a-SiB ₃ 'de oluşan B ₁₂ , B ₁₁ Si ve B ₁₀ molekülleri.....	16
Şekil 11. a-SiB ₃ ve c-SiB ₃ 'e ait bağ açısı dağılım grafikleri. Toplam ve kısmi elektron durum yoğunlukları.....	17
Şekil 12. Hacmin bir fonksiyonu olarak enerji değişimleri.....	18
Şekil 13. Amorf ve kristal SiB ₄ yapıları.....	20
Şekil 14. a-SiB ₄ ve c-SiB ₄ 'e ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF). a-SiB ₄ 'ün ortalama koordinasyon dağılımları.....	20
Şekil 15. a-SiB ₄ 'te oluşan B ₁₂ , B ₁₁ Si ve tamamlanmamış beşgen piramit-benzeri yapı.....	22
Şekil 16. a-SiB ₄ ve c-SiB ₄ 'e ait bağ açısı dağılım grafikleri. Toplam ve kısmi elektron durum yoğunlukları.....	23
Şekil 17. Hacmin bir fonksiyonu olarak enerji değişimleri.....	24
Şekil 18. (a) Bazı B konsantrasyonlarına ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. (b) B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B-B, Si-Si ve B-Si uzunlukları.....	26
Şekil 19. (a)B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve Si atomlarına ait ortalama koordinasyon sayıları. (b) B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve Si atomlarına ait yüzde koordinasyon dağılımları.....	27
Şekil 20. (a) Bağ açısı dağılım fonksiyonları (b) Kusurlu <2,3,0,0> İdeal<2,2,2,0> ve ile <4,0,0,0> polihedronlarının bor oranıyla değişimi.....	28
Şekil 21. Bor yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak band aralık enerjisine ait değişim grafiği.....	29
Şekil 22. B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Bulk modülü (K), Young modülüne (E) Poisson oranı (ν), kayma modülüne (μ) ve Vickers sertliğine (H) ait değişim grafikleri.....	30

Şekil 23. $B_{50}Si_{50}$ ve $B_{95}Si_5$ için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.....	31
Şekil 24. Belirtilen basınçlardaki $B_{50}Si_{50}$ ve $B_{95}Si_5$ yapıları.....	31
Şekil 25. $B_{50}Si_{50}$ ve $B_{95}Si_5$ 'in artan ve azalan basınca bağlı olarak koordinasyon sayısı değişimi.....	32
Şekil 26. Basıncın bir fonksiyonu olarak amorf modellerde meydana gelen hacim değişimi.....	32
Şekil 27. (a)Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu. (b)B ve O atomlarının koordinasyon dağılımını....	34
Şekil 28. (a) Beşgen bipiramidal tipteki motif (B_7), sıvı (2500 K) ve amorf B_6O modeller. (b) Atomik bağ açısı dağılım analizi.....	36
Şekil 29. (a) Total elektron durum yoğunluğu (TDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluklu (PDOS). (b)Hesaplanan IPR.....	37
Şekil 30. (a)Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu. (b) Farklı basınçtaki amorf modeller.....	40
Şekil 31. Basıncın bir fonksiyonu olarak (a) bağ uzunluklarında (b) koordinasyon sayılarındaki değişim.....	41
Şekil 32. Basıncın bir fonksiyonu olarak (a) hacim (b) Yasak band aralığındaki değişim	42
Şekil 33. (a) Bazı B konsantrasyonlarına ait çiftler dağılım fonksiyonları. (b) B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B-B, B-O ve O-O için varyasyonlar.....	44
Şekil 34. (a) B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve O atomlarına ait ortalama koordinasyon sayıları. (b) Bağ açısı dağılım fonksiyonları.....	45
Şekil 35. Bor konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak band aralık enerjisine ait değişim grafiği.....	47
Şekil 36. B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Bulk modülü (K), Poisson oranına (ν) Young modülü (E), Kayma modülüne (μ) ve Vickers sertliklerine (H) ait değişim grafikleri.....	47
Şekil 37. $B_{50}O_{50}$ ve $B_{90}O_{10}$ için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.....	49
Şekil 38. Belirtilen basınçlardaki $B_{50}O_{50}$ ve $B_{90}O_{10}$ yapıları.....	49
Şekil 39. $B_{50}O_{50}$ ve $B_{90}O_{10}$ 'nun artan ve azalan basınca bağlı olarak koordinasyon sayısı değişimi.....	50
Şekil 40. Basıncın bir fonksiyonu olarak amorf modellerdeki hacim değişimi.....	50
Şekil 41. (a) $a-B_4C$ ve kristal B_4C 'nin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. (b) Amorf modelin koordinasyon dağılımları.....	53
Şekil 42. (a) $a-B_4C$ ve B_4C kristali için bağ açısı dağılım fonksiyonları. (b) Toplam elektron durum yoğunluğu (TDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS).....	57
Şekil 43. $a-B_4C$ 'nin top-çubuk modeli gösterimi.....	58
Şekil 44. $a-B_4C$ ve kristal B_4C 'nin enerji hacim ilişkisi.....	59
Şekil 45. $a-BC$ 'nin top-çubuk modeli gösterimi.....	62

Şekil 46. (a)a-BC'nin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. (b) Cutoff değerlerinin bir fonksiyonu olarak ortalama koordinasyon sayıları.....	63
Şekil 47. (a)Amorf modelin koordinasyon dağılımı. (b)a-BC için bağ açısı dağılım fonksiyonları...	64
Şekil 48. (a)Bor karbürün amorf formu için ring (halka) dağılımı. (b)a-BC için toplam elektron durum yoğunluğu (EDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS).....	66
Şekil 49. a-BC'nin toplam enerji-hacim ilişkisi.....	67
Şekil 50. (a)Belirli B oranlarda kısmi çift dağılım fonksiyonları (PPDFs). (b)B miktarının fonksiyonu olarak B-B, B-C ve C-C atomları arasındaki değişim.....	70
Şekil 51. (a) B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kısmi koordinat sayılarının değişimi. (b)B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve C atomlarının koordinat dağılımları.....	71
Şekil 52. (a) Atomik bağ açısı dağılım fonksiyonları. (b) İdeal <2,2,2,0>, kusurlu <2,3,0,0> ve <4,0,0,0> pentagonal piramitlerin fraksiyonları.....	73
Şekil 53. B yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yasak band enerjisinin değişimi.....	74
Şekil 54. B oranının bir fonksiyonu olarak (a) bulk modülü (K), Poisson oranı (ν), (b) Young (Elastisite) Modülü (E), Kayma modülü (μ) ve (c) Vickers sertliklerine (H) değişimi.....	75
Şekil 55. %50 ve %95 B konsantrasyonlarına sahip amorf bor karbür malzemelerin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.....	77
Şekil 56. Farklı B konsantrasyonlarına sahip amorf bor karbür malzemelerinin basınç hacim ilişkisi.....	78
Şekil 57. %50 ve %95 B konsantrasyonlarına sahip amorf bor karbür malzemelerin basınç koordinasyon ilişkisi.....	78
Şekil 58. (a)Bazı B konsantrasyonlarına ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. (b)B konsantrasyonunun fonksiyonu olarak B-B, B-Li, Li-Li atomlarının birinci maksimum pik değerleri.....	80
Şekil 59. (a)B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve Li atomlarına ait ortalama koordinasyon sayılarının değişimi. (b)Atomik bağ açısı dağılım fonksiyonları.....	82
Şekil 60. Bor konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak band aralığı enerjisinin değişimi.....	83
Şekil 61. B miktarının bir fonksiyonu olarak (a) bulk modülü (K), Poisson oranına (ν) ait değişim (b) Young (Elastisite) Modülü (E), Kayma Modülü (μ) ve (c) Vickers sertliğine (H) ait değişim grafikleri.....	84
Şekil 62. %50 ve %95 B konsantrasyonlarına sahip amorf bor lityum malzemelerinin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.....	86
Şekil 63. Farklı B konsantrasyonlarına sahip amorf bor lityum malzemelerinin basınç hacim ilişkisi.....	86

Şekil 64. %50 ve %95 B konsantrasyonlarına sahip amorf bor lityum malzemelerin basınç koordinasyon ilişkisi.....87

Tablolar

Tablo 1. B ve Si atomlarının kimyasal çevresel dağılımını.....	6
Tablo 2. a-SiB ₃ 'ün kimyasal çevre dağılımı. C.N. koordinasyon sayısını ifade etmektedir.....	15
Tablo 3. a-SiB ₄ 'ün kimyasal çevre dağılımı.....	21
Tablo 4. a-SiB ₄ ve c-SiB ₄ için hesaplanan bulk modülü (K; GPa), young modülü (E; GPa), Poisson oranı (ν), kayma modülü (μ ; GPa), Pugh oranı (n) ve Vickers sertliği (H;GPa) değerleri.....	24
Tablo 5. Kristal ve amorf yapının bulk modülü (K), Young modülü (E), kayma modülü (μ), sertlik (H) ve Poisson oranı (ν).....	43
Tablo 6. a-B ₄ C'de B ve C atomlarının koordinasyon dağılımları.....	54
Tablo 7. B ve C atomlarının kimyasal çevresel dağılımları.....	55
Tablo 8. Kristal ve amorf yapının bulk modülü (K), Young modülü (E), kayma modülü (μ), sertlik (H) ve Poisson oranı (ν). Referans 19, 28, 40 ve 41 deneysel verilerdir.....	60
Tablo 9. a-BC için B ve C atomları etrafında kimyasal çevre dağılımları.....	65
Tablo 10. Amorf yapıda BC, camsı karbon, h-BN, grafit ve a-BNC malzemelerinin bulk modülü (K), Young modülü (E), kayma modülü (μ), setlik ve Poisson oranı (ν).....	68

Özet

Bu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında, bor zengini farklı amorf malzemeler [$B_{1-x}Si_x$, $B_{1-x}C_x$, $B_{1-x}O_x$, ve $B_{1-x}Li_x$ ($0,5 \geq x \geq 0,05$)] ab initio moleküler dinamik tekniği kullanılarak sıvı hallerin hızlıca soğutulması sonucu modellenmiş ve bu malzemelerin atomik yapıları, elektronik yapıları ve mekanik özellikleri ayrıntı olarak araştırılmıştır. Bunlara ek olarak, bu malzemelerin bazı oranlarının yüksek basınçtaki davranışları incelenmiştir. Bazı malzemelerde, örneğin BC ve BO malzemelerinde, bor oranının artmasıyla iki boyutlu yapıdan üç boyutlu yapıya geçiş gözlemlenmiştir. Ayrıca yüksek bor oranlarında, B_{12} icosahedralların olduğu bulunmuştur. B_{12} molekülüne ek olarak nano boyutunda B_7 , B_{10} , B_{14} , B_{16} kafes moleküllerinin oluşumu bazı malzemelerde gözlemlenmiştir. Modellenen malzemelerin her birinin yarıiletken özelliği gösterdiği fakat yasak band aralığında bor oranına bağlı genel bir eğilim olmayıp dalgalanmaların olduğu bulunmuştur. B_{12} moleküllerinin oluşumunun malzemelerin mekanik özelliğini dikkate değer bir şekilde etkilediği ve bor oranı yüksek olan malzemelerin daha sert bir özellik gösterdiği bulunmuştur. Yüksek basınç uygulamasıyla, malzemelerin daha yoğun bir amorf yapıya faz geçişi yaptığı ve malzemeye bağlı olarak, faz geçişlerinin tersinir ya da tersinir olmayan faz geçişleri olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor, amorf, ab initio moleküler dinamik, basınç

Abstract

In this TÜBİTAK 1001 project, different boron-rich amorphous materials [B_{1-x}Si_x, B_{1-x}C_x, B_{1-x}O_x, and B_{1-x}Li_x (0.5 ≥ x ≥ 0.05)] were modeled from the rapid solidification of the melts using ab initio molecular dynamics technique and their atomic structures, electronic structures and mechanical properties were studied in details. In addition, the high-pressure behavior of some of these materials was probed. In some materials, for example in BC and BO, a transition from a two-dimensional structure to a three-dimensional structure was observed with increasing boron content. Furthermore, at high boron rates, the formation of B₁₂ icosahedrons was perceived in all materials. In addition to the B₁₂ molecules, the formation of cage-like nanosized B₇, B₁₀, B₁₄, B₁₆ molecules was observed in some materials. Each material modelled showed semiconductor properties but no trend was detected in the forbidden band gap energy with boron ratio. It was found that the formation of B₁₂ molecules significantly affects the mechanical properties of materials and that materials with high boron contents exhibit a high hardness. It was perceived that with the application of high pressure, all materials undergo a phase transition to a high-density amorphous state and depending on the materials, phase transitions were observed to be either reversible or irreversible phase transitions.

Keywords: Boron, amorphous, ab initio molecular dynamics, pressure

1.Giriş

Bor reaktif bir elementtir. Bor'un hemen hemen bütün elementlerle oluşan bileşikleri vardır. Bazı bor zengini bileşikler, yüksek sertlik, kimyasal direnç, süperiletkenlik, yüksek ergime sıcaklığı, nötron saçılımı, düşük yoğunluk ve termoelektrik gibi mükemmel fiziksel özellikleri olan teknolojik malzemelerdir. Bu fiziksel özelliklerinden dolayı, yüksek güç elektroniğinde, süperiletkenlerde, ısıya dayanıklılık gerektiren uygulamalarda, nükleer reaktör kaplamalarında, vücut zırhı yeleklerinde, çeşitli kesme ve aşındırma aletlerin yapımında ve yarıiletken teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1-9].

Bor zengini malzemeler genelde saf elementlerin yüksek sıcaklıklarda doğrudan katı hal tepkimesiyle veya metal eritme dönüşümüyle elde edilmektedir [10]. Yüksek sıcaklığa ek olarak bazen malzemenin stokiometrisini iyileştirmek ve kristal kalitesini artırmak için yüksek basınç uygulamasına ihtiyaç duyulmaktadır [11]. Örneğin B_6O malzemesi 1000-1800 °C sıcaklık aralığında ve 10 GPa kadar basınç uygulanarak sentezlenmiştir [11].

Oldukça karmaşık kristal yapıya sahip olan bu malzemelerin fiziksel özellikleriyle kristal yapıları arasındaki ilişki henüz tam olarak anlaşılammıştır. Gerçekte bazı bor zengini malzemelerin kristal yapısı hâlâ net olarak belirlenememiştir. Günümüzde yürütülen araştırmalar bu alaşımların fiziksel özelliklerini iyileştirmeye ve yeni bor zengini tek kristal malzemelerin sentezlenmesine odaklanmıştır.

Deneysel çalışmalar bazı bor zengini malzemelerin amorf formlarında da sentezlenebileceğini önermektedir. Bu amorf malzemelerde teknolojiye uygulama alanı bulunabilir. Fakat, amorf malzemeler üzerine yapılan sınırlı sayıda çalışmaları nedeniyle bu malzemelerin fiziksel özellikleri henüz net bir şekilde bilinmemektedir. Bu proje kapsamında daha önce literatürde yer almamış, farklı bor oranlarına sahip amorf malzemeler [$(B_{1-x}Si_x, B_{1-x}C_x, B_{1-x}O_x, \text{ ve } B_{1-x}Li_x, (0.5 \geq x \geq 0.05))$] ab initio moleküler dinamiği simülasyonları kullanılarak modellenmiş ve detaylı olarak analiz edilmiştir.

2.Yöntem

Hesaplamalar, günümüzde birçok bilim insanı tarafından yaygın olarak kullanılan SIESTA [12] ab-initio programı kullanılarak yapılmıştır. SIESTA yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak

pseduopotansiyel yöntemi kullanan ab-initio tabanlı bir programdır. Bu projede SIESTA programında bulunan birkaç yöntemden birisi olan genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır [13-15]. Pseudopotansiyeller Troullier-Martins norm-koruyucu metoduyla [16] oluşturulmuş ve valans elektronları ise elektronik dalga fonksiyonları için double-zeta (DZ) nümerik seti olarak belirlenmiştir. Brillouin bölgesi örneklenmesi için bir (gamma) dalga vektörü kullanılmıştır. Moleküler dinamik simülasyonları NPT (sabit atom, basınç ve sıcaklık) yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır. Basınç Parrinello-Rahman [17] tekniği, sıcaklık ise hız skalası (velocity scaling) tekniği kullanılarak kontrol edilmiştir.

Her bir malzeme için, yaklaşık 200 atoma sahip bor nitürü sıvı fazı başlangıç yapı olarak kullanılmıştır. İlk olarak, nitrojen atomları Si, O, C ve Li atomlarıyla değiştirilip BSi, BO, BC ve BLi yapıları elde edilmiştir. Daha sonraki aşamada, Si, O, C ve Li atomları B atomlarıyla değiştirilerek belli oranda bor zengini sistemler oluşturulmuştur. Malzeme ve B oranına bağlı olarak ve bu bileşiklerin faz diyagramları yardımıyla, ilk yapılar 2200-3500 K sıcaklık aralığında yaklaşık 35-40 ps (35000-40000 moleküler dinamik adımı) dengelenmiştir. Elde edilen sıvı fazlar (burada bazı sıvı haller hipotetik olabilir örneğin B₆O malzemesinde olduğu gibi) yaklaşık 0,02K/fs (fs: femtosaniye) soğutma oranı kullanılarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulan malzemeler NPH (sabit atom, sabit basınç ve sabit entalpi) yaklaşımı kullanılarak optimize edilmiştir.

Elde edilen modeller, kısmi çiftler dağılım fonksiyonu,

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{N}{4\pi r^2 \rho N_{\alpha} N_{\beta}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \sum_{j=1}^{N_{\beta}} \delta(r - |\vec{r}_{ij}|) \quad (1)$$

(burada N, N_α ve N_β sırasıyla toplam, α ve β atomlarının sayısı ve ρ ise simülasyonu yapılmış sistemin yoğunluğudur) atomik bağ açığı dağılım metodu ve Voronoi poligonları analizi gibi farklı yöntemler kullanılarak analiz edilmiştir. Voronoi poligonları, merkezî atom ve bütün komşu atomları arasındaki dik açıortaylarını bağlayarak oluşturulur. Bir Voronoi poligonu <n₃,n₄,n₅...> indisleriyle temsil edilir. Burada n_i bir poligondaki i-kenar yüzleri sayısıdır ve ∑ n_i toplam koordinasyon sayısını verir. Örneğin, <4,0,0,0> voronoi indisi tetrahedral poligonunu temsil etmektedir ve koordinasyon sayısı dördür.

Band kenarlarındaki elektronlarının hareketliğini tahmin etmek için, öz değerlerin lokalizasyonunu inverse participation ratio

$$IPR(\psi_j) = N \sum_{i=1}^N a_i^{m4} / (\sum_{i=1}^N a_i^{m2})^2 \quad (2)$$

ile hesaplanmıştır. Burada $\psi_m = \sum_{i=1}^N a_i^m \phi_i$ m. öz fonksiyon ve N ise simüle edilen sistemdeki toplam atom sayısıdır.

Amorf modellerin ve kristal yapıların bulk modülünü (K) tahmin etmek için, sistemin toplam enerjisi hacimin fonksiyonu olarak hesaplanmış ve elde edilen enerji-hacim verileri üçüncü dereceden Birch-Murnaghan denklemine uyarlanmıştır

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0K}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 K' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3)$$

Denklemden E ve V sırasıyla enerji ve hacimdir, E_0 ve V_0 , sıfır basınç değerlerini temsil eder ve $K' = dK/dP$ 'dir (P basınç).

Malzemelere tek eksenli gerilmeler uygulanarak transfer yönleri boyunca değişimler incelenmiş ve Poisson oranları hesaplanmıştır. Tek eksenli bir sıkıştırma sonucunda malzemenin Poisson oranı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır

$$\nu_{ij} = - \frac{\Delta L_i / L_i}{\Delta L_j / L_j} \quad (4)$$

burada i ve j sırasıyla transfer ve uygulanan gerilme yönlerini temsil etmekte ve L'ler ise simüle edilen sistemin örgü parametreleridir. Her bir amorf malzeme için gerinimler üç ana eksen (x, y ve z) yapılmış ve toplam altı değer elde edilip bunların ortalaması alınmıştır.

Elastisite (Young) Modülü

$$E = 3K(1 - 2\nu) \quad (5)$$

denklemleri kullanılarak, veya gerilme-gerinim grafiği eğrisinden

$$E = \frac{\text{gerilme}(\text{yanal})}{\text{gerinim}(\text{exsenel})} \quad (6)$$

kolayca hesaplanabilmektedir. Elastisite (Young) modülü hem direk simülasyondan elde edilen verilerle hem Denk.5 kullanılarak hesaplanmış ve iki metodun yaklaşık değerler verdiği bulunmuştur.

Kayma (Shear) Modülü

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (7)$$

formülü kullanılarak elde edilmiştir.

Vickers sertliğini hesaplamak için (H) aşağıdaki 3 farklı denklem kullanılmıştır [18,20]:

$$H = 0.151\mu \quad (8)$$

$$H = 2\left(\frac{\mu}{n^2}\right)^{0.585} - 3 \text{ (GPa)} \quad (9)$$

$$H = 0.92 \left(\frac{1}{n}\right)^{1.137} (\mu)^{0.708} \text{ (GPa)} \quad (10)$$

Burada n Pugh oranıdır ve $n=K/\mu$. Denk. 8, 9 ve 10 sırasıyla Teter, Chen ve Tian denklemleri olarak bilinmektedir.

3.Bulgular

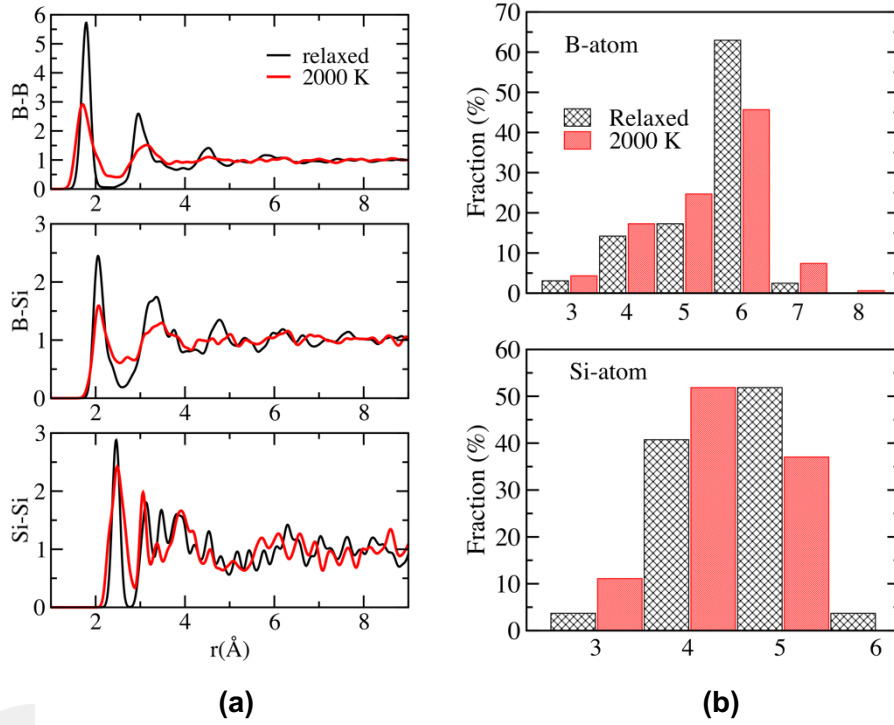
3.1Bor zengini bor silisid amorf malzemeler

3.1.1 Amorf SiB₆ve yüksek basınçtaki davranışı

SiB₆ kristali ilk olarak 1900 yılında sentezlenmiştir [21]. Fakat SiB₆'ın kristal yapısı hala net olarak bilinmemektedir. Amorf SiB₆'nın (a-SiB₆) varlığı Raman çalışmalarında rapor edilmiştir [22]. Ancak bu çalışmada a-SiB₆'ın atomik yapısı, elektronik yapısı ve mekanik özellikleri hakkında herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Bu projede modellenen a-SiB₆'nın atomik yapısı ilk olarak Şekil 1 (a) da verilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonları analizi ile belirlenmiştir. B-B korelasyonunun birinci, ikinci ve üçüncü tepe noktaları, sırasıyla 1,79 Å, 2,95 Å ve 4,52 Å konumlarında bulunmaktadır. Bu değerler amorf bor (a-B) için rapor edilen 1,78 Å, 3,02 Å ve 4,54 Å değerleriyle uyum içerisindedir [23]. Ayrıca tahmin edilen

ortalama B-B bağ uzunluğu (1,79 Å), SiB₆ kristalli için önerilen 1,77 Å değeriyle uyum içerisinde [24]. Si-B bağ mesafesi 2,05 Å, SiB₆ kristalli için rapor edilen 1,98-2,13 Å bağ uzunluğu ile ölçülmektedir [24]. Diğer taraftan, ortalama Si-Si bağ uzunluğunun 2,46 Å, SiB₆ kristalindeki 2,12-2,21 Å değerlerinden ve element Si kristalindeki 2,35 Å değerinden daha uzun olduğu bulunmuştur.



Şekil 1.(a)Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu.(b) B ve Si atomlarının koordinasyon dağılımını.

İkinci adımda, a-SiB₆ modelimizin kısmi koordinasyon sayıları, her bir atom türünün koordinasyon dağılımı ve her atomun kimyasal çevresel dağılımı belirlenmiştir. B ve Si atomlarının ortalama koordinasyon sayısı sırasıyla 5,47 ve 4,55 olarak tahmin edilmiştir. Şekil 1 (b)'de görüldüğü gibi, altı kat koordineli B atomları, yaklaşık %63'lük bir orana sahiptir. Dört kat ve beş kat koordineli atomların oranı, sırasıyla %14 ve %17'dir. Si atomları için en dominant kümeler dört kat (%41) ve beş kat (%52) koordineli motiflerdir. B ve Si atomlarının kimyasal çevresel dağılımı Tablo 1'de verilmiştir. B atomlarının etrafındaki en baskın kümeler, ideal beşgen piramit benzeri konfigürasyonlar olan B-B₆ ve B-B₅Si kümeleridir. Beş katlı koordineli B atomları genellikle tipik tamamlanmamış beşgen piramit benzeri motiflerden oluşmaktadır. Si atomlarının oluşturduğu atomik motifler, B atomlarından biraz daha komplike görünmektedir. Modelde Si-B₅, Si-B₄, Si-B₄Si

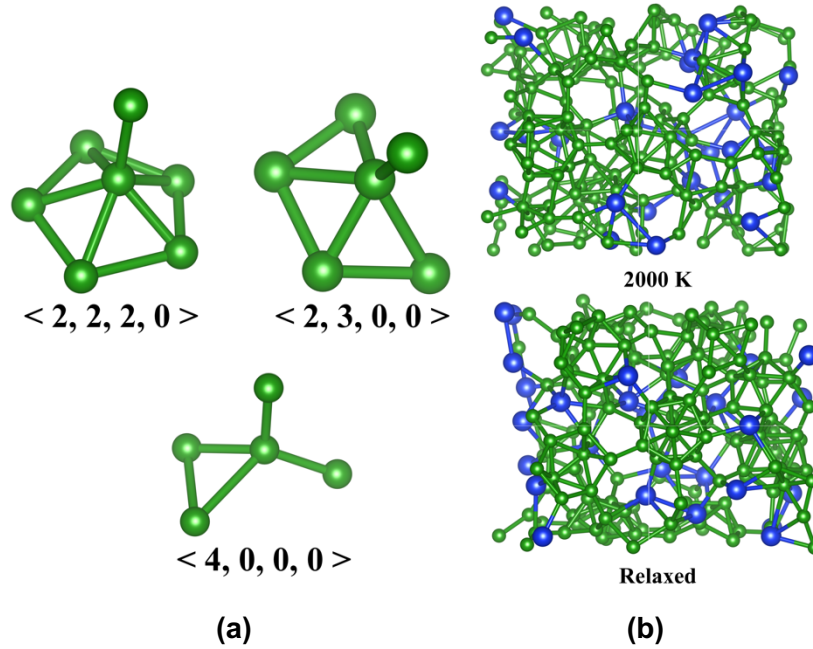
Tablo 1. B ve Si atomlarının kimyasal çevresel dağılımını

Relaxed				2000 K			
B		Si		B		Si	
B ₆	41.358%	B ₅	25.926%	B ₆	32.099%	B ₅	14.815%
B ₅ Si ₁	18.519%	B ₄	22.222%	B ₅ Si ₁	12.963%	B ₄	11.111%
B ₄ Si ₁	8.642%	B ₄ Si ₁	18.519%	B ₄ Si ₁	6.173%	B ₄ Si ₁	11.111%
B ₃ Si ₁	4.938%	B ₃ Si ₁	14.815%	B ₃ Si ₁	8.025%	B ₃ Si ₁	29.630%
B ₃ Si ₂	4.321%	B ₃ Si ₂	7.407%	B ₃ Si ₂	6.173%	B ₃ Si ₂	7.407%
B ₄	4.321%	B ₄ Si ₂	3.704%	B ₄	6.173%	B ₄ Si ₂	0.0%
B ₅	3.704%	B ₂ Si ₁	3.704%	B ₅	11.728%	B ₂ Si ₁	3.704%
B ₄ Si ₂	3.086%	B ₂ Si ₂	3.704%	B ₄ Si ₂	0.617%	B ₂ Si ₂	7.407%
B ₁ Si ₃	2.469%			B ₁ Si ₃	0.0%	B ₃	3.704%
B ₂ Si ₂	2.469%			B ₂ Si ₂	3.086%	B ₁ Si ₃	3.704%
B ₂ Si ₁	1.852%			B ₂ Si ₁	2.469%	B ₂ Si ₃	3.704%
B ₇	1.852%			B ₇	4.938%	B ₁ Si ₂	3.704%
B ₃	0.617%			B ₃	1.852%		
B ₂ Si ₃	0.617%			B ₂ Si ₃	0.617%		
B ₆ Si ₁	0.617%			B ₆ Si ₁	2.469%		
B ₁ Si ₂	0.617%			B ₁ Si ₂	0.0%		

ve Si-B₃Si olmak üzere dört farklı tipte atomik küme oluşmaktadır. Beş katlı koordineli motifler (Si-B₅ ve Si-B₄Si) de tamamlanmamış beşgen piramit benzeri kümelerdir.

Voronoi poligonları yaklaşımına göre, amorf modeldeki B atomları yedi farklı poligonlar oluşturmaktadır. Bunlardan en çok yaygın olan <2, 2, 2, 0> (%62), <2, 3, 0, 0> (%16) ve <4, 0, 0, 0> (%12) atomik kümeleridir. Si atomları için en dominant kümeler ise, <2, 3, 0, 0> (%48) ve <4, 0, 0, 0> (%40) atomik kümeleridir. Si atomları için <2, 2, 2> tipi kümeler ihmal edilecek kadar azdır. <2, 2, 2, 0> ve <2, 3, 0, 0> tipi poligonlar, Şekil 2'de gösterildiği gibi ideal ve tamamlanmamış beşgen piramitlerdir. <4, 0, 0, 0> tipi poligonlarda tamamlanmamış beşgen piramit olarak da düşünülebilir. İdeal ve tamamlanmamış beşgen piramitler, Şekil 2'de gösterildiği gibi, tamamlanmış B_{12-x} tipi molekülünün oluşumuna neden olmuştur. Beşgen piramitler ve B₁₂ moleküller bor ve bor zengini malzemelerin temel yapısıdır.

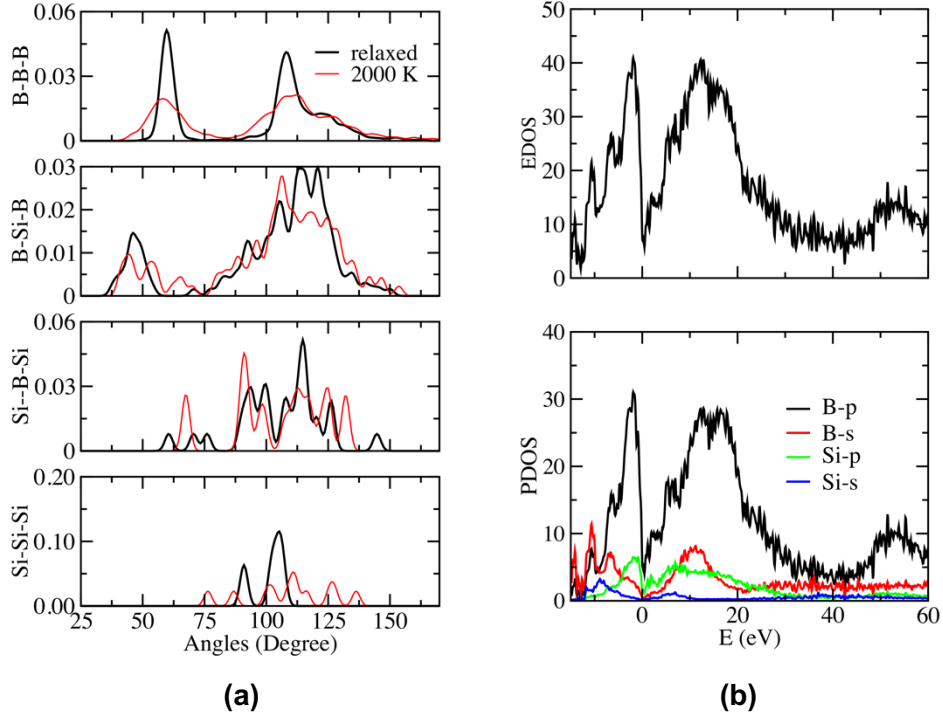
Şekil 3'de gösterilen atomik bağ açısı dağılım analizi, atomistik seviyede ayrıntılı bilgi verebilmektedir. B-B-B dağılımı yaklaşık 60 ° ve 108 ° açılarında iki tepe noktası oluşturmaktadır. Bu açılar, beşgen piramitlerin (kuasimoleküler B₁₂ icosahedron) intra-icosahedral bağlarından kaynaklanan 60 ° ve 108 ° açılarıyla karşılaştırılabilir. B-B-B açılı dağılım fonksiyonunun genel



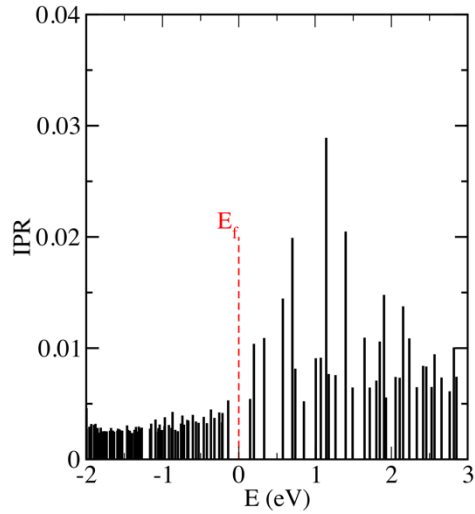
Şekil 2.(a) B atomları için en baskın Voronoi kümeleri. (b) Sıvı ve amorf SiB₆ modeller.

şekli, a-B ve sıvı B için rapor edilene oldukça benzemektedir. Si-Si-Si açıları 90 ° ve 105 ° 'de iki tepe noktasına sahiptir. B-Si-B (Si-B-Si) açıları 40 ° ile 150 ° arasında geniş bir dağılım göstermektedir. Bunun nedeni, farklı tipte Si kümelerinin (Si-B₅, Si-B₄, Si-B₄Si ve Si-B₃Si) açı dağılımına olan katkısındanadır.

a-SiB₆'nın elektronik özellikleri, elektron durum yoğunluğu (EDOS), kısmi durum yoğunluklu (PDOS) ve öz değerlerin lokalizasyonu incelenerek analiz edilmiştir. Şekil 6'da verilen EDOS küçük band aralığı nedeniyle semimetalik karakter göstermektedir. Tahmin edilen yasak band aralığı 0,3 eV'dür. DFT-GGA hesaplamasının kısıtlanması göz önüne alındığında bu değer deneysel değerlerden küçük olacağı bir gerçektir. Deneysel bir çalışmada, B zengini amorf Si-B sistemlerinin band yasak enerjisinin 0,5-1,0 eV aralığında olduğu ve B konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı vurgulanmıştır. Bu yüzden a-SiB₆ için tahmin edilen band yasak aralığının deneysel değerler ile karşılaştırıldığı zaman makul sınırlar içinde olduğunu söylenebilir. Şekil 6'da verilen PDOS'tan ek bilgi elde edile bilinmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, B-p elektronları hem valans hem de iletim bandları için en baskın olanlardır ve Si-elektronlarının EDOS'a katkısı çok küçüktür. Bu yapının stabilize edilmesi için Si atomlarından B atomlarına yük aktarımı olduğuna inanılmaktadır. Benzer bulgular B zengini Si-B kristallerinde de gözlenmiştir.



Şekil 3.(a) Atomik bağ açısı dağılım analizi. (b) Elektron durum yoğunluğu (EDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS).



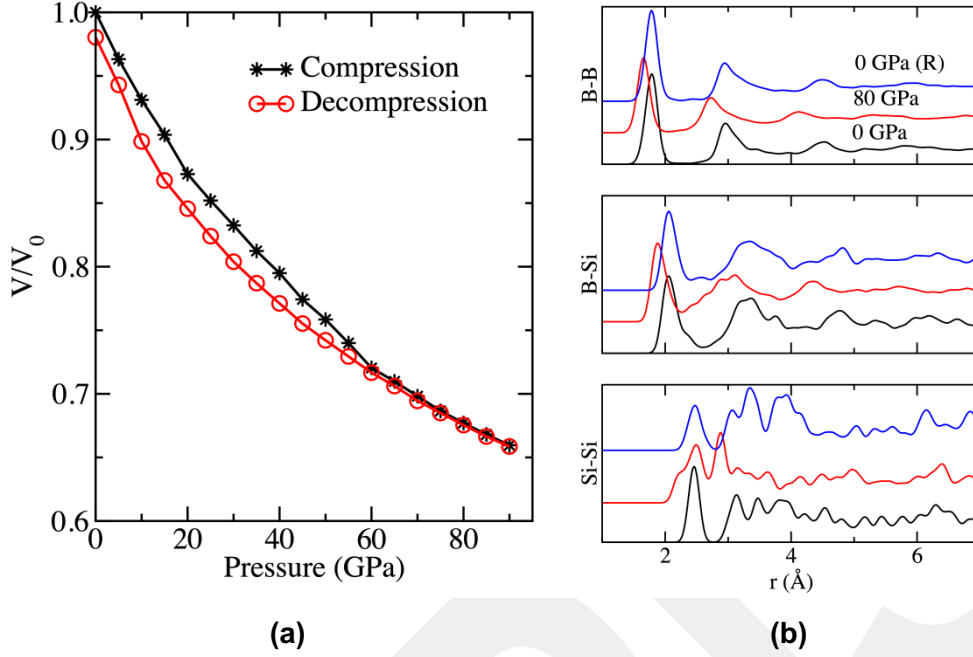
Şekil 4. Hesaplanan IPR

Hesaplanan IPR şekil 4'de verilmiştir. İletim band kenarı, yüksek IPR'leri nedeniyle lokalize olmuşken, valans band kenarı düşük IPR'leri nedeniyle zayıf lokalize olmuşlardır. Band kenarlarında asimetrik bir lokalizasyonunu gözlenmektedir. İletim bandı kenarındaki lokalizasyonu nedeniyle, Fermi seviyesinin iletim bandına kaydırılması zor olacaktır ve dolayısıyla n-tipi katkının a-SiB₆ için p tipi katkıdan daha zor olması beklenir. Malzemenin p tipi katkılı olması durumunda yüksek elektron hareketliliği olacağı tahmin edilmektedir.

Amorf modelin bulk modülünü (K) yaklaşık olarak 118 GPa hesaplanmıştır. B zengini B-Si kristal sistemlerde (SiB₃, SiB₄, SiB₆ ve SiB₃₆) K değerlerinin 121-183 GPa aralığında olduğu bulunmuştur. a-SiB₆ modelinin amorf doğası göz önüne alındığında, bizim tahminimiz kristal değerleriyle karşılaştırılabilir durumdadır. a-SiB₆ için ortalama Poisson oranı 0.2 olarak hesaplanmış bu da B zengini B-Si kristalleri için bildirilen 0.17-0.35 değerlerine oldukça yakındır. Hesaplanan E değeri 212 GPa'dır ve bu değer B zengini B-Si kristalleri için tahmin edilen 150-358 GPa değerleriyle kıyaslanabilmektedir. a-SiB₆ için kayma modülü (μ) 88 GPa olarak belirlenmiştir. Bu değer B zengini B-Si kristaller için tahmin edilen 55-153 GPa değerleriyle uyusmaktadır. Vickers sertliği 13-17 GPa aralığında tahmin edilmiştir. Dolayısıyla a-SiB₆ sert bir malzeme olarak sınıflandırılabilir.

Pugh oranı veya Poisson oranı katıların kırılğan-sünek doğasını sınıflandırmak için kullanılabilir. n 'nin kritik değeri 1,75'tir ve sünek katılar için 1,75'den daha büyüktür ve kırılğan katılar için 1,75'ten küçüktür. n , a-SiB₆ için 1,33'dür ve a-SiB₆ malzemesinin kırılğan karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Poisson oranı dikkate alındığında, eğer oran 0,26'dan daha büyükse (daha küçükse), o zaman materyal sünek (kırılğan) olur. Poisson oranı a-SiB₆ için 0.2'dir, bu da bu malzemenin kırılğan doğasını desteklemektedir.

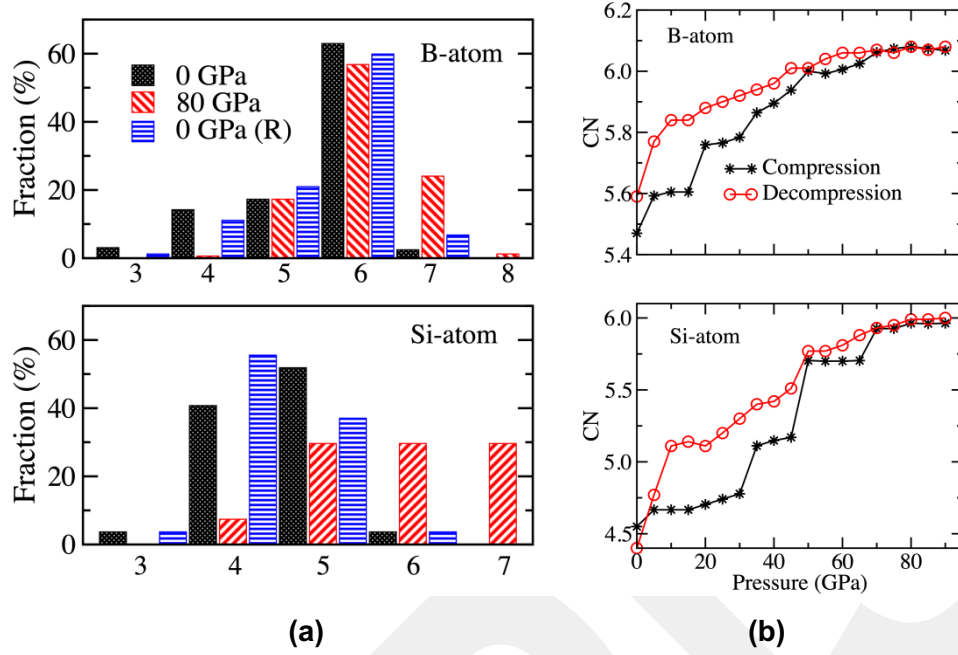
Şekil 5, a-SiB₆ için basınç-hacim ilişkisini göstermektedir. Beklendiği gibi, basıncın artırılmasıyla birlikte hacim aşamalı olarak azalmaktadır. 90 GPa'dan basınç azaltılmasıyla hacimde artış gözlenmiş ve sıfır GPa'da hacim orijinal modelin hacimine yakın bir değere sahip olmuştur. Buda a-SiB₆'da olası bir tersinir faz geçişini olduğunu önermektedir.



