



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**VANADİUMUN ISI MİKTARININ VE ENTROPİSİNİN N BOYUTLU
DEBYE YAKLAŞIMI KULLANILARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ÇOBAN

Danışman: Prof Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

TOKAT- 2023

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof.Dr.Bahtiyar MEHMETOĞLU danışmanlığında hazırlamış olduğum “Vanadiumun ısı miktarının ve entropisinin N boyutlu debye yaklaşımı kullanılarak incelenmesi” adlı yüksek lisans tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

15/11/2023

Büşra ÇOBAN

JÜRİ KABUL VE ONAY



ÖZET

VANADİUMUN ISI MİKTARININ VE ENTROPİSİNİN N BOYUTLU DEBYE YAKLAŞIMI KULLANILARAK İNCELENMESİ

Çoban, Büşra

Yüksek Lisans, Fizik Ana Bilim Dalı, Fizik Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Kasım 2023, ix + 39 sayfa

Bu tezde Debye yaklaşımı dikkate alınarak vanadiumun öz ısı kapasiteleri sıcaklığın geniş aralığında incelenmiştir. Formüllerden görüldüğü gibi öz ısının hassas hesaplanması Debye fonksiyonu için oluşturulan analitik formüllerden alınan sonuçlara bağlıdır. Debye yaklaşımı için oluşturulan formüller Debye yaklaşımına göre arzu edilen hassaslıkta sonuçlar verdiği yapılan çalışmalardan görülmektedir. Bu nedenle tezde örnek olarak düşünülen yarıiletkenlerin öz ısı kapasitelerinin hesaplanması önerilen yöntem ve formüllere göre incelenmiştir. Kaynaklarda Debye yaklaşımına göre katıların termodinamik özelliklerinin incelenmesi ile ilgili az sayıda çalışma vardır. Önerilen tezde vanadiumun öz ısı miktarlarının sıcaklığa göre değişmesi Debye yaklaşımına göre hesaplanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar vanadiumun teknolojik uygulamalarında faydalı olacaktır.

2023, 39 SAYFA

ANAHTAR KELİMELEER: Vanadium; Isı Kapasitesi; Debye Yaklaşımı; Entropi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF HEAT AMOUNT AND ENTROPY OF VANADIUM USING N-DIMENSIONAL DEBYE APPROACH

ÇOBAN, Büşra

**Master's Thesis, Tokat Gazi Osman Pasa University Graduate School of Natural and
Applied Sciences, Department of Physics**

Assoc.Prof.Dr.Bahtiyar Mehmetoğlu

November,2023, ix + 39 pages

In this thesis, the specific heat capacities of vanadium have been investigated in a wide range of temperatures, taking into account the Debye approach. As can be seen from the formulas, the precise calculation of the specific heat depends on the results obtained from the analytical formulas created for the Debye function. It is seen from the studies that the formulas created for the Debye approach give results with the desired precision according to the Debye approach. For this reason, the calculation of the specific heat capacities of vanadium, which are considered as examples in the thesis, has been analyzed according to the newly proposed method and formulas. There are few studies on the investigation of thermodynamic properties of solids according to the Debye approach in the sources. In the proposed thesis, the changes in the specific heat amount of vanadium according to the temperature were calculated according to the Debye approach and the results were compared. As can be seen from the results, I believe that the results vanadium will be useful in technological applications.

2023, 39 PAGES

KEYWORDS: Vanadium; Heat Capacity; Debye approach; Entropy.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGE VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
GİRİŞ	1
BÖLÜM 1: KATILARIN İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ.....	3
1.1. İletken.....	3
1.2.Dielektirik	5
1.3. Yarıiletkenler.....	6
BÖLÜM 2: KATILARIN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ.....	12
2.1. Katıların Öz Isısı	12
2.2. Katıların Entropisi.....	14
BÖLÜM 3: MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Katıların Öz Isısı Kapasitesi İçin Yaklaşımlar	21
3.1.1. Öz Isı Kapasitesi ve Entropi İçin EİNSTEİN Teorisi.....	21
3.1.2. Öz Isı Kapasitesi İçin N Boyutlu Debye Teorisi.....	23
BÖLÜM 4: BULGULAR	27

4.1. Vanadiumun Öz Isı Kapsitesinin Sıcaklığa Göre Değişiminin N Boyutlu Debye Yaklaşımı Kullanılarak Hesaplanması	27
4.2. Vanadiumun Entropisinin Sıcaklığa Göre Değişiminin N Boyutlu Debye Yaklaşımı Kullanılarak Hesaplanması.....	32
BÖLÜM 5:TARTIŞMA VE SONUÇ	34
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ.....	39



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
A_0	Sabit
C_V	Sabit Hacim
C_p	Sabit Basınç
s	Düğüm noktasındaki atom sayısı
T	Isı Kapasitesi
ν	Harmonik titreşim frekansı
ω_D	Frekans
θ_D	Debye Sıcaklığı

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil-1: iletken yalıtkan ve yarıiletkenler için enerji diyagramları.....	6
Şekil-2: elektrik elektronik alanında kullanılan bazı yarıiletkenler ve kullanım alanları.....	7
Şekil-3: Kutuplamasız yüzey birleşmesi.....	9
Şekil-4: Kutuplamalı P-N yüzey birleşmesi.....	10
Şekil-5: P-N birleşiminde gerilim kaynağının doğru bağlanması.....	10
Şekil-6: P-N birleşiminde gerilim kaynağının ters bağlanması.....	11
Şekil-7: P-N birleşiminde kesme gerilimi ve sızıntı akımı.....	11
Şekil-8: İnorganik katıların özısılarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	13
Şekil-9: Entropinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	20
Şekil-10: Elmasın molar ısı kapasitesinin T'ye göre değişmesi.....	23
Şekil-11: Vanadiumun $C_v(T)$ sabit hacimde öz ısı miktarının n farklı değerlerinde sıcaklığa göre değişmesi.....	29
Şekil-12: Vanadiumun $C_p(T)$ sabit basıçta öz ısı miktarının n farklı değerlerinde sıcaklığa göre değişmesi.....	31
Şekil-13: Vanadium elementinin entropisinin sıcaklığa göre değişiminin N boyutta Debye yaklaşımı kullanılarak n farklı değerde hesaplanarak gösterilmesi.....	33

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge

Sayfa

Çizelge 1. Vanadiumun $C_v(T)$ sabit hacimde öz ısı miktarının n farklı değerlerinde sıcaklığa gören boyutlu Debye yaklaşımı kullanılarak hesaplanması...27

Çizelge 2. Vanadiumun C_p sabit basınçta öz ısı miktarının n farklı değerlerinde sıcaklığa gören boyutlu Debye yaklaşımı kullanılarak hesaplanması ..30

Çizelge 3. Vanadium elementinin entropisinin sıcaklığa göre değişiminin N boyutta Debye yaklaşımı kullanılarak n farklı değerde hesaplanması.....32

1. GİRİŞ

Isıl ve elektriksel iletkenlik parametrelerinin değerleri; maddelerin temel fiziksel özellikleri olan kristal yapı parametreleri, erime sıcaklığı, özdirenç, genleşme katsayısı, kaynama noktası ve özkütle başta olmak üzere birçok farklı parametreye bağlıdır. Metallerin ve bunların alaşımlarının elektriksel ve ısı özelliklerinin bilinmesi evlerimizde kullanılan ev aletlerinden uzay sanayisine bir çok endüstriyel alanda kullanışlılık ve verimsel alanlarda büyük faydalar oluşturur. Elektriksel iletkenlik(σ) ve ısı elektrik (K) malzemelerin tasarımında ve kullanışlılığında olması beklenen özellikleri sağlayan malzemelerin dayanıklılık ve verimliliğinin kontrolünde vazgeçilmez özelliklerdir. Saf maddelerde; ısı ve elektriksel iletkenlikler; yalnızca sıcaklığa bağlı olmasına rağmen alaşımlarda sıcaklıkla beraber kullanılan bileşimde bağlı olarak değişir. Sıcaklık; mevcut maddenin soğuk veya sıcak oluşunun tayin edilmesine yarayan temel bir büyüklüktür. Maddenin sahip olduğu atom veya moleküllerinin kinetik enerjilerinin ortalamasını aldığımızda sıcaklık değerini elde etmiş oluruz. Bu ortalama kinetik enerjinin değerinin artışı sıcaklık değerinin arttığını, azalışı ise sıcaklık değerinin azaldığını belirtir. Sıcaklık enerjiyi ifade etmez sadece ortalama kinetik enerjiyi gösteren bir sayısal veridir. Sıcaklık maddedeki tüm atom veya moleküllerin kinetik enerjilerinin toplamını alıp parçacık sayısına bölümü ile elde edilir. Sıcaklık artmasıyla beraber moleküllerin kinetik enerji değerleri artacağından maddenin iç enerjisinde de artış gözlenir. (Kittel, 1966)

Mayer, Helmholtz ve Joule'nin 19.yüzyılda çalışmalarını birbirlerinden bağımsız olarak yaparak ısıнын enerji olduğunu keşfetmişlerdir ve kalorik olarak adlandırılan görünmez bir akışkan madde olduğu tezini çürütmüşlerdir. Isı günümüzde sıcak cisimden soğuk cisme sahip oldukları enerji farkından dolayı aktarılan bir enerjidir. (Kittel, 1966).

Isı kavramı çoğu zaman iç enerji kavramıyla karıştırılmaktadır. Oysaki iç enerji maddenin atom ve moleküllerinin hem kinetik hemde potansiyel enerjilerinin toplamının ortalamasıdır. İç enerji kavramı U ile sembolize edilir. (Schwartz, M.J. 2019).

Maddeye ait bir molekülün sıcaklık değerini 1K artırmak için maddeye verilmesi gereken ısı değerine molar ısı denilmektedir. Katıların ısı tutma veya ısı salma kabiliyetlerine molar ısı denilir. Öz ısı ve molar kütle çarpımı bize molar ısıyı verir. Molar ısının birimi J/mol.K olarak belirtilir. Sabir hacimde Dulong-Petit yasasına göre bu büyüklüğün birçok katı madde için değeri 25/molK değerine yaklaşık olduğu deney yapılarak ispatlanmıştır. (Schwartz, M.J. ,2019).

Elektronik ve endüstriyel sanayide geniş kullanım alanı olan katılardan biride vanadiumdur.

Vanadyumun atom ağırlığı 50,9415 tir. İzotopik basit kübik kafes yapısına sahiptir.

Alaşım üretiminde alaşım katkı maddesi olarak kullanılır. Vanadyumun keşfedilmesi ve araştırılmaya başlanması 19. yüzyılın ortalarında meydana gelmiştir ve günümüze kadar devam etmektedir.1982’de Termodinamik Referans Bireysel Maddelerin Özellikleri(TPIS) (Glushko, V. P., & Gurvich, L. V.; 1978) vanadyumun termodinamik özelliklerinin sistemleştirilmesine önemli katkı sağlayan deneysel verilerden yola çıkarak bir denklem önerdiler. IVTANTERMO bilgi sistemine (Gurvich, L. V. ,1983; Belov, G. V., Iorish, V. S., & Yungman, V. S., 1999) yoğun fazda vanadyumun termodinamik özellikleri, özısı gibi bireysel verileri girildi. 2010’da yeni deneysel verilere göre bilgiler güncellenip Moskova Devlet Üniversitesi Kimyası sonuç müdürlüğünün internet sitesinde yayınlandı. (Glushko, V. P., & Gurvich, L. V. ,1988). Arblaster TPIS referans kitabının 5. ve 6. ciltlerini 2017 yılında incelediğinde vanadyumun yoğunlaştırılmış halinin özgül ısının bağımlı olduğu yeni bir sıcaklık değeri önerdi. (Arblaster, J. W. ,2017). Burda sunulan ısı kapasitesi denklemleri kaynak kitaplara göre oldukça farklıydı. Bu göz önüne alındığında vanadyumun termodinamik özelliklerine ilişkin verileri IVTANTERMO sisteminde güncellemek için denklemlerin yeniden analiz edilip rafine edilmesi gerekmekteydi.

