

MALZEME BİLİMİ

DERS NOTU

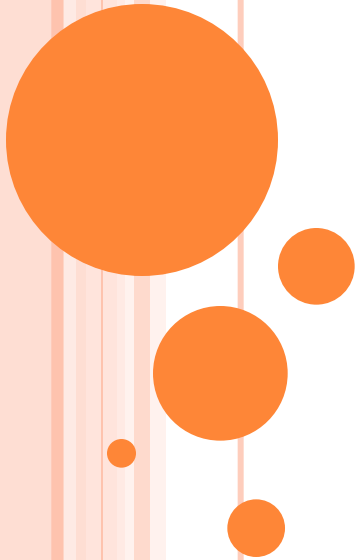
Bölüm 2.

Malzemelerin Yapısı

ve

Atomik ve İyonik Düzenler

Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR

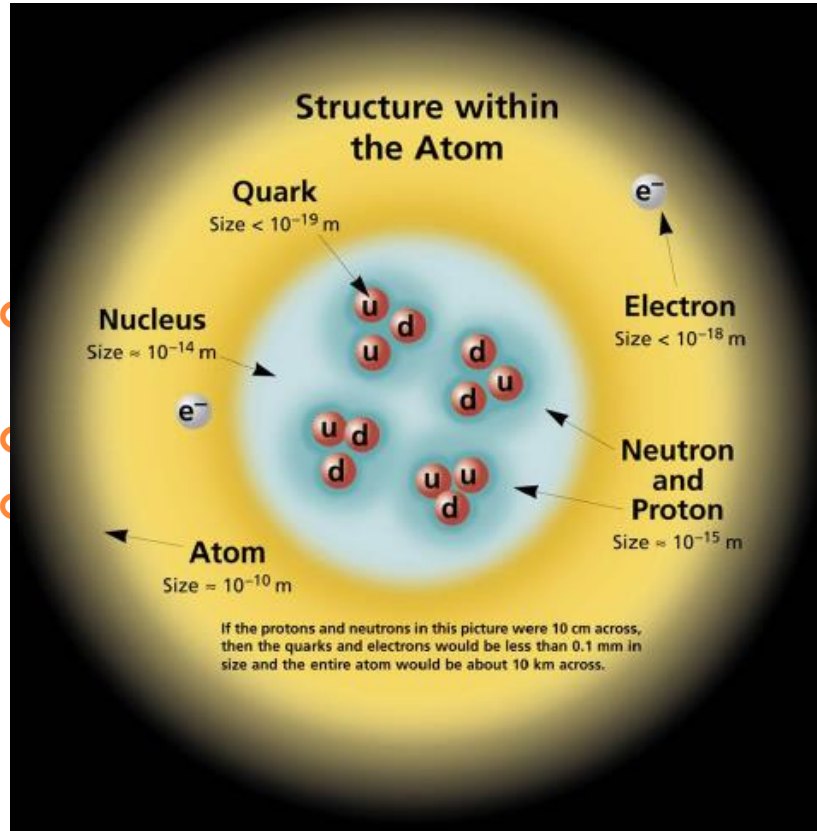


HEDEFLER:

- Yapının bağlı olduğu fiziksel kavramları tanımlamak,
- Atomların yapısı- bağlar-mühendislik malzemeleri arasındaki ilişkiyi irdelemek,
- Atomik/iyonik düzenlemelerine bağlı olarak malzemelerin sınıflandırılması.
- Latislere ve kristal yapılarına göre kristal katılarda düzenleri tanımlamak



- Atomik yapı: Modern anlamda atomlar atom altı (subatomic) partiküllerden oluşur.
elektronlar, negatif enerji yüklüdür,
protonlar, pozitif enerji yüklüdür.
nötronlar, yüksüzdürler, protonlarla aynı büyüklükte dirler.
- Proton ve nötronlar atomun çekirdeğini oluştururlar ve genelde nükleus olarak tanımlanırlar. Elektronlar çekirdek etrafında büyük bir bulut oluşturarak yer alırlar.



	Yük (C)	Kütle (g)
Elektron	1.60×10^{-19}	9.11×10^{-28}
Proton	1.60×10^{-19}	1.67×10^{-24}
Nötron	0	1.67×10^{-24}

Atomlar sub-atomik partiküllerin sayılarına bağlı olarak değişirler.



- Aynı elementin proton sayıları (atom numarası) aynı olabilir. Ancak nötron sayıları değişebilir. Nötron sayıları farklı olan aynı elementler **izotop**lara sahiptirler.

26 Atom numarasına sahip demirin izotopları:

54Fe (26 p, 28 n)

55Fe (26 p, 29 n)

56Fe (26 p, 30 n)

57Fe (26 p, 31 n)

58Fe (26 p, 32 n)

- Atomlar elektriksel olarak

Nötr; Proton sayısı= elektron sayısı

İyon; Proton sayısı> veya <elektron sayısı

- Çekirdekten çok uzaktaki elektronlar yanı başlarındaki diğer atomlara transfer olmak veya atomlar arasında paylaşılmaya eğilimlidir. Bu mekanizmaya “bağlanma” mekanizması denir.
- Atomlar bağ yaparak moleküllere ve kimyasal bileşiklere dönüşebilirler.

Atom boyutu ile karşılaştırmalar

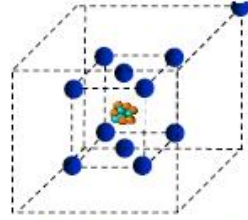
- Bir insan saçı genelde 12-20 mikrometre çapında ve yaklaşık olarak 1 milyon karbon atomu genişliğindedir.
- Bir damla su yaklaşık 2×10^{21} oksijen atomu ve iki katı kadar da hidrojen atomu içerir.
- HIV virüsü 800 karbon atomu genişliğinde ve 100 milyon atom içerir.
- E. coli bakterisi 100 milyar atom ve tipik insan hücresi 100 trilyon atomdan ibarettir.
- 12 gram kömürde yaklaşık 6×10^{23} adet atom vardır.



- **Atom numarası** atomdaki elektron veya proton sayısına eşittir.
- **Atom ağırlığı/kütlesi** atomdaki proton ve nötronların ortalamasına eşittir.
- **Avagadro sayısı** elementin bir molündeki atomların veya moleküllerin sayısına eşittir. $NA=6.02 \times 10^{23}$ atom/ mol.
- Atomik kütlenin birimi g/mol dur.
- **Örnek:** Nikel atomlarının %70 i 30 adet nötron içerirken kalan kısmında nötron sayısı 32 dir. Nikel in atom numarası 28 dir. Nikelin ortalama atom kütlesini hesaplayınız?
- **Çözüm**
- 30 nötronlu Ni izotopu için atom kütlesi= $30+28=58$ g/mol Ni^{58}
- 32 nötronlu Ni İzotopu için atom kütlesi= $32+28=60$ g /mol Ni^{60}
- Nikelin atom kütlesi= $0.70 \times 58 + 0.30 \times 60 = 58.6$ g/mol

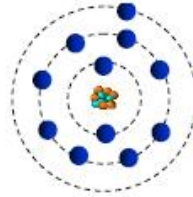


Atomun Elektronik Yapısı



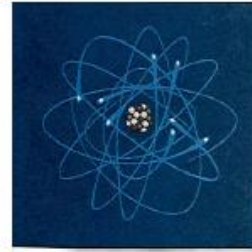
Lewis-Langmuir

Başlangıçta küp
şeklinde ve
elektronların hareket
etmediği tahmin
edilen model



Bohr

çekirdek etrafında
güneş sistemine
benzer belirli
yörüngelerde dönen
elektronlar



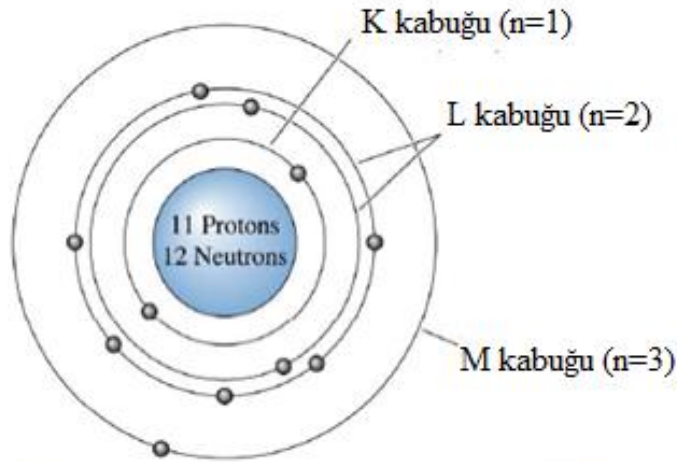
dalga mekaniği

son olarak elektronların
dalga hareketi yaptığı
ve belirli bir bölgede
bulunması ihtimali
olduğu yörüngeler

Kuantum sayıları: Elektronların enerji seviyelerini gösteren sayılardır. 4 adet kuantum sayısı mevcuttur.

- | | | |
|---|-------------------------------|-----------|
| Temel kuantum sayısı (enerji ve büyüklüğünü), | $n=1,2,3...(K,L,M..)$ | $2n^2$ |
| Yan kuantum sayısı (şeklini), | $l=n-1; 0,1,2,...(s,p,d,f..)$ | $2(2l+1)$ |
| Manyetik kuantum sayısı (Yönlenmesini), | $m_l=2l+1 ; (+1,0,-1)$ | $(2l+1)$ |
| Spin kuantum sayısı (dönme yönünü), | $m_s=+1/2, -1/2$ | |

İlk 3 adedi tam sayı olup elektronun bulunduğu atomik yörüngenin özelliklerini gösterir.



Tablo: Bazı kabuk ve altkabuk elektronların uygun konum numaraları

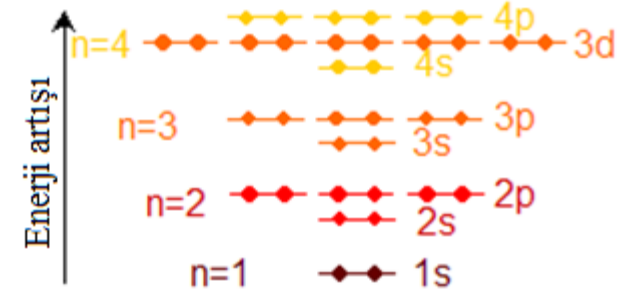
Kuantum Sayısı (n)	Kabuk	Altkaşuk	Yörünge No	Elektron No
1	K	s	1	2
2	L	s p	1 3	8
3	M	s p d	1 3 5	18
4	N	s p d f	1 3 5 7	32

Şekil. Sodyumun atomik yapısı, atom numarası 11, K, L, ve M kuantum kabuklarındaki elektronlar

3s ¹	electron 11	$n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$
2p ⁶	electron 10	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 9	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 8	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 7	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
2s ²	electron 6	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 5	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 4	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 3	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
1s ²	electron 2	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 1	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$

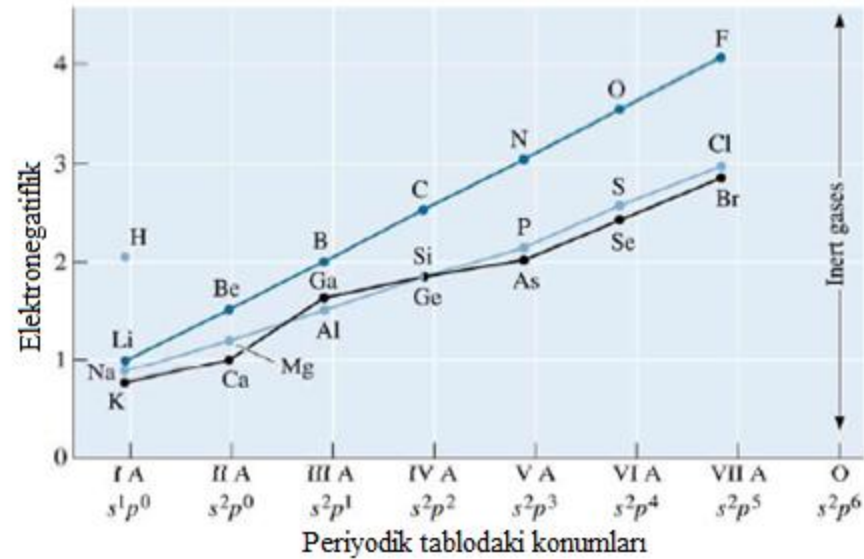
Elektronlar...

farklı enerji seviyelerine sahiptirler
en düşük enerji seviyelerini koruma eğilimindedirler



Şekil 2.9 Sodyumdaki 11 elektronun tam set olarak kuantum sayıları

- **Valans;** bir atomda kimyasal reaksiyonlara veya bağlanma prosesinde yer alan elektronların sayısıdır.
Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ valans elektronu **2**
Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ valans elektronu **3** dür
- **Atomik kararlılık:** Valans elektronu sıfır ise kimyasal reaksiyona girecek elektron yoktur.
Argon Ar: $1s^2 2s^2 2p^6$
- **Elektron almaya meyilli elementler elektronegatif**



Şekil 2.10 Periyodik tablodaki elementlerin pozisyonlarına göre bazı elementlerin elektronegativite değerleri.

- **Elektron vermeye meyilli elementler elektropozitif olarak anılırlar.**
Sodyum Na=11, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ elektropozitifdir.

Periyodik Tablo

- Kimyasal elementlerin gösterildiği tablodur.
- Rus kimyacı Dmitri Mendeleev tarafından 1869 oluşturulmuştur. Ekim 2006 itibari ile 117 onaylanmış elemente sahip.

Kolonlar: Benzer Valans Yapı

1e verebilir

2e verebilir

3e verebilir

Key

Atomic number

Symbol

Atomic weight

Metal

Nonmetal

Intermediate

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		X		XI		XII		XIII		XIV		XV		XVI		XVII		XVIII	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1.008	4.003	6.941	9.012	10.81	12.01	14.01	16.00	18.998	20.18	22.99	24.31	26.98	28.09	30.97	32.06	35.45	39.95	39.098	40.078	44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.37	69.723	72.64	75.92	78.972	79.904	

Elektropozitif elementler:
elektron vererek pozitif
iyon haline gelirler

Elektronegatif elementler:
elektron alarak negatif
iyon haline gelirler

$$\% \text{ iyonik karakter} = 100 * \left[1 - e^{\frac{-(X_{\text{orden}} - X_{\text{carbon}})^2}{4}} \right]$$

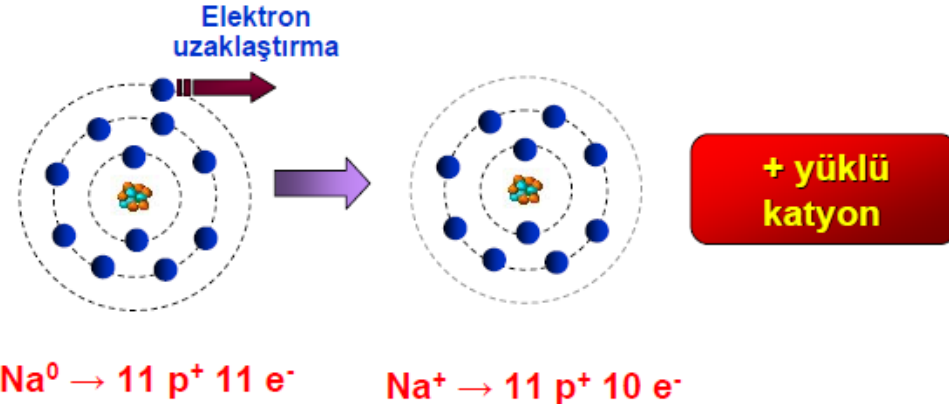
[illegible]

Elektron verme eğilimi

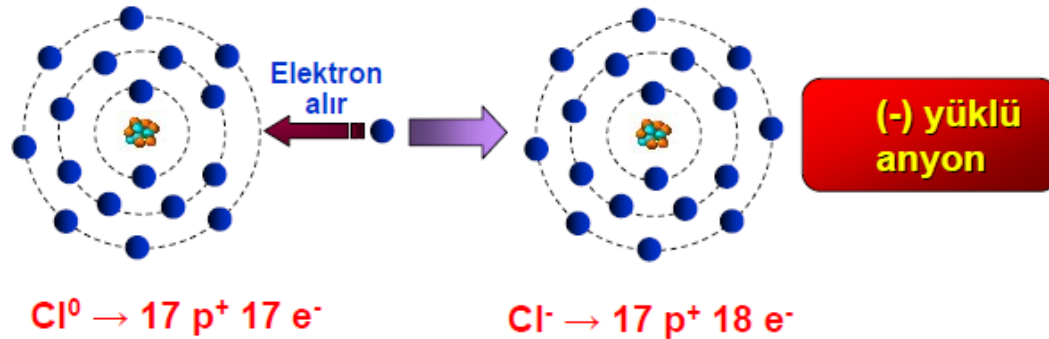
Elektron alma eğilimi

Atomik Bağlar: Atomların son yörüngelerinde en çok sekiz elektron bulunabilir (tek yörüngeli atomlarda iki elektron). Tüm atomlar son yörüngelerindeki elektronları 8 yaparak soy gazlar gibi kararlı hale geçme eğilimindedirler.

İyonlaşma Enerjisi: Katyon oluşumunda elektronu uzaklaştırma için gerekli enerji



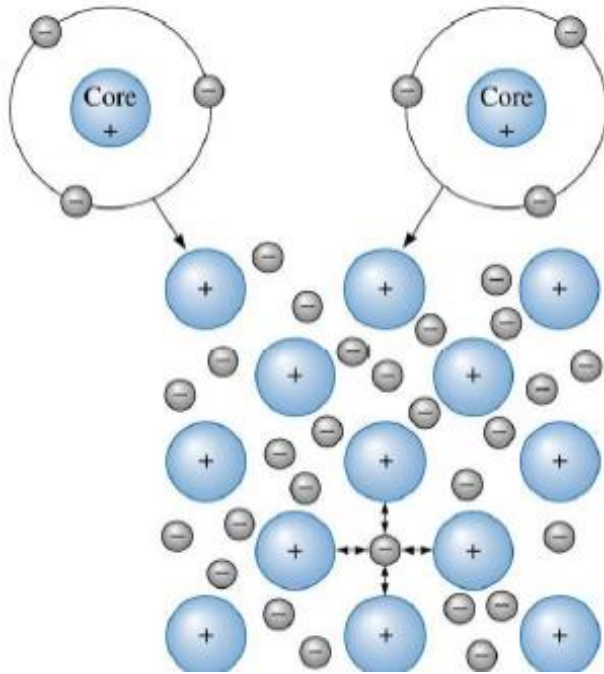
Elektron İlgisi: Anyon oluşumunda elektron ekleme için gerekli enerji



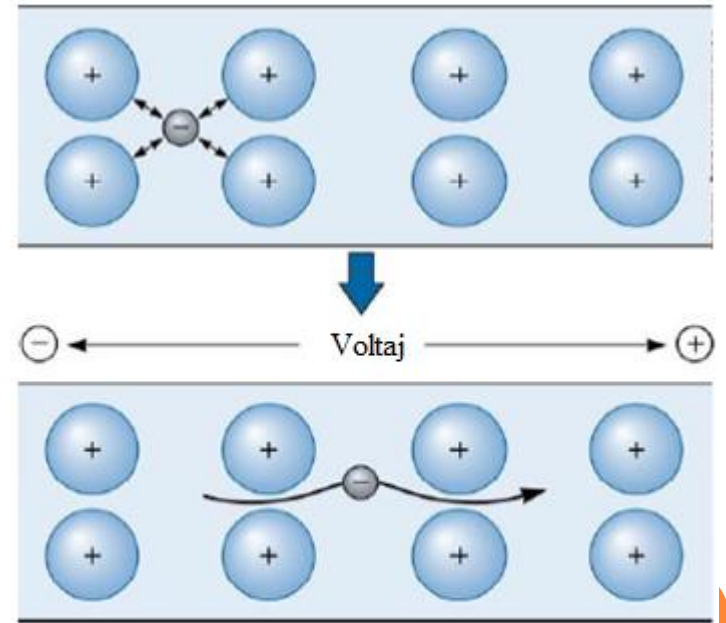
Metalik bağ, kovalent bağ, iyonik bağ ve van der Waals bağ değişik tür bağlardır.

Metalik bağlar: Düşük valans elektronuna sahip atomlar valans elektronlarını vererek atom çevresinde elektron bulutu oluştururlar.

- Güçlü bağlardır
- Yöne bağımlı değildirler. Atomları bir arada tutan elektronlar belirli bir yöne sabitlenmemişlerdir.
- Elektriği çok iyi iletirler.



Şekil. Metalik bağ atomların valans elektronlarını vererek elektron denizi oluşturmaları ile oluşurlar. Pozitif yüklü atom çekirdekleri negatif yüklü elektronların karşılıklı çekimi ile birbirlerine bağlanırlar.



Şekil. Metale voltaj uygulandığında elektron denizindeki elektronlar kolayca hareket ederek akımı taşırlar.

○ Örnek. Gümüşün iletkenliğinin hesaplanması

10 cm³ gümüşte elektriksel iletkenliği sağlayan elektronların sayısını hesaplayınız?

ÇÖZÜM

Gümüş atomunun valans elektron sayısı 1 dir.

Yoğunluk ise: 10.49 g/cm³. Atom ağırlığı: 107.868 g/mol.

10 cm³ Gümüş ün kütlesi = (10 cm³)(10.49 g/cm³) = 104.9 g

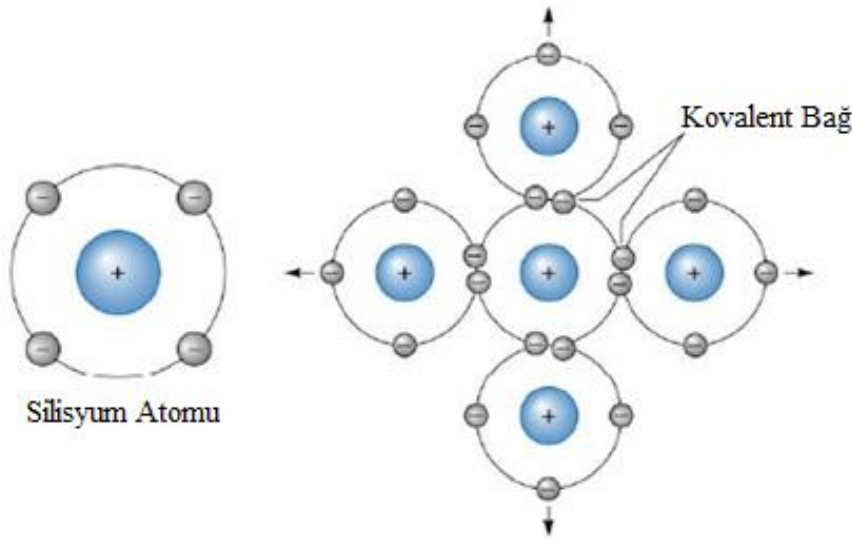
$$\text{Atom} = \frac{(104.9 \text{ g})(6.023 \times 10^{23} \text{ atoms / mol})}{107.868 \text{ g / mol}} = 5.85 \times 10^{23}$$

$$\begin{aligned} \text{Elektron sayısı} &= (5.85 \times 10^{23} \text{ atom})(1 \text{ valans elektron/atom}) \\ &= 5.85 \times 10^{23} \text{ valans elektron/atom per } 10 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

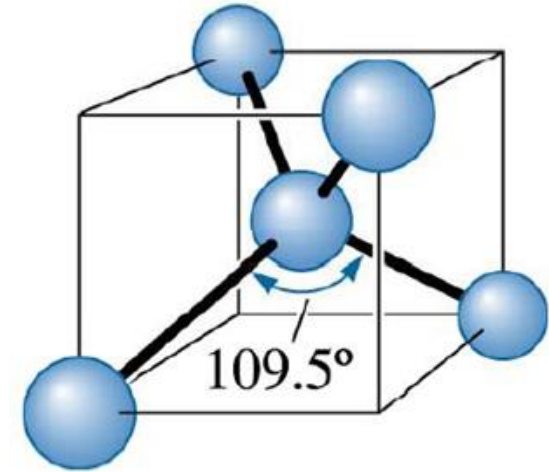


Kovalent Bağlar: İki veya daha fazla atom arasında elektronların paylaşıldığı bağ türüdür. Ametaller ile ametaller arasında olur. Silisyum atomu 4 valans elektronuna sahip olup bu elektron sayısını 8 e tamamlamak için diğer silisyum atomunda bulunan 4 valans elektronunu paylaşır. Her elektron paylaşımı bir bağ olarak sayılır. Her silisyum atomu 4 komşu atomla bir elektron paylaşarak 4 kovalent bağ yapar.

- Güçlü bağlardır
- Yöne bağımlı bağlardır. Silisyum örneğinde tetrahedron oluşur ve açı yaklaşık 109° dir.
- Elektriği çok iyi iletmezler ve süneklikleri düşüktür.