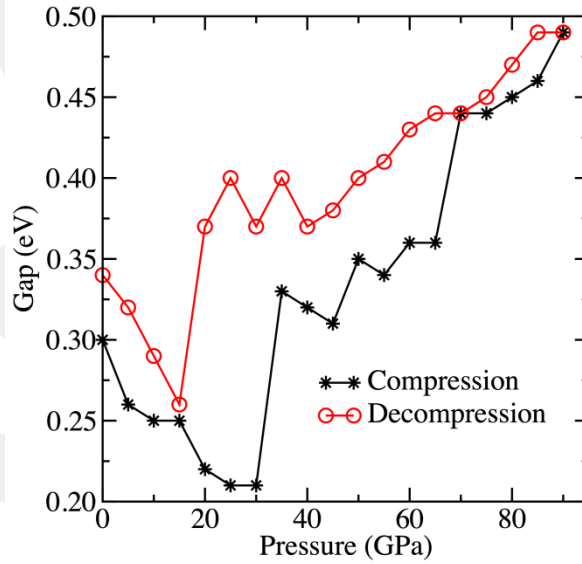
Şekil 5. (a) Basınç-hacim grafiği. (b) Farklı basınç değerlerinde kısmi çiftler dağılım fonksiyonları Şekildeki R, basıncın azaltılmasıyla sıfır GPa'da elde edilen malzemeyi temsil etmektedir.

a-SiB₆'da basınç sebep olduğu lokal değişiklikleri belirlemek için kısmi çift dağılım fonksiyonlarını (PPDF'ler) analizi kullanılmıştır. Şekil 5'de bazı dağılım fonksiyonları gösterilmiştir. Şekilde anlaşılacağı gibi, a-SiB₆, 90 GPa'lık basınçta sadece kısa menzilli düzen sergilemektedir ve bu durum SiB₆'daki olası bir amorf-amorf faz değişimi olduğunu belirtmektedir. 90 GPa'dan basıncın azaltılması durumunda sıfır basınçtaki yapının orijinal yapıya benzer dağılım fonksiyonları verdiği gözlenmiştir.

Basınç altında yapısal faz dönüşümünü belirlemenin en uygun yolu koordinasyon sayısındaki değişimi araştırmaktır. Şekil 6'te görüldüğü gibi, yapısal dönüşümün 5 GPa'da başladığını ve koordinasyonların kademeli olarak arttığını ve 80 GPa'da yaklaşık 6'ya ulaştığını bulunmuştur. Bu basınçtan sonra koordinasyonun hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir. Dekompresyon prosedürü sırasında (bkz. Şekil 6) koordinasyon sayıları azalmış ve sıfır basınçta, B atomu için 5,59 ve Si atomu için 4,4'e ulaşmıştır. Bu değerler orijinal modelin değerlerine (B için 5,55 ve Si için 4,47) oldukça yakındır. Dolayısıyla a-SiB₆ gözlenen amorf-amorf faz geçişi tersinir bir faz geçişidir.



Şekil.6 (a) Farklı basınç değerinde B ve Si atomlarının koordinasyon dağılımı. (b) Basıncın fonksiyonu olarak B ve Si atomlarının ortalama koordinasyon sayıları



Şekil 7. Basıncın fonksiyonu olarak yasak band aralığındaki değişim.

Son olarak, uygulanan basıncın elektronik yapıya olan etkileri araştırılmıştır. Orijinal model için yasak band aralığı 0,3 eV olarak tahmin edilmiştir. Bu değer, B bakımından zengin amorf Si-B

malzemeleri için tahmin edilen 0,5-1,0 eV'lik deneysel verilere paraleldir (artan B içeriği ile band boşluğu azalır) [25]. Uygulanan basınç arttıkça, band aralığının başlangıçta azaldığı ve 35 GPa'da ani bir artış gösterdiği ve daha sonra kademeli olarak arttığı gözlenmiştir. Dekompresyon sırasında, yasak band aralığı sıfır GPa'da aşamalı olarak azalmış ve 0,34 eV'ye ulaşmıştır.

3.1.2 Amorf SiB₃ modeli

III-A grup elementi olan bor (B) hem metal hem ametal özellik gösteren üç değerlikli bir metaloitir ve kendisinin özgün/kompleks yapısı ve özelliklerinden dolayı önemli derece ilgi çekmektedir [10]. B zengini bileşikler güçlü kovalent bağa sahip olabilmektedirler [26, 27]. BN, BC, BO, BMg ve BSi gibi bileşikler olağanüstü özelliklerinden dolayı yüzyıllardır çeşitli amaçlar için mühendislik malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [2, 8, 28]. Bu bileşikler arasında silikon borürler ya da bor silisitler (BSi) termoelektrik cihazlarda süper iletkenlik açısından önemli derece ilgi uyandırmaktadır [2, 8, 9, 24].

Moisson ve Stock 1900'de BSi sistemleri üzerine ilk orijinal çalışmayı gerçekleştirmiş [21] ve elementlerin füzyonu ile iki farklı kristal borür (silikon triborür (SiB₃) ve silikon hekzaborür (SiB₆)) sentezlemişlerdir. 1955'te, Samsonov ve Latysheva 1873-2073 K sıcaklıklarında sıcak presleme yöntemiyle tek fazlı c-SiB₃'ü sentezlemiştir [29]. Samsonov ve Latysheva'nın çalışmasına göre [29], %21-%27 mol aralığındaki Si oranı c-SiB₃'ün oluşumu için yeterlidir. SiB₃ kristalinin değişmez tepkimesi ile üretildiği literatürde rapor edilmiştir [30, 31]. Farklı bir çalışmada, ortorombik SiB₃ fazından farklı olarak β-SiB₃ kristal yapısı önerilmiştir [32].

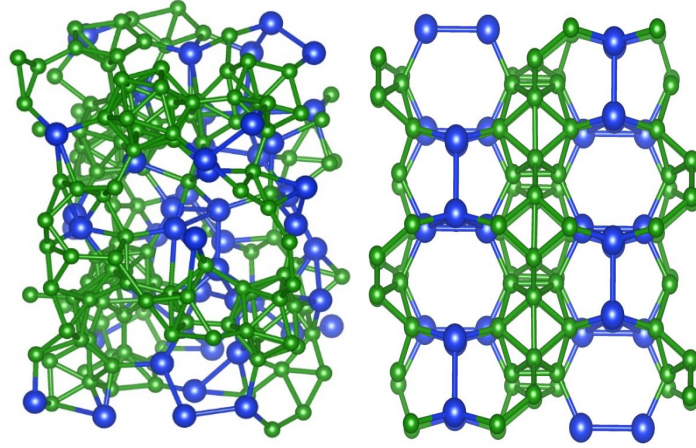
Geniş aralıkta B ve Si konsantrasyonlarına sahip olan amorf SiB malzemeler farklı deneysel yöntemler kullanılarak sentezlenebilmektedir [25, 33-37]. Amorf B_xSi_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) sistemleri silan-diboran gaz karışımlarının radyo frekansı (rf) plazma dekompozisyonu yöntemiyle üretilmişlerdir [33]. 25-700°C sıcaklık aralığında %0-40 B oranında [34] ve 400-520°C sıcaklıklarda %1-50 B oranlarında [35] Si-zengini amorf SiB ikili bileşikleri düşük basınçlı kimyasal buhar birikimi (LPCVD) metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Ayrıca 1/9, 2/8, 3/7, 4/6 ve 5/5'lik Si/B atom oranlarında amorf BSi filmler darbeli lazer biriktirme yöntemi kullanılarak üretilmiştir [25]. %90,0-97,0 B konsantrasyonlarında B-zengini SiB malzemeleri ark-eritme ve kıvılcım plazma sinterleme yöntemleriyle sentezlenmiştir [36]. Beklenildiği gibi, B-zengini amorf SiB malzemelerine ait optik band aralığı azalan B içeriğiyle birlikte artmaktadır [25]. B konsantrasyonu daha yüksek

olduğunda, amorf SiB alaşımlarındaki Si ve B bileşenlerinin oksidasyonunun, hem Si hem de B kristallerine kıyasla daha hızlı olduğu tespit edilmiştir [37].

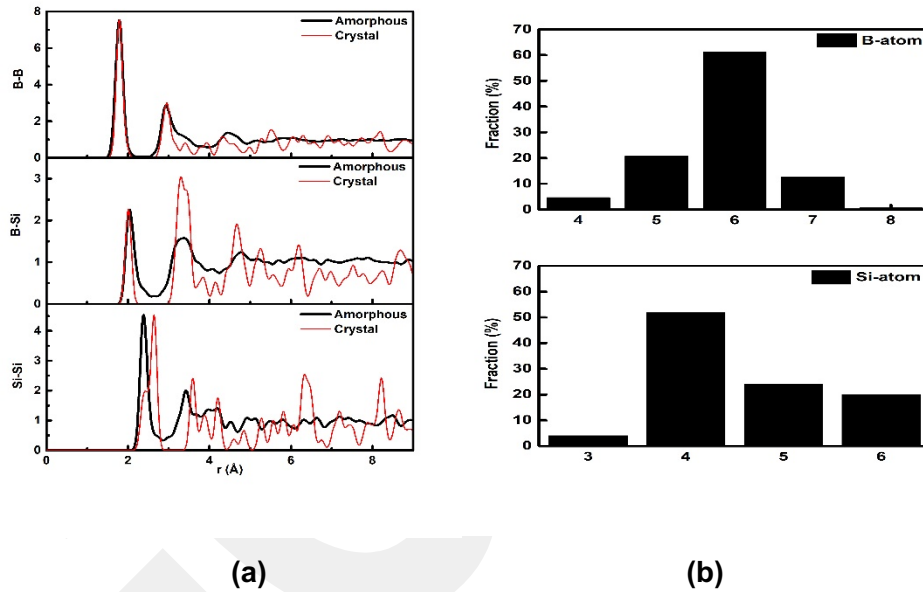
B-zengini amorf SiB sistemleri yüksek sertlik ve yüksek sıcaklıkta kararlılık gibi özelliklere elverişlidir ve böylece yüksek-sıcaklık termoelektrik malzemeler gibi uygulamalara sahip olacağı beklenmektedir [33, 38]. Ancak bu alaşımların lokal yapıları hakkında bilgi mevcut değildir. Bu amorf malzemeleri daha iyi anlayabilmek için, belki de ilk adımda, SiB kristallerinin amorf formunun modellenip, lokal yapısı kristal fazla kıyaslanması gerekmektedir. Amorf SiB₃ (a-SiB₃) fazı şu ana kadar araştırılmamış bir malzemedir. Bu çalışmanın amacı, a-SiB₃'ün mikro yapısı ile mekanik ve elektronik özelliklerini belirleyip, kristal fazı ile ilişkilendirip literatüre bir miktar katkı sağlamaktır.

Amorf ve kristal SiB₃ fazlarının Şekil 8'de verilmiş ve bu malzemelerin mikro yapıları ilk olarak Şekil 9.(a)'da verilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonu (PPDF) analizleri ile karşılaştırılmıştır. Amorf modelde ilk komşu B-B mesafesi 1,76 Å'da yer almıştır ve bu kristalinkine (1,76 Å) oldukça yakındır. Ayrıca, bu değer amorf B için rapor edilen 1,78 Å deneysel sonucuyla [23] kıyaslanabilmektedir. B-B korelasyonuna ait ikinci pik 2,97 Å'da yer almaktadır ve bu değer de kristal yapıya (2,95 Å) ve a-B'ye (3,02 Å) [23] paraleldir. Sonuç olarak, bu verilere dayanarak, amorf yapıdaki B-atomlarına ait dağılımın kristal (c-SiB₃) ve a-B fazındaki B-atomlarının dağılımıyla kıyaslanabilir olduğunu öne sürebiliriz. a-SiB₃'e ait B-Si çiftinin ilk iki piki sırasıyla 2,04 Å ve 3,34 Å'da yer almaktadır. Bunlar da yine kristal fazdaki 1,99 Å ve 3,34 Å'a paraleldir. B-Si uzunluğumuz aynı zamanda SiB₃ kristali için rapor edilen 1,89-1,94 Å'luk deneysel sonuçlara yakındır [39]. Si-Si bağ uzunluğu, a-SiB₃ için 2,38 Å ve c-SiB₃ için 2,57 Å olarak tahmin edilmiştir. Sonuç olarak, amorfizasyon ile Si-Si bağ uzunluğunda göze çarpan bir kısalma olduğu gözlenmiştir.

Her iki fazın kısa mesafeli düzeninde oluşan konfigürasyon şeklini belirlemek için PPDF'nin ilk minimum değerlerini (amorf için B-B = 2,35 Å, B-Si = 2,62 Å, Si-Si = 2,88 Å kristal için B-B = 2,37 Å, B-Si = 2,62 Å, Si-Si = 2,78 Å) kullanarak ortalama koordinasyon sayıları tahmin edilmiştir. Amorf faza ait B ve Si atomlarının ortalama koordinasyon sayıları sırasıyla 5,8 ve 4,6 olarak bulunmuştur ve kristal için bulunan 6,0 (B atomları) ve 5,0 (Si atomları)'a çok yakındır. Şekil 9.(b)'de görüldüğü gibi, B atomları için en çok oluşan birimler yaklaşık %61'lik yüzdeyle altı-koordinasyonlulardır. B atomları için beş- ve yedi-koordinasyon yüzdeleri sırasıyla %20,7 ve



Şekil 8. Amorf ve kristal SiB₃ yapıları



Şekil 9. (a) a-SiB₃ ve c-SiB₃'e ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF). (b) a-SiB₃'ün ortalama koordinasyon dağılımları

%12,7'dir. Diğer taraftan, Si atomlarındaki en baskın kümeler %52 orana sahip olan dört-koordinasyonlu yapılarıdır. Ayrıca Si atomlarında beş- (%24) ve altı- (%20) koordinasyonlu birimler de göz ardı edilemeyecek miktarlarda mevcuttur. Burada Si atomlarının beş koordinasyon yerine dört koordinasyonlu yapılar oluşturmaya eğilimli olduğu gözle çarpılmaktadır.

Koordinasyon analizleri atomik seviyede faydalı bilgiler vermektedir fakat amorf modelin lokal yapısı hakkında derin bir bilgi ortaya koyamamaktadır. Böylesi bir bilgi kimyasal çevre analizi ile

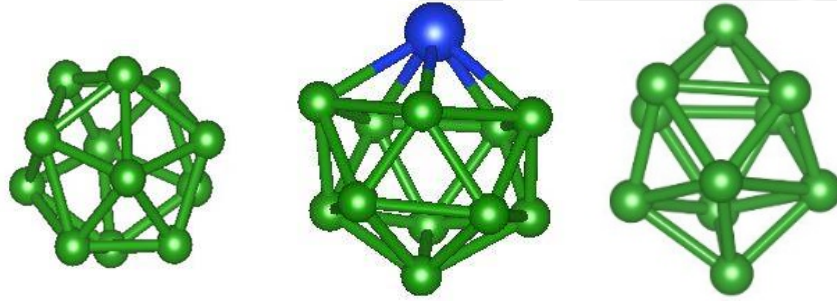
Tablo 2. a-SiB₃'ün kimyasal çevre dağılımı. C.N. koordinasyon sayısını ifade etmektedir.

C.N.	B atom	C.N.	Si atom
3	B ₂ Si	3	B ₂ Si
4	B ₃ Si	4	BSi ₃
4	B ₄	4	B ₂ Si ₂
4	Si ₄	4	B ₃ Si
5	BSi ₄	4	B ₄
5	B ₂ Si ₃	5	BSi ₄
5	B ₃ Si ₂	5	B ₂ Si ₃
5	B ₄ Si	5	B ₃ Si ₂
5	B ₅	5	B ₄ Si
6	B ₃ Si ₃	5	B ₅
6	B ₄ Si ₂	5	Si ₅
6	B ₅ Si	6	B ₃ Si ₃
6	B ₆	6	B ₄ Si ₂
7	B ₆ Si	6	B ₅ Si
7	B ₇	6	B ₆
8	B ₇ Si	7	B ₃ Si ₄
		7	B ₅ Si ₂

elde edilebilmektedir. Tablo 2 her bir atomun kimyasal dağılımını vermektedir. Tabloya göre, B-B₆ (%27,33) ve B-B₅Si (%26,67) a-SiB₃'te B atomları etrafındaki ana birimlerdir. Aslında bunlar, sırasıyla %33,33 ve %66,67 oranlarında kristaldeki mevcut yapı birimleridir. Burada, B-B₅Si oluşumunun amorf yapıda kristal fazdan daha az olduğu ve amorf yapıda B atomlarının yaklaşık %50'sinin kristalinkine benzer bir düzene sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Si atomları için, Si-BSi₃ (%24) ve Si-B₂Si₂ (%16) birimleri amorf modelde en baskın olarak bulunanlardır. Ek olarak, düşük bir oranla Si-B₃Si₂, Si-B₃Si₃, Si-B₄Si ve Si-B₄Si₂ tip yapılarına da amorf yapıda rastlanmıştır. Diğer taraftan, c-SiB₃ sadece Si-B₂Si₃ yapısından oluşmaktadır ve böylesi bir yapı amorf yapıda mevcut değildir bu da a-SiB₃'deki Si atomlarına ait kimyasal çevrenin c-SiB₃'le uyuşmadığını göstermektedir. Bu bulgulara dayanarak a-SiB₃'ün ortalama koordinasyon sayısı kristalinkiyle kıyaslanabilir olmasına rağmen lokal yapısının tam olarak kristalinkine benzeşmediği sonucuna varılmıştır.

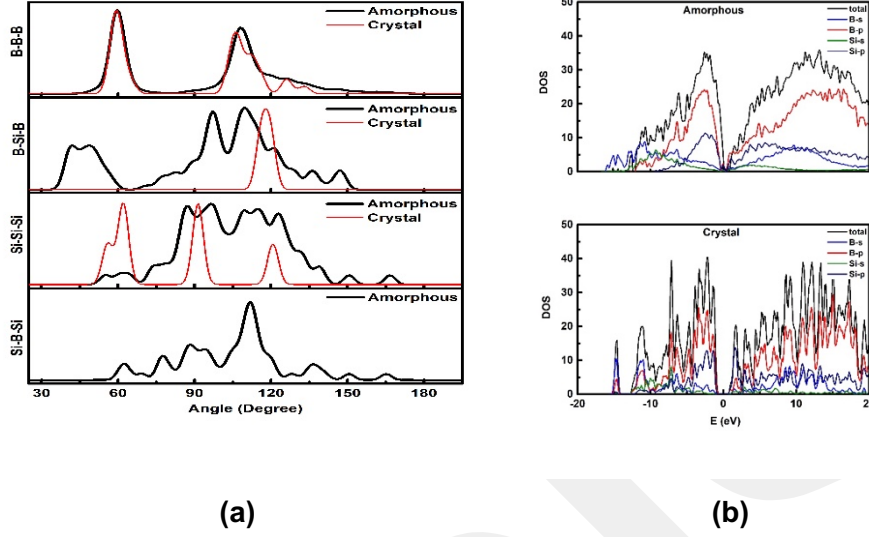
B atomları için kristal yapıda sadece tek bir tip küme, beşgen piramit, oluşmaktadır ve bu $< 2, 2, 2, 0 >$ (%100) Voronoi indeksi ile ifade edilmektedir. Amorf yapıda da B atomları büyük oranda (%59) $< 2, 2, 2, 0 >$ tip konfigürasyonunu oluşturmaktadır. Bununla birlikte, amorf fazda $< 2, 3, 0,$

0 > (%19) indeksli beşgen piramit-benzeri birime de rastlanmıştır. Sonuç olarak, çoğu B atomu kristaldeki benzer çokyüzlüler oluşturmuştur. Diğer taraftan, Si atomları kristalde sadece <2, 3, 0, 0 > tip çokyüzlüsü oluşmasına rağmen amorf yapıda <2, 2, 2, 0 > (%20), <2, 3, 0, 0 > (%22) ve <4, 0, 0, 0 > (%46) tür yapılar meydana gelmiştir. Yani, Si atomları için tetrahedral konfigürasyonların baskın olduğu görülmektedir. Belki de en ilginç bulgu, amorf modelde Si atomlarının çevresinde oluşan beşgen piramit-benzeri <2, 2, 2, 0 > yapıların az miktarda oluşmasıdır. Dikkatli bir analiz, B ve Si atomlarındaki beşgen piramit-benzeri konfigürasyonlarının B₁₂, B₁₁Si ve B₁₀ moleküllerinin (Bknz. Şekil 10) oluşumuna neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca bahsedilen son iki molekülün kristalde oluşmadığını burada belirtmek gerekir.



Şekil 10. a-SiB₃'de oluşan B₁₂, B₁₁Si ve B₁₀ molekülleri

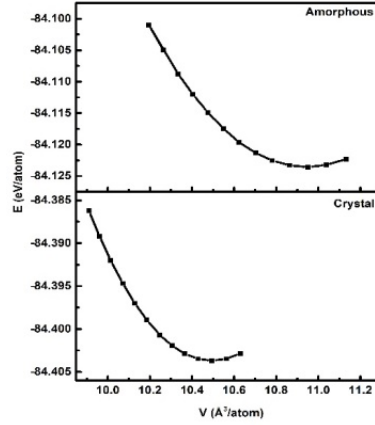
Şekil 11.(a)'da verilen bağ açısı dağılımı amorf model hakkında atomistik seviyede ekstra bilgi vermektedir. Bu analizler, SiB₃'ün iki formu arasındaki farklılıkları atomik yapılarını dikkate alarak açıkça ortaya koymaktadır. En önemli fark, kristal yapıdaki aksine a-SiB₃'te geniş bir Si-B-Si açısı dağılımının oluşumudur. B-B-B dağılımı, hem amorf hem de kristal yapı için yaklaşık 60° ve 107°'de iki önemli pike sahiptir. Bu açılar beşgen piramitlerdeki (B₁₂ yirmiyüzlüsü) ikosahedral bağlarından kaynaklanmaktadır. Amorf model için B-Si-B açıları 40°-150° aralığında değişen geniş bir dağılım göstermektedir ve bu kristalde oluşan tek 117°'lik açıdan oldukça farklıdır. Bazı Si atomları beşgen piramit-benzeri yapılar oluşturma eğiliminde olduklarından dolayı bu dağılımın B-B-B'ninkine bir dereceye kadar benzer olduğunu belirtmek gerekir. Amorf sistem 50°-150° aralığında değişen geniş bir Si-Si-Si açısı dağılımına sahiptir, halbuki kristal fazda 60°, 90° ve 120°'de üç pik gözlenmiştir. Tüm bu bulgular, SiB₃'ün her iki fazında, özellikle de B atomları etrafında, sadece kısmi benzerlikler olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 11. (a) a-SiB₃ ve c-SiB₃'e ait bağ açısı dağılım grafikleri. **(b)** Toplam ve kısmi elektron durum yoğunlukları.

Analizlerin bir diğer adımında amorf yapının elektron durum yoğunluğu (EDOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS)'nu hesaplayıp sonuçları kristalinkiyle karşılaştırdık. Amorf ve kristal fazların EDOS'ları Şekil 11.(b)'de gösterilmiştir. EDOS analizlerine göre, her iki yapı da yarı-iletken davranış göstermektedir. Amorf ve kristal fazların band aralık enerjileri sırasıyla 0,2 eV ve 1,86 eV olarak bulunmuştur (1,4 eV'luk GGA sonucundan [40] kısmen daha büyüktür). Amorf faz için tahmin edilen değer, B-zengini amorf BSi malzemeleri için rapor edilen 0,5-0,75 eV'luk deneysel sonuçlarıyla kıyaslanabilmektedir [25]. Yine Şekil 11.(b)'de verilen PDOS ile de elektronik yapı hakkında daha fazla bilgi elde edilebilir. Önceki çalışmaya [41] benzer şekilde, PDOS sonuçlarımız hem iletim hem valans bandı için en baskın durumların B-p elektronları olduğunu ve diğer elektronların ise Fermi seviyesi yakınındaki bantlarda minimum etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Amorf ve kristal fazların enerji (E) – hacim (V) ilişkisi (Şekil 12) üçüncü dereceden Birch-Murnaghan denklemine (Denk.3) uygulanarak bulk modülü (K) hesaplanmıştır ve amorf model için ~131 GPa ve kristal için ~159 GPa olarak bulunmuştur. K değerlerimiz, daha önce c-SiB₃ için tahmin edilen 171,2 GPa [41] değeriyle kıyaslanabilir.



Şekil 12. Hacmin bir fonksiyonu olarak amorf ve kristal faza ait enerji değişimleri.

Yük altında bir malzemenin elastik deformasyona karşı dayanımı olarak tanımlanan Young modülünü (E) tahmin etmek için denklem 6 kullanılmış ve kristal için 310,8 GPa ve amorf model için 211,8 GPa değerleri bulunmuştur. Amorf fazın Young modülü kristalin Young modülünden daha küçüktür, bu da amorf fazın kristalden daha elastik olduğu anlamına gelmektedir. Burada, c-SiB₃ değerimizin önceki teorik tahminle [41] tam olarak örtüşüğünü belirtmemiz gerekir.

Denklem 5 kullanılarak Poisson oranı amorf faz için 0,23 ve kristal faz için 0,17 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlarımız önceki çalışmada 0,2 [41] olarak bulunan değere oldukça yakındır.

Plastik deformasyona karşı direnç olarak ifade edilen rijitlik modülü olarak da adlandırılan kayma modülü (μ) denklem 7 yardımıyla a-SiB₃ için ~86 GPa ve c-SiB₃ için 132,4 GPa olarak bulunmuştur. Burada daha küçük μ değerine sahip olan amorf modelin, kristalden daha esnek olduğuna işaret ettiğini vurgulamamız gerekir.

Denklem 8, 9 ve 10 kullanılarak, Vickers sertlikleri amorf faz için 13,3-14,2 GPa ve kristal faz için 20-25 GPa olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, amorfizasyon Vickers sertliğinde önemli bir azalmaya yol açmıştır.

Pugh oranından ($n = K/\mu$), malzemenin sünek veya gevrek (kırılgan) davranışını tahmin etmek mümkündür. 1,75, n için kritik değer olarak kabul edilir. Eğer n 1,75'ten büyükse malzeme sünek katı olarak sınıflandırılır. n 1,75'ten küçükse gevrek katı olarak sınıflandırılır. n değeri a-SiB₃ için 1,53 ve c-SiB₃ için 1,2 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, daha yüksek Pugh oranı daha az kırılganlık anlamına geldiğinden dolayı her iki faz da kırılgan özellik göstermektedir fakat amorf malzemenin kırılmaya karşı kristalden daha iyi dayanıklılık performansı göstereceği

önerilmektedir.

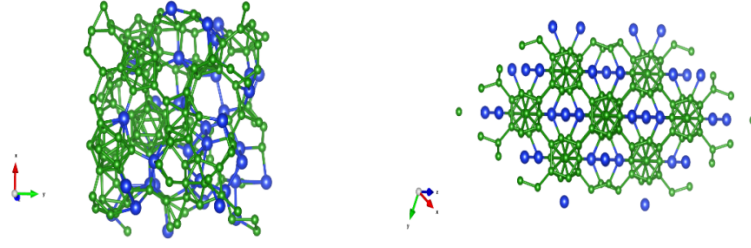
3.1.3 Amorf SiB₄ modeli

Bor-silikon (BSi) sistemleri üzerine ilk orijinal çalışma 1900'lerde yapılmıştır [21] ve iki farklı kristal borür, c-SiB₃ ve c-SiB₆ (c, kristali ifade etmektedir), elementlerin füzyonu tekniği ile sentezlenmiştir [21]. 1955 yılında c-SiB₃, 1873-2073 K arasındaki sıcaklık değerlerinde sıcak presleme metodunun kullanımıyla üretilmiştir. Aynı zamanda, c-SiB₃'ün oluşumunu destekleyen farklı çalışmalar yapılmıştır [42-44] fakat bu yapının varlığı başka çalışmalarda sorgulanmıştır ve c-SiB₃'ün yerine c-SiB₄ bileşiği önerilmiştir [45-51]. Referans 51'de c-SiB₃'ün hiçbir zaman oluşmadığı ve önceki çalışmalarda c-SiB₃ olarak belirlenen malzemenin aslında c-SiB₄ olduğu ileri sürülmüştür. c-SiB₄, Si ve B tozlarından katı hal reaksiyonu [29, 52], BCl₃ ya da BH₃ silikon metalin ve SiX₄ (X burada herhangi bir halojeni temsil etmektedir) ile bor metalinin katı buhar reaksiyonu [53], sistemlerde buhar faz reaksiyonları [54, 55] gibi farklı teknikler kullanılarak sentezlenebilmektedir. Yüksek saflıktaki c-SiB₄, argon fazında 1250-1350°C sıcaklıklarda kristal B ve Si tozları arasındaki katı faz reaksiyonu ile üretilmiştir [46]. Son zamanlarda, elmas-benzeri c-SiB₄'ün kararlılığı araştırılmıştır [56].

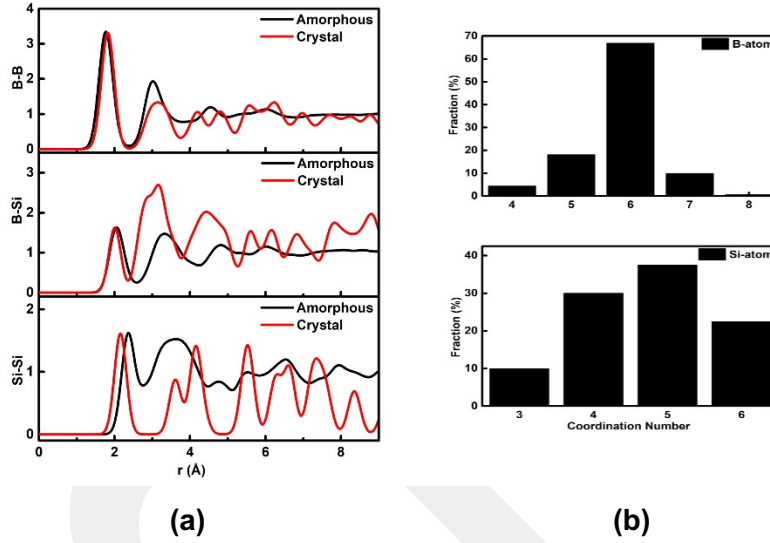
Amorf BSi ikili bileşikleri hem B zengini hem de Si zengini olarak geniş bir B ve Si konsantrasyonlarında çeşitli deneysel prosedürler kullanılarak üretilmişlerdir. Bu üretim tekniklerinden bazıları şunlardır; darbeli lazer biriktirme metodu [25], SiH₄-B₂H₆ gaz karışımının radyo frekans (rf) plazma dekompozisyon sistemi [33], düşük basınç kimyasal buhar biriktirme (LPCVD) tekniği [35] ve arkla eritme ve kıvılcım plazma sinterleme yöntemleri [36].

Bu çalışmanın amacı, a-SiB₄'ün atomik yapısı ile elektronik ve mekanik özelliklerini araştırmak ve sonuçları kristal yapıninkilerle karşılaştırmaktır.

Amorf ve kristal yapılar Şekil 13'te verilmiştir. Bu yapılar ilk olarak kısmi çiftler dağılım fonksiyonu (PPDF) analiziyle kıyaslanmıştır (Şekil 14.(a)). B-B dağılım fonksiyonu amorf ve kristal yapılar arasında bazı benzerlikler göstermektedir. a-SiB₄ için B-B dağılımındaki birinci ve ikinci pikler sırasıyla 1,77 Å ve 3,01 Å'da konumlanmıştır ve bu değerler c-SiB₄ için bulunan 1,82 Å ve 3,15 Å değerlerinden nispeten küçüktür. Yani, amorf yapıdaki B-B bağ uzunluğunda az miktarda kısalma meydana gelmiştir. Burada, mevcut çalışmada tahmin edilen B-B bağ uzunluğunun daha önce



Şekil 13. Amorf ve kristal SiB₄ yapıları



Şekil 14. (a) a-SiB₄ ve c-SiB₄'e ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF). (b) a-SiB₄ için B ve Si atomlarına ait ortalama koordinasyon dağılımları.

yapılan deneysel c-SiB₆ (1,773 Å) [57] ve teorik SiB ikili bileşikleri (1,67-1,85 Å) [58] için bulunan sonuçlarla oldukça kıyaslanabilir değerler olduğunu belirtmek gerekir. a-SiB₄ ve c-SiB₄ için ortalama B-Si bağ uzunlukları sırasıyla 2,06 Å ve 2,01 Å olarak bulunmuştur ve bu değerler birbirleriyle ve önceki elmas-benzeri SiB₄ yapısı için tahmin edilen teorik değerle (1,995 Å) [56] paraleldir. a-SiB₄'te Si-Si ortalama bağ uzunluğu 2,37 Å'dur ve bu değer kristal fazda ortaya çıkan 2,15 Å değerinden önemli derecede daha büyüktür ki bu da muhtemelen amorf yapıdaki daha yüksek koordinasyonlu Si kümelerinin oluşumuyla ilgilidir (aşağıya bakınız).

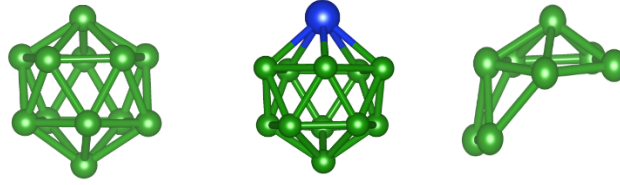
Her iki fazın toplam ve ortalama koordinasyon sayıları ile kimyasal çevre dağılımı, PPDF'nin ilk minimum değerleri (amorf model için B-B = 2,38 Å, B-Si = 2,58 Å, Si-Si = 2,75 Å ve kristal faz için B-B = 2,39 Å, B-Si = 2,35 Å, Si-Si = 2,89 Å) kullanılarak tahmin edilmiştir. Amorf konfigürasyondaki B atomları için ortalama koordinasyon sayısı 5,8 olarak bulunmuştur ve bu değer kristalinkiyle

Tablo 3. a-SiB₄'e ait kimyasal çevre dağılımı.

<i>B atom</i>		<i>Si atom</i>	
B ₆	29,38%	B ₆	17,50%
B ₅ Si	28,75%	B ₂ Si ₂	15,00%
B ₄ Si	7,50%	B ₄	10,00%
B ₄ Si ₂	7,50%	B ₃	10,00%
B ₃ Si ₂	7,50%	B ₃ Si	10,00%
B ₇	5,62%	B ₂ Si	10,00%
B ₃ Si	2,50%	B ₄ Si	7,50%
B ₅	2,50%	B ₅ Si ₃	5,00%
B ₃ Si ₃	1,88%	B ₅	5,00%
B ₅ Si ₃	1,88%	B ₃ Si ₂	5,00%
B ₆ Si	1,88%	B ₅ Si ₂	2,50%
B ₅ Si ₂	0,62%	B ₅ Si	2,50%
B ₄	0,62%		
B ₈	0,62%		
B ₂ Si ₃	0,62%		
B ₂ Si ₂	0,62%		

(6,0) paraleldir. Fakat amorf ve kristal için Si atomlarının ortalama koordinasyon sayısı sırasıyla 4,7 ve 3,3 olarak belirlenmiştir yani amorfizasyon Si koordinasyonunda belirgin bir artışa sebep olmuştur. Yapı hakkında atomistik seviyede daha fazla bilgiye sahip olmak için a-SiB₄'e ait B ve Si atomlarının koordinasyon dağılımı Şekil 14.(b)'de gösterilmiştir. Bu şekle göre, B atomları için en baskın kümeler 6 koordinasyonlu (~%67) olanlardır ve bunu beş koordinasyonlu (%18) ve yedi koordinasyonlu (%10) birimler takip etmektedir. Kristal faz, B atomları için sadece 6 koordinasyonlu yapıları bünyesinde bulundurmaktadır. a-SiB₄'te Si atomları için, en baskın birim beş koordinasyonlu (%37,5) olanlardır. Kristal yapı ise sadece iki koordinasyonlu (%33,33) ve dört koordinasyonlu (%66,67) Si atomlarından oluşmaktadır.

Tablo 3'te gösterilen a-SiB₄'e ait B atomları ve Si atomlarının kimyasal çevre dağılımları malzemeler hakkında daha fazla bilgi elde edilmesini sağlamaktadır. Tablodan görüldüğü gibi, B atomları etrafındaki en baskın kümeler, ideal beşgen piramit-benzeri yapıları temsil eden B-B₆ (%29,38) ve B-B₅Si (%28,75) tip birimlerdir. Ayrıca, %7,5'lik küçük bir yüzdeyle B-B₃Si₂, B-B₄Si ve B-B₄Si₂ tip birimleri amorf konfigürasyonda bulunmaktadır. Oysa c-SiB₄'te B atomları için meydana gelen temel yapı birimleri B-B₆ (%50) ve B-B₅Si (%50) tip kümelerdir ve bu yüzden amorf modeldeki B atomlarının yaklaşık %58'lik kimyasal çevresiyle kristal faza ait B atomlarınıninkiler



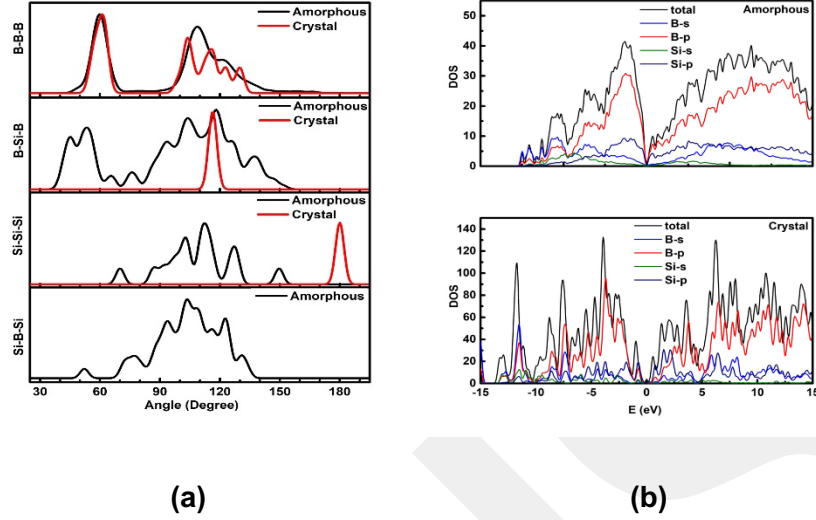
Şekil 15. a-SiB₄'te oluşan B₁₂, B₁₁Si ve tamamlanmamış beşgen piramit-benzeri yapı

birbirine paraleldir. Diğer taraftan, amorf fazdaki Si atomlarının kimyasal çevre dağılımı c-SiB₄'teki Si atomlarınıninkinden daha karmaşıktır. c-SiB₄ sadece iki tip kümeye sahiptir: Si-B₃Si (%66,67) ve Si-Si₂ (%33,33) ve bu ikisi a-SiB₄ modelde ortaya çıkmamıştır. a-SiB₄'e gelince, Si-B₆ (%17,5) ve Si-B₂Si₂ (%15) tip birimler en baskın olanlardır. Bunlara ek olarak, Si-B₄ (%10), Si-B₄Si (%7,5), Si-B₃ (%10), Si-B₃Si (%10) ve Si-B₂Si (%10) tip kümeler amorf fazda mevcuttur. Bu analizler, SiB₄'ün her iki formuna ait lokal yapıların ve Si atomları etrafındaki kimyasal çevresinin birbirinden önemli derecede farklı olduğunu göstermektedir.

Voronoi analizleri sonucuna göre ise B atomları için kristal yapıda sadece tek bir tip küme, beşgen piramit, oluşmuştur ve bu $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ (%100) indeksi ile ifade edilir. Diğer taraftan, a-SiB₄'teki B atomları için 11 farklı çokyüzlü görülmüştür ve en yaygın şekilde dağılmış olanlar $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ (~%66) ve $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ (%18) tip kümelerdir. Burada $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ indeksi tamamlanmamış beşgen piramit-benzeri birimler olarak adlandırılabilir. Neticede, bu gözlemler SiB₄'ün her iki fazındaki B atomları etrafında oluşan benzerliklere ek destek sağlamaktadır. En ilginç bulgu, amorf modeldeki Si atomlarının $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ (%15) ve $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ (%35) olarak adlandırılan beşgen benzeri konfigürasyonların önemli bir miktarını oluşturma eğilimine sahip olduğudur. Ek olarak, önemli miktarda $\langle 4, 0, 0, 0 \rangle$ (%25) ve $\langle 0, 6, 0, 0 \rangle$ (%10) tip motifler a-SiB₄'te oluşmuştur. Fakat bunların hiç biri c-SiB₄'te mevcut değildir.

a-SiB₄'teki B ve Si atomları için ideal ve tamamlanmamış beşgen piramit-benzeri motiflerin B₁₂ ile B₁₁Si yirmiyüzlüleri ve B_{x<12} tip moleküllerinin oluşumuna neden olduğu belirtilmelidir (Bknz. Şekil 15). Ayrıca amorf/kristal B₄C malzemelerinde B₁₁C yirmiyüzlüleri oluşmasına rağmen [41, 59, 60] c-SiB₄'te B₁₁Si moleküllerinin gözlenmediği de vurgulanmalıdır.

Atomistik seviyede bu iki fazın lokal yapılarıyla ilgili ekstra bilgiyi elde etmek için bağ açısı dağılım analizi (Şekil 16.(a)) yapılmıştır. Bu dağılım, amorf ve kristal SiB₄ fazları arasındaki bir takım



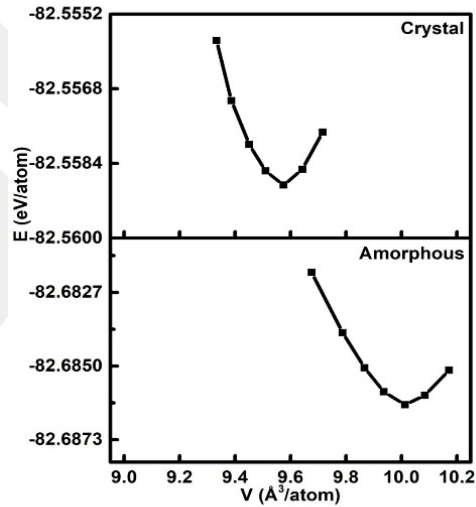
Şekil 16. (a) a-SiB₄ ve c-SiB₄'e ait bağ açısı dağılım grafikleri. **(b)** Toplam ve kısmi elektron durum yoğunlukları.

