

Hakkında

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi'nde, Biyoloji, Fizik, Kimya, Matematik ve İstatistik alanlarında uluslararası özgünlük taşıyan nitelikli araştırma ve derleme makaleleri yayımlanmaktadır. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi yılda iki kez elektronik olarak Türkçe yayım yapan hakemli, ulusal ve akademik bir dergidir. Dergiye gönderilen makaleler amaç, kapsam ve yeterlilik kriterleri bakımından editör tarafından değerlendirilerek uygun bulunanlar alan editörlerine yönlendirilmektedir. Kör hakemlik uygulanarak en az iki uzman hakem görüşü ile makale inceleme aşamasını tamamlanmaktadır. Dergiye gönderilen makalelerin içerikleri özgün, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olmalıdır. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi makale basımı için herhangi bir ücret talep etmemektedir.

Yayın Kurulu

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi

İmtiyaz Sahibi:	Prof. Dr. Uğur ÜNAL (Rektör)
Genel Yayın Yönetmeni:	Prof. Dr. Reşat KASAP (Dekan)

Baş Editör: Prof. Dr. Deniz YÜZBAŞIOĞLU

Editör Yardımcıları:

Prof. Dr. Zehranur YÜKSEKDAĞ	Prof. Dr. Bayram ÇEKİM	Prof. Dr. Tarık ASAR
------------------------------	------------------------	----------------------

Alan Editörleri:

Doç. Dr. Ebru Şebnem YILMAZ	Prof. Dr. Yasemin ŞAFAK ASAR	Prof. Dr. Nurşen SARI
Prof. Dr. H. Hasan ÖRKÇÜ	Doç. Dr. Semra TÜRKAN	Doç. Dr. Levent KARGIN
Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ	Prof. Dr. Gürhan İÇÖZ	Prof. Dr. Abdullah YILDIZ
Doç. Dr. Damla AMUTKAN MUTLU		

Dil Editörü: Arş. Gör. Ömer ÇELİK

Yayın Danışma Kurulu:

Doç. Dr. Akif ÖZBAY	Prof. Dr. Ali TEKE	Prof. Dr. Bekir SARI
Prof. Dr. Belma ASLIM	Prof. Dr. Birol ALTIN	Prof. Dr. Cem KADILAR
Prof. Dr. Emre GÜR	Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU	Prof. Dr. Fatma TAŞDELEN YEŞİLDAL
Prof. Dr. Fatma ÜNAL	Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL	Prof. Dr. Harun KARSLI
Prof. Dr. Metin AK	Prof. Dr. Ogün DOĞRU	Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK
Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL	Prof. Dr. Zekiye SULUDERE	

Teknik Sorumlular:

Öğr. Gör. Argun TÜRKER	Arş. Gör. Görkem LİMAN
------------------------	------------------------

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, 06500 ANKARA / TÜRKİYE

Telefon: (+90) 312 202 10 01

Faks: (+90) 312 212 22 79

E-posta: fenfakultesidergisi@gazi.edu.tr

Web adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/guffd>

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi, 5. Cilt (2), Kasım, 2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

- İlker Kara, Ammar Hamdan Dheyabi, Ahmet Furkan Kayış, Özcan Yalçınkaya, Abjar İbrahim Rashid Hafed (2024)**, SILAR Yöntemi ile Hazırlanan ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Yüzey ve Optik Özelliklerine Nikel Katkısının Etkisinin İncelenmesi (Araştırma Makalesi) 90-100
- Oğuz Özbek (2024)**, Bütünüyle Katı Hal PVC Membran Gümüş(I)-Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Uygulamaları (Araştırma Makalesi) 101-107
- Hatice Nur Karakavak, Gamze Özel (2024)**, Hisse Senedi Fiyatlarının Benford Kanunu ve Uç Değer Dağılımlar ile İncelenmesi (Araştırma Makalesi) 108-121
- Fatih Öksüzöğlü (2024)**, LATP Seramik Elektrolit ve Polimer Elektrolitten Oluşan Kompozit Katı Elektrolit Sentezi (Araştırma Makalesi) 122-130
- Mehmet Hanefi Altun, Ülkü Dinlemez Kantar (2024)**, Modifiye Bernstein-Durrmeyer-Stancu Operatörleri İçin Voronovskaya Tip Yaklaşım Teoremi (Araştırma Makalesi) 131-148
- Mine Fulya Gürsel, Hatice Tül Kübra Akdur (2024)**, Trafik Kaza Sayılarının Regresyon ve Karar Ağacı Yöntemleri ile Modellenmesi: Ankara Devlet Yolları Örneği (Araştırma Makalesi) 149-160
- Raziye Ertuğrul Uyar (2024)**, Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) Yapısının Frekansa Bağlı Dielektrik Parametrelerinin Analizi (Araştırma Makalesi) 161-168
- Halil İbrahim Efkere (2024)**, Çevre Dostu Bir Yaklaşım: One-Pot (Tek-Kap) Yeşil Sentez ile AgNP Sentezi, Kitosan Konsantrasyonunun Tanecik Boyutu Üzerine Etkisi ve Antibakteriyel Aktiviteleri (Araştırma Makalesi) 169-180
- Şule Yüksel Güngör (2024)**, İki Değişkenli Kantorovich Tipi Chlodowsky-Sheffer Operatörlerinin Yaklaşım Özellikleri (Araştırma Makalesi) 181-193

SILAR Yöntemi ile Hazırlanan ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Yüzey ve Optik Özelliklerine Nikel Katkısının Etkisinin İncelenmesi

İlker Kara¹, Ammar Hamdan Dheyabi¹, Ahmet Furkan Kayış², Özcan Yalçınkaya²

Abjar İbrahim Rashid Hafed²

¹Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 18100, Çankırı, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Ni Katkılı ZnO yarıiletken bir malzemedir.
- Ni katkısının etkileri incelenmiştir.
- SILAR yöntemi ile örnekler başarılı olarak büyütülmüştür.

Makale Bilgileri

Geliş: 03/03/2024
Kabul: 11/06/2024

Anahtar Kelimeler

The SILAR method,
Semiconductor,
Ni-doped ZnO

Öz

Bu çalışmada, SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan saf FTO/ZnO ve nikel (Ni) katkılı, 1% Ni FTO/ZnO, 2% Ni FTO/ZnO ve 3% Ni FTO/ZnO ince filmlerin yapısal, yüzey ve optik özelliklerine nikelin katkısının etkisi incelenmiştir. Üretilen filmlerin yapısal analizleri X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve nikel katkılı FTO/ZnO ince filmlerin kristal yapılarında ve yüzey morfolojilerinde önemli değişiklikler tespit edilmiştir. Ayrıca, optik özellikler UV-Vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiş ve nikelin filmlerin optik özelliklerine etkisi ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmiştir. ZnO ince filmlerdeki nikel dopant seviyeleri %1 ile %3 arasında değiştirilmiştir. SEM-EDS analizleri, üretilen ZnO ince filmlerin küme benzeri yapılar oluşturduğunu göstermiştir. Bu yapıların, nikel içeriğine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Üretilen örnekler arasında en homojen yüzey dağılımının %3 Ni-FTO/ZnO örneğinde olduğu gözlemlenmiştir. XRD analizleri, örneklerin baskın kırınım piklerini SnO₂ (FTO-taban) olarak tanımlamış ve çoğunlukla (101), (202) ve (211) düzlemleri boyunca yönlendirilmiş bir tetragonal kristal yapının olduğunu ortaya koymuştur. Ni-katki konsantrasyonu arttıkça, filmlerde pik yoğunluklarında artışlar ve yarı-pik genişliklerinde azalmalar gözlemlenmiş, bu da üretilen örneklerin güneş hücresi teknolojilerinde, yarı iletken tabanlı gaz sensörlerinde ve benzer alanlarda potansiyel kullanımını vurgulamaktadır.

Enhancing the Properties of ZnO Thin Films Through Nickel Doping Via the SILAR Method

Highlights

- *Ni-Doped ZnO is a semiconductor material.
- *The effects of Ni contribution have been studied.
- *Prefixes have been successfully enlarged with the SILAR method.

Article Info

Received: 03/03/2024
Accepted: 11/06/2024

Keywords

The SILAR method,
Semiconductor,
Ni-doped ZnO.

Abstract

In this study, the effect of nickel (Ni) doping on the structural, surface, and optical properties of pure FTO/ZnO and nickel-doped thin films, including 1% Ni FTO/ZnO, 2% Ni FTO/ZnO, and 3% Ni FTO/ZnO, prepared using the SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) method, was investigated. The structural analyses of the produced films were conducted using techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), revealing significant changes in the crystal structures and surface morphologies of nickel-doped FTO/ZnO thin films. Additionally, optical properties were examined using UV-Vis spectroscopy, and the effect of nickel on the optical properties of the films was thoroughly evaluated. The nickel dopant levels in the ZnO thin films were varied between 1% and 3%. SEM-EDS analyses showed that the produced ZnO thin films formed cluster-like structures, which were observed to vary depending on the nickel content. Among the produced samples, the most homogeneous surface distribution was observed in the 3% Ni-FTO/ZnO sample. XRD analyses identified the dominant diffraction peaks of the samples as SnO₂ (FTO-base) and revealed a predominantly tetragonal crystal structure oriented along the (101), (202), and (211) planes. As the Ni-dopant concentration increased, increases in peak intensities and decreases in peak widths were observed in the films, highlighting the potential use of the produced samples in solar cell technologies, semiconductor-based gas sensors, and similar fields.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İlker Kara, karaikab@gmail.com



1. GİRİŞ

Çinko oksit (ZnO) ince filmleri, nanoteknolojinin sağladığı fırsatlar sayesinde geniş bir uygulama yelpazesine sahip önemli bir nanomateryal olarak ortaya çıkmaktadır [1]. ZnO'nun nanoteknolojideki önemi onun çeşitli özelliklerine bağlanmaktadır. İlk olarak ZnO, geniş enerji bant aralığına sahip bir yarı iletken malzeme olarak hizmet etmekte ve çeşitli cihaz ve sensörlerin geliştirilmesinde önemli bir avantaj sunmaktadır [2]. Ayrıca ZnO'nun yüksek elektron hareketliliği ve termal kararlılığı, onu ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve fotovoltaik cihazlar gibi elektronik uygulamalarda etkili kılmaktadır [3]. ZnO ince filmler, nanoteknolojide öne çıkan bir malzeme olarak, alanda çok sayıda uygulama için çeşitli yöntemlerle hazırlanabilme konusunda ümit vaat etmektedir [4]. Özellikle atom katmanlarında üretilen ZnO ince filmleri nanoyapı oluşumu ve bunların elektronik, optik ve manyetik özelliklerinin anlaşılması açısından büyük önem taşımaktadır [5].

Ancak ZnO ince filmlerin fiziksel özellikleri; tane boyutuna, yüzey kalitesine, hazırlama koşulları ve üretim süreçleri gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Özellikle üretim yöntemi, film biriktirme için kullanılan alttaş ve katkılama süreci, ince filmlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Literatürde ZnO ince filmlerin üretimi için silikon, kuvars, safir, FTO ve ITO gibi substratların kullanımı araştırılmıştır [6-8]. Ayrıca, Ga, Ti, Al, Si, Sn ve Cu gibi metal katkı maddelerinin ZnO ince filmlerine katkılanması son zamanlarda geliştirilmiş optik özelliklere ve yüksek iletkenlik seviyelerine sahip malzemeler üretmiştir [9]. ZnO ince film üretmek için SILAR yöntemi, sol-jel işlemi, kimyasal buhar biriktirme (CVD), radyo frekansı magnetron püskürtme, termal buharlaştırma, ultrasonik sprey biriktirme ve aşamalı iyonik katman adsorpsiyon reaksiyon yöntemi dâhil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılmıştır [5].