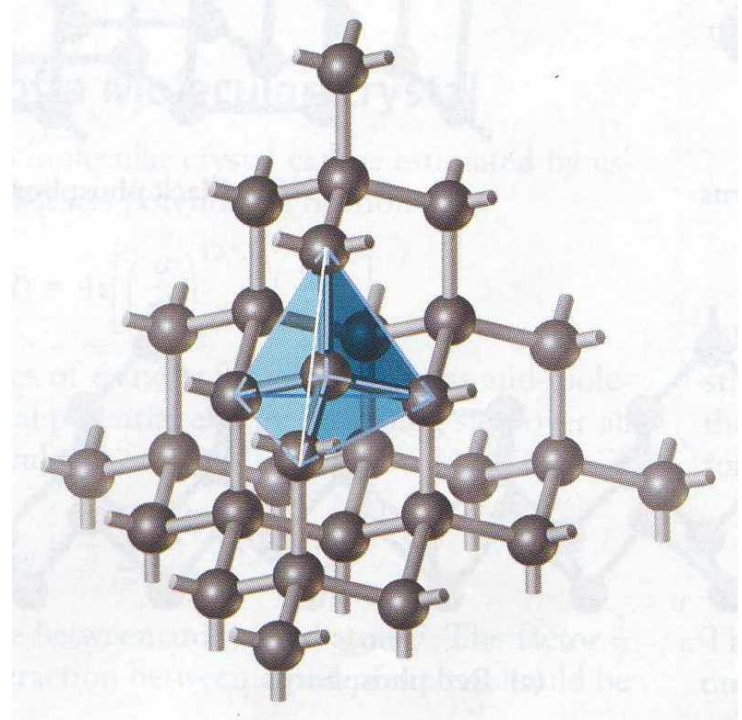
Şekil. Kovalent bağlar atomların son yörüngelerini doldurmak için elektronların atomlar arasında paylaşıldığı bağlardır.



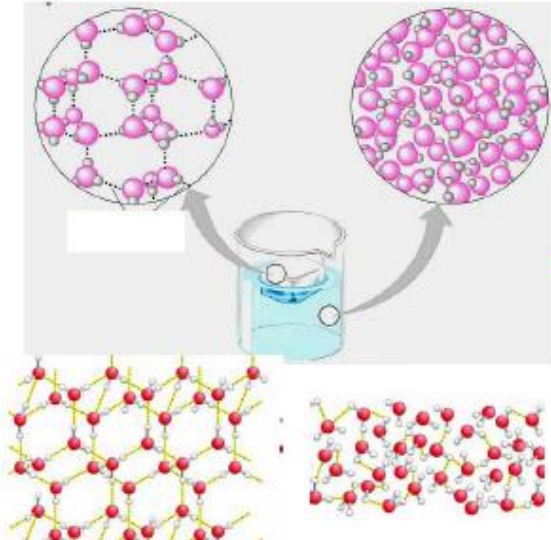
Şekil. Kovalent bağlar yöne bağlı bağlardır. Silisyumda, tetrahedral yapı 109.5° açı ile oluşur.

Katılardaki en güzel örneği ise kübik yapıdaki elmadır.

Silisyum, Germanyum, Karbon gibi elementler dört kovalent bağ ile tetrahedron bağ oluştururlar. Bu tetrahedron gruplar birleşerek elmas kübik yapı meydana getirirler.



KOVALENT BAĞ



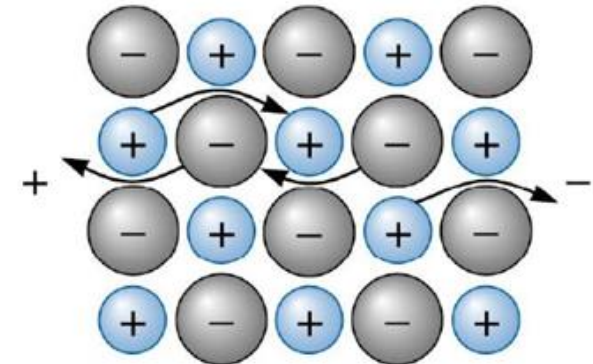
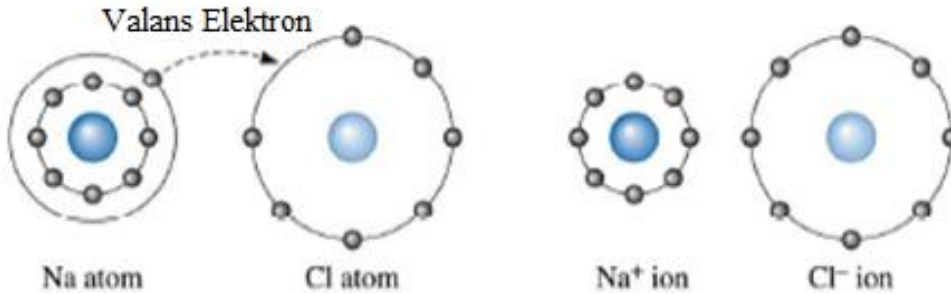
Buzda her su molekülü diğerk 4 molekül tarafından sarılarak tetrahedron şeklinde bağlanmıştır. Üç boyutta da hidrojen bağları mevcuttur.

Buz 0°C'de eriyince hidrojen bağlarının kabaca %15'i kırılır. Sonuç olarak tetrahedral yapı bozulur, her su molekülü komşu 4 molekülden daha fazla moleküle bağlanır. Böylece yoğunluk 0.917'den 1'e çıkar.



İyonik bağ: Malzemede bir türden farklı atomlar mevcut ise ve bir atom valans elektronunu diğer farklı atoma vererek ikinci atomun dış kabuğunu doldurursa iyonik bağ oluşur. İki atomda enerji seviyesini doldurmuş/boşaltmış iyon haline gelmişlerdir. Elektronunu veren atom pozitif yüklü (katyon), alan atom ise negatif yüklenmiştir (anyon). Bu zıt yüklü iyonlar birbirlerini çekerek iyonik bağı oluştururlar (Metal ile ametal arasında).

- Güçlü bağlardır
- Elektrik iletkenliği iyonun tüm iyonların hareketi ile sağlanır.
- Elektriği çok iyi iletmezler ve süneklikleri düşüktür.



Şekil. İyonik malzemeye voltaj uygulandığında tüm iyon akımın geçmesi için hareket eder. İyon hareketi yavaş ve elektrik iletkenliği zayıftır.

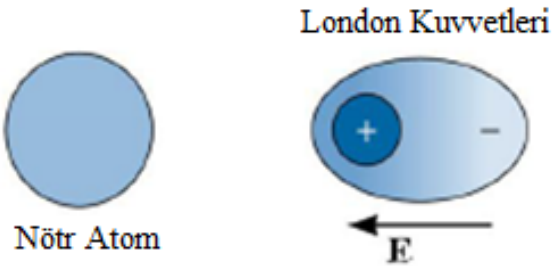
- **Van Der Waals Bağları:** Moleküllerin veya atom gruplarının zayıf Elektrostatik çekimlerle bir araya gelmesini sağlayan bağ türüdür. Bu bağlar, elektron alış verişini tamamlamış moleküller veya son yörüngesindeki elektron sayısı sekiz olan inert gaz atomları arasında oluşan zayıf bağlardır ve üç şekilde olabilir:

Molekül Kutuplaşması,

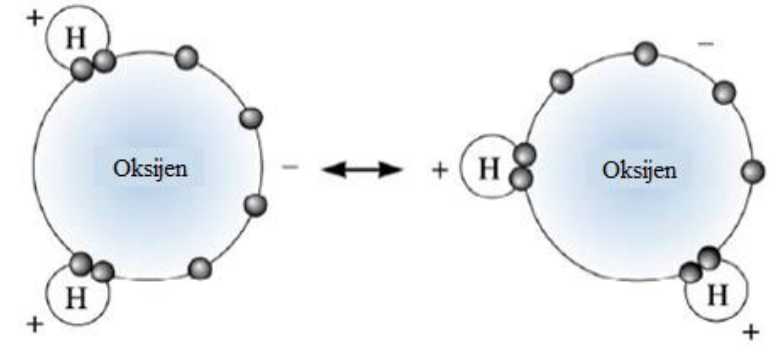
Ani Kutuplaşma,

Hidrojen Köprüsü

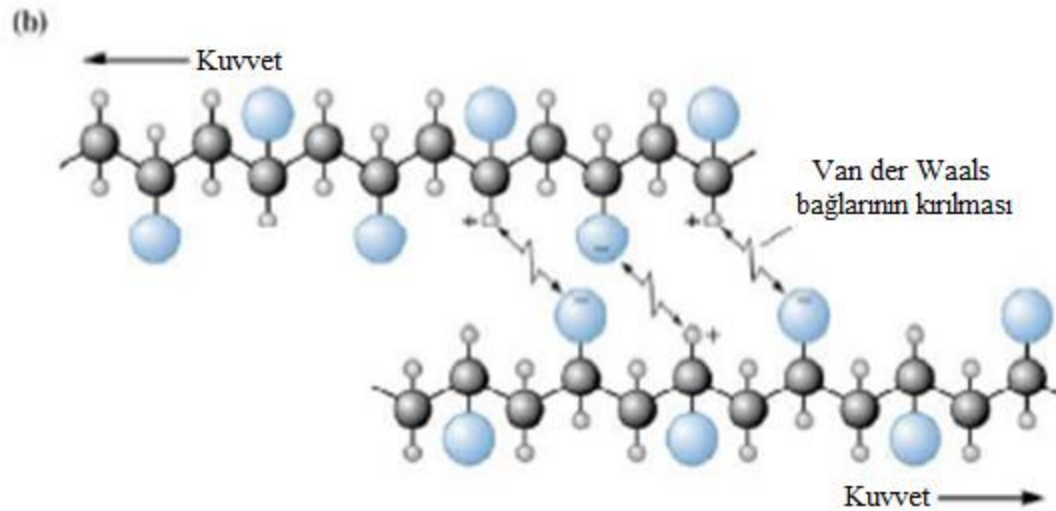
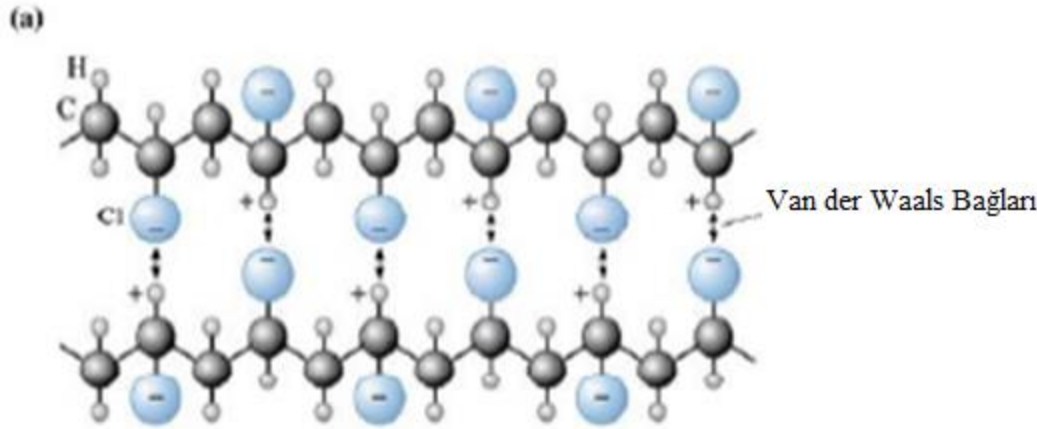
- Bir çok plastik, seramik, su ve diğer moleküller kalıcı olarak polarize olmuşlardır. Bu nedenle moleküllerin bir kısmı pozitif yüklüdür diğer kısmı ise negatif yüklüdürler. Bu iki molekül arasındaki zıt yüklü bölgeler elektrostatik çekim ile birbirlerine bağlanırlar.
- İkincil bağ türüdür
- Zayıf bağlardır



Kutuplandırılmış atom net bir dipol momente sahiptir



Zıt yüklere sahip atom kutupları birbirini çeker



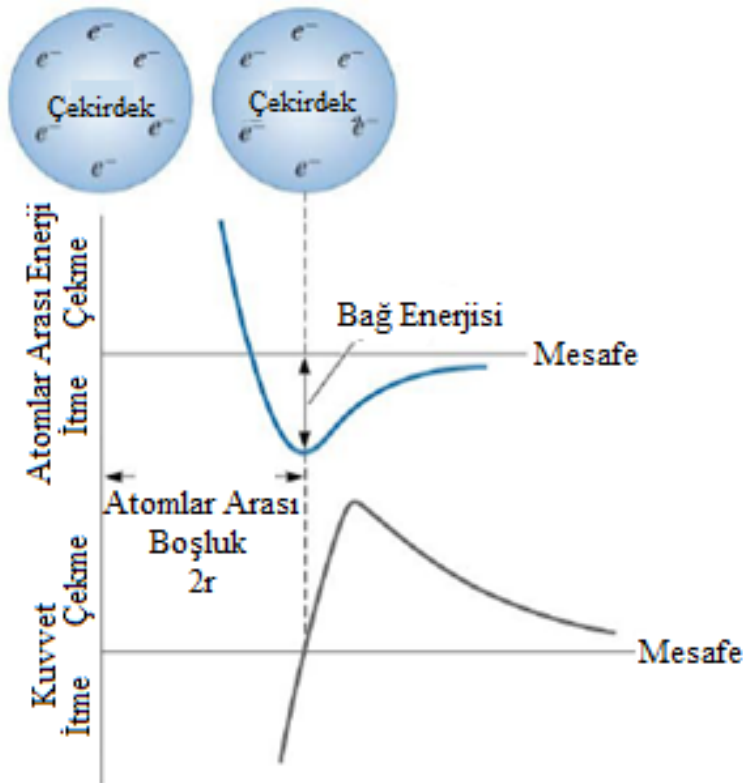
Şekil (a) (PVC) de klor atomları polimer zincirine negatif yüklü olarak, hidrojen de pozitif yüklü olarak bağlanır. Zincirler bu nedenle birbirlerine van der Waals bağı ile bağlanırlar.

Yük uygulandığında van der waals nedeniyle zincirler önce birbiri üstünde kayarlar. Bu yüzden PVC beklenildiği gibi kırılgan değildir.



Bağ enerjisi ve Atomlararası Mesafe

- **Atomlararası mesafe** iki atomun merkezleri arasındaki dengeli mesafe.
- **Bağ enerjisi** iki atomu dengeli bulundukları mesafeden ayırmak için gerekli enerjidir.
- **Elastisite Modülü (E)** elastik bölgedeki gerilim-deformasyon eğrisinin eğimidir. Malzeme sabiti olup rijitliğini verir.
- **Isıl Genleşme Katsayısı (CTE)** sıcaklık değiştiğinde malzemenin boyutlarının değişmesidir.



Şekil. Atomlar veya iyonlar birbirlerinden belirli bir denge mesafesinde ayrılırlar. Bu mesafe minimum atomlararası enerjiyi gerektirir.



$$F_N = F_A + F_R$$

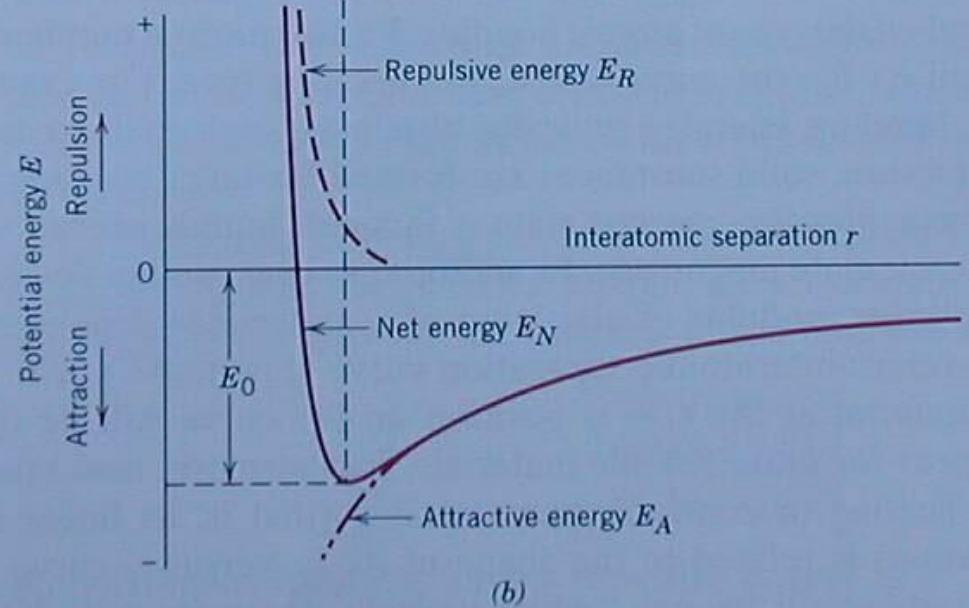
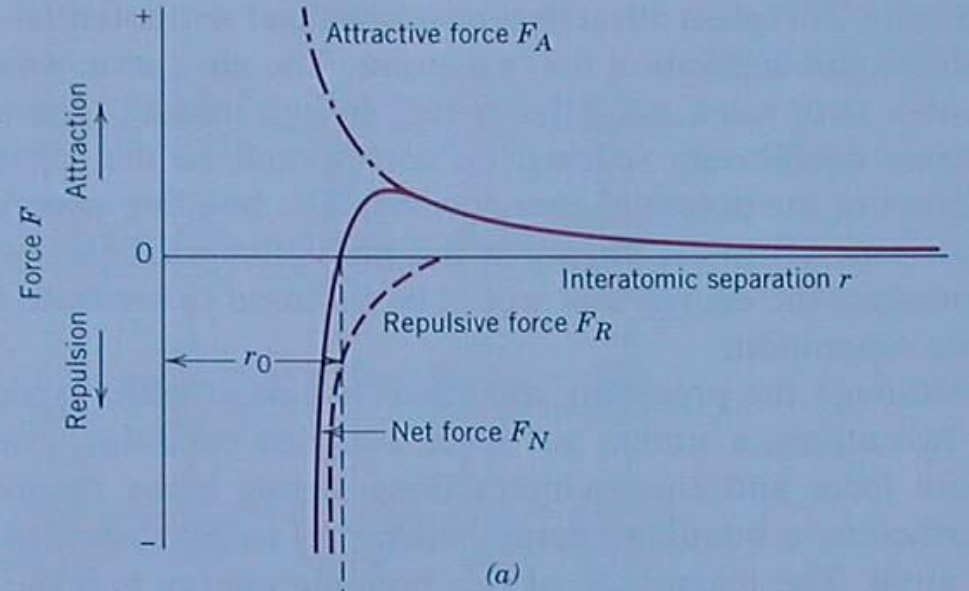
F_A = çekme kuvveti
(attractive force)

F_R = itme kuvveti
(repulsive force)

F_N = Net kuvvet

Atomlararası mesafeyi etkileyen faktörler:

1. Sıcaklık
2. İyon çapı
3. Koordinasyon sayısı
4. Kovalentlik derecesi



Atomlararası mesafeyi etkileyen faktörler:

Sıcaklık

Denge halindeki iki atomun arasındaki uzaklık bunların atom yarıçaplarının toplamına eşittir. Bu mesafeler sıcaklığı arttırmamız durumunda artacaktır

$$\text{Saf Metal da Mesafe} = R+R = 2R$$

$$\text{İki tür Metal da mesafe} = R_1+R_2$$

İyon çapı

Bir atomdan valans elektronları uzaklaştırılırsa çapı küçülür, ilave edilirse çapı büyür. Bu tür malzemelerde atomlararası mesafe iyon çaplarının toplamına eşittir.

Örnek : //

Nötr Fe atomunun yarıçapı $R=1,241 \text{ Å}$

Fe^{+2} 'nin $R=0,74 \text{ Å}$

Fe^{+3} 'nin $R=0,64 \text{ Å}$

O^{2-} 'nin $R=1,41 \text{ Å}$

FeO malzemesinde atomlararası mesafe $= 1,41+0,74 = 2,15 \text{ Å}$

Bir atomu kuşatan atomların sayısı= Koordinasyon sayısı

Bir atomu çevreleyen atomların sayısı arttıkça bunların elektronlarının arasındaki zıt etkileşme nedeniyle atomlararası mesafe de artacaktır. HMK sistemde bir atoma en yakın komşu atomların sayısı (KS) 8 dir. YMK sistemde ise KS=12dir. YMK sistemde komşu atomlar, HMK sistemdeki atomlara göre biraz daha uzaktırlar ve YMK yapıdaki atomlararası mesafe daha fazladır. Örneğin HMK nötr demirde atomlararası mesafe 1.241 Å iken YMK nötr Fe de biraz artarak 1.269 Å olmaktadır.

Kovalentlik derecesi

Kovalent bağlı cisimlerde kovalentlik derecesi dolayısıyla paylaşılan elektron sayısı arttıkça atomlar birbirlerini daha kuvvetli çekeceklerinden atomlararası mesafe azalır. Çünkü ne kadar çok elektron paylaşılsa, atomlar birbirini daha kuvvetli çekeceklerdir. Dolayısı ile atomları birbirinden ayırmak için de daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulacaktır.

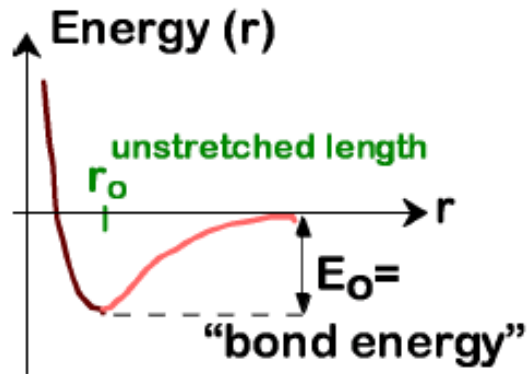
Örnek://

$$\text{C-C} = 1,54 \text{ Å}$$

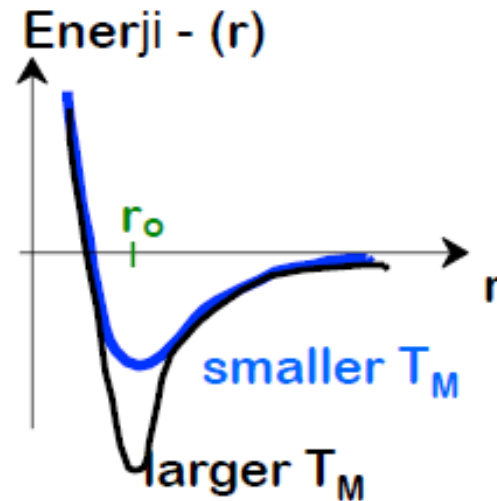
$$\text{C}\equiv\text{C} = 1,2 \text{ Å}$$

Bir malzemeye ait bağ enerjisi çukuru ne kadar derin ise, o malzemenin atomlararası bağını koparmak için o kadar fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Dolayısı ile malzemenin ergime sıcaklığı da o oranda yüksek olur. Ergime sıcaklığı yüksek olan malzemelerin ısı genleşmeleri daha düşüktür.

□ Bağ Enerjisi, E_0



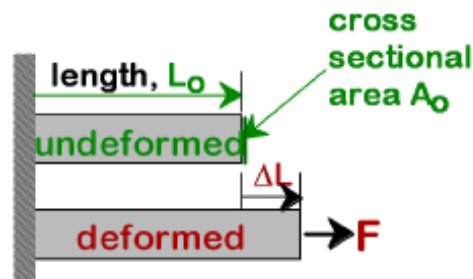
□ Ergime Sıcaklığı, T_M



□ Genel ilişki:

$$|E_0| \uparrow \rightarrow T_M \uparrow$$

• Elastisite Modülü

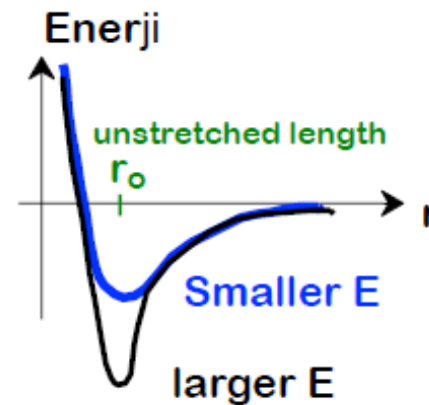


□ Matematiksel olarak, E

Elastic modulus

$$\frac{F}{A_0} = E \frac{\Delta L}{L_0}$$

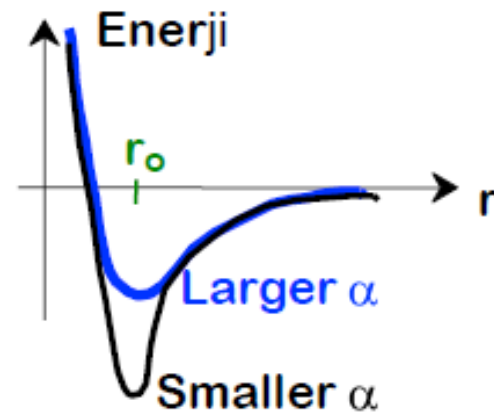
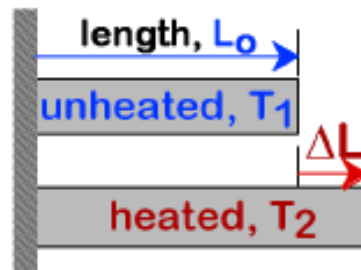
□ Elastisite Modülü ~ E vs r eğrisinin şekli



□ Genel ilişki:

$$|E_0| \uparrow \rightarrow E \uparrow$$

- Termal Genleşme katsayısı, α , $\square \alpha \sim r_0$ daki simetri



- $\square$ Matematiksel olarak, α

coeff. thermal expansion

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha (T_2 - T_1)$$

- $\square$ Genel ilişki:
 $|E_0| \downarrow \rightarrow \alpha \uparrow$



Özet: Birincil Bağlar

Seramikler

(İyonik & kovalent bağlar):

Büyük bağ enerjisi

yüksek T_m

yüksek E

küçük α

Metaller

(Metalik bağlar):

Değişken bağ enerjisi

orta T_m

orta E

orta α

Polimerler

(Kovalent & İkincil):



Yöne Bağımlı Özellikler

İkincil bağlar baskın

düşük T_m

küçük E

yüksek α



AMORF VE KRISTALIN MALZEMELER

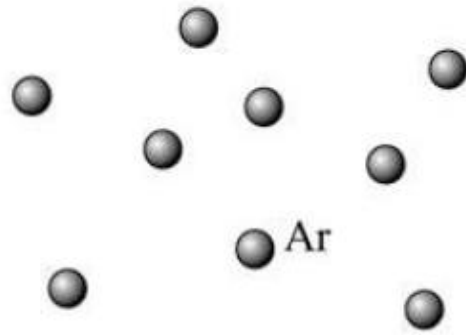
Kısa Mesafeli Düzenler- Uzun Mesafeli Düzenler

- **Kısa Mesafeli Düzenler (SRO)** – Kısa mesafede atomların tahmin dileyebilir düzenlilikleridir. Bir veya iki atom aralıklı.
- **Uzun Mesafeli Düzenler (LRO)** –Bir katıda büyük bir mesafeyi işgal eden atomların tekrar edilebilen düzenleridir.
- Atomik dizilme katı bir maddenin mikroyapı ve davranışlarını belirlemede önemli rol oynamaktadır.