önemli farklılık/benzerlikleri ortaya koymaktadır. Si-B-Si açıları kristalde oluşmamasına rağmen amorf yapıda vardır ve geniş bir dağılıma sahiptir. Bu iki fazın B-B-B açı dağılımları genel olarak birbirleriyle uyumludur ve yine SiB₄'ün her iki formunda da B atomlarının etrafındaki benzerlikler üzerinde sağlam kanıtlar ortaya koymaktadır. B-Si-B dağılımı dikkate alındığında, her iki yapı farklı bir dağılım göstermektedir, öyle ki c-SiB₄ 116°'de sadece tek bir pike sahip olmasına rağmen amorf modelde B₁₁Si moleküllerinin ya da Si-B_x tip motiflerin oluşumundan dolayı, a-SiB₄ modeli B-B-B açılarına benzer bir dağılıma sahiptir.

Her iki SiB₄ fazına ait elektronik yapı, elektron durum yoğunluğu (EDOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) aracılığı ile irdelenmiştir ve Şekil 16.(b)'de gösterilmiştir. Her iki faz yarı iletken davranış göstermektedir. HOMO-LUMO band aralık değerleri yaklaşık 0,16 eV (amorf) ve 0,88 eV (kristal) olarak hesaplanmıştır. Önceki deneysel bir araştırmaya göre, B-zengini amorf Si-B ince filmler için yasak band aralığı 0,5-1,2 eV aralığında değişmektedir [61]. Elektronik yapıları hakkında spesifik bilgilere sahip olmak için malzemelerin PDOS analizi de yapılmıştır. B-p durumu valans ve iletim bandları üzerinde en fazla etkiye sahiptir ve bu durum c-SiB₄ üzerine yapılan önceki teorik çalışmayla [58] örtüşmektedir. B-s ve Si-p durumlarının da valans ve iletim bandlarına bir miktar katkıları bulunmasına rağmen Si-s durumu Fermi seviyesine yakın her iki band üzerinde de minimum etkiye sahip olmuştur.

Tablo 4. a-SiB₄ ve c-SiB₄ için hesaplanan bulk modülü (K ; GPa), young modülü (E ; GPa), Poisson oranı (ν), kayma modülü (μ ; GPa), Pugh oranı (n) ve Vickers sertliği (H_v ; GPa) değerleri

<i>Faz</i>	<i>K</i>	<i>E</i>	ν	μ	<i>n</i>	<i>H_v</i>	<i>Referanslar</i>	
a-SiB₄	150,59	258,46	0,214	106,454	1,415	16,075 (<i>Denk.8</i>)	Bu çalışma	
						17,449 (<i>Denk.9</i>)	Bu çalışma	
						16,895(<i>Denk.10</i>)	Bu çalışma	
c-SiB₄	160,86	287,54	0,202	119,602	1,345	18,06 (<i>Denk.8</i>)	Bu çalışma	
						20,222 (<i>Denk.9</i>)	Bu çalışma	
						19,43 (<i>Denk.10</i>)	Bu çalışma	
			0,3655	24,0			[56]	
	136-140		0,21	86-114				[62]
	172,1	150,0	0,35	55,4	1,32			[58]
		280				27,0		[63]
						32,6		[19]



Şekil 17. Hacmin bir fonksiyonu olarak enerji değişimleri

Her iki fazın mekanik özellikleri hesaplanmıştır ve sonuçlar literatürdeki mevcut datalarla birlikte Tablo 4'te gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, sonuçlarımız önceki teorik ve deneysel tahminlerin bazılarıyla kıyaslanabilmektedir.

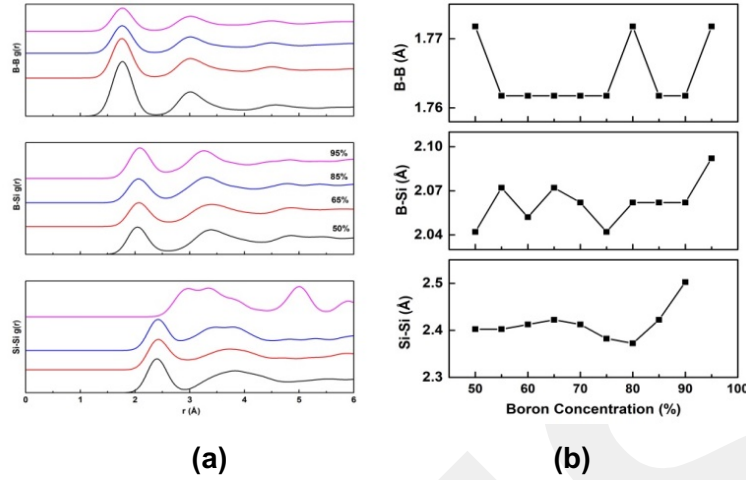
Şekil 17'den göze çarpan en önemli bulgu, amorf yapının enerjisinin kristalden daha az olduğudur. Bu da amorf yapının kristalden daha kararlı olduğu anlamına gelmektedir. Bu veriden, SiB_4 'ün kristal yapısının daha önceki çalışmalarda doğru olarak belirlenemediği ve önerilen ortorombik yapının yanlış olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

3.1.4 Amorf $\text{B}_x\text{Si}_{1-x}$ ($0,50 \leq x \leq 0,95$) malzemeler

Kristal yapıdaki B_3Si , B_4Si ve B_6Si malzemeleri hakkında yoğun çalışmalar yapılmasına rağmen, daha önce farklı B konsantrasyonlarına ait amorf yapılar üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, moleküler dinamik (MD) simülasyonları kullanılarak farklı B içeriklerinde (%50-95) a-SiB'nin atomik yapısı, elektronik yapısı ve mekanik özellikleri ilk kez detaylı olarak belirlenmiştir. Modellerde, bor zengini malzemelerde görülmesi beklenen beşgen piramit benzeri motifler ve B_{12} ikosahedral moleküllerinin olduğu gözlemlenmiştir.

Her amorf yapının mikro konfigürasyonlarını belirlemek amacıyla ilk olarak kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF) incelenmiştir. Bazı oranlara ait PPDF grafikleri Şekil 18.(a)'da gösterilmiştir. Şekil 18.(a)'ya göre, her bir orana ait dağılım fonksiyonu karakteristik bir amorf dağılım yapısı ortaya koymaktadır. Amorf yapıda olması gerektiği gibi, birinci pik belirgin bir şekilde amorf yapılarımızda kendini göstermekte, diğer pikler ise çok zayıf olarak ortaya çıkmakta ve belli bir mesafeden sonra kaybolmaktadır. Beklenen şekilde artan bor konsantrasyonu ile birlikte dağılımlarda önemli değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir; B-B korelasyonu için birinci ve ikinci piklerde artan B konsantrasyonu ile birlikte bir artışın olduğu saptanmıştır.

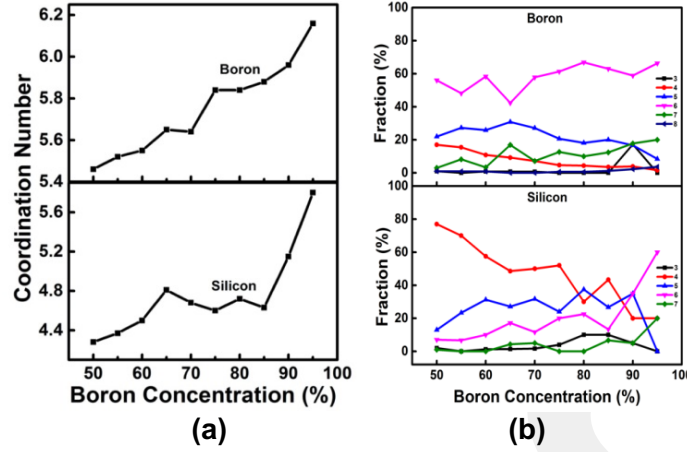
Birinci maksimum pik pozisyonları (pik pozisyonları ortalama bağ uzunluğunu verir) dikkate alındığında (Şekil 18.(b)) artan bor konsantrasyonu ile birlikte B-B atomik bağ uzunluğu genel olarak neredeyse sabit bir trend göstermiş ve ortalama B-B bağ uzunluğu tüm bor oranlarında yaklaşık 1,76-1,77 Å değerlerinde bulunmuştur. Yani bor oranındaki artışın bor atomları arasındaki bağ uzunluğuna herhangi bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Ancak B-Si ve Si-Si bağları göz önüne alındığında %95 B konsantrasyonuna kadar yaklaşık olarak sabit bir trende sahip olmasına rağmen %95 B oranında bir artış olduğu göze çarpmaktadır. %50-70 B



Şekil 18. (a) Bazı B konsantrasyonlarına ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. **(b)** B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B-B, Si-Si ve B-Si'ye ait ortalama bağ uzunlukları.

konsantrasyon aralığı için, Si-Si atomları 2,40-2,42 Å arasında bir bağ uzunluğuna sahip olup %75-80 B konsantrasyonunda ortalama Si-Si bağ uzunluğu azalmış, %80 B konsantrasyonundan sonra bir artış meydana gelmiş ve %95 B oranında maksimum bağ uzunluk (~2,97 Å) değerine ulaşmıştır. Ortalama B-Si bağ uzunluğuna gelince, amorf yapının %80 B konsantrasyonuna kadar hafif dalgalı bir trend gösterdiği ve %80-90 B konsantrasyonu arasında sabit bir değere (~2,06 Å) ulaşip %95 B oranında maksimum bağ uzunluk (~2,09 Å) değerine ulaştığı söylenebilir. Sonuç olarak, Şekil 18.(a) ve 18.(b)'ye dayanarak amorf yapıdaki bor oranındaki artışla hem B atomları hem de Si atomlarının yaptığı bağ uzunluğunun arttığı söylenebilir ve bunun temel nedeni Si koordinasyonundaki artıştır.

İkinci adım olarak, PPDF'teki ilk minimum değerleri kullanılarak amorf yapının ortalama ve yüzde koordinasyon sayıları tahmin edilmiştir (Bor konsantrasyonuna bağlı olarak B-Si korelasyonu için 2,56-2,63 Å, B-B korelasyonu için 2,35-2,38 Å ve Si-Si korelasyonu için 2,75-2,98 Å). Şekil 19.(a)'da bor konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve Si atomlarına ait ortalama koordinasyon sayılarına ait değişim grafikleri gösterilmiştir. Şekil 19.(a)'ya göre, bor konsantrasyonu arttıkça B atomlarının ortalama koordinasyon sayısında da genel olarak bir artış (5,46-6,16) görülmesine rağmen %75-80 bor oranı arasında ortalama B koordinasyonu sabit bir değerde kalmış (5,84) ve daha sonra %95 bor konsantrasyonuna kadar hızlı bir artış meydana gelip ortama B koordinasyon değeri 6,16 değerine ulaşmıştır ki bu değer önceki çalışmalarda elde edilen kristal yapıdaki 6 koordinasyonlu B atomik kümelerine oldukça yakındır. Artan bor konsantrasyonuna bağlı olarak %50-85 bor oranları arasında ortalama Si koordinasyon

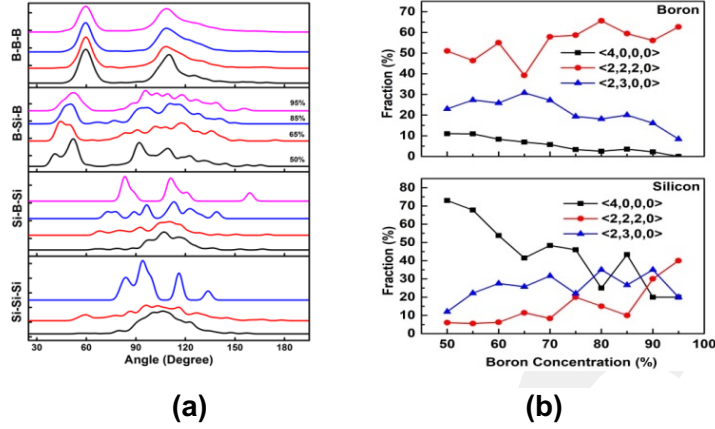


Şekil 19. B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak **(a)** B ve Si atomlarına ait ortalama koordinasyon sayıları. **(b)** B ve Si atomlarına ait yüzde koordinasyon dağılımları

değerlerinde bir dalgalanma (4,28-4,72) meydana geldiği görülmüştür. %85 bor konsantrasyonundan sonra ortalama Si koordinasyon sayısında keskin bir artış olmuş ve 5,8 değerine ulaşmıştır. Bu değer önceki çalışmalarda elde edilen kristal yapıdaki 5 koordinasyonlu Si atomik kümelerine kısmen benzerlik göstermektedir.

Amorf sistemlerin mikro yapıları hakkında daha fazla bilgi elde edebilmek amacıyla ortalama koordinasyon sayısına ek olarak atomların yüzde koordinasyon dağılım analizi de yapılmış ve mevcut bulgular Şekil 19.(b)'de gösterilmiştir. Bor oranının artmasıyla birlikte 4 koordinatlı B koordinasyon yüzdesinin %17'den %3,89'a düştüğü saptanmıştır. 5 koordinatlı yapıların %65 B konsantrasyonuna kadar bir artışa sahip olup bu orandan sonra azalmaya başladığı görülmektedir. 6 ve 7 koordinatlı B atomları için değişen B konsantrasyonu ile birlikte grafikte dalgalı bir değişim söz konusu olmuştur. Bunlara ilaveten bazı B oranlarında önemsiz miktarda (%0,63-2,22) 8 koordinatlı B atomik kümelerinin de oluştuğu saptanmış ve %95 B konsantrasyonunda bu değer yaklaşık olarak %3,68'e ulaştığı görülmüştür. Si atomları dikkate alındığında ise 4 koordinatlı Si atomik kümeleri %65 B oranına kadar azalmış ve bu orandan sonra dalgalı bir trendle azalmaya devam etmiştir.

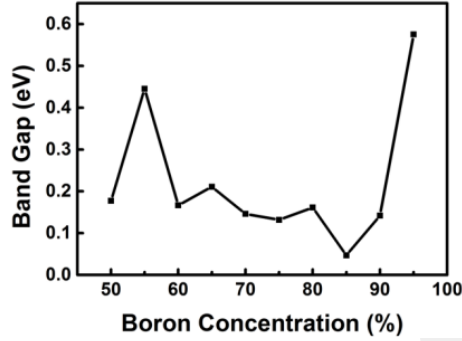
Amorf modelde 5 koordinatlı Si atomları kayda değer miktarda bulunmaktadır ve bunlar %60 B konsantrasyonuna kadar lineer bir artış sergilemiş ve bu orandan sonra dalgalı bir eğilim göstermiştir. Şunu da belirtmek gerekir ki 5 koordinatlı Si atomlarının modelde yüksek yüzdeye sahip olması önceki çalışmalardaki kristal yapıdaki 5 koordinatlı Si atomları ile örtüşmektedir. Değişen B oranıyla birlikte 3 koordinatlı ve 7 koordinatlı Si atomları dalgalı bir trendde sahiptir ve



Şekil 20. (a) Bağ açı dağılım fonksiyonları **(b)** Kusurlu $\langle 2,3,0,0 \rangle$ ve $\langle 4,0,0,0 \rangle$ ile ideal $\langle 2,2,2,0 \rangle$ polihedronlarının bor oranıyla değişimi

değerler %1 ile %10 arasında seyretmiştir ancak %95 B oranında 7 koordinatlı Si atomu keskin bir artış göstererek %20 değerine ulaşmıştır. Başka bir deyişle, %95 B oranında önemli miktarda 7 koordinatlı Si atomik kümeleri mevcuttur. 6 koordinatlı Si atomları dikkate alındığında ise 3 ve 7 koordinatlı Si atomları gibi dalgalı bir trende sahip olup %95 B konsantrasyonunda çok önemli bir yüzdeye (%60) ulaşmıştır.

PPDF ve koordinasyon sayılarının analizine ilaveten B_xSi_{1-x} malzemelerle ilgili daha detaylı bilgiye sahip olmak için bağ açı dağılım analizi de yapılmıştır. Bazı oranlara ait B-B-B, B-Si-B, Si-B-Si ve Si-Si-Si atomları arasındaki açılar Şekil 20.(a)'da verilmiştir. Amorf modelde B-B-B açıları ile ilgili iki tane ana pik ortaya çıktığı ve Şekil 20.(a)'dan da açıkça görülebileceği gibi verilen B konsantrasyonları için bu açıların 60° ve 108° 'de yer aldığı söylenebilir. Bu 60° 'lik açı, modelin beşgen ikozahedral yapıda olması anlamını taşımaktadır ve B-B-B açıları hem saf amorf bor hem de kristal bor yapısına uymaktadır. Si-B-Si açıları dikkate alındığında %50, %65 ve %85 B oranlarında $\sim 107-112^\circ$ 'lik açılarda keskin bir pik meydana geldiği ve bu pikin $109,5^\circ$ 'lik tetragonal açıya oldukça yakın olduğu ifade edilebilir. Ancak %95 B konsantrasyonu söz konusu olduğunda birden fazla ana pik ortaya çıkmıştır. Artan B içeriği, bu piklerin daha keskin bir şekilde kendini göstermesine sebep olmuştur. B-Si-B açılarına gelindiğinde ise farklı lokal yapıdan dolayı açılar çok dağılmıştır. Son olarak, modelde Si atom sayıları oldukça azaldığından dolayı %95 B oranında Si-Si-Si açıları oluşmamıştır. %55 ve %65 B içeriklerindeki Si-Si-Si açıları dikkate alındığında ise 60° ve 160° arasında geniş bir dağılım gösterdiği ve bu dağılımda pek çok pik mevcut olduğu söylenebilir.

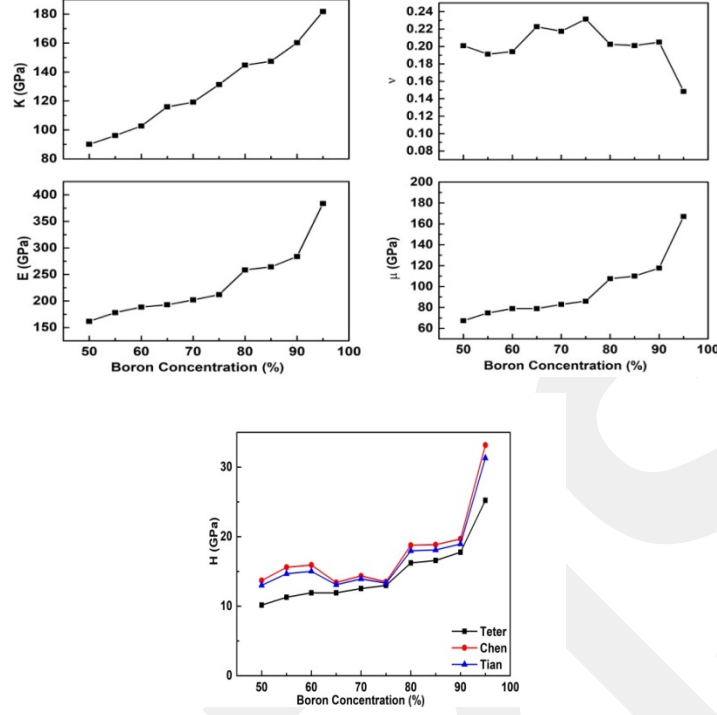


Şekil 21. Bor yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak band enerjisine ait değişim grafiği

Kristal ve amorf B ve B-zengini malzemelerin temel yapı birimi çoğunlukla ideal beşgen piramitlerden oluşan kuasimoleküler B_{12} ikozahedronlardır. $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ ve $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ Voronoi polihedronları sırasıyla ideal ve kusurlu piramitlere karşılık gelmektedir. Sonuç olarak, biz özellikle bu polihedronları ile bunlara ek olarak $\langle 4, 0, 0, 0 \rangle$ polihedronunu dikkate aldık ve mevcut B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bunların değişimlerini Şekil 20.(b)'de gösterdik. %65 B içeriği hariç diğer tüm B konsantrasyonlarında B atomu için %50'den fazla miktarda $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ polihedronu vardır. $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ ve $\langle 4, 0, 0, 0 \rangle$ polihedronları ise genel olarak artan B konsantrasyonuyla birlikte bir azalma göstermiştir. Bunun sebebinin ise yüzde koordinasyon grafiği dikkate alındığında (Şekil 19.(b)) molekül içerisinde 7 veya 8 koordinatlı atomik kümelerin de oluşmasından ileri geldiği söylenebilir.

BSi'nin kristal ve amorf yapıları özellikle yarı iletken teknolojisinde farklı uygulamalara sahiptir. Bu nedenle malzemenin elektronik yapısının belirlenmesi bu çalışmada modellenen amorf BSi alaşımları için de önemlidir. Şekil 21'de B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak malzemelerin HOMO-LUMO yasak band enerjisine ait değişim grafiği verilmiştir. %50-85 B konsantrasyonu arasında (%55 B konsantrasyonu hariç) grafiğin dalgalı bir trende sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ancak %85 B konsantrasyonundan sonra yasak band aralığında artış gözlenmiştir. Bunun sebebinin bu B oranlarında farklı yapılarda atomik kümelerin meydana gelme olasılığından dolayı olduğu düşünülmektedir.

Amorf malzemelerin mekanik özelliklerini tahmin edebilmek için ilk olarak hacme bağlı enerji değerleri bulunmuş ve daha sonra bu değerler üçüncü dereceden Birch-Murnaghan denklemine (Denk.3) uyarlanarak amorf yapının her bir B konsantrasyonuna ait Bulk modülü (K) değerleri



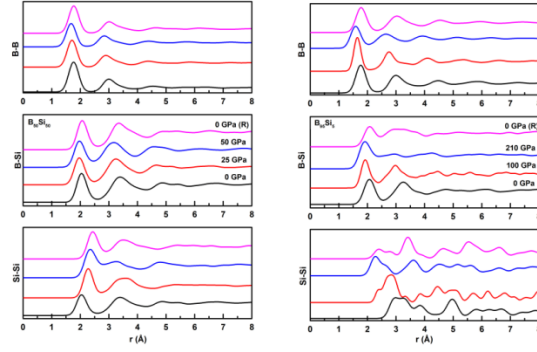
Şekil 22. B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Bulk modülü (K), Young modülü (E) Poisson oranı (ν), kayma modülü (μ) ve Vickers sertliğine (H) ait değişim grafikleri

hesaplanmıştır. Datalarımız Şekil 22’de verilmiştir. Artan B oranına bağlı olarak malzemenin Bulk modülünde de genel olarak artan bir trend gözlenmiştir ve ~90-180 GPa arasında değişen değerler hesaplanmıştır. Şekil 22’deki E grafiğine göre artan B konsantrasyonuna bağlı olarak malzemenin Young modülünde de genel bir artış olduğu görülmüştür.

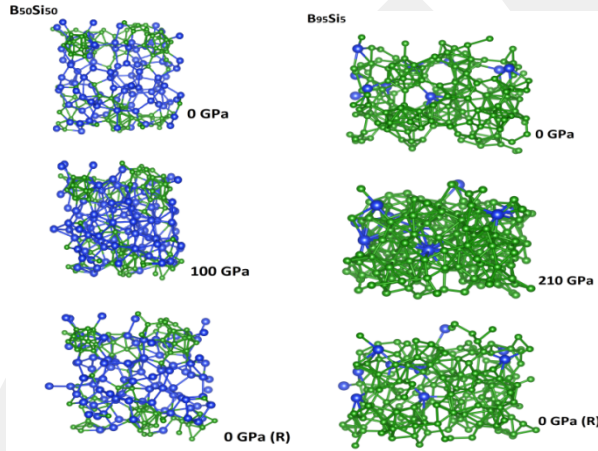
Poisson oranında (ν) %90 B oranına kadar genel olarak sabit bir trend ve %95 B oranında hızlı bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 22.). Amorf modelin kayma modülü (μ) ve Vickers sertlik (H) değerleri de hesaplanmış ve sırasıyla Şekil 22’de gösterilmiştir. Kayma modülünün ve Vickers sertliklerinin artan B oranına bağlı olarak çok benzer bir trend gösterdiği ilgili grafiklerden açıkça görülmektedir.

3.1.5 Amorf SiB modellerinin yüksek basınçtaki davranışı

Amorf BSi (a-BSi) malzemelerin yüksek basınçtaki davranışları çalışılmamıştır. Bu nedenle, BSi’lerin beş farklı orandaki (%50, %60, %70, %80 ve %95 B konsantrasyonlarında) amorf yapıları modellenmiş ve yüksek basınçlardaki davranışları incelenmiştir. Hesaplamalar sabit basınç *ab initio* metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



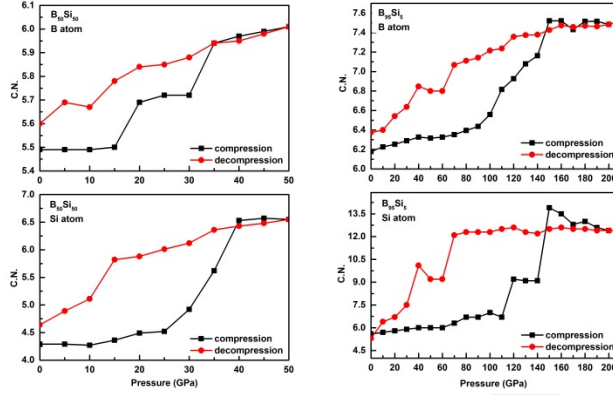
Şekil 23. $B_{50}Si_{50}$ ve $B_{95}Si_5$ için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları



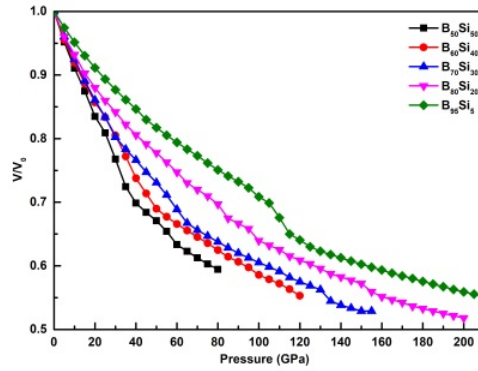
Şekil 24. Belirtilen basınçlardaki $B_{50}Si_{50}$ ve $B_{95}Si_5$ yapıları

Farklı oranlarda modellenen a-BSi'lere kademeli artışla uygulanan basıncın, malzemelerin mikro yapısında meydana getirdiği varyasyonları belirlemek için ilk adım olarak PPDF'leri analiz edilmiş ve bazı oranlara (%50 ve %95 B konsantrasyonu) ait grafikler Şekil 23'de gösterilmiştir. Bu değişikliklerin daha net ortaya konması için ayrıca minimum basınç, maksimum basınç ve basınç kaldırdıktan sonraki atomik yapıları görselleştirilerek Şekil 24'de verilmiştir. Şekil 23 ve Şekil 24'e dayanarak uygulanan basıncın, malzemelerin kısa menzilli düzenlerini çok fazla etkilemediğinden dolayı bu yapıların yoğun bir amorf yapı oluşturarak amorf fazda kalmaya devam ettiği sonucuna ulaşılabilir. Yani malzemelerde amorf-amorf faz geçişi meydana gelmiştir.

Uygulanan yüksek basınç sonucu amorf modellerin mikro yapılarında meydana gelen değişimlerin daha detaylı belirlenmesi için yukarıdaki analize (PPDF) ek olarak malzemelerin koordinasyon sayılarındaki artma-azalma durumları da incelenmiştir (Şekil 25). Şekil 25'e göre, hem B-koordinasyonları hem de Si-koordinasyonları, a- $B_{50}Si_{50}$ ve a- $B_{95}Si_5$ modelleri için sırasıyla



Şekil 25. $B_{50}Si_{50}$ ve $B_{95}Si_5$ 'in artan ve azalan basınca bağlı olarak koordinasyon sayısı değişimi



Şekil 26. Basıncın bir fonksiyonu olarak amorf modellerde meydana gelen hacim değişimi

40 GPa ve 150 GPa'ya kadar artmış ve bu değerlerden sonra genel olarak sabit bir trend göstermiştir. Bunun yanı sıra, $a-B_{50}Si_{50}$ ve $a-B_{95}Si_5$ modellerinin maksimum basınç değerindeki (%50 B oranı için 50 GPa ve %95 B oranı için 210 GPa) B-koordinasyonları sırasıyla 6,0 ve 7,5 olarak bulunmuştur. Yine bu modeller için yukarıda belirtilen maksimum basınç değerleri için hesaplanan Si-koordinasyonları sırasıyla 6,6 ve 12,4'tür. Bilindiği gibi BSi'nin kristal formunda B- ve Si-koordinasyonları sırasıyla 6 ve 5'tir. Bu verilere dayanarak basıncın artmasıyla malzemelerin hem B hem de Si koordinasyon sayıları kısmen lineer olarak artış göstermiş ve B atomu kristal yapıninkine yakın değerlere sahip olurken Si atomu kristalinkinden daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Malzemelere uygulanan basınç azaltıldıkça, $a-B_{50}Si_{50}$ modeli için hem B- hem de Si-koordinasyon sayıları azalırken $a-B_{95}Si_5$ 'te B-koordinasyonu azalmasına rağmen Si-koordinasyonları belirli bir basınç değerine kadar genel olarak sabit olarak seyretmiş ve daha sonra 0 GPa'ya kadar azalma göstermiştir. Her iki model de orijinal amorf yapısına oldukça yakın koordinasyon değerlerine ulaşmıştır, yani malzemelerimiz orijinal yapısına dönebildiğinden dolayı yaptıkları faz geçişi tersinir olarak tanımlanabilir.

Yapılan analizlere ilaveten basıncın bir faktörü olarak malzemelerin hacimlerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve sonuçlar Şekil 26'da verilmiştir. İlgili grafik dikkate alınarak ve yaptığımız analizlere dayanarak artan basınçla birlikte amorf malzemelerimizin hacminin azaldığını ve uygulanan basınç kaldırıldıkça eski hacmine döndüklerini söyleyebiliriz. Yani, bu durumlar malzemelerimizde meydana gelen amorf-amorf faz geçişinin tersinir olduğunu desteklemektedir.

3.2 Amorf Bor Oksit

3.2.1 Amorf B₆O modeli ve yüksek basınçtaki faz geçişi

Olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, bor suboksit (B₆O) araştırmacıların ilgisini çeken malzemelerden bir tanesidir. Yüksek sertlik, yüksek termal iletkenlik, yüksek kimyasal inertlik vs. bu malzemenin önemli özelliklerinden bazılarıdır [11, 64-68]. Vickers sertliği 38-45 GPa olan B₆O, süper sert malzeme olarak bilinmektedir [69-71] ve bu sertlik B₄C ve kübik BN malzemeleriyle kıyaslanabilmektedir [67]. B₆O en sert üçüncü malzeme olarak sıralanır ve oksit malzemelerin de en sertidir. Fakat B₆O hala ticarileştirilmemiştir. Bunun nedeni normal şartlarda B₆O'nun sinterlenemeyen bir malzeme olmasıdır [72, 73]. B₆O'nun oksitlenerek B₂O₃ yapıya dönüşme eğiliminde olmasından dolayı, uygun bir sinterleme yaklaşımı belirlenememiştir. Üstelik yüksek-basınç sinterleme teknikleriyle bile tam yoğunlaştırılması oldukça zordur [72, 73].

B₆O genellikle yüksek sıcaklıkta ve 8 GPa kadar olan basınç aralığında [65, 77, 80-83], B₂O₃'ün [65, 77, 80-83] veya diğer oksidanların [74-79] amorf ya da kristal bor fazlarıyla kimyasal etkileşmesi sonucu sentezlenebilmektedir. Fakat atmosferik basınçta üretilen örneklerinde çoğunlukla oksijen-yetersizliği (B/O=6/1 kimyasal oranı tam sağlanamamaktadır) gözlenmektedir. Yani malzeme B₆O_x (x<0,9) kimyasal bileşiğine sahip olmaktadır. Buna ek olarak, bu malzemelerde zayıf kristalleşme gözlenmektedir [77]. Eğer amorf bor başlangıç yapısı olarak kullanılırsa, stokiometrik B₆O'nun üretimi 4,0 GPa'yı aşan basınçlarda ve 2000 K civarındaki sıcaklıklarda yapılabilmektedir [65]. Eğer β-B₁₀₆ kristali başlangıç malzemesi olarak kullanılırsa stokiometrik B₆O'nun 1,0 GPa'ya kadar azalan basınç değerinde üretilebileceğini göstermiştir [84]. Bununla beraber, saf B₆O fazını üretmek hala zordur. Bor suboksit, α-rombohedral bor kristaline benzer bir kristal yapıya sahiptir. B₆O kristali, kuasimolekül (B₁₂) ikosahedrondan ve rombohedronun merkezindeki iki oksijen (O-O) atom zincirinden oluşmaktadır [11, 78].



Şekil 27. (a) Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu. **(b)** B ve O atomlarının koordinasyon dağılımı.

B_6O dahil olmak üzere, amorf bor oksit (BO_x) filmleri evaporasyon, katodik ark biriktirme ve radyo frekansı magnetron püskürtme gibi farklı deneysel teknikler kullanılarak üretilebilmektedir [85-91]. Bu deneysel çalışmalar özellikle ince filmlerin mekanik özelliklerine odaklanmış ve O oranındaki bir artışın malzemenin film yoğunluğunda ve mekanik özelliklerinde azalmaya neden olduğunu bulmuştur.

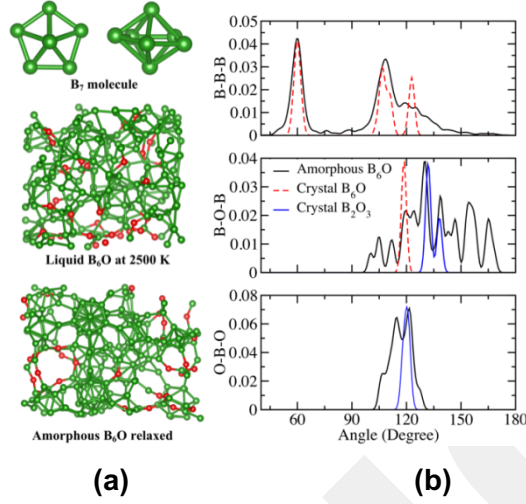
Amorf BO_x 'i modellemek için literatürde iki teorik çalışmaya rastlanmaktadır. Klasik moleküler dinamik simülasyonlarda [86], O konsantrasyonunun mekanik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmış ve artan O konsantrasyonu ile birlikte B-O bağlarının iyoniklerini arttırdığı ve bununda elastik modülünde azalmaya neden olduğu rapor edilmiştir. İkinci çalışmada [92], BO_x filmlerindeki olası safsızlıkların (N, C, Ar gibi) mekanik özelliklere olan etkisi *ab initio* simülasyonları kullanılarak araştırılmıştır.

Yüksek basınç çalışmasında [93], basıncın azaltılması esnasında B_6O kristalinin amorf yapıya dönüştüğü bulunmuştur. Amorf B_6O yapıda, amorf bor trioksit ($a-B_2O_3$) ve amorf bor ($a-B$) olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, nanoindentation (nanoiz) işleminin, B_6O 'da lokal amorfizasyona neden olduğu deneysel çalışmada gözlenmiş [94] ve *ab initio* simülasyonlarında incelenmiştir [95].

Şekil 27.(a)'da kristal B_6O ve B_2O_3 ile $a-B_6O$ malzemelerin lokal yapısıyla ilgili önemli bilgiler veren kısmi çiftler dağılım fonksiyonu (PPDF) verilmiştir. B-O ve O-O korelasyon fonksiyonlarının

değerlendirmesi, amorf ve kristal B_6O fazları arasında radikal farklılıkların ve $a-B_6O$ ve B_2O_3 kristali arasında bazı benzerliklerin olduğunu ortaya koymaktadır. B_6O için B-O dağılımındaki ilk pik $1,51 \text{ \AA}$ 'da yer almaktadır. Bu değer, daha önceki simülasyonlarda [96] önerilen $1,50 \text{ \AA}$ değeriyle örtüşmesine rağmen deneysel sonuçlardan $1,43-1,47 \text{ \AA}$ [78, 97] daha uzundur. Diğer taraftan, $a-B_6O$ 'nun ortalama B-O uzunluğu $1,37 \text{ \AA}$ olarak tahmin edilmiştir, bu değer kristal yapınıninkinden oldukça kısadır ($1,51 \text{ \AA}$). Fakat B_2O_3 kristal yapısında oluşan B-O ($1,35 \text{ \AA}$) bağ uzunluğuyla önemli derecede kıyaslanabilmektedir. İlk O-O piki, kristalde $3,35 \text{ \AA}$ amorf yapıda ise $2,38 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu ise bize B_6O kristal ve amorf fazlarındaki O-O paketlemesinin oldukça farklı olduğunu belirtmektedir. Diğer taraftan, amorf yapı için elde edilen O-O dağılım değeri, B_2O_3 kristali için tahmin edilen değer ile aynıdır. İlk B-O ve O-O pikinin konumundaki kısaltmalar (azalmalar) $a-B_6O$ modelinde, B-O yapılarının ayrıştığı yönünde yorumlamıştır. $a-B_6O$ için tahmin edilen ortalama B-B bağ uzunluğu $1,75 \text{ \AA}$ 'dur, bu da aslında B_6O kristali için tahmin edilen teorik değerlerle ($1,70-1,81 \text{ \AA}$) [96] ve deneysel tahminlerle $1,68-1,83 \text{ \AA}$ [98] bağdaşmaktadır (kristaldeki farklı B-B bağ mesafeleri interikosahedral ve intraikosahedral bağlardan kaynaklanmaktadır). B-B çiftindeki ikinci ve üçüncü pikler sırasıyla $2,98 \text{ \AA}$ ve $4,48 \text{ \AA}$ 'da oluşmaktadır. B-B korelasyonunda ilk iki pikin konumu kristal B_6O fazı için belirlenen $1,76 \text{ \AA}$ ve $2,99 \text{ \AA}$ 'a oldukça yakınken üçüncü pikin pozisyonu kristalde elde edilen $3,66 \text{ \AA}$ 'dan oldukça büyüktür. İlk üç pikin konumu amorf bor (sıvı bor) için deneysel çalışmalarda rapor edilen $1,80 \text{ \AA}$ ($1,78 \text{ \AA}$), $2,93 \text{ \AA}$ ($3,15 \text{ \AA}$) ve $4,38 \text{ \AA}$ ($4,7 \text{ \AA}$) [98, 99] değerleriyle uyuşmaktadır. Ayrıca bu değerler *ab initio* simülasyonları kullanılarak elde edilen $a-B$ modeli için rapor edilen $1,78 \text{ \AA}$, $3,02 \text{ \AA}$ ve $4,54 \text{ \AA}$ [100] verileriyle de paraleldir. B-B çiftinde göze çarpan ikinci ve üçüncü pikler, $a-B_6O$ 'da orta erimli düzen oluştuğunu belirtmektedir. Orta erimli düzenler muhtemelen amorf yapıdaki ideal ve kusurlu beşgen piramitlerin ve B_{12} ikosahedral moleküllerin var olmasından kaynaklanmaktadır. PPDF analizlerinin en önemli sonucu, amorf B_6O modelinin hem B_2O_3 sistemine hem de $a-B$ 'ye yapısal olarak benzemesidir.

Amorf modelin koordinasyon dağılımı Şekil 27.(b)'de gösterilmiştir. Şekilden B koordinasyonun 2-7 aralığında değiştiği ve %55 oranıyla altılı koordinasyonun en dominant koordinasyon olduğu görülmektedir. İkinci ve üçüncü sırada en baskın olanlar sırasıyla üçlü (%17) ve beşli (%11) koordinasyonlardır. Bu dağılım yaklaşık olarak B atomlarının ortalama koordinasyon sayısını $5,2$ olarak vermektedir. Bu değer, kristalde oluşan 6 koordinatlı B atomlarıyla kıyaslanabilmektedir. Diğer taraftan, O atomları için ikili koordinasyon %84 oranla en baskın olandır. Üçlü koordinasyon oranı yaklaşık %16'dır. O atomlarının ortalama koordinasyon sayısı $2,15$ 'tir, bu değer B_6O kristali için 3 'tür. Koordinasyon analizlerinden, amorf fazdaki O atomlarının oluşturduğu motiflerin B_6O

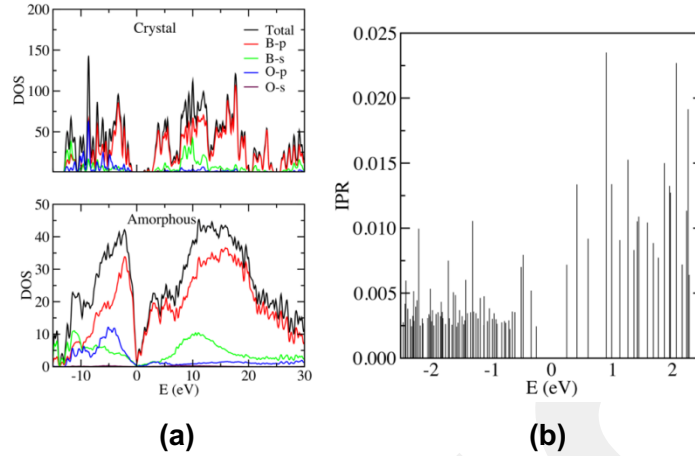


Şekil 28. (a) Beşgen bipiramidal tipteki motif (B_7), sıvı (2500 K) ve amorf B_6O modeller. **(b)** Atomik bağ açısı dağılım analizi.

kristalinde O atomlarının oluşturduğu yapılardan farklı olduğu fakat B_2O_3 amorf ya da kristalinde O atomlarının oluşturduğu motife benzer olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

B atomları etrafında oluşan motifleri belirlemek için Voronoi çokyüzlü yaklaşımı kullanıldı. Kristal B_6O fazında $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ indeksiyle temsil edilen ve beklenildiği gibi sadece bir tipte ideal beşgen piramit-benzeri kümelerin olduğu çokyüzlü vardır. Diğer taraftan, amorf yapıda B atomları için dokuz farklı çokyüzlü belirlenmiş ve en baskın olanları $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ (%53) ve $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ (%10) indisli çokyüzlülerdir. Burada $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ çokyüzlüsü tamamlanmamış beşgen piramit-benzeri yapılara karşılık gelmektedir. Bu iki tipteki kümeler, amorf yapının bor zengini bölgelerinde mükemmel ve kusurlu B_{12} ikosahedronların oluşmasına sebep olmuştur. Modelin görselleştirilmesiyle, a- B_6O 'da beşgen bipiramidal tipteki bir motifi (B_7) de oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 28.(a)).

Amorf modelin, atomik seviyede lokal yapısı hakkında ekstra bilgiye sahip olmak için atomik bağ açısı dağılım analizi yapılmıştır. Şekil 28.(b) açılarının dağılımını vermektedir ve bu dağılımlar amorf ve kristal fazların lokal yapılarında farklılıklar olduğunu göstermektedir. En göze çarpan fark, kristalin aksine amorf modelde O-B-O açılarının oluşmasıdır. Bu açılarının varlığı amorf yapıda B-O motifinin polimerizasyona uğradığını göstermektedir. Halbuki bu tür motifler kristalde izole olmuş durumdadır. O-B-O dağılımı 100° - 130° aralığında değişmektedir ve 115° ve 120° 'de iki ana pik vardır. Aynı zamanda B-O-B açıları 95° - 170° aralığında değişen geniş bir dağılıma sahiptir



Şekil 29. (a) Total elektron durum yoğunluğu (TDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS). **(b)** Hesaplanan IPR.

ancak bu açılar kristal için 120° 'de tek bir pik vermektedir. Diğer taraftan, amorf modelde B-B-B dağılımı B_6O kristalinkine benzer şekilde yaklaşık 60° ve 108° 'de iki ana pike sahiptir. Bu pikler, beşgen piramitlerin intraikosahedral bağları ile meydana gelmektedir. Yaklaşık 123° 'deki keskin pik kristaldeki interikosahedral birimleriyle ortaya çıkmaktadır. Böylesi bir pik a- B_6O 'da zayıf bir şekilde kendini göstermektedir çünkü ideal ve kusurlu beşgen piramit-benzeri motifler birbirleri ile rastgele bağlanmaktadır.