Entalpi artışlarıyla ilgili verilerin hesaplanmasında en sık kullanılan yöntemlerden biride Shomate yöntemidir. (Shomate, C. H., 1944). Bu yöntem bazı eklemeler yapılarak TPIS referans kitabının hazırlanmasında (Lineva, V. I., Sineva, M. A., Morozov, I. V.,

& Belov, G. V. E. , 2020), ıvtantermo sisteminde, diğer termodinamik veritabanlarında ve özellikle Kimya ABD Ulusal Enstitüsü'nün Web kitap projesi Standartlar Kitabı'nda (Chickos, J. S., & Acree Jr, W. E., 2003) kitabında kullanıldı. Bu yöntemdede entalpi artışları ve özgül ısılar önemsiz kabul edildi. Buda sonuçlarda doğruluk kaybına yol açtı. Bu tezde vanadiumun özısı kapasitelerinin geniş sıcaklık aralığında debye modeli kullanılarak incelenmiştir. Alınan sonuçlardan görüldüğü üzere önerilen yöntem n sayısının tam ve kesirli sayı değerlerinde doğru sonuçlar vermiştir.

1.1. Katıların İletkenlik Özellikleri

En dış yörüngelerinde az sayıda elektron bulunduran katı iletkenler iletkenliği bu elektronların hareketi ile sağlar. Bulundurdıkları az sayıdaki elektronlara değerlik elektron denir ve atomdan kolayca kopabilen bu elektronlar etraflarında bulunan yakın atomlara kolayca geçip iletkenliği sağlamış olurlar. Sıcaklığa bağlı olarak değerlik elektronlar sürekli hareket halindedir. Değerlik elektronu olarak adlandırılan bu serbest elektronlar elektriksel kuvvetten dolayı da bir enerji kazanırlar fakat pozitif yüklerin uyguladığı kuvvetten dolayı doğrusal bir yol izleyemezler. Bundan ötürü her iletken maddenin bu elektronların hareketine gösterdiği direnç miktarı farklıdır. burdan elde ettiğimiz sonuç ise her iletken maddenin iletkenlikleri farklıdır. (Balkanski ve ark., 2000; Roy 2004).

Bir metaldeki serbest elektron sayısının artması metalin iletkenliğinin arttığının gösterir. Örnek verecek olursak gümüş, bakır, alimünyum gibi metallerin serbest elektron sayısı fazla olduğundan dolayı diğer bir çok metale göre daha iletkendirler. Ayrıca maddenin boyuna, cinsine ve kesitine görede katılarda iletkenlik farklılık gösterir. (Mishra ve Singh, 2007; Grundmann, 2010; Fraser, 1986).

1.1.1. İletken

Malzemenin mikroskobik yapısını incelediğimizde iletkenlik özelliklerini anlamamız kolaylaşacaktır. iki ucuna gerilim uygulanan iletken maddenin sahip olduğu elektrik yükleri belirli bir düzen oluştururlar. Bu düzen içerisinde elektronlar sırası ile birbirlerini uyararak bir uyarım oluştururlar. bu yüklerin çok fazla yol almasına gerek olmaz. Sadece bir elektron uyarıldığında bu elektron kazandığı enerjiden dolayı

yakınındaki elektron ve moleküllere çarparak onları da uyarır. Bu şekilde bir domino etkisiyle malzeme içerisinde iletkenlik sağlanır. (Balkanski ve ark., 2000; Grundmann, 2010).

En iyi iletkenlerin metaller olduğu bilinmektedir. Mikroskobik yapıları incelendiğinde metallerin dış yörüngelerindeki serbest elektronların her an kopmaya hazır oldukları gözlemlenir. Metallerdeki iletkenliğin bağlı olduğu parametreler incelendiğinde karşımıza yüklerin kolay ayrılma özellikleri, mikroskobik kuvvetlerin yüklere etkisi ,ve yüklerin kendi aralarındaki hareketleri gibi parametreler karşımıza çıkmaktadır. (Mishra ve Singh,2007; Fraser, 1986).

Sıvı çözeltilerinde en az metaller kadar iyi iletken oldukları söylenebilir. İletken çözeltiler elektrolit olarakta adlandırılırlar. Elektrolitlerde iletkenlik yüklü olan tüm taneciklerle sağlanır. Saf su incelendiğinde yalıtkan bir madde olarak görülür fakat suyum içerisine çok az miktarda çözünmüş mialer veya tuz ekelindiğinde iletken olduğu görülecektir. Evlerde kullanılan musluk suları ve yağmur suyu incelendiğinde çok iyi birer iletken olduğu görülür. (Mishra ve Singh,2007).

Dielektrik malzemeler çok yüksek gerilim uygulandığında atom bazında iletkenlik kazanabilirler. Bunun en iyi örneği havadır. Yalıtkan malzemelerde moleküllere bağlı elektornlar çok yüksek geriim uygulandığında molekülden kopar ve akım oluşturur.bu şekilde iletkenlik kazanmış olur. Yıldırım ve şimşek buna örnektir. Yıldırım ve şimşek olayında havada çok yüksek bir gerilim oluştuğundan dolayı hava iyonlaşır ve iletkenlik kazanır. İyonlaşan havaya plazma denir. Yıldızlar, floresant ve nükleer füzyon reaktörleri plazmaya en iyi örnektir. (Kittel,1966)

İyonizasyon olayı malzeme içerisindeki tüm moleküllerde eş zamanlı oluşmaz. Eleketron uyarımı küçük dalgalar şeklinde dağılır. Oluşan elektron uyarımı komşu moleküllere aktarılır. Yüklerin oluşturduğu bu akım malzemeniın potansiyel olarak nötr olmasına kadar devam eder. İyonizasyonun başladığı gerilim değeri malzemenin malzemeye göre değişkenlik gösterebilir. (Kittel, 1966)

Yaygın olarak kullanılan iletkenlerin başında bakır ve alüminyum yer alır. Maaliyeti çok yüksek olduğundan dolayı gümüş tercih edilmez. Sadece çok hassas uygulamalarda tercih edilebilir. Bunlara örnek olarak; uydulardaki deri etkisi yani skin effect olayını minimize etmek için tercih edilebilir. En yaygın kullanılan malzeme olan

bakırın yaygın olarak kullanılmasının nedenleri arasında maliyetinin ucuz, kolayca şekil verilebilmesi ve lehimleme özelliği gösterilebilir. Son yıllarda yoğun bir şekilde alüminyumda kullanılmaya başlanmıştır. Bakırdan daha iyi bir iletken olmasına karşın bazı uygulamalarda bazı sorunlarla sık sık karşılaşmaktadır. Sıcaklık dolaşımalarında ve elektriksel direnç oluşan yerlerde kolayca korozyona uğradığı için gevşeme ve sürtünme oluşumları gözlenir. (Kittel, 1966)

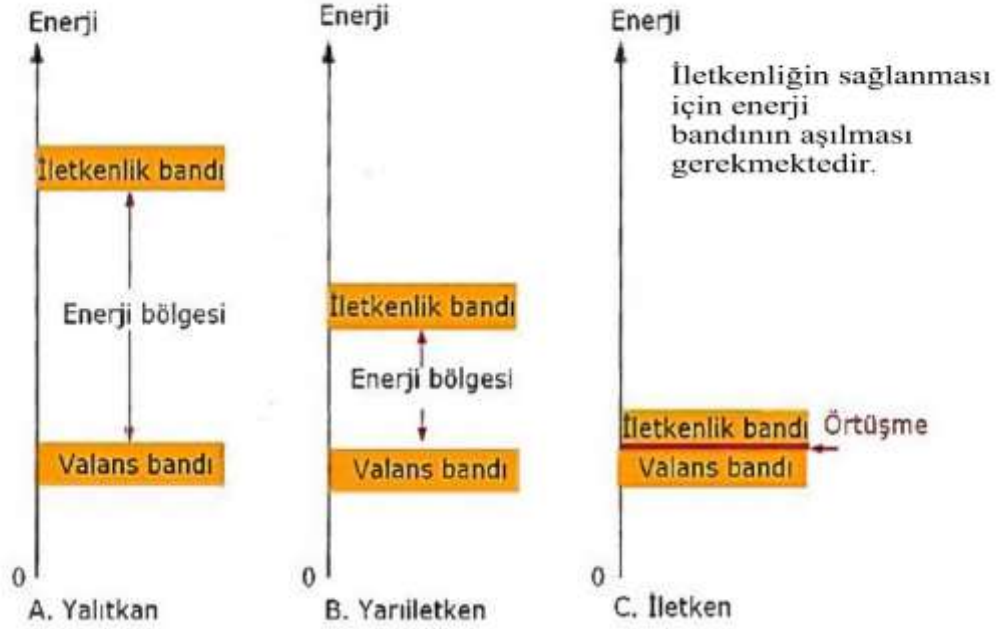
1.1.2. Dielektrik

Akımı iletmeyen ve büyük miktarda direnç gösteren maddelere yalıtkan veya dielektrik madde denir. Bu maddelerdeki değerlik elektronlar atoma sıkı sıkıya bağlanmıştır. Elektrik endüstrisinde bu maddeler iletken maddeleri cevreden veya yakınındaki iletkenlerden yalıtım amacıyla kullanılır. İyi yalıtkanlara örnek olarak; teflon kağıt, cam malzemeler söylenebilir. Elektrik tellerinin çevreden yalıtılmasında ve elektrik kaçaklarının önlenmesinde polimer veya plastik maddelerden yararlanılır. 1000 V'un altındaki alçak gerilimlerden insanları maddeler koruyabilirler. (Grundmann, 2010)

Dielektrik malzemeleri iletken duruma getirebilecek bir gerilim vardır ki bu gerilim kırılma gerilimi olarak adlandırılır. Bu kırılma gerilimi üzerinde bir gerilim uygulandığında yalıtkan maddenin son yörüngesindeki elektronlar uyarılmaya başlar. Bu elektronlar belirli bir hıza ulaştıklarında çevrelerindeki elektronlarla etkileşime girip onları da uyarırlar. Zincirleme bir reaksiyon olup atomlar iyonize olurlar. Bunun sonucunda malzemede delinme meydana gelir. Orta ve alçak gerilim hatlarında yalıtkan malzemeler yalıtım için kullanılırlar. 60V'tan büyük gerilimlerde yalıtkan madde kullanılması insan hayatını tehlikeye atacağından dolayı zorunludur. (Kittel, 1966)

Entegre devre veya transistörlerde silikon gibi katkıli yarıiletken devre elemanları kullanılır. Oksijen ve ısı uygulandığında silikon yalıtkan bir malzemeye dönüşür. Şartlar değiştiğinde maddenin iletken ve yalıtkanlığı değişiyorsa bu tür maddeler yarıiletken olarak adlandırılır (Kittel, 1966).

1.1.3. Yarı İletken



Şekil-1: İletken, yalıtkan ve yarıiletkenler için enerji diyagramları (M. Numanoğlu, İletken, Yalıtkan ve Yarı İletken Maddeler)

Yarıiletkenler iletkenlik olarak diğer maddelerle karşılaştırıldığında iletken ve yalıtkan malzemelerin arasında yer alırlar. Normal şartlarda yalıtkan olan bu malzemeler gerilim uygulandığında veya ışık, ısı uygulandığında sahip oldukları bir miktar valans elektronu serbest hale geçerek iletken özelliği kazanmış olur. Bu uygulanan dış etkiler ortamdan çekildiğinde tekrar normal haline dönerler. Genellikle doğada basit formda bulunan yarıiletkenler laboratuvar ortamında katkılanarak bileşik hale geçerler. Kristal yapıya sahip yarıiletken maddelerin atomları kübik kafes sistemi şeklinde bir düzene göre dizilmişlerdir. Yarıiletkenler bazı maddelerle katkılanarak veya gerilim, ısı, ışık gibi etkenlere maruz bırakılarak iletkenlik özellikleri artırılabilir. (Yacobi, 2003; Łukasiak ve Jakubowski, 2010).

Adı	Kullanılma Yeri
Germanyum (Ge) (Basit Eleman)	Diyot, transistör, entegre, devre
Silisyum (Si) (Basit Eleman)	Diyot, transistör, entegre, devre
Selenyum (Se) (Basit Eleman)	Diyot
Bakır Oksit (kuproksit) (CuO) (Bileşik Eleman)	Diyot
Galliyum Arsenid (Ga As) (Bileşik Eleman)	Tünel diyot, laser, fotodiyot, LED
İndiyum Fosfor (In P) (Bileşik Eleman)	Diyot, Transistör
Kurşun Sülfür (Pb S) (Bileşik Eleman)	Güneş Pili

Şekil-2: elektrik elektronik alanında kullanılan bazı yarıiletkenler ve kullanım alanları (M. Numanoğlu, iletken, yalıtkan ve yarı iletken maddeler)

Son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ kurarak ortak olarak kullanan silisyum ve germanyum elementlerinin kristallerinin atomlarında serbest elektron bulunmaz. Silisyum ve germanyum saf kristal bir yapıya sahiptirler. Çeşitli katkı maddeleriyle katkılanarak katkılандığı katkı maddesine göre N tipi veya S tipi yarıiletken meydana gelir. (Balkanski ve ark., 2000; Grundmann, 2010).