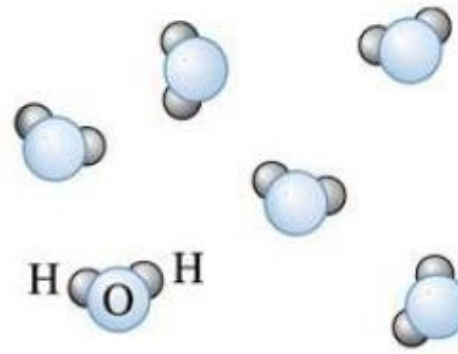
Atomlar

- Düzensiz (asal gazlar)
- Kısa mesafeli istif düzeni (Cam)
- Uzun mesafeli istif düzeni (Metaller ve pek çok katı)
- Metaller, seramikler ve diğer pek çok katı malzemede atomlar tamamen düzenli şekilde dizilirler.
- Her kafes noktası bir veya daha atom ile temas halindedir





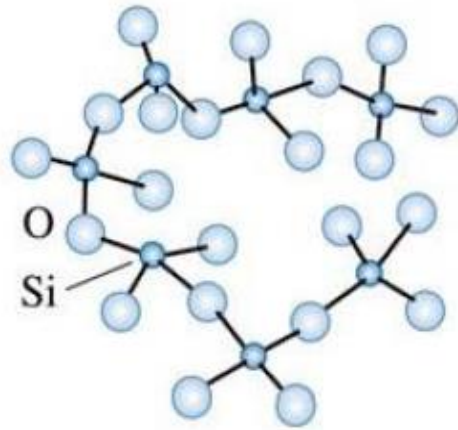
(a)



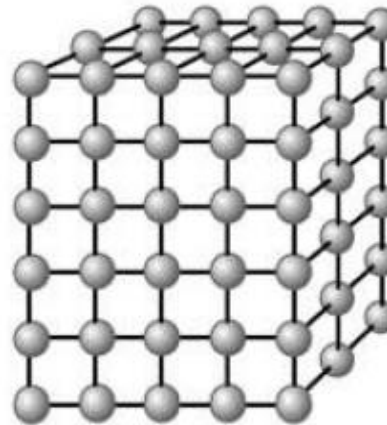
(b)

Malzemelerdeki atomik düzenlerin seviyeleri

(a) düzensiz inert monoatomik gazlar
(b,c) Kısa mesafeli düzenler (su buharı, azot gazı, amorf silisyum, ve cam silikat)
(d) Metaller, alaşımlar, çoğu seramikler ve polimerler atomların/iyonların malzemede düzenli olduğu uzun mesafeli düzenlere sahiptirler.



(c)



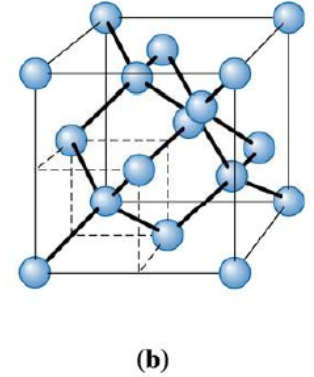
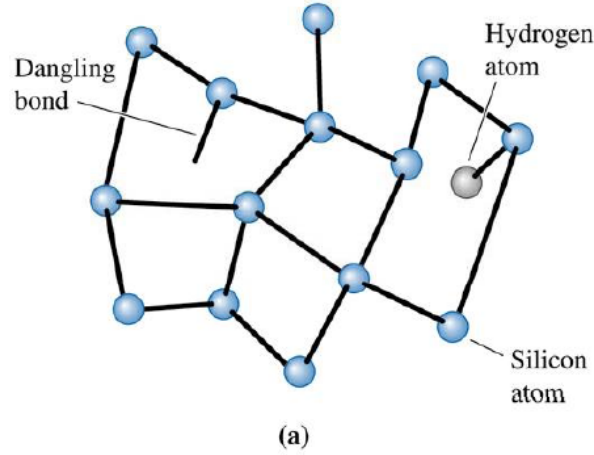
(d)



Kristal Yapı : Atomlar 3 boyutta belirli bir düzendedir. Tüm malzeme boyunca sürekliliğini korur.

Amorf Yapı : Atomların dizilişinde bir düzensizlik vardır.

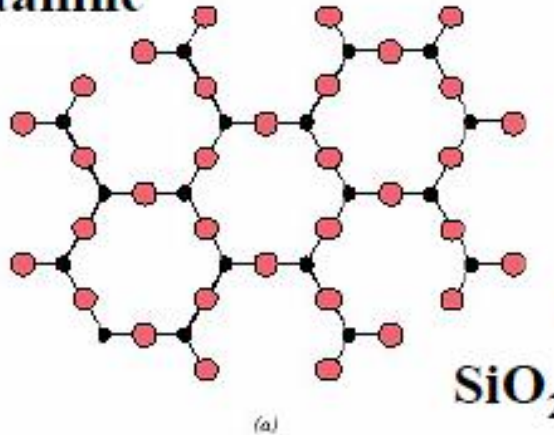
Amorf Malzemeler –
Malzemeler örneğin camlar, ne uzun mesafeli düzenlere ne de kristal yapıya sahiptirler.



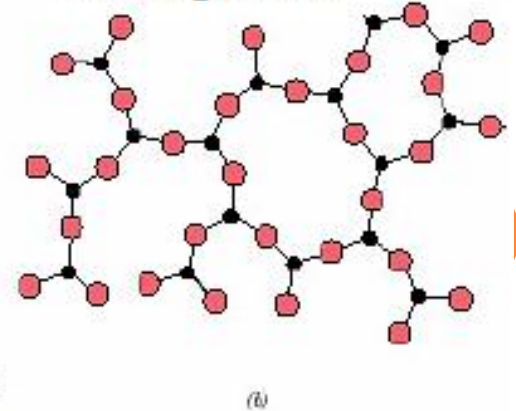
(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™

Kristalize olmuş silisyum ile amorf silisyumdaki atomik düzenler. (a) Amorf silisyum (b) Kristalin silisyum. Amorf silisyumdaki atomlar arası mesafeye dikkat et!

Crystalline



Amorphous

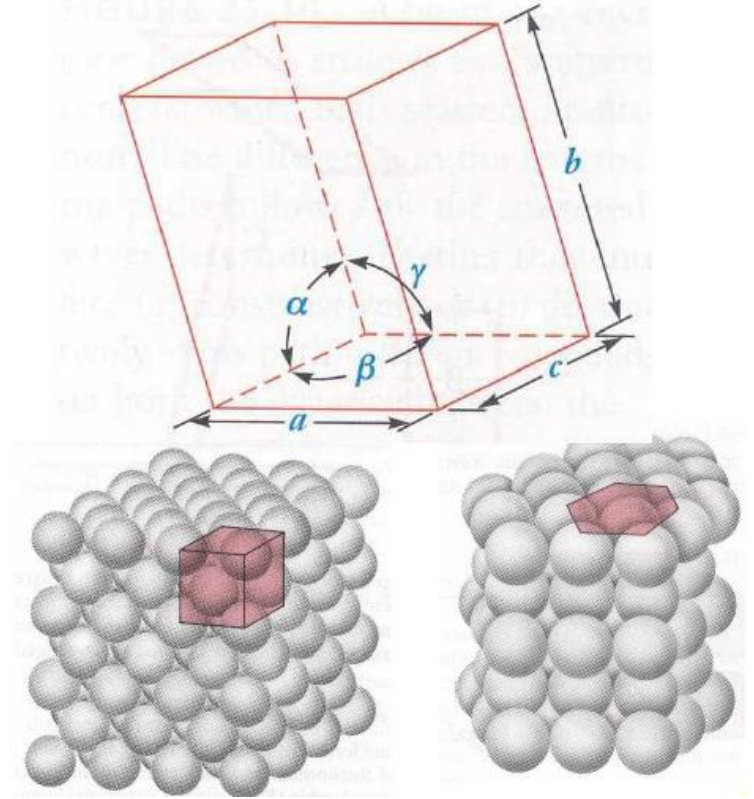


SiO₂

KRİSTAL YAPILAR

- Metal atomları üç boyutlu olarak düzenli bir diziliş meydana getirirler ki buna **uzay kafesi** denilmektedir.
- Üç boyutlu olarak tekrarlanan en küçük yapıya **birim hücre (kafes)** denilmektedir.
- Özdeş hücreler istiflenerek kafesin tamamını oluşturur.
- Kafes parametreleri birim hücrenin boyutunu ve şeklini tarif eder. Birim hücrenin boyutları ve kenarları arasındaki açılar bu kapsam içindedir.
- Oda sıcaklığında ölçülen uzunluk kafes parametresi (a_0) olarak belirlenmiştir.
- Uzunluk genellikle Angstrom birimi ile ifade edilir.

$$1 \text{ Angstrom (Å)} = 10^{-1} \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$



- 7 adet kristal kafes sisteminde 14 adet Bravais kristal sistemi mevcuttur
- Atomların bu kafes sistemleri içerisinde nasıl yerleştiklerini 14 adet “Bravais kafes sistemi” ifade eder.

○ **Kübik** $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

1. Basit Kübik
2. Hacim Merkezli Kübik
3. Yüzey Merkezli Kübik

○ **Tetragonal** $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4. Basit Tetragonal
5. Hacim Merkezli Tetragonal

○ **Ortorombik** $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

6. Basit Ortorombik
7. Hacim Merkezli Ortorombik
8. Taban Merkezli Ortorombik
9. Yüzey Merkezli Ortorombik

○ **Rombohedral** $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

10. Basit Rhombohedral

○ **Hegzagonal** $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

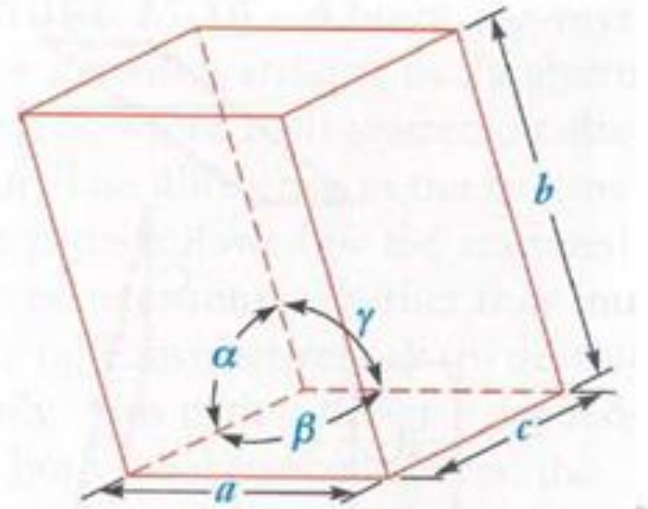
11. Basit Hegzagonal

Monoklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$

12. Basit Monoklinik
13. Taban Merkezli Monoklinik

Triklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

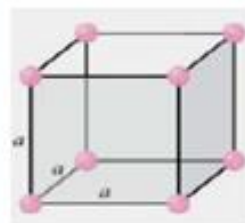
14. Basit Triklinik



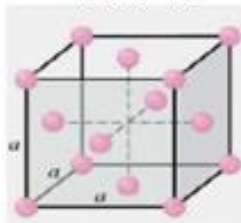
kübik

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

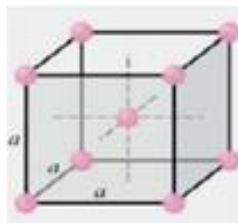
BK



YMK



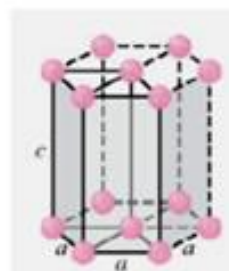
HMK



hekzagonal

$$a = b \neq c$$

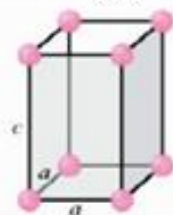
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \quad \gamma = 120^\circ$$



tetragonal

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

BT

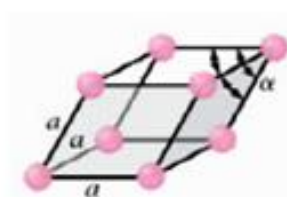


HMT



rombohedral

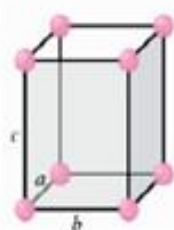
$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



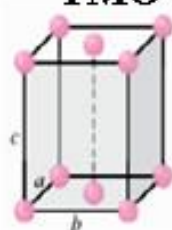
ortorombik

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

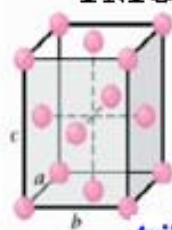
BO



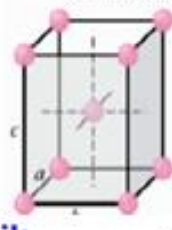
TMO



YMO



HMO



triklinik

$$a \neq b \neq c$$

monoklinik

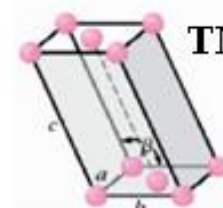
$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \quad \gamma \neq 90^\circ$$

BM



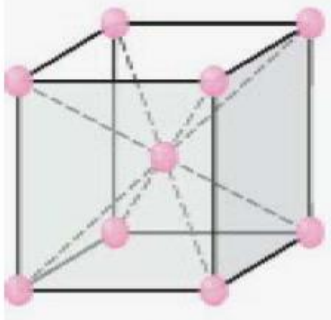
TMM



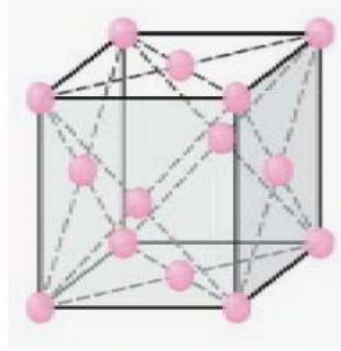
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



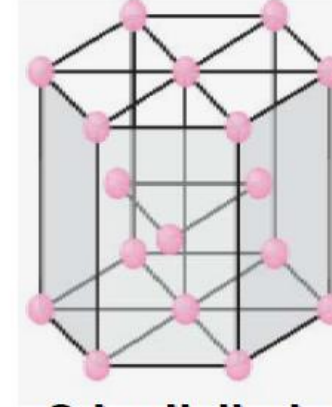
- Yapı Malzemesi olarak kullanılan metallerin kristal yapıları daha çok **kübik** ve **hekzagonal** sisteme uymaktadır.



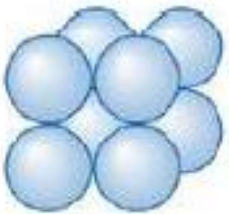
**Hacim Merkezli
Kübik (hmk)**



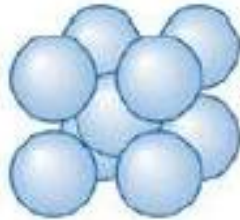
**Yüzey Merkezli
Kübik (ymk)**



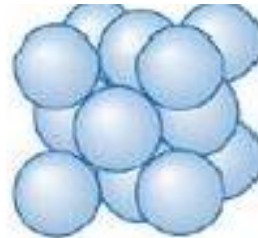
**Sıkı dizilmiş
hekzagonal (sdh)**



Simple cubic



Body-centered
cubic



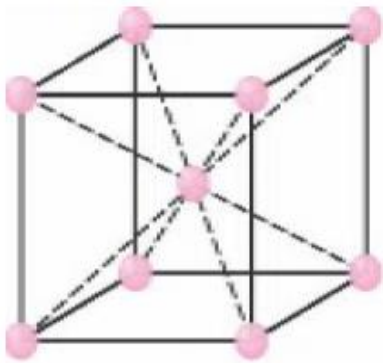
Face-centered
cubic



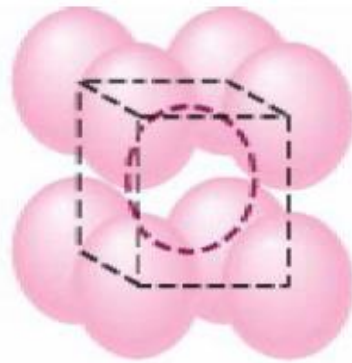
Hacim Merkezli Kübik (hmk)

Küpün tam merkezine bir atom ve köşelere de birer atom yerleşmiştir. Küp hacminin içinde kalan atom hacmi:

$$8 \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atom hacmi}$$



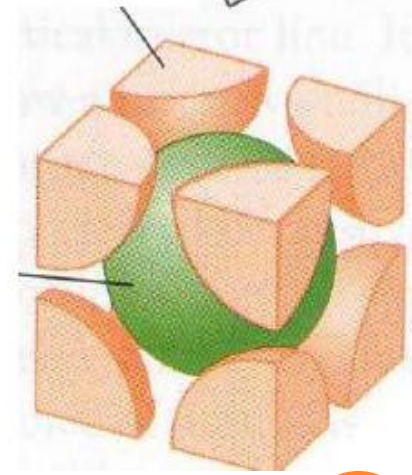
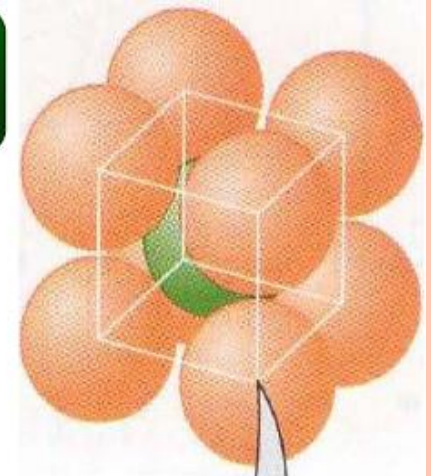
(a)



(b)



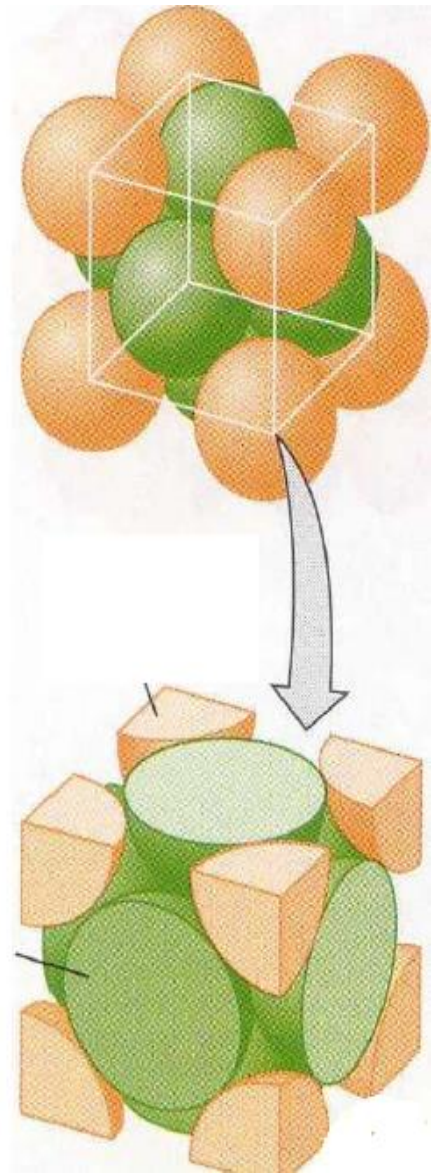
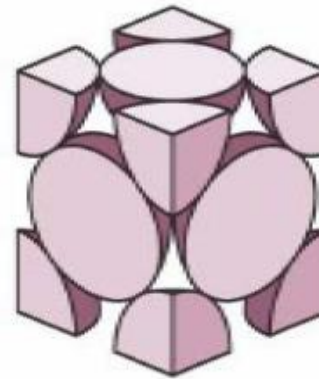
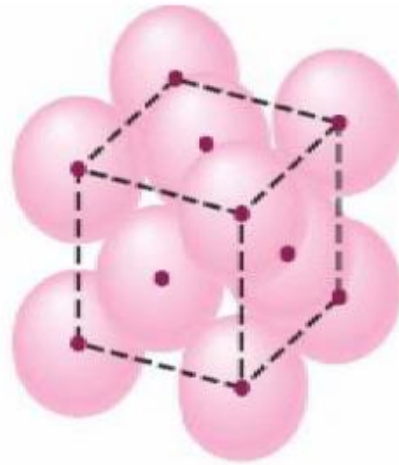
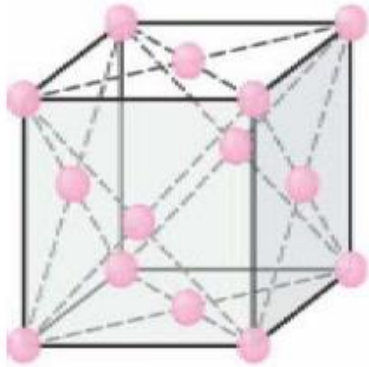
(c)



Yüzey Merkezli Kübik (ymk):

Küpün her köşesine birer atom ve her bir yüzeye de birer atom yerleşmiştir. Küp içinde kalan atom hacmi:

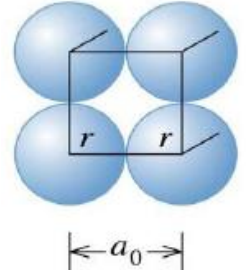
$$8 \frac{1}{8} + 6 \frac{1}{2} = 4 \text{ atom hacmi}$$



Kübik sistemlerde atomik yarıçap ve kristal kafes kenar uzunluğu arasındaki ilişki

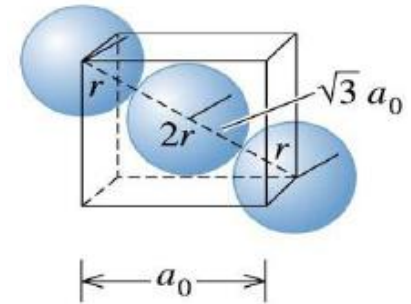
Şekil de görüldüğü gibi basit kübik yapıda küp kenarlarına değen atomlar:

$$a_0 = 2r$$



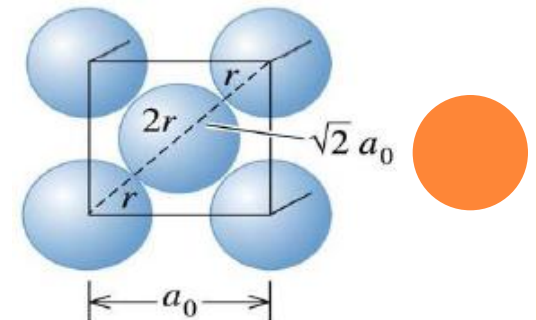
Hacim köşegeninde hacim merkezli kübik yapıda, köşegen ile temasta olan atomların toplam yarıçapı:

$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$



Yüzey merkezli kübik yapıda, yüzey köşegenine değen atomların yarıçapları:

$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$



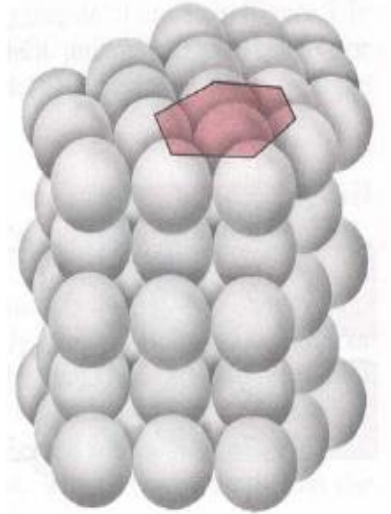
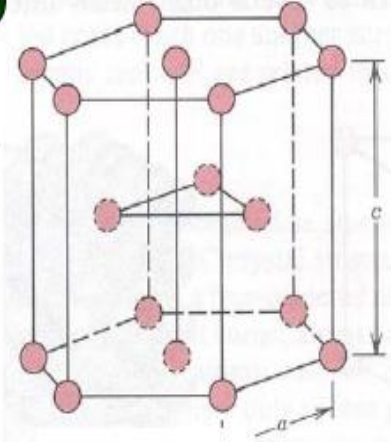
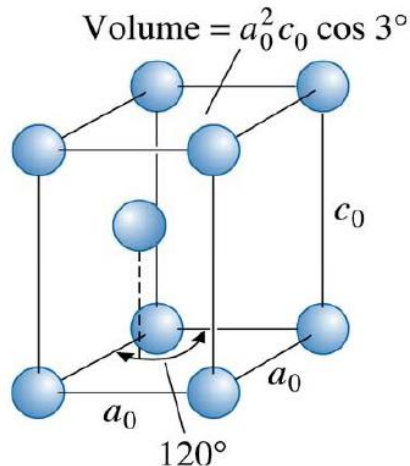
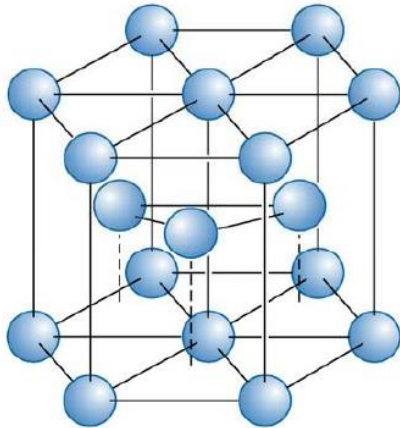
Sıkı Dizilmiş Hegzagonal (sdh):

Atomlar taban düzlemde altıgenin köşelerine ve bir tane de altıgenin tam ortasına yerleşmiştir. İki taban düzlemi arasında taban düzlemindeki üç atoma teğet olacak şekilde üç tane atom yerleşmiştir.