B_6O fazlarının elektronik yapısı; toplam elektron durum yoğunluğu (TDOS), kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS) ve inverse participation ratio (IPR) kullanılarak analiz edilmiştir. Hem kristal hem de amorf yapı için hesaplanan TDOS Şekil 29.(a)'da verilmiştir. B_6O kristali için HOMO-LUMO yasak band enerjisi 2,47 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer önceki 1,9-2,4 eV [101] aralığındaki teorik GGA simülasyon sonuçları ile örtüşmektedir. Ancak G_0W_0 yaklaşımını kullanarak elde edilen 2,93-3,0 eV [101, 102] değerlerinden küçüktür. Amorf yapı için HOMO-LUMO band enerjisi yaklaşık 0,51 eV olarak bulunmuştur. B_6O 'nun hem kristal hem de amorf yapısı için PDOS analizi, B-p elektronlarının hem valans hem de iletkenlik bandında baskın olduğunu göstermektedir. Fakat O-p elektronlarının valans bandına bir miktar katkısı varken, B-s elektronlarının ise iletkenlik bandına bir miktar katkısı bulunmaktadır. Bu bulgular önceki simülasyonlarla örtüşmektedir [101]. Hesaplanan IPR Şekil 29.(b)'de verilmiştir. İletim band kenarı yüksek IPR'leri nedeniyle lokalize olmuşken, valans band kenarı düşük IPR'leri nedeniyle zayıf lokalize olmuşlardır. Band kenarlarında asimetric bir lokalizasyon gözlenmektedir ve bu durum a- B_6O için n-tipi ve p-tipi katkılamaı birbirinden ayırt etmek için kullanabilmektedir [103].

İletim bandı kenarındaki lokalizasyon nedeniyle, Fermi seviyesinin iletim bandına kaydırılması zor olacaktır ve dolayısıyla n-tipi katkının a-B₆O için p-tipi katkıdan daha zor olması beklenmektedir. Malzemenin p-tipi katkılı olması durumunda yüksek elektron hareketliliği olacağı tahmin edilmektedir.

Amorf ve kristal fazlar için Enerji (E)-hacim (V) bağıntısı hesaplanmış ve Bulk modülünü (K) üçüncü dereceden Birch-Murnaghan durum denkleminde (EOS) (Denk.3) uyarlanarak, kristal için 231 GPa olarak bulunmuştur ve bu değer daha önce rapor edilen 230-232 GPa [101, 104, 105] sonuçları ile örtüşmektedir. Amorf B₆O için Bulk modülü ~106 GPa olarak tahmin edilmiştir.

Poisson oranı (ν) kristal için ~0,14, amorf yapı için ~0,18 olarak bulunmuştur. Kristal için yapılan tahminimiz, literatürde rapor edilen 0,147-0,15 [96, 106] değerlerine oldukça yakındır. Young modülü (E), kristal için 498 GPa ve amorf faz için 203 GPa olarak hesaplanmıştır. Kristal için tahminlerimiz yine önceki araştırmalarda bildirilen 480-482 GPa [96, 106] değerleri ile uyum içerisindedir. B₆O kristalinin kayma modülü (μ) 227 GPa olarak bulunmuştur, bu değer literatürdeki 207-218 GPa [95, 96, 101, 104-107] sonuçları ile örtüşmektedir. Amorf yapı için modül 86 GPa olarak tahmin edilmiştir.

Vickers sertliği (H) kristal yapı için 34-41 GPa olarak bulunmuştur, bu değerler 38-45 GPa [69-71, 95, 96, 101, 104-107] olarak hesaplanan deneysel tahminlerle kıyaslanabilir sonuçlardır. Diğer taraftan, amorf faz için Vickers sertliği 13-18 GPa olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla B₆O'nun amorfizasyonu ile birlikte Vickers sertliğinde göze çarpan bir azalış olduğu gözlemlenmiştir.

B₆O'nun amorfizasyonu ile beraber, O atomları etrafında önemli yapısal düzenlemeler göze çarpmıştır. O atomlarının ortalama koordinasyon sayısı 3'ten 2,15'e değişmiş ve B-O ile O-O mesafeleri kısalmıştır. Öyle ki bu değerler B₂O₃'de oluşan değerlerle kıyaslanabilir durumdadır. Kısalan B-O ve O-O uzaklıkları, amorf modelde O atomlarının koordinasyon sayısındaki azalmadan ve sistemin O-zengini bölgeler oluşturmaya eğiliminden kaynaklanmaktadır. Şekil 28'den B- ve O- zengini bölgelerin oluştuğu kolaylıkla görülmektedir.

B₂O₃'ünküyle kıyaslanabilir olan B-O ve O-O aralıkları, bağ açısı dağılım fonksiyonu ve O atomlarının koordinasyon sayısı yapısal olarak O-zengini bölgelerin B₂O₃ sistemininkine benzer olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan B-zengini bölgeler için, B-B korelasyonunun ilk üç pik pozisyonu a-B'ninkine oldukça benzerdir. Sonuç olarak, B-zengini bölgelerin yapısal olarak a-

B'nin özelliklerini gösterdiğini öne sürmekteyiz. Bu gözlemler aslında basıncın bırakılmasıyla elde edilen deneysel amorf yapıyla uyuşmaktadır [93].

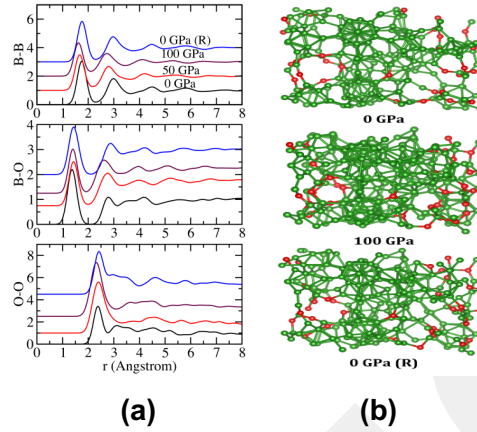
Bu tarz faz ayrımları, termodinamik açıdan B ve O atomlarının bazı uzun-erimli difüzyonlarını gerektirmektedir. Faz ayrımı 2500 K'de hipotetik sıvı yapıda meydana gelmekte (Şekil 28) ve hızlı katılaştırma sürecinde de varlığını sürdürmektedir. Burada B₆O'nun atmosferik basınç ve sıcaklıklarda bozunduğunu fakat yüksek basınçlarda eritilebildiğini [108] vurgulamak gerekir. Deneysel çalışmalarda 5,8 GPa'lık bir basınçtaki ve 2710±40 K sıcaklıktaki sıvı B₆O'nun düşük soğutma oranı kullanılarak soğutulduğunda B₆O kristaline dönüştüğünü [108] ve hızlı soğutma oranında ise sıvı fazının rombohedral B ve B₂O₃ kristallerine dönüştüğünü rapor edilmiştir [108]. Bu gözlemler yüksek basınç(lar)daki B₆O'nun sıvı fazındaki muhtemel faz ayrımlarını da ortaya koymaktadır ve bu yüzden de bizim bulgularımızı desteklemektedir.

Amorfizasyon B₆O'da dikkate değer bir hacim genişlemesine sebep olmaktadır. Hacim genişlemesinin fiziksel temel nedeni modelde açık yapılı B₂O₃-benzeri motiflerin oluşumuyla ilgilidir. Açık yapılı bölgelerin, a-B₆O'nun elastik özelliklerinde, B₆O kristaline kıyasla, dikkate değer değişimine (yumuşamasına) sebep olduğuna inanıyoruz. Fakat a-B₆O'nun Vickers sertliği yine de yüksektir ve bu nedenle sert malzeme olarak sınıflandırılabilir.

Amorf modelde, B₇ molekülünün oluşması dikkat çeken diğer bir gözlemdir. Böylesi bir molekülün oluşumu, bilgimiz dahilinde, a-B dahil olmak üzere bor-esaslı amorf ve kristal malzemelerde gözlenmemiştir. Fakat B₇H₇ tipi moleküller deneysel olarak sentezlenebilmektedir [109]. B₇ molekülünün oluşumunu neyin desteklediği açık değildir fakat faz ayrımının varlığının buna sebep olduğu düşünülmektedir.

Son olarak, mevcut çalışmadaki tüm tahminlerin saf stokiyometrik 224 atom modeline dayandığının altını çizmek zorundayız. Hazırlama tekniklerine bağlı olarak, farklı O oranlarında ve saflıklarda amorf B₆O sentez edilebilmektedir. Yalnızca farklı O oranlarının ve saflıkların, lokal yapıya ve mekanik ve elektronik özelliklere nasıl etki ettiği tam olarak bilinmemektedir. Bu faktörlerinde araştırılması önem arz etmektedir. Grubumuzda farklı oranda O atomuna sahip B₆O_x amorf yapılar oluşturulmaya çalışılmaktadır.

Sonuç olarak, a-B₆O'nun yapısal düzenlemeleri, elektronik ve mekanik özelliklerinin detaylı analizleri *ab initio* moleküler dinamiği kullanılarak yapılmıştır. Amorf model, normal basıncında

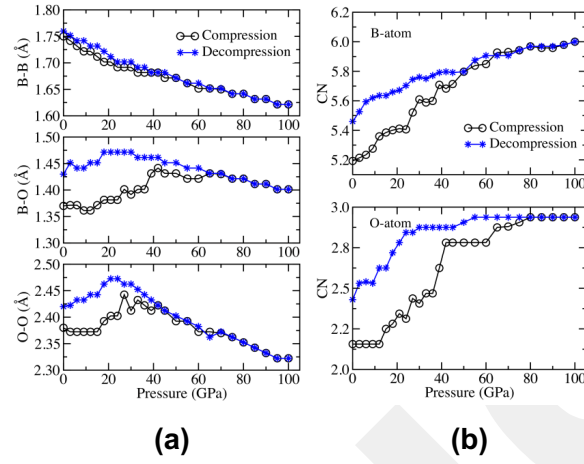


Şekil 30. (a) Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu (PPDF). **(b)** Farklı basınçtaki amorf modeller.

hipotetik B₆O sıvısının hızlı katılaştırılmasıyla elde edilmiştir. Amorf B₆O modelinde B- ve O-zengini bölgeler oluşmuştur. O-zengini bölgeler B₂O₃'ün özelliklerini taşıırken B-zengini bölgeler a-B özelliklerini taşımaktadır. B-zengini alanlarda, tam ve kusurlu B₁₂ molekülleri görülmüştür. B₁₂ moleküllerine ek olarak beşgen bipiramit (B₇) molekülünün oluşumu da gözlenmiştir. Amorf faz, kristale kıyasla daha dar yasak band aralığına sahiptir. İletim band kenarındaki elektron lokalizasyonundan dolayı a-B₆O'da p-tipi katkılamanın daha uygun olduğu önerilmektedir. Bulk modülü ve Vickers sertliği amorfizasyon ile önemli derecede azalmıştır. Bu da açık yapılı B₂O₃ bölgelere atıf edilmiştir.

Bildiğimiz kadarıyla, bugüne kadar a-BO_x sistemleri üzerinde deneysel yüksek basınç çalışmaları yapılmamıştır. Yüksek basınçta amorf malzemeler kristallere kıyasla kademeli koordinasyon artışı, yavaş gevşeme, kalıcı yoğunlaşma gibi bazı farklı davranışlar gösterebilir. Sonuç olarak, a-BO_x bileşiklerinin yüksek basınçtaki davranışlarını araştırmak oldukça motive edicidir. Bu çalışmada, a-B₆O'nun yüksek basınç davranışı sabit basınç *ab initio* hesaplamalarıyla elde edilmiştir.

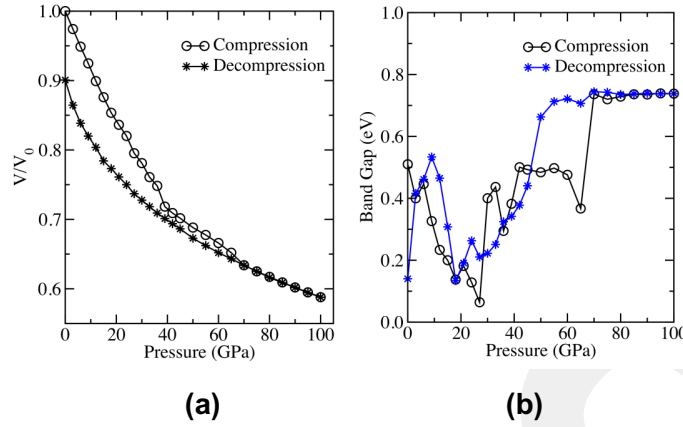
a-B₆O'daki basıncın sebep olduğu yapısal değişikliklere ışık tutmak için önce kısmi çift dağılım fonksiyonları (PPDF) incelenmiş ve bazı dağılımlar Şekil 30.(a)'da verilmiştir. Analiz, 100 GPa'daki yapının ve basıncın bırakılmasıyla elde edilen yapının amorf kaldığını göstermektedir (bkz. Şekil 30.(b)), çünkü her iki yapıda da uzun menzilli atomik düzenin olmadığı ancak iyi tanımlanmış kısa menzilli düzene sahip olduğu görülmektedir. Bu durum a-B₆O'nun yüksek basınçlarda başka bir amorf yapıya faz dönüşümü yaptığı anlamını taşımaktadır.



Şekil 31. Basıncın bir fonksiyonu olarak **(a)** bağ uzunluklarındaki **(b)** koordinasyon sayılarındaki değişim.

Sistemin basınca nasıl tepki gösterdiğini öğrenmek için tüm korelasyonların ilk tepe konumundaki değişimi incelenmiş ve Şekil 31.(a)'da gösterilmiştir. Ortalama B-B bağ mesafesinin diğer mesafelere göre basınca daha duyarlı olduğu ve artan basınçla azaldığı gözlenmiştir. Bu durum a-B'de gözlemlere benzer şekildedir[110]. Ortalama B-O bağ uzunluğunun genel eğilimi 43 GPa'ya kadar artma yönündedir. Bu basınçtan sonra ise azalma eğilimi göstermektedir. Basınç uygulaması ile B-O mesafesindeki artış a-B₂O₃'te paraleldir [111]. O-O ayrımı, B-O korelasyonundaki ile benzer bir eğilim göstermektedir, ancak sadece 33 GPa'ya kadar artmakta ve daha sonra aşamalı olarak azalmaktadır. Basıncın azaltılmasıyla B-B mesafesi artmakta ve sıfır basınçta 1,76 Å değerine ulaşmaktadır. Hem B-O hem de O-O mesafeleri benzer bir eğilim göstermektedir. Basınç yavaşça serbest bırakıldıkça, bu mesafeler hafifçe artmakta ve bazı basınç aralıklarında maksimum değere ulaşip tekrar azalma eğilimi göstermektedirler. Sıfır basınçta, B-O ve O-O ayrımları sırasıyla 1,43 ve 2,42 Å'dır. Basıncın bırakılması sonucu elde edilen modeldeki değerler (1,76, 1,43 ve 2,42 Å), orijinal modelde tahmin edilen 1,75, 1,37 ve 2,38 Å değerlerinden biraz daha uzundur. Bu bulgu, bu iki amorf konfigürasyon arasında bazı yerel farklılıkların olduğunu işaret etmektedir.

Koordinasyon analizi, yüksek basıncın sebep olduğu değişikliklerin doğasını ayrıntılı olarak belirlememize yardımcı olmaktadır. Şekil 31.(b) basınç uygulamasıyla koordinasyonların varyasyonunu göstermektedir. Normal koşullarında, B atomlarının ortalama koordinasyonu yaklaşık 5,2'dir ve bu değer kristalde 6 koordinasyondan daha azdır. B atomlarının koordinasyonu



Şekil 32. Basıncın bir fonksiyonu olarak **(a)** hacim **(b)** Yasak band aralığındaki değişim.

iki ila yedi arasındadır. Altı kat koordinasyon en sık gözlenen koordinasyondur. Üç katlı (~%17) ve beş katlı (~%11) modeldeki ikinci ve üçüncü en yaygın motiflerdir. Üç katlı koordinasyon çoğunlukla O atomlarındaki bağlardan kaynaklanmaktadır. O atomlarının ortalama koordinasyonu 2,15 olup kristaldeki 3'ten küçüktür. %84 O atomunun iki katlı koordinasyonu diğerlerinin ise üç katlı koordinasyonu vardır. Basınç uygulamasıyla, B-atomlarının ortalama koordinasyonu sabit bir artış gösterir. 65 GPa ve daha yüksek basınçlarda B-atomlarının ortalama koordinasyonu yaklaşık 6'ya ulaşır. O atomlarının CN'si 80 GPa'da yaklaşık 2,93'tür ve 100 GPa'ya kadar neredeyse sabittir. Basınç azaltıldığında, B atomlarının koordinasyonu aşamalı olarak azalır ve sıfır basınçta 5,46 değerine ulaşır. Öte yandan, O atomlarının koordinasyonu azalma eğilimi gösterip 2,43 değerine ulaşır. Her iki koordinasyon orijinal model için tahmin edilen 5,2 ve 2,15'ten biraz daha yüksektir, bu da basınç azaltılması sırasında modelde bazı yüksek koordineli konfigürasyonların sistemde kaldığı anlamına gelir.

Koordinasyon analizi, basınçla indüklenen düşük yoğunluklu bir amorf yapıdan yüksek yoğunluklu başka bir amorf yapıya faz dönüşümü yaptığını göstermektedir. Basıncın azaltılmasıyla orijinal yapı elde edilemediği için, bu faz geçişi tersinmez bir faz geçişidir.

Bu bulguyu desteklemek için, hacmin basınçla nasıl değiştiği çalışıldı ve Şekil 32.(a)'da verildi. Basıncın artırılmasıyla birlikte hacim aşamalı olarak azalmakta ve basıncın azaltılmasıyla hacim yavaş yavaş artmakta fakat orijinal hacmin sadece %90'ı elde edilmektedir. Bu durum a-B₆O'nun kalıcı bir yoğunlaşmaya uğradığını ve bu faz geçişin tersinmez olduğunu desteklemektedir.

Tablo 5. Kristal ve amorf yapının bulk modülü (K), Young modülü (E), kayma modülü (μ), sertlik (H) ve Poisson oranı (ν).

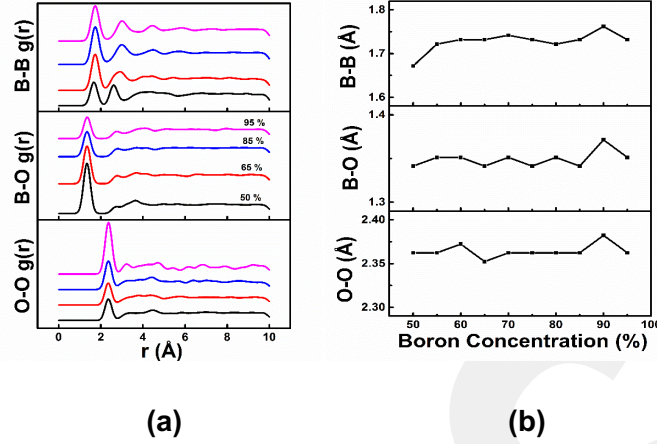
Yapı	K(GPa)	ν	E(GPa)	μ (GPa)	H(GPa)
Kristal	231	0,14	498	227	34 (Denk.8) 43 (Denk.9) 41 (Denk.10)
Amorf (orijinal)	106	0,18	203	86	13 (Denk.8) 18 (Denk.9) 17 (Denk.10)
Amorf (Rec)	128	0,17	253	108	13 (Denk.8) 18 (Denk.9) 17 (Denk.10)

Yapısal özelliklerin ardından a-B₆O'nun elektriksel özelliğinin basınç altındaki değişimini inceledik. Orijinal modelin yasak band aralığı yaklaşık 0,51 eV civarındadır ve bu değer kristal band aralığından (2,47 eV) küçüktür. Yasak band aralığının basınçla değişimi Şekil 32.(b)'de verilmiştir. Artan basınçla birlikte band boşluğunun ilk olarak azaldığı ve 27 GPa'da minimum seviyeye ulaştığı gözlenmiştir. Daha sonra da bazı dalgalanmalarla 0,74 eV değerine ulaşmıştır. 100 GPa'dan basınç serbest bırakıldığında, yasak band oldukça karmaşık bir davranış gösterir: 100 GPa ve 55 GPa arasında neredeyse değişmeden kalmış ve sonra 18 GPa'ya kadar önemli ölçüde azalmıştır. 0 GPa'da ise 0,14 eV değerine ulaşmıştır.

Malzemelerin mekanik özelliğinin karşılaştırılması Tablo 5'te verilmiştir. Bu tablodan anlaşıldığı gibi basınçla yoğunlaştırılmış amorf malzeme orijinal malzemeye göre daha iyi mekanik özellik göstermektedir.

3.2.2 Farklı oranlarda amorf bor oksit malzemeler

Bor zengini bor oksitlerin, B₂O [112, 113] ve B₆O [11, 78, 83] kristalleri olmak üzere sadece iki fazı sentezlenmiştir. Bor zengini boridlerin en serti olarak kabul edilen B₆O'ya karşı özel bir ilgi vardır [114]. Rombohedral ve ortorombik kristal yapılar, B₆O için en kararlı fazlar olarak önerilmesine rağmen [106] bu malzemenin kristal yapısı ile ilgili hala belirsizlikler mevcuttur.

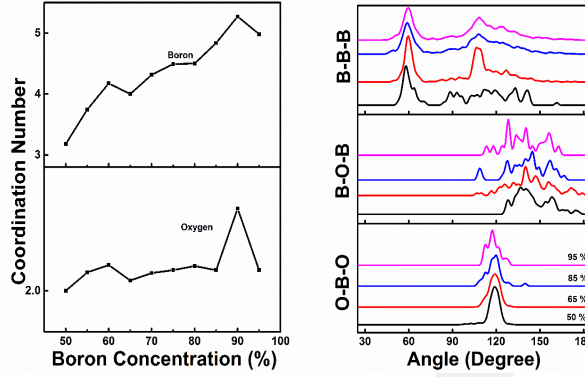


Şekil 33. (a) Bazı B konsantrasyonlarına ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. **(b)** B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B-B, B-O ve O-O için varyasyonlar.

Normal şartlar altında, kristalleşme B_6O malzemesi için oldukça zayıf olduğundan dolayı bu malzemenin kolaylıkla amorf yapı oluşturabileceği yönünde bir yorum yapılması mümkündür.

Bu projede farklı oranlarda BO malzemeler modellenmiş ve her bir orana ait amorf BO konfigürasyonlarının mikro yapılarını ortaya koyabilmek amacıyla ilk olarak kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF) incelenmiştir. Şekil 2'de bu malzemelere ait PPDF grafikleri verilmiştir. Şekil 33.(a)'dan da açıkça görülebileceği gibi farklı oranlardaki BO konfigürasyonları karakteristik bir amorf dağılım yapısı ortaya koymaktadır. Amorf yapılardaki kısmi dağılım fonksiyonlarında ilk pik belirgin olarak kendini ortaya koymakta, daha sonraki pikler çok zayıf olarak kendini göstermekte ve belli bir mesafe sonrasında bu pikler kaybolmaktadır. Bizim modellediğimiz malzemelerde de yukarıda belirtildiği gibi amorf yapılarda beklenen kısmi dağılım fonksiyon grafikleri gözlemlenmiştir. B konsantrasyonu arttıkça dağılımlarda da önemli değişikliklerin olduğu görülmüştür. Artan B konsantrasyonu ile birlikte B-B ve O-O'nun birinci piklerin yoğunluğunda artma görülürken B-O'nun birinci piklerinde azalma olduğu Şekil 33.(a)'dan da açıkça görülmektedir.

Şekil 33.(b)'de bazı B oranlarına ait bor oksitlerin birinci maksimum pik pozisyonları verilmiştir. Bu pik pozisyonları, ilgili malzemelere ait bağ uzunlukları hakkında bilgi vermektedir. Grafikler dikkate alındığında artan B konsantrasyonuna bağlı olarak B-B atomik bağ uzunluğu genel olarak sabit bir trend göstermiş ancak %50 B konsantrasyonunda bir düşüş ($\sim 1,67$ Å) ve %90 B konsantrasyonunda bir artış ($\sim 1,76$ Å) olduğu saptanmıştır ve B-B atomları arasındaki ortalama bağ uzunluğu %55-85 ve %95 B oranı için yaklaşık olarak 1,72-1,74 Å aralığında belirlenmiştir.



(a)

(b)

Şekil 34. (a) B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve O atomlarına ait ortalama koordinasyon sayıları. **(b)** Bağ açısı dağılım fonksiyonları.

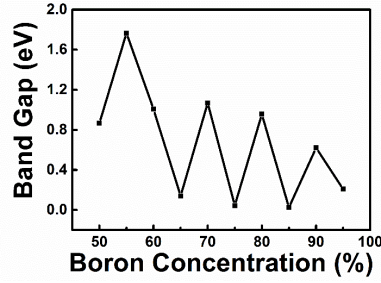
B-O ve O-O atomları arasındaki bağ uzunlukları dikkate alındığında genel anlamda hafif dalgalı bir eğilim gözlenmesine rağmen %90 B konsantrasyonunda B-B bağlarındakine benzer şekilde bir artış görülmüştür. %90 B oranı hariç diğer B oranları dikkate alındığında B-O atomlarının 1,34-1,35 Å ve O-O atomlarının 2,35-2,37 Å arasında bir uzunluğuna sahip olduğu söylenebilir. %90 B konsantrasyonunda ise B-O bağ uzunluğu (~1,37 Å) ve O-O bağ uzunluğu (~2,38 Å) maksimum değerlerine ulaşmıştır. Sonuç olarak, bor oranındaki artış (%90 B oranı hariç) atomlar arasındaki bağ uzunlukları üzerinde fazla bir etkiye sahip olmamıştır.

Modellenen malzemelerin atomik yapıları hakkında daha detaylı bilgilere sahip olmak için ikinci adım olarak PPDF'lerdeki ilk minimum değerlerini kullanarak amorf yapıların ortama koordinasyon sayıları tahmin edilmiş ve mevcut bulgular Şekil 34.(a)'da gösterilmiştir (Bor konsantrasyonuna bağlı olarak B-B korelasyonu için 2,14-2,3 Å, B-O dağılımı için 2,01-2,09 Å değerleri kullanılmıştır. O-O atomları arasında bağ oluşmamaktadır). Şekil 34.(a) dikkate alındığında artan B konsantrasyonuna bağlı olarak B atomuna ait koordinasyon sayısında genel olarak artan (3,18-5,27) bir trend gözlenmiş ancak %95 B konsantrasyonunda belli bir miktar düşüş (4,98) saptanmıştır. Elde edilen 5,27 değeri önceki çalışmalarda elde edilen kristal yapıdaki 6 koordinasyonlu B atomik kümelerine oldukça yakındır. O atomlarına ait ortalama koordinasyon sayısı dikkate alındığında CN, %90 B konsantrasyonuna kadar hafif dalgalı seyreden bir trend (2,0-2,06) göstermiş ancak %90 B oranında meydana gelen bir artıştan (2,2) sonra %95 B oranında tekrar diğer değerlere yakın bir değere (2,05) ulaşmıştır. Bu değer önceki çalışmalarda elde edilen kristal yapıdaki 3 koordinasyonlu O atomik kümeleriyle kıyaslanabilir şekildedir. Bu da

O atomlarının amorf yapılarda, B_2O_3 malzemesinde olduğu gibi 2 koordinasyona sahip olma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

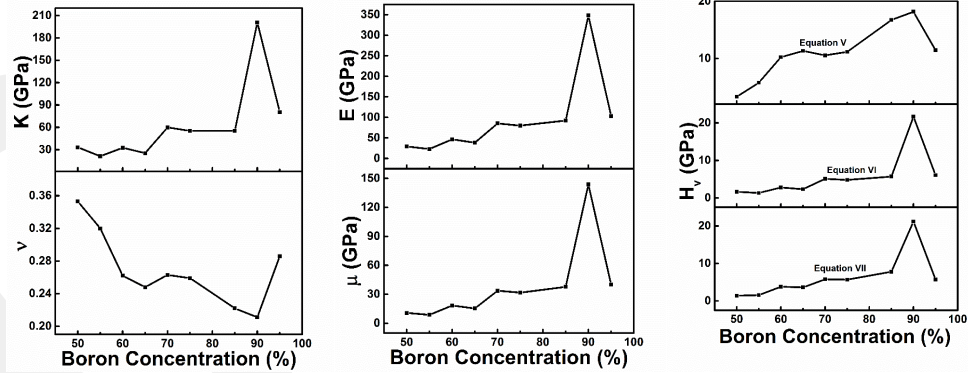
Bor zengini B_xO_{1-x} malzemelerinin atomik yapısı ile alakalı daha detaylı bilgilere ulaşabilmek amacıyla yapılan PPDF ve ortalama CN analizlerine ek olarak bağ açısı dağılım analizi de gerçekleştirilmiştir. Şekil 34.(b)'de farklı B oranlarına ait B-B-B, B-O-B, O-B-O ve O-O-O atomları arasındaki açılar gösterilmiştir. B-B-B açıları dikkate alındığında yaklaşık 60° 'de keskin bir pik göze çarpmaktadır. Bu 60° 'lik açı modellenen malzemelerin pentagonal ikozahedral yapılara sahip olduğunu ortaya koymaktadır ve bu açılar saf kristal ya da amorf yapılarıyla örtüşmektedir. Belirlenen 60° 'lik pike ek olarak %65, %85 ve %95 B konsantrasyonlarında yaklaşık 107° 'de ikinci bir pik dikkat çekmektedir. Bu açının da $109,5^\circ$ 'lik tetragonal açığa oldukça yakın olduğu belirtilebilir. %50 B oranında ise malzeme 88° - 141° aralığında geniş bir dağılım göstermekte ve dağılım içerisinde pek çok sayıda pik görülmektedir. B-O-B açısı göz önüne alındığında, yaklaşık 108° - 170° aralığında geniş bir trend ortaya çıkmakta ve bu aralıkta pek çok sayıda pike rastlanmaktadır. Modeldeki farklı lokal yapılardan dolayı açıların bu şekilde çok dağılmış olduğu düşünülmektedir. O-B-O açıları için %50 ve %65 B konsantrasyonlarındaki amorf yapılarda 119° 'de tek bir keskin pikin olduğu, %85 ve %95 B oranlarında ise bu pikin yanında göze çarpan başka piklerin de meydana geldiği Şekil 34.(b)'den açıkça görülmektedir. Bu durum, artan B konsantrasyonuna bağlı olarak modeldeki O atomlarının sayısı azaldığından dolayı malzemelerde O-B-O atomları arasında 119° 'den başka açılarının da ortaya çıktığı şeklinde yorumlanabilir. Son olarak O-O atomları arasındaki bağ olmadığından dolayı O-O-O arasında açılara da rastlanmamıştır.

Proje kapsamında farklı B konsantrasyonlarında modellenen bor oksitlerin elektronik yapılarının belirlenmesi de büyük önem taşımaktadır. Bor konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak amorf BO malzemelerinin HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) - LUMO (en düşük dolu olmayan moleküler orbital) yasak band enerjilerine ait değişim grafiği Şekil 35'te verilmiştir. Şekil 35'e göre, grafik genel olarak dalgalı bir trende sahiptir. Daha önce yapılan GGA simülasyon çalışmalarında kristal BO'lar için HOMO-LUMO band aralık enerjileri 1,9-2,4 eV arasında [101, 102] bulunmuştur. Bu değerler bizim amorf bor oksitlerimiz için oldukça küçük değerlerde ($\sim 0,02$ - $1,06$ eV) olmakla birlikte %55 B konsantrasyonunda maksimum değerine (1,76 eV) ulaşmış ve kristal için daha önce yapılan band aralık değerlerine yaklaşmıştır.



Şekil 35. Bor konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak band aralık enerjisine ait değişim grafiği.

B konsantrasyonuna bağlı olarak her bir malzemeye ait Bulk modülü (K) değerleri hesaplanmıştır ve değişim grafiği Şekil 36.(a)'da gösterilmiştir. Grafikten de açıkça görülebileceği gibi %65 B konsantrasyonuna kadar K değeri ~20-35 GPa arasında dalgalı bir trend göstermiş olmakla birlikte %70-85 B oranlarında ~55-60 GPa arasında değişen değerlere yükselmiştir. Ancak %90 B konsantrasyonunda maksimum değerine (200 GPa) ulaşmış ve %95 B oranında 90 GPa değerine azalarak tekrar bir düşüş ortaya koymuştur. Elde ettiğimiz sonuçlar ile önceki yapılan kristale ait elde edilen sonuçlar (230-232 GPa) [102, 105, 106] arasında fark vardır. Bunun sebebi, kristal yapıların modellediğimiz amorf malzemelere göre daha kompakt bir düzene sahip olmasından kaynaklı olabilir.



Şekil 36. B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak (a) Bulk modülü (K), Poisson oranı (ν), (b) Young modülü (E), Kayma modülü (μ) ve (c) Vickers sertliklerine (H) ait değişim grafikleri.

Poisson oranına (ν) ait grafiğe göre, amorf malzemeler artan B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak genel itibariyle hafif dalgalı azalan bir trend (~0,22-0,35) göstermekte ve %90 B oranında minimum değerine (0,21) ulaşmaktadır. Fakat %95 oranında tekrar bir artış olduğu (0,29) göze

çarpmaktadır. Bulduğumuz bazı B oranlarındaki değerler ile önceki yapılan kristal formdaki yapılara ait Poisson verileri (0,147-0,15) [96, 107] kısmen örtüşmektedir.

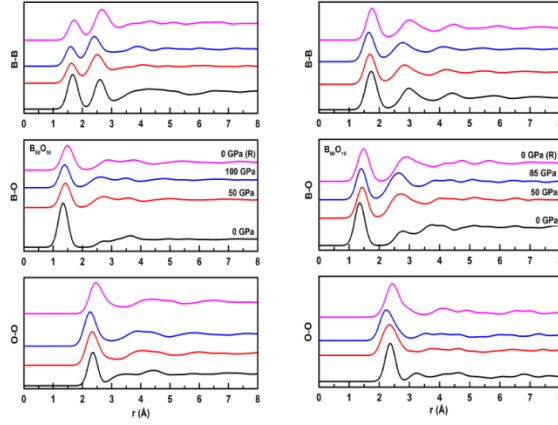
Hesaplanan E değerlerine ait grafik Şekil 36.(b)'de gösterilmiştir. Grafiğe göre, artan B konsantrasyonuna bağlı olarak hafif dalgalı bir artış (~23-92 GPa) söz konusudur. Bununla birlikte, %90 B oranında *K* değerine benzer şekilde önemli bir artış (348 GPa) ve daha sonra tekrar bir düşüş (103 GPa) meydana gelmiştir. Bulunan değerler literatürde daha önce kristal BO'lar için elde edilen sonuçlar (480-482 GPa) [96, 107] ile farklılık göstermektedir.

Şekil 36.(b) dikkate alındığında, kayma modülüne (μ) ait grafiğin Young modülüyle aynı trendi gösterdiği açıkça görülmektedir. μ hesaplamaları sonucunda malzememiz ~9-40 GPa arasında değişen değerlere sahip olup %90 B konsantrasyonunda 143,7 GPa'lık maksimum değerine ulaşmıştır. Elde ettiğimiz değerler, literatürde kristal yapılar için yer alan çalışmalara ait sonuçlarla (207-218 GPa) [96, 102, 105-107, 115, 116] kıyaslandığında oldukça düşük çıkmaktadır. Bu sonuç da amorf yapıdan kaynaklanmaktadır.

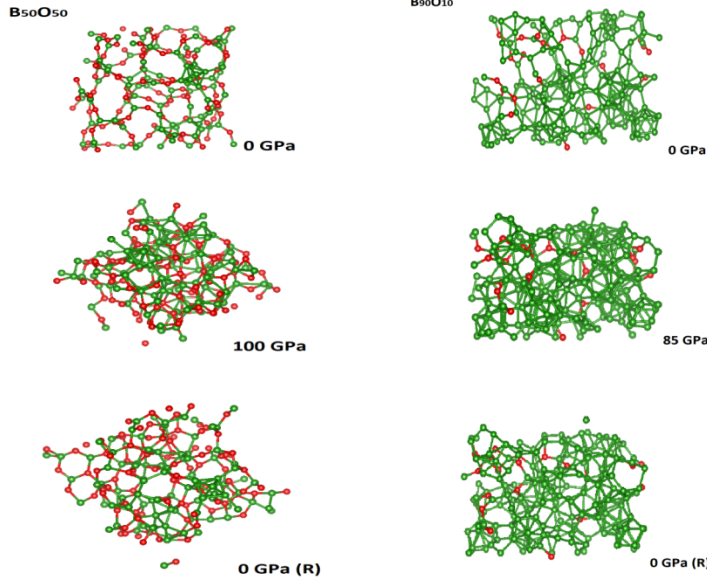
Vickers sertliği (H) de malzemelerin diğer önemli bir mekanik özelliğidir ve elde edilen sonuçlar Şekil 36.(c)'de verilmiştir. Modeller artan B konsantrasyonuna bağlı olarak %50-85 B oranında genel olarak artan bir dağılım göstermesine rağmen diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi %90 B oranında maksimum değerine ulaşmış ve daha sonra %95 B oranında tekrar bir azalma göze çarpmıştır. Kristal malzeme için yapılan daha önceki çalışmalarda 38-45 GPa [69-71, 97, 106, 117] arasında değişen değerler elde edilmiştir. Sonuç olarak, bor oksitlerin amorfizasyonu ile önemli bir düşüş meydana geldiğini söylemek mümkündür.

3.2.Amorf BO modellerinin yüksek basınçtaki davranışı

Literatür araştırmamız kapsamında, amorf B_2O_3 'ün yüksek basınçtaki davranışı ilgili mevcut bir çalışma olmasına [118] rağmen diğer oranlarda bu konuyla ilgili herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Amorf malzemelere uygulanan basınç neticesinde, bu konfigürasyonların kristallerden yapısal olarak daha farklı davranışlar gösterdiği için beş farklı orandaki (%50, %60, %65, %75, %90) bor zengini amorf BO (a-BO) bileşiklerinin yüksek basınçtaki davranışları incelenmiştir. Hesaplamalar sabit basınç *ab initio* metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



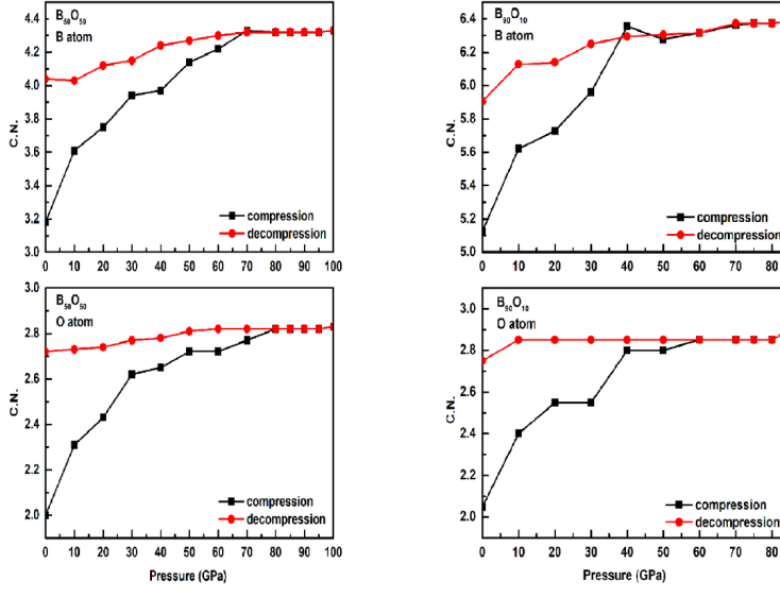
Şekil 37. $B_{50}O_{50}$ ve $B_{90}O_{10}$ için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



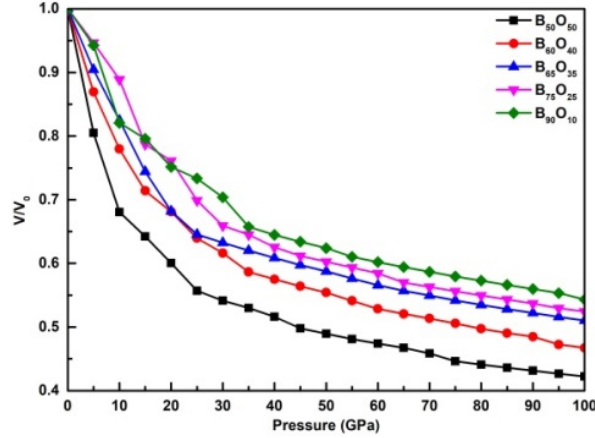
Şekil 38. Belirtilen basınçlardaki $B_{50}O_{50}$ ve $B_{90}O_{10}$ yapıları.

Basıncın etkisiyle a-BO'larda meydana gelen yapısal değişimleri ortaya koyabilmek amacıyla ilk olarak farklı B oranlarındaki (%50, %60, %65, %75, %90) malzemelere ait PPDF'ler incelenmiş ve %50 ile %90 B oranlarına ait grafikler Şekil 37'de gösterilmiştir. Şekil 37 ve 38'den yola çıkarak malzemelerin kısa erimli yerleşim düzenlerinin neredeyse aynı kaldığı ve bu nedenle uygulanan basınç (85-100 GPa) sonucunda amorf yapıda kalmaya devam ettiği söylenebilir. Bu durum, BO yapılarının yüksek basınç altında amorf-amorf faz geçişi (*amorf fazdan başka bir amorf faza*) yaptığını anlamını taşımaktadır.