Bu çalışmada, tabaka büyüme kontrollü, düşük maliyeti ve uygulama kolaylığı avantajlarından dolayı ince film üretimi için SILAR yöntemi seçilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik karakterizasyonu, UV-Vis spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu ile birlikte enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi [9]. Katkısız FTO/ZnO ince filmleri ve %1, %2 ve %3 oranında Ni katkılı FTO/ZnO filmleri SILAR yöntemi kullanılarak sentezlendi. Elde edilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri, UV-Vis spektroskopisi, XRD ve SEM/EDS teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada, üretilen ince filmlerin yasak bant aralığının 3,12 ile 3,21 eV arasında değiştiğini göstermiştir. Ayrıca değişen katkı oranlarıyla optik özelliklerde ve morfolojilerde değişiklikler gözlenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

İnce filmler çeşitli yöntemlerle büyütülebilmektedir. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) veya Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) gibi yöntemler, farklı kristal yapılarının oluşturulmasında ve film kalitesinin iyileştirilmesinde etkili olabilmektedir [2]. PVD yönteminde doğrudan bir malzeme kaynağından gelen buhar fazındaki atomları bir altkatmana taşımaktadır [3]. Bu durum, yüksek saflıkta ve düzgün bir şekilde biriktirilmiş filmlerin elde edilmesini sağlamaktadır. CVD yöntemi ise, gaz halindeki kimyasal reaktiflerin alttaş yüzeyine taşınması ve reaksiyon sonucu bir ince filmin biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. CVD yöntemi geniş bir malzeme yelpazesinde, özellikle karmaşık yapıların büyütülmesinde ve atomik kontrol gerektiren ince filmlerin üretiminde tercih edilmektedir [5]. SILAR yöntemi ise ince film büyüme sürecinde çeşitli avantajlar sunabilirken, diğer büyüme yöntemleri de benzersiz özelliklere sahip olabilmektedir. SILAR yöntemi, düşük sıcaklıklarda ve atmosferik koşullarda çalışma yeteneği ile maliyet etkin ve kolay uygulanabilir olması açısından avantajlıdır. Bu nedenle, ZnO ince filmlerin büyüme sürecinde üretilen film kalitesi üzerindeki etkili ve daldırma sayısı ile yüzey kalınlığı kontrol edilebilmesi de bu yöntemin tercih edilmesinde etkili olmaktadır.

Ardışık İyonik Katman Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemi, ince film üretimi için elverişli bir yöntemdir [10]. Nanomateryel üretiminde kullanılan güneş pilleri, sensörler ve optoelektronik cihazlar da dâhil olmak üzere bilimsel araştırmalarda ve çeşitli disiplinlerde yaygın olarak kullanılan SILAR yöntemi ince film büyümesini hassas bir şekilde kontrol etmek ve basit ve ucuz bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada, katkısız FTO/ZnO ince filmlerin yanı sıra %1, %2 ve %3 oranında Ni katkılı FTO/ZnO filmlerin üretimi için SILAR yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, istenen ince film özelliklerini elde etmede daha önceki çalışmalarda kanıtlanmış etkinliği ve uygunluğu nedeniyle seçilmiştir.

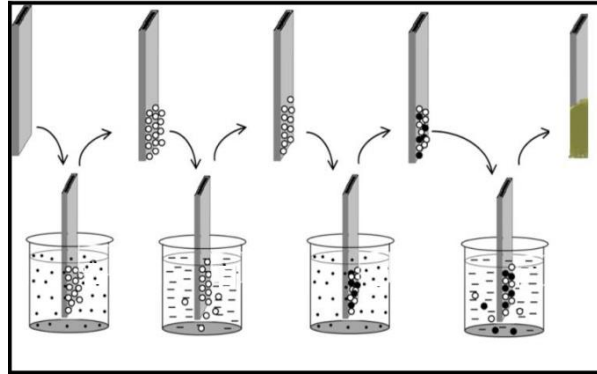
2.1. Materyal

2.1.1. Alttaş malzemesinin hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan substrat malzemeleri, ince film büyütme için en uygun koşulları sağlamak amacıyla titizlikle hazırlandı. 25 mm x 25 mm ölçülerinde ve 2 mm kalınlığında TEC8 modeli FTO kaplı cam altlıklar kullanıldı. Biriktirmeden önce, FTO kaplı camlar her türlü kirletici maddeyi ortadan kaldırmak için kapsamlı bir temizleme işleminden geçirildi. Başlangıçta, yüzeydeki yabancı maddeleri gidermek için substratlar sabunlu suyla durulandı. Daha sonra yüzey temizliğini daha da arttırmak için ultrasonik temizleyici ve aseton kullanılarak on dakika süreyle temizlendi. Bunu takiben substratlar, 1:1 etanol-su solüsyonunda on dakika daha ultrasonik yıkamaya tabi tutuldu. Bu titiz hazırlık, daha sonraki ince film biriktirme işlemleri için bozulmamış bir yüzey sağladı.

2.1.2. İnce film üretim süreci

ZnO ince filmlerinin FTO substratı üzerinde büyütülmesi ($[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) Çinko-amonyak kompleksi kullanılarak gerçekleştirildi. Çinko-amonyak çözeltisi kompleksini hazırlamak için 1:10 molar oranında $[Zn:NH_3=1:10]$ 0,1 M $ZnCl_2$ (pH değeri yaklaşık 5,5 olan) ve %25-28 NH_3 çözeltilerinden oluşan bir karışım hazırlandı (Şekil 1).



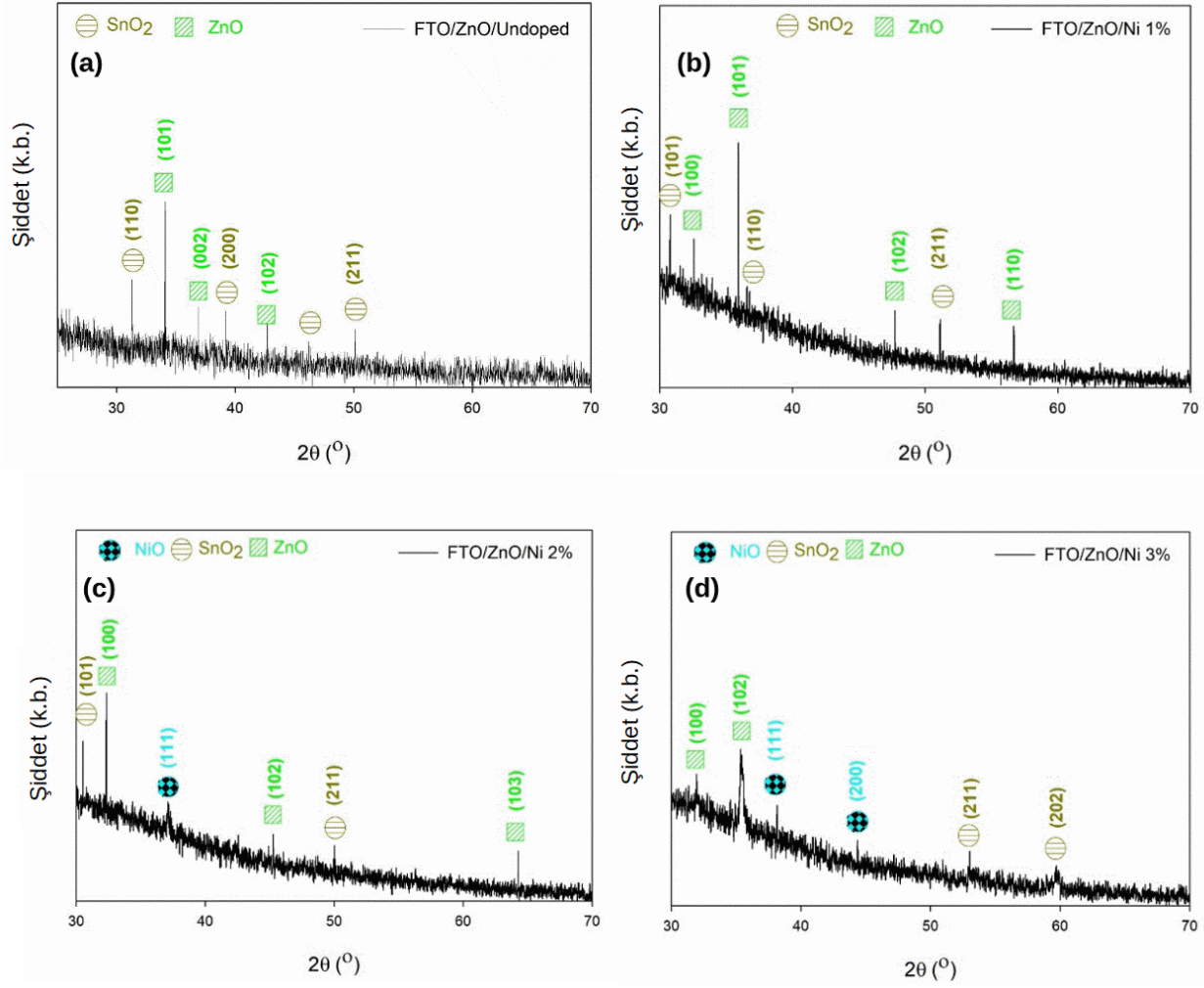
Şekil 1. SILAR ince film büyütme yönteminin şematik gösterimi [9]

Denklemler (1), (2), (3) ve (4), Ni katkılı ince filmlerin büyüme aşamasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları göstermektedir.



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan ve farklı oranlarda Ni katkılanan ZnO ince filmlerin yapısal, yüzey ve optik özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Katkılama oranlarının artırılması, filmlerin kristal yapılarında, morfolojilerinde ve optik özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmuştur. Şekil 2, ZnO/FTO numuneleri ve bunların Ni katkılı muadilleri (ZnO/FTO/Ni %1, ZnO/FTO/Ni %2 ve ZnO/FTO/Ni %3) üzerinde gerçekleştirilen XRD analizlerini göstermektedir.



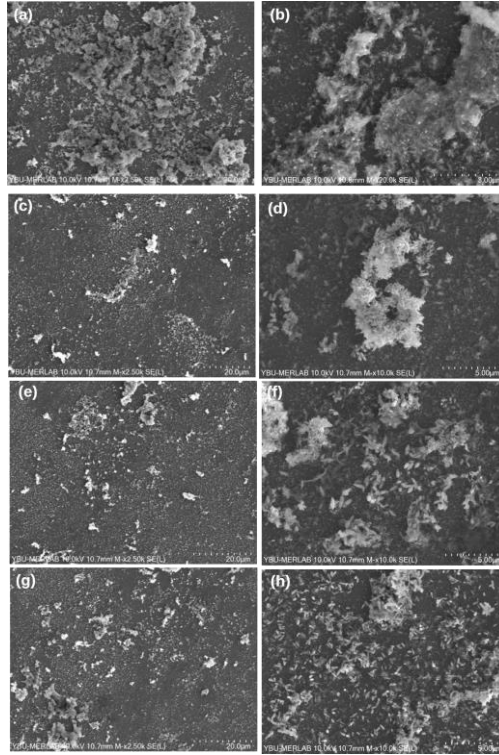
Şekil 2. İnce filmlerin XRD analizleri (a) FTO/ZnO, (b) FTO/ZnO/Ni %1, (c) FTO/ZnO/Ni %2, (d) FTO/ZnO/Ni %3

XRD analizleri, Ni katkılı ZnO ince filmlerin kristal yapılarında önemli değişiklikler göstermiştir. Ni katkısının artmasıyla, filmlerin kristalite boyutlarında bir artış gözlenmiştir. Bu durum, Ni iyonlarının ZnO kristal yapısına entegrasyonu ve kristal yapıdaki bozulmaların azalmasıyla ilişkilendirilmiştir. Yapısal analiz sonuçları, Ni katkısının ZnO ince filmlerin kristal kalitesini iyileştirdiğini göstermektedir. Benzer bir çalışmada Jellal (2023), SILAR tekniğiyle büyütülmüş katkısız ve farklı oranda Ni katkılı ZnO numuneleri büyütmüşlerdir [11]. XRD sonuçlarında incelendiğinde katkılama oranına bağlı olarak film kristal yapıları değişiklik göstermiştir. Katkı oranı artmasıyla birlikte Ni pikleri büyümüş olduğunu gözlenmiştir.

Şekil 2 (a) FTO/ZnO numunesinin XRD spektrumu, ZnO'nun karakteristik piklerini ve altta yatan FTO substratının piklerini gösterir. ZnO'nun (100), (002) ve (101) yönlenmeleri, hegzagonal wurzit yapıyı işaret ederken, SnO₂'nin (110), (101), (200) ve (211) yönlenmeleri, FTO'nun tetragonal rutile fazına işaret eder.

Bu pikler, filmin iyi kristalize olmuş yapısını ve yüksek saflığı göstermektedir. Şekil 2 (b) FTO/ZnO/Ni %1 numunesinin XRD spektrumu, ZnO ve FTO fazlarının korunduğunu göstermektedir, ancak bazı piklerde hafif bir yoğunluk azalması ve pik genişliklerinde bir artış gözlemlenmektedir. Bu değişiklikler, Ni katkısının kristal yapı üzerindeki küçük etkisini gösterebilir. Şekil 2 (c) FTO/ZnO/Ni %2 numunesinin XRD spektrumu, ZnO ve FTO piklerinin yanı sıra, NiO'nun (111) yönelmesini gösteren yeni bir pik gösterir. Bu, Ni'nin artan konsantrasyonunun ZnO matrisine dâhil edildiğini ve ayrı bir NiO fazının varlığını göstermektedir. Şekil 3 (d) FTO/ZnO/Ni %3 numunesinin XRD spektrumu, NiO piklerinin daha belirgin hale geldiğini ve ZnO piklerindeki yoğunlukta azalma ile pik genişliklerinde artışın devam ettiğini göstermektedir. Bu, yüksek oranda Ni katkısının, ZnO kristal yapısını daha da değiştirdiğini ve NiO'nun varlığının arttığını göstermektedir.

Üretilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3'te sunulmaktadır. SEM analizleri, Ni katkılı ZnO ince filmlerin yüzey morfolojilerinde önemli değişiklikler olduğunu ortaya çıkarmıştır. Katkısız ZnO ince filmler büyük ve düzensiz yüzey kümeleri sergilerken, Ni katkılı filmler daha pürüzsüz ve homojen bir yüzey yapısı sergiledi. Bu, Ni katkılı ince filmlerin yüzey morfolojisini önemli ölçüde arttırdığını gösterir. Ayrıca optik uygulamalar için önemli olan Ni-katkılamının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünde azalma gözlenmiştir.

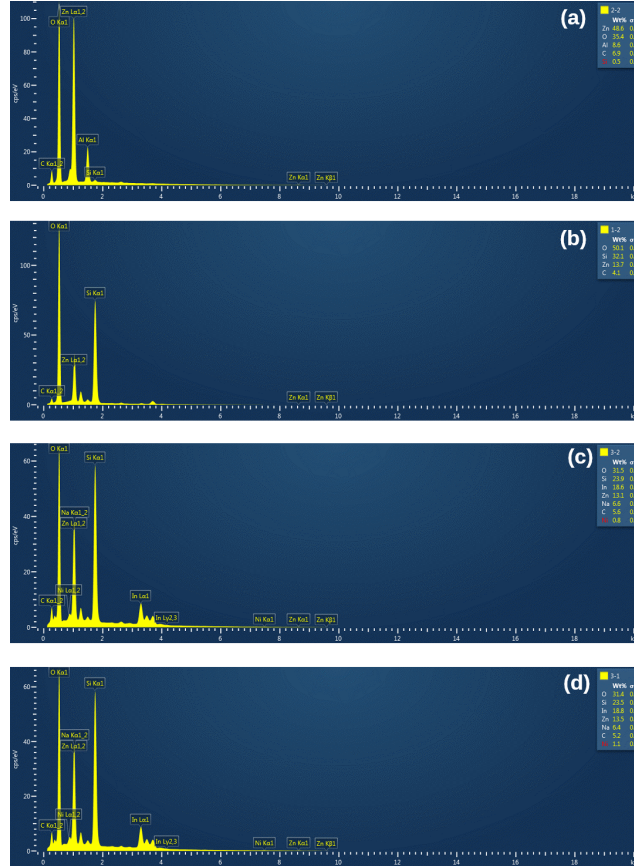


Şekil 3. İnce filmlerin SEM analizleri (a) FTO/ZnO, (b) FTO/ZnO/Ni %1, (c) FTO/ZnO/Ni %2, (d) FTO/ZnO/Ni %3

Şekil 3 (a) FTO/ZnO numunesinin SEM görüntüsünde, yüzeyin büyük ve düzensiz kümelerle kaplı olduğu gözlemlenmektedir. Bu, katkısız ZnO filminin yüzey morfolojisinde heterojen bir dağılımın olduğunu işaret eder. Bu tür yapılar, genellikle yüksek yüzey pürüzlülüğüne ve düşük yüzey düzgünlüğüne sahip olabilir, bu da bazı optik ve elektronik uygulamalar açısından dezavantajlı olabilir. Şekil 3 (b) FTO/ZnO/Ni %1 numunesinin SEM görüntüsünde, Ni katkısının eklenmesiyle yüzeyde daha az ve daha küçük kümelerin olduğu görülmektedir. Bu, nikel iyonlarının ZnO matrisine entegre edilmesinin yüzey morfolojisini iyileştirdiğini ve daha düzgün bir yüzey yapısı oluşturduğunu gösterir. Şekil 3 (c) ve (d) numuneleri, yani FTO/ZnO/Ni %2 ve FTO/ZnO/Ni %3, sırasıyla, yüzeydeki küme boyutunun daha da küçüldüğünü ve daha homojen bir dağılıma ulaştığını göstermektedir. Bu da, Ni katkı oranının artmasıyla yüzey morfolojisindeki iyileşmenin devam ettiğini göstermektedir. Özellikle, (d) numunesindeki homojen dağılım, yük taşıyıcıların daha verimli hareketine ve potansiyel olarak daha yüksek elektronik ve optik performansa katkıda bulunabilir. Şekil 3 (e), (f), (g) ve (h) görüntüleri, daha yüksek büyütme oranlarında çekilmiştir ve

yüzeydeki detaylı yapının daha iyi anlaşılmasını sağlar. Bu görüntülerde, Ni katkısının, ZnO filmlerinin kristal yapısına ve yüzey düzgünlüğüne etkileri daha net bir şekilde incelenebilir. Özellikle, Ni katkı oranının yüzeydeki kümelenme eğilimini ve parçacık boyutunu nasıl etkilediği bu görüntülerle belirlenebilir. Benzer eğilimler Sales ve arkadaşları (2020) yılında yapmış olduğu çalışmada elde etmişlerdir [12]. Ni katkı oranı artmasıyla birlikte yüzeyde biriken yapıların belirginliğinin arttığını gözlemlemiştir.

Ni katkılı ZnO ince filmlerin yüzey morfolojisindeki değişimleri anlamada önemlidir ve bu değişimlerin elektronik, optik ve fotokatalitik uygulamalarda malzemelerin performansına nasıl etki edebileceği hakkında fikir vermektedir. Özellikle, yüzey morfolojisindeki bu iyileşmeler, fotokatalitik reaksiyonlar için gerekli olan aktif yüzey alanını artırabilir ve elektronik cihazlarda yük taşıyıcı hareketliliğini iyileştirebilir.

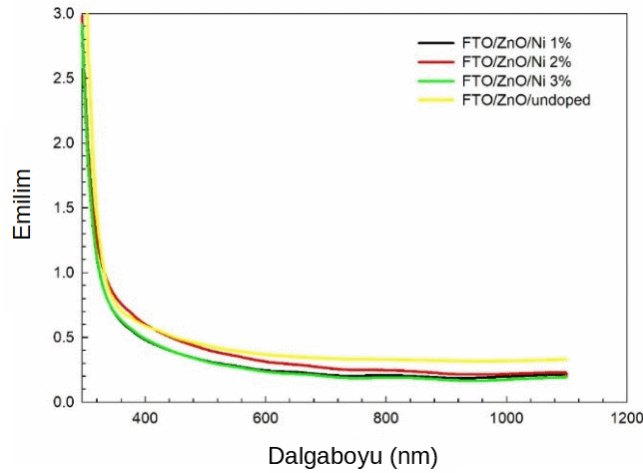


Şekil 4. İnce filmlerin EDX analizi (a) FTO/ZnO, (b) FTO/ZnO/Ni %1, (c) FTO/ZnO/Ni %2, (d) FTO/ZnO/Ni %3

EDX sonuçları, Ni konsantrasyonu arttıkça ZnO ince filmlerin kimyasal bileşiminde önemli değişiklikler olduğunu göstermektedir (Şekil 4). In ve Na gibi istenmeyen elementlerin varlığı, üretim sürecinin optimizasyonu ve potansiyel kirlenme kaynaklarının ele alınması ihtiyacını ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar uygulamalarda ince filmlerin performansını etkileyebilecek mikroyapısal değişikliklerin ve safsızlıkların anlaşılmasında kritik öneme sahiptir. Şekil 4 (a) FTO/ZnO numunesinin EDX spektrumu, çinko (Zn), oksijen (O), silikon (Si), karbon (C) ve alüminyum (Al) piklerini göstermektedir. Zn ve O pikleri, ZnO filminin ana bileşenleridir, Si pikleri ise muhtemelen alttaş malzemesinden kaynaklanmaktadır. C ve Al pikleri çevre kirliliğinden veya kullanılan kimyasallardan kaynaklanabilir. Şekil 4 (b) FTO/ZnO/Ni %1 numunesinin EDX spektrumu, Ni katkısının eklenmesiyle birlikte, Zn ve O piklerinin yanı sıra Ni katkısının varlığını gösteren ek bir pik göstermektedir. Ni piklerinin varlığı, Ni iyonlarının ZnO matrisine başarıyla dâhil edildiğini gösterir. Bu numunedeki Si ve C pikleri de gözlemlenmekte, bu durum devam eden substrat etkisini ve çevresel faktörleri gösteriyor.

Şekil 4 (c) ve (d) FTO/ZnO/Ni %2 ve FTO/ZnO/Ni %3 numunelerinin EDX spektrumları, Ni katkı içeriğinin arttıkça Ni piklerinin yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bu, daha yüksek Ni katkı oranlarının filmlerin elementel bileşimine etkisini doğrulamaktadır. Ancak (c) ve (d) örneklerinde indiyum (In) ve sodyum (Na) gibi beklenmedik elementlerin pikleri de belirgindir. Na'nın varlığı tipik olarak kullanılan kimyasallara veya işlem sırasındaki kontaminasyona atfedilirken, In piklerinin varlığı numunelerin hazırlanması veya işlenmesi sırasında beklenmedik kirlilikler olduğunu göstermektedir.

Şekil 5, katkısız ZnO/FTO numunesi ve (ZnO/FTO/Ni %1, ZnO/FTO/Ni %2 ve ZnO/FTO/Ni %3) numuneleri için oda sıcaklığı absorpsiyon ölçümlerinden elde edilen absorpsiyon spektrumlarını sunmaktadır.



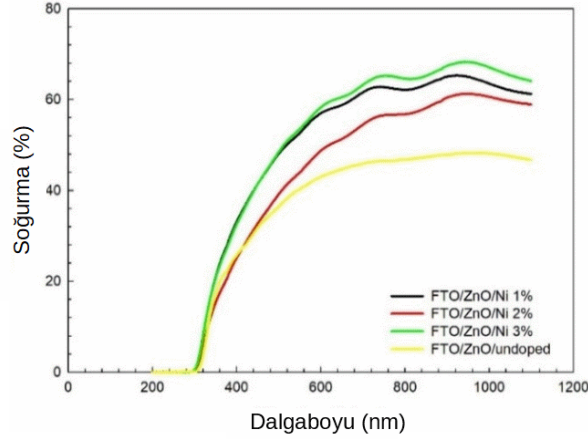
Şekil 5. FTO/ZnO, FTO/ZnO/Ni %1, FTO/ZnO/Ni %2, FTO/ZnO/Ni %3 ince filmlerin kullanılarak $(ahv)^2$ ($eVcm^{-1}$)² enerjiye bağlı olarak optik emilim ölçümleri grafikleri

UV-Vis spektroskopi analizleri, Ni katkılı ZnO ince filmlerin optik özelliklerinde önemli değişiklikler olduğunu ortaya çıkardı. Ni katkılmasının artmasıyla birlikte üretilen ince filmlerin yasak bant aralığı azalmış ve görünür ışık bölgesindeki absorpsiyon artmıştır. Bu durum Ni katkılı ZnO ince filmlerin fotokatalitik uygulamalar ve güneş pilleri gibi görünür ışıkla çalışan cihazlar için daha uygun hale geldiğini göstermektedir.

Spektrumda, tüm numuneler için görülebilen keskin bir soğurma kenarı, malzemenin yasak bant aralığı enerjisine karşılık gelir ve UV ışığının ZnO tarafından güçlü bir şekilde emildiğini göstermektedir. FTO/ZnO numune, yüksek bir yasak bant aralığı enerjisine işaret eden yüksek bir emilim başlangıcı sergilemektedir. Bu durum, ZnO'nun UV bölgesindeki yüksek fotokatalitik aktivitesini destekler ancak görünür ışıkta düşük emilim olduğunu göstermektedir. FTO/ZnO/Ni %1, FTO/ZnO/Ni %2 ve FTO/ZnO/Ni %3 numunelerinin absorpsiyon eğrileri, yasak bant aralığında bir azalma ve görünür ışık bölgesinde absorpsiyonun arttığını göstermektedir. Bu, Ni katkılamanın ZnO'nun elektronik yapısını değiştirdiğini ve görünür ışık emilimini arttırdığını gösterir ki bu durumda da malzemenin fotokatalitik uygulamalarda ve güneş pillerinde potansiyel kullanımlarını genişletebileceğini göstermektedir.