Silisyum (Si)



Germanyum

(Ge)

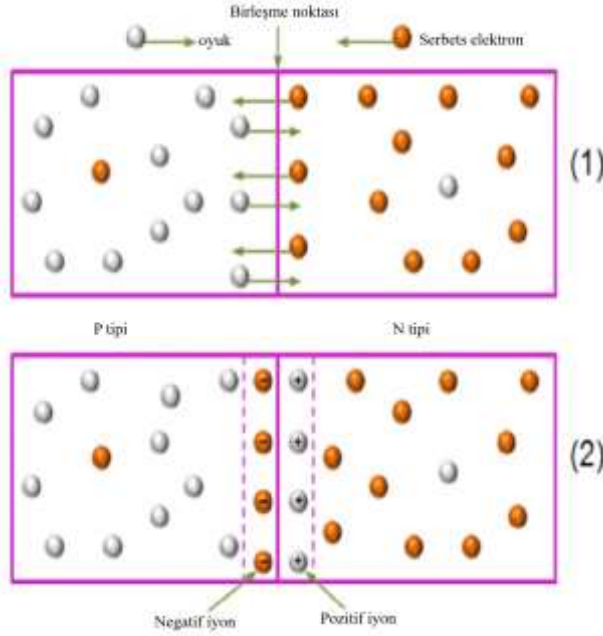
Günümüzde kullanılan en yaygın yarıiletken silisyum elementidir. Germanyum elementi sıcaklık arttığında çok çabuk bozulmasından ve sızıntı akımına neden olmasından dolayı artık kullanılmamaktadır. N tipi yarıiletken elde etmek için ortama son yörüngesinde 5 değerlik elektron bulunan maddeden çok az eklemek gerekir. P tipi yarıiletken elde etmek için ise ortama son yörüngesinde 3 taen değerlik elektron bulunan malzemeden eklemek gereklidir.

Bor elementinin son yörüngesinde 3 tane valans elektronları bulunduğundan silisyuma enjekte edildiğinde kovalent bağ oluşurken bir tane elektron eksik olacaktır. Burada oluşan eksiklik oyuk olarak adlandırılır. Oluşan bu eksiklik oluşturulan karışıma pozitif madde olma özelliği kazandırır. Oluşturulan bu P tipi maddeye gerilim uygulandığında kaynağın katotundaki elektronlar oyuklardaki boşluklara yerleşerek anot kısmına doğru yoluna devam ederler. Bu elektronlar anota doğru giderken oyuklardaki elektronlar ise katota doğru ilerlerler. Bunun sonucunda katota doğru bir oyuk hareketi oluşur. (Balkanski ve ark., 2000; Mishra ve Singh, 2007).

Arsenik elementinin son yörüngelerinde 5 adet elektron bulunduğundan silisyum ile bileşik oluşturulduğunda arsenik elementinin 1 adet valans elektronu açıkta kalır. Bundan dolayı bu tür bileşimlerde fazlasıyla elektron serbest hale girer. Bu da bileşime negatif olma özelliği kazandırmış olur. Gerilim kaynağı N tipi bir maddeye bağlanırsa katottan anota doğru bir akım oluşur. N tipi malzeme elektron verirken P tipi malzeme almaya cayıdır. P ve N tipi malzemelere madde katılarak iki yönde akım oluşturulabilir. Bu özellik tek başına bir işe yaramayacağından dolayı P ve N tipi malzemeler beraber kullanılmalıdır. Bu yarıiletkenler beraber kullanıldığında oluşan yüzey bileşimin davranışı kutuplamalı ve kutuplamasız olarak iki farklı şekilde incelenebilir (Balkanski ve ark., 2000; Grundmann, 2010).

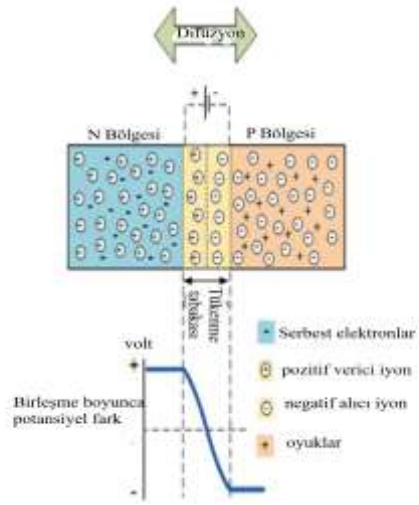
Kutuplamasız P-N Yüzey Birleşmesi: gerilim kaynağı P-N yüzeye bağlandığında oyuklara serbest elektronlar yerleşir ve boşalan serbest elektronların yerlerinde oyuklar meydana gelir. Bu meydana gelen oyuklarda başka serbest elektronlar gelir. Bu durumda hem elektronların hareket etmesinden hemde oluşan yeni oyukların elektron isteğinden dolayı akım oluşur. P-N malzemeler birleştiğinde birleştikleri alana yakın olan oyuklarla

serbest elektronlar birleşirler. Elektron alan atomlar negatif iyon veren atomlar ise pozitif iyon ve bu birleşim alanında bir engel bölgesi meydana gelir. (Lee ve ark., 2015; Wehmeyer ve ark., 2017; Varshni, 1967; Anderson, 1970).



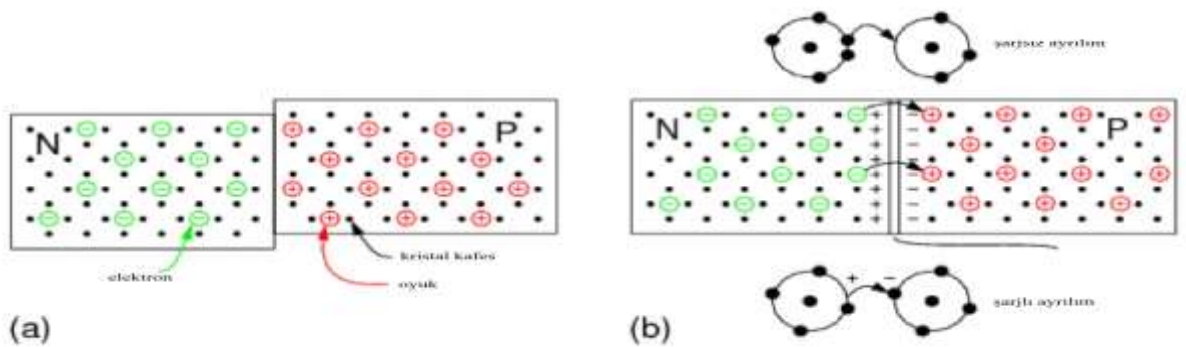
Şekil-3: Kutuplamasız yüzey birleşmesi (M. Numanoğlu, iletken, yalıtkan ve yarı iletken maddeler)

Kutuplamalı P-N Yüzey Birleşmesi: P-N yarıiletkenlerinde oluşan yüzey birleşimi iki şekilde kutuplanır: doğru ve ters. Gerilim kaynağının anot kısmına P-N yüzeyinin birleşim kısmının N kutbuna bağlanarak doğru yönde kutuplanma oluşturulur. Bu olayın tam tersine ise ters kutuplama denilir. Bu birleşimin tam ilettime geçmesi için silisyum elementinde 0,6V-0,7V ,germanyum elementinde 0,2V-0,3V değerlerinde bir gerilim uygulanması gereklidir. Engel bölgesini yok etmek için bu gerilim değerleri uygulanır. (Lee ve ark., 2015; Varshni, 1967; Anderson, 1970).



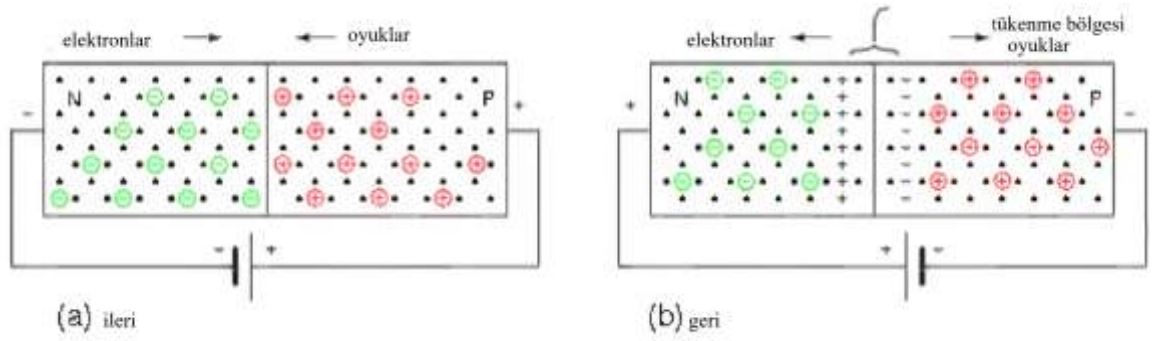
Şekil-4: Kutuplamalı P-N yüzey birleşmesi (M. Numanoğlu, iletken, yalıtkan ve yarı iletken maddeler)

P-N birleşiminde oyuk ve elektron hareketi belli bir geriliminden sonra başlar ve engel bölgesi kaybolur. N bölgesindeki var olan serbest haldeki elektronlar kaynağın katot kısmına P bölgesindeki oyuklara katottan elektronlar itilerek birleşerek N bölgesine akım sağlanır. Daha sonra p yarıiletkenine iletilen elektronlar pozitif kutba doğru iletilir ve gerilim kesilene kadar bu şekilde devam eder. (Lee ve ark., 2015; Wehmeyer ve ark., 2017; Varshni, 1967).

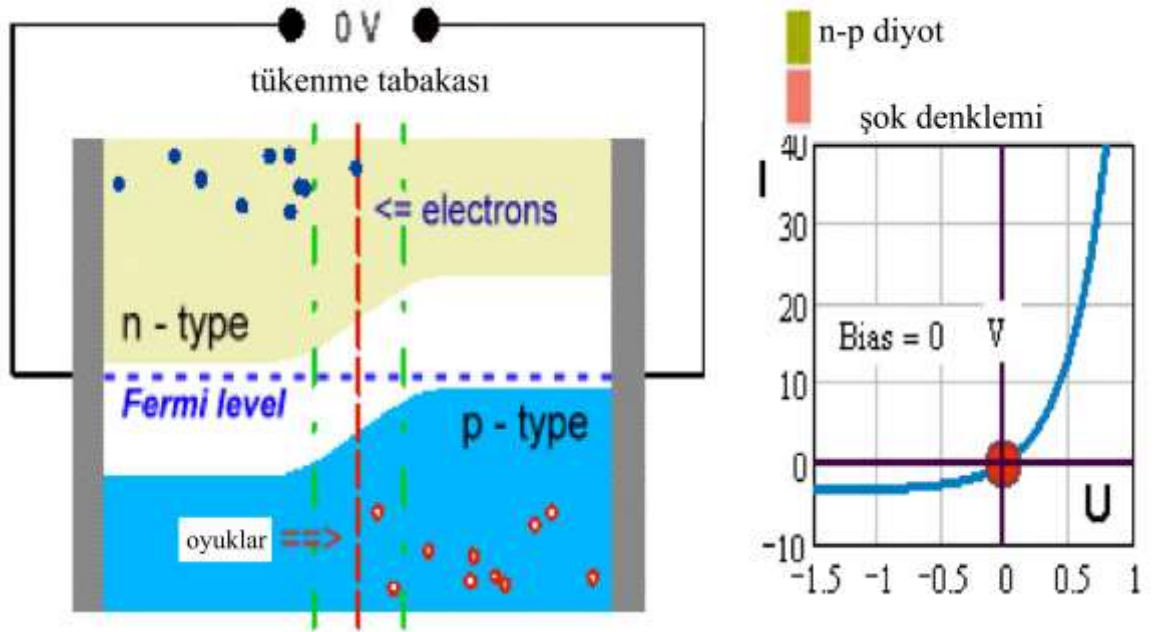


Şekil-5: P-N birleşiminde gerilim kaynağının doğru bağlanması (M. Numanoğlu, iletken, yalıtkan ve yarı iletken maddeler)

P-N birleşiminde P bölgesine kaynağın katot kısmı bağlanınca ters kutuplanma meydana gelir. Böylece engel bölgesi genişleyip akım geçişi engellenir ve küçük miktarda sızıntı akımı meydana gelir. (Lee ve ark., 2015; Varshni, 1967; Anderson, 1970).