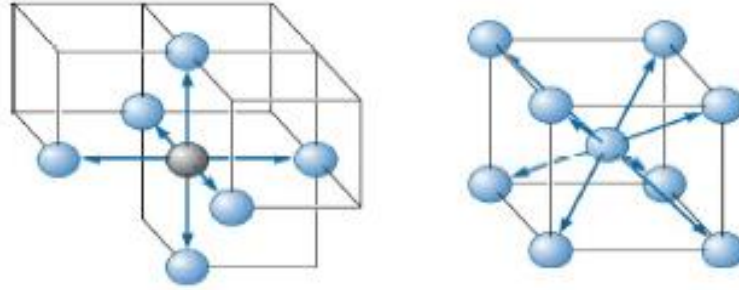
Birim kafesteki atom hacmi:

$$12 \frac{1}{6} + 2 \frac{1}{2} + 3 = 6 \text{ atom hacmi}$$

Kristal kenar uzunlukları ve atom yarıçapları arasında; $a=2r$ ve $c=3,266r$ bağıntıları vardır.



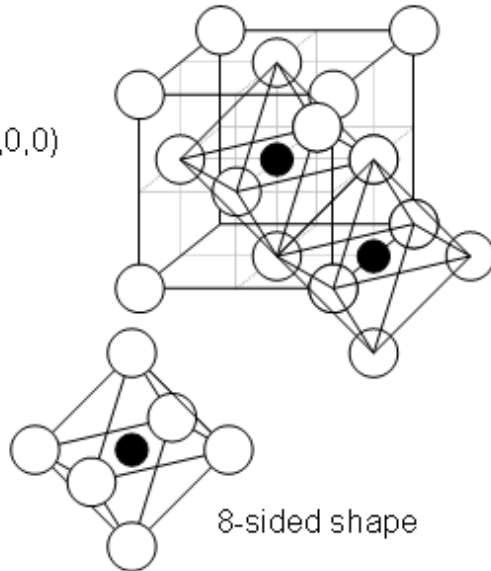
Koordinasyon Sayısı: Belirli bir atoma temas eden atomların sayısı veya en yakın komşuların sayısı koordinasyon sayısıdır ve atomların nasıl sıkı ve yoğun bir şekilde paklendiğini gösterir.



- Koordinasyonların basit ve hacim merkezli kübik yapıda gösterimi. Basit küpteki her bir atomla 6 atom temas halinde, hacim merkezli kübik yapıda ise 8 atom temas halindedir.

Octahedral Site (CN=6)

- In FCC:
- Center $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
 - Edges $(0, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, 0)$
 - 4 per unit cell
 - All filled - NaCl structure



Tetrahedral Site (CN=4)

- In FCC:
- Divide cell into 8 boxes - center of small box
 - $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
 - 8 per unit cell
 - All filled - CaF₂ structure; half-filled - ZnS

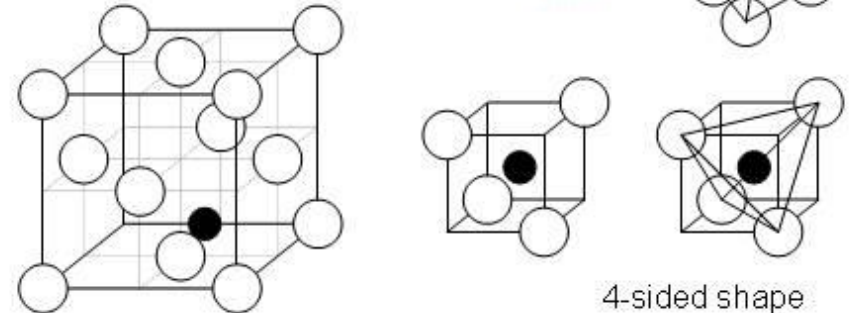
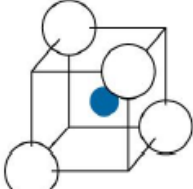
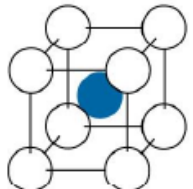


TABLE 3-6 ■ The coordination number and the radius ratio

Coordination Location of Number	Interstitial	Radius Ratio	Representation
2	Linear	0–0.155	
3	Center of triangle	0.155–0.225	
4	Center of tetrahedron	0.225–0.414	
6	Center of octahedron	0.414–0.732	
8	Center of cube	0.732–1.000	

Coordination Number

CN numbers for ionic bonding

<u>CN</u>	<u>r/R</u>
2	$0 < r/R < 0.155$
3	$0.155 \leq r/R < 0.225$
4	$0.225 \leq r/R < 0.414$
6	$0.414 \leq r/R < 0.732$
8	$0.732 \leq r/R < 1$
12	1

Example: KCl

K^+ $r=0.133\text{nm}$, Cl^- $R=0.188\text{nm}$,
 $r/R = 0.71$, **CN = 6**

Example: CsCl

Cs^+ $r=0.165\text{nm}$, Cl^- $R=0.188\text{nm}$,
 $r/R = 0.91$, **CN = 8**

Example: Al_2O_3

Al^{+3} $r=0.057\text{nm}$, O^{-2} $R=0.132\text{nm}$,
 $r/R = 0.43$, **CN = 6**

However for O^{-2} $CN = (2/3)(6)$
 $= 4$

$[(2/3) = (\text{cation/ion}) \text{ ratio}]$



Atomik Dolgu Faktörü

- Atomlar küre olarak kabullenildiğinde birim hücrede işgal ettikleri hacim oranıdır.

$$\text{ADF} = \frac{(\text{Atom sayısı} / \text{Hücre}).(\text{Her atomun hacmi})}{\text{Birim Hücresinin Hacmi}}$$

Metallerde ADF değerleri:

- YMK için 0.74
- HMK için 0.68
- BK için 0.52

Structure	Volume of the Unit Cell
Cubic	a^3
Tetragonal	a^2c
Orthorhombic	abc
Hexagonal	$0.866a^2c$
Rhombohedral or trigonal	$a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$
Monoclinic	$abc \sin\beta$
Triclinic	$abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$

Structure	a_0 versus r	Atoms per Cell	Coordination Number	Packing Factor	Examples
Simple cubic (SC)	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	Polonium (Po), α -Mn
Body-centered cubic	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Zr, Cr
Face-centered cubic	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Au, Pt, Ag, Pb, Ni
Hexagonal close-packed	$a_0 = 2r$ $c_0 \approx 1.633a_0$	2	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd



Yüzey merkezli kübik yapıda atomik dolgu/paketleme faktörünü hesaplayınız?

ÇÖZÜM

Yüzey Merkezli Kübik Hücrede, her hücrede 4 latis noktası vardır. Her latis noktasında bir atom olduğu düşünülürse hücre başına dört adet atom vardır. Bir atomun hacmi $\frac{4\pi r^3}{3}$ dür. Ve birim hücrenin hacmi:

$$\text{Packing Factor} = \frac{(4 \text{ atoms/cell})\left(\frac{4}{3} \pi r^3\right)}{a_0^3}$$

Since, for FCC unit cells, $a_0 = 4r/\sqrt{2}$

$$\text{Packing Factor} = \frac{(4)\left(\frac{4}{3} \pi r^3\right)}{(4r / \sqrt{2})^3} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} \cong 0.74$$



Latis parametresi 0.2866 nm olan hacim merkezli kübik demirin yoğunluğunu hesaplayınız?

ÇÖZÜM

Atom/hücre = 2, $a_0 = 0.2866 \text{ nm} = 2.866 \times 10^{-8} \text{ cm}$

Atomik ağırlık = 55.847 g/mol

Birim hücrenin hacmi = $a^3 = (2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 23.54 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{cell}$

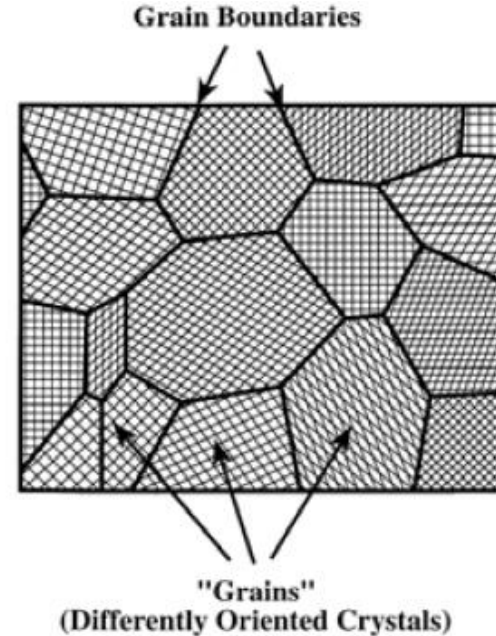
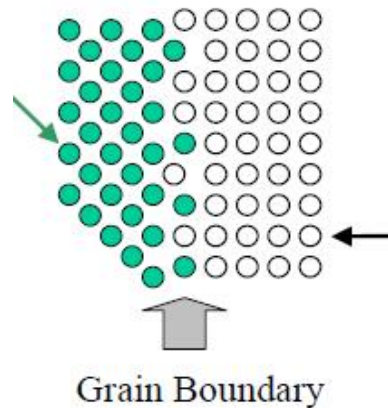
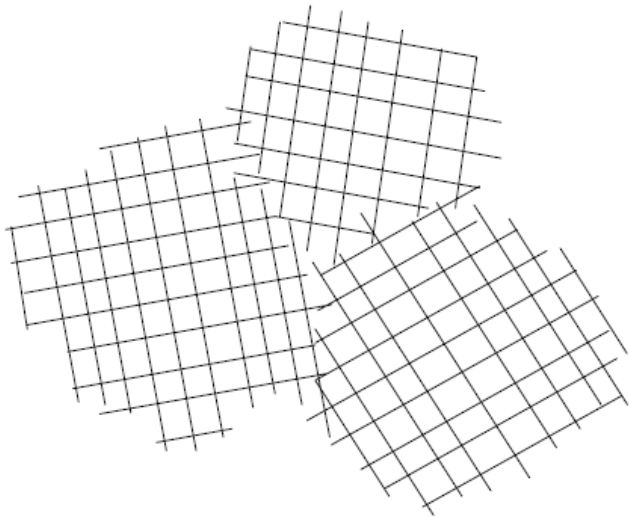
Avagadro sayısı $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}$

$$\text{Density } \rho = \frac{(\text{number of atoms/cell})(\text{atomic mass of iron})}{(\text{volume of unit cell})(\text{Avogadro's number})}$$

$$\rho = \frac{(2)(55.847)}{(23.54 \times 10^{-24})(6.02 \times 10^{23})} = 7.882 \text{ g / cm}^3$$



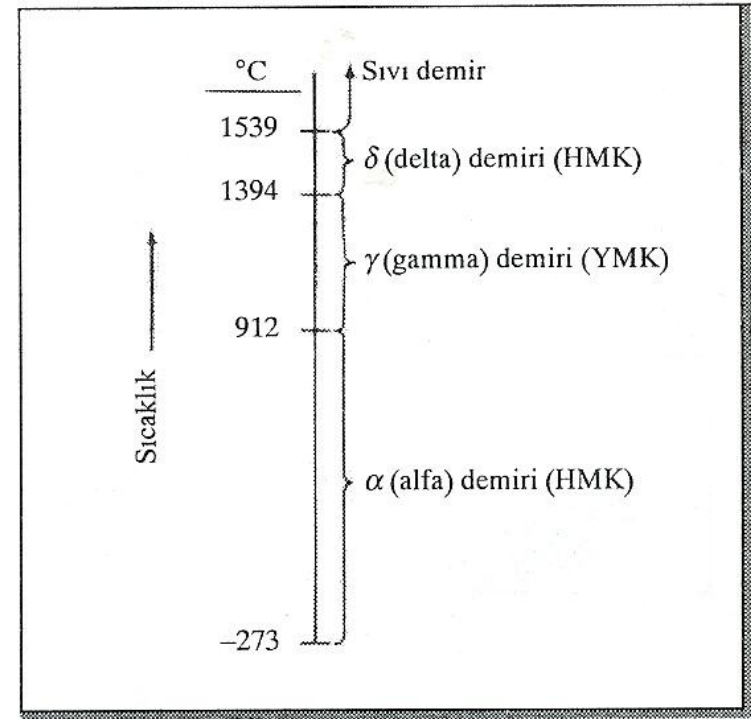
- **Polikristal:** Metalik malzemelerin çoğu küçük kristal kümeciklerinden oluştuğundan polikristal adını alırlar. Bu kristal kümeciklerinin kristal yapısı da kendi içinde düzenlidir. Kristal kümeciklerinin ayrımını, bunların birim hücrelerinin değişik yönlerde dizilişinden anlayabiliriz.
- Tipik bir metal kristali 10^{18} birim hücresinin düzgün bir blok şeklinde düzenlenmesinden oluşabilir. Kusursuz bir kristal yapının herhangi iki hücresinin karşılıklı yüzleri her iki hücre için de ortak olur.
- Birleşen kristal kümecikleri arasında tane sınırı adı verilen atomik bir boşluk vardır. Bu bölgede belirli bir düzensizlik görülür. İnce yapılı bir metalik cismin kristal kümecikleri daha küçük yapılıdır. Bu nedenle kaba tane yapılı kristale kıyasla daha çok tane sınırı bulunmaktadır.



○ Allotropik ve Poliformik Dönüşümler

- Sıcaklık ve basınca bağlı olarak, birden fazla kristal yapıya sahip olabilen malzemeler allotropik veya polimorfik olarak adlandırılır.
- Demir, titanyum örnek olarak verilebilir. Düşük sıcaklıkta demir HMK yapısıdır. Yüksek sıcaklıkta YMK yapıya dönüşür.

Metal	Oda sıcaklığında kristal yapısı	Diğer sıcaklıklarda
Ca	YMK	HMK (> 447 °C)
Co	SDH	YMK (> 427 °C)
Hf	SDH	HMK (> 1742 °C)
Fe	HMK	YMK (912–1394 °C) HMK (> 1394 °C)
Li	HMK	SDH (< -193 °C)
Na	HMK	SDH (< -233 °C)
Tl	SDH	HMK (> 234 °C)
Ti	SDH	HMK (> 883 °C)
Y	SDH	HMK (> 1481 °C)
Zr	SDH	HMK (> 872 °C)



ŞEKİL Demirin atmosfer basıncındaki çokyapılı yapısının sıcaklıkla değişimi.

Örnek Problem :

YMK yapıdan HMK yapıya çokyapılı dönüşüm yapan bir saf metalde meydana gelen kuramsal hacim değişimini hesaplayın. Sert küre atom modelini ve atomsal hacimde dönüşümden önce ve sonra bir değişme olmadığını kabul edin.

Çözüm:

YMK birim kristal yapısında atomlar birim hücrenin yüzey köşegeni boyunca birbirine Şekil 3.7’de gösterildiği gibi temas eder:

$$\sqrt{2}a = 4R \quad \text{veya} \quad a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$$

HMK birim hücre kristal yapısında atomlar hacim köşegeni boyunca birbirlerine Şekil 3.5’te gösterildiği gibi temas eder.

$$\sqrt{3}a = 4R \quad \text{veya} \quad a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

Her bir birim hücrede dört atom bulunan YMK kristal kafesinde atom başına hacim:

$$V_{\text{YMK}} = \frac{a^3}{4} = \left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3 \left(\frac{1}{4}\right) = 5.66R^3$$

Her bir birim hücrede iki atom bulunan HMK kristal kafesinde atom başına hacim:

$$V_{\text{HMK}} = \frac{a^3}{2} = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3 \left(\frac{1}{2}\right) = 6.16R^3$$

Atom yarıçaplarının değişmediği varsayılarak, YMK’den HMK kristal yapısına dönüşme sonucu hacimde meydana gelen değişim:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{V_{\text{YMK}}} &= \frac{V_{\text{HMK}} - V_{\text{YMK}}}{V_{\text{YMK}}} \\ &= \left(\frac{6.16R^3 - 5.66R^3}{5.66R^3} \right) \%100 = +\%8.8 \quad \blacktriangleleft \end{aligned}$$

Soru: Zirkonya (ZrO_2) tetragonal den monoklinik yapıya dönüştüğünde oluşacak hacim değişimini hesaplayınız? Monoklinik birim hücrenin latis sabitleri: $a = 5.156$, $b = 5.191$, $c = 5.304 \text{ Å}$, β açısı : 98.9 . Tetragonal birim hücrenin: $a = 5.094$ and $c = 5.304 \text{ Å}$.

-Bu dönüşüm esnasında zirkonya büzülür mü genişir mi?

-Bu dönüşümün zirkonyanın mekanik özelliklerindeki etkisi nasıl olacaktır?

Çözüm: Tetragonal birim hücrenin hacmi:

$$V = a^2c = (5.094)^2 (5.304) = 134.33 \text{ Å}^3.$$

Monoklinik hücrenin hacmi

$$V = abc \sin \beta = (5.156) (5.191) (5.304) \sin(98.9) = 140.25 \text{ Å}^3.$$

Tetragonal den monoklinik e dönüşüm sonucu genişme olmuştur.

Hacimdeki yüzde değişim:

$$= (\text{son hacim} - \text{başlangıç hacim}) / (\text{başlangıç hacim}) * 100$$

$$= (140.25 - 134.33 \text{ Å}^3) / 134.33 \text{ Å}^3 * 100 = 4.21\%.$$

Çoğu seramikler oldukça kırılğan olup %0.1 den fazla hacim değişimine dayanamazlar. ZrO_2 seramikler monoklinik yapılarında kullanılamazlar çünkü bu dönüşüm gerçekleştiğinde kırılma olasılıkları yüksektir. Bu yüzden, ZrO_2 bazı ilavelerle CaO , MgO , ve Y_2O_3 kübik formlarında tutulmaya çalışılırlar.



Hacim Değişimini Ölçmek İçin Sensör Tasarımı

SORU: Demirin yüksek sıcaklıklarda nasıl bir davranış sergilediğini anlamak için bir cihaz tasarlamak istiyoruz. Bu cihaz (%1 doğrulukla 1-cm³ demir küpündeki değişimi ısıtıldığında oluşan poliformik dönüşüm sonrasında hissedebilmelidir.

Demir 911°C, HMK latis parametresi 0.2863 nm.

913°C, ise YMK latis parametresi 0.3591 nm.

Ölçüm aletinin ihtiyaç duyduğu doğruluk tolerasını belirleyiniz?

ÇÖZÜM HMK'nın hacmi $V_{BCC} = a_0^3 = (0.2863 \text{ nm})^3 = 0.023467 \text{ nm}^3$

YMK'nın hacmi: $V_{FCC} = a_0^3 = (0.3591 \text{ nm})^3 = 0.046307 \text{ nm}^3$

Fakat bu dönüşümde YMK'da 4 demir atomu, HMK'da ise 2 demir atomu bu hacmi işgal etmektedir.

Bu nedenle; HMK $2 \times (0.023467) = 0.046934 \text{ nm}^3$

$$\text{Volume change} = \frac{(0.046307 - 0.046934)}{0.046934} \times 100 = -1.34\%$$

1-cm³ demir küpü dönüşüm sonrası $1 - 0.0134 = 0.9866 \text{ cm}^3$ büzülür; bu yüzden, % 1'lik doğruluğu sağlamak için cihazın:

$$\Delta V = (0.01)(0.0134) = 0.000134 \text{ cm}^3 \text{ lık değişimi dedekte etmesi gerekmektedir.}$$



Birim Hücrede Noktalar, Yönler ve Düzlemler : Birim hücredeki atomların pozisyonları koordinat sistemi (x y z) kullanılarak gösterilir. Miller indisleri –İngiliz mineralci William Hallowes Miller in geliştirdiği Millerian sistemi malzemedeki belirli kristallografik doğrultu ve düzlemleri göstermek için kullanılan işaretlerdir.

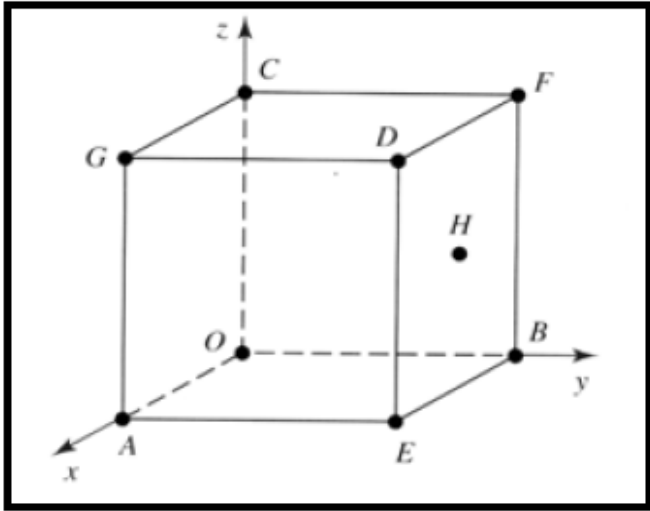
Tekrar edilen uzaklık- Latis noktaları arasındaki uzaklık.

Doğrultular köşeli parantez ile gösterilir [hkl].

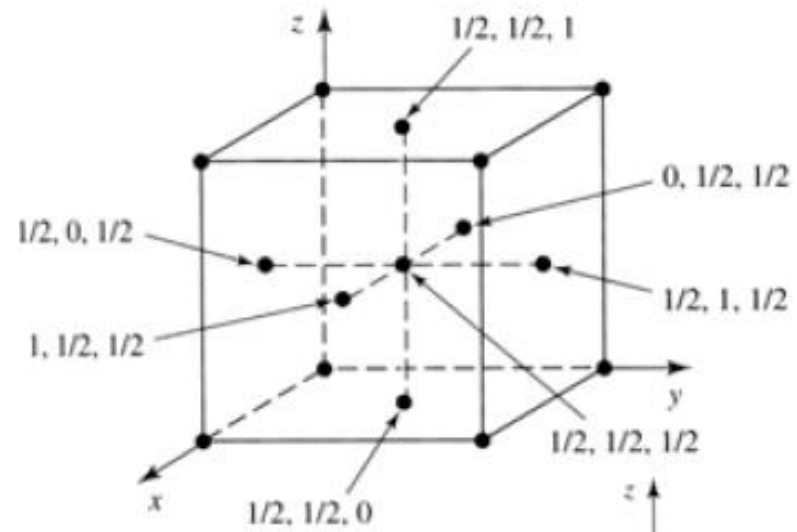
Düzlemler parantez (hkl) ile gösterilir.

Doğrultu aileleri <hkl> ile Düzlem aileleri {hkl} ile gösterilir. Negatif yönler sayıların üzerine yerleştirilen çizgiler ile gösterilir.