Yüksek basıncın amorf malzemeler üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğunun daha detaylı analizi için PPDF'e ek olarak koordinasyon sayılarındaki değişim de incelenmiş ve Şekil 39'da gösterilmiştir. Şekil 39'dan da açıkça görülebileceği gibi a-B₅₀O₅₀ için B ve O atomlarının koordinasyon sayıları sırasıyla 70 GPa ve 80 GPa'ya kadar artış göstermiş ve bu basınç değerlerinden sonra sabit kalmıştır. a-B₉₀O₁₀ yapısı dikkate alındığında ise hem B hem de O atomlarının koordinasyon sayıları yaklaşık 60 GPa'ya kadar artış göstermiş ve bu değerden sonra sabit kalmıştır. Bununla birlikte, a-B₅₀O₅₀ yapısı için 100 GPa basınçta (uygulanan maximum basınç değeri) B ve O koordinasyon sayıları sırasıyla 4,3 ve 2,8 değerlerine ve a-B₉₀O₁₀ yapısı için ise 85 GPa basınçta (uygulanan maximum basınç değeri) B ve O atomlarına ait koordinasyon sayıları sırasıyla 6,4 ve 2,9 değerlerine artış göstermiştir. Bilindiği gibi kristalde B ve O atomları sırasıyla 6 ve 3 koordinasyonludur. Elde ettiğimiz sonuçlara dayanarak, artan B konsantrasyonu ile birlikte yüksek basınçtaki B atomlarının koordinasyon sayısı artmıştır yani %50 B oranında B koordinasyonu kristaldeki 6'dan daha düşükken (4,3) %90 B oranında kısmen de olsa daha yüksek bir değere (6,4) ulaşmıştır. Diğer taraftan, artan B konsantrasyonu yüksek basınçtaki O'ya ait koordinasyon sayıları üzerinde önemli bir değişiklik ortaya koymamıştır ve kristaldeki 3 koordinasyonlu O atomlarına da oldukça yaklaşmıştır (B₅₀O₅₀ ve B₉₀O₁₀ için O koordinasyon sayısı sırasıyla 2,8 ve 2,9). Malzemeler üzerinde uygulanan basınç azaltılmaya başlandığında B atom koordinasyon sayıları da azalmaya başlamıştır ve 0 GPa basınç değerine gelindiğinde B₅₀O₅₀ ve B₉₀O₁₀ için sırasıyla 4,0 ve 5,9'a ulaşmıştır. Diğer taraftan, O atomlarına ait koordinasyon sayıları belirli bir basınç değerine kadar neredeyse sabit kalıp 0 GPa'ya yakın basınçlarda hafif bir azalma eğilimi göstermiştir ve 0 GPa'da B₅₀O₅₀ ve B₉₀O₁₀ için sırasıyla 2,7 ve 2,8 olarak bulunmuştur. Simülasyonu yapılan tüm amorf modellerde her iki atom için de elde edilen koordinasyon sayıları orijinal modeldeki koordinasyon sayılarından bir miktar yüksek değerlerde elde edilmiştir ve bu durum malzemelerimizin uygulanan basıncın etkisiyle düşük yoğunluklu amorf yapıdan yüksek yoğunluklu başka bir amorf yapıya faz geçişi yaptığını taşımaktadır. Azalan basınçla birlikte malzemelerimiz ilk baştaki orijinal yapısına dönemediği için faz geçişleri tersinmez faz geçişi olarak tanımlanabilir.



Şekil 39. Artan ve azalan basınca bağlı olarak $B_{50}O_{50}$ 'nin ve $B_{90}O_{10}$ 'un koordinasyon sayısı değişimi



Şekil 40. Basıncın bir fonksiyonu olarak amorf modellerdeki hacim değişimi

Bu tersinmez faz geçişini doğrulamak amacıyla koordinasyon analizine ek olarak basıncın bir fonksiyonu olarak farklı B konsantrasyonlarındaki malzemelere ait hacim değişiklikleri incelenmiştir ve bu değişimler Şekil 40'ta gösterilmiştir. Şekil 40'a göre, artan basınçla birlikte hacmin azaldığı açıkça görülmektedir ve basınç kaldırılmaya başladığında malzemelerimiz eski hacmine dönememekte, kalıcı olarak daha yoğun bir forma sahip olmaktadır. Sonuç olarak, meydana gelen bu durum da malzemelerimizde meydana gelen faz geçişinin tersinmez olduğunu ortaya koymakta ve koordinasyon analizini desteklemektedir.

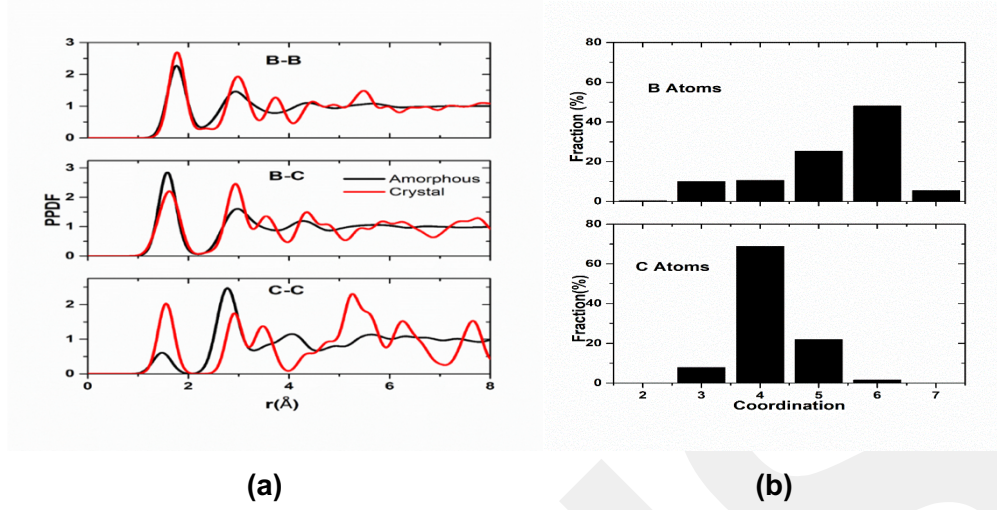
3.3. Bor karbür amorf malzemeler

3.3.1 Amorf B₄C

Elmas ve kübik bor nitrür (c-BN) gibi güçlü kovalent bağa sahip katılar süper sert malzemeler olarak bilinirler. En kararlı B-C bileşiği olan bor karbür (B₄C), [61], elmas ve c-BN'den sonra en sert üçüncü malzemedir. B₄C termo mekanik ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra yüksek sertlik, hafiflik ve ısıya dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir [119]. Plazma destekli kimyasal buhar depolama (PECVD) tekniği gibi deneysel metotlar kullanılarak kolayca üretilebilir [120]. B₄C kesme takımı, aşınma dirençli dişliler ve balistik zırh gibi çeşitli pratik uygulama alanlarına sahiptir ve bu alanlarda oldukça yaygın bir şekilde kullanılabilir [5,6]. Ayrıca elektronik cihazlarda kullanılan diyot ve transistörlerde de kullanılabilir [6]. İyi bir nötron absorblayıcı olduğundan dolayı nükleer reaktörlerde reaktiviteyi kontrol etmek için kullanılabilir [121]. B₄C malzemesinin bir başka işlevsel kullanım alanı ise nötron yakalama tedavi yöntemi kullanılarak kanser tedavisinde kullanılmasıdır [122].

B₄C kristal (çok kristalli ve tek kristaller) ve amorf fazlara sahiptir. B₄C'nin atomik yapısı oldukça eşsizdir ve literatürde uzun yıllardır kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır [63, 123-128]. Başlangıçta B₄C'nin sadece B₁₂ ikosahedronları ve C-C-C lineer zincirinden oluştuğu düşünülmekteydi [129, 130]. Fakat daha sonraki yıllarda Raman ve NMR spektrum analizleri B₄C'nin aslında B₁₁C ikosahedronları ve C-B-C interikosahedron zincirlerinden oluştuğunu göstermiştir [61, 63]. Fakat B ve C atomlarının B₄C'nin birim hücrelerinde nasıl bulunduğu hakkındaki belirsizlikler halen bulunmaktadır. Bilimsel ve teknolojik araştırmaları geliştirmek için malzemenin lokal yapısının daha iyi anlaşılması oldukça önemlidir.

İlgi çekici bir malzeme olan amorf bor karbür (a-B₄C) radyasyon yayma işlemi [131], kompresyon şoku [132], çizik testi [133, 134], elektrik alan [135], basınçsızlaştırma [136] ve kayma deformasyonu [137, 138] gibi çeşitli deneysel teknikler aracılığıyla elde edilebilir. Fakat rastgele ikosahedral yapısı nedeniyle amorf malzemenin lokal yapısı kristalden oldukça karmaşık bir yapıdadır. Daha önce yapılan çalışmalar, kristal yapıya benzer şekilde amorf yapıdaki B atomlarının B₁₁C ikosahedronlar ve ikosahedronlara bağlı C-B-C zincirleri gibi iki farklı motiflerden oluştuğunu önermektedir [139, 140]. Fakat **deposited** amorf filmlerinde C-B-C zinciri oluşmadığı gözlenmiştir [141, 142]. Sonuç olarak farklı deneysel yöntemler kullanılarak, farklı lokal yapılara



Şekil 41. (a) a-B₄C ve kristal B₄C'nin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. **(b)** Amorf modelin koordinasyon dağılımları.

sahip a-B₄C oluşturulabilir. Deneylerde de görüldüğü gibi farklı lokal yapılar a-B₄C'nin farklı mekanik özellikler göstermesine neden olabilir. Örneğin, deposition (biriktirme) sıcaklığına bağlı olarak malzemenin sertliği 20,8 ve 33,8 GPa değerleri arasında olduğu görülmektedir [142].

Bu zamana dek a-B₄C'yi modellemek için literatürde iki teorik çalışma bulunmaktadır. Fakat bu çalışmalar B₁₂ molekülü ve farklı koordinasyon dağılımına sahip olma gibi değişik kimyasal yapılardan oluşmaktadır. İlk çalışma, 120 ve 135 atom sayısına sahip model ile 840 K/ps gibi oldukça hızlı soğuma oranı kullanılarak oluşturulmuştur [121]. İkinci teorik çalışmada ise 216 atom (154 B atomu, 62 C atomu) içeren amorf model farklı sıcaklık aralıklarında ve 41,25 K/ps ve 165 K/ps soğuma oranı kullanılarak oluşturulmuştur [119]. Sonuç olarak, bu çalışmalarda kullanılan farklı soğuma oranları ve farklı atom sayısından oluşan süper hücreler a-B₄C'nin mikro yapısını etkileyen ana faktörlerdir.

Bu çalışmanın temel amacı daha yavaş soğuma oranı (66 K/ps) ve daha fazla atom sayısı (320) kullanarak a-B₄C oluşturmak ve malzemenin kısa erimli düzeni ve elektriksel ve mekanik özelliklerini inceleyerek literatürde bulunan mevcut verilerle kıyaslamaktır.

Tablo 6. a-B₄C’de B ve C atomlarının koordinasyon dağılımları.

1. Komşu	2	3	4	5	6	7	Referanslar
B (%)	0,39	10	10,54	25,30	48,04	5,46	Bu çalışma
	0	15	18,80	21,40	42,90	1,9	[119]
C (%)	0	7,80	68,75	21,87	1,50	0	Bu çalışma
	0	4,90	61,30	29,00	4,80	0	[119]

Kısmi çift dağılım fonksiyonları (PPDFs) malzemelerin mikro yapısını incelemek için güvenilir yaklaşımlardan bir tanesidir. Bu yüzden ilk olarak B₄C’nin amorf ve kristal yapısının PPDFs analizi incelenmiş ve Şekil 41(a) ile gösterilmiştir.

B-B, B-C ve C-C bağları a-B₄C’nin yapısı ve özelliklerini belirlemek için oldukça önemli bir rol oynadığından, bütün bağ çiftlerinin ilk tepe noktaları incelenmiş ve a-B₄C’nin (B₄C kristali) B-B, B-C ve C-C korelasyonunun ilk pikleri sırasıyla yaklaşık olarak 1,77 Å (1,77 Å), 1,58 Å (1,62) Å ve 1,49 Å (1,56 Å) olarak bulunmuştur. Bulgularımız, a-B₄C için daha önce rapor edilen 1,75 Å (B-B), 1,57 Å (B-C) ve 1,54 Å teorik sonuçları ile uyum içerisindedir [119]. Amorf yapıda C-C bağının sınırlı sayıda olmasından dolayı, ilk C-C pikinin şiddeti, B-B ve B-C bağlarının ilk piklerinden nispeten daha küçüktür.

Toplam ve kısmi koordinasyon sayısı (CNs) ve kimyasal dağılım analizi malzemenin mikro yapısını detaylı bir şekilde araştırmak için gereklidir. Bu yüzden ikinci adımda PPDF’lerin ilk minimum değerleri (B-B için ~2,22 Å, B-C için ~2,19 Å ve C-C için ~2,24 Å) kullanılarak koordinasyon ve kimyasal dağılım analizleri yapılmıştır. Şekil 41(b)’ de atomların koordinasyon dağılımları gösterilmektedir. a-B₄C modelinde, B atomları 2’den 7’ye uzanan koordinasyon dağılımına sahiptir. Bu değerler arasından, altı katlı koordinasyon yaklaşık olarak %48 oranıyla en baskın olandır (aynı zamanda Tablo 6’da da gösterilmektedir). Bu değer referans 119’da rapor edilen %42,90 değerinden fazladır. Amorf yapımız üç katlı (%10) ve dört katlı (%10,54) koordinatlı B atomlarını sahipken referans 119’ da bu değerler sırasıyla %15 ve %18,80 olarak hesaplanmıştır. Fakat bizim amorf yapımız Tablo 6’dan da görüleceği gibi referans 119’ da belirtilen a-B₄C modelinden yaklaşık %4 daha fazla beş ve yedi katlı koordinasyon sayısına sahiptir. Bu koordinasyon dağılımları ile B atomlarının ortalama koordinasyon sayısı 5,29

Tablo 7. B ve C atomlarının kimyasal çevresel dağılımları.

a-B ₄ C				
B		C		
B ₅ C ₁	23,83%	B ₄	57,81%	
B ₆	20,31%	B ₅	20,31%	
B ₄ C ₁	9,77%	B ₃ C ₁	10,94%	
B ₅	7,03%	B ₃	3,12%	
B ₃ C ₂	6,64%	B ₂ C ₁	3,12%	
B ₁ C ₂	5,86%	B ₄ C ₁	1,56%	
B ₄ C ₂	4,30%	B ₁ C ₂	1,56%	
B ₃ C ₁	3,12%	B ₆	1,56%	
B ₂ C ₂	3,12%			
B ₇	2,73%			
B ₄	2,34%			
B ₂ C ₁	2,34%			
C ₃	1,95%			
B ₂ C ₃	1,95%			
B ₁ C ₃	1,56%			
B ₆ C ₁	1,56%			
B ₃ C ₃	0,78%			
B ₃	0,39%			
B ₁ C ₁	0,39%			

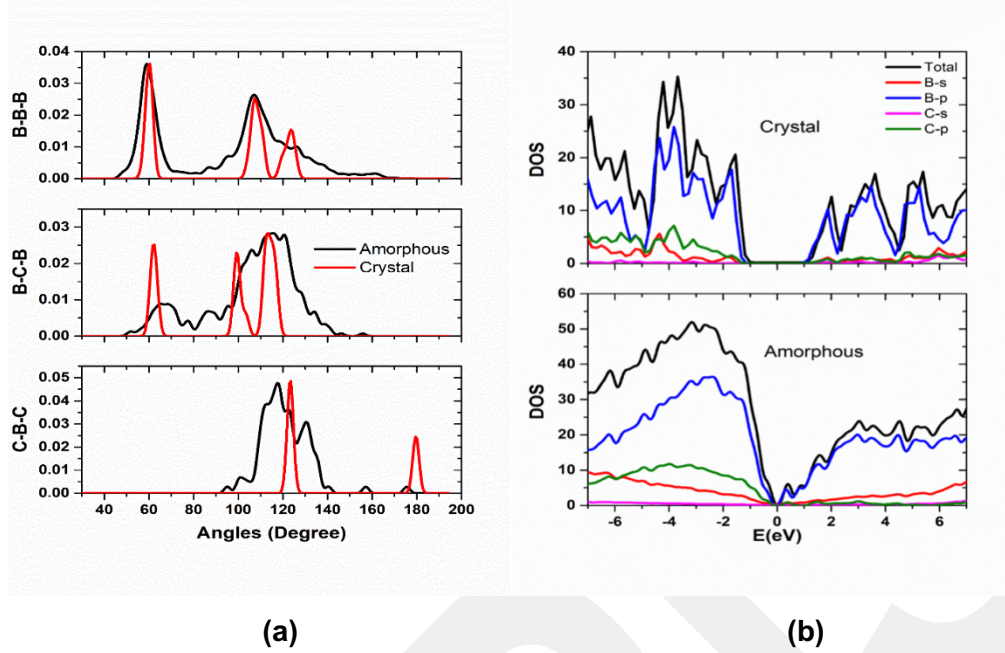
değerindedir. Kristal yapıda 5,66 olan ortalama koordinasyon sayısı amorf yapı ile karşılaştırılabilir değere sahiptir. C atomları için %68,75 oranı ile dört katlı koordinasyon en baskın olanıdır ve daha önceki teorik çalışmada belirtilen %61,3 değeri ile oldukça uyumludur [119]. İkinci ve üçüncü dominant koordinasyonlar sırasıyla beş katlı (%21,87) ve üç katlı (%7,80) koordinasyon sayıları ile referans 119'da rapor edilen %29 ve %4,9 değerlerinden biraz farklıdır. C atomlarının ortalama CN değeri 4,17 olup bu değer kristalin 4,66 olan koordinasyon sayısı ile uyum göstermektedir. Bütün bu gözlemler bizim modelimizin daha önce teorik olarak önerilen amorf yapı [119] ve kristal form arasında göze çarpan benzerlikler olduğunu göstermektedir.

a-B₄C için, Tablo 7'de gösterilen B ve C atomlarının kimyasal dağılımları mikroskobik seviyede sistem hakkında daha fazla bilgi sağlamaktadır. Tablo 7'den de görülebileceği gibi, B atomları için en yaygın dağılımlar B-B₅C₁ (%23,83) ve B-B₆ (%20,31)'dir. Diğer taraftan kristal B₄C yapısında, B atomları dört tür kümelenmeye sahiptir: B-B₅C₁ (%50,00), B-B₆ (%25,00), B-B₄C₂ (%16,67) ve B-C₂ (%8,33). Burada B-C₂ birimi interikosahedral lineer C-B-C zincirini oluşturmaktadır ve Tablo 7'de de görüleceği gibi kristal olmayan yapıda bu zincir oluşmamıştır. Fakat amorf yapıda B atomlarının yaklaşık %50'si kristal yapıya benzer şekilde B-B₅C₁ ve B-B₆ motiflerinden

oluşmaktadır. Böylece B_4C 'nin her iki formunda da kısmen lokal benzerlikler olduğu görülmektedir. C atomları için en yaygın üç kümelenme $C-B_4$ (%57,81), $C-B_5$ (%20,31) ve $C-B_3C_1$ (%10,94) şeklindedir. Benzer şekilde, kristal B_4C 'de $C-B_4$ (%33,33), $C-B_3C_1$ (%33,33) ve $C-B_5C_1$ (%33,33) tip yapılardan oluşmaktadır. Kristal yapıya kıyasla amorf model daha fazla $C-B_4$ ve daha az oranda $C-B_3C_1$ birimlerinin oluşmaktadır. $C-B_5C_1$ tipi dağılımın eksikliği amorf modelde C atomları için C-B bağlarının C-C bağlarından daha fazla oluşturduğu ve daha fazla dört yüzlü (tetrahedral) konfigürasyon oluşturma eğilimi olarak yorumlanabilir.

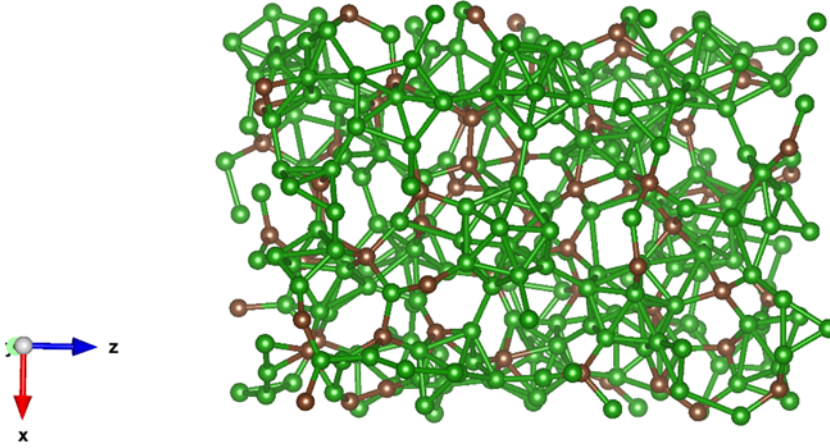
Voronoi polihedron yaklaşımı [143] aracılığıyla, B ve C atomlarının dağılım şekillerinin kümelenmeleri ayırt edilebilir ve böylece atomistik seviyede yapı hakkında değerli bilgiler elde edilebilir. B ve B zengini kristal/amorf malzemelerin temel yapı birimi pentagonal piramitleri içeren B_{12} molekülleri olarak bilinir [144]. Kristal B_4C fazında, en favori polihedron pentagonal (beşgen) piramitleri oluşturan %92 oranıyla $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ indisi ile karakterize edilir. Diğer taraftan, düzensiz yapıda B atomları için sekiz farklı polihedron vardır. Bunlardan en baskın ikisi $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ (%47) ve $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ (%24) ile temsil edilen yapılardır. Burada ikinci yapı kusurlu pentagonal (beşgen) piramit benzeri yapı olarak sınıflandırılır. Sonuç olarak, amorf yapıdaki B atomlarının yaklaşık %70'i tamamlanmış ve kusurlu pentagonal (beşgen) piramit yapılardan oluştuğu görülmektedir. Öte yandan, $a-B_4C$ de C atomları için üç farklı polihedron gözlenmiştir. En dominant olanlar %68 oranıyla $\langle 4, 0, 0, 0 \rangle$ ve %21 oranıyla $\langle 2, 3, 0, 0 \rangle$ ile temsil edilmektedir. Bunlara ek olarak, $B_{12}C$ molekülünden kaynaklı %0,01 oranında $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ tip kümelenme bulunmuştur. Diğer taraftan, amorf yapıda, C atomları için sadece iki çeşit polihedron vardır ve bu polihedronlar $\langle 4, 0, 0, 0 \rangle$ (%66) ve $\langle 2, 2, 2, 0 \rangle$ (%33) indisleri ile temsil edilmektedir. Bütün bu bulgular B_4C 'nin amorf ve kristal lokal yapılarındaki kısmi benzerlikleri belirtmektedir. Daha önce yapılan çalışma [119] ile $a-B_4C$ için B_{12} , $B_{11}C$ ve $B_{10}C_2$ moleküllerinin oluşumu önerilmektedir. Fakat bizim modelimiz sadece B_{12} ve $B_{12}C$ moleküllerinden oluşmaktadır. Bizim çalışmamızda amorf yapıdaki diğer moleküllerin eksikliği simülasyonda kullanılan atom sayısı veya farklı soğuma oranlarından kaynaklı olabilir.

$a-B_4C$ 'nin yapı özelliklerini daha detaylı araştırmak amacıyla, bağ açısı dağılım fonksiyonları (BADFs) analizi yapılmış ve kristal yapı ile karşılaştırılmıştır. Kristal ve $a-B_4C$ için B-B-B, B-C-B ve C-B-C açısı dağılımları Şekil 42(a)'da verilmiştir.



Şekil 42. (a) a-B₄C ve B₄C kristali için bağ açısı dağılım fonksiyonları. **(b)** Toplam elektron durum yoğunluğu (TDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS).

B-B-B açısı iki ana pike sahiptir. Kristal B₄C fazı ile benzer şekilde, ilk pik 59° de iken ikinci pik yaklaşık 107° ye konumlanmıştır. Bu iki belirgin pik pentagonal piramitlerin intraikosahedral bağları ile ilgilidir. Kristalde yaklaşık 122° de yer alan üçüncü belirgin pik interikosahedral bağlardan kaynaklıdır ve rastgele dağılmış ikosahedronlar (pentagonal piramitler) amorf modelde zayıf bir şekilde bulunmaktadır. Kristal yapıda B-C-B açılarında yaklaşık 62°, 99° ve 113° de üç keskin pik bulunmaktadır ve bu pikler intraikosahedral ve interikosahedral bağlarından kaynaklanmaktadır. Bizim modelimizde ise B-C-B bağları geniş bir dağılım göstermektedir. Kristal olmayan (amorf) yapıda C-B-C açı dağılımları 90° ve 180° aralığında olup en belirgin pik yaklaşık 120° civarındadır. Kristalde ise bu değer 123°dir. Amorf modelde bu piklerin varlığı C-B-C bağlarının olduğunu önermektedir. Fakat modelde B-C₂ motifi oluşmadığı için (bakınız Tablo 7) interikosahedral lineer C-B-C zinciri bulunmamaktadır. Şekil 43'de amorf model görselleştirilmiştir.

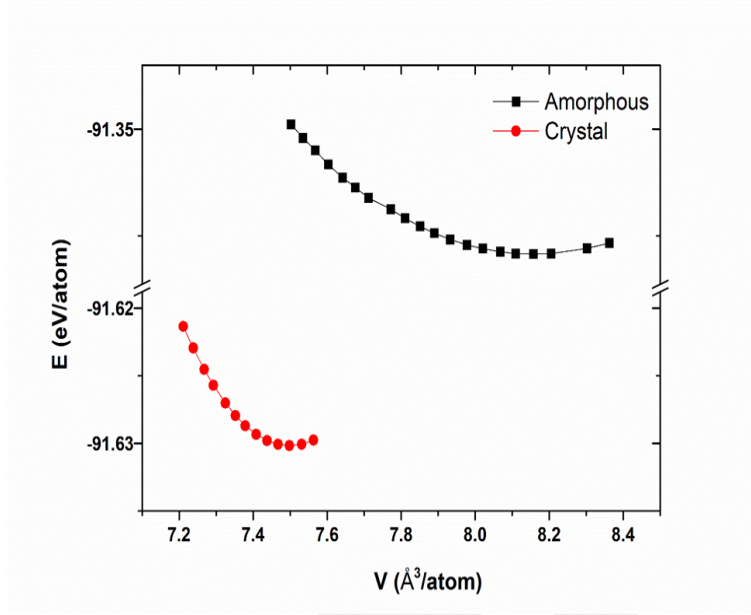


Şekil 43. a-B₄C'nin top-çubuk modeli gösterimi.

Kristal ve amorf bor karbürler gibi bor zengini malzemeler yarıiletken aygıtlar gibi birçok teknolojik uygulama alanlarında büyük bir ilgiye sahiptir. Bu sebeple, bu çalışmada kristal ve amorf B₄C yapılarının elektronik davranışlarını incelemek önemlidir. İlk olarak a-B₄C ve kristal yapının elektronik özellikleri toplam elektron durum yoğunluğu (TDOS) kullanarak incelendi. İkinci olarak elektronik özellikler hakkında daha detaylı bilgi sahibi olmak amacıyla, kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS) kullanıldı ve Şekil 42(b) ile gösterildi. B₄C kristali için yasak band enerji aralığı değeri yaklaşık olarak 2,9 eV değerinde olup daha önce çalışılmış olan DFT-GGA (LDA) yasak band enerji değerleri (2,6-3,0 eV) ile paraleldir [121, 125, 145-147]. Burada DFT-GGA hesaplamalarında öz etkileşim hatası nedeniyle deneylere göre daha küçük enerji bandı boşluklarına yol açtığına dikkat edilmelidir. Böylesi bir sınırlama DFT-GGA+U, DFT-GWA veya DFT-hibrit değişim fonksiyonları (HEFs) kullanılarak elimine edilebilmektedir. HEF metodu kullanılarak kristalin enerji band boşlukları yaklaşık olarak 3,84 eV olarak hesaplanmıştır [148]. Diğer yandan, bu değer a-B₄C için 0,15 eV'dur.

PDOS analizine göre, amorf ve kristal yapıda bulunan B-p elektronları hem valans ve hem de iletim bandlarında dominantlardır. Bunlara ek olarak B-s ve C-p elektronlarının her iki yapıda da bazı katkıları bulunmaktadır. Fakat C-s elektronlarının kristal yapıya benzer şekilde amorf yapıda da her iki bantta da minimum etkisi gözlenmiştir.

Başlangıç olarak, kristal ve amorf fazın toplam enerji (E) ve hacmi (V) arasındaki ilişki değişken hücre optimizasyon tekniği ile belirlenmiştir. Elde edilen enerji-hacim verileri üçüncü dereceden



Şekil 44. a-B₄C ve kristal B₄C'nin enerji hacim ilişkisi.

Birch-Murnaghan denklemine (Denk.3) uyarlanmıştır. Şekil 44'den de anlaşılacağı üzere, kristal yapı amorf fazdan daha düşük enerjiye sahiptir. Her iki faz arasındaki bağıl enerji farkı yaklaşık 0,25 eV/atom olarak hesaplanmıştır. Kristal yapının denge hacmi 7,49 Å³/atom değerinde iken amorf yapı da bu değer 8,16 Å³/atom'dur. Bu değerlere göre amorfizasyonun %9 hacim genişlemesine sebep olduğu açıktır.

Tablo 8'de a-B₄C, kristal fazı ve literatürde bulunan verilerin mekanik özellikleri listelenmiştir. a-B₄C'nin bulk modülü (K) yaklaşık 162,61 GPa iken kristal formun değeri 245 GPa olup, daha önce yapılan çalışmalarla (248-274 GPa) iyi bir uyum içinde oldukları görülmektedir [61, 149, 150, 153, 154]. Sonuç olarak, amorfizasyon bulk modülü değerinde düzensiz yapının doğası gereği (koordinasyon kusurları, kimyasal kusurlar vb.) kayda değer bir azalmaya sebep olmuştur.

Malzemelere tek eksenli gerilmeler uygulanarak transfer yönleri boyunca değişimler incelenmiş ve Poisson oranları (ν) hesaplanmıştır. Tek eksenli bir sıkıştırma sonucunda malzemenin Poisson oranı denklem 4 ile hesaplanmıştır. B₄C'nin amorf ve kristal formunun hesaplanan ortalama Poisson oranı sırasıyla yaklaşık 0,18 ve 0,17 değerine sahip olan, Tablo 8'de de listelendiği gibi daha önceki çalışmalar ile oldukça uyum içinde olduğu görülmüştür [149-151].

Tablo 8. Kristal ve amorf yapının bulk modülü (K), Young modülü (E), kayma modülü (μ), sertlik (H) ve Poisson oranı (ν). Referans 133, 142, 149 ve 150 deneysel verilerdir.

	K(GPa)	E(GPa)	μ (GPa)	K/ μ	ν	H (GPa)	Referanslar
Kristal	245	470	200	1,22	0,17	~30 (Denk.8)	Bu çalışma
						~32 (Denk.9)	Bu çalışma
						~31 (Denk.10)	Bu çalışma
	248, 274						[61]
						~40, 41	[133]
		402				~42	[142]
	235	462	197		0,17		[149]
	247	472	200		0,18		[150]
		448			0,21		[151]
		441	188				[152]
					~45	[153]	
	239						
		199					[154]
	238						
				1,20		~32	[155]
Amorf	162,61	312,22	132,29	1,23	0,18	~20 (Denk.8)	Bu çalışma
						~24 (Denk.9)	Bu çalışma
						~23 (Denk.10)	Bu çalışma
		255-351				~21-34	[142]

K ve ν değerlerini bilmek Elastisite (Young) modülünü hesaplamak için yeterlidir. Denklem 5 kullanılarak E değeri α -B₄C için yaklaşık 312 GPa olarak bulunmuş olup, farklı sıcaklıklar değerlerinde incelenen α -B₄C için rapor edilen deneysel değerler (255-351 GPa) ile oldukça uyum

içindedir [142]. Düzenli yapı için bu değer 470 GPa olup, literatürde hesaplanan 402-441 GPa değerleri ile kıyaslanabilmektedir [149-151, 152].

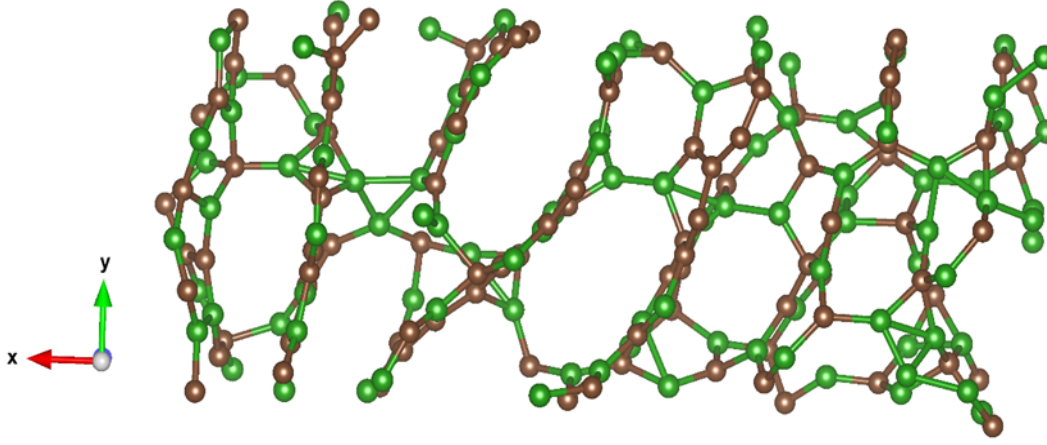
Kayma modülü (μ) malzemenin bir diğer önemli mekanik özelliklerinden biridir. 7 eşitliği ile hesaplanan μ değeri a-B₄C için 132 GPa bulunmuştur. Kristal form için, μ değeri 200 GPa olup literatürde rapor edilen mevcut veriler ile 188-200 GPa [149-151, 152, 154] ile oldukça yakındır.

Son adım olarak, üç farklı formül (Denk. 8,9 ve 10) yardımıyla malzemenin Vickers sertliği hesaplanmıştır. Vickers sertliği amorf model için 20-24 GPa değerleri arasında olup, daha önce a-B₄C için yapılan çalışmalarda bulunan 21-34 GPa değerleri uyumludur [139]. Öte yandan, kristal yapı için, sertlik değeri 30-32 GPa olup, daha önceki çalışmalarda deneysel olarak hesaplanan 40-42 GPa değerlerinden hafif bir şekilde daha küçük değere sahiptir [133, 142, 155].

Malzemenin kırılğan veya esnek davranışını belirlemekte önemli olan Pugh oranı (n), a-B₄C için 1,23 iken kristal için 1,22 olup, bu da bu malzemenin kırılğan doğasını desteklemektedir. Bu değerler Tablo 8'de de belirtilen daha önce yapılmış olan çalışmalarda bulunan 1,20 sonucu ile oldukça iyi bir uyum içindedir [155].

3.3.2 Amorf BC

Bor karbür (BC) bileşikler ilk kez 19. yüzyılda keşfedilmiş ve B₃C olarak 1883 yılında ve B₆C formuyla ise 1894 yılında sınıflandırılmıştır [156]. Bor karbürün en çok ilgi çeken ve çalışılan formu olan B₄C 1930'lı yıllarda detaylı bir şekilde araştırılmaya başlanmış ve ilk kez 1934 yılında hazırlanmıştır [157]. Yüksek sertlik, iyi aşınma direnci, hafiflik, yüksek termal ve kimyasal dayanıklılık [158] gibi birçok önemli özelliklerinden dolayı, yüksek performanslı seramik malzemelerde yaygın olarak kullanılabilirler [6, 132, 159, 160]. B₄C₃, B₄C ve B_{3,6}C formları gibi farklı oranlara sahip BC bileşikler yıllar boyunca başarılı bir şekilde sentezlenmiş [161] ve B₁₃C₂ bileşiğinin varlığı araştırılmıştır [162-164]. Tek kristal B_{3,2}C yüksek sıcaklık sentezi tekniği kullanılarak üretilmiştir [165]. Son yıllarda C zengini BC₃ ve BC₅ malzemeleri hem deneysel hem de teorik olarak incelenmiştir [166-172]. BC, BC₃, BC₅ ve BC₇ malzemelerinin elmas benzeri fazı, teorik çalışmalara göre süper sert malzemeler olarak tahmin edilmektedir [173, 174]. Katışıksız (saf) B ve C atomu içeren B_{1-x}C_x filmleri yüksek vakumda B ve C atomlarının birlikte buharlaştırılması ile üretildi [175]. XANES analizine göre [175], B açısından zengin filmlerin B₁₂

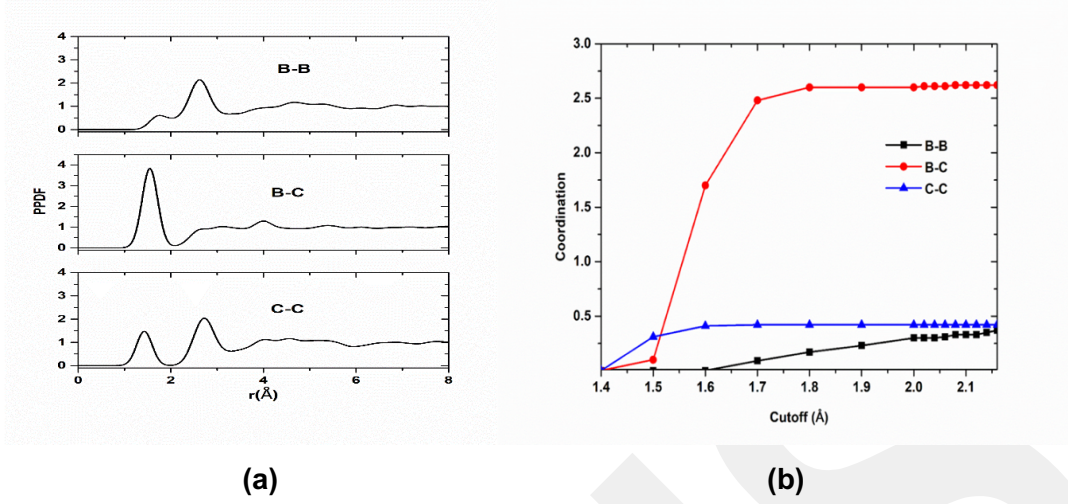


Şekil 45. a-BC'nin top-çubuk gösterimi.

moleküllerinden oluştuğunu, C açısından zengin numunelerin grafit benzeri bir duruma sahip olduğunu ve $x \sim 0,5$ 'te ($B/C \sim 1$) yapısal bir değişikliğin meydana geldiğini bulmuştur. Bildiğimiz kadarıyla, stokiometrik (tam oranlı) BC'nin kristal formu şimdiye kadar hiçbir çalışmada sentezlenmemiş / tartışılmamıştır. Fakat son zamanlarda, B / C oranı $\sim 1,0$ olan turbostratik bir BC (t-BC) formu başarıyla üretilmiştir [176]. Bu çalışmaya göre, t-BC grafit benzer bir yapıya sahiptir ve B-B, C-C ve B-C bağlarından oluşur [176]. Ek olarak, B / C $\sim 0,9$ 'a sahip hidrojenleşmiş amorf BC (a-BC: H), plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme teknikleri ile imal edilmiştir [177]. Ancak, bildiğimiz kadarıyla a-BC'nin önemli özellikleri literatürde henüz tam olarak bilinmemektedir. a-BC hakkında bazı önemli bilgilerin olmaması, ilk prensip moleküler dinamik simülasyonlarına dayanarak a-BC hakkında kapsamlı bir araştırma sunduğumuz ve mikro yapısını ve mekanik ve elektriksel tanımlarını amorf grafit, bor nitrür ve bor karbonitrür ile karşılaştırdığımız bu çalışmayı yapmaya bizi motive etmektedir.

Şekil 45'de modellenmiş amorf model gösterilmektedir.

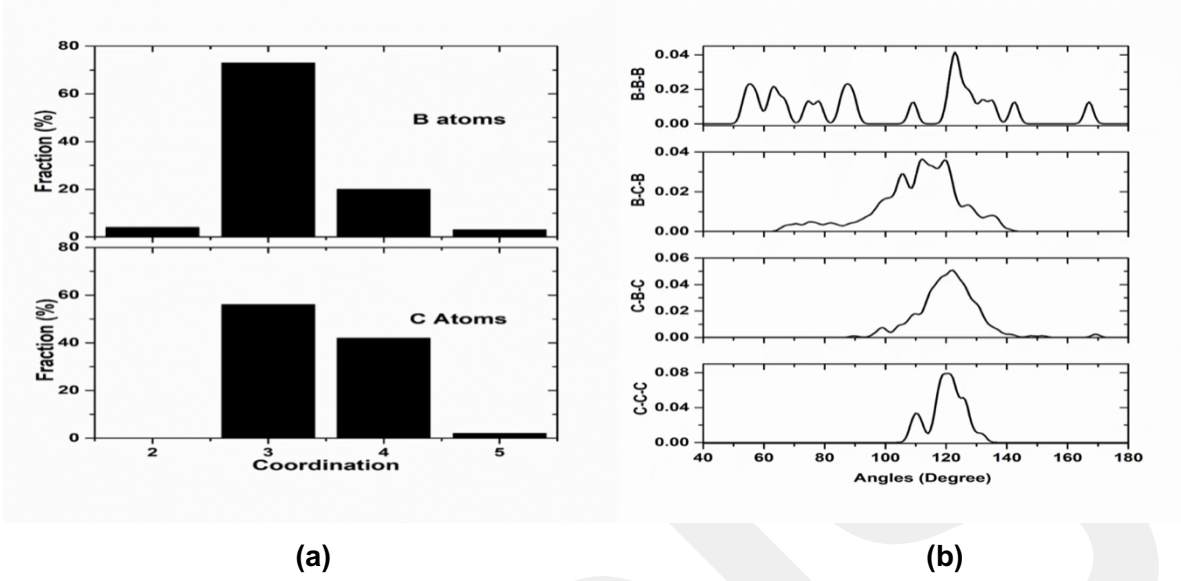
Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu (PPDF) malzemenin atomik seviyedeki yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Şekil 46(a) ile a-BC'nin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları verilmektedir.



Şekil 46. (a) a-BC'nin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. **(b)** Cutoff değerlerinin bir fonksiyonu olarak ortalama koordinasyon sayıları.

İlk B-B, B-C ve C-C pikleri sırasıyla $\sim 1,76$ Å, $1,55$ Å ve $1,43$ Å' de konumlanmıştır. Stokiyometrik BC sisteminin bağ mesafeleri hakkında literatürde hiçbir bilgi mevcut olmadığından, tahminlerimizi a-B₄C için rapor edilen $1,75$ Å (B-B), $1,57$ Å (B-C) ve $1,54$ Å (C-C) teorik değerleri ile karşılaştırdık [119] ve sonuçlarımızın uyumlu olduğunu bulduk. B-B ve C-C bağlarının varlığı, t-BC için önerilene benzer şekilde, kimyasal olarak düzensiz amorf bir yapı anlamına gelmektedir [176]. Burada, birinci B-B pikinin diğer ilk piklerden nispeten daha düşük bir yoğunluğa sahip olduğunu belirtmek gerekir. t-BC için yapılan çalışmada C-C bağlarının diğer bağlardan daha az tercih edildiği önerilirken [176] bunun aksine bizim çalışmamızda yani amorf yapıda B-B bağlarının oluşumunun C-C ve B-C bağlarından daha az tercih edildiği gözlenmiştir. Bu önemli farklılık t-BC için 3 iken a-BC için 3,46 olan C atomunun koordinasyon sayısından kaynaklı olabilir.

Yapısal özellikleri daha fazla açıklayabilmek için kısmi koordinasyon sayıları (CN) cutoff (kesme) değerlerinin bir fonksiyonu olarak analiz edilmiş olup ve Şekil 46(b)'de gösterilmiştir. Şekil 46(b)'den açık bir şekilde görülebileceği gibi, bütün koordinasyon sayıları belirli bir cutoff değeri ötesinde sabit bir değere ulaşmıştır. (CN'leri ve model için koordinasyon dağılımlarını belirlemek için kullanılan cutoff değerleri B-B ve B-C korelasyonları için $\sim 2,00$ Å ve C-C korelasyonu için $\sim 1,70$ Å'dır). B ve C atomlarının ortalama CN'si sırasıyla 3,22 ve 3,46 olarak tahmin edilmektedir.



Şekil 47. (a) Amorf modelin koordinasyon dağılımı. **(b)** a-BC için bağ açısı dağılım fonksiyonları.