Şekil-6: P-N birleşiminde gerilim kaynağının ters bağlanması (M. Numanoglu, iletken, yalıtkan ve yarı iletken maddeler)



Şekil-7: P-N birleşiminde kesme gerilimi ve sızıntı akımı (M. Numanoglu, iletken, yalıtkan ve yarı iletken maddeler)

2. Katıların Termodinamik Özellikleri

2.1. Özısı

Katı bir maddede bir molunun gramındaki C özısı; Bir katının mol gramı başına C özısı; ΔT kadar küçük bir aralıkta sıcaklık artırılırsa, bu mol gram tarafından emielerek ΔQ kadar ısı alıp ve bu değer ölçülürse;

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.1.1)$$

Formülünden hesaplanarak bulunur. Burdanda görüldüğü üzere özısı; katının bir molunun gramının sıcaklığını kelvin olarak artırmak için verilmesi gereken ısı miktarı olarak tanımlanabilir. (Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. (1996))

Isıtma işleminde katıların fiziksel özellikleri değişim gösterebilir. Örnek verecek olursak katılar ısıtıldığında cisim çevresine karşı etkide bulunarak iş yapar. Isıtma esnasında maddenin mıknatsılık özelliği veya elektriksel kutuplanması değişime uğrayabilir. Bu durumda elektromanyetik olarak depo edilen enerjidede farklılıklar gözlemlenir.

Buradan yola çıkılarak herhangi bir maddede birkaç farklı özısı tanımlamak mümkündür. Genelde özısı tanımlanırken yaygın bir şekilde sabit hacimde veya sabit basınçta kavramları kullanılmaktadır.

Bir cisim ele alalım ki sadece titreşim ve elektronları enerjisel olarak değişime uğrasın. Bu cismin öz ısını sabit hacim ve basınç koşuluyla incelediğimizde;

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \text{ ve } C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (2.1.2)$$

eşitliklerini elde ederiz.

Cisim ısıtıldığında genleşme göstereceğinden dolayı hacmini sabit tutmak zor olacağından genel olarak sabit hacim altında ölçüm yapılmaz. Ayrıca sabit basınçtaki özısı değeri atomların birbirine ve enerji seviyelerine olan uzaklığına ve mod frekanslarına bağlı olduğu için hesaplama yapmak zor olacaktır. Bundan dolayıdır ki;özısıyı hesaplamak istiyorsak sabit basınç altında ölçüm yapıp sabit hacim altında hesaplama yapmalıyız.(Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. ,1996).

Deney sonuçlarına göre hesaplanan ve ölçülen değerleri kıyaslamak istersek;

$$C_P - C_V = \frac{V_0 a^2 T}{K} \quad (2.1.3)$$

Eşitliğinden yararlanabiliriz.

Eşitlikte verilen ;

$a = (1/V_0)(\partial V_0/\partial T)_P$, genleşme katsayısı;

V_0 örneğin hacmi;

$K = (1/V_0)(\partial V_0/\partial P)_T$, sıkıştırılabilirlik katsayısı olarak tanımlanabilir.

Termodinamiğin birinci yasasına göre; dQ cismin emdiği ısı miktarı olmak üzere ,

$$dQ = dE_T + P dV \quad (2.1.4)$$

eşitliği elde edilir. dE_T cisimdeki enerjideki artış miktarını , $P dV$ ise cisim tarafından ısı emildiğinde yapılan işi temsil etmektedir.

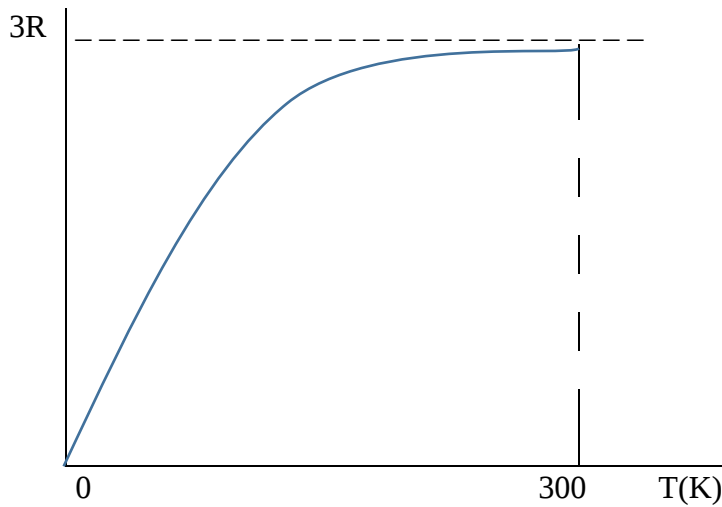
Öz ısı değerini sabit hacimde (2.4) denkleminde $dV = 0$ değerini kullanarak yeniden hesaplarsak ;

$$C_V = T \sum \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad (2.1.5)$$

yada

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.1.6)$$

Sonucunu elde ederiz. Bu eşitlikte E iç enerjiyi ve Sde sistemin entropisini temsil etmektedir. T ise sıcaklığı kelvin cinsinden ifade eden bir gösterimdir.



Şekil-8: İnorganik katıların özısılarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi (Schwartz, 2014)

Şekil-8’ dende görüldüğü gibi inorganik katılarda özısı sıcaklığa bağlı olarak değişime uğramaktadır. Bu sonuç deneysel olup önemli özellikleri temsil etmektedir. Temsil ettiği özellikler aşağıda sıralanmıştır (Schwartz, 2014).

1.neredeyse tek atoma sahip tüm katıların özısı değerleri oda sıcaklığı civarında;

$$C_V = 3R = 3 N_A k_B \text{ veya } 25(\text{jul/mol})/K$$

değerine yakın bir değer almaktadır. Formülde;

$$N_A = 6,02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ avagadro sayısı ve}$$

$$R = N_A k_B \text{ evrensel gaz sabiti ve}$$

$$K_B = 1,38062 \times 10^{-16} \text{ erg/K Bozaltman sabiti olarak belirtilir.}$$

$R \approx 2 \text{ Kal}/(\text{mol-K})$ denklemi kalori cinsinden belirtildiğinde oda sıcaklığı değeri civarında;

$$C_V \approx 6 \text{ Kal}/(\text{mol} - K)$$

değerini alır.

2.Özısının, incelenen cisme bağlı olmadan yüksek sıcaklıklarda hemen hemen $3R$ ’ye eşit olması, Dulong-Petit Yasası olarak bilinmektedir.

3.Düşük sıcaklıklarda özısı anlamlı bir şekilde düşer. Bu düşme yalıtkanlarda T^3 ile, metallerde is T ile doğru orantılı olarak mutlak sıfır sıcaklığına gider.

4.Mıktanıslık özelliğine sahip katılarda manyetik momentlerin düzenli hale geçtiği sıcaklık bölgesinde özısıya büyük bir katkı olur. Düzenin değişmesindeki değişme entropiyi değiştirir ve böylece özısı değişir. 1K sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda, çekirdeklerin manyetik momentlerinin düzenli olması çok büyük özısı verebilir.

Yukarıda sıralanan özellikler deney sonuçları olduğu için katıların özısını açıklamak isteyen her model sonuçta bu özellikleri vermelidir.

Özısıyı teorik olarak açıklayan önemli birkaç modeli inceleyeli ve bu modellere dayalı olarak elde edilen sonuçlarla yukarıda sıralanan deneysel sonuçları karşılaştıralım.

2.2. Katıların Entropisi

1865 yılında Clasius yaptığı deneysel çalışmalar sırasında daha önce keşfedilmemiş bir termodinamik özellik bulmuş ve bu özelliğe entropi adını vermiştir. S ile sembolize edilen entropinin birimi kJ/K dir. Formülü aşağıda gösterildiği gibidir.

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\substack{\text{içten} \\ \text{tersinir}}} \quad (2.2.1)$$

Entropi değişimini bulmak istersek madde hal değiştirirken ilk ve son halinin integrallerinin hesaplamasının yapmamız yeterlidir.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\substack{\text{içten} \\ \text{tersinir}}} \quad (2.2.2)$$

Burada tanımladığımız entropi değişimidir. Entropi tek başına ifade edildiğinde bir anlam ifade etmez. Biz sistemlerde entropi değişimini ararız. Formüldeki terimleri inceleyecek olursak ΔS terimi sistemin **entropi değişimini** ve $\delta Q/T$ terimi ise entropi geçişini belirtir. Buradanda görüldüğü gibi entropi ısıya bağlıdır ve ısı değişimi olmazsa entropide değişim gözlenmez.

Çevreden ısı alan veya çevreye ısı veren sistem içten tersinir hal değişimi geçirirken sabit sıcaklıkta entropi değişimi yukarıda verdiğimiz formülün integralini alarak elde edilir. Bunun sonucunda;

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} \quad (2.2.3)$$

Eşitliğini elde ederiz. Sistemin mutlak sıcaklığını T_0 içten tersinir bir hal değişimindeki ısı geçişini ise Q gösterir. Hal değişimi sırasında ısı geçişinin yönüne göre entropi değişimi artı veya eksi değerlerini alabilir (Abu-Eishah, S. I. (2001)).

Entropi değişimini tersinir halden tersinmez halde kapsayacak şekilde yeniden düzenyereke yazacak olursak;

$$\Delta S \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2.4)$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2.5)$$

Elde ettiğimiz eşitsizlik tersinmez süreçleri, eşitlik ise içten tersinir süreçleri açıklar. Entropi değişimi kapalı sistemlerde hal değişimi esnasında ortaya çıkan entropi değişimine eşittir diyebiliriz. Tersinmez sistemlerde ise bu değişimin entropi geçişinden daha büyük olduğunu görürüz.

$\delta Q/T$ teriminde, T sıcaklık, mutlak sıcaklık olduğunu belirtmiştik. T her zaman artı bir değere sahip olur. Bundan dolayı ısı geçişi ve entropi geçişi her durumda aynı işaretli olurlar. Çevreden sisteme bir entropi geçişi var ise artı işaretli tam tersi ise eksi işaretli olur. Fakat süreç adyabatik ise entropi değişimi olmaz.

Yukarıdada belirttiğimiz gibi sistem tersinmez hal değişimi geçiriyorsa entropi geçişi entropi değişiminden küçük olmalıydı.bu eşitsizliğin sağlanabilmesi için tersinmez süreçte üretilen bir miktar entropi tamamıyla tersinmezlikle alakalıdır. Verilen bu bağlantı tekrar ele alınıp düzenlenirse;

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{üretim}} \quad (2.2.6)$$

$S_{\text{üretim}}$ değeri ya sıfır olmalıdır yada artı bir değere sahip olmalıdır. Tersinir süreçlerde sıfır, tersinmez süreçlerde ise artı bir değer alır. Hal değişimi esnasında sistem ve çevresi birlikte incelenirse entropi değişimi hem sistemin hemde çevrenin entropi değişimlerinin toplamı kadar olmalıdır. Bu toplama entropi üretimi denir.

$$\Delta S_{\text{toplama}} = S_{\text{üretim}} = \Delta S_{\text{sistem}} = \Delta S_{\text{çevre}} \geq 0 \quad (2.2.7)$$

Elde edilen bu bağlantı hem kapalı hemde açık sistemlere uygulanabilecek olan genel bir bağlantıdır. Sistem ve çevre birbirinden bağımsız sistemler oluşturur. Tersinir durumlarda entropi üretilemez ve entropi değişiminin sıfıra eşit olduğu görülür. Tersinmez süreçlerde hal değişimlerinin tersinmezlik miktarı arttıkça entropi üretimide o denli artacaktır. Entropi değişimini kısaca özetleyecek olursak;

$$S_{\text{üretim}} = \Delta S_{\text{toplama}} \begin{cases} > 0 & \text{tersinmez} \\ = 0 & \text{tersinir} \\ < 0 & \text{gerçekleşmesi olanaksız} \end{cases} \quad (2.2.8)$$

Burada eşitlik veya eşitsizliklerden hal değişiminin tersinir mi tersinmez mi olduğu anlaşılabilir ama sistem veya çevrenin entropisinin azalamayacağı anlaşılır. Entropi toplamı sıfıra eşit olamaz fakat ayrı ayrı eksi değerleri alabilirler. Her zaman toplam entropi ya sıfıra eşit yada büyük olmalıdır. Eğer bu durum sağlanamazsa hal değişimi kesinlikle gerçekleşmez. Entropi korunumu olmaz. Sistemdeki tersinmezliği belirlemek istiyorsak entropi değişimine bakmalıyız. (Abu-Eishah, S. I. (2001)).