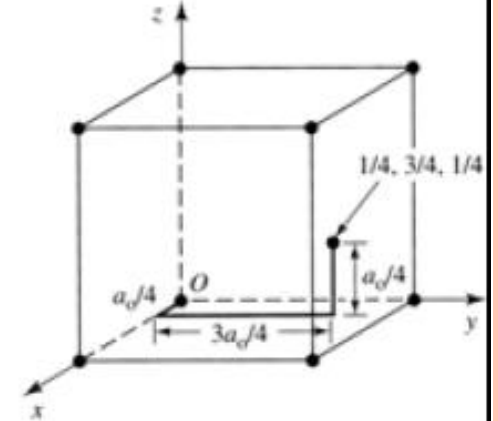




Position	Coordinate
<i>O</i>	0, 0, 0 (Origin)
<i>A</i>	1, 0, 0
<i>B</i>	0, 1, 0
<i>C</i>	0, 0, 1
<i>D</i>	1, 1, 1
<i>E</i>	1, 1, 0
<i>F</i>	0, 1, 1
<i>G</i>	1, 0, 1
<i>H</i>	1/2, 1, 1/2



(a)



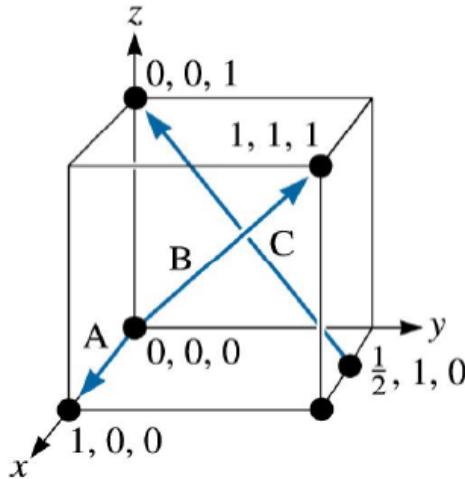
Birim hücrede seçilmiş noktaların koordinatları. Sayılar latis parametreleri cinsinden orijin noktalarından uzaklıkları temsil eder.



Doğrultuları Bulmak İçin izlenecek yol:

1. Koordinat sistemini kullanarak doğrunun başlangıç ve bitiş koordinatlarını belirle
2. Bitiş nokta koordinatlarından başlangıç nokta koordinatlarını çıkar.
3. Kesirli değerleri tüm koordinat değerlerini tam sayı haline getirecek şekilde düzenle
4. Köşeli parantezleri kullanarak doğrultuyu düzgün şekilde göster
5. Negatif işaretler varsa sayıların üstüne yerleştir

Şekilde verilmiş A, B ve C doğrultularının miller indislerini belirleyiniz?



ÇÖZÜM

A doğrultusu

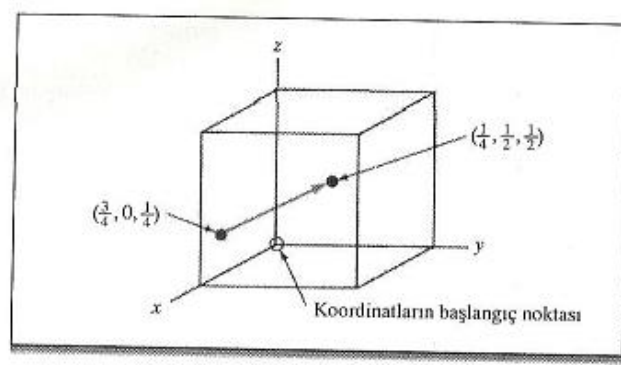
1. Bitiş 1, 0, 0, ve başlangıç 0, 0, 0
2. Bitiş noktaları - Başlangıç noktaları
 $1, 0, 0, -0, 0, 0 = 1, 0, 0$
3. Herhangi bir kesir yok
4. Gösterim [100]

B doğrultusu

1. Bitiş 1, 1, 1 ve başlangıç 0, 0, 0
2. Bitiş noktaları - Başlangıç noktaları
 $1, 1, 1, -0, 0, 0 = 1, 1, 1$
3. Kesir yok
4. [111]

C doğrultusu

1. Bitiş 0, 0, 1 ve başlangıç 1/2, 1, 0
2. Bitiş noktaları - Başlangıç noktaları
 $0, 0, 1 - 1/2, 1, 0 = -1/2, -1, 1$
3. $2 * (-1/2, -1, 1) = -1, -2, 2$
4. $[\bar{1} \bar{2} 2]$



Çözüm:

Önce Şekil 'da gösterildiği gibi birim küpte yön vektörünün başlangıç ve terakme noktalarını belirleriz. Bu yön için kesirli vektör bileşenleri

$$x = -\left(\frac{3}{4} - \frac{1}{4}\right) = -\frac{1}{2}$$

$$y = \left(\frac{1}{2} - 0\right) = \frac{1}{2}$$

$$z = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\right) = \frac{1}{4}$$

olacaktır. Buna göre, vektör yönü $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ kesirli vektör bileşenlerine sahiptir. Yön işaretleri kesirli bileşenlerle aynı orana sahip olacaktır. Kesirli vektör bileşenlerini 4 ile çarparak bu vektörün yönünün yön işaretleri olarak $[\bar{2}21]$ buluruz.

Doğrultuları gösteren Miller indislerinin $\langle hkl \rangle$ kullanımında dikkat edilecek notlar:

1. Bir doğrultunun negatifi ile pozitif birbirene eşit değildir.

$[100] \neq [\bar{1}00]$ Ayrı yönleri gösterirler.

2. Bir doğrultu ve onun katları aynı yönü gösterirler.

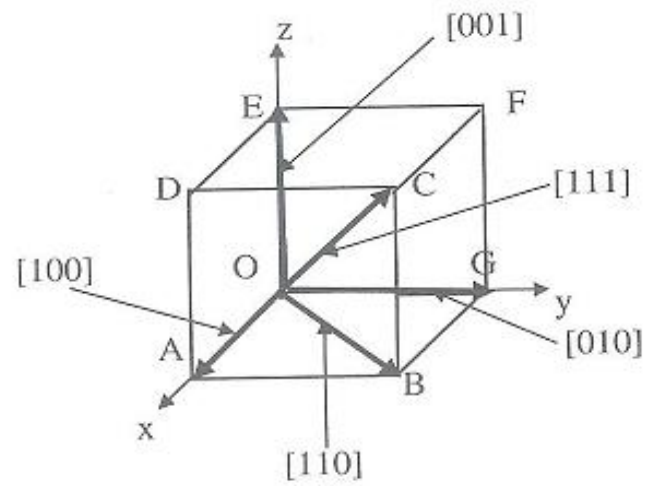
$[100]$ ile $[200]$ aynı yönü gösterir.

3. Bazı doğrultular eşdeğerdir.

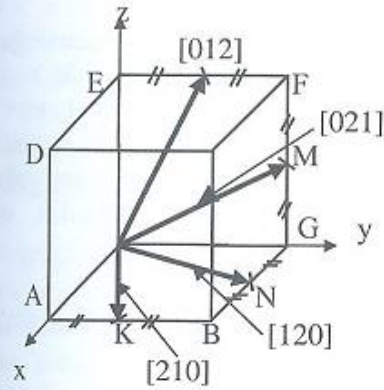
$[100]$ ile $[010]$ sadece koordinat eksenini tekrar tanımlanmıştır

4. Eş doğrultular $\langle 110 \rangle$ olup içerisindeki doğrultular birbirine eşittir.

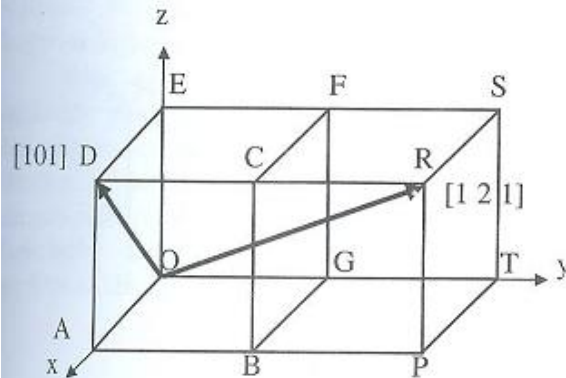
$$\langle 110 \rangle = \begin{cases} [110] & [\bar{1}\bar{1}0] \\ [101] & [\bar{1}0\bar{1}] \\ [011] & [0\bar{1}\bar{1}] \\ [1\bar{1}0] & [\bar{1}10] \\ [10\bar{1}] & [\bar{1}01] \\ [01\bar{1}] & [0\bar{1}1] \end{cases}$$



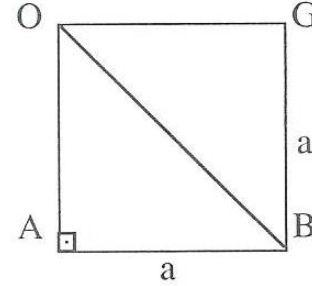
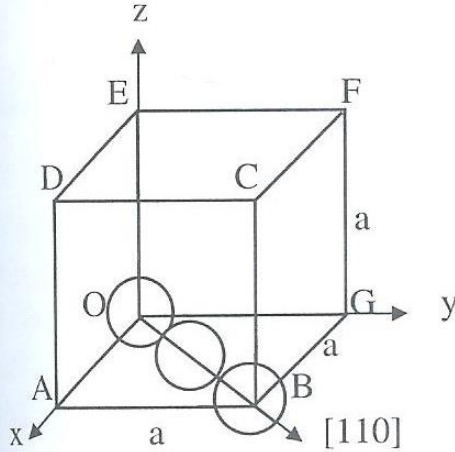
Kübik yapıdaki bazı doğrultular



R noktasının koordinatları $(0, 1/2, 1)$ olup, OR doğrultusu $[012]$ şeklinde, M noktasının koordinatları $(0, 1, 1/2)$ olup, OM doğrultusu $[021]$ şeklinde, N noktasının koordinatları $(1/2, 1, 0)$ olup, ON doğrultusu $[120]$ şeklinde ve K noktasının koordinatları $(1, 1/2, 0)$ olup, OK doğrultusu $[210]$ şeklinde gösterilebilir.



b) Yüzey Merkezli Kübik (YMK) Yapıda [110] Doğrultusundaki Doğrusal Atom Yoğunluğunun Tayini:



$$l^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \Rightarrow l = a\sqrt{2}$$

l köşegeni üzerindeki toplam atom sayısı: $1 + 1/2 + 1/2 = 2$ dir. Buna göre, doğrusal yoğunluk $= 2/a\sqrt{2}$ (atom/°A) olarak bulunur.

Düzlemlerin Miller İndislerinin (hkl)

Birim hücre içinde düzlemler:

Bir kristalde belirli atom düzlemleri özel bir öneme sahiptir. Örneğin, metaller atomların çok sıkı paketleniği düzlemler boyunca şekil değiştirir. Miller indisleri bu önemli düzlemleri tanımlamak için aşağıda tarif edildiği şekilde steno işaretleme usulü olarak kullanılabilir.

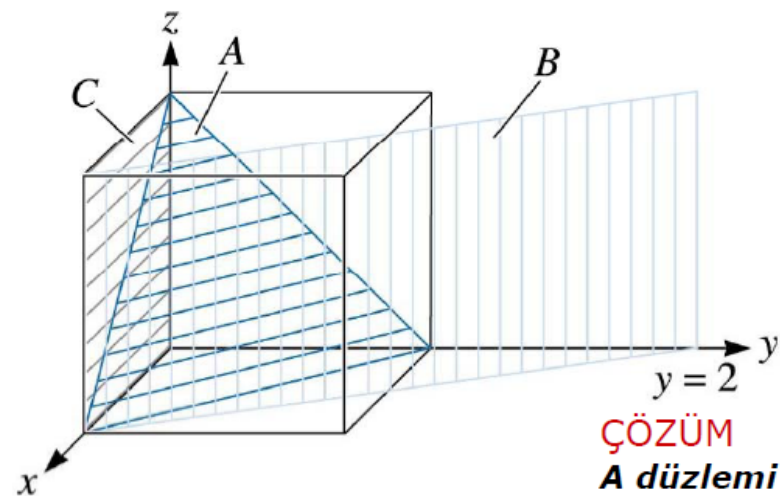
(a) Kafes parametrelerinin sayısı olarak düzlemin x, y ve z koordinatlarını kestiği noktalar tanımlanır. Eğer düzlem orjinden geçiyorsa, koordinat sisteminin orijini kaydırılmak zorundadır.

(b) Bu kesişmelerin tersi alınır.

(c) Kesirler kaldırılır, fakat en küçük tamsayıya küçültülmez.

(d) Sonuç numaraları parantez ''()'' içerisinde alınır. Negatif numaralar tekrar üzerlerinde negatif (-) işareti ile belirtilir.

Şekilde verilen A, B ve C düzlemlerinin indislerini belirleyiniz.



Kristallografik düzlemler

ÇÖZÜM

A düzlemi

1. Düzlemlerin koordinat sistemlerini kesen noktalarını belirle

$$x = 1, y = 1, z = 1$$

2. Terslerini al

$$1/x = 1, 1/y = 1, 1/z = 1$$

3. Kesirli ise tamamla

4. Uygun gösterimde yaz

$$(111)$$

B düzlemi

1. z eksenini yi kesmez $x = 1, y = 2,$ and $z = \infty$

$$2. 1/x = 1, 1/y = 1/2, 1/z = 0$$

3. Kesiri düzenle

$$1/x = 2, 1/y = 1, 1/z = 0$$

$$4. (210)$$

C düzlemi

1. Orijin noktasının yerini değiştirmeliyiz. Çünkü düzlem 0,0,0 ı kesmekte. Y yönünde orijini bir birim değiştirelim. Böylece $x = \infty, y = -1,$ and $z = \infty$

$$2. 1/x = 0, 1/y = -1, 1/z = 0$$

3. Kesir yok

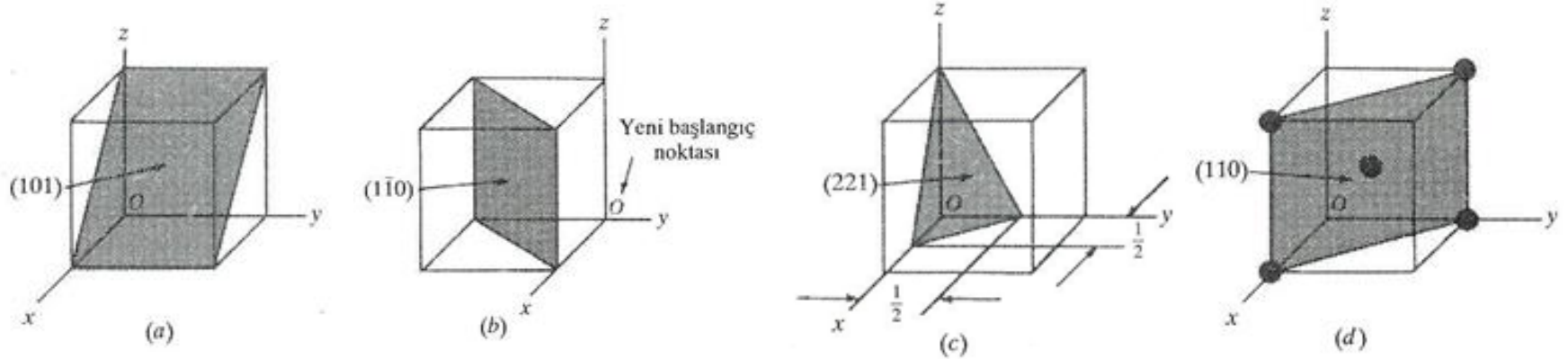
$$4. (0\bar{1}0)$$

Örnek

Kübik birim hücrede aşağıdaki kristalçizi düzlemlerini çizin:

(a) (101) (b) $(1\bar{1}0)$ (c) (221)

(d) Bir BBC atom yeri birim hücreinde bir (110) düzlemi çizin ve merkezleri bu düzlem tarafından kesilen atomların yer koordinatlarını belirleyin.

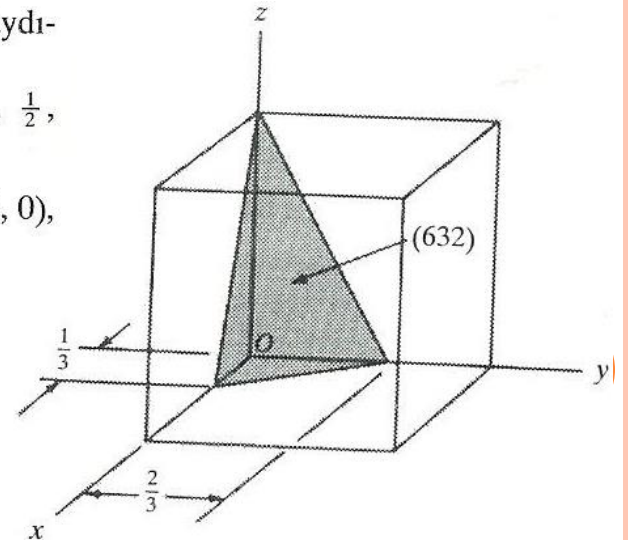


(a) Önce, (101) düzleminin Miller işaretlerinin karşılıklarını belirleyin. Bunlar 1, ∞ , 1'dir. (101) düzlemi birim küpü $x = 1$, $z = 1$ 'de keserek ve y eksenine paralel kalarak geçmelidir.

(b) Önce, $(1\bar{1}0)$ düzleminin Miller işaretlerinin karşılıklarını belirleyin. Bunlar 1, -1, ∞ 'dur. $(1\bar{1}0)$ düzlemi birim küpü $x = 1$, $y = -1$ 'de keserek ve z eksenine paralel kalarak geçmelidir. Eksenlerin başlangıç noktasının küpün sağ alt kenarına kaydığına dikkat edin.

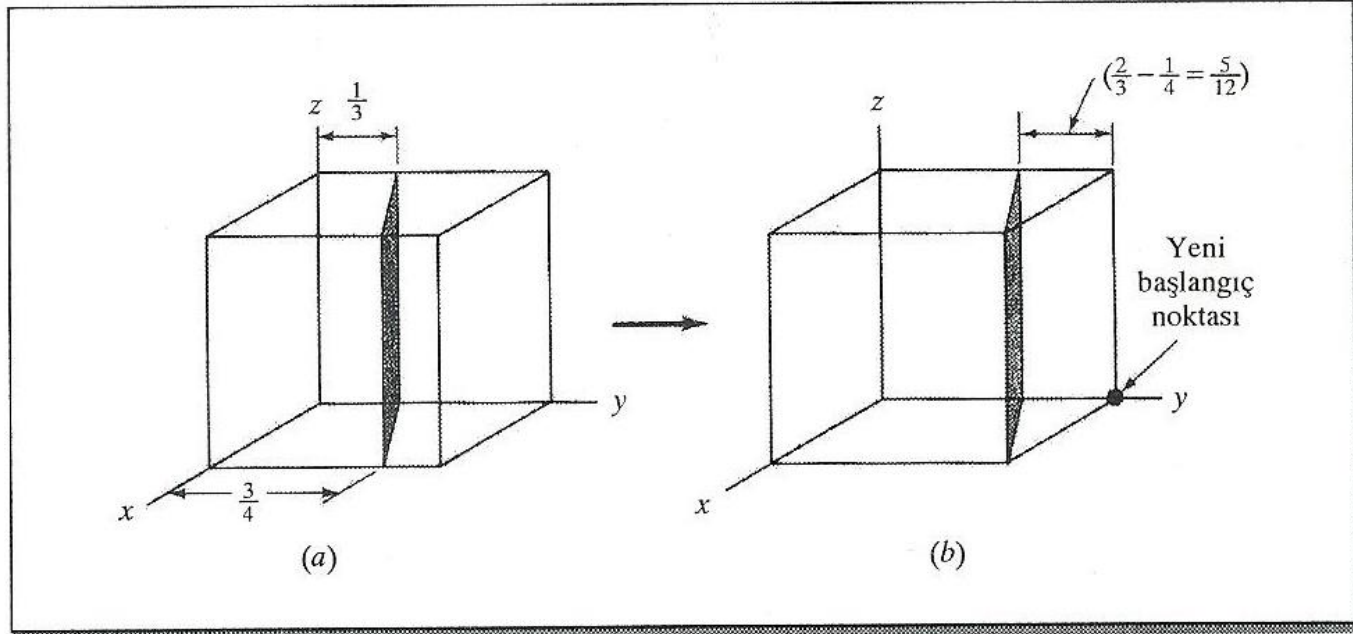
(c) Önce, (221) düzleminin Miller işaretlerinin karşılıklarını belirleyin. Bunlar $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 1'dir. (221) düzlemi birim küpü $x = \frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{2}$ ve $z = 1$ 'de keserek geçmelidir.

(d) Merkezleri (110) düzlemi tarafından kesilen atomların yerleri $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(1, 0, 1)$, $(0, 1, 1)$ ve $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 'dir. Bu yerler içi dolu dairelerle belirtilir.



Örnek Problem

Şekil 1.10 a'da gösterilen kübik kristal düzlemlerinin Miller işaretlerini belirleyin.

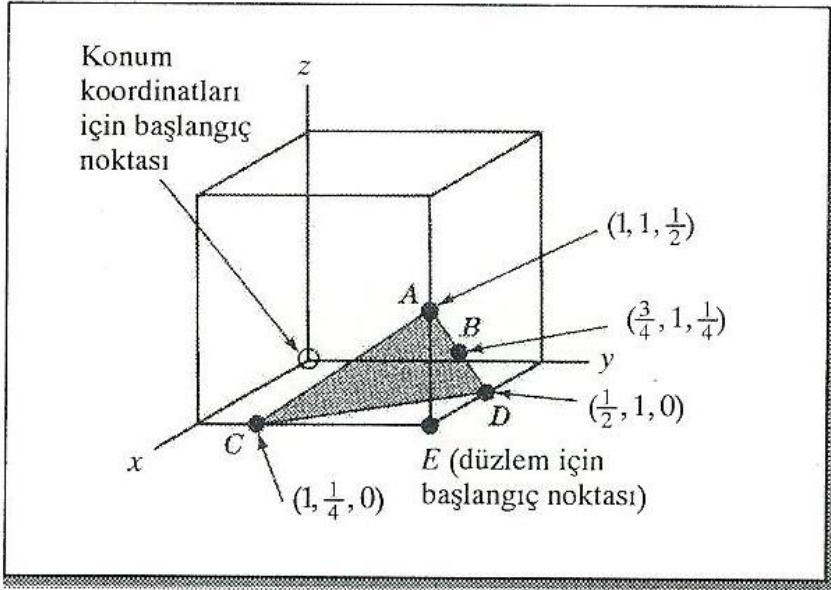


Çözüm:

Şekil 1.10 b'de gösterildiği gibi, önce z eksenine paralel düzlemi y eksenini boyunca $\frac{1}{4}$ birim sağa kaydırarak, düzlemi küpün alt, sağ, arka köşesinde belirlenen yeni başlangıç noktasından birim uzaklıkta, x eksenini kesecek konuma getirin. Taşınmış düzlemin yeni kesişme noktalarının eksen koordinatları $(+1, -\frac{5}{12}, \infty)$ olacaktır. Bundan sonra, bu kesişmelerin karşılıklarını alırsak $(1, -\frac{12}{5}, 0)$. Son olarak $\frac{12}{5}$ kesrini tam sayıya çevirerek $(\bar{5}120)$ Miller işaretlerini buluruz.

Örnek Problem

$(1, \frac{1}{4}, 0)$, $(1, 1, \frac{1}{2})$, $(\frac{3}{4}, 1, \frac{1}{4})$ yer koordinatlarını ve bütün koordinat eksenlerini kesen kübik kristalin düzleminin Miller işaretlerini belirleyin.



Çözüm:

Önce Şekil A, B ve C 'de gösterilen üç yer koordinatını saptarız. Sonra, A ile B 'yi birleştirerek bulunan AB 'yi D 'ye, daha sonra A 'yı C 'ye uzatırız. Son olarak, C 'yi D ile birleştirerek ACD düzlemini tamamlarız. Küp içindeki bu düzlemin tanımlanması için başlangıç noktası olarak E seçilebilir ki, bu durumda ACD düzleminin eksenel kesişme noktaları $x = -\frac{1}{2}$, $y = -\frac{3}{4}$, $z = \frac{1}{2}$ olacaktır. Eksenel kesişmelerin karşılıkları -2 , $-\frac{4}{3}$ ve 2 'dir. Kesişmeleri 3 ile çarparak kesri kaldırır ve bu düzlemin Miller işaretleri olarak $(\bar{6}\bar{4}6)$ buluruz.