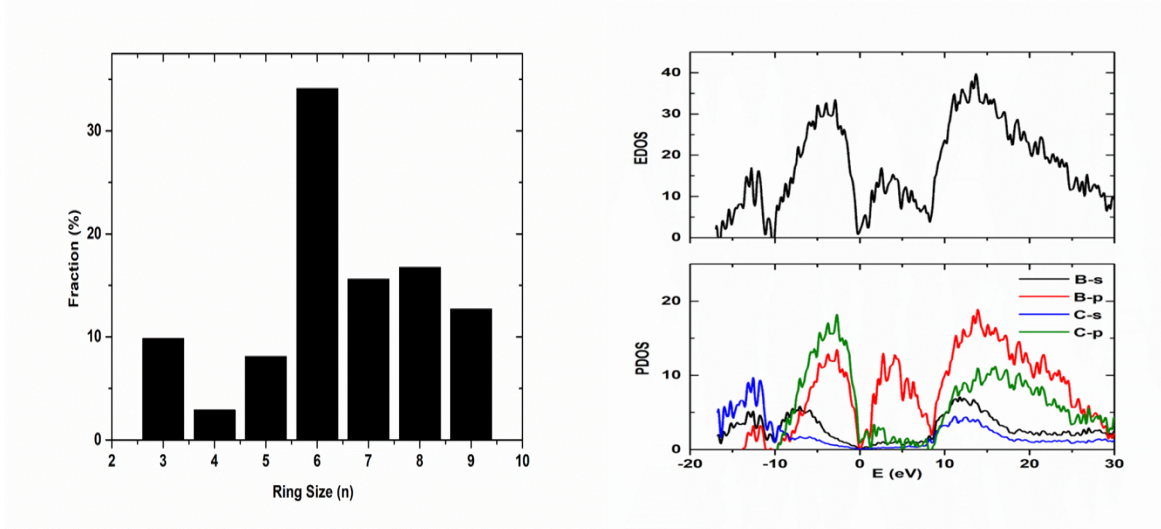
Koordinasyon dağılımı Şekil 47(a)'da verilmektedir. B atomları iki ile beş arasında değişen bir koordinasyona sahiptir ve üç katlı koordinasyon, yaklaşık %73 oranıyla en baskın olanıdır. Dört yüzlü (tetrahedral) koordinasyon, en çok %20 oran ile ikinci dominant koordinasyondur. İki katlı ve beş katlı koordinasyonların oranı oldukça küçüktür (yaklaşık sırasıyla %4 ve %3'tür.). Sonuç olarak B atomları çoğunlukla sp^2 hibritleşmesi oluşturma eğilimindedir. Öte yandan, C atomları esas olarak üç katlı (%56) ve dört katlı (%42) koordinasyonu içerir. Beklentilerimizin aksine, C atomları B atomlarından daha çok tetrahedral yapı oluşturmayı tercih etmektedir. Bu bulgulardan, t-BC ve grafit benzeri malzemelerden farklı olarak amorf modelin sp^2 ve sp^3 hibritleşmesinden oluşan karışık bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Burada, 3400 K'deki B ve C atomlarının ortalama CN'sinin sırasıyla 2,77 ve 3,01 olduğu belirtilmelidir, yani yapının soğutma işlemi sırasında dört yüzlü koordinasyon oluşturma eğilimi olduğu görülmektedir.

a-BC konfigürasyonunun mikro yapısını daha iyi anlayabilmek için, her bir atom türü için kimyasal çevresel dağılım incelenmiş ve Tablo 9 ile verilmiştir. B- C_3 birimi, B atomları için % 54 oran ile en baskın kümedir. Geriye kalan üç yaygın küme ise sırasıyla B- B_1C_2 (% 15), B- B_2C_2 (% 11) ve B- B_1C_3 'tür (% 10). Tablo 9'dan B atomlarının yaklaşık %42'sinin eş kutuplu (homopolar) bağlardan oluştuğu anlaşılmaktadır. C atomları farklı motiflerden oluşmaktadır ve bu motiflerden en baskın olanları sırasıyla, C- B_4 (%26), C- B_1C_2 (%21), C- B_2C_1 (%18), C- B_3 (%16) and C- B_3C_1 (%12). C atomlarının %56'sı eş kutuplu bağlardan oluşmaktadır.

Tablo 9. a-BC için B ve C atomları etrafında kimyasal çevre dağılımları.

Amorf Bor Karbür			
B		C	
C ₃	54 %	B ₄	26 %
B ₁ C ₂	15 %	B ₁ C ₂	21 %
B ₂ C ₂	11 %	B ₂ C ₁	18 %
B ₁ C ₃	10 %	B ₃	16 %
C ₂	4 %	B ₃ C ₁	12 %
B ₂ C ₁	3 %	B ₂ C ₂	3 %
B ₄ C ₁	1 %	B ₅	2 %
B ₃ C ₂	1 %	C ₃	2 %
B ₂ C ₃	1 %		

a-BC'nin lokal yapısı hakkında daha fazla değerlendirme yapabilmek için bağ açısı dağılım fonksiyonları (BADFs) incelenmiş olup, Şekil 47(b) ile gösterilmektedir. B-B-B açıları yaklaşık 56° ve 167° arasında geniş bir dağılım sunmaktadır. B-C-B açılarının, farklı C motiflerinin varlığı nedeniyle de geniş bir dağılım gösterdiği ve dörtgen ve altıgen açılar oluşturan 105°, 112° ve 119°'de üç tepe noktasına sahip olduğu görülmektedir. C-B-C açısı dağılımları, altıgen açılardan dolayı yaklaşık 123° de ana bir pike sahiptir. Amorf modelde C-C-C açıları iki belirgin pike sahiptir. Bu piklerden ilki yaklaşık olarak ideal dört yüzlü açı dolayısıyla 109,5°'de oluşurken ikinci pik altıgen açılardan kaynaklı olarak yaklaşık 121°'de konumlanmaktadır.



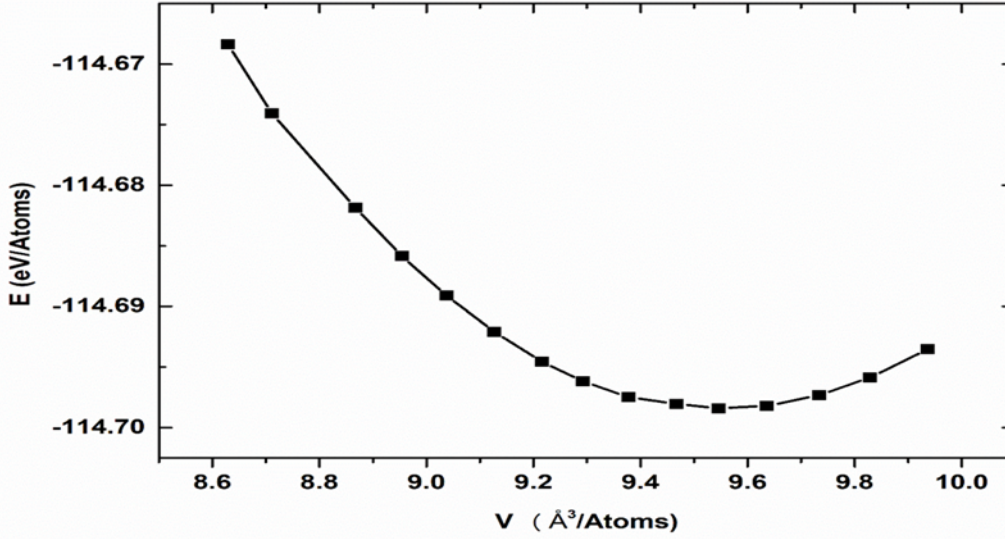
(a)

(b)

Şekil 48. (a) Bor karbürün amorf formu için ring (halka) dağılımı. **(b)** a-BC için toplam elektron durum yoğunluğu (EDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS).

Şekil 48(a)'dan da anlaşılacağı üzere amorf model B-B ve B-C eş kutuplu bağ çiftlerinin bir sonucu olarak tek üyeli halkalara sahiptir. Altı üyeli halkalar %34 oranıyla en belirgin olanıdır. Bu amorf yapının baskın bir şekilde altıgen halkalardan oluştuğu anlamına gelmektedir. Sekiz üyeli halkalardan oluşan dört yüzlü yapı %13 oranındadır. Sonuç olarak model hem iki hem de üç boyutlu bağlantısallık göstermektedir. Üç üyeli halkaların oluşumu, bazı B atomlarının B ve B-zengini düzenli (kristal)/ düzensiz (amorf) yapıların ana motifi olan beşgen piramit benzeri birimlerde dağılım eğiliminde olduklarını gösterebilir.

BC bileşikleri ileri mühendislik malzemelerinden birisidir ve elektronik cihazlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle, elektronik özelliklerinin bilinmesi önemlidir. a-BC'nin elektronik özellikleri toplam elektron durum yoğunluğu (EDOS) ve kısmi elektron durum yoğunluğu (PDOS) ile analiz edilerek Şekil 48(b) ile verilmiştir. a-BC için yasak enerji band aralığı yaklaşık 0,2 eV olarak tahmin edilmektedir. Burada, DFT-GGA simülasyonlarının deneylerden daha küçük yasak enerji band aralıklarına neden olduğunu belirtmek gerekir. Sonuç olarak, a-BC'nin deneysel band aralığının tahminimizden daha büyük olması beklenmektedir. Camsı grafit semi metal iken amorf BN'nin ~ 5 eV geniş enerji band aralığına sahip yarı iletken olduğu [179] ve amorf BC₂N 0,11 eV band boşluğuna sahip olduğu bilinmektedir [180, 181]. Sonuç olarak a-BC, amorf bor karbonitrüre elektronik olarak daha yakındır. Şekil 48(b) ile ayrıca PDOS analizi de gösterilmektedir. Özellikle Fermi seviyesi yakınında hem B-p hem de C-p elektronları valans ve iletim bandları üzerinde



Şekil 49. a-BC'nin toplam enerji-hacim ilişkisi.

önemli bir etkiye sahiptir. C-s elektronları da aynı zamanda valans bandlarına katkısı vardır. Ancak B-s elektronları her iki bantta da minimal etki göstermektedir.

Bir malzemenin teknolojiye olası uygulamaları, mekanik özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Bu yüzden a-BC malzemesinin mekanik özelliklerini incelemek önemlidir. Bulk modülünü (K) belirlemek için toplam enerji (E)-hacim (V) ilişkisi Şekil 49 ile gösterilmektedir.

Durum denkleminde, a-BC'nin denge hacmi (V_0) $9,5537 \text{ Å}^3/\text{atom}$ (karşılık gelen yoğunluk $1,9831 \text{ g/cm}^3$) olarak bulunmuş olup, doğrudan simülasyon yoluyla elde edilen $9,546 \text{ Å}^3/\text{atom}$ ($1,9848 \text{ g/cm}^3$) değerleri ile kıyaslanabilir olduğu görülmektedir.

Tablo 10 bazı iki boyutlu amorf veya kristal malzemelerle birlikte a-BC'nin mekanik özelliklerini sunmaktadır. a-BC'nin bulk modülü yaklaşık 105 GPa olarak bulunmuştur. Bu değer, t-BC için 23 GPa [176], camsı karbon için 83 GPa [182] ve h-BN için $32-36 \text{ GPa}$ [183, 184] değerinden yüksektir. Dolayısıyla muhtemelen sp^3 bağlarının kayda değer sayısından dolayı (üç boyutlu yapının oluşumuna kısmen sebep olan), a-BC grafit benzeri malzemelerden daha az sıkıştırılabilir bir malzemedir. Ayrıca h-BN, karbon, BC ve BCN sistemlerinin yüksek bulk modülüne sahip olduğu ve süper sert malzemeler olarak kabul edildiğine dikkat edilmelidir.

Tablo 10. Amorf yapıda BC, camısı karbon, h-BN, grafit ve a-BNC (amorf bor karbonitrür) malzemelerinin bulk modülü (K), Young modülü (E), kayma modülü (μ), sertlik ve Poisson oranı (ν).

	K (GPa)	E (GPa)	μ (GPa)	ν	H (GPa)	Referanslar
a-BC	105	142,5	56	0,26	~7,16 (Denk.8)	Bu çalışma
					~8,47 (Denk.9)	Bu çalışma
					~7,83 (Denk.10)	Bu çalışma
Camsı Karbon	83					[182]
		32		0,17	~2-3	[185]
		~23-32	~10-13	0,12-0,15		[186]
					~2-3	[191]
		62				[190]
h-BN	32					[183]
	36					[184]
				0,21		[188]
Grafit				0,26		[187]
Amorf Bor Karbonitrür Filmler		100-155			~5-12	[189]

a-BC için ortalama Poisson oranı 0,26 olarak hesaplanmıştır. Bu değer sırasıyla camısı karbon, grafit ve h-BN için 0,12-0,17, 0,26 ve 0,21 değerleriyle kıyaslanabilir şekildedir.

a-BC'nin hesaplanan Young modülü (elastisite modülü) (E), yaklaşık olarak 142,5 GPa'dır ve bu değer, farklı sıcaklıklarda çalışılan 100-155 GPa Young modülü değerine sahip amorf bor

karbonitrür [189] ile oldukça paralel iken camı karbon için tahmin edilen 23-62 GPa değerinden [185, 186, 190] daha yüksektir. Bu nedenle, a-BC camı karbondan daha az elastiktir. Bu a-BC'nin karmaşık bağ yapısından kaynaklanmaktadır.

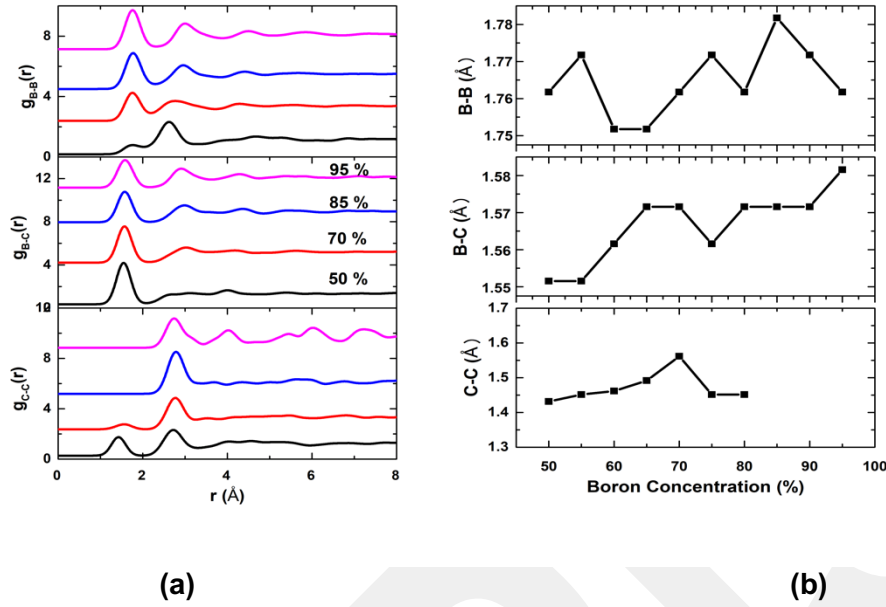
a-BC için tahmin edilen kayma modülü (μ) değeri 56 GPa olup bu değer camı karbon için rapor edilen 10,3-13,5 GPa değerinden biraz daha fazladır [186]. Böylece a-BC malzemesinin camı karbondan daha az elastik olduğu anlaşılabilir.

Tahmin edilen Vickers sertlik değeri yaklaşık olarak 7,16-8,47 GPa değerlerindedir. Bu değer camı karbon için ölçülen 2-3 GPa [185,191] değerinden kayda değer bir şekilde fazla olup muhtemelen amorf yapıdaki sp^3 hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. Öte yandan, Vickers sertlik değeri amorf bor karbonitrür için rapor edilen 5-12 GPa [189] değeri ile karşılaştırılabilir.

3.3.3 Farklı oranlarda amorf bor karbür malzemeler

İlk olarak 19. yüzyılın başlarında keşfedilen, 1899 yılında karbon ile bor triksitin indirgenmesi sonucu sentezlenen [192] ve 1930 yılında ise kimyasal formülü B_4C [193] olarak belirlenen bor karbür mükemmel fiziksel özellikleri sebebiyle bilim insanları tarafından en çok ilgi çeken yarıiletken malzemelerdendir. Kara elmas olarak da adlandırılan B_4C , elmas ve kübik bor nitrürden (c-BN) sonra bilinen en sert malzemedir. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk ($2,52 \text{ g/cm}^3$), hafiflik, üstün termo mekanik ve elektriksel [119] özelliklerinin yanı sıra nötron absorbe, radyasyon ve kimyasal elementleri iyonize etme gibi özelliklere de sahiptir [6,159]. Endüstride de birçok kullanım alanına sahip olan B_4C , çizilmeye ve aşınmaya dayanıklı kaplamalarda, kesme aletlerinde, araçların fren balatalarında [6, 159] kullanılır. Bu uygulama alanlarına ek olarak, yüksek nötron absorpsiyon özelliğinden dolayı nükleer reaktörlerde reaktiviteyi kontrol etmek [121], çelik yüzeylere bor difüz ederek yüzeyi daha sağlamlaştırmak için kullanılır. Bunların yanı sıra B_4C malzemesinden oluşan çubuk, diyot ve transistör içeren termo çiftlerde de kullanımı görülmektedir [6]. B_4C 'nin bir başka önemli kullanım alanı ise nötron yakalama terapi yöntemi ile kanser tedavisinde kullanılmasıdır [122].

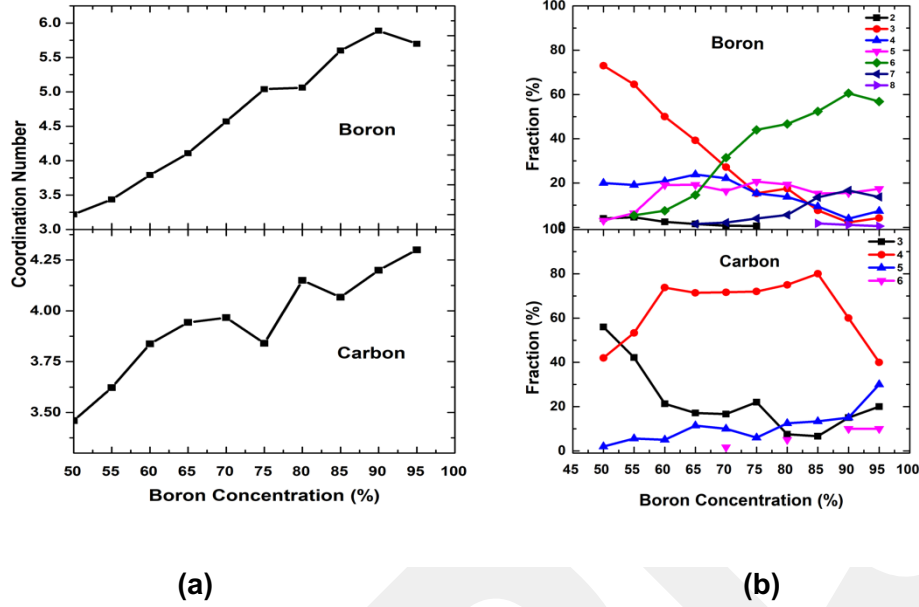
İlk olarak 1995 yılında plazma buhar biriktirme tekniği ile üretilen amorf $B_{1-x}C_x$ [139], 2013 yılına gelindiğinde $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ de sıcak duvar kimyasal buhar biriktirme tekniği aracılığıyla amorf bor karbürler olarak sentezlenebilmiştir [119]. Ayrıca literatürde 120-135 atom ve 216 atom kullanılarak ab initio simülasyonları yöntemi kullanılarak amorf B_4C modellendiği görülmüştür



Şekil 50. (a) Belirli B oranlarda kısmi çift dağılım fonksiyonları (PPDF). **(b)** B miktarının fonksiyonu olarak B-B, B-C ve C-C atomları arasındaki değişim.

[119, 121]. Bu iki model arasında, modellerde kullanılan soğutma hızının oldukça hızlı olmasından kaynaklı temel farklılıklar olduğu gözlenmektedir [121]. Amorf B_4C 'e yüksek basınç uygulanması ile yapıda faz dönüşümü gerçekleştiği bilinmektedir [136, 159]. Bu proje çalışmasında ise amorf B_4C haricinde, farklı oranda bor içeren amorf bor karbürleri inceleyen bir teorik çalışma literatürde bulunmadığı için bor zengini $B_{1-x}C_x$ ($0,5 \geq x \geq 0,05$) amorf malzeme modellenerek, malzemenin yerel atomik yapısı, elektronik yapısı ve mekanik özellikleri araştırılacaktır. Simülasyonlar ve analizler tamamlandığında ise bor zengini amorf $B_{1-x}C_x$ malzemenin fiziksel ve mekaniksel özelliklere etkisinin bilimsel açıklaması yapılarak bu yarı iletken malzemenin kimliği ortaya çıkarılmış olacaktır. Böylece özellikle son yüzyılda gelişmeye başlayan ve ancak yapılan bilimsel çalışmalar ışığında verilerin toplanmasıyla daha da gelişecek olan malzeme bilimine katkı sağlanacak ve elde edilen bulgularla daha verimli ve üstün özelliklere sahip malzeme oluşturulmasında bilim adamlarına ve mühendislere yardımcı olunacaktır.

Her bir amorf bor karbür konfigürasyonunun mikro yapısını tanımlayabilmek için ilk olarak kısmi çiftler dağılım fonksiyonu (partial pair distribution functions-PPDF) incelenmiştir ve Şekil 50(a)'da bazı bor konsantrasyonlarına göre grafiği gösterilmiştir. Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu atomlar arası ilk komşu pikin tanımlanmasında, kristallerde olan fakat amorf malzemelerde olmayan uzun



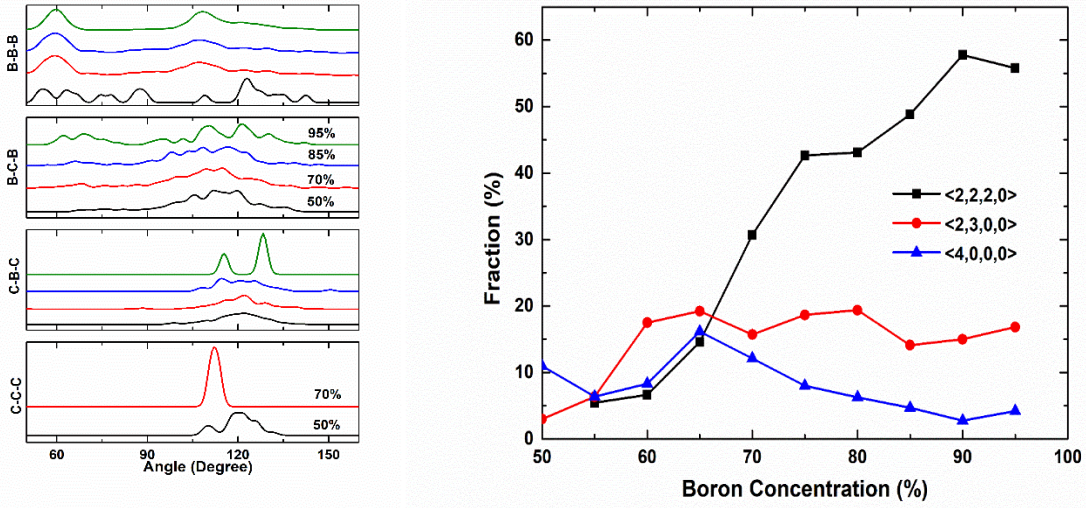
Şekil 51. (a) B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kısmi koordinat sayılarının değişimi. **(b)** B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve C atomlarının koordinat dağılımları.

menzilli düzenin belirlenmesinde ve amorf malzemenin bütün bileşenlerinin kendine has karakterini belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Şekil 50(a)'dan da görüldüğü gibi değişen bor oranına göre dağılımlarda belirli değişimler olmaktadır. B oranı arttıkça B-B arasındaki ilk pikin yoğunluğunun arttığı ikinci pikin yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. C-C arasındaki birinci pikin %85 oranından sonra kaybolması sistemde C-C bağlarının oluşmadığı anlamındadır.

Şekil 50(b), B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olacak şekilde B-B, B-C ve C-C atomları arasındaki korelasyonun ilk pik pozisyonlarındaki değişimi göstermektedir. Ortalama B-C atomları arasındaki bağ uzunluğu %50 B oranı için yaklaşık 1,55 Å iken B oranı miktarı %95 e arttığında, uzaklığının da 1,58 Å ye arttığı gözlenmektedir. Bulunan bu değerler literatürdeki 1,57 Å değerine oldukça yakın olduğu görülmüştür [119]. C-C bağları arasındaki ilk pik incelendiğinde ise bu değer B konsantrasyonunun %50 ile %80 arasında ortalama olarak 1,45 Å iken %85-%95 B konsantrasyonunda C-C arasında bağ olmadığı anlaşılmaktadır. B-B bağ uzunluğu, ilk pik pozisyonunun incelenmesi sonucunda bütün B oranlarında yaklaşık olarak 1,75-1,77 Å arasında değiştiği ve bu değerlerin literatürde yer alan ve 1,75 Å bulunan B-B uzaklığı ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür [119]. Ayrıca bu değerlerin daha önce çalışılmış olan sıvı B ve amorf B için 1,78-1,80 Å olarak bulunan değerlerle de uyum içinde olduğu bulunmuştur [23, 98].

Toplam ve kısmi koordinat sayısını bulmak için kısmi çift dağılım fonksiyonunun (PPDF) ilk minimum değeri (cutoff değerleri) (değişen B konsantrasyonuna bağlı olarak, B-B için 2,04-2,33 Å, B-C için 2,10-2,17 Å C-C için 1,70 Å) kullanılmıştır. Şekil 51(a)'da da görüldüğü gibi B' un ortalama koordinat sayısı %60 B oranına kadar yaklaşık 3,48 iken %75 B oranından sonraki değerlerde ortalama 5,45 e kadar artmaktadır. B konsantrasyonunun %95 olduğu değerde ortalama koordinasyon sayısı yaklaşık 5,70 değerindedir. Yani amorf malzeme %50 oranında sp^2 ve sp^3 hibritleşmesinin karışık bir formundan oluşurken, B oranının %75 ve üstünde olduğu malzemelerde sp^2 hibritleşmesine kaybolmuştur. Bu gözlemlerden B miktarı arttıkça yapı fazlarının 2 boyuttan 3 boyuta geçtiği anlaşılmaktadır. Şekil 51(a), C atomu için incelendiğinde ise C oranının düşük olduğu örneğin %50 olduğu değerde koordinasyon sayısı 3,46 iken bu değer C oranının artmasıyla (%80 olduğu değerde) 4,15'e ve maksimum B konsantrasyonuna sahip %95 oranında yaklaşık 4,30 değerine ulaşmıştır.

Amorf malzemenin mikro yapısı hakkında daha detaylı bilgi edinebilmek için Şekil 51(b)'de gösterildiği gibi modellerin koordinasyon dağılımlarını incelenmiştir. 2-kat koordinatlı B konfigürasyonunu %50 oranında az miktarda bulunurken %75 oranına kadar tamamen azalıp, bu orandan sonra elimine olmuştur. 3-koordinatlı B dağılımında önemli bir şekilde azalma meydana gelirken, artan B miktarıyla birlikte 6-koordinatlı B yapılarında önemli bir ölçüde artış gözlenmiştir. 4-koordinatlı yapının başlangıçta genel olarak artış gösterdiği, %75 oranından sonra azalmaya başladığı ve %90 oranında ise minimum değerini aldığı tespit edilmiştir. 5-koordinatlı yapı detaylı olarak incelendiğinde, %75 B oranına kadar az miktarda arttığı ve bu orandan sonra hafif bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Aynı zamanda bu amorf model için, 7-koordinatlı yapının oluştuğu buna ek olarak da artan B oranı miktarıyla (%85 ve sonrası) birlikte 8-koordinatlı yapıların az sayıda da olsa oluşmaya başladığı dikkat çekici unsurdur. Aynı grafik (Şekil 51(b)), C atomu için incelendiğinde başlangıçta %56 oranında olan 3-koordinasyonun %85 oranına kadar azalma gösterdiği ve bu değerden sonra az miktarda da olsa yeniden artış göstermesidir. 4-kat koordinat %85 B oranında maksimum değerine ulaştığı ve daha sonra %90-95 oranlarına bakıldığında ise azaldığı tespit edilmektedir. 5-kat koordinatlı yapı incelendiğinde, sürekli bir artış olduğu gözlemlenirken buna ek olarak belirli oranlarda (%70-%95) 6-koordinatlı yapının da oluşması dikkate almaya değerdir.

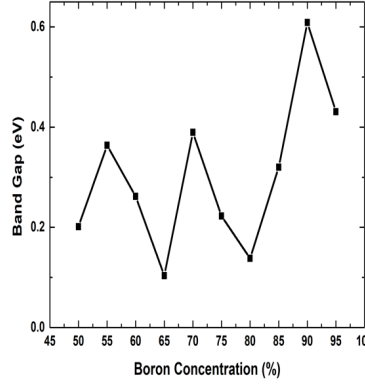


(a)

(b)

Şekil 52. (a) Atomik bağ açı dağılım fonksiyonları. **(b)** İdeal $\langle 2,2,2,0 \rangle$, kusurlu $\langle 2,3,0,0 \rangle$ ve $\langle 4,0,0,0 \rangle$ pentagonal piramitlerin fraksiyonları.

Bu çalışmalara ek olarak, farklı B oranına sahip amorf bor karbürün mikro yapısını daha detaylı bir şekilde incelemek amacıyla atomik bağ açı dağılım fonksiyonları analiz edilmiştir. Sonuçlar Şekil 52(a)'da B-B-B, B-C-B, C-B-C ve C-C-C atomları için belirli oranlar için grafiği çizilmiştir. B-B-B atomları arasındaki açı dağılımları %50 B konsantrasyonuna sahip amorf bor karbür için yaklaşık 56° ve 167° arasında geniş bir dağılıma sahiptir. B konsantrasyonu arttıkça B-B-B atomları arasındaki açı dağılımları genellikle iki tepe noktasında yaklaşık olarak 59° ve 108° 'de pikler oluşmaktadır. B-C-B atomları arasındaki açı dağılımları %50 B oranına sahip bor karbür için farklı C motiflerinin varlığından dolayı dörtgen ve altıgen açılar 105° - 112° - 119° 'de belirli pikler oluştururken B oranının en fazla olduğu %95 oranında ise yaklaşık 110° - 121° - 129° değerlerini aldığı görülmüştür. Aynı analiz C-B-C atomları arasındaki bağ açıları incelemek maksadıyla yapıldığında %50-%70 B konsantrasyonlarında altıgen açılarının oluşmasından kaynaklı olarak 120° civarında belirgin bir pikin olduğu, fakat %95 oranına çıkıldığında ise yaklaşık 115° ve 128° 'de iki keskin pikin olduğu gözlenmiştir. Son olarak C-C-C atomlarının atomik bağ açı analizleri incelendiğinde, %50 B konsantrasyonuna sahip amorf model için C-C-C açıları iki belirgin pike sahiptir. Bu piklerden ilki yaklaşık olarak ideal dört yüzlü açı dolayısıyla $109,5^\circ$ 'de oluşurken ikinci pik altıgen açılardan kaynaklı olarak yaklaşık 121° 'de konumlanmaktadır. %70 B

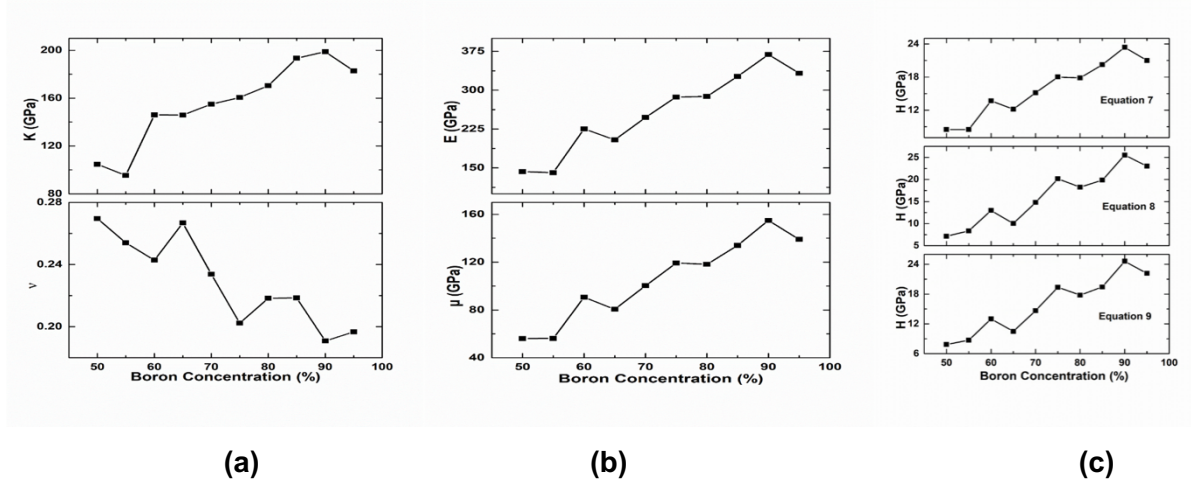


Şekil 53. B yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yasak bant enerjisinin değişimi.

konsantrasyonu için C-C-C açılışının 112° de keskin bir tepe noktasına sahip olduğu görülmektedir. Literatürde c- B_4C için yapılan çalışmada belirgin üç ana pik olduğu ve bu piklerin değerlerinin 60° - 108° ve 122° olduğu bilinmektedir [121].

Kristal ve amorf B ve B zengini malzemelerin temel yapı birimi genellikle ideal (kusurlu olmayan) beşgen piramitlerden oluşan kuasimoleküler B_{12} ikosahedronlardır. Voronoi polihedronları $\langle 2,2,2,0 \rangle$ ideal ve $\langle 2,3,0,0 \rangle$ kusurlu piramitlerden oluşmaktadır. Bu kümelenmelere ek olarak $\langle 4,0,0,0 \rangle$ tip polihedronlar ise tamamlanmamış pentagonal piramitleri temsil etmektedir. Projenin bu aşamasında amorf modellerin mikro yapılarını daha detaylı incelemek amacıyla Voronoi poligonları analizi yöntemi [143] kullanılmış ve elde edilen veriler B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Şekil 52(b)'de gösterilmiştir. B konsantrasyonu arttıkça, ideal pentagonal piramitleri temsil eden $\langle 2,2,2,0 \rangle$ polihedronlarının arttığı görülmektedir. Bunlara ek olarak kusurlu pentagonal piramitler de ($\langle 2,3,0,0 \rangle$) artmaktadır. Fakat tamamlanmamış pentagonal piramitlerin ($\langle 4,0,0,0 \rangle$) artan B konsantrasyonu ile birlikte azaldığı görülmektedir.

İleri teknoloji gerektiren uygulamalarda kristal ve amorf bor karbürlerin birçok kullanım alanı olduğu, özellikle de teknolojik sistemlerde B_4C çubuk, diyot ve transistör içeren termo çiftlerde elektriksel uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir malzeme olduğu ilk bölümde açıklandı. Eşsiz özellikleri ve geniş kullanım alanlarının bulunması, malzemenin elektronik yapısının incelenmesi için önemli bir sebeptir. Şekil 53'de B yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak HOMO–LUMO yasak enerji aralığı değişimi gösterildi. Şekil 53 incelendiğinde, değişen B miktarı ile birlikte amorf bor karbür modellerin 0,10-0,61 eV değerleri arasında yasak band enerjisi değerlerine sahip olduğu



Şekil 54. (a) B oranının bir fonksiyonu olarak bulk modülü (K), Poisson oranı (ν), (b) Young (Elastisite) Modülü (E), Kayma modülü (μ) ve (c) Vickers sertliklerine (H) değişimi.

gözlenmiş olup enerjinin en yüksek değerini %90 B konsantrasyonunda aldığı ve bu değer yaklaşık 0,61 eV olduğu görüldü. DFT-GGA yaklaşımlarının kullanılması uyarılmış durumların bağ enerji aralığını tanımlarken yetersiz noktalarının olduğunu burada vurgulamak gerekmektedir. Dolayısıyla deneylerde daha büyük değer beklenmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda B_4C 'in p-tipi bir yarı iletken olduğu ve yasak enerjisinin 1,64 eV olduğu bulunmuştur [159].

Malzemenin mekanik özellikleri Şekil 54 (a), (b) ve (c) ile gösterilmektedir. Mekanik özelliklerin ilk aşamasında hesaplanan K değerleri Şekil 54(a)'da verilmiştir. %50 B konsantrasyonunda K değeri yaklaşık olarak 105 GPa değerindedir. B konsantrasyonu arttıkça, K değerinin de arttığı %80 B konsantrasyonu içeren modelde 170 GPa olduğu görülmüştür. Daha önce yapılan deneysel çalışmalarda kristal B_4C (%20 C oranı) için K değerleri deneysel olarak 199-247 GPa [150-195], ve teorik değerlerinde 220-246 GPa aralığında olduğu rapor edilmiştir [149-153]. Projede hesaplanan K değeri %90 B konsantrasyonunda yaklaşık 200 GPa olarak bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalar incelediğinde B_9C (%10 C oranı) için yapılan bir çalışmada bulk modülünün deneysel değerinin 183 GPa [159] ve 130 GPa [159] bulunduğu, projemizde yaptığımız çalışmamızda ise amorf B_9C için elde ettiğimiz sonucun bu değerden biraz yüksek olduğu görülmüştür. Beklenildiği gibi B oranı arttıkça K değerleri de artmaktadır. Genel olarak amorf malzemeler için elde edilen değerlerin literatürde kristaller için rapor edilen değerlerle kıyaslanabildiği görülmektedir.

İkinci aşamada ise Poisson oranı hesaplanmıştır ve bu değerler Şekil 54(a)'da verilmiştir. İlk değerimiz olan %50 B yoğunluğu için Poisson değeri yaklaşık 0,27 iken %80 oranında 0,26'dır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde B_4C (%20 C oranı) için bu değer 0,17 [149] ve 0,18 [150], olduğu görülmüştür. %90 B oranının olduğu amorf malzemedeki bu değer 0,19 iken literatürde bulunan deneysel çalışmalarda B_9C (%10 C oranı) ise 0,21- 0,16 [150] değerlerinde olduğu ve bizim hesaplarımız ile uyduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca en yüksek B oranını temsil eden %95 yoğunluğunu için Poisson oranı 0,20 olarak bulunmuştur.

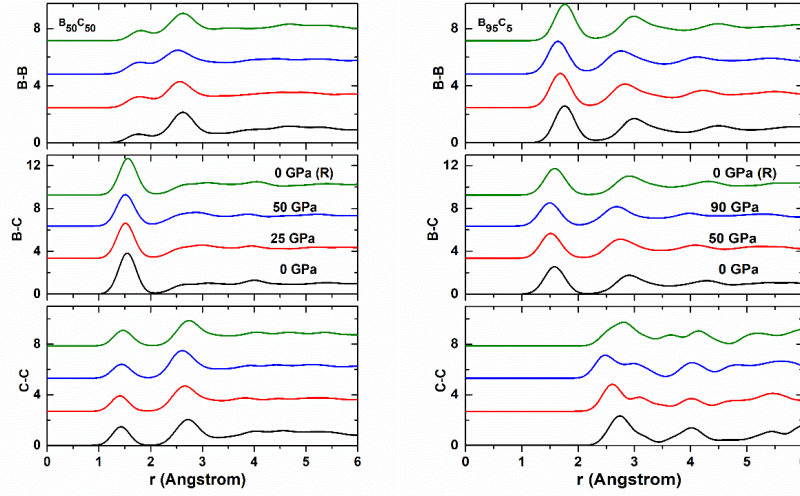
Hesaplanan Young modülü Şekil 54(b)'de verilmiştir. Şekil 54(b)'de de görüldüğü gibi Young modülü değerinde genel itibariyle artan B konsantrasyonu ile birlikte artışlar olduğu gözlenmiştir. %50 B konsantrasyonunda yaklaşık 143 GPa olan Young modülü değeri, %85 B konsantrasyonunda kabaca 327 GPa değerini alırken, %90 B konsantrasyonunda bu değer 369 GPa'dır. B_9C 'nin (%10 C oranı) deneysel Young modülü değeri 319-348 GPa [150] aralığında olduğu ve ayrıca çalışmamız ile de güzel bir uyum içinde olduğu görülmüştür.

Bir diğer mekanik özellik olan Kayma modülü hesaplanarak Şekil 54(b)'de verilmiştir. Kayma modülü değerlerinin yaklaşık 56-140 GPa değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. Farklı B veya C konsantrasyonlarının olduğu kristal yapı için yapılan deneysel çalışmalarda bu değerlerin 132 GPa (B_9C) [150] ile 200 GPa (B_4C) [150] arasında değiştiği rapor edilmiştir.

Malzemelerin Vickers sertliği üç farklı denklem (Denk. 8, 9 ve 10) kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 54(c)'de bu değerler grafiğe dönüştürülmüştür. Artan B konsantrasyonuna bağlı olarak sertlik değerinde genel bir artış söz konusudur. Her üç denklem kullanılarak elde edilen sonuçlara göre %50 B konsantrasyonunda yaklaşık olarak 8 GPa olan sertlik değerleri, %90 B konsantrasyonunda 23-25 GPa değerleri arasında maksimum değerine ulaşmıştır. Fakat B konsantrasyonunun en fazla olduğu %95 oranında çok hafif bir düşüş olduğu görülmüştür (21-23 GPa). Bu sonuç ile amorf bor karbür malzemelerin de sert bir malzeme olduğu bulunmuştur.

3.3.4 Amorf bor karbür malzemelerin yüksek basınçtaki davranışları

Bor zengini amorf malzemelerin teknolojideki uygulama alanları göz önüne alındığında, bu malzemelerin yüksek basınç ve sıcaklık koşullarındaki davranışlarının ayrıntılı olarak araştırılması oldukça önemlidir. Bazı amorf yapıların yüksek basınç uygulaması altında, amorf bir yapıdan başka bir amorf yapıya faz dönüşümü gerçekleştirdiği bilinmektedir. Bu çalışmada farklı oranlara

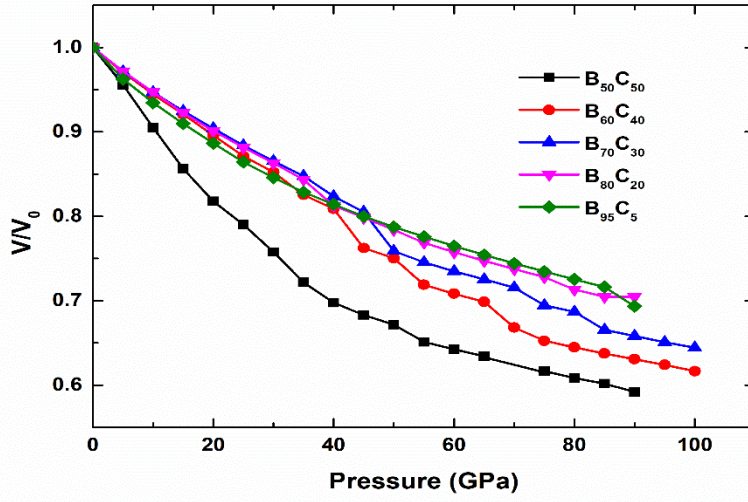


Şekil 55. %50 ve %95 B konsantrasyonlarına sahip amorf bor karbür malzemelerin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.