FTO/ZnO/Ni %3 numunesinin spektrumu, Ni katkı seviyesinin arttıkça emilim kenarının kırmızıya (daha yüksek dalga boylarına) kaydığını ve bu numunede görünür ışık emiliminin en yüksek olduğunu gösterir. Kırmızı kayma, band aralığının azaldığını ve malzemenin fotokatalitik reaksiyonlar için gerekli olan daha düşük enerji fotonlarını absorbe edebileceğini gösterir.

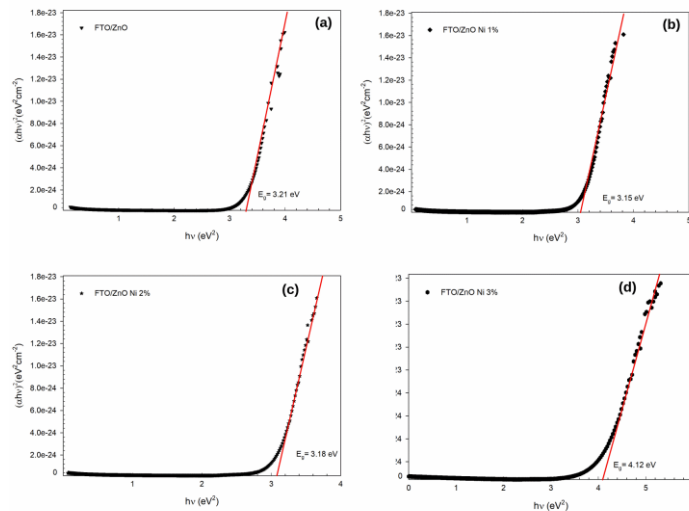
Bu sonuçlar, Ni katkısının ZnO ince filmlerin optik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebileceğini ve bu değişikliklerin, malzemelerin çeşitli uygulamalardaki performansını iyileştirebileceğini göstermektedir. Özellikle, Ni katkılı ZnO filmleri, görünür ışık altında etkili fotokatalizörler veya enerji toplayıcılar olarak daha uygun hale gelebilmektedir.



Şekil 6. (a) FTO/ZnO, (b) FTO/ZnO/Ni %1, (c) FTO/ZnO/Ni %2, (d) FTO/ZnO/Ni %3 ince filmlerin $(ah\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)² enerjiye bağlı olarak optik geçişlik grafikleri

FTO/ZnO/katkısız numunenin spektrumu, UV ve görünür bölge arasında yüksek bir iletimin yüzdesi gösterir, bu da filmin yüksek derecede şeffaf olduğunu gösterir. Spektrumun UV bölgesindeki keskin düşüşü, ZnO'nun yüksek UV absorpsiyonunu ve dolayısıyla yüksek band aralığını göstermektedir. FTO/ZnO/Ni %1 numunesi, katkısız numuneyle karşılaştırıldığında biraz daha düşük iletim gösterir. Bu, Ni katkısının üretilen ince filmin optik yoğunluğunu bir dereceye kadar arttırdığını gösterir. Görünür bölgedeki iletimde hafif bir azalma, filmin ışığı biraz daha fazla absorbe gösterir bu da Ni katkısının band aralığını azaltarak malzemenin elektronik yapısını etkilediğini gösterir. FTO/ZnO/Ni %2 ve FTO/ZnO/Ni %3 numuneleri, görünür ışık bölgesinde iletimde daha fazla azalma olduğunu göstermektedir. Bu, Ni konsantrasyonu arttıkça band aralığının daha da azaldığını ve malzemenin görünür spektrumda daha fazla ışık absorbe etmesine izin verdiğini göstermektedir. Bu özellikler, üretilen malzemelerin güneş pilleri gibi ışığa duyarlı uygulamalarda kullanımını geliştirebilir.

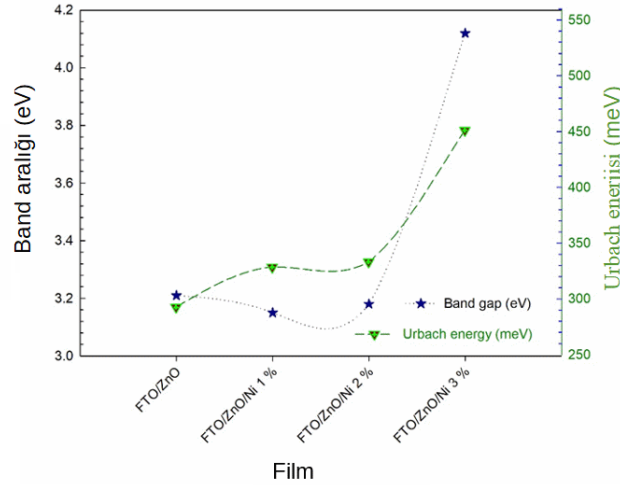
Genel olarak bu iletim spektrumları, Ni konsantrasyonu arttıkça FTO/ZnO ince filmlerin optik özelliklerinin değiştiğini göstermektedir bu da bu değişikliklerin yarıiletken uygulamalarındaki malzemelerin işlevselliğini nasıl etkileyebileceğini göstermektedir (Şekil 7).



Şekil 7. FTO/ZnO, FTO/ZnO/Ni %1, FTO/ZnO/Ni %2, FTO/ZnO/Ni %3 ince filmlerin $(ah\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)² enerjiye bağlı olarak optik emilim ölçümlerinden elde edilen bant aralığı grafikleri.

Üretilen ince filmlerin hesaplanan enerji bant aralıkları (E_g), Şekil 6'da enerjinin bir fonksiyonu olarak $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm^{-1})² grafiği çizilerek belirlendi. Şekil 7 (a) FTO/ZnO/katkısız numunesi için bant aralığının yaklaşık 3,21 eV olduğu bulunmuştur. Bu değer, ZnO'nun tipik bant aralığı ile tutarlıdır ve UV ışığının güçlü emilimini gösterir. Şekil 6 (b) FTO/ZnO/Ni %1 numunesi için bant aralığı 3,15 eV olarak ölçüldü. Ni katkılamanın eklenmesiyle bant aralığında hafif bir azalma gözlemlendi, bu da malzemenin görünür ışığa doğru genişleyen bir absorpsiyon spektrumuna işaret etmektedir. 2024 yılında Benaicha ve arkadaşları yapmış oldukları benzer çalışmada Ni katkılı ZnO filmlerin yasak bant aralıklarını 3.17 - 3.22 eV bulmuşlardır [13]. Bu sonuçlar çalışmamızla uyumludur.

Şekil 6 (c) FTO/ZnO/Ni %2 numunesi için bant aralığı 3,18 eV olarak belirlendi. Bu durum, Ni katkı seviyelerinin artmasıyla bant aralığının daha da azalabileceğini düşündürmektedir, ancak bu numune için önemli bir azalma gözlenmemiştir. Şekil 6 (d) FTO/ZnO/Ni 3% numunesi için, bant aralığı önemli ölçüde azalarak 4.12 eV olarak ölçülmüştür. Bu beklenmedik bir sonuçtur çünkü genellikle Ni katkısının artması bant aralığını azaltır. Ancak, bu ölçümdeki artış, muhtemelen Ni katkısının yüksek konsantrasyonunun malzemenin kristal yapısını önemli ölçüde etkilemesi sonucunda oluşmuş olabilir.



Şekil 8. FTO/ZnO, FTO/ZnO/Ni 1 %, FTO/ZnO/Ni 2 %, FTO/ZnO/Ni 3 % ince filmler için bant aralığı ve Urbach enerjisi

Urbach enerjisi açısından değer, FTO/ZnO/Ni %1 ve FTO/ZnO/Ni %2 numunelerinde nispeten sabit kalırken FTO/ZnO/Ni %3 numunesinde önemli ölçüde artmıştır (Şekil 8). Bu durum, Ni katkılamanın artmasıyla birlikte malzemedeki düzensizliklerin ve yapısal kusurların da arttığını göstermektedir. Yüksek Urbach enerjisi, malzeme içindeki düzensizliklerin ve yapısal bozuklukların varlığına işaret eder ve bu durum, optoelektronik cihaz uygulamalarında malzemenin performansını etkileyebilir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, FTO alttaşlar üzerinde SILAR yöntemiyle hazırlanan Ni katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, yüzey ve optik özelliklerinin araştırılmasına odaklanmaktadır. Üretilen ince filmlerde Ni katkısı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ince filmlerin kristallığı, yüzey morfolojisi ve optik absorpsiyon kenarı üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde değerlendirildi. Sonuçlar, katkılanmış filmlerin, yüksek Ni katkı seviyelerinde artan kristallik seviye ve azalan bant aralığı gibi değişiklikler gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, Urbach enerjisinin artışı, ince filmlerde artan düzensizliklerin ve yapısal bozuklukların bir göstergesi olarak ortaya koymuştur. Elde edilen bu bulgular, SILAR yöntemiyle üretilen Ni katkılı ZnO ince filmlerin, özellikle fotovoltaiik cihazlar, gaz sensörleri ve biyolojik sensörler gibi uygulamalarda, performans ve maliyet etkinliklerinin artırılmasında potansiyel rol oynayabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmanın sonuçları, SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan ZnO ince filmlere Ni katkılamanın, filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. XRD analizleri, Ni katkılı ince filmlerin kristal yapısında değişiklikler göstermiş, SEM analizleri yüzey morfolojisinde düzenliliğin arttığını ve EDX spektrumları katkılanmış elementin homojen bir şekilde dağıldığını gördü. Bant aralığı ve Urbach enerjisi ölçümleri, malzemenin elektronik yapısının ve düzensizliklerin Ni katkısı ile nasıl değiştiğini göstermiştir. Özellikle, band aralığının Ni katkısıyla azaldığı ve malzemenin görünür ışık emilim spektrumunun genişlediği gözlemlenmiştir. Ancak, en yüksek Ni katkı konsantrasyonunda bant aralığında beklenmedik bir artış ve Urbach enerjisinde önemli bir artış gözlemlenmiştir.

Çalışmanın sonucunda, Ni katkılı ZnO ince filmlerin, optoelektronik cihazlar ve fotokatalitik uygulamalar için önemli özellikler sunabileceği ve bu malzemelerin daha ileri uygulamalara doğru ilgi çekici bir adım olduğu ortaya çıkmıştır. Ni katkısının üretilen ince filmlerin UV ve görünür ışık emilimini artırmış olup bu durumun güneş hücreleri geliştirilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Doç. Dr. İlker Kara Danışmanlığında, Ammar Hamdan DHEYAB tarafından hazırlanan “Investigation of The Effect of Doped Nickel on The Structural Surface and Optical Properties of ZNO Thin Films Prepared by the SILAR Method” adlı Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir.

YAZAR KATKI ORANLARI

İlker KARA: Metadoloji, Makalenin yazımı, Araştırma-İnceleme, Danışman, **Ammar Hamdan Dheyabi:** Araştırma, Makalenin yazımı-İnceleme, **Ahmet Furkan Kayış:** Metadoloji, Araştırma, Makalenin yazımı-İnceleme, **Özcan Yalçınkaya:** Metadoloji, Makalenin yazımı-İnceleme ve Düzenleme, **Abjar İbrahim Rashid Hafed:** Makalenin yazımı-İnceleme ve Düzenleme

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI


Yazarlar arasında çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR

- [1] Gao, X. D., Li, X. M., Yu, W. D. (2004). Preparation, structure and ultraviolet photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(10), 3830-3834.
- [2] Vu, D. V., Le, D. H., Nguyen, T. T., Van Duong, T., Ngo, Q. D., Trinh, T. Q. (2019). Study on material properties of Sn-and Cu-doped ZnO thin films as n-and p-type thermoelectric materials based on wet solution synthesis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 6544-6551.
- [3] Zheng, J. H., Jiang, Q., Lian, J. S. (2011). Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method. *Applied Surface Science*, 257(11), 5083-5087.
- [4] Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothé, J., Kachouane, A. ve Troyon, M., (2003). *Materials Chemistry and Physics*, 80: 438-445.
- [5] Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothé, J., Kachouane, A., Troyon, M. (2003). Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 80(2), 438-445.
- [6] Chen, J., Wu, J., Lei, W., Song, J. L., Deng, W. Q., Sun, X. W. (2010). Co-sensitized quantum dot solar cell based on ZnO nanowire. *Applied Surface Science*, 256(24), 7438-7441.
- [7] Abdulrahman, A. F., Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, S. M. (2021). Optimization and characterization of SILAR synthesized ZnO nanorods for UV photodetector sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*
- [8] Zheng, J. H., Jiang, Q., Lian, J. S. (2011). Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method. *Applied Surface Science*, 257(11), 5083-5087.
- [9] Liu, X., Zhao, C., Zheng, B., Guo, Q., Duan, X., Wulamu, A., Zhang, D. (2021). Wearable devices for gait analysis in intelligent healthcare. *Frontiers in Computer Science*, 3, 661676.
- [10] Dhawankar, S. H., Suryavanshi, B. M. (2016). Characterization of cadmium sulphide (CdS) thin film deposited by spray pyrolysis technique. *International Journal of Physical Sciences*, 4(2), 58-61.