Entropi değişimine neden olan faktörleri incelediğimizde sürtünme, ısı akışı, kütle akışı gibi etkenler karşımıza çıkar. Isı geçişi sistemin entropisinde değişim meydana getirir.eğer sistem dışardan ısı alırsa entropide artış ,dışarıya ısı verirse entropide azalma

oluşur. Eğer incelediğimiz sistem kapalı ise bu sistemde sadece ısı geçişi ile entropi azalmaktadır. Sistemin sahip olduğu kütlenin hem enerjisi hemde entropisi vardır. Sabit bir hacimde kütle akışı o sabit hacimde enerji ve entropi taşınmasına neden olur. Burada kütle akışıyla beraber oluşan entropi geçişine enerji aktarımı adı verilir. Sürtünme sonucunda meydana gelen genleşme ve sıkışma durumlarında oluşan sıcaklık farklarında ısı geçişi her zaman tersinmez olduğu için sistemde entropi artışı meydana getirir. Hal değişimi sırasında ısı giriş çıkışı olmuyorsa sistemdeki entropi değerinde değişiklik gözlenmez. Bu durumda sistem izantropik olarak belirtilir. Fakat bu izantropik ortam sadece düşünceden ibarettir, gerçekte böyle bir ortam mevcut değildir. Düzensizlik ve rastgele dizilim entropinin asıl yapısını oluşturmaktadır. Düzensiz bir enerji biçimi olan ısı enerjide bir miktar entropi yardımıyla ortamlara taşınır(Barron, T. H. K., Collins, J. G., & White, G. K. (1980)).

Bir sistem incelendiğinde ne kadar karışık ve düzensiz ise entropi değerinin o denli yüksek olduğu görülür. İnsanlardaki verim miktarı entropilerinin miktarıyla ters orantılıdır. Verim arttıkça entropi düşer. İnsanların verimli olabilmesi için her şeylerinin belli bir düzeni olmalı ve belirli bir plan dahilinde hayatlarını sürdürmeleri gerekmektedir. Verimli insanlar diğer insanlara göre aynı işi daha kısa sürede bitirebilirler(Barron, T. H. K., Collins, J. G., & White, G. K. (1980)).

Kütle giriş veya çıkışı sadece açık sistemlerde olacağından kapalı sistemlerdeki entropinin ilk ve son değerleri arasında farklılıklar oluşur. Kapalı sisteme ısı geçişiyle beraber entropide bir değişim meydana gelir.

$$S_1 - S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{üretim}} \quad (2.2.9)$$

Sistem içerisinde oluşan entropi değişimi;

$$S_1 - S_2 = \sum \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{üretim}} \quad (2.2.10)$$

Adayabatik süreçlerde ısı alışverişi olmadığından entropi geçişi söz konusu değildir. Bundan dolayı kapalı sistemi içerisindeki entropi üretimi entropi değişimini sağlar ve birbirlerine eşit olurlar.

Kütle akışı ile sisteme entropi aktarılacağından dolayı sabit hacim sınırlarında bu etkeninde göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Daha öncede belirttiğimiz gibi kütle hem enerji hemde entropiye sahiptir. Bu iki özelliğin değerleri kütle değeri ile doğru

orantılıdır. Buradan yola çıkarak sabit hacim için entropi dengesini birim zaman için yeniden düzenlersek;

$$\frac{dS}{dt} = \sum \frac{Q}{T} + \sum m_g s_g - \sum m_{\dot{c}} s_{\dot{c}} + S_{\text{üretim}} \quad (2.2.11)$$

bağıntısını elde ederiz. T sıcaklığına sahip çevrede Q kadar ısı girişi veya çıkışı olursa sahip hacim altındaki bu sistemin entropi geçişi ve entropi değişimi birbirlerine eşit fakat zıt işaretli olur. Buna göre yukarıdaki bağlantıyı yeniden düzenleyelim;

$$S_{\text{üretim}} = \sum m_{\dot{c}} s_{\dot{c}} - \sum m_g s_g + \sum \frac{Q}{T} + \frac{dS}{dt} \quad (2.2.12)$$

Açık sistemde sürekli ısı akışı devam ediyorsa zaman içerisinde entropi değişimi sıfır olacağından;

$$S_{\text{üretim}} = \sum m_{\dot{c}} s_{\dot{c}} - \sum m_g s_g + \sum \frac{Q}{T} \geq 0 \quad (2.2.13)$$

Yukarıdaki sisremi sürekli ısı akışı sağlanan açık bir sistem için sadeleştirirsek;

$$S_{\text{üretim}} = m(s_{\dot{c}} - s_g) + \frac{Q_{\text{çevre}}}{T_{\text{çevre}}} \geq 0 \quad (2.2.14)$$

Adyabatik sistemde entropi sadece tersinmezliklerden dolayı artacağından sistemdeki entropi değişimi sıfırdan büyük olur.

$$S_{\text{üretim}} = m(s_{\dot{c}} - s_g) \geq 0 \quad (2.2.15)$$

Sistemdeki tersinmezlik göz önüne alınmadığında sistemdeki entropi üretimi sıfıra eşit olacaktır. Sabit entropide hal değişimi;

$$s_{\dot{c}} = s_g$$

Buradan yola çıkılarak düzgün ısı geçişi olan açık sistemde açık sistem için verilen entropi üretim bağıntısını integre edersek;

$$S_{\text{üretim}} = \sum m_{\dot{c}} s_{\dot{c}} - \sum m_g s_g + m_2 s_2 - m_1 s_1 + \sum \frac{Q}{T} \quad (2.2.16)$$

Sistemdeki ilk ve son durumlar için 1 ve 2 indislerini kullandık. g ve ϕ indisleri ise giriş ve çıkışları temsil etmektedir (Landau, L. D., Lifshits, E. M., & Pitaevski, L. P. (1980)) Maddenin hal değişimi sırasında sistem tersinir ise entropi değişimi ilk ve son haller arasındaki bağıntının integrali alınarak bulunur. Tersinir sistemlerde sıcaklık sabitse integrasyon işlemi daha kolay olur. Fakat bu sistemde sıcaklık değişimi gözleniyorsa ısı girişi ve sıcaklık arasındaki bağlantıya ihtiyaç duyulur. Hareketsiz kapalı sistemde kolayca sıkıştırılabilen maddede gerçekleşen hal değişimi içten tersinir ise enerji korunum ilkelerinden yararlanarak aşağıdaki bağlantı elde edilir.

$$\delta Q - \delta W = dU$$

$$\text{ve } \delta W = PdV$$

$$\delta Q = TdS$$

Olduğundan;

$$TdS = dU + PdV$$

Maddenin birim kütlesi için;

$$Tds = du + PdV$$

Birim kütle için entalpi tanımından yararlanarak 2. Tds bağıntısı aşağıdaki gibi olur:

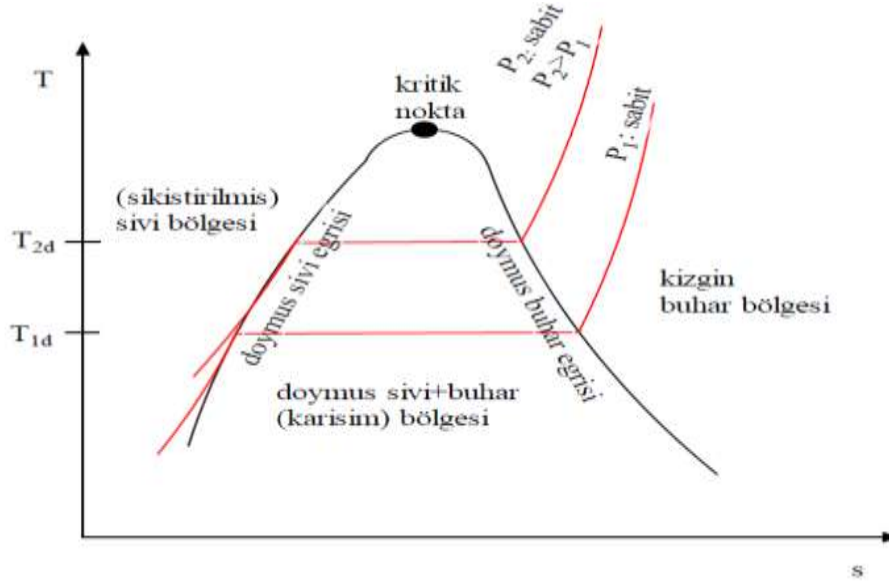
$$Tds = dh - vdp$$

Yukarıda Tds için bulunan iki denklemde entropi değişimlerinin diğer özelliklerle olan etkileşim ve ilişkilerini belirlediği için çok önemlidir. Elde edilen bu bağlantılar tüm süreçler için geçerlidir. Buradan izlenen yola veya hal değişimine bağlı olmayan entropinin bir özellik olduğu çıkarımı yapılabilir ve ayrıca kapalı veya açık sistemlerdeki hal değişiminde bu bağlantı ile hesaplanabilir. Sistemlerdeki açık veya kapalı olma özellikleri hesaplamayı etkilemez.

Entropi oldukça uzun hesaplar yapılması gereken ölçülebilen özelliklerden faydalanarak elde edilir ve entalpi iç enerji ve özgül hacim özellikleri entropi ile aynı tabloya yerleştirilir. Entropiyi belirlemek için verilen diğer özelliklerin belirtilen yollarla hesaplanması gerekmektedir (Landau, L. D., Lifshits, E. M., & Pitaevski, L. P. (1980)).

Entropinin özellik grafikleri:

Termodinamiğin en çok kullanılan yasalarından olan ikinci yasanın çözümlenmesinde kullanılan entropi sıcaklık grafiği aşağıdaki gibidir:



Şekil-9: Entropinin sıcaklığa bağlı değişimi

(<https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/mozbey/126308/entropi.pdf>)

Bu diyagramda eğri altında kalan bölge tersinir ısı geçişlerini ifade eder. Sıcaklık entropi diyagramındaki adyabatik hal değişimi doğrultusu dikey bir haldedir. Bu sonuç beklenen gibidir çünkü bu tür hal değişimlerinde ısı giriş çıkışı olmaz ve eğrinin altında kalan alan değerinin sıfır olması gerekmektedir.

Endüstriyel ve elektrik elektronik sanayide bir çok makine ve elemanlar adyabatik olarak çalışırlar. Bu şekilde en yüksek verime tersinmezlikler yani sürtünme ve benzeri durumlar minimize edildiğinde ulaşırlar. Bundan dolayı gerçek hal değişimine en uygun hal değişimi adyabatik olanıdır. Bu süreçlerde ilk entropi ve son entropi birbirine eşit olacaktır ($s_1 = s_2$ veya $s_c = s_g$). (Landau, L. D., Lifshitz, E. M., & Pitaevskii, L. P. (1980)).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Katıların Öz Isısı Kapasitesi İçin Yaklaşımlar

3.1.1. Öz Isı Kapasitesi ve Entropi İçin EİNSTEİN Teorisi

Dulong-Petit Yasası'ndada belirtildiği üzere sabit hacim altında tüm katılar C_v olarak ifade edilen molar ısı kapasitesinin evrensel gaz sabitinin 3 katına eşittir. 19. yüzyılda bulunan ve empirik olan bu sonuç; sıcaklık ve ortalama enerji arasındaki bağlantıyı kuran bir teorem halini almıştır. Einstein yaklaşımına göre; harmonik osilatör şeklinde titreşen moleküller 3 serbestlik derecesine sahip olsunlar ve bu serbestlik dereceleri $\frac{1}{2}k_B T$ değerinde ortalama kinetik ve potansiyel enerjilerine sahip olduklarından dolayı moleküllerinin her birinin sahip olduğu ortalama toplam enerji (Kittel, 1985);

$$E = 6 \times \frac{1}{2} k_B T = 3k_B T \quad (3.1.1.1)$$

eşit olur. $3k_B T N_A$ her molün sahip olduğu enerjidir ve N_A ise avogadro sayısını ifade eder. Buradan yola çıkarak molar ısı kapasitesini yeniden yazarsak;

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3k_B N_A = 3R \quad (3.1.1.2)$$

Bu formül deneyler sonucunda sıcaklık değerinin kritik değerlerin üzerinde katı malzemelerde iyi sonuçlar verir ve bu kritik değerin her malzemede farklı farklı değerler alır. Dulong-Petit yasası bu kritik sıcaklık değerinin altında başarılı olamamıştır. Bu durumun neden olduğunu klasik fizik açıklayamamıştır.

Planck'ın siyah cisim ışıması deneyini inceleyen Einstein katı bir cisim olan kutunun duvarlarında oluşan molekül titreşimlerinin bütün katıların ortak özelliği olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bundan dolayı titreşim ortalama enerjisinin Planck siyah cisim ışımasındaki emisyon enerjisi olduğu düşüncesine kapıldı.