Düzlemlerin ve düzlemleri gösteren Miller indislerinin kullanımında dikkat edilecek notlar:

Düzlemler ve negatifleri aynıdır. Bu özellik doğrultularda bu şekilde değildir.

$$(020) = (020)$$

2. Düzlemler ve düzlemlerin onların katları aynı düzlemi göstermezler.

$$(100) \neq (200)$$

3. Düzlem ailesi eş düzlemleri içerir. $\{ \}$ ile gösterilir.

$$\{110\} = (110), (011), (101), (\bar{1}\bar{1}0), (10\bar{1}), (01\bar{1})$$

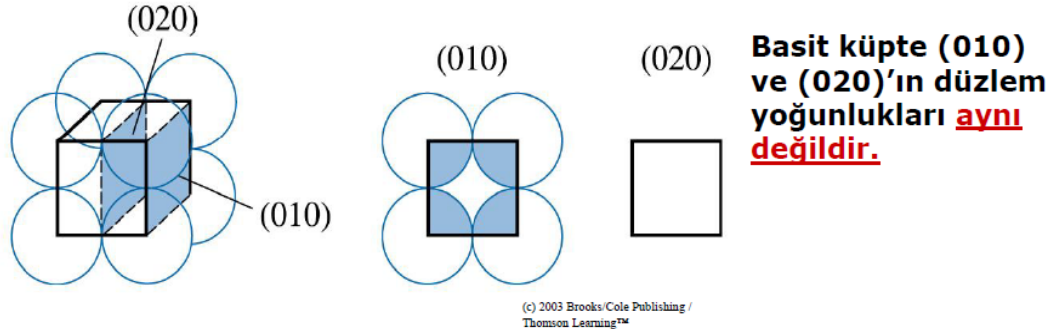
4. Kübik sistemlerde birbirine dik olan düzlem ve doğrultular aynı indislere sahiptirler.

$$[100] \text{ ve } (100)$$



Örnek Düzlem Yoğunluğunun ve Dolgu Faktörünün Hesaplanması

Basit küpte (010) Ve (020) düzlemleri için düzlem yoğunluğunu ve düzlem dolgu faktörünü hesaplayınız. Polonyumun latis parametresi 0.334 nm.



Cevap:

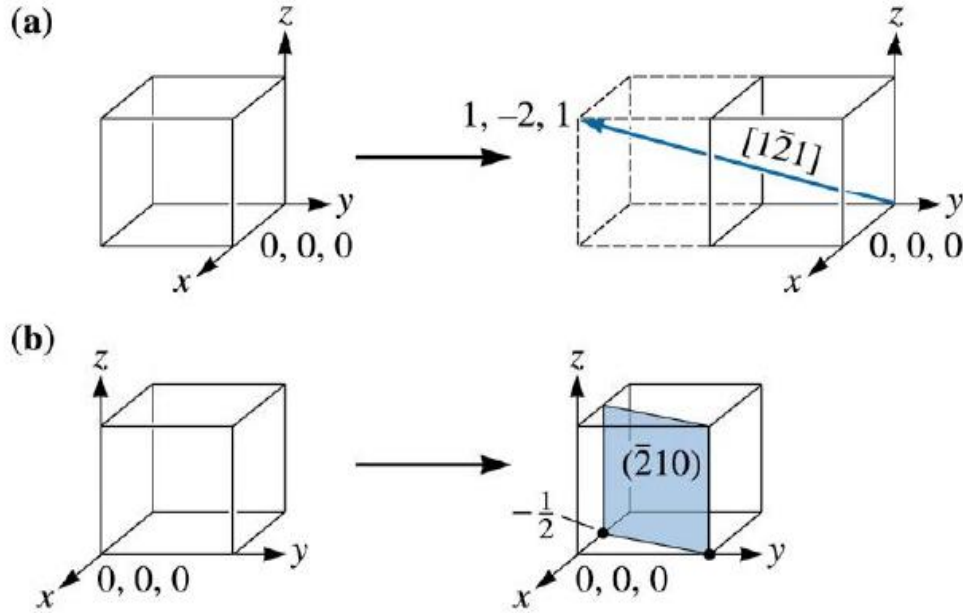
Atomlar tarafından düzlemin doldurulmuş kısmı veya düzlemsel yoğunluğu veya düzlemin bir kısmı karşılaştırılsın. BK hücrede (010) düzlemi, köşe atomların merkezinden keser. Oysa ki (020) düzlemi atomların hiçbirini kesmez. Bu nedenle;

$$\begin{aligned} (010) \text{ için düzlemsel yoğunluk} &= \frac{(\frac{1}{4} \text{ atom} / \text{köşe})(4 \text{ köşe}) \pi r^2}{a_0^2} \\ &= \frac{(\frac{1}{4})(4)(\pi r^2)}{(2r)^2} = 0.79 \end{aligned}$$

$$(020) \text{ için düzlemsel yoğunluk} = 0$$

Düzlemsel yoğunluk eşit olmadığı için düzlemler özdeş değildir.

$[\bar{1}21]$ doğrultusu ve $(\bar{2}10)$ düzlemini gösteriniz?



ÇÖZÜM

a. X yönünde 1 adım y yönünde -2 adım ve z yönünde bir adım gidip başlamış olduğumuz nokta ile ulaşılan nokta arasında ok yönü ulaşılmış noktayı işaret edecek şekilde bir doğru çizersiniz.

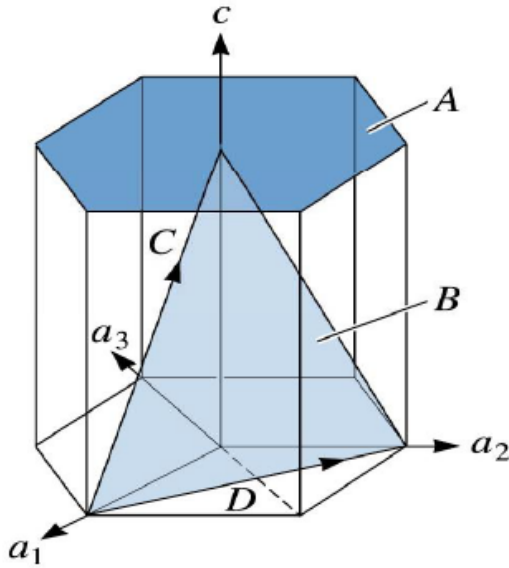
b. Düzlemi çizmek için önce verilen düzlem noktalarının tersleri alınır

$$x = 1/-2 = -1/2 \quad y = 1/1 = 1 \quad z = 1/0 = \infty$$

Bulunan değerler koordinat sisteminde işaretlenir ve verilen noktalardan geçen düzlem çizilir.

Hegzagonal Birim Hücrede Miller İndisleri (hkil): Hegzagonal sistemlerde Miller İndisleri 4 eksenli koordinat sistemi kullanır (hkil). Hegzagonal sistemde doğrultular kübik sistemde olduğu gibi gösterilir. Ancak 4 indisli hale geldiğinde ($h+k=-i$) kuralı geçerlidir.

A, B ve C ve D için Miller-Bravais indislerini belirleyiniz?



D doğrultusu

1. Bitiş 0,1,0 Başlangıç: 1,0,0
2. $0,1,0 - 1,0,0 = -1,1,0$
3. Kesir tamamlamaya gerek yoktur.
4. $[\bar{1}10]$

ÇÖZÜM

A düzlemi

1. $a_1 = a_2 = a_3 =$, da $c = 1$ de koordinatları kesmiştir.
2. Tersleri alınır $1/a_1 = 1/a_2 = 1/a_3 = 0, 1/c = 1$
3. Kesir tamamlamaya gerek yoktur.
4. (0001)

B düzlemi

1. $a_1 = 1, a_2 = 1, a_3 = -1/2, c = 1$
2. $1/a_1 = 1, 1/a_2 = 1, 1/a_3 = -2, 1/c = 1$
3. Kesir tamamlamaya gerek yoktur.
4. $(11\bar{2}1)$

C doğrultusu

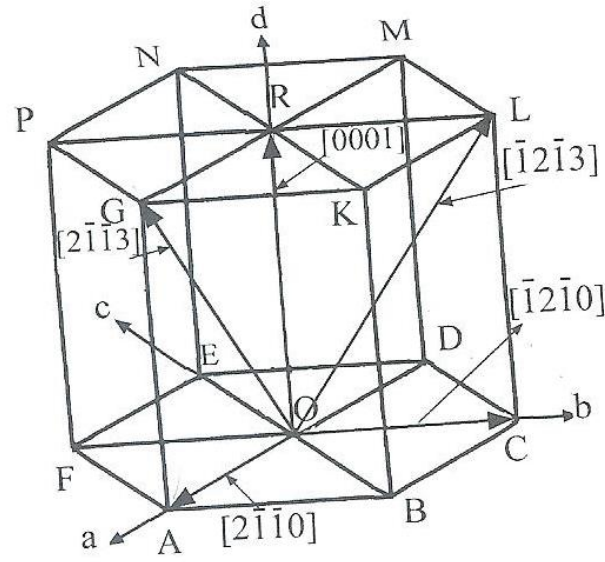
1. C için bitiş 0, 0, 1 ve başlangıç 1, 0, 0.
2. $0, 0, 1, - 1, 0, 0 = -1, 0, 1$
3. No fractions to clear or integers to reduce.
4. $[\bar{1}01]$

Hegzagonal Kafes Yapısındaki Doğrultular : Hegzagonal kafes sistemindeki doğrultular da Miller-Bravais indisleriyle gösterilir. Bu sistemdeki doğrultular, kübik sistemde olduğu gibi başlangıç noktası eksen takımının orijin noktası olarak alınan vektörlerle gösterilir.

Bunun için, önce doğrultuya ait vektörün eksenler üzerindeki bileşenleri bulunur ve gerekiyorsa sonradan bunlar orantılı en küçük tam sayılara çevrilir. Başka bir deyişle, eksen takımının orijin noktasından çizilen vektörün uç noktasının a, b ve d eksenleri üzerindeki izdüşümleri veya koordinatları belirlenir.

Üçlü eksen takımında $[u\ v\ w]$ olarak belirtilen doğrultu, hegzagonal sistemde Miller-Bravais indisleri ile gösterilir. Bunun için doğrultuya ait u, v ve w indisleri bulunduğundan sonra $h = 2u - v$, $k = 2v - u$, $i = -(u + v) = -(h + k)$ ve $l = 3w$ bağıntıları yardımıyla söz konusu doğrultunun Miller-Bravais indisleri belirlenir. Sözü edilen h, k, i ve l indisleri en büyük ortak bir katsayıya bölünerek orantılı en küçük tam sayılara çevrilir. Bu tam sayılar köşeli bir parantez içinde yazılarak doğrultu gösterilir.

Hegzagonal kafes sistemine ait bazı doğrultular Şekil'de görülmektedir. OA doğrultusu üçlü eksen takımına göre $[100]$ indisleriyle gösterilir. Burada $u=1$, $v = 0$ ve $w = 0$ olduğuna göre $h = 2u - v = 2$, $k = 2v - u = 0 - 1 = -1$, $l = 3w = 0$ ve $i = -(h + k) = -1$ olarak bulunur. Hegzagonal sistemde ise OA doğrultusu $[2\bar{1}\bar{1}0]$ indisleriyle gösterilir.

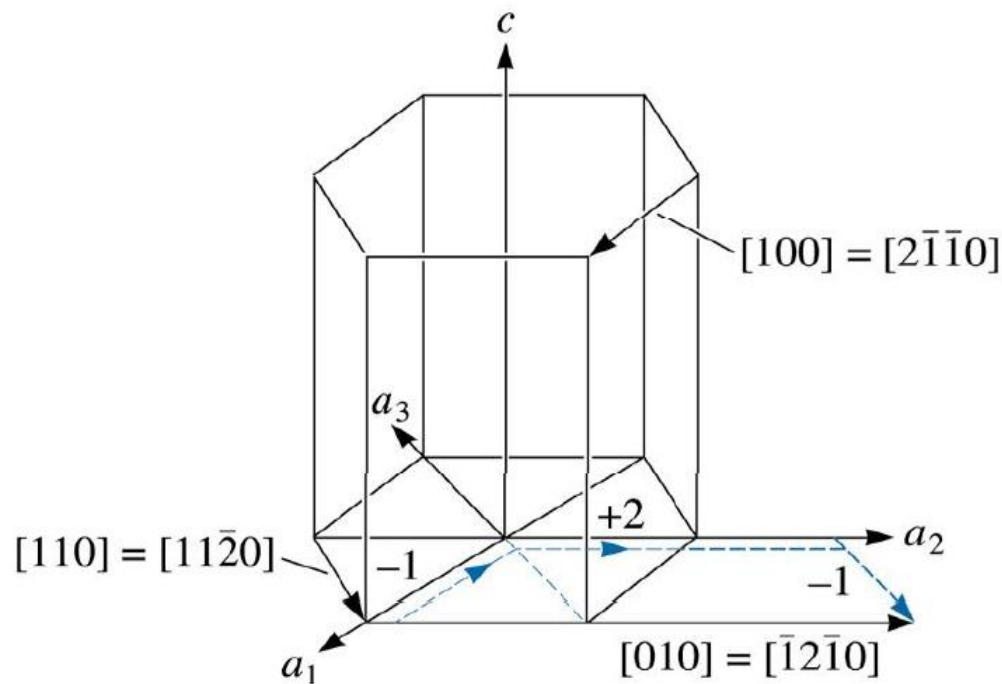


Şekil 2.15 Hegzagonal kafes yapısında bazı doğrultuların gösterimi

OC doğrultusu üçlü koordinat sisteminde $[010]$ olduğuna göre; $h = \bar{1}$, $k = 2$, $l = 0$, $i = \bar{1}$ olarak bulunur ve OC doğrultusu hegzagonal sistemde $[\bar{1}2\bar{1}0]$ indisleriyle gösterilir.

OR doğrultusu üçlü koordinat sisteminde $[001]$ şeklinde yazılır. Yukarıda belirtilen bağıntılara göre: $h = 0$, $k = 0$, $l = 3$ ve $i = 0$ olarak bulunur ve OR doğrultusu $[0003]$ şeklinde gösterilir. Ancak, bu indisler en büyük ortak sayı olan 3'e bölünerek, söz konusu doğrultu $[0001]$ indisleriyle gösterilir.

OG doğrultusu $[101]$ için $u = 1$, $v = 0$ ve $w = 1$ olduğuna göre; $h = 2$, $k = \bar{1}$, $l = 3$ ve $i = \bar{1}$ olarak bulunur ve hegzagonal sistemde OG doğrultusu $[2\bar{1}\bar{1}3]$ indisleriyle gösterilir.



(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™

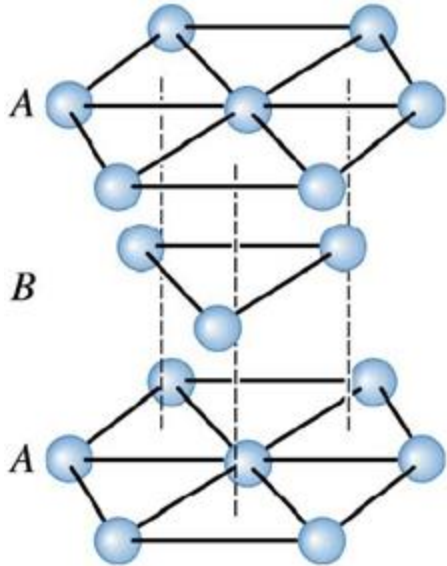
HSP birim hücrelerde üç ve dört eksenli sistemlerin eşdeğerliği.
Çizgili gösterilmiş $[\bar{1}2\bar{1}0]$ doğrultusu $[010]$ doğrultusu ile eşdeğerdir.

Sıkı paketlenmiş düzlem ve doğrultular

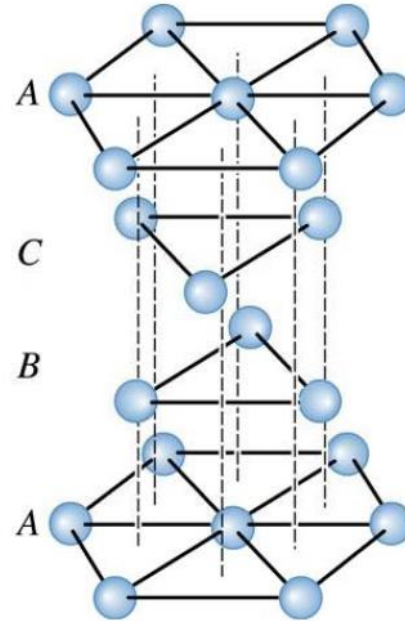
Yapı	Doğrultu	Düzlem
BK, Basit Kübik	$\langle 100 \rangle$	yok
Hacim Merkezli Kübik, HMK	$\langle 111 \rangle$	yok
Yüzey Merkezli Kübik, YMK	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$
Sıkı Paket Hegzagonal, SPH	$\langle 110 \rangle, \langle 100 \rangle$	(0001)

YMK ve HSP birim hücreler daha da yakından incelendiğinde, her birinde en azından bir sıkı paket düzlem grubunun olduğu görülebilir. Dikkat edilirse, hegzagonal atom dizilmesi iki boyutta meydana gelmektedir. HSP birim hücrede, sıkı paket düzlemlerin bulunması kolaydır. Bunlar HSP yapının (0001) ve (0002) düzlemleridir ve "taban" düzlemleri özel ismi verilmiştir.

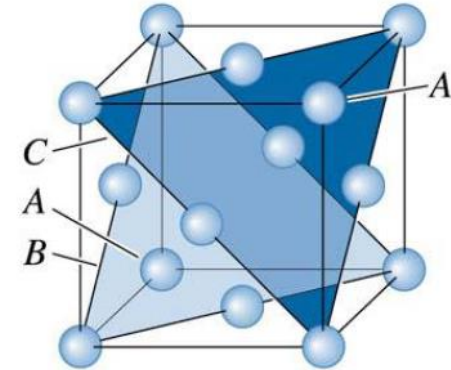
Gerçekte ABABAB ... birbirini izleyen istiflemelerde sıkı paket düzlemler istiflenerek HSP birim hücre oluşturulabilir. (0002) düzlemi olan düzlem B üzerindeki atomlar, (0001) A taban düzlemi üzerindeki atomlar arasındaki boşluklara uymaktadır. A düzlemine doğrultu yönünden özdeş diğer düzlem B düzleminin boşluklarına yerleşerek HSP yapı oluşturur. Dikkat edilirse muhtemel bütün sıkı paket düzlemleri birbirlerine paraleldir. Sadece taban düzlemler (0001) ve (0002) sıkı pakettir.



SPH yapıda ABABAB istifi.

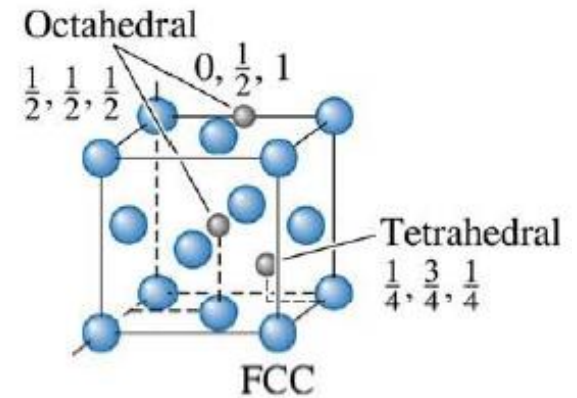
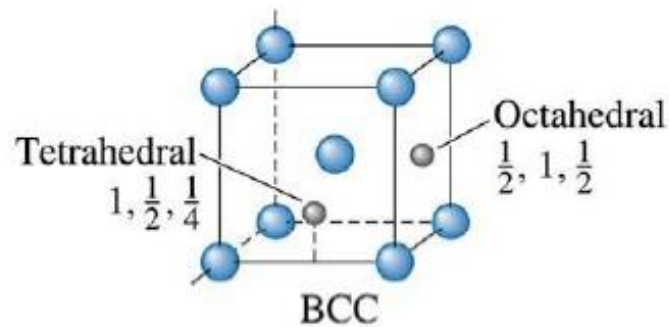
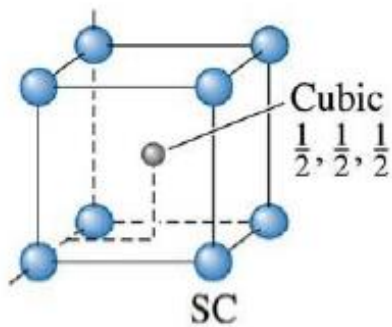


SPH sistemlerdeki ABCABCABC istiflemesi YMK yapıyı ortaya çıkarır.



Arayerler

- ❑ **Arayerler** – Atomlar veya iyonlar arasındaki yerlere denir. Bu aralıklar çok küçük olduklarından değişik atom veya iyonlar yerleşirler.
- ❑ **Kübik bölge** – Koordinasyon sayısı 8 olan yerleşimler olup bir atom veya iyon 8 adet atom veya iyon ile yanyanadır.
- ❑ **Oktahedral bölge** – Koordinasyon sayısı 6 olan arayerdir.
- ❑ **Tetrahedral bölge** – Koordinasyon sayısı 4 olan arayer bölgesidir.



(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™

Kübik birim hücrelerde arayerler.

- İki doğrultu arasındaki açı:
- $[h_1k_1l_1]$ ile $[h_2k_2l_2]$ doğrultusu arasındaki α açısının kosinüsü:

$$\cos \alpha = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

- Anizotropik davranış:** Bir kristalde düzlem ve doğrultulardaki atomik dizilimin farklı olmasından dolayı, özellikler de doğrultu ile değişir. Bir malzemenin özellikleri ölçüldüğü kristalografik doğrultuya bağımlı ise, bu malzeme anizotropiktir. Eğer özellikler kristalin bütün doğrultularında benzer ise malzeme izotropiktir. Tabloda pek çok malzeme için anizotropik elastik modül davranışı verilmiştir.

TABLO - Elastikiyet modülünün kristal doğrultusu ile değişimi (GPa)			
Malzeme	[100]	[111]	Rastgele
Al	63	76	69
Cu	67	192	125
Fe	132	279	207
Nb	152	81	103
W	408	408	408
MgO	245	336	310
NaCl	43	32	37



KARMAŞIK KRİSTAL YAPILAR:

- Yönlü olmayan metalik bağ durumundan dolayı, metaller genellikle her kafes noktasında bir atom bulunan basit kristal yapılara sahiptir. Buna karşın kovalent ve iyonik bağlı malzemeler ve metalik bileşikler; bağ, iyon boyut farkı ve valans tarafından oluşturulan gerinimleri minimize etmek için çoğu zaman daha karmaşık yapılar oluşturmak zorundadır.

İyonik Malzemelerin Kristal Yapıları

İyonik olarak bağlı katıların kristal yapılarının anlaşılması için:

İyonik yarıçapları : İyonik bağlı bileşiklerde katyonlar genelde latis noktalarında anyonlarda ara yerde yerleşirler.

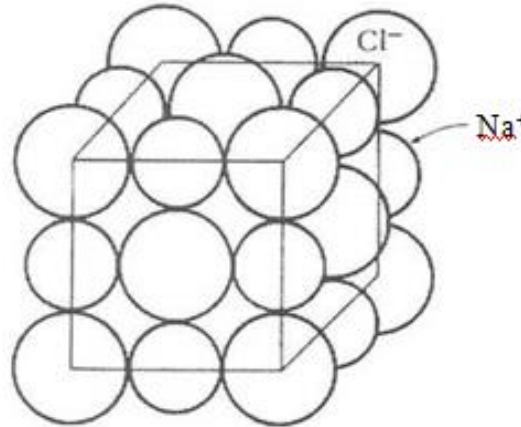
Elektriksel Nötrallikleri: Katyon ve anyonların yükleri aynı ise AX şeklinde bileşik oluştururlar. Bu durumda koordinasyon sayıları aynıdır. Katyon +2, anyon -1 yüklü olduğu durumda AX₂ olur ve bu durumda katyon anyondan iki kat fazla koordinasyon sayısına sahip olmalıdır.



- **Sodyum klorür ve sezyum klorür yapılar:** Bu iyonik bağlı bileşikler, farklı boyuttaki iyonların etkili bir şekilde paketlenmesini sağlarken elektriksel nötrülüğü temin eden kristal yapılar oluşturmaktadır. İyonik yarıçap oranları koordinasyon sayısını belirler ve yapıyı önemli ölçüde etkiler.

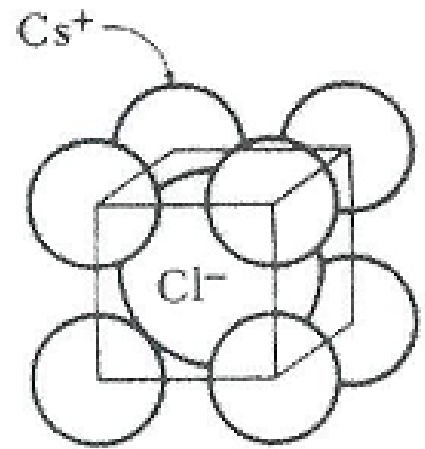
Sodyum iyonlarının yarı çapı $0.97 \text{ \AA}$ ve klorür iyonları yarı çapı ise $1.81 \text{ \AA}$ 'dur. Yarıçap oranı, $r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0.536$ sodyum klorürdeki iyonların koordinasyon sayısının altı olması gerektiğini gösterir. Sodyum klorürün kristal yapısı, her sodyum iyonunun altı klor iyonu tarafından kuşatılmasını karşılıklı olarak sağlamak zorundadır.

Şekilde, sodyum klorür yapıyı göstermektedir. Bu her kafes noktasında iki iyonlu (bir sodyum ve bir klorür) bir YMK yapı olarak görülebilir. Klorür iyonları, normal YMK kafes noktalarında yerleşmişlerdir ve sodyum iyonları, kübün kenarlarında ve küp merkezinde yerleşirler.



Şekil : Sodyum klorür yapı, her kafes noktasında iki iyonlu bir YMK birim hücredir.