- [11] Shkir, M., Khan, M. T., Khan, A., Alkallas, F. H., Trabelsi, A. B. G., Khan, F. S., AlFaify, S. (2024). Noticeable influence of V-dopant on optoelectronic properties of ZnO films prepared by SILAR technique. *Results in Physics*, 60, 107680.
- [12] Jellal, I., Daoudi, O., Nouneh, K., Boutamart, M., Briche, S., Fahoume, M., Naja, J. (2023). Comparative study on the properties of Al-and Ni-doped ZnO nanostructured thin films grown by SILAR technique: Application to solar photocatalysis. *Optical and Quantum Electronics*, 55(7), 620.
- [13] Sales Amalraj, A., Christina Joycee, S., Joseph Lourdu Rajah, A. (2020). Influence of Ni dopant on surface morphology of nanostructured ZnO thin films grown by SILAR method. *Materials Research Innovations*, 24(6), 341-348.
- [14] Benaicha, I., Ait-Alla, Y., Mhalla, J., Bakkali, R., Daoudi, O., Jelall, I., Qachaou, A. (2024). SILAR-engineered ZnO thin films: exploring the impact of Ni, Co, and Fe dopants on structural, optical, and electronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(13), 919.

Bütünüyle Katı Hal PVC Membran Gümüş(I)–Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Uygulamaları

Oğuz Özbek 

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 60250 Tokat, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Yeni bütünüyle katı hal gümüş(I)–seçici potansiyometrik iyon seçici elektrot hazırlandı.
- Gümüş(I) iyonlarına karşı oldukça seçici olan elektrot hızlı ve ekonomiktir.
- Önerilen elektrot çeşitli örneklerdeki gümüş(I) iyonu tayini için diğer analitik yöntemlere bir alternatif olabilir.

Makale Bilgileri

Geliş: 11/04/2024

Kabul: 14/06/2024

Anahtar Kelimeler

Gümüş (I),
İyon seçici elektrotlar,
Potansiyometri,
Sensör

Öz

Gümüş endüstride farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve yüksek konsantrasyonlarda toksiktir. Bu nedenle, halk sağlığı açısından tayini önem arz etmektedir. İyon seçici elektrotlar çeşitli iyonların rutin analizlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan araçlardır. Bu çalışmada, gümüş(I) iyonlarının tayini için yeni bir poli (vinil klorür)(PVC) membran potansiyometrik elektrot geliştirildi. Yeni geliştirilen elektrodun $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği ve bu aralıkta standart gümüş(I) çözeltilerine karşı her 10–katlık konsantrasyon değişiminde $53,0 \pm 3,6$ mV potansiyel fark sergilediği belirlendi. Elektrodun tayin sınırı $4,2 \times 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır. Elektrot, 10 saniyeden kısa hızlı cevap zamanına sahiptir ve pH 3,0–8,0 aralığında pH değişikliklerinden etkilenmeden çalışabilmektedir. Son olarak, önerilen yeni elektrot su numunelerindeki gümüş(I) iyonlarını oldukça yüksek geri kazanımlarla tespit edebilmektedir.

All Solid State PVC Membrane Silver(I)–Selective Electrode and Potentiometric Applications

Highlights

- A novel all-solid state silver(I)–selective potentiometric ion-selective electrode was prepared.
- The electrode, which is highly selective towards silver(I) ions, is fast and economical.
- The proposed electrode can be an alternative to other analytical methods for the determination of silver(I) ion in various samples.

Article Info

Received: 11/04/2024

Accepted: 14/05/2024

Keywords

Silver (I),
Ion–Selective Electrodes,
Potentiometry,
Sensor

Abstract

Silver is widely used in different areas in industry and is toxic in high concentrations. Therefore, its determination is important for public health. Ion selective electrodes are widely used tools in routine analysis of various ions. In this study, a new PVC membrane potentiometric electrode was developed for the determination of silver(I). In this study, a novel poly(vinyl chloride) (PVC) membrane potentiometric electrode was developed for the determination of silver(I) ions. It was determined that the newly developed electrode exhibited a linear response in the concentration range of $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M and a potential difference of $53,0 \pm 3,6$ mV for each 10–fold concentration change against standard silver(I) solutions in this range. The detection limit of the electrode was calculated as $4,2 \times 10^{-6}$ M. The electrode has a fast response time of less than 10 seconds and can work in the pH range of 3,0–8,0 without being affected by pH changes. Finally, the proposed novel electrode can detect silver(I) ions in water samples with very high recoveries.



1. GİRİŞ

Gümüş, mücevherat, alaşımlar, fotoğrafçılık, elektrikli ekipmanlar, patlayıcılar, dişçilik ve tıp gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan bir metaldir [1, 2]. Gümüş yaygın olarak kullanılan bir metal olmasına rağmen içme sularında 0,9 µM'dan yüksek konsantrasyonlarda insanlar için toksik olduğu bilinmektedir [3]. Bu nedenle, su örneklerindeki gümüş miktarı halk sağlığı açısından önemlidir. Farklı numunelerdeki gümüş iyonlarının belirlenmesi için indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), alev atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ve spektrofotometri gibi bazı analitik yöntemler vardır [4-6]. Oldukça önemli analiz teknikleri olan bu yöntemlerin eğitimli personel ve laboratuvar ihtiyacı, yüksek enerji tüketimi, karmaşıklığı ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [7-10].

Analitik kimyada, çeşitli numunelerdeki küçük miktarlardaki iyonik türlerin basit ve hızlı bir şekilde belirlenmesi ana hedeflerden biridir. Elektroanalitik kimyada oldukça önemli bir yere sahip olan potansiyometrik yöntemler sensör araştırmacıları tarafından sağladığı avantajlardan dolayı yoğun olarak çalışılan bir araştırma konusudur. Potansiyometri, referans ve çalışma (gösterge) elektrotlarından oluşan akımın hiç geçmediği veya çok az olduğu bir elektrot sisteminin zamana karşı potansiyelinin ölçüldüğü bir yöntemdir. Potansiyometrik iyon seçici elektrotlar (ISE'ler), basit kullanım, hızlı tepki süresi, düşük tespit limiti, geniş konsantrasyon aralığı, düşük maliyet, düşük enerji tüketimi, iyi seçicilik ve iyi tekrarlanabilirlik gibi oldukça önemli avantajlara sahiptir [11-14]. Potansiyometrik ISE'ler bu avantajlarından dolayı gıda, ilaç, tarım, tıp ve çevresel örneklerdeki iyonik türlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [15, 16].

İyonoforlar hem ticari olarak temin edilebilen hem de sentezlenen moleküllerdir. Bu moleküller analit iyonları ile seçici olarak etkileşime girebilen en önemli sensör bileşenidirler [17]. İyonoforlar iyon seçici elektrotların tek bir iyonla karşı seçicilik sergilemesini sağlayan özel moleküllerdir. Bu çalışmada, potasyum hidrotris (*N*-tert-bütül-2-tiyimidazolil) borat molekülü iyonofor olarak kullanıldı ve gümüş(I) iyonlarına karşı yüksek seçicilik sergileyen yeni bir iyon seçici elektrot geliştirildi.

1. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

İletken katı kontak elektrotları hazırlamak için grafit (Sigma Aldrich), epoksi (Macroplast Su 2227; Henkel) ve sertleştirici (Desmodur RFE; Bayer AG) kullanıldı. Polimer membran elektrotların hazırlanmasında kullanılan iyonofor, PVC, DEHA, KTpCIPB ve tetrahidrofuran (THF) Sigma Aldrich'ten temin edildi. Seçicilik çalışmalarında kullanılan metal nitrat tuzları Fluka ve Sigma Aldrich'ten satın alındı. pH çalışmalarında kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ve nitrik asit (HNO₃) Merck'ten temin edildi.

2.2. Cihazlar

Tüm potansiyometrik ölçümler çok kanallı potansiyometre (Medisen Medical Ltd. Şti., Türkiye) kullanılarak alındı. Referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl) kullanıldı (Thermo Scientific Orion 900100). Tüm çözümler MP Minipure ultrasaf su sistemi (Dest up, 0513957) kullanılarak taze olarak hazırlandı.

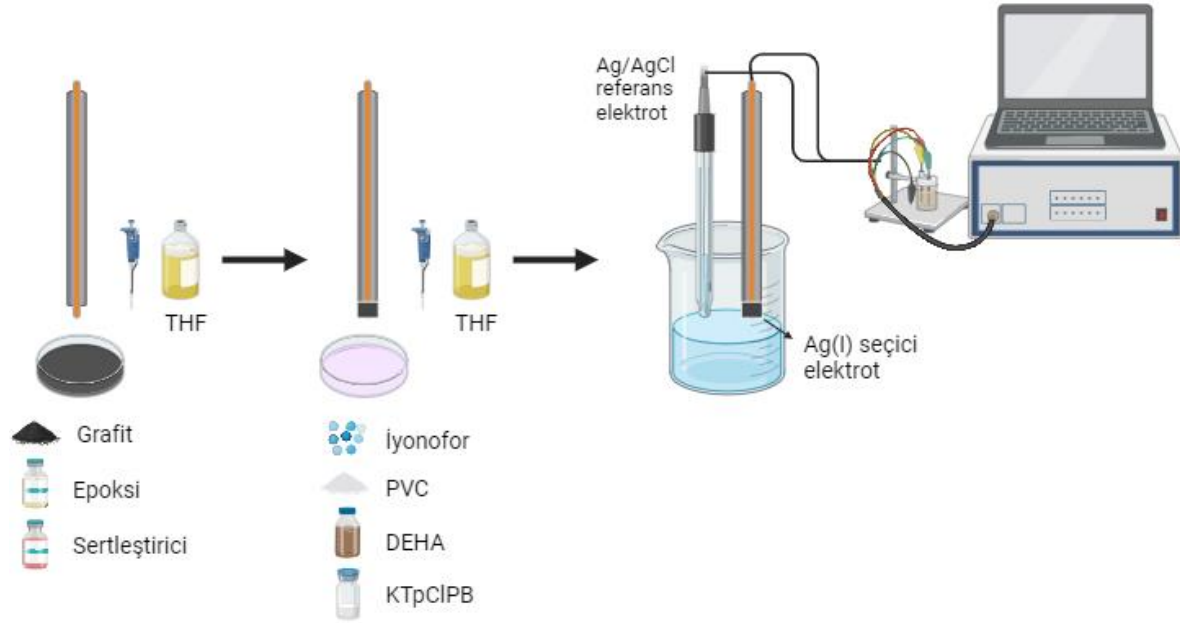
2.3. Gümüş(I)-seçici Sensörlerin Hazırlanması

Bu çalışmada potansiyometrik ISE'ler daha önceki çalışmalarımızdaki gibi iki aşamada hazırlandı [18, 19]. İletken katı kontak elektrotları 50 mg grafit, 35 mg epoksi ve 15 mg sertleştiricinin THF (~3 mL) içerisinde homojen bir şekilde çözülmesiyle hazırlandı. 15 cm uzunluğundaki bakır teller bu karışıma yaklaşık 4-5 kez daldırıldı ve kaplanan elektrotlar 24 saat boyunca karanlık bir ortamda kurumaya bırakıldı. Daha sonra PVC membran iyon seçici elektrotlar, iyonofor, PVC, DEHA ve KTpCIPB'nin yaklaşık 3 mL THF içerisinde çözülmesiyle hazırlandı. Homojen bir karışım elde edildikten sonra önceden hazırlanan iletken katı kontak elektrotların yüzeyi bu karışımla kaplanarak kurumaya bırakıldı.

2.4. Potansiyel Ölçümler

Çalışmada kullanılan potansiyometrik ölçüm hücresi şematik olarak aşağıdaki gibidir: Ag/AgCl; KCl (3M) || Ag⁺ test çözeltisi | Ag⁺ seçici membran | katı kontak | Bakır tel

Yeni gümüş(I)-seçici elektrotların hazırlık aşamaları ve potansiyometrik ölçüm sistemi Şekil 1'de verilmiştir.