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (3.1.1.3)$$

ν ile ifade edilen büyüklük molekülün harmonik titreşim frekansıdır.

Yüksek sıcaklık değerlerinde $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ denklem

$$e^{h\nu/k_B T} - 1 \approx \left(1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \dots\right) - 1 \approx \frac{h\nu}{k_B T} \quad (3.1.1.4)$$

sonucunu vermektedir. (3.1.4) denklemini (3.1.3) da yerine yazalım. Burada $\langle E \rangle \rightarrow k_B T$ ortalama enerjidir. Düşük sıcaklıklarda sonuçlar farklı olacağından (3.1.3) formülünden yararlanarak mol başına molekülün titreşim enerjisini;

$$E = 3N_A \langle E \rangle = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (3.1.1.5)$$

gibi yazarız.

Molar ısı miktarının üstteki denklemden yararlanarak hesaplanması aşağıda verilmiştir:

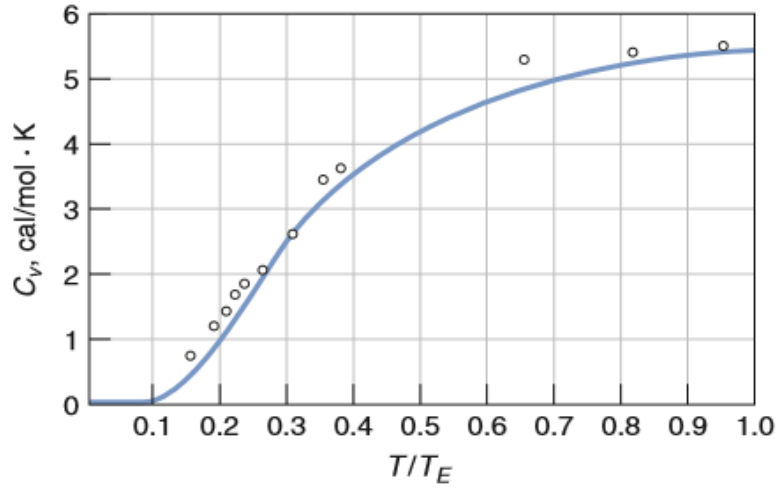
$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N_A \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (3.1.1.6)$$

$\theta_E = \frac{h\nu_E}{k_B}$ Einstein sıcaklığı olup ısı miktarı aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N_A \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{e^{\theta_E/T} - 1} \quad (3.1.1.7)$$

Bu durumda Einstein özısı miktarının değişimini yeni varsayımlardan yola çıkarak sıcaklığın tüm aralıklarında formülize etmiş olur. Denklem (3.1.6) ye göre sıcaklık sıfır kelvine yaklaştığında özısı miktarı sıfıra yaklaşır ve sıcaklık yüksek sıcaklıklarda özısı miktarı $3R$ değerine yaklaşır. (Kittel, 1966).

Aşağıdaki şekilde elmas elementi için; (3.1.7) denkleminde ve deneysel sonuçlardan düşük sıcaklık değerleri için grafik oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak Dulong Petit yasasına nazaran Einstein yaklaşımı probleme daha fazla açıklık getirdi. Fakat sıcaklık değerleri sıfıra yaklaştığında sapmalar gözlendiği için bunlara dikkat etmek gerekliydi. Einstein'ın çalışmalarını geliştiren Debye, molekülleri sıfırdan farklı olmak koşuluyla maksimum ν_D frekansına sahip olan osilatörlerden tek frekans değerinde salınma kuramını esas alarak ısı miktarını açıklayan genel bir formüle ulaştı.



Şekil-10: Elmasın molar ısı kapasitesinin T'ye göre değişmesi Einstein ve Debye yaklaşımına göre değişmesi verilmiştir. $T_E = \theta_E = \frac{h\nu_E}{k_B}$. Sürekli çizgi Einstein yaklaşımının sonucudur (Kittel, 1966).

3.1.2. Öz Isı Kapasitesi İçin N Boyutlu Debye Teorisi

Brillouin bölgesinde birim frekans aralığındaki fonon yoğunluğunu $g(\omega)$ ile sembolize edilir. Bu bölgede k izin verilen birim hücre sayısıdır. Buradan gereken sayıda serbestlik derecesini otomatik olarak yazabiliriz:

$$N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega \quad (3.1.2.1)$$

N birim hücre sayısını ω_D ise Debye frekansıdır. Buradan bütün hücrelerde bulunan atomların toplam enerjisini (3.1.2.1) şeklinde yazabiliriz:

$$E = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega(q)}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} dq \quad (3.1.2.2)$$

Yukardaki formülde gerekli işlemler yapıldıktan sonra;

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^3 v^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} d\omega \quad (3.1.2.3)$$

elde edilir. Toplam enerji için (3.1.2.2) formülünü göre sıcaklığın tüm değerlerinde geçerli olan sabit hacimde ısı miktarını hesaplayabiliriz:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3k_B N_A L_V \left(\frac{\theta_D}{T} \right) . \quad (3.1.2.4)$$

Burada $L_V \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ fonksiyonu aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$L_V \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 4D_3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} . \quad (3.1.2.5)$$

$L_V \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ ifadesini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$L_V \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx . \quad (3.1.2.6)$$

Böylelikle sıcaklığın tüm aralığı için Debye yaklaşımı kullanılarak C_V ısı kapasitesi hesaplanabilmektedir.

Tüm katılarda olduğu gibi C_V verildiğinde, genel bir termodinamik ilişki vasıtasıyla C_P buluna bilinir:

$$C_P(T) - C_V(T) = \frac{A_0 T}{T_m} (C_P(T))^2 \quad (3.1.2.7)$$

burada T_m erime sıcaklığı, A_0 sabit olup $A_0 = 5.12 \times 10^{-3} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ değerini alır. Teorik olarak katı maddenin sıcaklığa bağlı olarak genişlemesini ve bunun sonucunda elastik özelliklerde meydana gelen değişiklikleri göz ardı etmek normaldir; bu ihmal sadece küçük hatalar içerir.

Serbest enerji formülünü kullanarak katıların entropisini aşağıdaki formüle göre hesaplayabiliriz:

$$S = -3Nk_0 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) + 4Nk_0 D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (3.1.2.8)$$

Debye fonsiyonları, katıların ısı kapasitelerinin değerlendirilmesinde özellikle birçok fiziksel problemin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Eymet, V., Brasil, A. M., El Hafi, M., Farias, T. L., & Coelho, P. J. (2002); Mason, W. P. (Ed.). (2013)). Mössbauer Debye sıcaklığı adı verilen bir parametre aracılığıyla kimyasal bağlanmanın gücü geri tepkimesiz spektrum altında hesaplanabilen kesir değerler öne sürmüştür. (Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., & Schmidt, P. C. (2003); Housley, R. M., & Hess, F. (1966)). Literatürde n boyutlu Debye fonksiyonunun

ve Debye fonksiyonuna bağlı katıların diğer özelliklerinin ve Debye sıcaklığının değerlendirmesi için çeşitli etkili sayısal yöntemler önerilmiştir.(Housley, R. M., & Hess, F. (1966); Cheban, Y. V., Lau, S. F., & Wunderlich, B. (1982)). Debye sıcaklığının doğru hesaplanması fononların kuantum mekaniği ve klasik davranışları arasındaki sınırı tanımlar (Touloukian, Y. S., & Makita, T. (1970); Konti, A., & Varshni, Y. P. (1969)). Debye fonksiyonları farklı yaklaşımlardan biri olan Tarasov denklemleri kullanarak katıların ısı kapasitelerinin hesaplanmasında kullanılabilir.(Tarasov, V. V., & Yunitskii, G. A. (1950)). Binom toplama teoremi kullanılarak n boyutlu Debye fonksiyonları için genel şekilde analitik formül oluşturulması katıların fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında önemli gelişme sağlamıştır (Mason, W. P. (Ed.). (2013); Schilling, H. (1972); Gaur, U., Mehta, A., & Wunderlich, B. (1978)).

$$D_n(\beta, x) = \frac{n}{x^n} \int_0^x \frac{t^n}{(e^t - 1)^\beta} dt \quad (3.1.2.9)$$

n boyutlu Debye fonksiyonunun katıların termodinamik özelliklerinin hesaplanması için çok önemlidir(Mason, W. P. (Ed.). (2013); Williams, K. F. E., Johnson, C. E., Johnson, J. A., Holland, D., & Karim, M. M. (1995)). n boyutlu Debye fonksiyonlarının analitik hesaplanmasında önemli bir gelişme son zamanlarda yapılan çalışmalarda binomial açılım teoremi kullanılarak sağlanmıştır. n sayısının kesir ve tam sayılı değerleri için binomial açılım teoremini aşağıdaki gibi yazabiliriz $|x| > |y|$:

$$(x \pm y)^n = \sum_{m=0}^{\infty} (\pm 1)^m F_m(n) x^{n-m} y^m \quad (3.1.2.10)$$

Burada $F_m(n)$ binomial kaysayılar olup aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$F_0(n) = 1 \text{ ve} \\ F_m(n) = \begin{cases} (n!/[m! (n - m)!]) & \text{for integer } n \\ \frac{(-1)^m \Gamma(m-n)}{m! \Gamma(-n)} & \text{for nointeger } n \end{cases} \quad (3.1.2.11)$$

Binomial açılım teoremini kullanarak n boyutlu Debye fonksiyonları için seri açılım formülünü türetebiliriz. Denklem (3.1.2.10) de denklem (3.1.2.9) kullanılarak n boyutlu Debye fonksiyonları için aşağıdaki ilişkiyi elde ederiz:

$$D_n(\beta, x) = \frac{n}{x^n} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^N (-1)^i F_i(-\beta) \frac{\gamma(n+1, (i+\beta)x)}{(i+\beta)^{n+1}} \quad (3.1.2.12)$$

Denklem (3.1.2.12) te $\gamma(\alpha, x)$ tamamlanmamış gamma fonksiyonu olup aşağıdaki gibi tanımlanır.(Gradshteyn, I. S., & Ryzhik, I. M. (2014)).

$$\gamma(\alpha, x) = \int_0^x t^{\alpha-1} e^{-t} dt \quad (3.1.2.13)$$

n boyutlu Debye fonksiyonunun doğru hesaplanmasında tamamlanmamış gamma fonksiyonunun doğru hesaplanması önemlidir.(Guseinov, I., & Mamedov, B. (2002); Guseinov, I. I., & Mamedov, B. A. (2004)).

Yukarı doğru tekraralama bağıntısı;

$$D_n(\beta, x) = \frac{nx}{(n+1)(e^x-1)^\beta} + \frac{n\beta x}{(n+1)^2} (D_{n+1}(\beta, x) + D_{n+1}(\beta + 1, x)) \quad (3.1.2.14)$$

Aşağı doğru tekraralama bağıntısı;

$$D_n(\beta, x) = \frac{n}{(\beta-1)(e^x-1)^{\beta-1}} + \frac{n^2}{(n-1)(\beta-1)x} (D_{n-1}(\beta-1, x) - D_n(\beta-1, x)) \quad (3.1.2.15)$$

Bu denklem $(e^t - 1)^{-\beta}$ ve $d\vartheta = t^n dt$ kullanılarak denklem 1 den kolayca türetilebilir;

$$\frac{e}{e^x-1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{x^n}{n!} \quad (3.1.2.16)$$

Bernoulli sayısı cinsinden debye fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$D_n(1, x) = \frac{n}{x^n} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^N B_i \frac{x^{n+i}}{i!(n+i)} \quad (3.1.2.17)$$