Sezyum iyonlarının yarı çapı $1.67 \text{ \AA}$ 'dur. Sezyum iyonlarının klor iyonlarına atomik yarıçap oranı $r_{\text{Cs}}/r_{\text{Cl}} = 0.922$ 'dir ve koordinasyon sayısının sekiz olması gerektiğini gösterir. Şekil de, sezyum klorürün kristal yapısı iki iyonlu-(bir sezyum ve bir klorür) her kafes noktasında bu gerekliliği karşılayan bir yapıdır.



Örnek: MgO'nun NaCl yapısında olup olmadığını gösterin ve yoğunluğu hesaplayın?

ÇÖZÜM

$$r_{\text{Mg}^{+2}} = 0.066 \text{ nm ve } r_{\text{O}^{2-}} = 0.132 \text{ nm,}$$

$$r_{\text{Mg}^{+2}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.066/0.132 = 0.50$$

Tablo dan $0.414 < 0.50 < 0.732$, koordinasyon sayısı 6'dır. Yapı NaCl yapısıdır.

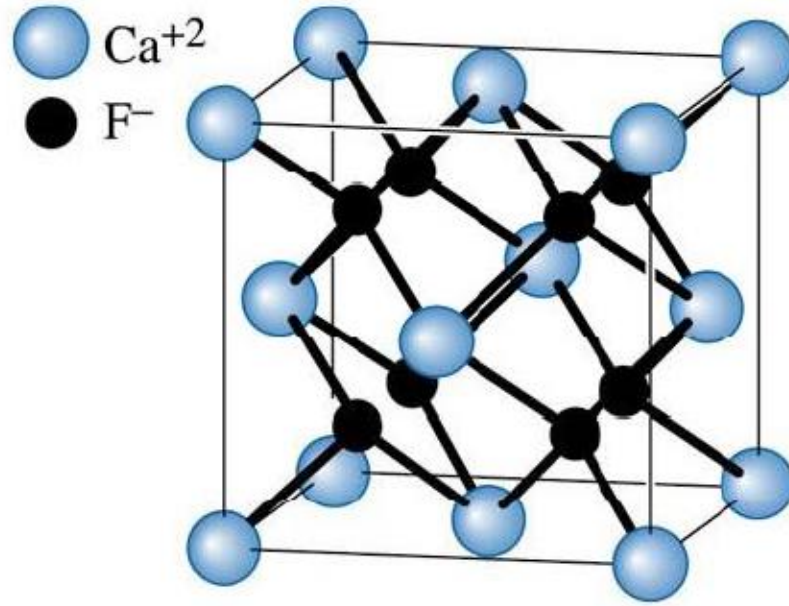
Mg'nin Atom ağırlığı: 24.312

Oksijenin atom ağırlığı: 16 g/mol

Küp kenarları boyunca yerleşmiş iyonlar:

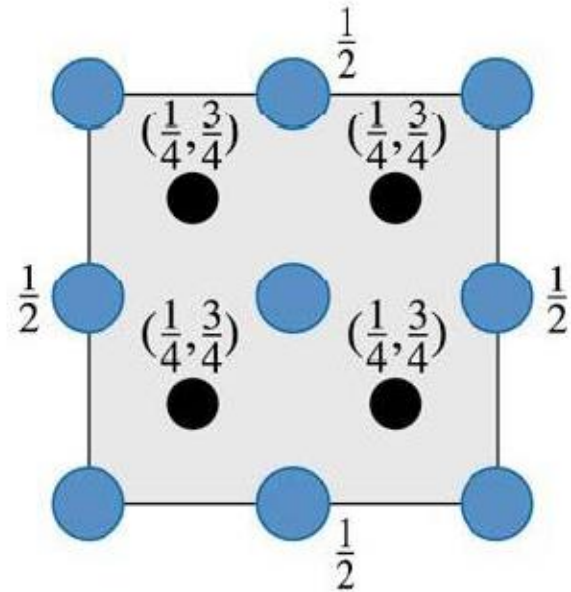
$$\begin{aligned} a_0 &= 2 r_{\text{Mg}^{+2}} + 2 r_{\text{O}^{2-}} = 2(0.066) + 2(0.132) \\ &= 0.396 \text{ nm} = 3.96 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

$$\rho = \frac{(4\text{Mg}^{+2})(24.312) + (4\text{O}^{2-})(16)}{(3.96 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 (6.02 \times 10^{23})} = 4.31 \text{ g / cm}^3$$



Flourite cell

(a)



Plan view

(b)

(a) Florit birim hücresi, (b) önden görünüş. (c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™
 CaF_2 olduğundan Ca^+ iyonları 8, F^- iyonları 4 koordinasyon sayısına sahiptir.



Soru: Sodyum klorürün atomik dolgu faktörü (ADF) ve yoğunluğunu belirleyiniz.

Cevap:

İyonik yarıçap $r_{Na} = 0.97 \text{ Å}$ ve $r_{Cl} = 1.81 \text{ Å}$ 'dur. Çünkü iyonlar kübün kenarı boyunca temas ederler.

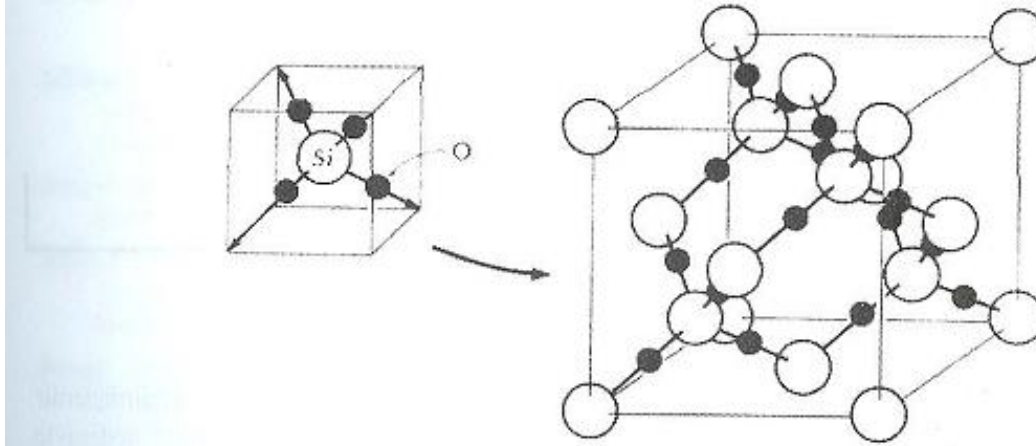
$$a_0 = 2r_{Na} + 2r_{Cl} = (2)(0.97) + (2)(1.81) = 5.56 \text{ Å} (5.56 \times 10^{-10} \text{ m})$$

$$\begin{aligned} ADF &= \frac{(\text{Na atomları}) \left(\frac{4}{3} \pi r_{Na}^3 \right) + (\text{Cl atomları/hücre}) \left(\frac{4}{3} \pi r_{Cl}^3 \right)}{a_0^3} \\ &= \frac{(4) \left(\frac{4}{3} \pi \right) (0.97)^3 + (4) \left(\frac{4}{3} \pi \right) (1.81)^3}{(5.56)^3} = 0.667 \end{aligned}$$

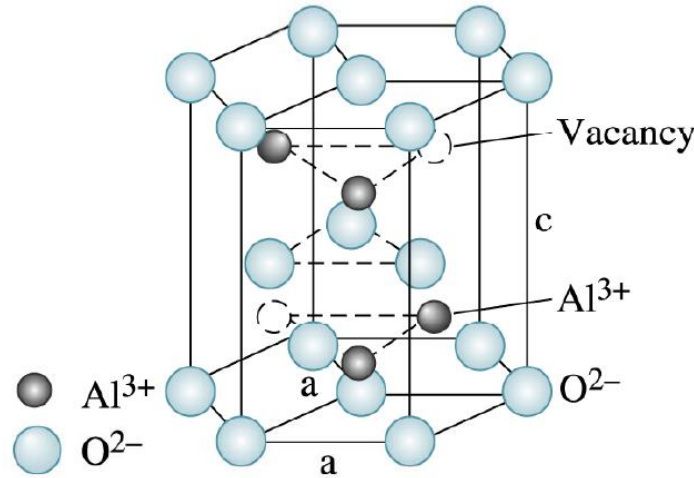
Sodyumun atomik kütlesi $22.99 \text{ gg mol}^{-1}$ ve klorürün atomik kütlesi ise $35.45 \text{ gg mol}^{-1}$ 'dür. Yoğunluk:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{(\text{Na atomları / hücre})(M_{Na}) + (\text{Cl atomları / hücre})(M_{Cl})}{(a_0)^3 (\text{Avagadra Sayısı})} \\ &= \frac{(4)(22.99) + (4)(35.45)}{(5.56 \times 10^{-10})^3 (6.023 \times 10^{23}) (10^6)} = 2.26 \text{ Mg m}^{-3} \end{aligned}$$

Kristal silika: Silika veya SiO_2 pek çok yapısında kısmen kovalent ve kısmen iyonik bağı bir kristal yapıya sahiptir. Silisyum ve oksijenin sırasıyla iyonik yarıçapları $0.42 \text{ \AA}$ ve $1.32 \text{ \AA}$ 'dur. Bu nedenle yarıçap oranları $r_{\text{Si}}/r_{\text{O}} = 0.318$ ' dir ve koordinasyon sayısı dördür. Şekil de, silikanın yapılarından birisi, β kristobaliti göstermektedir. Bu bir karmaşık YMK yapıdır.



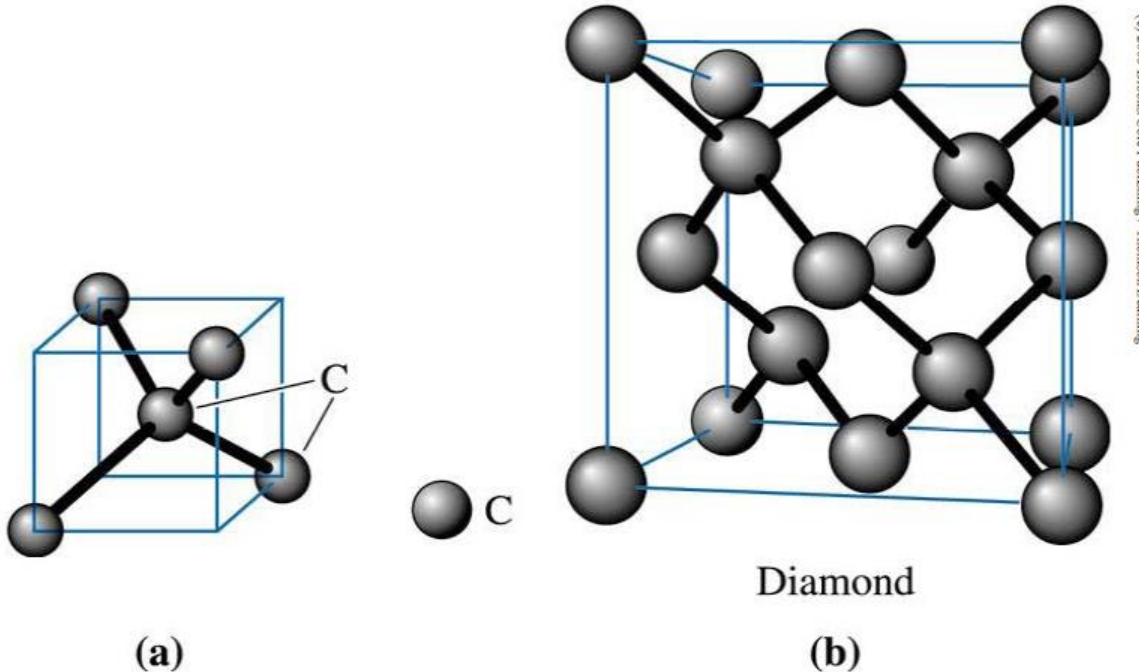
Şekil Silisyum ve oksijenin tetrahedral yapısı ve bunların silikanın β kristobalit yapısını oluşturmak için bir araya gelmesi.



Korundum yapısı ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Kovalent Yapılar: Kovalent Bağlı Malzemeler yönlenmiş bağ yapılarını korumak için/ sağlayabilmek için oldukça karmaşık yapılara sahiptirler.

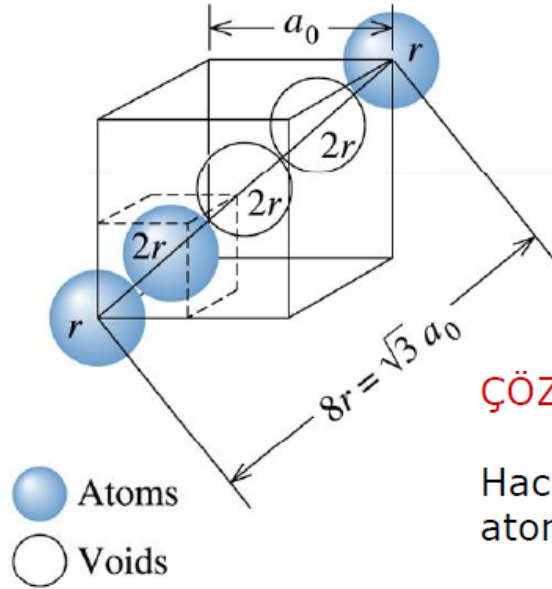
Kübik Elmas: Karbon, silisyum ve diğer kovalent bağlı malzemelerde görülen özel bir tür yüzey merkezli kübik yapıdır. Silisyum, germanyum, kalay ve karbon gibi elementler elmas kübik yapıda dört kovalent bağla bağlanarak bir tetrahedron oluştururlar. Dikkat edilirse her silisyum atomu için koordinasyon sayısı dördür. Bu tetrahedral gruplar birleştirildiğinde büyük bir küp oluşturur [(b)]. Bu büyük küp tetrahedral küp boyutunda sekiz küçük kübü içerir. Buna karşın küblerin sadece dördü tetrahedra içerir. Büyük küp, elmas kübik (veya EK) birim hücredir. Kafesi özel bir YMK yapıdadır



(a) Tetrahedron ve (b) kübik elmas birim hücre.

ÖRNEK: Elmas Kübik Silisyum'un atomik dolgu faktörünü hesaplayınız?

(c) 2003 Brooks/Cole Publishing /
Thomson Learning



Elmas Kübik Hücrede atomik yarıçap ve latis parametreleri arasındaki ilişki.

ÇÖZÜM

Hacim köşegeninde atomlar birbirine temas etmekte ancak atom çaplarında boşluklar da bulunmaktadır. Sonuç olarak:

$$\sqrt{3}a_0 = 8r$$

$$\text{Packing factor} = \frac{(8 \text{ atoms/cell})\left(\frac{4}{3} \pi r^3\right)}{a_0^3}$$

$$= \frac{(8)\left(\frac{4}{3} \pi r^3\right)}{(8r / \sqrt{3})^3}$$
$$= 0.34$$

Sıkı paket yapılara göre oldukça açık bir yapıdır.

Çok düşük bir atomik dolgu faktörü olan 0.34 ve EK yapının koordinasyon sayısının 4 olması kovalent bağın bir sonucudur.

ÖRNEK:

Si latis sabiti $5.43 \text{ \AA}$. Silisyum atomunun yarıçapı nedir? Teorik yoğunluğunu hesaplayınız? Atomik ağırlığı 28.1 g/mol .

ÇÖZÜM

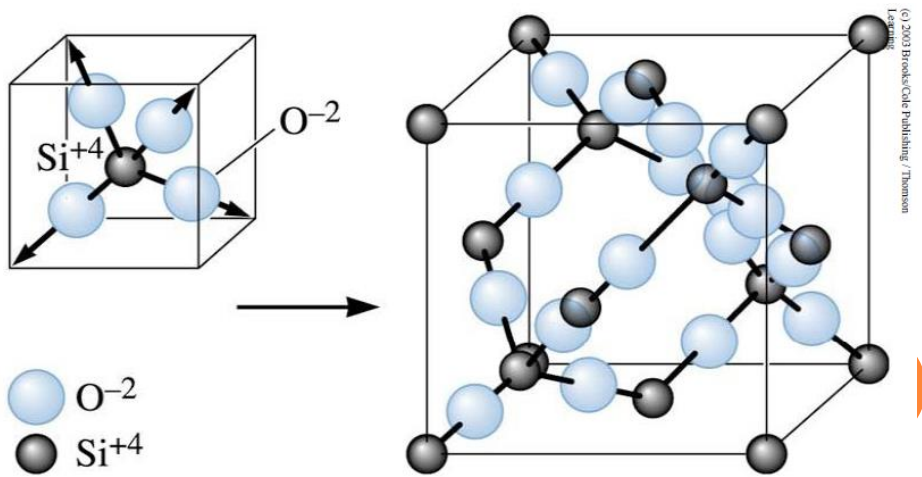
Elmas kübik yapıda,

$$\sqrt{3}a_0 = 8r$$

Bu nedenle $a = 5.43 \text{ \AA}$,
Si un yarıçapı= $1.176 \text{ \AA}$.

Bir birim hücrede 8 atom var dir..

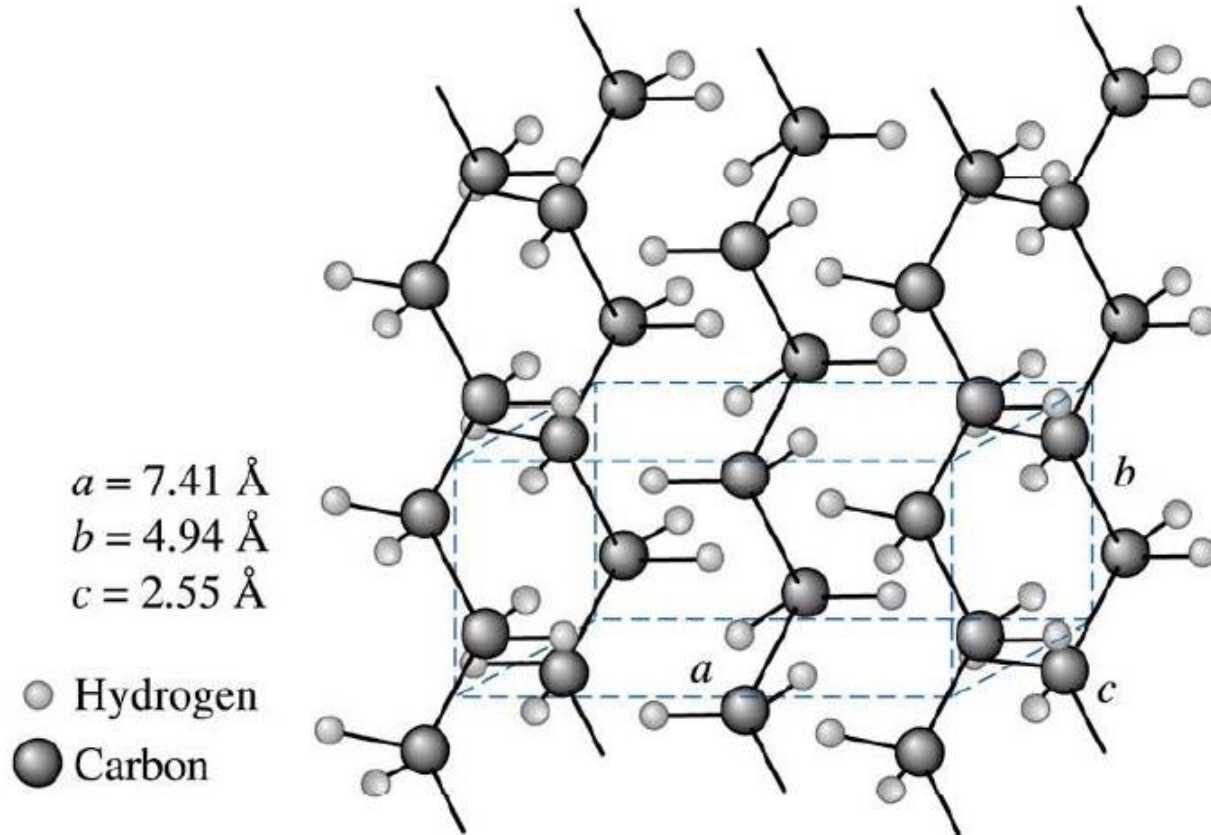
$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}} = \frac{8(28.1) / 6.023 \times 10^{23}}{(5.43 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 2.33 \text{ g / cm}^3$$



Si-O tetrahedronu ve silikanın β -kristobalit formu

- **Kristalleşmiş polimerler:** Pek çok sayıda polimer bir kristal yapı oluşturabilir. Şekil polietilen için birim hücreyi göstermektedir. Karbon ve hidrojen atomlarından oluşan zincirler bir ortorombik birim hücre oluşturmak için birlikte paketlenir. Naylonu da içeren bazı polimerler pek çok allotropik yapıya sahip olabilir.

(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning



Kristalin Polietilen birim hücresi.



Örnek: Kristalin polietilen birim hücresinde ne kadar C ve H atomu vardır? H atomları C2lardan iki kat daha fazladır. Polietilenin yoğunluğu 0.9972 g/cm^3 .

ÇÖZÜM

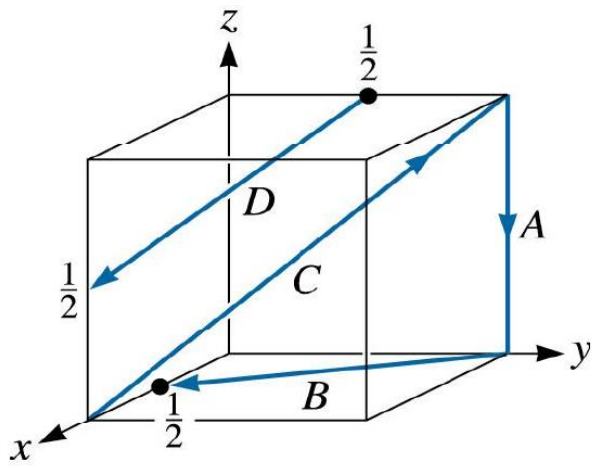
Karbon x adet ise H hidrojen $2x$ dir.

$$\rho = \frac{(x)(12 \text{ g / mol}) + (2x)(1 \text{ g / mol})}{(7.41 \times 10^{-8} \text{ cm})(4.94 \times 10^{-8} \text{ cm})(2.55 \times 10^{-8} \text{ cm})(6.02 \times 10^{23})}$$

$x = 4$ karbon atomu/birim hücre

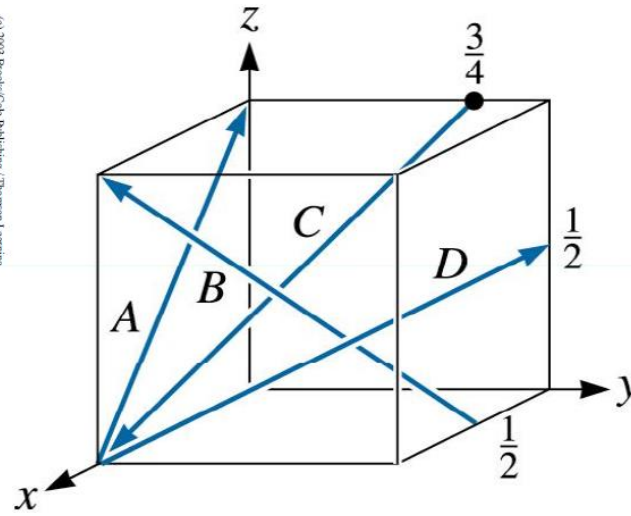
$2x = 8$ hidrojen atomu/birim hücre



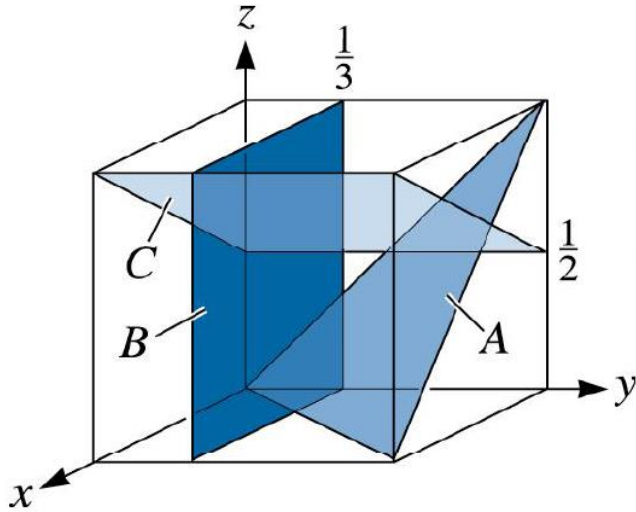


Doğrultuları hesaplayınız.

(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning
(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning

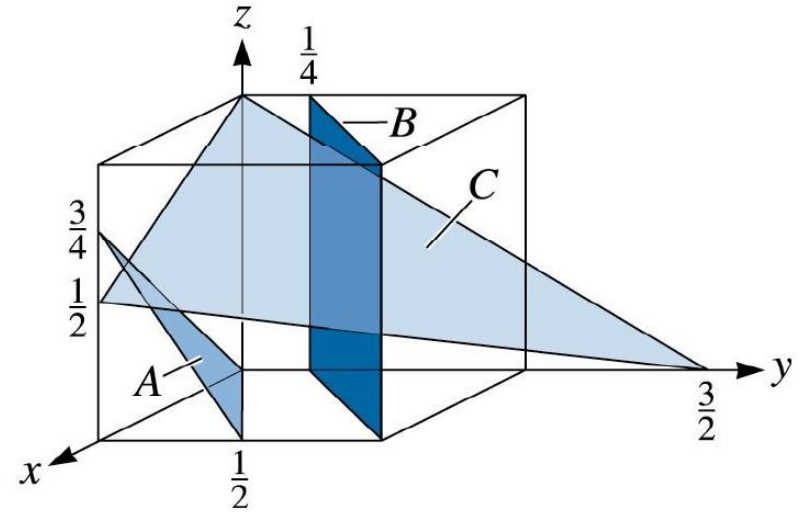


Doğrultuları Miller indislerini gösteriniz.