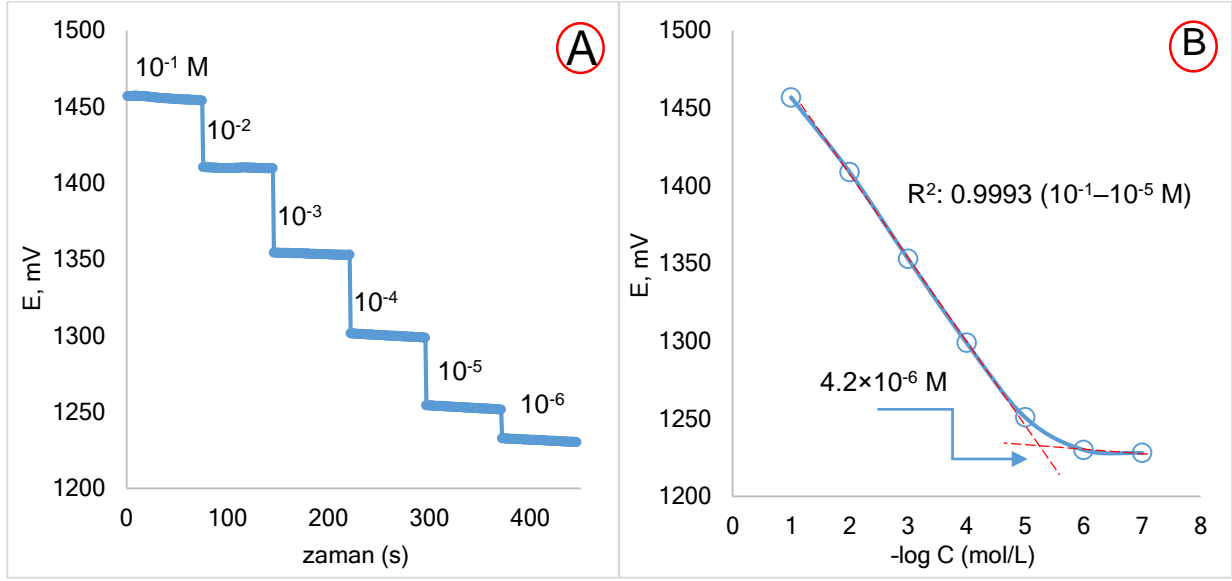


Şekil 1. Yeni gümüş(I) seçici elektrotların hazırlık aşamaları ve potansiyometrik ölçüm sistemi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Literatürde, PVC membran elektrotların hazırlanmasında genellikle %1–7 iyonofor, %28–33 PVC, %60–69 plastikleştirici ve %0,03–10 anyon dışlayıcı kullanıldığı bildirilmiştir [20]. Literatürde hazırlanan iyon seçici elektrotların bileşimleri değerlendirilerek, %4,0 iyonofor, %62,5 plastikleştirici (DEHA), %33,0 PVC ve %0,5 (a/a) anyon dışlayıcı (KTpClPB) oranında PVC–membran karışımı hazırlandı. Bu bileşimle hazırlanan iyon seçici elektrotun potansiyometrik performans özellikleri gümüş(I) çözeltileri kullanılarak belirlendi.

Geliştirilen gümüş(I)-seçici elektrotun potansiyometrik tepkisi ve kalibrasyon eğrisi Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de gösterildiği gibi, geliştirilen gümüş(I)-seçici elektrot, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ M'lık geniş bir konsantrasyon aralığında gümüş(I) iyonlarına karşı Nernstian'a yakın ($53,0 \pm 3,6$ mV/on katlık derişim) bir tepki sergilemiştir. Geliştirilen yeni gümüş(I)-seçici elektrotun tayin limiti (LOD) Şekil 2b'deki yatay ve dikey doğrusal bölgelerin ekstrapolasyonlarının kesişimine karşılık gelen potansiyel değerini doğru denklemde yerine yazılmasıyla hesaplandı. Böylece, önerilen gümüş(I)-seçici elektrotun tayin limiti $4,2 \times 10^{-6}$ M olarak belirlendi. Gümüş(I)-seçici elektrotun cevap zamanı IUPAC tarafından önerilen kurallara göre incelendi [21]. Böylece, her 10–katlık konsantrasyon değişiminde elektrotun dengeye gelme süresi belirlendi. Sonuç olarak, gümüş(I)-seçici elektrotun 10 saniyeden daha kısa hızlı cevap zamanına sahip olduğu belirlendi.



Şekil 2. Geliştirilen yeni gümüş(I)-seçici elektrotun a-) potansiyometrik yanıtı b-) kalibrasyon eğrisi

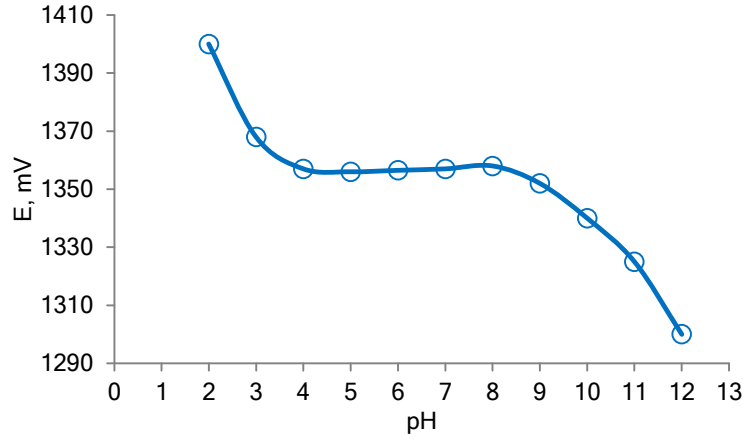
İyon seçici elektrotların en önemli karakterizasyon parametrelerinden biri seçiciliktir. Seçicilik, önerilen bir iyon seçici elektrotun, ortamdaki diğer türlerden etkilenmeden tek bit türe özgü davranışdır. Bu çalışmada, önerilen elektrotun seçiciliği IUPAC tarafından önerilen ayrı çözelti yöntemine (SSM) göre belirlendi ve seçicilik katsayıları hesaplandı [22]. Bu amaçla potansiyometrik ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak Çizelge 1’de verilen iyonların $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyonunda sergiledikleri potansiyel değerleri IUPAC tarafından önerilen denklemde yazılarak hesaplanmıştır. Gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun seçicilik katsayıları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1’deki verilere göre incelenen katyonların seçicilik sırası $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Mg^{2+} > Li^{+} > K^{+} > Zn^{2+} > Na^{+} > Ca^{2+}$ şeklinde değişmektedir. Geliştirilen elektrot gümüş(I) iyonlarına karşı en yakın girişim yapan katyonik türe göre yaklaşık 1000 kat daha seçicidir. Sonuç olarak, önerilen yeni elektrot gümüş(I) iyonlarına karşı diğer iyonik türlere göre oldukça seçicidir.

Çizelge 1. Yeni önerilen gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun seçicilik katsayıları

Girişim Yapan İyonlar	Seçicilik Katsayıları	
	$\log K_{Ag(I),M^{n+}}^{pot}$	$K_{Ag(I),M^{n+}}^{pot}$
Cr^{3+}	-2,85	$1,41 \times 10^{-3}$
Cd^{2+}	-5,28	$5,24 \times 10^{-6}$
Pb^{2+}	-5,51	$3,09 \times 10^{-6}$
Mg^{2+}	-5,55	$2,82 \times 10^{-6}$
Li^{+}	-5,78	$1,66 \times 10^{-6}$
K^{+}	-5,88	$1,32 \times 10^{-6}$
Zn^{2+}	-5,98	$1,05 \times 10^{-6}$
Na^{+}	-6,03	$9,33 \times 10^{-7}$
Ca^{2+}	-6,07	$8,51 \times 10^{-7}$

Geliştirilen iyon seçici elektrotun pH çalışma aralığını belirlemek için nitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanıldı. pH 2,0–7,0 aralığı için HNO_3 , pH 8,0–12,0 aralığı için $NaOH$ kullanıldı. Hazırlanan pH çözeltilerine 10^{-2} M $Ag(I)$ ilave edildi. Geliştirilen elektrot ile potansiyometrik ölçümler alındı. Elde edilen verilerle potansiyel–pH grafiği çizildi. Gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun pH çalışma aralığı Şekil 3’de verilmiştir. Şekil 3’e göre, pH 4,0–8,0 aralığında potansiyel sabit kalmaktadır. $pH < 4,0$ ’daki yüksek potansiyel değerleri hidronyum iyonu varlığından, $pH > 8,0$ ’daki düşük potansiyel değerleri gümüş hidroksit oluşumundan kaynaklanabilir.



Şekil 3. Gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun pH çalışma aralığı

Hazırlanan yeni gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun analitik uygulamaları musluk suyu numuneleri kullanılarak gerçekleştirildi. Su numunelerine Çizelge 2'de verilen miktarlarda Ag(I) ilave edildi ve yeni geliştirilen elektrotla potansiyel değerleri ölçüldü. Su numunelerine eklenen gümüş miktarı, potansiyel değerlerin doğru denkleminde yerine yazılarak hesaplandı. Sonuç olarak geliştirilen elektrot, Ag(I) iyonlarını yüksek geri kazanımlarla tespit edebilmektedir.

Çizelge 2. Su örneklerinde Ag(I) iyon analizi

	Ag ⁺ miktarı, (M)			% Bağıl Standart Sapma
	Eklenen Ag ⁺	Sensör tarafından (\pm SD) bulunan*	% Geri Kazanım	
Musluk suyu I	$1,0 \times 10^{-3}$	$9,12 (\pm 0,4) \times 10^{-4}$	91,2	4,38
Musluk suyu II	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,01 (\pm 0,1) \times 10^{-2}$	101,0	9,90

*ortalama değer ($n = 3$).

Bu çalışmada, önerilen gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrot daha önce literatürde bildirilen iyon seçici elektrotlarla konsantrasyon aralığı, tayin limiti, eğim, pH çalışma aralığı ve cevap zamanı parametreleri kullanılarak karşılaştırıldı. Çizelge 3'de görüldüğü gibi önerilen yeni elektrot, literatürdeki muadilleri ile konsantrasyon aralığı, tayin limiti ve cevap zamanı gibi parametrelerde bazılarında üstün bazılarıyla ise yaklaşık değerlere sahiptir. Öte yandan pH çalışma aralıkları değerlendirildiğinde yeni elektrot pH 8,0'de çalışabilmektedir.

Çizelge 3. Önerilen gümüş(I)-seçici elektrotun literatürdeki elektrotlarla karşılaştırılması

No	Konsantrasyon aralığı, M	Tayin limiti, M	Eğim	pH çalışma aralığı	Cevap zamanı, s	Ref.
1	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$4,25 \times 10^{-6}$	60,25	0,7-7,0	5-30	[23]
2	$5,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-6}$	50,6	2,5-7,0	<12	[24]
4	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-7}$	$53,8 \pm 1,6$	2,0-6,0	5-10	[25]
5	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-6}$	59,7	1,0-5,6	20	[26]
6	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$6,8 \times 10^{-6}$	$59,8 \pm 0,2$	5,1-7,2	~20	[27]
7	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$58,0 \pm 1,0$	1,5-6,0	<20	[28]
8	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	$5,75 \times 10^{-6}$	56,7	3,5-7,0	<10	[29]
9	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$53,0 \pm 3,6$	4,0-8,0	<10	Bu çalışma

4. SONUÇLAR

İyon seçici elektrotlar yüksek seçicilik, hızlı cevap zamanı, geniş konsantrasyon aralığı, düşük maliyet, kolay hazırlık ve kullanım gibi eşsiz özelliklere sahip olduklarından dolayı çeşitli örneklerdeki anyonik ve katyonik türlerin rutin analizlerinde diğer analitik yöntemlere alternatif olarak tercih edilmektedirler. Bu çalışmada, iyonofor olarak potasyum hidrotris(N-tert-butil-2-tiyomidazolil) borat'ın kullanıldığı yeni bir gümüş(I)-seçici PVC membran potansiyometrik elektrot hazırlandı. Önerilen elektrot geniş bir konsantrasyon aralığında düşük bir tayin limiti sergiledi. Öte yandan, geliştirilen yeni elektrot hızlı cevap zamanı, geniş bir pH çalışma aralığı ve düşük maliyet gibi önemli avantajlar sunmaktadır. Su örneklerindeki gümüş(I) iyonlarını oldukça yüksek geri kazanımlarla belirleyebilen elektrot gümüş(I) iyonlarının rutin analizinde diğer analitik yöntemlere önemli bir alternatif olarak değerlendirilebilir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

YAZAR KATKI ORANI



Oğuz Özbek: Metodoloji, Makalenin yazımı, Araştırma, Makalenin yazımı-İnceleme ve Düzenleme.