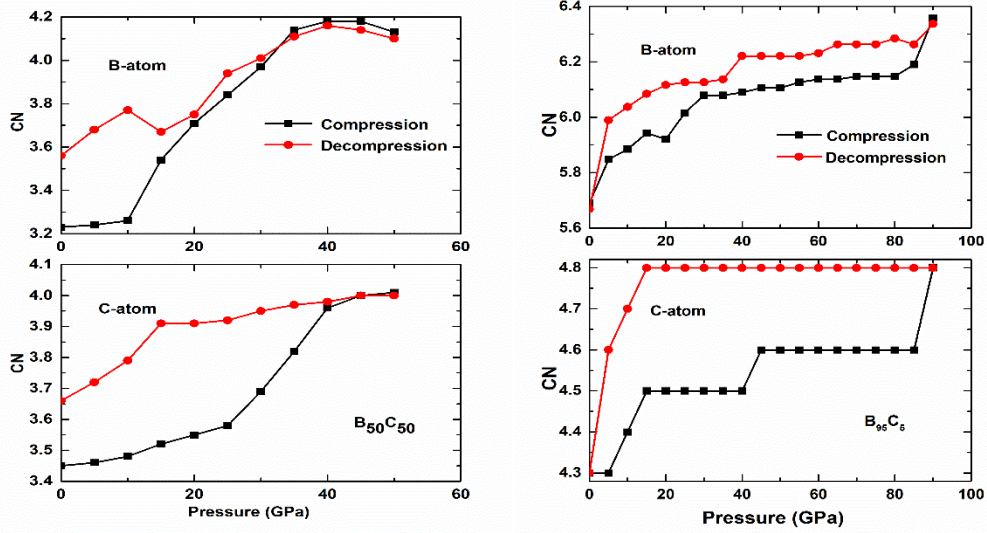
sahip amorf bor karbür malzemelerin yüksek basınçta atomik bağlara ve yerel atomik yapıya etkilerini araştırmak amaçlanmış olup bu malzemelerde faz geçişleri gerçekleşip gerçekleşmediğini incelenecektir. Farklı oranlara sahip amorf bor karbür malzemelerin yüksek basınç davranışını sabit basınç ab initio hesaplamalarıyla yapılmıştır.

Her bir amorf bor karbür konfigürasyonlarının mikro yapılarının basınç ile nasıl değiştiğini incelemek için ilk olarak kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF) projemizde en düşük B konsantrasyonu ile en yüksek B konsantrasyonuna ($a-B_xC_{1-x}$, $x=0,50$ ve $x=0,95$) sahip oranlar için incelenmiş olup Şekil 55 ile gösterilmektedir. PPDF analizine göre, hem basıncın artırılması hem de basıncın azaltılması sonucu oluşan yapıların amorf kaldığı görülmektedir. Dolayısıyla farklı B konsantrasyonuna sahip amorf bor karbür malzemelerinin yüksek basınç altında amorf-amorf faz geçişi yaptığı söylenebilir.

İkinci aşamada bu malzemelerin hacminin basınçla nasıl değiştiği incelendi ve Şekil 56'da gösterildi. Her bir malzeme için hacmin kademeli olarak azaldığı görüldü. Bu durum amorf-amorf faz geçişinin 2. dereceden bir faz geçişi olduğunu önermektedir.



Şekil 56. Farklı B konsantrasyonlarına sahip amorf bor karbür malzemelerinin basınç hacim ilişkisi.



Şekil 57. %50 ve %95 B konsantrasyonlarına sahip amorf bor karbür malzemelerin basınç koordinasyon ilişkisi.

Yüksek basınçta malzemelerin mikro yapısı üzerindeki etkisini detaylı bir şekilde araştırabilmek için koordinasyon analizi (CN) yapılmıştır. Şekil 57 ile farklı B konsantrasyonlarına sahip (%50 ve %95 B) amorf bor karbür malzemelerinin uygulanan basınç altında koordinasyon değişimleri

verilmektedir. Malzemelere basınç uygulanmadığı normal koşullarda %50 B konsantrasyonu için B atomlarının ortalama koordinasyon değeri yaklaşık 3,22'dir. B atomları için koordinasyon dağılımları 2 ila 5 koordinasyon arasında değişmektedir. 3 katlı koordinasyon dağılımı %73 oranıyla en dominant koordinasyon iken 4 katlı (tetrahedral) koordinasyon %20 oranla ikinci baskın koordinasyondur. Öte yandan, C atomlarının ortalama koordinasyonu 3,46 değerine sahiptir. C atomlarının %56'sı 3 katlı koordinasyona sahip iken %42'si 4 katlı koordinasyona sahiptir. C atomları B atomlarından daha çok dört yüzlü (tetrahedral) yapı oluşturmayı tercih etmektedir. Şekil 57'den de görüldüğü üzere %50 B konsantrasyonuna sahip amorf bor karbür malzemesine basınç uygulanması ile birlikte, B atomlarının ortalama koordinasyon sayısında sabit bir artış görülmektedir. B atomlarının ortalama koordinasyonu 50 GPa basınç değerinde 4,13'e kadar ulaşmaktadır. Diğer taraftan, C atomlarının ortalama CN değeri 50 GPa basınçta yaklaşık 4,01 değerine kadar artmaktadır. Basınç azaltıldığı durumda ise, B atomlarının koordinasyon değerleri kademeli olarak azalmakta ve sıfır basınçta 3,56 değerine inmektedir. Her iki atom türü için koordinasyon değerleri basınç uygulanmadan önceki orijinal model değerlerinden (sırasıyla 3,22 ve 3,46) biraz daha yüksektir. Dolayısıyla %50 B konsantrasyonuna sahip amorf bor karbür malzemesi için koordinasyon analizi vasıtasıyla uygulanan basınç ile daha düşük yoğunluklu amorf bir yapıdan yüksek yoğunluklu amorf bir yapıya faz dönüşümü gerçekleştiği ve basıncın azaltılmasına karşın 0 GPa basınç değerinde orijinal yapıya dönüş olmadığı için tersinmez faz geçişi olduğu görülmektedir.

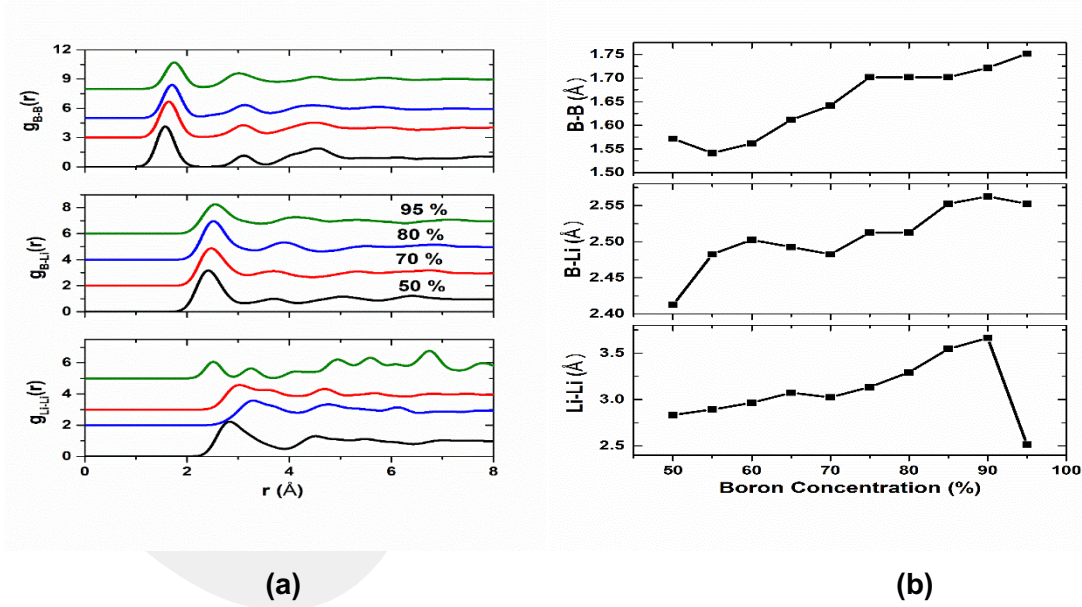
%95 B konsantrasyonuna sahip amorf bor karbür model için basınç uygulanmadan önce normal koşullar altında B atomlarının ortalama koordinasyon sayısı yaklaşık olarak 5,7 değerindedir. B atomlarının koordinasyon dağılımları 3 ila 8 koordinasyon aralığına sahip olup, en baskın koordinasyon sayısı %57 oranıyla 6 katlı koordinasyondur. Yaklaşık olarak %17 oranla 5 katlı koordinasyon sayısı ikinci yaygın dağılımdır. Diğer taraftan, C atomlarının ortalama koordinasyon sayısı basınç uygulanmadığı durumda 4,30 değerindedir. C atomlarının %40'ı 4 katlı koordinasyona sahipken %30'u 5 katlı koordinasyonludur. Şekil 57 incelendiğinde ise %95 B konsantrasyonuna sahip amorf bor karbür modeline basınç uygulandığında, B atomlarının ortalama koordinat sayısında sabit bir artış söz konusu olduğu görülmektedir. B atomları için CN değeri 90 GPa basınç değerinde 6,36 değerine çıkmaktadır. Öte yandan, C atomlarının ortalama CN değeri 90 GPa basınçta yaklaşık 4,80 değerine ulaşmaktadır. Basınç azaltıldığında ise B atomlarının ortalama koordinasyon değerleri aşamalı olarak azalmakta, sıfır basınç değerinde 5,67 değerine tekrar inmektedir. C atomları için ortalama koordinasyon sayısı basınç değeri azaltıldığında 15 GPa basınç değerine kadar sabit bir değere sahipken bu değerden sonra 0 GPa

değerinde tekrar 4,3 değerine inmektedir. Sonuç olarak, %95 B konsantrasyonuna sahip amorf bor karbür malzemesinin basıncın azaltılmasıyla birlikte orijinal yapıya dönerek tersinir bir faz geçişi gösterdiği anlaşılmaktadır.

3.4. Bor Zengini Amorf Bor Lityum Malzemeler

Li, B, C gibi hafif elementler ve onların bileşikleri sıra dışı kimyasal bağ özellikleri, süper iletkenlik, metal-yalıtkan geçişler ve süper sertlik gibi yenilikçi fiziksel özelliklerinden dolayı yıllardır bilim dünyasında ilgi çekici olmuştur [197-202]. 1932 yılında ilk kez B-Li sistemleri üzerine çalışmalar yapılmış [203], 1978 yılında ise Li-zengini (Li_5B_4) alaşımların faz yapısı ilgi çekerek ikili alaşım sistemleri elde edilmiştir [204]. Elde edilen alaşımların süper hafiflikte olması [205] dikkat çekici unsur olmuştur ve B-zengini B_{12}Li , B_4Li , B_3Li , B_2Li , BLi , B_{14}Li_3 ve B_{19}Li kristalleri sentezlenmiştir [206-213].

Malzemenin lokal yapısı hakkında önemli bilgiler vermesinin yanı sıra her bir amorf bor lityum konfigürasyonunun mikro yapısını tanımlayabilmek için ilk olarak kısmi çiftler dağılım fonksiyonu incelenmiştir. Bazı bor konsantrasyonlarına ait kısmi çiftler dağılımı Şekil 58(a) ile gösterilmiştir.

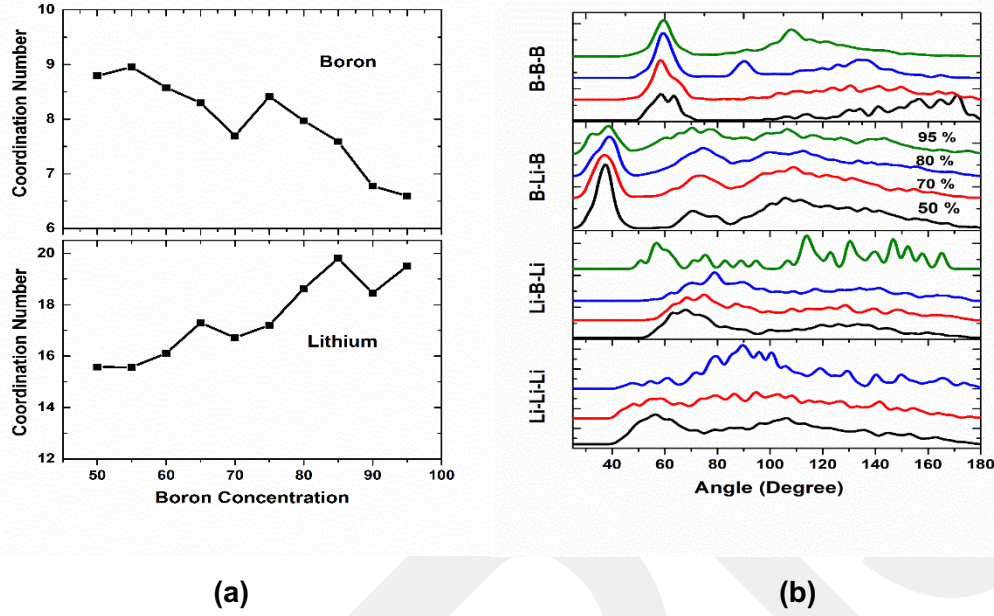


Şekil 58. (a) Bazı B konsantrasyonlarına ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. **(b)** B konsantrasyonunun fonksiyonu olarak B-B, B-Li, Li-Li atomlarının birinci maksimum pik değerleri.

Şekil 58(a)'da amorf yapının kendine has doğası açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Her bir oran için ilk pikler belirgin bir şekilde oluşmuştur. Kristal yapının aksine pikler de süreklilik gözlenmeyip belirli bir mesafeden sonra piklerin kaybolduğu net bir şekilde görülmektedir. Artan B miktarı ile birlikte B-B konsantrasyonu için birinci piklerde artış olduğu gözlenmiştir. Buna paralel bir şekilde amorf bor lityum konsantrasyonunda da artan B miktarıyla birlikte ilk piklerde artan bir değişikliğin olduğu açıktır. Li-Li atomları arasında artan B konsantrasyonlarında özellikle de %95 B oranında oluşan piklerde dalgalanmalar olduğu görülmektedir.

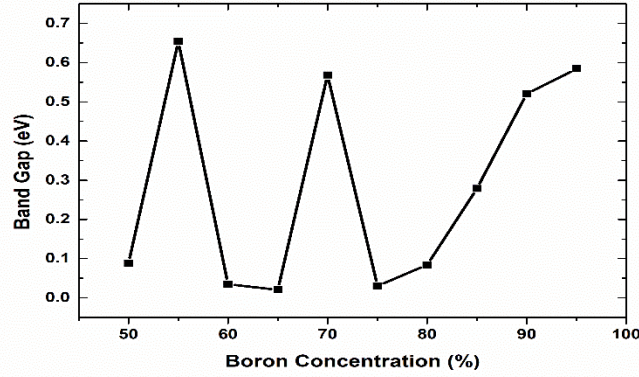
Ortalama bağ uzunluğu hakkında bilgiye sahip olabilmek için B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olacak şekilde B-B, B-Li ve Li-Li atomları arasındaki korelasyonun birinci maksimum pik pozisyonları incelenmiştir. Şekil 58(b)'den de anlaşılacağı gibi B-B atomları arasındaki ortalama bağ uzunluğu B oranının artmasıyla birlikte genellikle artmaktadır. Bu değer %50 B oranı için yaklaşık 1,57 Å iken %75 oranında yaklaşık 1,70 Å değerine yükselmektedir. B miktarının maksimum olduğu %95 oranında ise bu değer 1,75 Å kadar çıkmıştır. Benzer şekilde B-Li atomları arasındaki ortalama bağ uzunluğu %50 B konsantrasyonunda 2,41 Å elde edilirken, aynı değer %95 B oranında 2,57 Å' e yükseldiği görülmektedir. Li-Li atomları arasındaki ortalama bağ uzunluğunda genel bir artış görülürken %95 oranında keskin bir azalış olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Sonuç olarak, maksimum ilk pik pozisyonlarının incelendiğinde B-B, B-Li ve Li-Li (%95 B oranı hariç) atomları arasındaki ortalama bağ uzunluğunun genellikle arttığı görülmektedir. Böylece B miktarı arttıkça Li atomlarının hem B atomları hem de Li atomları ile yaptığı bağ uzunluğunun arttığı anlaşılmaktadır.

Projenin bu adımında kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun ilk minimum değerinden faydalanarak amorf yapının ortalama koordinat sayısı elde edildi. Şekil 59(a)'da da görüldüğü gibi B konsantrasyonunun %50 olduğu durumda ortalama B koordinasyon değeri 8,79 iken B oranının %95'e ulaştığı durumda 6,59 değerine düşmüştür. %75 B oranı hariç genel olarak B konsantrasyonu arttıkça ortalama B koordinasyon sayısında azalma meydana gelmektedir. Bu durumda B miktarı arttıkça yapı fazlarında değişiklik meydana geldiği anlaşılmaktadır. Şekil 59(a), Li atomu için incelendiğinde ise, B atomunun aksine, B konsantrasyonu arttıkça Li atomunun ortalama koordinat sayısında artış meydana gelmektedir. Başlangıç değeri olan %50 B oranında, Li atomu için ortalama değer yaklaşık 15,57 iken bu değer %75 B konsantrasyonunda 17,2 değerine ulaşmaktadır. B oranının %95 olduğu durumda ise Li atomunun ortalama koordinat sayısı 19,5 değerine çıkmıştır. Sonuç olarak artan B oranı ile birlikte Li atomunun ortalama koordinasyon sayısının genel olarak artış göstermekte olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 59. (a) B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak B ve Li atomlarına ait ortalama koordinasyon sayılarının değişimi. **(b)** Atomik bağ açısı dağılım fonksiyonları.

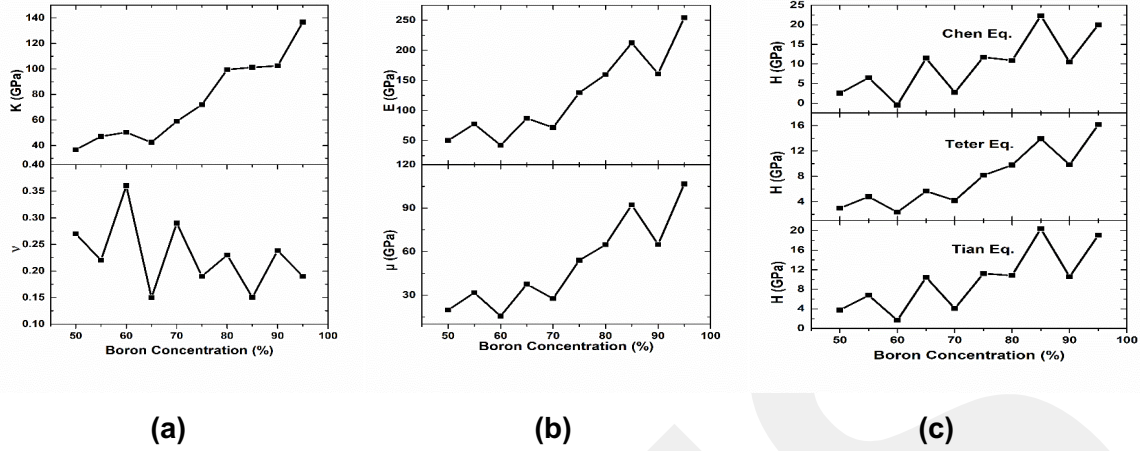
Farklı B oranına sahip amorf bor lityum malzemesinin mikro yapısı hakkında detaylı bilgi elde edebilmek için atomik bağ açısı dağılım fonksiyonları incelenmiştir. Belirlenen bazı oranlara ait B-B-B, B-Li-B, Li-B-Li ve Li-Li-Li atomları arasındaki açılar Şekil 59(b) ile grafiklendirilmiştir. B-B-B dağılımı yaklaşık 60° de ilk keskin pikini oluşturmaktadır. Artan B konsantrasyonuyla birlikte (%95 B oranında) yaklaşık 108° de ikinci bir keskin pikin olduğu görülmektedir. Bu pikin intra-ikosahedral bağlarından kaynaklandığı düşünülebilir. Ayrıca B-B-B açısı dağılımında B miktarı arttıkça ikosahedral bağlardan kaynaklı daha keskin pikler oluşmaktadır. B-Li-B açılı dağılım fonksiyonunda genel olarak yaklaşık 38° civarında ilk keskin pik oluşurken, ikinci pikin genel olarak yaklaşık 73° de olduğu görülmektedir. Maksimum B oranında (%95 B konsantrasyonunda) ise B-Li-B atomları arasındaki bağ açılarının genel bir dağılım gösterdiği gözlenmektedir. Li-B-Li ve Li-Li-Li açılarının geniş bir dağılım gösterdiği Şekil 59(b)'de açıkça görülmektedir. Bunun sebebi, Li atomunun lokal yapısı yani farklı tipte Li kümelenmelerinin açısı dağılımına olan katkısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Li-Li-Li açıları için %95 B oranında Li atomlarının sayısının azalmasından dolayı bu atomlar arasında bir açının oluşmadığı gözlenmiştir.



Şekil 60. Bor konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bant aralık enerjisinin değimi.

Bor atomunun nükleer santrallerde ortamdaki nötronları hızla emerek tepkimeleri yavaşlatmak ya da durdurmak için kullanıldığı bilinmektedir. Dayanıklı pil üretimi, nükleer santrallerde soğutucu görevi ve roketlerde itici kuvvet sağlama gibi ileri teknoloji gerektiren uygulama alanlarında kullanılan Li atomunun, B atomuyla birlikte oluşturduğu sistemin elektronik yapısının incelenmesi önemlidir. Şekil 60'da B konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak HOMO-LUMO yasak enerji aralığına ait değişim grafiği verilmiştir. Şekil 60 incelendiğinde, değişen B miktarıyla birlikte yasak band enerji aralığının dalgalanmalar gösterdiği %70 oranından sonra ise genel bir artış gösterdiği görülmektedir. Enerji değerinin en yüksek olduğu oran %55 B konsantrasyonunda olup, yaklaşık 0,65 eV değerine sahiptir. Bu orandan sonra enerji değerinde azalma olurken %70 B konsantrasyonunda bu değer 0,57 eV'a kadar çıkmıştır. B oranının en yüksek olduğu %90-95 değerlerinde enerjinin sırasıyla yaklaşık 0,52 ve 0,58 eV olduğu görülmektedir. Grafikte oluşan dalgalanmaların değişen B konsantrasyonlarında farklı yapılar da atomik kümelenmelerin oluşmasından kaynaklı olması olasılıkları arasındadır.

Farklı B konsantrasyonuna sahip amorf bor lityum malzemesinin mekanik özelliklerini belirleyebilmek için ilk olarak malzemenin enerjileri hacmin fonksiyonu olacak şekilde elde edilmiş ve üçüncü dereceden Birch-Murnaghan denklemi yardımıyla farklı B konsantrasyonundaki malzemenin Bulk modülü (K) hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 61(a) ile verilmiştir. Artan B oranıyla birlikte malzemenin bulk modülünde de ~37-137 GPa arasında artış meydana gelmektedir. Sonuç olarak, bulk modülü artan B oranıyla birlikte artmaktadır.



Şekil 61. B miktarının bir fonksiyonu olarak (a) bulk modülü (K), Poisson oranına(ν) ait değişim (b) Young (Elastisite) Modülü (E), Kayma Modülü (μ) ve (c) Vickers sertliğine (H) ait değişim grafikleri.

Poisson oranı (ν), bir malzemenin elastik bölgede yanal ve aksel elastik birim şekil değişimlerinin oranı ile kolayca ele edilebilen bir sabittir. Malzemenin Poisson oranı farklı B konsantrasyonları için Şekil 61(a)' da verilmiştir. Poisson oranı ilk olarak %50 B konsantrasyonunda 0,27 değerine sahip iken farklı B konsantrasyonlarında dalgalı bir trende sahip olup, son oran olan %95 B konsantrasyonunda ise azalarak 0,19 değerine inmiştir.

Young modülü (E) değerleri Şekil 61(b) ile verilmiştir. Başlangıç değeri olan %50 B oranında E değeri 50,21 GPa iken B konsantrasyonu %95'e çıktığında 254,21 GPa değerine artış göstermektedir. Genel olarak farklı B oranlarında E değerinin artış gösterdiği grafikten net bir şekilde anlaşılmaktadır.

Bir malzemenin kayma (rijitlik) modülü (μ) ne kadar yüksek ise o malzemenin deformasyona uğraması o kadar zordur. Kısacası malzeme daha rijittir ve ilk halini korumaya meyillidir. Deformasyona karşı gösterdiği direnç ani kırılmalara sebep olurken, malzemenin sünek davranması beklenemez. Şekil 61(b)'de de görüldüğü gibi farklı B konsantrasyonuna ait μ değeri genel olarak artan bir eğilim gösterirken değerler ~20-106 GPa aralığındadır. B oranı arttıkça amorf bor lityum malzemesinin kayma modülünde artış olduğu görülmektedir. Dolayısıyla malzemenin B oranı arttıkça kırılma davranış göstermeye başladığı düşünülebilir. Bu durumdan emin olabilmek için malzemenin Pugh oranı (n) incelendi. n değeri kırılma katları için 1,75'den

küçüktür. Amorf bor lityum malzemesi için farklı oranlarda bu değerler 1,12-1,86 değerleri arasındadır. Yalnızca %70 B konsantrasyonunda bu değer 2,13 çıkmıştır. Genel olarak n değerleri 1,75'den küçük olduğu için malzemenin kırılğan (gevrek-sünek olmayan) karakter gösterdiği söylenebilir.

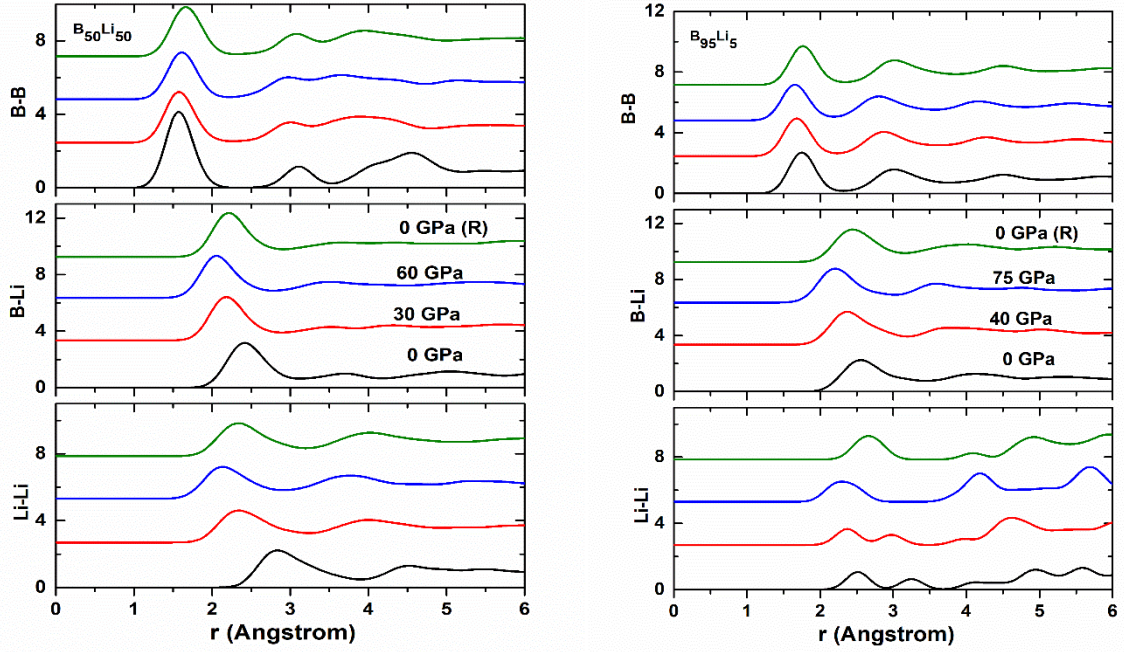
Farklı B konsantrasyonuna sahip amorf bor lityum malzemesinin Vickers sertliği 4-20 GPa arasında belirlenmiş ve denklem 8, 9 ve 10 kullanılarak elde edilen sonuçlar Şekil 61(c) ile verilmiştir. Sonuç olarak artan B konsantrasyonuyla birlikte malzemenin sertliğinde de artış söz konusudur.

3.4.2 Bor Zengini Amorf Bor Lityum Malzemelerin yüksek basınçtaki davranışları

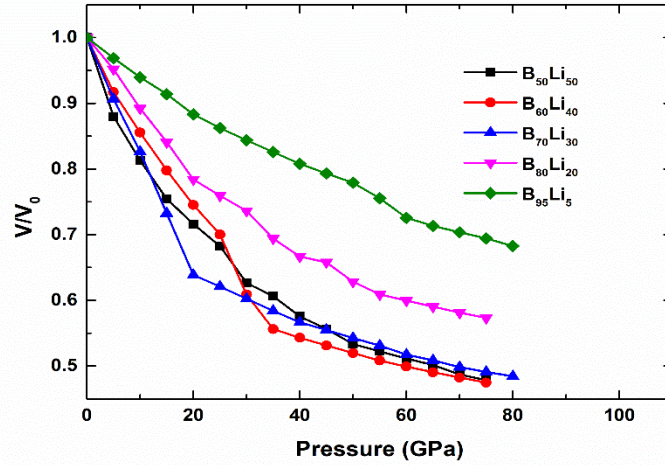
B-Li bileşikleri kararlı fazlara sahip olmalarından dolayı son yıllarda kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır. Bilinen fazlar arasında LiB, LiB₃, Li₃B₁₄, LiB₇ ve LiB₁₃ [214] gibi genellikle B bakımından zengin ikili bileşikler bulunmaktadır. Farklı stokiyometreler içeren çok sayıda Li-B ikili bileşiklerinin yüksek basınç fazları teorik olarak önerilmiştir. Dört farklı stokiyometrik B-Li bileşikler (Li₃B₂, Li₂B, Li₄B ve Li₆B) tanımlanmıştır ve deneysel olarak geniş bir basınç aralığında sentezlenmiştir [215]. Li₂B bileşiğinin kristal yapısının üç yeni fazı farklı basınç şartları altında teorik olarak çalışılmıştır [216]. Fakat bildiğimiz kadarıyla, bugüne kadar amorf B-Li sistemleri üzerinde deneysel ve teorik olarak yüksek basınç çalışmaları yapılmamıştır. Bu çalışmada, farklı stokiyometrilere sahip amorf B-Li sistemlerinin yüksek basınç davranışını sabit basınç ab initio hesaplamalarıyla yapılmıştır.

Farklı oranlara sahip amorf bor lityum konfigürasyonlarına uygulanan basıncın neden olduğu yapısal değişiklikleri inceleyebilmek için ilk olarak kısmi çift dağılım fonksiyonları (PPDFs) incelenmiş ve projemizde en düşük B konsantrasyonu ile en yüksek B konsantrasyonuna sahip oranlar (a-B_xLi_{1-x}, x=0,50 ve x=0,95) için Şekil 62'de gösterilmiştir. PPDFs grafiklerine göre, %50 B konsantrasyonuna sahip amorf bor lityum modeline 60 GPa basınç uygulandığında elde edilen yapı ile basıncın azaltılmasıyla elde edilen 0 GPa basınçtaki yapının da benzer şekilde amorf kaldığı görülmüştür. Bu durum diğer oranlar içinde aynıdır.

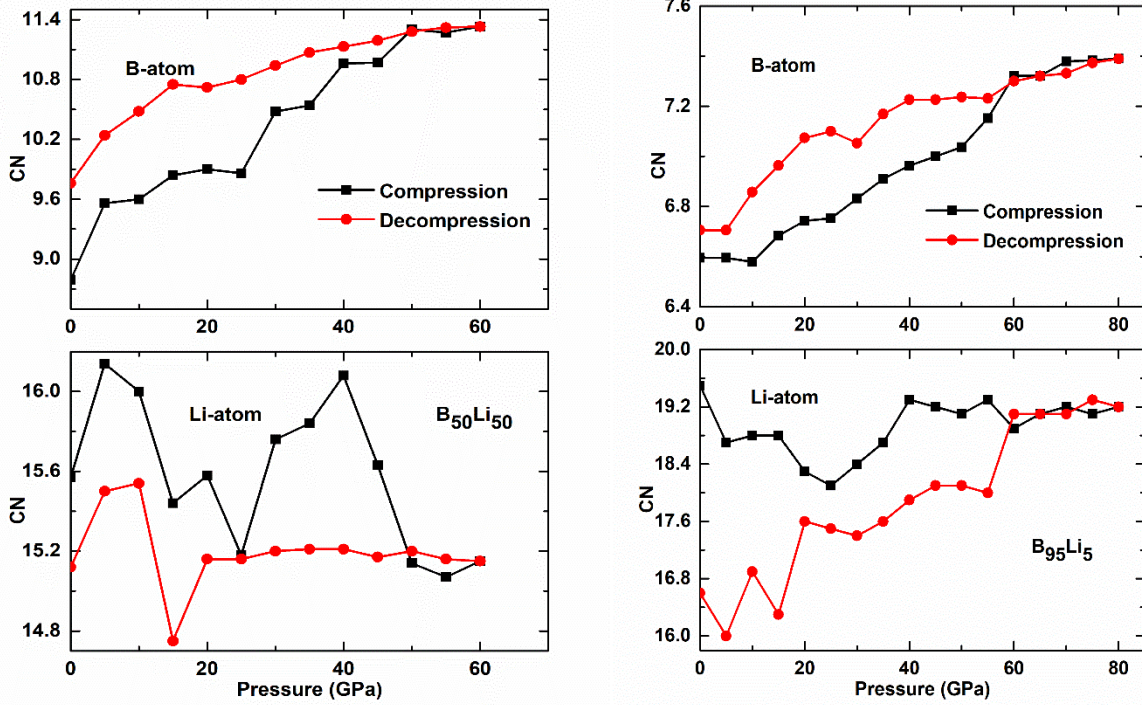
İkinci olarak, farklı B konsantrasyonlarına sahip amorf bor lityum modellerine uygulanan basınç ile hacmin nasıl değişim gösterdiği incelenmiş ve Şekil 63 ile gösterilmiştir. Beklenildiği gibi uygulanan basıncın arttırılması ile her bir model için hacim kademeli olarak azalmaktadır.



Şekil 62. %50 ve %95 B konsantrasyonlarına sahip amorf bor lityum malzemelerinin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



Şekil 63. Farklı B konsantrasyonlarına sahip amorf bor lityum malzemelerinin basınç hacim ilişkisi.



Şekil 64. %50 ve %95 B konsantrasyonlarına sahip amorf bor lityum malzemelerin basınç koordinasyon ilişkisi.

Üçüncü adımda ise koordinasyon analizi aracılığıyla yüksek basıncın malzemenin mikro yapısı üzerindeki etkisini detaylı olarak incelemek amaç edinilmiştir. Şekil 64 farklı B konsantrasyonlarına sahip amorf bor lityum malzemelerine (%50 ve %95 B konsantrasyonları) uygulanan basınç ile koordinasyon arasındaki değişimi göstermektedir. Normal koşullarda %50 B konsantrasyonuna sahip amorf bor lityum modelinin B atomları için ortalama koordinasyon sayısı kabaca 8,79'dur. B atomlarının koordinasyon sayıları yedi ile on iki koordinat arasında değişim göstermektedir. Dokuz koordinasyon %36 oranı ile en genel koordinasyon dağılımı olup %31 oran ile sekiz koordinasyon ikinci sırada yer almaktadır. Diğer taraftan Li atomlarının normal koşullarda ortalama koordinasyonu 15,57 olarak bulunmuştur. Li atomlarının koordinasyon dağılımları on iki ile on sekiz değerleri arasındadır. Li atomlarının %29'u on altı koordinasyona sahip iken bunu %21 oranıyla on dört koordinasyon takip etmektedir. Basınç uygulanmasıyla birlikte, %50 B konsantrasyonuna sahip amorf bor lityum modelinde, B atomlarının ortalama koordinat sayısında genel bir artış gözlenmektedir. B atomlarının ortalama koordinasyon sayısı

60 GPa basınç değerinde 11,33 GPa değerine ulaşmaktadır. Fakat Li atomlarının ortalama koordinasyon sayısı basınç ile birlikte artması beklenirken dalgalı bir değişim göstermektedir. Bunun sebebi ileri ki zamanlarda araştırılacaktır. Li atomlarının ortalama koordinasyon değeri 60 GPa basınçta 15,15'dir. Basınç azaltıldığı durumda ise B atomlarının koordinasyon dağılımları kademeli olarak azalarak 0 GPa basınç değerinde 9,76'ya ulaşmıştır. Li atomlarının koordinasyon değerlerindeki dalgalanmalar basıncın azaltılması durumunda da devam ederek 0 GPa basınçta 15,12 değerini almıştır. B atomu için koordinasyon değeri orijinal model için tahmin edilen 8,79 değerinden biraz daha yüksektir. Fakat Li atomunun koordinasyonu 15,56 olan orijinal modelin koordinasyon sayısından beklenen aksine daha düşük çıkmıştır. Bu durumun sebebi araştırılacaktır.

%95 B konsantrasyonuna sahip amorf bor lityum model için basınç uygulanmadan önce normal koşullar altında B atomlarının ortalama koordinasyon sayısı yaklaşık olarak 6,59'dur. B atomlarının koordinasyon dağılımları dört ila dokuz koordinasyon aralığında değişirken, en dominant koordinasyonlar yaklaşık %35 oranla altı katlı ve yedi katlı koordinasyonlardır. Bu koordinasyonları yaklaşık %17 oranla sekiz koordinasyon takip etmektedir. Li atomlarının ortalama koordinasyon sayısı sıfır basınç durumunda 19,50 değerindedir. Li atomları için on dokuz katlı ve yirmi katlı motiflerin her biri %30 oranında bulunmaktadır. Şekil 64'e göre %95 B konsantrasyonuna sahip amorf bor lityum modeline basınç uygulandığında, B atomlarının ortalama koordinat sayısında aşamalı olarak bir artış göstermektedir. 80 GPa basınç altındaki B atomları için koordinasyon sayısı 7,39 değerine ulaşmaktadır. Diğer taraftan Li atomlarının ortalama koordinasyon sayısı 80 GPa basınçta yaklaşık 19,2'dir. Uygulanan basınç değeri azaltıldığında B atomlarının ortalama koordinasyon sayısı Şekil 64'den de görüleceği gibi aşamalı bir şekilde azalarak 6,71 değerine inmektedir. Li atomları için basınç değerinin azalmasıyla birlikte koordinasyon sayısı bazı basınç değerlerinde dalgalı bir eğilim göstererek 0 GPa 'da 16,6 değerindedir. Bu durumun nedeni ileri ki aşamalarda araştırılacaktır. Sonuç olarak %95 B konsantrasyonuna sahip amorf bor lityum modelinde her iki koordinasyon orijinal model için tahmin edilen değerlerden farklı sonuç vermiştir. Dolayısıyla her iki B konsantrasyonu için de basıncın azaltılmasıyla orijinal yapı elde edilmediği için, bu faz geçişleri tersinmez faz geçişleridir.

4.Sonuç

Bu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında, literatürde daha önce hiç ya da detaylı olarak araştırılmamış bor zengini farklı amorf malzemeler [$B_{1-x}Si_x$, $B_{1-x}C_x$, $B_{1-x}O_x$, ve $B_{1-x}Li_x$ ($0,5 \geq x \geq 0,05$)] ab initio moleküler dinamik tekniği kullanılarak sıvı hallerin hızlıca soğutulması sonucu modellenmiş ve bu malzemelerin atomik yapıları, elektronik yapıları ve mekanik özellikleri ayrıntı olarak araştırılmıştır. Bunlara ek olarak, bu malzemelerin bazı oranlarının yüksek basınçtaki davranışları incelenmiştir. Modellenen malzemelerin tamamının yarıiletken özelliği gösterdiği fakat yasak band aralığında bor oranına bağlı genel bir eğilim olmayıp dalgalanmaların olduğu bulunmuştur. Her bir malzemenin yasak band aralığına bağlı olarak farklı amaçlar için kullanılabilmesi önerilmiştir. Diğer taraftan, malzemelerde bor oranının artmasıyla, B_{12} icosahedralların oluştuğu gözlenmiştir. B_{12} molekülüne ek olarak nano boyutunda B_7 , B_{10} , B_{14} , B_{16} moleküllerinin oluşumu bazı malzemelerde gözlenmiştir. B_{12} moleküllerinin oluşumunun malzemelerin mekanik özelliğini dikkate değer bir şekilde etkilediği, bor oranı yüksek olan bu malzemelerin daha sert olduğu bulunmuştur.

Projeden elde edilen sonuçlar ile Abdullah Gül Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Makina Mühendisliği programında iki tane doktora tezi çalışması tamamlanacaktır. Ayrıca bu projede elde edilen yeni B_7 , B_{10} , B_{14} , ve B_{16} moleküllerinin kararlılığını araştırdığımız üçüncü bir doktora tezi çıkacaktır. Uluslararası dergilerde 8 yayın ve uluslararası konferanslarda 7 sunum yapılmıştır. Uluslararası 2 yayın ise hazırlık aşamasındadır. Bunlara ek olarak 4 makalenin de hazırlanması planlanmaktadır.

5. Çıktılar

5.1.Yayınlar

1. M. Durandurdu, *Amorphous Silicon Hexaboride: A First Principles Study*, Philosophical Magazine, 98, 2723-2733 (2018).
2. M. Durandurdu, *Amorphous boron suboxide*, J. American Ceramic Society, 102, 4546-4554 (2019)
3. M. Durandurdu, *High pressure modifications in amorphous boron suboxide: An ab initio study*, Ceramics International, 46, 5968 (2020)
4. T. A. Yıldız and M. Durandurdu, *Amorphous boron carbide from ab initio simulations*, Computational Materials Science, 173, 19397 (2020).

5. M. Durandurdu, *Amorphous Silicon Hexaboride at High Pressure*, Philosophical Magazine, 100,1818 (2020).
6. A. Ö. Karacaoğlan, M. Durandurdu *Amorphous silicon triboride: A first principles study*, Journal of Non-Crystalline Solids 536 119995 (2020).
7. T. A. Yıldız and M. Durandurdu, *Stoichiometric amorphous boron carbide (BC)*, Journal of Materials Science, 55,14709 (2020).
8. A. Ö. Karacaoğlan, M. Durandurdu, *A First Principles Study of Amorphous and Crystalline Silicon Tetraboride*, Materials Chemistry and Physics (Kabul edildi)
9. T. A. Yıldız and M. Durandurdu, *Boron rich amorphous boron carbide* (Hazırlık aşamasında)
10. A. Ö. Karacaoğlan and M. Durandurdu, *Boron rich amorphous boron siliside* (Hazırlık aşamasında)

5.2. Bildiriler

1. Çetin, A.Ö., Durandurdu, M., 2018, A First Principles Study of Amorphous SiB₄, The International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia, Nevşehir.
2. Çetin, A.Ö., Durandurdu, M., 2018, A First Principles Study of Boron-Rich Amorphous Boron Nitride, The International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia, Nevşehir.
3. Üçhöyük, T.A., Durandurdu M., 2018, Amorphous Boron Carbide From Ab-initio Simulations, 34th Turkish Physical Society International Physical Congress, Bodrum, Muğla.
4. Çetin, A.Ö., Durandurdu, M., 2018, Amorphous Silicon Triboride: A First Principles Study, International Computational Science Congress, Amasya.
5. Üçhöyük Yıldız, T.A., Durandurdu, M., Atomic Structure of Amorphous B₉C, International Computational Science Congress, 26-28 October 2018, Amasya.
6. Çetin Karacaoğlan, A.Ö., Durandurdu, M., 2019, An Amorphous B₉₀Si₁₀ Model From An ab Initio Molecular Dynamics Study, 6th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation, Niğde.
7. Üçhöyük Yıldız, T.A., Durandurdu, M., 2019, Amorphous Phase of Boron Carbide, 6th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation, Niğde.