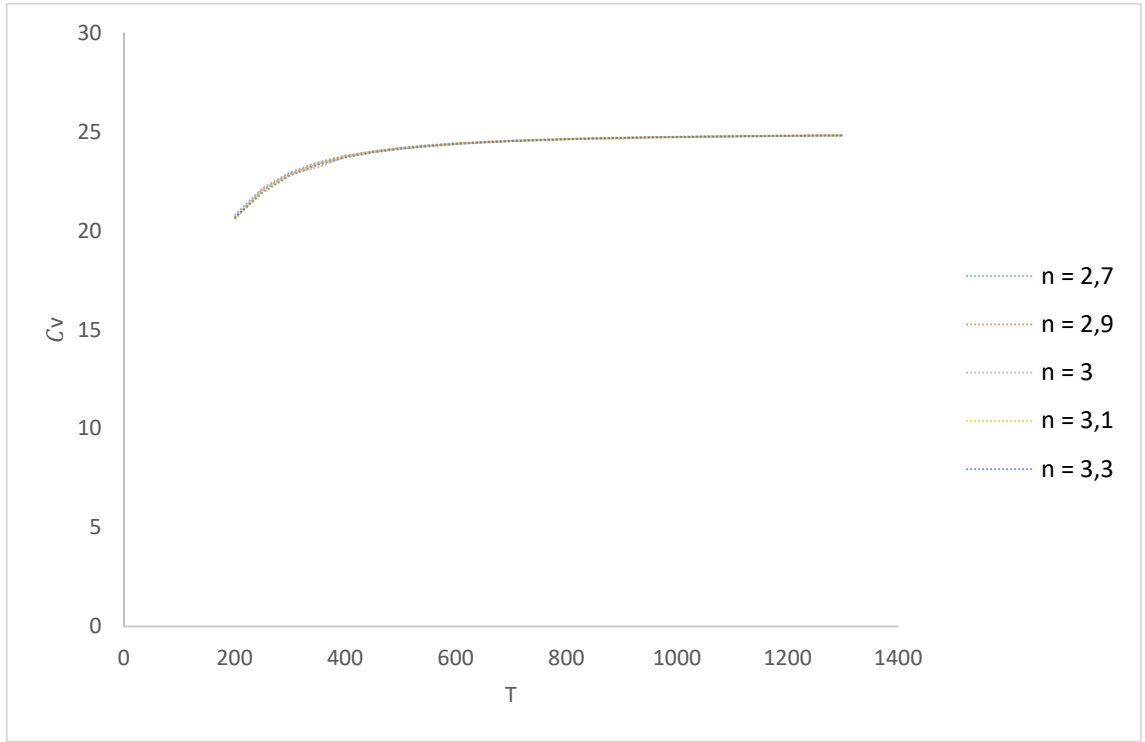
4. BULGULAR

4.1. Vanadiumun Öz Isı Kapsitesinin Sıcaklığa Göre Değişiminin N Boyutlu Debye Yaklaşımı Kullanılarak Hesaplanması

Çizelge 1. Vanadiumun $C_v(T)$ sabit hacimde öz ısı miktarının n farklı değerlerinde sıcaklığa gören boyutlu Debye yaklaşımı kullanılarak hesaplanması ($\theta_D = 399K$).

T	n = 2,7	n = 2,9	n = 3	n = 3,1	n = 3,3
200	20,78189	20,66313	20,6075	20,55417	20,65583
250	22,1538	22,0725	22,03448	21,99793	21,92909
300	22,9554	22,89694	22,86947	22,8431	22,79361
350	23,4595	23,41558	23,19494	23,37512	23,33774
400	23,79536	23,76128	23,74526	23,72986	23,7008
450	24,02968	24,0025	23,9897	23,99748	23,9543
500	24,19932	24,1772	24,16686	24,15685	24,13795
550	24,32592	24,30769	24,29907	24,29078	24,27509
600	24,42282	24,4075	24,40031	24,39333	24,38012
650	24,49856	24,4856	24,47949	24,47355	24,46229
700	24,55885	24,54782	24,54255	24,53745	24,52776
750	24,60759	24,59812	24,5935	24,58915	24,58074
800	24,64752	24,63936	24,6354	24,63156	24,6242
850	24,68262	24,67357	24,67012	24,66676	24,66229
900	24,70833	24,70225	24,6992	24,65628	24,69058
950	24,73175	24,72651	24,72388	24,72128	24,71623
1000	24,75169	24,74721	24,7449	24,74263	24,7381

1020	24,7588	24,75464	24,75247	24,7503	24,7462
1040	24,76557	24,76164	24,75959	24,75753	24,75345
1060	24,7719	24,76824	24,7663	24,76435	24,76046
1080	24,7778	24,77447	24,77264	24,77079	24,767
1100	24,78354	24,78036	24,77864	24,77688	24,77335
1120	24,78887	24,78593	24,78431	24,78264	24,77928
1140	24,79391	24,7912	24,78968	24,7881	24,7849
1160	24,79868	24,79619	24,79476	24,79327	24,79023
1180	24,80319	24,8009	24,79959	24,7981	24,79528
1200	24,80747	24,80541	24,80416	24,80284	24,8
1220	24,81153	24,8096	24,8085	24,80727	24,80465
1240	24,81537	24,81372	24,81264	24,81148	24,809
1260	24,81902	24,81756	24,81657	24,81548	24,81313
1280	24,82248	24,82122	24,82031	24,81925	24,81707
1300	24,82577	24,8247	24,82387	24,82292	24,82083

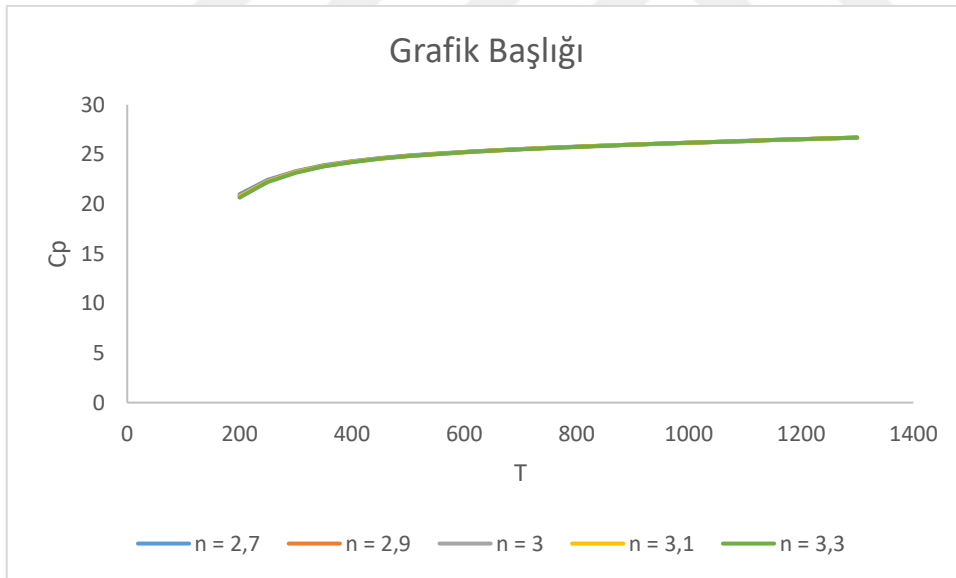


Şekil 11. Vanadiumun $C_v(T)$ sabit hacimde öz ısı miktarının n farklı değerlerinde sıcaklığa göre değişmesi (yeşil çizgi $n=2,7$, kırmızı çizgi $n=2,9$, siyah çizgi $n=3$, sarı çizgi $n=3,1$, mavi çizgi ise $n=3,3$ değerlerine karşılık gelir).

Çizelge 2. Vanadiumun C_p sabit basınçta öz ısı miktarının n farklı değerlerinde sıcaklığa gören boyutlu Debye yaklaşımı kullanılarak hesaplanması ($\theta_D = 399K$ ve $T_m = 2183K$)

T	n = 2,7	n = 2,9	n = 3	n = 3,1	n = 3,3	(Desai,1986)
200	20,9877	20,86262	20,8059	20,75157	20,64937	
250	22,4404	22,35714	22,31805	22,28056	22,20996	
300	23,32477	23,26438	23,2363	23,20882	23,15754	24,641
350	23,9095	23,8639	23,84247	23,82189	23,78309	
400	24,32449	24,2889	24,27216	24,25608	24,22257	25,783
450	24,6367	24,60822	24,5948	24,5813	24,55755	
500	24,8833	24,86	24,84908	24,83851	24,81854	26,517
550	25,08628	25,0669	25,05775	25,01894	25,03228	
600	25,2589	25,2426	25,23487	25,22741	25,2133	
650	25,4099	25,396	25,38947	25,38309	25,371	
700	25,5452	25,5332	25,52759	25,52208	25,51161	
750	25,6685	25,6583	25,6533	25,64856	25,63942	
800	25,7829	25,77402	25,7697	25,7655	25,75746	
850	25,89023	25,88249	25,87871	25,87501	25,86792	
900	25,9919	25,9852	25,98134	25,97868	25,97238	
950	26,08928	26,08347	26,08055	26,07767	26,07206	
1000	26,18297	26,17798	26,17542	26,1728	26,16787	
1020	26,21959	26,2149	26,21247	26,21009	26,20527	
1040	26,25577	26,25137	26,249	26,24676	26,2422	
1060	26,29155	26,28743	26,28526	26,28306	26,2787	
1080	26,32695	26,32311	26,32105	26,31896	26,3148	
1100	26,362	26,35842	26,35648	26,3545	26,35052	
1120	26,39673	26,39341	26,39157	26,38969	26,38589	
1140	26,43115	26,42808	26,42635	26,42457	26,4294	

1160	26,4652	26,46246	26,46084	26,45915	26,45569	
1180	26,49915	26,4965	26,49505	26,49345	26,49015	
1200	26,53276	26,53042	26,529	26,52749	26,52435	
1220	26,56615	26,56403	26,56121	26,56129	26,5583	
1240	26,59931	26,59742	26,59619	26,59486	26,59202	
1260	26,63226	26,6306	26,62946	26,62521	26,62552	
1280	26,66502	26,6635	26,66253	26,66136	26,65881	
1300	26,6976	26,69637	26,69541	26,69432	26,69191	



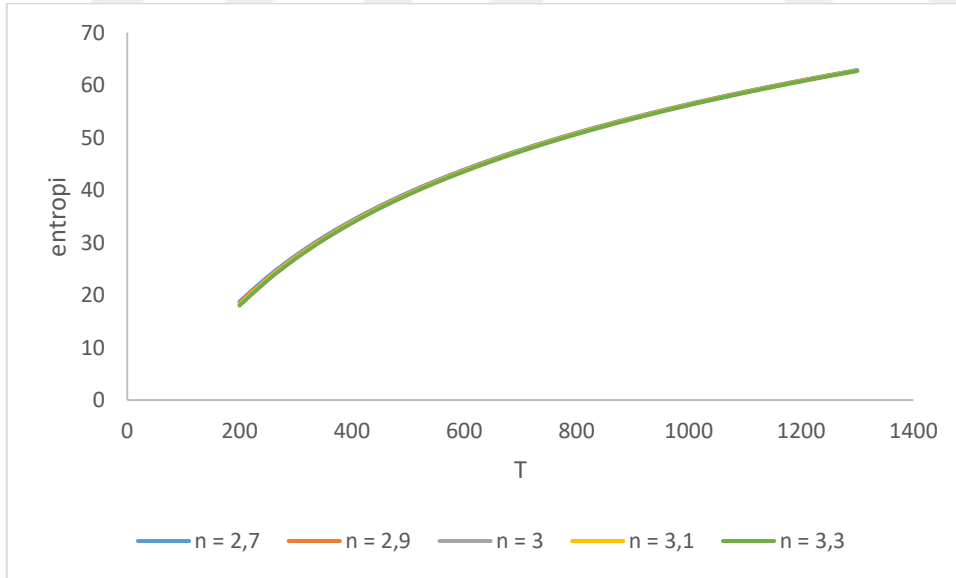
Şekil 12. Vanadiumun $C_p(T)$ sabit basıçta öz ısı miktarının n farklı değerlerinde sıcaklığa göre değişmesi (mavi çizgi $n=2,7$,kırmızı çizgi $n=2,9$,siyah çizgi $n=3$,sarı çizgi $n=3,1$, yeşil çizgi ise $n=3,3$ değerlerine karşılık gelir).