KAYNAKLAR

- [1] Xu, K., Perez-Rafols, C., Cuartero, M., & Crespo, G. A. (2021). Electrochemical detection of trace silver. *Electrochimica Acta*, 374, 137929.
- [2] Chen, X., & Schluesener, H. J. (2008). Nanosilver: a nanoparticle in medical application. *Toxicology Letters*, 176(1), 1-12.
- [3] Abu-Shawish, H. M., Saadeh, S. M., Dalloul, H. M., Najri, B., & Al Athamna, H. (2013). Modified carbon paste electrode for potentiometric determination of silver (I) ions in burning cream and radiological films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 374-381.
- [4] Bianchin, J. N., Martendal, E., & Carasek, E. (2011). Determination of trace silver in water samples by online column preconcentration flame atomic absorption spectrometry using termite digestion product. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2011.
- [5] Valverde, F., Costas, M., Pena, F., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2008). Determination of total silver and silver species in coastal seawater by inductively-coupled plasma mass spectrometry after batch sorption experiments with Chelex-100 resin. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 20(4), 217-226.
- [6] Saha, R. K. (2016). Spectrophotometric micro determination of silver (I) using meloxicam as a new analytical reagent. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(1), 499-507.
- [7] Verma, S., Sharma, A. K., & Shukla, S. K. (2023). Self-fuelled nickel oxide encapsulated sodium alginate-grafted-polypyrrole for potentiometric sensing of lead ions. *Materials Science and Engineering: B*, 293, 116469.
- [8] Özbek, O., Ugur, Ö. B., Ören, S., Gürdere, M. B., & Kocabas, S. (2024). New solid state contact potentiometric sensor based on a thiosemicarbazone derivative molecule for determination of copper (II) ions in environmental samples. *Polyhedron*, 116878.
- [9] Topcu, C. (2016). Highly selective direct determination of chlorate ions by using a newly developed potentiometric electrode based on modified smectite. *Talanta*, 161, 623-631.
- [10] Isildak, I., Attar, A., Demir, E., Kemer, B., & Aboul-Enein, H. Y. (2018). A novel all solid-state contact PVC-membrane beryllium-selective electrode based on 4-hydroxybenzo-15-crown-5 ether ionophore. *Current Analytical Chemistry*, 14(1), 43-48.
- [11] Cetin, A., Özbek, O., & Erol, A. (2023). Development of a potentiometric sensor for the determination of carbamazepine and its application in pharmaceutical formulations. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 98(4), 890-897.
- [12] Kamel, A. H., & Abd-Rabboh, H. S. (2024). Imprinted polymer/reduced graphene oxide-modified glassy carbon electrode-based highly sensitive potentiometric sensing module for imidacloprid detection. *Microchemical Journal*, 197, 109789.
- [13] Huang, M. R., Rao, X. W., Li, X. G., & Ding, Y. B. (2011). Lead ion-selective electrodes based on polyphenylenediamine as unique solid ionophores. *Talanta*, 85(3), 1575-1584.
- [14] Özbek, O. (2023). A potentiometric sensor for the determination of potassium in different baby follow-on milk, water, juice and pharmaceutical samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115, 104937.

- [15] Wang, J., Liang, R., & Qin, W. (2024). Improvement of the selectivity of a molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensor by using a specific functional monomer. *Analytica Chimica Acta*, 342412.
- [16] Özbek, O., & Altunoluk, O. C. (2023). Potentiometric determination of anti-epileptic drugs: A mini review. *Sensors International*, 4, 100224.
- [17] Özbek, O., Kalay, E., Berkel, C., Aslan, O. N., & Tokalı, F. S. (2024). Synthesis, characterization and sensor properties of a new sulfonyl hydrazone derivative molecule: potentiometric determination of Pb (II) ions. *Chemical Papers*, 1-13.
- [18] Özbek, O., & Ölçenoglu, A. (2023). The use of bis-thiadiazole and bis-oxadiazol derivatives as ionophores: a novel copper (II)-selective potentiometric electrodes. *Microchemical Journal*, 190, 108679.
- [19] Özbek, O. (2022). A novel potentiometric sensor for the determination of Pb (II) Ions based on a carbothioamide derivative in PVC matrix. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(3), 651-662.
- [20] Göver, T., Ertürün, H. E. K., Özel, A. D., Erdemir, S., & Canel, E. (2017). İyonofor olarak bir Kaliks [4] aren türevinin kullanıldığı iyodür-seçici PVC Membran elektrot. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 437-443.
- [21] Buck, R. P., & Lindner, E. (1994). Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536.
- [22] Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082.
- [23] Sejmanović, D. M., Petković, B. B., Budimir, M. V., Sovilj, S. P., & Jovanović, V. M. (2011). Characterization of a Silver Modified PVCAc Electrode and Its Application as a Ag (I)-Selective Potentiometric Sensor. *Electroanalysis*, 23(8), 1849-1855.
- [24] Chen, L., Ju, H., Zeng, X., He, X., & Zhang, Z. (2001). Silver ion-selective electrodes based on novel containing benzothiazolyl calix [4] arene. *Analytica Chimica Acta*, 437(2), 191-197.
- [25] Demirel, A., Doğan, A., Akkuş, G., Yılmaz, M., & Kılıç, E. (2006). Silver (I)-Selective PVC Membrane Potentiometric Sensor Based on a Recently Synthesized Calix [4] arene. *Electroanalysis* 18(10), 1019-1027.
- [26] Mahajan, R. K., Kumar, M., Sharma, V., & Kaur, I. (2001). Silver (I) ion-selective membrane based on Schiff base-p-tert-butylcalix [4] arene. *Analyst*, 126(4), 505-507.
- [27] Masrounia, M., Zamani, H., Mohammedzadeh, H., Seyed, S. M., Ganjali, M. R., Eshghi, H., (2009). A silver(I) PVC-membrane sensor based on synthesized dilaktam crown ether. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54(1), 63-67.
- [28] Mazloum, M., Salavati Niassary, M., Mirhoseini Chahooki, S. H., & Amini, M. K. (2002). Silver-Selective Coated-Wire Electrode Based on Resorc [4] arene Neutral Carrier. *Electroanalysis*, 14(5), 376-381.
- [29] Mahajan, R. K., Kaur, I., Sharma, V., & Kumar, M. (2002). Sensor for silver (I) ion based on Schiff-base-p-tertbutylcalix [4] arene. *Sensors*, 2(10), 417-423.

Hisse Senedi Fiyatlarının Benford Kanunu ve Uç Değer Dağılımlar ile İncelenmesi

Hatice Nur Karakavak* , Gamze Özel 

Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, 06800, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Bu çalışmada hisse senedi fiyatlarının analizinde Benford Kanunu ve uç değer dağılımları kullanılarak, hisse senedi işlem hacimlerinin zamansal değişimleri incelenmiştir.
- Çalışmanın sonuçları, hisse senedi işlem hacimlerinin anormal hareketlerini ortaya koyarak, bu yöntemlerin finansal analizlerdeki etkinliğini göstermiştir.

Makale Bilgileri

Geliş: 15/05/2024
Kabul: 23/07/2024

Anahtar Kelimeler

Benford Kanunu,
Uç Değer Dağılım,
Blok Maksima,
Finans

Öz

Bu çalışmada hisse senedi fiyatlarının analizinde Benford Kanunu ve uç değer dağılımları kullanılarak, hisse senedi işlem hacimlerinin zamansal değişimleri incelenmiştir. Benford Kanunu'nun veri setlerindeki ilk rakamların frekansını tahmin ederek anormallikleri saptama kabiliyeti, finansal verilerin doğruluğunu test etmede kullanılmıştır. Ayrıca, uç değer teorisiyle finansal piyasalardaki büyük dalgalanmalar ve nadir olaylar analiz edilerek risk yönetimi ve finansal modelleme için önemli bulgular sunulmuştur. Çalışmanın sonuçları, hisse senedi işlem hacimlerinin anormal hareketlerini ortaya koyarak, bu yöntemlerin finansal analizlerdeki etkinliğini göstermiştir.

Investigation of Stock Prices with Benford's Law and Extreme Value Distributions Highlights

Highlights

- In this study, the temporal changes in stock transaction volumes were examined using Benford's Law and extreme value distributions to analyze stock prices.
- The results of the study have highlighted the abnormal movements in stock transaction volumes, demonstrating the effectiveness of these methods in financial analyses.

Article Info

Received: 15/05/2024
Accepted: 23/07/2024

Keywords

Benford's Law,
Extreme Value,
Distribution,
Block Maxima,
Finance

Abstract

In this study, the temporal changes in stock transaction volumes were examined using Benford's Law and extreme value distributions to analyze stock prices. Benford's Law's ability to predict the frequency of the first digits in datasets and detect anomalies has been utilized to test the accuracy of financial data. Furthermore, extreme value theory was applied to analyze significant fluctuations and rare events in financial markets, providing important findings for risk management and financial modeling. The results of the study have highlighted the abnormal movements in stock transaction volumes, demonstrating the effectiveness of these methods in financial analyses.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hatice Nur Karakavak, hatice.karakavak@hacettepe.edu.tr

1. GİRİŞ

Benford Kanunu, büyük veri kümeleri üzerinde anlamlı bir analiz aracı olarak kabul edilmektedir. Bu kanun, veri setlerindeki ilk rakamların dağılımını açıklamak için kullanılmaktadır. Genel olarak, Benford Kanunu, büyük ve gerçek dünya veri setlerinde ilk rakamların dağılımını tanımlayan bir olasılık dağılımıdır. Bu kanun, verilerdeki ilk rakamların 1'den 9'a doğru azalan bir frekansta olacağını öngörür; yani, 1 rakamı en sık görülen ilk rakamken, 9 en seyrek olanıdır. Modern teknolojinin olanaklarıyla birleştiğinde, Benford Kanunu, büyük ve karmaşık veri kümelerinde hileli işlemleri tespit etmede etkili bir yöntem hâline gelmiştir.

Benford Kanunu, çeşitli alanlarda veri setlerinin doğruluğunu değerlendirme ve anormallikleri saptama aracı olarak kullanılır. Demografik veriler ve nüfus sayımlarını incelemek için kullanılır [1]. Seçim verilerinde oy sayılarının ilk rakamlarının Benford dağılımına uyması beklenir; sapmalar manipülasyon belirtisi olabilir [2]. Bilimsel verilerde, özellikle çevre bilimleri ve astrofizikte, veri manipülasyonu tespitinde kullanılmıştır [3]. Sağlık bilimlerinde, epidemiolojik verilerdeki hataları belirlemek amacıyla uygulanmıştır [2]. İnternet trafiği ve sosyal medya analizlerinde, bot trafiğini veya anormal aktiviteleri belirlemek için de yararlanılmıştır [4]. Çevresel bilimlerde, iklim değişikliği verileri veya çevresel kirlilik düzeyleri gibi çeşitli veri setlerinin analizinde Benford Kanunu kullanılmıştır [5]. Özkan [6], Benford Kanunu'nu kullanarak ekosistemlerin doğallığını ölçmeyi amaçlamıştır. Çalışmasında Benford Kanunu, ekosistem verilerindeki sayısal desenleri analiz ederek, insan müdahalesi veya doğal olmayan değişikliklerin belirlenmesine yardımcı olmuştur. Bu geniş uygulama yelpazesi, Benford Kanunu'nun çeşitli alanlar için bir analitik araç olduğunu göstermektedir.

Benford Kanunu, finans üzerine yapılan çalışmalarda da önemli bir yere sahiptir. Denetim süreçlerinin planlanması aşamasında da önemli bir rol oynar. Denetçilere, hile veya hata içerme olasılığı olan işlem ve kalemleri ortaya çıkararak rehberlik eder. Muhasebe verileri, beklenen dağılımlara uyması beklenir. Benford Kanunu'na uygunluğun analizi, veri setlerinin bu teorik dağılımı ne ölçüde takip ettiğini belirleyerek herhangi bir anormalliği veya sapmayı ortaya çıkarmak için etkili bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu analiz, satışlar, satış fiyatları, birim fiyatlar, stok girişleri, giderler, alacak hesapları ve satın alma işlemleri gibi muhasebe kalemleri üzerinde yapılabilir [7]. Ekonomik veriler üzerinde Benford Kanunu'nun nasıl kullanılabileceğini inceleyen bu çalışma, kanunun ekonomi alanında nasıl bir etki yaratabileceğini ortaya koymuştur. Nigrini ve Mittermaier [5] veri denetimi ve adli analizlerde Benford Kanunu'nun rolünü ve etkilerini araştırmıştır. Durtschi vd. [1] tarafından muhasebe verilerinde hile tespiti için Benford Kanunu'nun nasıl kullanılabileceğini ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Benford Kanunu'nun etkin kullanımı, veri setinin özelliklerine bağlıdır. Özellikle muhasebe departmanlarında oluşturulan yapay sayı dizileri gibi düzensizlikler bu yöntemle tespit edilebilir. Ancak, yüksek kazanç sağlayan hesaplardan yapılan zimmete geçirmeler gibi bazı durumlar bu yöntemle tespit edilemeyebilir. Etkili bir Benford analizi için, veri seti homojen birimlerden oluşmalı ve belirli alt veya üst sınırlara sahip olmamalıdır. Ayrıca, veri seti çok küçükse Benford Kanunu uygulanmayabilir. Benford Kanunu'nun uygulanamayacağı durumlar arasında tekdüze dağılım gösteren veriler, rastgele oluşturulan sayılar, kişisel düşüncelerle etkilenen sayılar, veri setindeki maksimum ve minimum değerler, kesik noktaları olan sayılar ve hatalı verilerin bol olduğu durumlar yer almaktadır. Ayrıca, eğer veri sayısı çok azsa, bu kanunun uygulanması uygun olmayabilir.