Kaynaklar

- [1] S.H. Shim, D.W. Lee, J.H. Chae, J.I. Matsushita, and K.B. Shim, Thermoelectric characteristics of the spark plasma-sintered silicon boride ceramics, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Techn.* 15 (2005), pp. 75–78.
- [2] M. Mukaida, T. Tsunoda, and Y. Imai, Preparation of B-Si films by chemical vapor deposition, In *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics 1999*, pp. 667–670. IEEE, 1999.
- [3] L. Chen, T. Goto, M. Mukaida, M. Niino, and T. Hirai, Phase diagram and thermoelectric property of Si-B system ceramics, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* 41 (1994), pp. 1299–1303.
- [4] S. Wang, S.F. Swingle, H. Ye, F.-R.F. Fan, A.H. Cowley, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11056.
- [5] A.W. Weimer, Thermochemistry and kinetics. In *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, Springer, Dordrecht, 1997, pp. 79–113.
- [6] F. Thevenot, *J. Eur. Ceram. Soc.* 6 (1990) 205–225.
- [7] M. Mukaida, T. Tsunoda, Y. Imai, Preparation of B-Si films by chemical vapor deposition, *Proc. 18th Int. Conf. Thermoelectrics.* (1999) 667–670.
- [8] T.B. Tai, P. Kadłuban´ski, S. Roszak, D. Majumdar, J. Leszczynski, M.T. Nguyen, Electronic structures and thermochemical properties of the small silicon-doped boron clusters B_nSi ($n=1-7$) and their anions, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2011) 2948–2958.
- [9] J. Wang, G. Sun, P. Kong, W. Sun, C. Lu, F. Peng, X. Kuang, Novel structural phases and the electrical properties of Si_3B under high pressure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 16206–16212.
- [10] Albert, B. and Hillebrecht, H., 2009. "Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians", *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46), pp.8640-8668.
- [11] Hubert, H., Garvie, L.A., Devouard, B., Buseck, P.R., Petuskey, W.T. and McMillan, P.F., 1998. "High-pressure, high-temperature synthesis and characterization of boron suboxide (B_6O)", *Chemistry of materials*, 10(6), pp.1530-1537.
- [12] Soler, José M., et al. "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.11 (2002): 2745.
- [13] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988), pp. 3098–3100.
- [14] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988), pp. 785–789.

- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [16] Troullier, Norman, and José Luís Martins. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations." *Physical review B* 43.3 (1991): 1993.
- [17] Parrinello, Michele, and Aneesur Rahman. "Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method." *Journal of Applied physics* 52,12 (1981): 7182-7190.
- [18] D.M. Teter, Computational alchemy: the search for new superhard materials, *Mrs Bull.* 23 (1998) 22–27.
- [19] X.Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, *Intermetallics* 19 (2011) 1275–1281.
- [20] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *Int. J. Refract. Met. H.* 33 (2012) 93–106.
- [21] H. Moissan and A. Stock, Preparation and properties of two silicon borides: SiB₃ and SiB₆, *CR Acad. Sci. Paris* 131 (1900), pp. 139–143.
- [22] J.S. Lannin and R. Messier, Low-frequency modes in amorphous boron-rich alloys, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), pp. 1119–1122.
- [23] R.G. Delaplane, T. Lundstrom, U. Dahlborg, and W.S. Howells, in: D. Emin, T.L. Aselage, A.C. Switendick, B. Morosin, C.L. Beckel (Eds.), *Boron-Rich Solids*, AIP Conf. Proc., No. 231, AIP, New York, 1991, p. 241-244.
- [24] M. Vlasse, G.A. Slack, M. Garbaskas, J.S. Kasper, and J.C. Viala, The crystal structure of SiB₆, *J. Solid State Chem.* 63 (1986), pp. 31–45.
- [25] M. Takeda, M. Ichimura, H. Yamaguchi, Y. Sakairi and K. Kimura, Preparation of boron–silicon thin film by pulsed laser deposition and its properties. *J. Solid State Chem.* 154 (2000), pp. 141–144.
- [26] L. Cheng, B₁₄: an all-boron fullerene, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 104301-104301.
- [27] N.G. Szwacki, A. Sadrzadeh, B.I. Yakobson, B₈₀ fullerene: an ab initio prediction of geometry, stability, and electronic structure, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 166804-166804.
- [28] G.L. Perkins, *Boron: compounds, production, and application*, Nova Science Pub. Inc. (2011).
- [29] G.V. Samsonov, V.P. Latysheva, Chemical compounds of boron with silicon, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 105 (1955) 499-499.
- [30] J. Wu, W. Ma, D. Tang, B. Jia, B. Yang, D. Liu, Y. Dai, Thermodynamic description of Si-B binary system, *Procedia Eng.* 31 (2012) 297–301.
- [31] R.W. Cahn, Binary alloy phase diagrams, *Adv. Mater.* 3 (1991) 628–629.

- [32] J.R. Salvador, D. Bilc, S.D. Mahanti, Stabilization of beta-SiB₃ from liquid Ga: a boron-rich binary semiconductor resistant to high-temperature air oxidation, *Angew Chem* 42 (2003) 1929–1932.
- [33] C.C. Tsai, Characterization of amorphous semiconducting silicon-boron alloys prepared by plasma decomposition, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 2041–2055.
- [34] W.M. Lau, R. Yang, B.Y. Tong, S.K. Wong, Thermal oxidation of amorphous siliconboron alloy, *MRS Online Proc. Lib. Arch.* 105 (1987) 163–167.
- [35] G. R. Yang, Y. P. Zhao, B. Y. Tong, Studying low-pressure chemical vapor deposition a-Si:B alloys by optical spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 16 (1998) 2267-2271.
- [36] L. Chen, T. Goto, J. Li, T. Hirai, Synthesis and thermoelectric properties of boronrich silicon borides, *Mater. Trans. JIM.* 37 (1996) 1182–1185.
- [37] G.R. Yang, Y.P. Zhao, M. Abburi, S. Dabral, B.Y. Tong, Comparison of low-temperature oxidation of crystalline Si and B with a-Si:B alloy: an x-ray photoelectron spectroscopy study, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces Films* 15 (1997) 279–283.
- [38] B. Armas, G. Male, D. Salanoubat, C. Chatillon, M. Allibert, Determination of the boron-rich side of the B-Si phase diagram, *J. Less Common Met.* 82 (1981) 245–254.
- [39] R. Viswanathan, R.W. Schmude, K.A. Gingerich, Thermochemistry of BSi (g), BSi₂ (g), and BSi₃ (g), *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10784–10786.
- [40] <https://materialsproject.org/>.
- [41] B. Zhang, L. Wu, Z. Li, Predicted structural evolution and detailed insight into configuration correlation, mechanical properties of silicon–boron binary compounds, *RSC Adv.* 7 (2017) 16109–16118.
- [42] W. Dietze, E. Amberger, Pyrolytische Darstellung von Siliciumboriden, *Angew. Chem.* 79 (1967) 278-278.
- [43] W. Dietze, M. Miller, E. Amberger, Pyrolytic formation of Si-doped B and silicon borides, *Electron Technol.* 3 (1970) 73-79.
- [44] B. G. Arabei, Interactions in the system Si-B, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* 15 (1979) 1589-1592.
- [45] C. F. Cline, D. E. Sands, A new silicon boride, SiB₄, *Nature* 185 (1960) 456-456.
- [46] R. Tremblay, R. Angers, Preparation of high purity SiB₄ by solid-state reaction between Si and B, *Ceram. Int.* 15 (1989) 73-78.
- [47] E. Colton, On the boron-silicon reaction, *Inorg. Nucl. Chem.* 17 (1961) 108-111.
- [48] C. Brosset, B. Magnusson, The silicon-boron system, *Nature* 187 (1960) 54-55.

- [49] H. F. Rizzo, L. R. Bidwell, Formation and structure of SiB_4 , *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960) 550-552.
- [50] S. Motozima, K. Sugiyama, Y. Takahashi, Chemical vapor deposition of tetraboron silicide whiskers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 1463-1466.
- [51] E. Arai, H. Nakamura, Y. Terunuma, Interface reactions of B_2O_3 -Si system and boron diffusion into silicon, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 980-987.
- [52] V. I. Matkovich, C. Ervin, Tetraboronsilicide, U.S. Patent No. 3,138,468. 23 Jun. 1964.
- [53] E. L. Kern, G. A. Jerome, Coating of objects with tetraboron silicide, U.S. Patent No. 3,455,745. 15 Jul. 1969.
- [54] L. C. Mccandless, J. C. Withers, C. R. Brummett, Reinforcing filaments comprising coated tungsten wires, U.S. Patent No. 3,549,413. 22 Dec. 1970.
- [55] L. C. Mccandless, J. C. Withers, High-strength, high-modulus, low density, boron silicide monofilaments, and method of making same, U.S. Patent No. 3,607,367. 21 Sep. 1971.
- [56] I. V. Getmanskii, R. M. Minyaev, V. V. Koval, V. I. Minkin, Quantum chemical modeling of solid-state B_4X structures containing tetrahedral B_4 units with $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{Al}, \text{Si}$, *Mendeleev Commun.* 28 (2018) 173-175.
- [57] <https://www.materialsproject.org/materials/mp-978496/#>
- [58] V. I. Matkovich, A new form of boron silicide, B_4Si , *Acta Cryst.* 13 (1960) 679-680.
- [59] I. Mizushima, Y. Mitani, M. Koike, M. Yoshiki, M. Tomita, S. Kambayashi, Precipitation of boron in highly boron-doped silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 1171-1173.
- [60] T. A. Yildiz, M. Durandurdu, Amorphous boron carbide from ab initio simulations, *Comput. Mater. Sci.* 173 (2020) 109397-109397.
- [61] R. Lazzari, N. Vast, J. M. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso, Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B_4C boron carbide, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3230-3233.
- [62] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272-1276.
- [63] N. Vast, J. Sjakste, E. Betranhandy, Boron carbides from first principles, *J. Phys.: Conf. Seri.* 176 (2009) 012002-012003.
- [64] Lundstro T, Andreev YG. Superhard boron-rich borides and studies of the BCN system. *Mater Sci Eng A* 1996;209:16-22.
- [65] Hubert H, Devouard B, Garvie LA, O'keeffe M, Buseck PR, Petuskey WT, et.al Icosahedral packing of B 12 icosahedra in boron suboxide (B_6O). *Nature.* 1998;391:376-78.
- [66] Werheit H, Kuhlmann U. FTIR and FT Raman spectra of B_6O . *J Solid State Chem.* 1997;133:260-3.

- [67] He D, Zhao Y, Daemen L, Qian J, Shen TD, Zerda TW. Boron suboxide: As hard as cubic boron nitride. *Appl Phys Lett*. 2002;81:643-5.
- [68] He D, Akaishi M, Scott BL, Zhao Y. Growth of boron suboxide crystals in the B–B₂O₃ system at high pressure and high temperature. *J Mater Res*. 2002;17:284-90.
- [69] Herrmann M, Sigalas I, Thiele M, Müller MM, Kleebe HJ, Michaelis A. Boron suboxide ultrahard materials. *Int J Refract Metals Hard Mater*. 2013;39:53-60.
- [70] Petrak RR, Ruh R, Atkins GR. Mechanical Properties of Hot-Pressed Boron Suboxide and Boron. *Ceramic Bulletin* 1974;53:569-573;
- [71] Srikanth V, Roy R, Graham EK, Voigt DE. B_xO: phases present at high pressure and temperature. *J Amer Ceram Soc*. 1991;74:3145-7.
- [72] Sasai R, Fukatsu H, Kojima T, Itoh H. High pressure consolidation of B₆O-diamond mixtures. *J Mater Sci*. 2001;36:5339-43.
- [73] Itoh H, Maekawa I, Iwahara H. Microstructure and mechanical properties of B₆O-B₄C sintered composites prepared under high pressure. *J Mater Sci*. 2000;35:693-8.
- [74] Rizzo HF, Simmons WC, Bielstein HO. The existence and formation of the solid B₆O. *J. Electrochem. Soc.*;109:1079-82.
- [75] Shabalala TC, McLachlan DS, Sigalas I, Herrmann M. Hard and tough boron suboxide based composites. *Ceram Int*. 2008;34:1713-7.
- [76] Jiao X, Jin H, Liu F, Ding Z, Yang B, Lu F, Zhao X, Liu X. Synthesis of boron suboxide (B₆O) with ball milled boron oxide (B₂O₃) under lower pressure and temperature. *J Solid State Chem*. 2010;183:1697-703.
- [77] Olofsson M, Lundström T. Synthesis and structure of non-stoichiometric B₆O. *J Alloys Compd*. 1997;257:91-5.
- [78] Kobayashi M, Higashi I, Brodhag C, Thevenot F. Structure of B₆O boron-suboxide by Rietveld refinement. *J Mater Sci*. 1993;28:2129-34.
- [79] Holcombe Jr CE, Horne Jr OJ. Preparation of boron suboxide, B₇O. *J Amer Ceram Soc*. 1972;55:106-106.
- [80] Holcombe Jr CE, Horne Jr OJ, inventors; US Atomic Energy Commission (AEC), assignee. Method for preparing boron suboxide. United States patent US 3,660,031. 1972 May 2.
- [81] Hubert H, Garvie LA, Leinenweber K, Buseck PR, Petuskey WT, McMillan PF. High-pressure, high-temperature synthesis of superhard boron suboxide. *MRS Online Proceedings Library Archive*. 1995;410:191-196
- [82] Itoh H, Maeka WA, Iwahara H. High Pressure Sintering of B₆O Powder and Properties of Sintered Compact. *J Soc Mater Sci Japn*. 1998;47:1000-5.

- [83] McMillan PF, Hubert H, Chizmeshya A, Petuskey WT, Garvie LA, Devouard B. Nucleation and growth of icosahedral boron suboxide clusters at high pressure. *J. Solid State Chem.* 1999;147:281-90.
- [84] Nieto-Sanz D, Loubeyre P, Crichton W, Mezouar M. X-ray study of the synthesis of boron oxides at high pressure: phase diagram and equation of state. *Phys Rev B.* 2004;70:214108-14.
- [85] Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O. and Bouvier, P., 2009. First and second-order Raman scattering of B₆O. *J Raman Spectr.* 2009;40:1078–1081.
- [86] Music D, Schneider JM, Kugler V, Nakao S, Jin P, Östblom M, Hultman L, et al. Synthesis and mechanical properties of boron suboxide thin films. *J Vac Sci Technol A* 2002;20:335-7.
- [87] Music D, Kreissig U, Chirita V, Schneider JM, Helmersson U. Elastic modulus of amorphous boron suboxide thin films studied by theoretical and experimental methods. *J Appl Phys.* 2003;93:940-4.
- [88] Music D, Kugler VM, Czigány Z, Flink A, Werner O, Schneider JM, et al. Role of carbon in boron suboxide thin films. *J Vac Sci Technol A* 2003;21:1355-8.
- [89] Music D, Kreissig U, Czigány ZS, Helmersson U, Schneider JM. Elastic modulus-density relationship for amorphous boron suboxide thin films. *Appl. Phys. A* 2003;76:269-71.
- [90] Doughty C, Gorbatkin SM, Tsui TY, Pharr GM, Medlin DL. Hard boron-suboxide-based films deposited in a sputter-sourced, high-density plasma deposition system. *J Vac Sci Technol A* 1997;15:2623-6.
- [91] Gorbatkin SM, Rhoades RL, Tsui TY, Oliver WC. Hard boron oxide thin-film deposition using electron cyclotron resonance microwave plasmas. *Appl Phys Lett.* 1994;65:2672-4.
- [92] Klepper CC, Hazelton RC, Yablowsky EJ, Carlson EP, Keitz MD, Williams JM, et al. Amorphous boron coatings produced with vacuum arc deposition technology. *J Vac Sci Technol A* 2002;20:725-32.
- [93] Music D, Schneider JM. Elastic properties of amorphous boron suboxide based solids studied using ab initio molecular dynamics. *J Phys Condens Matter.* 2008;20:195203-7.
- [94] Wang Z, Zhao Y, Lazor P, Annersten H, Saxena SK. In situ pressure Raman spectroscopy and mechanical stability of superhard boron suboxide. *Appl Phys Lett.* 2005;86:041911-13.
- [95] Reddy KM, Hirata A, Liu P, Fujita T, Goto T, Chen MW. Shear amorphization of boron suboxide. *Scripta Mater.* 2014 Apr 1;76:9-12.
- [96] Rahane AB, Kumar V, Dunn JS. Carbon Doping in Boron Suboxide: Structure, Energetics, and Elastic Properties. *J Amer Ceram Soc.* 2015;98:2223-33.
- [97] Lundström T. Structure and bulk modulus of high-strength boron compounds. *J Solid State Chem.* 1997;133:88-92.

- [98] Krishnan S, Ansell S, Felten JJ, Volin KJ, Price DL. Structure of liquid boron. *Phys Rev Lett*. 1998;81:586-9.
- [99] Delaplane RG, Dahlborg U, Howells WS, Lundström T. A neutron diffraction study of amorphous boron using a pulsed source. *J Non-Cryst Solids*. 1988;106(1-3):66-9.
- [100] Durandurdu M. Liquid boron and amorphous boron: An ab initio molecular dynamics study. *J Non-Cryst Solids*. 2015;417:10-4.
- [101] Li D, Ching WY. Electronic structure and optical properties of the B12O2 crystal. *Phys Rev B* 1996;54:1451-54.
- [102] Wang J, Wang Z, Jing Y, Wang S, Chou CF, Hu H, et al. Electronic structure and optical properties of boron suboxide B6O system: First-principles investigations. *Solid State Commun*. 2016;244:12-6.
- [103] Varley JB, Lordi V, Miglio A, Hautier G. Electronic structure and defect properties of B6O from hybrid functional and many-body perturbation theory calculations: A possible ambipolar transparent conductor. *Phys Rev B* 2014;90:045205-13.
- [104] Robertson J. Physics of amorphous conducting oxides, *J Non-Cryst Solids* 2008;354:2791–2795. 
- [105] Zhang RF, Lin ZJ, Zhao YS, Veprek S. Superhard materials with low elastic moduli: Three-dimensional covalent bonding as the origin of superhardness in B6O. *Phys Rev B* 2011;83:092101-4.
- [106] An Q, Reddy KM, Dong H, Chen MW, Oganov AR, Goddard III WA. Nanotwinned Boron Suboxide (B6O): New Ground State of B6O. *Nano Lett*. 2016;16(7):4236-42.
- [107] Wang Y, Wang Y, Yao T, Li H, Wu L, Yang M, Zhang J, Gou H. Metallization and softening of B6O at high pressure. *J Alloys Compd*. 2014;600:71-7.
- [108] Solozhenko VL, Lathe C. On the melting temperature of B6O. *J Superhard Materi*. 2007;29(4):259-60.
- [109] Schlüter F, Bernhardt E. Syntheses and Crystal Structures of the closo-Borates M2 [B7H7] and M [B7H8] (M= PPh4, PNP, and N (n-Bu4)): the Missing Crystal Structure in the Series [BnHn] 2-(n= 6– 12). *Inorg Chem*. 2011;50:2580-9.
- [110] M. Durandurdu, Densification of amorphous boron under pressure, *J. Non-Cryst. Solids* 471 (2017) 274–279.
- [111] A. Zeidler, K. Wezka, D.A. Whittaker, P.S. Salmon, A. Baroni, S. Klotz, H.E. Fischer, M.C. Wilding, C.L. Bull, M.G. Tucker, M. Salanne, Density-driven structural transformations in B2O3 glass, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 024206–024218.

- [112] Endo, T., Sato, T. and Shimada, M., 1987. "High-pressure synthesis of B₂O with diamond-like structure", *Journal of materials science letters*, 6(6), pp.683-685.
- [113] Hall, H.T. and Compton, L.A., 1965. "Group IV analogs and high pressure, high temperature synthesis of B₂O", *Inorganic Chemistry*, 4(8), pp.1213-1216.
- [114] Machaka, R., Mwakikunga, B.W., Manikandan, E., Derry, T.E. and Sigalas, I., 2011. "Raman spectra of hot-pressed boron suboxide", *Adv. Mat. Lett.* 2, pp. 58-64.
- [115] Kunka, C., An, Q., Rudawski, N., Subhash, G., Zheng, J., Halls, V., et al., 2018. "Nanotwinning and amorphization of boron suboxide." *Acta Mater.* (147):195–202.
- [116] Dong, H., Oganov, AR., Wang, Q., Wang, SN., Wang, Z., Zhang, J., et al., 2016. "Prediction of a new ground state of superhard compound B₆O at ambient conditions." *Sci Rep.* (6):31288–94.
- [117] Ordejón, P., Artacho, E., Soler, JM., 1996. "Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems." *Phys Rev B.* (53):R10441–4.
- [118] Lee, S. K., Kim, Y. H., Chow, P., Xiao, Y., Ji, C., & Shen, G. (2018). Amorphous boron oxide at megabar pressures via inelastic X-ray scattering. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(23), 5855-5860.
- [119] Pallier, C., Leyssale, J.M., Truflandier, L.A., Bui, A.T., Weisbecker, P., Gervais, C., Chollon, G. 2013. "Structure of an amorphous boron carbide film: An experimental and computational approach", *Chemistry of Materials* ,25, 2618-2629.
- [120] Lee, S., Mazurowski, J., Ramseyer, G., Dowben, P. A. 1992. "Characterization of boron carbide thin films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition from boranes", *Journal of Applied Physics*, 72(10), 4925-4933.
- [121] Ivashchenko, V. I., Shevchenko, V. I., & Turchi, P. E. A. 2009. "First-principles study of the atomic and electronic structures of crystalline and amorphous B₄C", *Physical Review B*, 80(23), 235208.
- [122] Mortensen, M. W., Sørensen, P. G., Björkdahl, O., Jensen, M. R., Gundersen, H. J. G., & Bjørnholm, T. 2006. "Preparation and characterization of Boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided boron neutron capture therapy", *Applied Radiation and Isotopes*, 64(3), 315-324.
- [123] Lipp, A. 1970. "Boron Carbide: "Production, Properties, and Applications". Battelle Northwest Laboratories.
- [124] Hoard, J. L.; Hughes, R. E. 1967. "Elemental Boron and Compounds of High Boron Content: Structure, Properties, and Polymorphism". In *The Chemistry of Boron and Its Compounds*. Muetterties, E. L. Ed., Wiley, New York.

- [125] Shirai, K. 2010. "Electronic structures and mechanical properties of boron and boron-rich crystals (Part I) ", *Journal of Superhard Materials*, 32(3), 205-225.
- [126] Shirai, K. 2010. "Electronic structures and mechanical properties of boron and boron-rich crystals (Part 2) ", *Journal of Superhard Materials*, 32(5), 336-345.
- [127] Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., Murthy, T. C. 2010. "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", *International Materials Reviews*, 55(1), 4-40.
- [128] Werheit, H., Filipov, V., Kuhlmann, U., Schwarz, U., Armbrüster, M., Leithe-Jasper, A., Korsukova, M. M. 2010. "Raman effect in icosahedral boron-rich solids", *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(2), 023001.
- [129] Clark, H. K., Hoard, J. L. 1943. "The crystal structure of boron carbide", *Journal of the American Chemical Society*, 65(11), 2115-19.
- [130] Zhdanov, G. S., Sevast'yanov, N. G. 1943. "X-ray investigations of boron carbide structure", *ZhFH*, 52, 326-335.
- [131] Simeone, D., Mallet, C., Dubuisson, P., Baldinozzi, G., Gervais, C., Maquet, J. 2000. "Study of boron carbide evolution under neutron irradiation by Raman spectroscopy". *Journal of Nuclear Materials*, 277(1), 1-10.
- [132] Chen, M., McCauley, J. W., Hemker, K. J. 2003. "Shock-induced localized amorphization in boron carbide", *Science*, 299(5612), 1563-6.
- [133] Domnich, V., Gogotsi, Y., Trenary, M., Tanaka, T. 2002. "Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals", *Applied Physics Letters*, 81(20), 3783-85.
- [134] Ge, D., Domnich, V., Juliano, T., Stach, E. A., Gogotsi, Y. 2004. "Structural damage in boron carbide under contact loading", *Acta Materialia*, 52(13), 3921-27.
- [135] Fanchini, G., Gupta, V., Mann, A. B., Chhowalla, M. 2008. "In situ monitoring of structural changes in boron carbide under electric fields", *Journal of the American Ceramic Society*, 91(8), 2666-69.
- [136] Yan, X. Q., Tang, Z., Zhang, L., Guo, J. J., Jin, C. Q., Zhang, Y., Chen, M. W. 2009. "Depressurization amorphization of single-crystal boron carbide", *Physical Review Letters*, 102(7), 075505.
- [137] An, Q., Goddard III, W. A., Cheng, T. 2014. "Atomistic explanation of shear-induced amorphous band formation in boron carbide", *Physical Review Letters*, 113(9), 095501.
- [138] An, Q., Goddard III, W. A. 2015. "Atomistic origin of brittle failure of boron carbide from large-scale reactive dynamics simulations: Suggestions toward improved ductility", *Physical Review Letters*, 115(10), 105501.

- [139] Shirai, K., Emura, S., Gonda, S. I., Kumashiro, Y. 1995. "Infrared study of amorphous B_{1-x}C_x films", *Journal of Applied Physics*, 78(5), 3392-3400.
- [140] Zhou, M. J., Wong, S. F., Ong, C. W., Li, Q. 2007. "Microstructure and mechanical properties of B₄C films deposited by ion beam sputtering", *Thin Solid Films*, 516(2-4), 336-9.
- [141] Jacobsohn, L. G., Nastasi, M. 2005. "Sputter-deposited boron carbide films: Structural and mechanical characterization", *Surface and Coatings Technology*, 200(5-6), 1472-75.
- [142] Kulikovskiy, V., Vorlicek, V., Bohac, P., Ctvtlik, R., Stranyanek, M., Dejneka, A., Jastrabik, L. 2009. "Mechanical properties and structure of amorphous and crystalline B₄C films", *Diamond and Related Materials*, 18(1), 27-33.
- [143] Medvedev, N. N. 1986. "The algorithm for three-dimensional Voronoi polyhedra", *Journal of Computational Physics*, 67(1), 223-9.
- [144] Çetin, A. Ö., Durandurdu, M. 2018. "Hard boron rich boron nitride nanoglasses", *Journal of the American Ceramic Society*, 101(5), 1929-39.
- [145] Ektarawong, A., Simak, S. I., Alling, B. 2018. "Effect of temperature and configurational disorder on the electronic band gap of boron carbide from first principles", *Physical Review Materials*, 2(10), 104603.
- [146] Bylander, D. M., Kleinman, L., Lee, S. 1990. "Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B₁₂C₃", *Physical Review B*, 42(2), 1394.
- [147] Ektarawong, A., Simak, S. I., Hultman, L., Birch, J., Alling, B. 2014. "First-principles study of configurational disorder in B₄C using a superatom-special quasirandom structure method", *Physical Review B*, 90(2), 024204.
- [148] Wang, H., An, Q. 2019. "Band-Gap Engineering in High-Temperature Boron-Rich Icosahedral Compounds", *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(19), 12505-13.
- [149] Manghnani, M. H., Nellis, W. J., Nicol, M. F. 2000. *Science and technology of high pressure: proceedings of the International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-17)*. Honolulu, Hawaii: Universities Press.
- [150] Emin, D. 1991. "Electronic and vibrational hopping transport in boron carbides", In *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics. 231(1), 65-76.
- [151] Murthy, S. R. 1985. "Elastic properties of boron carbide", *Journal of Materials Science Letters*, 4(5), 603-5.
- [152] Schwetz, K. A., Grellner, W. 1981. "The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide", *Journal of the Less Common Metals*, 82, 37-47.

- [153] Aydin, S., Simsek, M. 2009. "Hypothetically superhard boron carbide structures with a B₁₁C icosahedron and three-atom chain", *Physica Status Solidi (B)*, 246(1), 62-70.
- [154] Shen, Y., Li, G., An, Q. 2019. "Enhanced fracture toughness of boron carbide from microalloying and nanotwinning". *Scripta Materialia*, 162, 306-10.
- [155] An, Q., Goddard III, W. A. 2014. "Microalloying boron carbide with silicon to achieve dramatically improved ductility", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(23), 4169-74.
- [156] Thevenot, F., Bouchacourt M. 1979. "Le carbure de bore: matériau industriel performant. 1ère partie: le point des connaissances physico-chimiques".
- [157] Ridgway, R.R. 1934. "Boron carbide A new crystalline abrasive and wear-resisting product", *Transactions of The Electrochemical Society*, 66, 117-133.
- [158] Oliveira, J. C., Oliveira, M. N., Conde, O. B. A. U. T. D. L. 1996. "Structural characterisation of B₄C films deposited by laser-assisted CVD", *Surface and Coatings Technology*, 80(1-2), 100-104.
- [159] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., Chhowalla, M. 2011. "Boron carbide: structure, properties, and stability under stress". *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11), 3605-28.
- [160] Reddy, K. M., Liu, P., Hirata, A., Fujita, T., Chen, M. W. 2013. "Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide", *Nature Communications*, 4(1), 1-5.
- [161] Beauvy, M. 1983. "Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases", *Journal of the Less Common Metals*, 90(2), 169-175.
- [162] Zhdanov, S., Zhuravlev, N. N., Zevin, L. S. 1953. "Roentgenographic Ordering of Structure in Boron Carbide", In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 92 (4), 767-8.
- [163] Samsonov, G., Zhuravlev, N. N., Amnuel, I. 1956. "Physicochemical properties of boron-carbon alloys" *Fiz. Metal. i Metalloved. Akad. Nauk SSSR, Ural. Filial*, 3, 309-13.
- [164] Shteinberg, A. S., Raduchev, V. 1991. "Growing Single Boron Carbide Crystals Using Direct High Frequency Melting in a Cold Vessel", In *Doklady Akademii Nauk SSSR(USSR)*, 317(2), 370-4.
- [165] Konovalikhin, S. V., Ponomarev, V. I. 2009. "Carbon in boron carbide: The crystal structure of B₁₁.4C_{3.6}", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54(2), 197-203.
- [166] Baskin, Y., Meyer, L. 1955. "Lattice constants of graphite at low temperatures", *Physical Review*, 100(2), 544.
- [167] Krishnan, K. M. 1991. "Structure of newly synthesized BC₃ films", *Applied Physics Letters*, 58(17), 1857-59.

- [168] Way, B. M., Dahn, J. R., Tiedje, T., Myrtle, K., Kasrai, M. 1992. "Preparation and characterization of B_xC_{1-x} thin films with the graphite structure", *Physical Review B*, 46(3), 1697.
- [169] Ribeiro, F. J., Cohen, M. L. 2004. "Possible superconductivity in hole-doped BC_3 ", *Physical Review B*, 69(21), 212507.
- [170] Kim, Y. H., Chang, K. J., Louie, S. G. 2001. "Electronic structure of radially deformed BN and BC_3 nanotubes", *Physical Review B*, 63(20), 205408.
- [171] Fuentes, G. G., Borowiak-Palen, E., Knupfer, M., Pichler, T., Fink, J., Wirtz, L., Rubio, A. 2004. "Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes", *Physical Review B*, 69(24), 245403.
- [172] Sun, H., Ribeiro, F. J., Li, J. L., Roundy, D., Cohen, M. L., Louie, S. G. 2004. "Ab initio pseudopotential studies of equilibrium lattice structures and phonon modes of bulk BC_3 ", *Physical Review B*, 69(2), 024110.
- [173] Lowther, J. E. 2005. "Potential super-hard phases and the stability of diamond-like boron-carbon structures", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(21), 3221.
- [174] Nkambule, S. M., Lowther, J. E. 2010. "Crystalline and random "diamond-like" boron-carbon structures", *Solid State Communications*, 150(1-2), 133-6.
- [175] Caretti, I., Gago, R., Albella, J. M., & Jimenez, I. 2008. "Boron carbides formed by coevaporation of B and C atoms: vapor reactivity, B_xC_{1-x} composition, and bonding structure", *Physical Review B*, 77(17), 174109.
- [176] Solozhenko, V. L., Kurakevych, O. O., Solozhenko, E. G., Chen, J., Parise, J. B. 2006. "Equation of state of graphite-like BC ", *Solid State Communications*, 137(5), 268-271.
- [177] Nordell, B. J., Nguyen, T. D., Caruso, A. N., Purohit, S. S., Oyler, N. A., Lanford, W. A., King, S. W. 2017. "Carbon-Enriched Amorphous Hydrogenated Boron Carbide Films for Very-Low-k Interlayer Dielectrics", *Advanced Electronic Materials*, 3(12), 1700116.
- [178] Durandurdu, M. 2015. "Hexagonal nanosheets in amorphous BN: A first principles study", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 427, 41-5.
- [179] Zedlitz, R., Heintze, M., Schubert, M. B. 1996. "Properties of amorphous boron nitride thin films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 198, 403-6.
- [180] Azevedo, S. 2005. "Energetic and electronic structure of BC_2N compounds", *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 44(2), 203-7.
- [181] Yao, B., Chen, W. J., Liu, L., Ding, B. Z., Su, W. H. 1998. "Amorphous b-c-n semiconductor", *Journal of Applied Physics*, 84(3), 1412-15.

- [182] Wang, X., Bao, Z. X., Zhang, Y. L., Li, F. Y., Yu, R. C., Jin, C. Q. 2003. "High pressure effect on structural and electrical properties of glassy carbon", *Journal of Applied Physics*, 93(4), 1991-94.
- [183] Solozhenko, V. L., Will, G., Elf, F. 1995. "Isothermal compression of hexagonal graphite-like boron nitride up to 12 GPa", *Solid State Communications*, 96(1), 1-3.
- [184] Solozhenko, V. L., Peun, T. 1997. "Compression and thermal expansion of hexagonal graphite-like boron nitride up to 7 GPa and 1800 K", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(9), 1321-23.
- [185] Robertson, J. 1992. "Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons", *Physical Review Letters*, 68(2), 220.
- [186] Zhao, J. X., Bradt, R. C., Walker Jr, P. L. 1985. "The fracture toughness of glassy carbons at elevated temperatures", *Carbon*, 23(1), 15-8.
- [187] Tsai, J. L., Tu, J. F. 2010. "Characterizing mechanical properties of graphite using molecular dynamics simulation", *Materials & Design*, 31(1), 194-9.
- [188] Peng, Q., Ji, W., De, S. 2012. "Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study", *Computational Materials Science*, 56, 11-7.
- [189] Chien, S. C., Chattopadhyay, S., Chen, L. C., Lin, S. T., Chen, K. H. (2003). "Mechanical properties of amorphous boron carbon nitride films produced by dual gun sputtering", *Diamond and Related materials*, 12(9), 1463-71.
- [190] Manoharan, M. P., Lee, H., Rajagopalan, R., Foley, H. C., Haque, M. A. 2010. "Elastic properties of 4–6 nm-thick glassy carbon thin films", *Nanoscale Research Letters*, 5(1), 14.
- [191] Robertson, J. 1991. "Preparation and properties of amorphous carbon", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 137, 825-830.
- [192] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. 2012. *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann: Elsevier.
- [193] Ridgway, R.R. 1934 "Boron Carbide", European Patent CA339873 (A).
- [194] Chapman, T. R., Niesz, D. E., Fox, R. T., Fawcett, T. 1999. "Wear-resistant aluminum–boron–carbide cermets for automotive brake applications", *Wear*, 236(1-2), 81-7.
- [195] Nelmes, R. J., Loveday, J. S., Wilson, R. M., Marshall, W. G., Besson, J. M., Klotz, S., Hull, S. 1995. "Observation of inverted-molecular compression in boron carbide", *Physical Review Letters*, 74(12), 2268.
- [196] Lee, S., Bylander, D. M., Kleinman, L. 1992. "Elastic moduli of B₁₂ and its compounds", *Physical Review B*, 45(7), 3245.

- [197] Zhou, R., Zeng, X. C. 2012. "Polymorphic phases of sp³-hybridized carbon under cold compression", *Journal of the American Chemical Society*, 134(17), 7530-8.
- [198] Okamoto, H. 1989. "The B-Li (boron-lithium) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10(3), 230-2.
- [199] Matsuoka, T., Shimizu, K. 2009. "Direct observation of a pressure-induced metal-to-semiconductor transition in lithium", *Nature*, 458(7235), 186-9.
- [200] Hermann, A., Ivanov, B. L., Ashcroft, N. W., Hoffmann, R. 2012. "LiBeB: A predicted phase with structural and electronic peculiarities", *Physical Review B*, 86(1), 014104.
- [201] Li, Q., Ma, Y., Oganov, A. R., Wang, H., Wang, H., Xu, Y., Zou, G. 2009. "Superhard monoclinic polymorph of carbon", *Physical Review Letters*, 102(17), 175506.
- [202] Braun, C., Börger, S. L., Boyko, T. D., Miehe, G., Ehrenberg, H., Höhn, P., Schnick, W. 2011. "Ca₃N₂ and Mg₃N₂: unpredicted high-pressure behavior of binary nitrides", *Journal of the American Chemical Society*, 133(12), 4307-15.
- [203] Andrieux L, Barbetti A. 1932. "The alkali borides", *Comptes Rendus Chimie*, 194, 1573-4.
- [204] Wang, F. E. 1979. "An unusual phenomenon in the formation of Li₅B₄ compound-alloy", *Metallurgical Transactions A*, 10(3), 343-8.
- [205] Gray D.E. 1972. *American institute of physics handbook*.
- [206] Secrist, D. R. 1967. "Compound Formation in the Systems Lithium-Carbon and Lithium-Boron", *Journal of the American Ceramic Society*, 50(10), 520-3.
- [207] James, S. D., DeVries, L. E. 1976. "Structure and anodic discharge behavior of Lithium-Boron alloys in the LiCl-KCl eutectic melt", *Journal of the Electrochemical Society*, 123(3), 321-7.
- [208] Sorokin, V. P., Gavrilov P., Levenkov, E.V. 1977. *Russian Journal Inorganic Chemistry*, 22, 329.
- [209] Wang, F. E., Mitchell, M. A., Sutula, R. A., Holden, J. R., Bennett, L. H. 1978. "Crystal structure study of a new compound Li₅B₄", *Journal of the Less Common Metals*, 61(2), 237-251.
- [210] Mitchell, M. A., & Sutula, R. A. 1978. "The density, electrical resistivity and hall coefficient of Li-B alloys", *Journal of the Less Common Metals*, 57(2), 161-175.
- [211] Dallek, S., Ernst, D. W., Larrick, B. F. 1979. "Thermal Analysis of Lithium-Boron Alloys", *Journal of the Electrochemical Society*, 126(5), 866-870.
- [212] Serebryakova, T. I., Lyashenko, V. I., Levandovskii, V. D. 1995. "Interaction in the system Li-B and some properties of lithium boride phases", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 33(1-2), 49-53.
- [213] Meden, A., Mavri, J., Bele, M., Pejovnik, S. 1995. "Dissolution of boron in lithium melt", *The Journal of Physical Chemistry*, 99(12), 4252-60.



- [214] Hermann, A., McSorley, A., Ashcroft, N. W., Hoffmann, R. 2012. "From Wade–Mingos to Zintl–Klemm at 100 GPa: binary compounds of boron and lithium", *Journal of the American Chemical Society*, 134(45), 18606-18618.
- [215] Peng, F., Miao, M., Wang, H., Li, Q., Ma, Y. 2012. "Predicted lithium–boron compounds under high pressure", *Journal of the American Chemical Society*, 134(45), 18599-18605.
- [216] Hao, L., Li, X., Zhang, Y., Luo, K., Gao, Y., Ling, F., Yu, D. 2019. "Prediction of Li₂B novel phases and superconductivity under varying pressures", *Computational Materials Science*, 158, 255-9.

GCPRIS

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MURAT DURANDURDU
Proje No:	117M372
Proje Başlığı:	Bor Zengini Amorf Malzemeler
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ABDULLAH GÜL Ü. MÜHENDİSLİK F. MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/10/2017 - 15/10/2020
Onaylanan Bütçe:	348377.0
Harcanan Bütçe:	84356.05
Öz:	<p>Bu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında, bor zengini farklı amorf malzemeler [B1-xSix, B1-xCx, B1-xOx, ve B1-xLix (0,5 ≤ x ≤ 0,05)] ab initio moleküler dinamik tekniği kullanılarak sıvı hallerin hızlıca soğutulması sonucu modellenmiş ve bu malzemelerin atomik yapıları, elektronik yapıları ve mekanik özellikleri ayrıntı olarak araştırılmıştır. Bunlara ek olarak, bu malzemelerin bazı oranlarının yüksek basınçtaki davranışları incelenmiştir. Bazı malzemelerde, örneğin BC ve BO malzemelerinde, bor oranının artmasıyla iki boyutlu yapıdan üç boyutlu yapıya geçiş gözlemlenmiştir. Ayrıca yüksek bor oranlarında, B12 icosahedralların oluştuğu bulunmuştur. B12 molekülüne ek olarak nano boyutunda B7, B10, B14, B16 kafes moleküllerinin oluşumu bazı malzemelerde gözlemlenmiştir. Modellenen malzemelerin her birinin yariletken özelliği gösterdiği fakat yasak band aralığında bor oranına bağlı genel bir eğilim olmayıp dalgalanmaların olduğu bulunmuştur. B12 moleküllerinin oluşumunun malzemelerin mekanik özelliğini dikkate değer bir şekilde etkilediği ve bor oranı yüksek olan malzemelerin daha sert bir özellik gösterdiği bulunmuştur. Yüksek basınç uygulamasıyla, malzemelerin daha yoğun bir amorf yapıya faz geçişi yaptığı ve malzemeye bağlı olarak, faz geçişlerinin tersinir ya da tersinir olmayan faz geçişleri olduğu gözlemlenmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Bor, amorf, ab initio moleküler dinamik, basınç
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	<ol style="list-style-type: none">1- Amorphous silicon triboride: A first principles study (Makale - Diğer Hakemli Makale),2- High pressure modifications in amorphous boron suboxide: An ab initio study (Makale - Diğer Hakemli Makale),3- Amorphous silicon hexaboride: a first-principles study (Makale - İndeksli Makale),4- Amorphous silicon hexaboride at high pressure (Makale - İndeksli Makale),5- Amorphous boron carbide from ab initio simulations (Makale - İndeksli Makale),6- Amorphous boron suboxide (Makale - İndeksli Makale),7- Amorphous Silicon Triboride: A First Principles Study (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),8- Electric and Mechanical Properties of Amorphous Silicon Hexaboride (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),9- A First Principles Study of Amorphous SiB4 (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),10- Atomic Structure of Amorphous B9C (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),11- Amorphous boron carbide from ab initio simulations (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),12- Amorphous Phase of Boron Carbide (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),