4.2. Vanadiumun Entropisinin Sıcaklığa Göre Değişiminin N Boyutlu Debye Yaklaşımı Kullanılarak Hesaplanması

Çizelge 3. Vanadium elementinin entropisinin sıcaklığa göre değişiminin N boyutta Debye yaklaşımı kullanılarak n farklı değerde hesaplanması($\theta_D = 399K$ ve $T_m = 2183K$)

T	n = 2,7	n = 2,9	n = 3	n = 3,1	n = 3,3
200	18,7578	18,47792	18,14972	18,22093	18,00503
250	23,48166	23,23149	23,11604	23,0079	22,80631
300	27,54074	27,31697	27,21407	27,11654	26,93605
350	31,07597	30,87451	30,78177	30,63782	30,53091
400	34,19699	34,0142	33,93	33,85081	33,70217
450	36,98567	36,81874	36,7418	36,66877	36,53332
500	39,5033	39,3498	39,27901	39,21181	39,08712
550	41,79633	41,65435	41,58885	41,52665	41,41121
600	43,9006	43,76859	43,70768	43,64981	43,54239
650	45,8442	45,7209	45,66399	45,60992	45,50951
700	47,6495	47,53391	47,48051	47,42578	47,33555
750	49,33467	49,22584	49,1755	49,1278	49,03905
800	50,91442	50,81167	50,76418	50,719	50,63519
850	52,40106	52,30375	52,25872	52,21601	52,13654
900	53,80483	53,71244	53,66972	53,62911	53,5536
950	55,13441	55,0464	55,00582	54,96715	54,89524
1000	56,39719	56,31334	56,27454	56,23761	56,16901
1020	56,88504	56,80273	56,76463	56,72539	56,68099
1040	57,3636	57,28276	57,24535	57,20975	57,14354
1060	57,8332	57,7538	57,71704	57,68206	57,617
1080	58,29418	58,21616	58,18003	58,14566	58,08171

1100	58,74684	58,67015	58,63464	58,6008	58,53798
1120	59,19148	59,11609	59,0811	59,04754	58,98611
1140	59,6283	59,55423	59,5198	59,4872	59,42638
1160	60,0577	59,98485	59,95107	59,91891	59,85906
1180	60,47994	60,4082	60,37496	60,34332	60,28442
1200	60,89511	60,82453	60,79181	60,76066	60,70268
1220	61,30352	61,23405	61,20184	61,17118	61,11409
1240	61,70538	61,63699	61,60527	61,57508	61,5188
1260	62,10088	62,03355	62,00232	61,97258	61,9171
1280	62,49024	62,4239	62,39317	62,36387	62,30931
1300	62,87364	62,80832	62,77801	62,74915	62,69538



Şekil 13. Vanadium elementinin entropisinin sıcaklığa göre değişiminin N boyutta Debye yaklaşımı kullanılarak n farklı değerde hesaplanarak gösterilmesi (mavi çizgi n=2,7 ,kırmızı çizgi n=2,9 ,siyah çizgi n=3 ,sarı çizgi n=3,1 , yeşil çizgi ise n=3,3 değerlerine karşılık gelir.)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde yüksek kaliteli cihazlarda kullanılan malzemelerin yapısını oluşturan yapı malzemelerinin termodinamik özellikleri özelliklerinin incelenmesi çok önemlidir. Maddelerin termodinamik özelliklerinin incelenmesi için birçok deneysel ve teorik yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden biride katıların tüm termodinamik özelliklerini incelenmesinde geniş uygulama alanı olan Debye yaklaşımıdır. Debye yaklaşımına göre tüm malzemelerin termodinamik özelliklerinin sıcaklığa göre değişmesini incelemek mümkündür. Termodinamik özelliklerden olan sabit hacimde ve sabit basınçta öz ısı miktarları ve entropinin Debye yaklaşımına incelenmesi ile önemli sonuçlara ulaşılabılır. Bu malzemeler pratik uygulamalarda oldukça önemli yer kaplar. Neredeyse tüm endüstriyel ve elektronik cihazlarda kullanılan maddelerin çoğu katı maddelerden oluşur. Bu katı maddelerden biri olan vanadyum yaygın kullanılan katı malzemelerden biridir. Son zamanlarda teknolojik alanda fazlasıyla devre elemanı ve makinelerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu yüzden vanadyumun termodinamik özelliklerinin hassas olarak incelenmesi önemlidir. Bu tezde vanadyumun sabit hacim ve sabit basınç altında öz ısı miktarları ve entropisinin sıcaklığa göre değişmesi ilk defa n sayısının tam ve kesir sayılı değerlerinde incelenmiştir. İlk defa vanadyumun öz ısı miktarlarının ve entropisini hesaplama formülünde ortaya çıkan Debye fonksiyonu n sayısının tam ve kesir sayılı değerlerinde hesaplanması için son zamanda literatürde geliştirilen yeni analitik formülü kullanılmıştır. Genelde kaynaklardaki çalışmalarda n sayısının sabit tam sayılı değerine göre hesaplamalar yapılmıştır.

Alınan hesaplama sonuçları n sayısının farklı tam ve kesir sayılı değerlerinde vanadyumun öz ısı miktarlarının ve entropisini sıcaklığa göre değişmesi Çizelge 1-3 ve Şekil 1-3 şeklinde verilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi öz ısı miktarlarının ve entropisini sıcaklığa göre değişmesi n sayısının $n=2,7$, $n=2,9$, $n=3$, $n=3,1$, $n=3,3$ değerlerinde alınan sonuçlar uyumlu olduğu hesaplamaların doğru ve hassas olduğunun göstergesidir. Şekil 1-3’de alınan sonuçların uyumlu olduğu ve uygulanan yöntemin başarılı olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca Çizelgelerden görüldüğü gibi öz ısı miktarlarının ve entropisinin sıcaklığa göre değişmesinin hesaplanmasında uygulanan Debye yaklaşımı vanadyumun erime sıcaklığına kadar olan tüm ara değerlerinde doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Genelde başka yöntemlerde alınan sonuçlar sıcaklığın

belirli aralıklarında doğru sonuçlar vermektedirler. Buda tezde uygulanan yöntemin vanadyumun diğer termodinamik özelliklerinin hassas hesaplanmasında kullanılmasında önemli katkı sağlamış olur. Sonuç olarak vanadyumun öz ısı miktarlarının ve entropisinin sıcaklığa göre değişmesi n sayısının tam ve kesir sayı değerlerinde Debye yaklaşımlarının hassas, yeterli ve hızlı olarak hesaplama kolaylığı sağladığı görülmüştür. Böylece vanadyumun diğer termodinamik özellikleri Debye modeline göre hassas hesaplanabilir.



6. KAYNAKLAR

- Abeles, B. (1963). Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures. *Physical Review*, 131(5), 1906
- Abu-Eishah, S. I. (2001). Correlations for the thermal conductivity of metals as a function of temperature. *International journal of Thermophysics*, 22, 1855-1868.
- Anselm, A. I. (1973). Fundamentals of statistical physics and thermodynamics. *M: Nauka*.
- Arblaster, J. W. (2017). Thermodynamic properties of vanadium. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38(1), 51-64.
- Aristova, N. M., Belov, G. V. E., Morozov, I. V., & Sineva, M. A. (2018). Thermodynamic properties of condensed uranium dioxide. *High Temperature*, 56, 652-661.
- Balkanski, M., Wallis, R. F., & Wallis, R. F. (2000). *Semiconductor physics and applications* (Vol. 8). Oxford University Press.
- Barron, T. H. K., Collins, J. G., & White, G. K. (1980). Thermal expansion of solids at low temperatures. *Advances in Physics*, 29(4), 609-730.
- Belov, G. V., Iorish, V. S., & Yungman, V. S. (1999). IVTANTHERMO for Windows—database on thermodynamic properties and related software. *Calphad*, 23(2), 173-180.
- Cheban, Y. V., Lau, S. F., & Wunderlich, B. (1982). Analysis of the contribution of skeletal vibrations to the heat capacity of linear macromolecules in the solid state. *Colloid and Polymer Science*, 260, 9-19.
- Chickos, J. S., & Acree Jr, W. E. (2003). Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880–2002. *Journal of physical and chemical reference data*, 32(2), 519-878.
- Debye, P. (1912) Concerning the theory of specific heat. *Ann Physik*, 39, 789-839.
- Desai, C. S., Somasundaram, S., & Frantziskonis, G. (1986). A hierarchical approach for constitutive modelling of geologic materials. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 10(3), 225-257
- Einstein, A. (1989). The Collected Papers of Albert Einstein, Vol. 2, The Swiss Years: Writings, 1900–1909 (English Translation Supplement).
- Eymet, V., Brasil, A. M., El Hafi, M., Farias, T. L., & Coelho, P. J. (2002). Numerical investigation of the effect of soot aggregation on the radiative properties in the infrared region and radiative heat transfer. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 74(6), 697-718.

- Fraser, D. A. (1986). *The physics of semiconductor devices*. Clarendon Press.
<https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/mozbey/126308/entropi.pdf>
- Gaur, U., Mehta, A., & Wunderlich, B. (1978). Heat capacity measurements by computer-interfaced DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 13(1), 71-84.
- Glushko, V. P., & Gurvich, L. V. (1978). Termodinamicheskie svoïstva individual'nykh veshchestv: spravochnoe izdanie v chetyrekh tomakh. *Termodinamicheskie svoïstva individual'nykh veshchestv: spravochnoe izdanie v chetyrekh tomakh*.
- Glushko, V. P., & Gurvich, L. V. (1988). Thermodynamic properties of individual substances: Volume 1, parts 1 and 2.
- Gradshteyn, I. S., & Ryzhik, I. M. (2014). *Table of integrals, series, and products*. Academic press.
- Gurvich, L. V. (1983). Ivtantermo-automatic data system on thermodynamic properties of substances. *Vestnik Akademii Nauk SSSR*, (3), 54-65.
- Guseinov, I. I., & Mamedov, B. A. (2007). Calculation of integer and noninteger n-dimensional debye functions using binomial coefficients and incomplete gamma functions. *International Journal of Thermophysics*, 28, 1420-1426.
- Guseinov, I., & Mamedov, B. (2002). Evaluation of overlap integrals with integer and noninteger n Slater-type orbitals using auxiliary functions. *Molecular modeling annual*, 8, 272-276.
- Guseinov, I. I., & Mamedov, B. A. (2004). Evaluation of incomplete gamma functions using downward recursion and analytical relations. *Journal of Mathematical Chemistry*, 36, 341-346.
- Housley, R. M., & Hess, F. (1966). Analysis of Debye-Waller-factor and Mössbauer-thermal-shift measurements. I. General theory. *Physical Review*, 146(2), 517.
- Kecik, D., Onen, A., Konuk, M., Gürbüz, E., Ersan, F., Cahangirov, S., ... & Ciraci, S. (2018). Fundamentals, progress, and future directions of nitride-based semiconductors and their composites in two-dimensional limit: A first-principles perspective to recent synthesis. *Applied Physics Reviews*, 5(1).
- Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics* (Vol. 8, pp. 105-130). New York: Wiley.
- Konti, A., & Varshni, Y. P. (1969). Debye temperatures of 24 cubic elements by three methods. *Canadian Journal of Physics*, 47(19), 2021-2029.
- Landau, L. D., Lifshits, E. M., & Pitaevskiĭ, L. P. (1980)
- Lineva, V. I., Sineva, M. A., Morozov, I. V., & Belov, G. V. E. (2020). Thermodynamic properties of vanadium in a condensed state. *High Temperature*, 58, 44-49.

- Magomedov, M. N. (2002). Thermodynamically consistent calculation of the Debye temperature using thermophysical data. *High temperature*, 40(4), 542-545.
- Mason, W. P. (Ed.). (2013). *Properties of Gases, Liquids, and Solutions: Principles and Methods*. Academic Press.
- Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., & Schmidt, P. C. (2003). Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases. *Intermetallics*, 11(1), 23-32.
- Roy, D. K. (2004). *Physics of semiconductor devices*. Universities Press.
- Schilling, H. (1972). *Statistische Physik in Beispielen*. Fachbuchverl..
- Schwarz, U. (2019). Theoretical biophysics. *Lecture notes*.
- Shomate, C. H. (1944). High-temperature heat contents of magnesium nitrate, calcium nitrate and barium nitrate1. *Journal of the American Chemical Society*, 66(6), 928-929.
- Sineva, M. A., Morozov, I. V., Belov, G. V., Aristova, N. M., & Lavrinenko, Y. (2019, November). Simultaneous analysis of the enthalpy increment and heat capacity data measurements for updating the IVTANTHERMO database. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1385, No. 1, p. 012025). IOP Publishing.
- Tarasov, V. V., & Yunitskii, G. A. (1950). Theory of heat capacity of chain and layer structures. *Zh. fiz. khim*, 24(1), 111-128.
- Touloukian, Y. S., & Makita, T. (1970). Thermophysical properties of matter-the TPRC data series. volume 6. specific heat-nonmetallic liquids and gases. *Thermophysical and electronic properties information analysis center lafayette in*.
- Williams, K. F. E., Johnson, C. E., Johnson, J. A., Holland, D., & Karim, M. M. (1995). Mossbauer spectra of tin in binary Si-Sn oxide glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(49), 9485.
- Wunderlich, B. (1962). Motion in polyethylene. II. Vibrations in crystalline polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 37(6), 1207-1216.
- Wunderlich, B. (1962). Motion in polyethylene. II. Vibrations in crystalline polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 37(6), 1207-1216.
- Zhang, P., Valfells, Á., Ang, L. K., Luginsland, J. W., & Lau, Y. Y. (2017). 100 years of the physics of diodes. *Applied Physics Reviews*, 4(1).

ÖZGEÇMİŞ