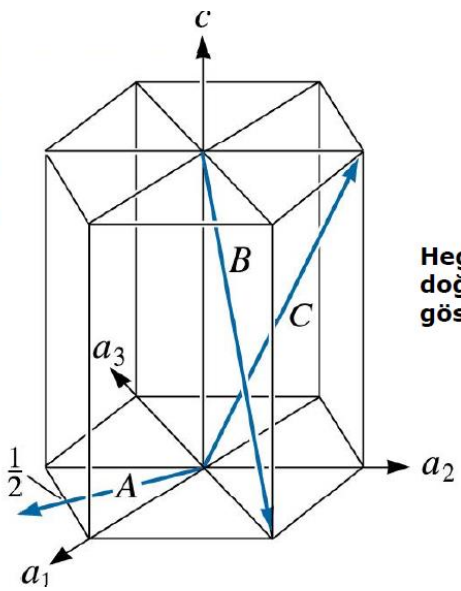
Birim hücredeki düzlemleri Miller indisleri ile gösteriniz

(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning

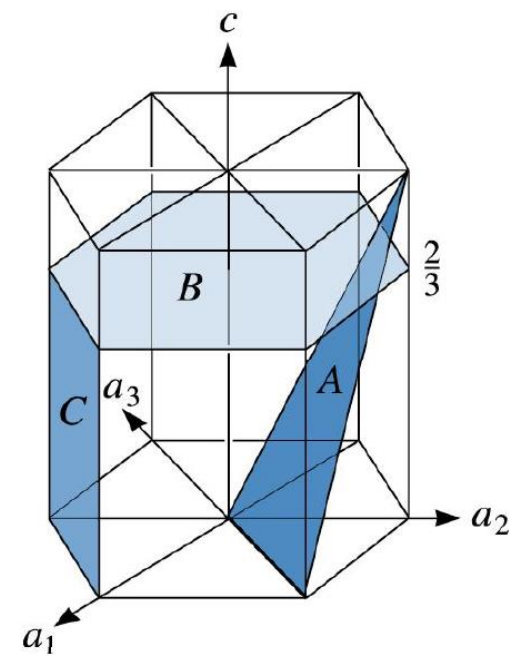


Miller indisleri ile düzlemleri gösteriniz.

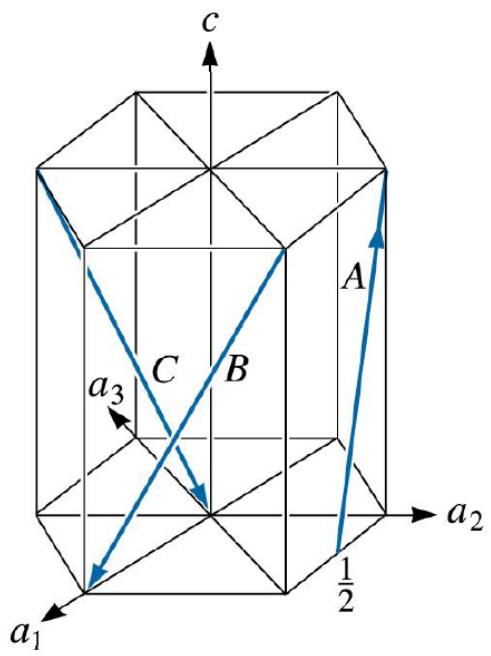




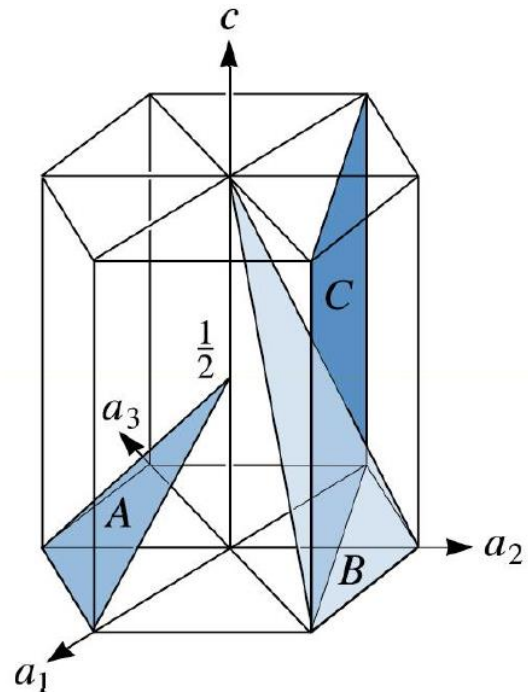
Hegzagonal latisteki
doğrultuları miller indisleri ile
gösteriniz.



Hegzagonal latisteki
düzlemleri Miller
indisleri ile
gösteriniz.



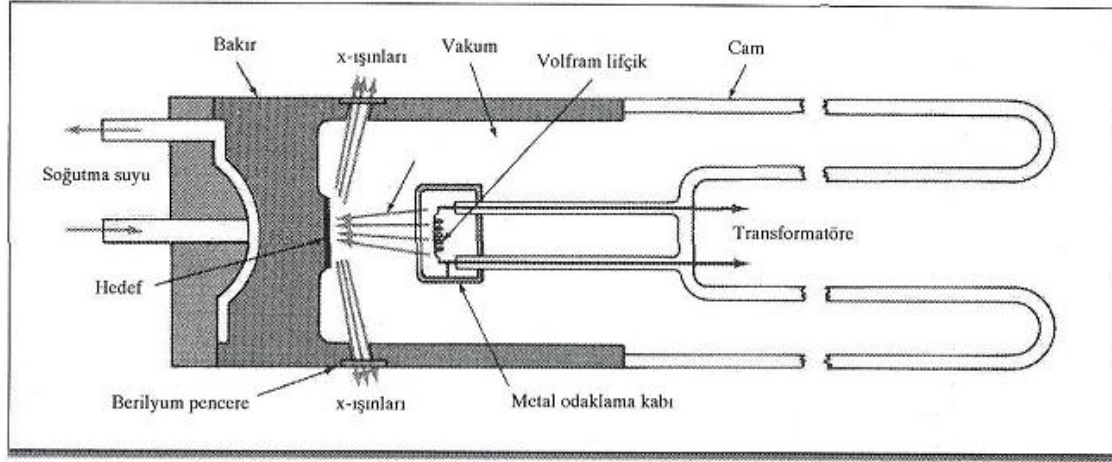
Hegzagonal latisteki
doğrultuları miller
indisleri ile
gösteriniz.



Hegzagonal latisteki
düzlemleri Miller
indisleri ile
gösteriniz.

KRİSTAL YAPI ANALİZİ

Malzemelerin kristal yapılarının incelenmesi için uygulanan yöntemlerin başında X-ışını difraksiyonu gelir. Bir kafes yapısında bilinmesi gereken iki önemli büyüklük vardır. Bunlardan biri birim hücrenin boyutları, yani **kafes parametresi**, diğeri ise **atom düzlemleri arasındaki uzaklıktır**. Bu iki büyüklük X-ışını difraksiyonu yardımıyla belirlenir. Difraksiyon çalışmalarında **dalga boyu sabit olan X-ışınları kullanılır** ve bunlara karakteristik X-ışınları denilir. X-ışını üretmek için her ikisi de vakumda bulunan, katot ile anot hedef metal arasına 35 kV civarında bir voltaj uygulamak gerekir (Şekil). Elektronlar hedefteki metale (örneğin molibden) çarptığında x-ışınları açığa çıkar.



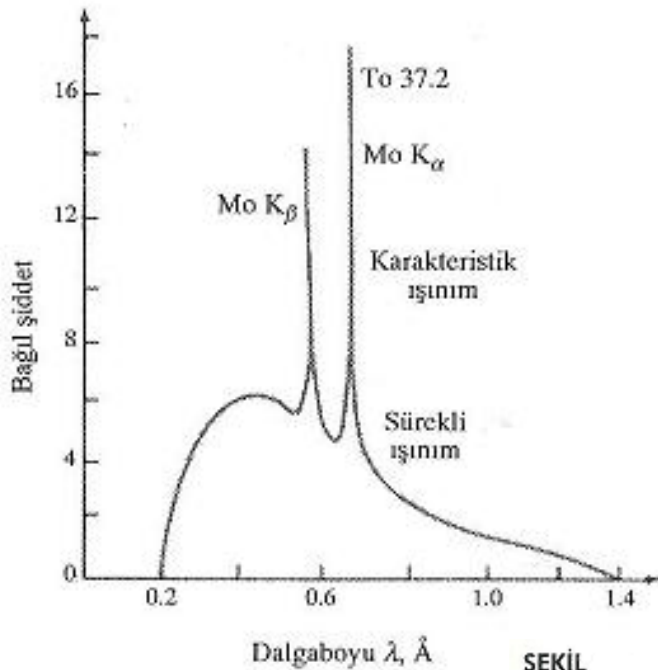
(Difraksiyon)–X ışınları veya elektronların malzeme ile etkileşimidir. Yansıyan/difraksiyona uğrayan ışın yararlı bilgiler içerir.

Bragg kanunu – Gönderilen X ışınının dalga boyu ile belirli bir düzlemler arası aralığa sahip kristallografik düzlemlerden yansıyan ışının açısı arasındaki ilişkidir.

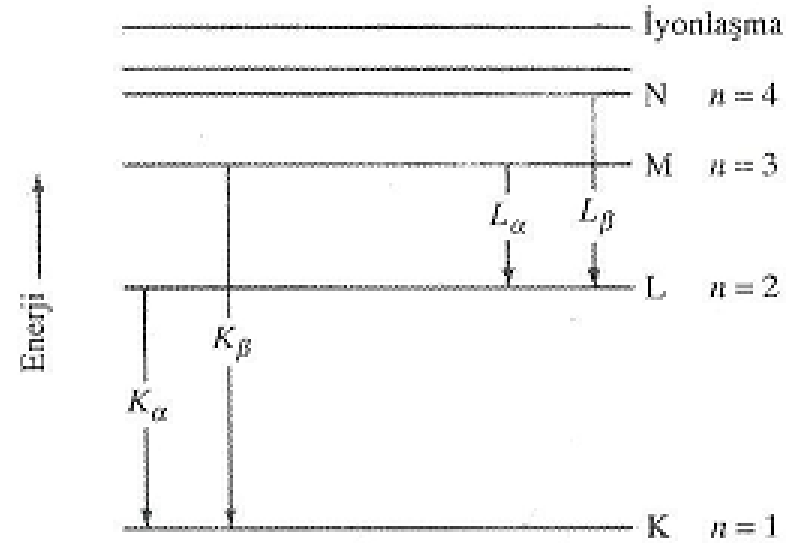
Difraktometrelerde hareketli X- ışını dedektörü açıları kaydederek karakteristik bir difraksiyon paterni oluşturulur.)

Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın olan **K kabuğundaki bir elektrona** çarparak onu yerinden çıkartır ve boş kalan elektronun yeri enerji seviyesi yüksek olan **ör. L kabuğundaki bir elektronla doldurulur.** Elektronun iki konumu arasındaki enerji farkı bir elektro manyetik dalga veya X-ışını fotonu olarak yayılır. Eğer atomdan çıkartılan elektronun enerji düzeyi E_1 ve transfer olan elektronun enerji düzeyi E_2 ise yayınlanan X-ışını fotonunun enerjisi $E = E_2 - E_1$ olur ve bu enerji $E = \frac{hc}{\lambda}$ bağıntısı ile belirlenir.

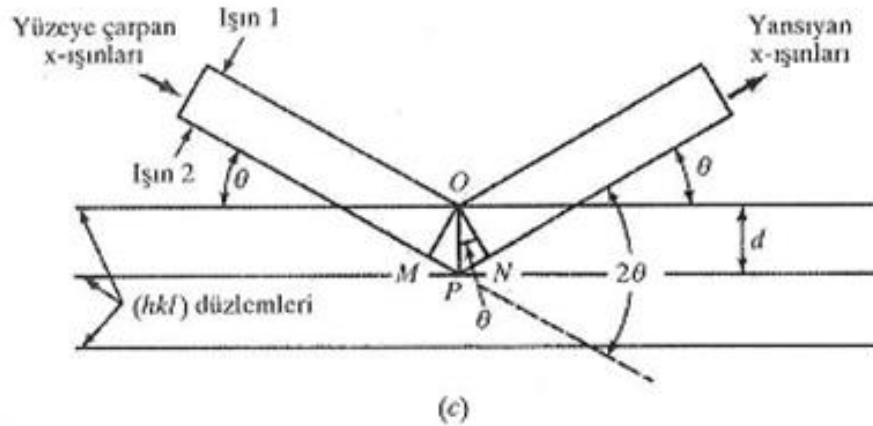
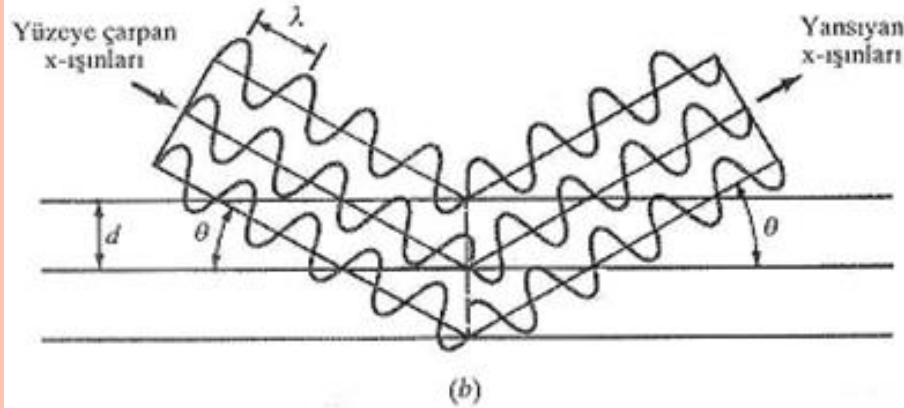
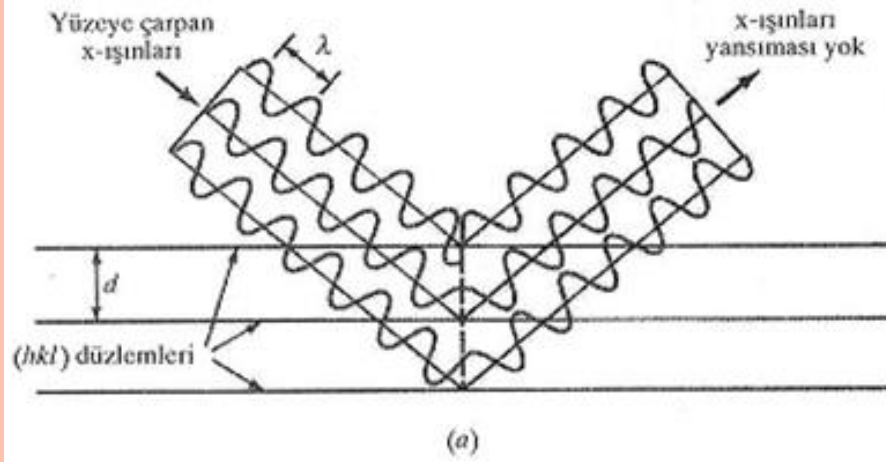
h Plank sabiti (6.62×10^{-27} erg.s. veya 0.662×10^{-33} J.s), c ışık hızı (0.3×10^9 m/s) ve λ X-ışınının dalga boyudur.



ŞEKİL 35 kV'de çalışan bir x-ışını tüpündeki hedef metalin molibden olması durumunda elde edilen x-ışını yayını tayfı.



ŞEKİL K_{α} ve K_{β} ışınımının kaynağını gösteren, molibden içindeki elektron enerjisi düzeyleri.



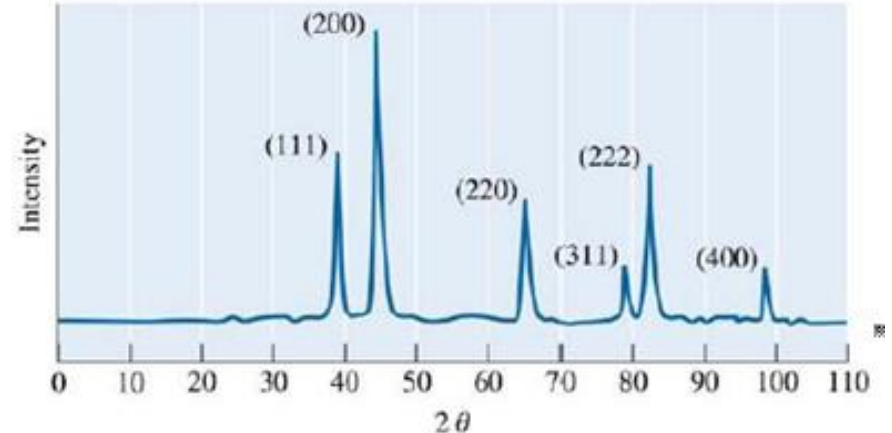
Şekil c'de görüldüğü gibi 2 nolu ışının fazladan aldığı mesafe, dalga boyu nun tam sayılı bir katı olan MP+PN mesafesidir. Buna göre;

$$\lambda = MP + PN$$

Hem MP hem de PN $d \sin \theta$ 'ya eşit olduğundan

$\lambda = 2d \sin \theta$ (Bragg kanunu)
şeklin de yazılır.

ŞEKİL Bir kristalin (hkl) düzlemlerinden x-ışını demetinin yansıması. (a) Rastgele bir geliş açısında, yansıma x-ışını demeti oluşturmuyor. (b) θ Bragg açısında yansıyan ışınlar birbirleriyle aynı fazdadır ve birbirini güçlendirir. (c) Dalga şeklinin gösterilmediği (b) durumu. (A. G. Guy ve J. J. Hern, "Elements of Physical Metallurgy," 3. b., Addison-Wesley, 1974, s. 201.)



Kübik sistemlerde difraksiyon koşulları: Her kafes düzleminde difraksiyon (kırınım) gerçekleşmez, bazı koşulların sağlanması gerekir. Atom düzlemleri arasındaki uzaklık d_{hkl} ;

Cubic: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Hexagonal: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = 1.33 \frac{\sqrt{h^2 + hk^2 + k^2}}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Burada a;kafes parametresi, (hkl) miller indislerini göstermektedir.

Kübik Kristallerin Kırınım Olan {hkl} Düzlemlerini Belirleme Kuralları

Bravais kafesi	Kırınım var	Kırınım yok
HMK	$(h + k + l) = \text{çift}$	$(h + k + l) = \text{tek}$
YMK	(h, k, l) hepsi çift veya hepsi tek	(h, k, l) hepsi çift veya hepsi tek değil

BCC: $h^2 + k^2 + l^2 = 2, 4, 6, 8, 10, 12, \dots$

FCC: $h^2 + k^2 + l^2 = 3, 4, 8, 11, 12, 16, \dots$

HMK ve YMK Kafeslerinde Kırınan Düzlemlerin Miller İşaretleri

Kübik Düzlemler {hkl}	$h^2 + k^2 + l^2$	Toplam $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$	Kırınım Olan Kübik Düzlemler {hkl}	
			YMK	HMK
{100}	$1^2 + 0^2 + 0^2$	1		
{110}	$1^2 + 1^2 + 0^2$	2	...	110
{111}	$1^2 + 1^2 + 1^2$	3	111	
{200}	$2^2 + 0^2 + 0^2$	4	200	200
{210}	$2^2 + 1^2 + 0^2$	5		
{211}	$2^2 + 1^2 + 1^2$	6	...	211
...		7		
{220}	$2^2 + 2^2 + 0^2$	8	220	220
{221}	$2^2 + 2^2 + 1^2$	9		
{310}	$3^2 + 1^2 + 0^2$	10	...	310

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{ve} \quad \lambda = 2d \sin \theta$$

esitlikleri birleştirirsek;

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Her iki tarafının karesini alarak ve $\sin^2 \theta$ 'yi çözersek

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}$$

Gelen ışının dalga boyunun ve birleşme açısının her ikisinin de sabit olduğundan, bir maddelerin HMK yapısını yoksa YMK yapısını belirleyebiliriz (HMK veya YMK kristal yapılarının temel kırınım düzlemlerinden);

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2}$$

HMK yapı için temel düzlemler (birim) $\{110\}$, $\{200\}$

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.5$$

YMK yapı için temel düzlemler $\{111\}$, $\{200\}$

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.75$$

Buna göre, çözümlerimiz kubik kristal yapıları YMK ise ilk iki temel kırınım düzlemlerinin $\sin^2 \theta$ değerlerinin oranı 0.75 olacaktır.

Örnek

X-ışını difraksiyon deneyi $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ (radyasyonu ile) Mo den elde edilen radyasyon 2θ açılarında aşağıda verildiği şekilde gözlenmiştir.

Peak	2θ	Peak	2θ
1	20.20	5	46.19
2	28.72	6	50.90
3	35.36	7	55.28
4	41.07	8	59.42

Kristal yapısı, pik üretmiş düzlemleri ve latis parametresini belirleyiniz?

ÇÖZÜM

Her pik için $\sin^2 \theta$ değerini bul ve en düşük paydaya böl (0.0308)

Peak	2θ	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta / 0.0308$	$h^2 + k^2 + l^2$	(hkl)
1	20.20	0.0308	1	2	(110)
2	28.72	0.0615	2	4	(200)
3	35.36	0.0922	3	6	(211)
4	41.07	0.1230	4	8	(220)
5	46.19	0.1539	5	10	(310)
6	50.90	0.1847	6	12	(222)
7	55.28	0.2152	7	14	(321)
8	59.42	0.2456	8	16	(400)

2θ değerlerini kullanarak düzlemler arası mesafeyi ve latis parametresini hesaplayabiliriz.

Sekizinci pik :

$$2\theta = 59.42 \text{ or } \theta = 29.71$$

$$d_{400} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0.7107}{2 \sin(29.71)} = 0.71699_{\text{\AA}}$$

$$a_0 = d_{400} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = (0.71699)(4) = 2.868_{\text{\AA}}$$

Bu HMK demir in latis parametresidir.



ÖRNEK:

HMK mi YMK mi olduğu bilinmeyen bir kristal yapısına sahip bir elementin x-ışınları kırınım ölçeri kaydedicisi şu 2θ açısında dikenler vermektedir: 40, 58, 73, 86.8, 100.4 ve 114.7. Çözümlemede kullanılan ışının dalgaboyu 0.154 nm'dir.

- (a) Elementin kübik yapısını belirleyin.
- (b) Elementin kafes sabitesini belirleyin.
- (c) Elementi belirleyin.

Çözüm:

- (a) Elementin kristal yapısının belirlenmesi. Önce 2θ kırınım açılarından $\sin^2 \theta$ değerleri hesaplanır.

2θ , derece	θ , derece	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$
40	20	0.3420	0.1170
58	29	0.4848	0.2350
73	36.5	0.5948	0.3538
86.8	43.4	0.6871	0.4721
100.4	50.2	0.7683	0.5903
114.7	57.35	0.8420	0.7090

Sonra birinci ve ikinci açılardan $\sin^2 \theta$ değerlerinin oranı hesaplanır:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \frac{0.117}{0.235} = 0.498 = 0.5$$

Oran = 0.5 olduğunda kristal yapısı HMK'dir. Eğer oran = 0.75 olsaydı yapı YMK olacaktı.

- (b) Kafes sabitesinin bulunması. Eşitlik yeniden düzenlenip a^2 çözülerek

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \theta}$$

veya

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \theta}}$$

bulunur. Eşitlik (3.17)'ye HMK kristal yapının {110} birinci takım temel kırınım düzlemlerinin h , k ve l Miller işaretleri için $h = 1$, $k = 1$ ve $l = 0$ değerlerini, buna karşılık gelen $\sin^2 \theta$ değeri 0.117'yi ve gelen ışının $\lambda = 0.154$ değerini koyarak

$$a = \frac{0.154 \text{ nm}}{2} \sqrt{\frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{0.117}} = 0.318 \text{ nm}$$

elde edilir.

- (c) Elementin belirlenmesi. Elementin kafes sabitesi 0.316 nm ve yapısı HMK olduğundan element volframdir.

Kaynaklar:

W. D. Callister, D. G. Rethwisch, Malzeme bilimi ve Mühendisliği, Baskıdan Çeviri, Edt: K. Genel, 2013

D. R. Askeland, Malzeme Bilimi ve mühendislik Malzemeleri, 3. Baskıdan çeviri, M. Erdoğan,

W. F. Smith, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 3. Baskıdan Çeviri, N.G. Kınıkoğlu, 2001
K. Onaran, Malzeme Bilimi 1997.