Uç değer dağılımı, Benford Kanunu'nun uygun olmadığı durumlar için alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir. Özellikle finansal verilerdeki büyük dalgalanmalar ve anormallikler, uç değer teorisinin önemli bir uygulama alanıdır [8]. Finansal piyasalarda beklenmedik büyük çıkışlar veya düşüşler, risk yönetimi ve finansal modellemeye önemli katkılar sağlar. Sigorta şirketleri ve yatırım bankaları, bu teoriyi kullanarak büyük kayıpları veya kazançları öngörmekte ve finansal krizleri daha etkili bir şekilde yönetebilmektedir [9]. Bu yöntem, veri setlerindeki uç noktaları inceleyerek sıra dışı durumları belirlemenin yanı sıra, risk değerlendirmelerini iyileştirmeye yardımcı olur. Beirlant vd. [10], uç değerleri analiz etmek için pratik yöntemler sunarak, finansal dâhil çeşitli gerçek dünya verilerine uygulanabilecek teknikleri tartışmaktadır.

Embrechts vd. [8], finans ve sigortacılıkta aşırı olayları modelleme üzerine kapsamlı bir çalışma yaparak aşırı risk ve kuyruk bağımlılıkları için istatistiksel yöntemleri incelemiştir. Longin [11], finansal piyasalarda nadir ve büyük fiyat hareketlerinin risklerini anlamak ve ölçmek için uç değer teorisini kullanmanın önemini tartışarak, daha sağlam risk değerlendirme araçlarına olan ihtiyacı savunmuştur. Reiss ve Thomas [12], uç değer analizinin istatistiksel yöntemlerini araştırarak çevresel ve finansal verilere uygulamalarıyla aşırı olayların uygun şekilde sınıflandırılması ve tahmin edilmesini vurgulamıştır. McNeil vd. [9], kantitatif risk yönetimi ve piyasa, kredi ve operasyonel riskleri modellemek için uç değer teorisinden yararlanmıştır.

Bu çalışmada finansal piyasalarda işlem gören hisse senetlerinin fiyat davranışlarının analizi için Benford Kanunu ve uç değer dağılım teorisinden yararlanılmıştır. Bölüm 2’de ilk olarak Benford Kanunu ve daha sonra uç değer dağılım teorisi açıklanmıştır. Bölüm 3’te elde edilen bulgular üzerinde durulmuş ve sonuçlar yorumlanmıştır. Bölüm 4’te ise, tartışma ve önerilere yer verilmiştir.

2. YÖNTEM

2.1. Benford Kanunu

Benford Kanunu, 1881’de astronom ve matematikçi Simon Newcomb [13] tarafından keşfedilmiş ve "American Journal of Mathematics" dergisinde yayımlanan iki sayfalık bir makale ile literatüre girmiştir. Newcomb, o dönemlerde hesap makinelerinin olmaması nedeniyle hesaplamaların logaritmik çizelgeler kullanılarak yapıldığını gözlemlemiştir. Bu çizelgelerin ilk sayfalarının, son sayfalara göre daha kirli ve yıpranmış olduğunu fark etmiştir. Bu gözlem, Newcomb’un 1 ile başlayan sayıların, 2 ile başlayanlara göre; 2 ile başlayanların ise 3 ile başlayanlara göre daha sık kullanıldığını tespit etmesine yol açmıştır. Newcomb bu tespitleri matematiksel bir formülle ifade ederek, sayıların baş rakamlarının görülme sıklığının logaritmik bir dağılım izlediğini ortaya koymuştur. İlk basamağın d’ye eşit olma olasılığı:

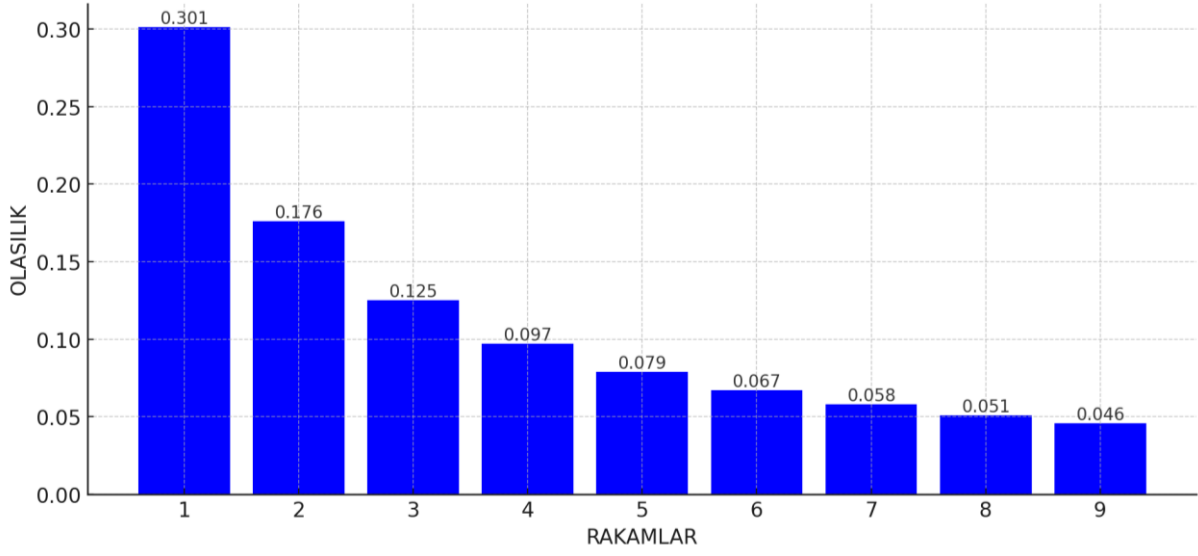
$$P(d) = \log_{10}(1 + (1/d)), \quad d = 1, 2, \dots, 9.$$

Newcomb’un çalışmasında yer alan, rakamların bir sayının ilk ve ikinci basamaklarında görülme olasılıkları Çizelge 1 olarak sunulmuştur.

Çizelge 1. Rakamların birinci ve ikinci basamakta bulunma olasılıkları

Rakam	İlk Basamak İçin Beklenen Oran	İkinci Basamak İçin Beklenen Oran
0		0,1197
1	0,3010	0,1139
2	0,1761	0,1088
3	0,1249	0,1043
4	0,0969	0,1003
5	0,0792	0,0967
6	0,0669	0,0934
7	0,0580	0,0904
8	0,0512	0,0876
9	0,0458	0,0850

Benford [14], General Electric’teki laboratuvarında yapılan bir çalışmada 20229 veri seti incelenmiş ve bulgulara göre, sayıların ilk basamağının '1' olma olasılığı %30.6 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, sayıların beklenen eşit dağılımının aksine, logaritmik bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Benford Kanunu'na göre ilk basamaktaki rakamların olasılık dağılımı

Benford Kanunu'na göre rakamların ortaya çıkma olasılıkları Şekil 1'de gösterilmiştir ve sayıların ilk basamağı için olasılık dağılımları birinci, ikinci ve ilk iki basamak için sırasıyla aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$P(d_1) = \log\left(1 + \frac{1}{d_1}\right), \quad d_1 \in \{1, 2, \dots, 9\}$$

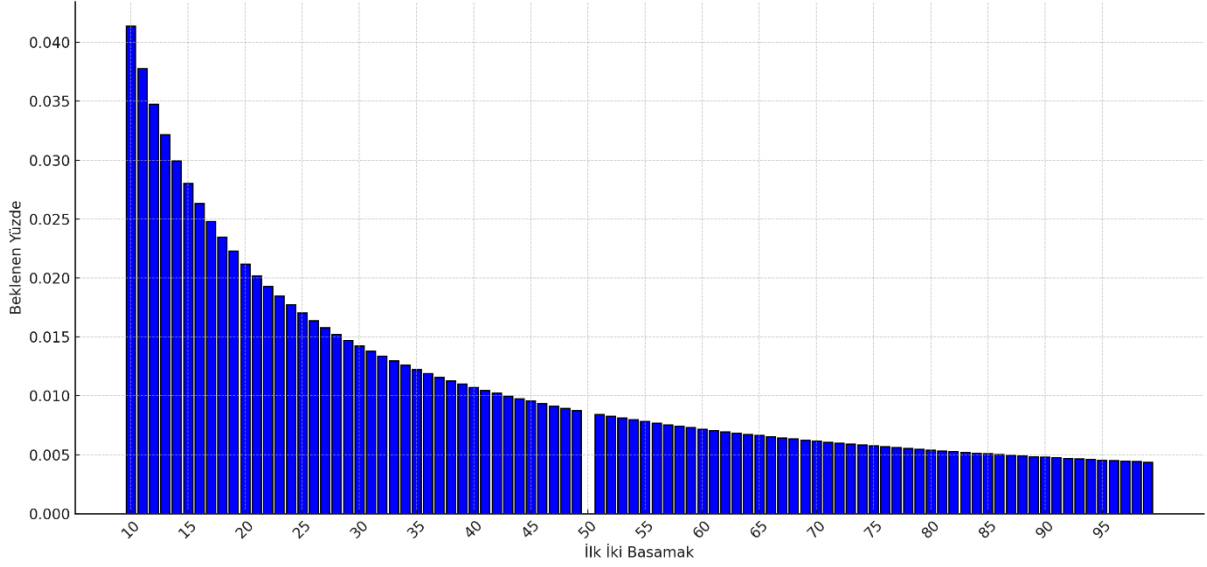
$$P(d_2) = \log\left(1 + \frac{1}{d_2}\right), \quad d_2 \in \{0, 1, \dots, 9\}$$

$$P(d_1 d_2) = \log\left(1 + \frac{1}{d_1 d_2}\right), \quad d_1 d_2 \in \{10, 11, \dots, 99\}.$$

2.1.1. Benford Kanunu'na uyumun analizinde kullanılan testler

Birinci basamak testi, sayıların soldan ilk rakamlarının frekanslarını hesaplayarak Benford Kanunu'nun beklenen oranlarıyla karşılaştırır. Bu test, veri kümesinin Benford Kanunu'na uygunluğunu belirlemek için kullanılır. Birinci basamak testi, veri kümesinde anormallikler olduğuna dair ipuçları sağlar ve genellikle veri setinin mantıklı olup olmadığını değerlendirmede kullanılır. İkinci basamak testi, veri setindeki sayıların ikinci rakamlarının (0'dan 9'a kadar) görülme sıklıklarının hesaplanarak bir çizelgeye dökülmesi ve ardından bu gözlemlenen frekansların Benford Kanunu tarafından öngörülen beklenen frekanslarla karşılaştırılmasını içermektedir. Bu test, olasılıkların %8.5 ile %11.9 arasında değiştiği genel bir uygunluk testidir ve birinci basamak testiyle benzer şekilde verinin Benford Kanunu'na ne derece uyduğunu değerlendirmek için kullanılmaktadır.

İlk iki basamak testi, sayıların ilk iki rakamının (10'dan 99'a kadar) varoluş frekanslarını Benford Kanunu'nun beklenen oranlarıyla karşılaştırır. Bu test, daha büyük bir veri seti içinde daha detaylı bir analiz sağlar ve olasılık aralığı %0.4 ile %4.1 arasındadır. Genellikle 10000'den az veri içeren küçük veri kümelerinde kullanılır ve hem grafiksel farklılıkları düzenlemek hem de anormal durumları belirlemek için tercih edilir. Bu testle, ilk iki basamakta 90 farklı kombinasyon analiz edilir. İlk iki basamak testi, veri setlerindeki anormal durumları belirlemek amacıyla kullanılır. Bu test, sayıların ilk iki basamağındaki rakam kombinasyonlarının frekanslarını analiz ederek en fazla sapma gösteren kombinasyonları saptamaktadır. Böylece belirlenen şüpheli rakam kombinasyonları daha detaylı incelenebilir. Şekil 2'de ilk iki basamağa göre Benford Kanunu'na uyan dağılımın yüzde değerleri gösterilmiştir..



Şekil 2. Benford Kanunu'na göre ilk iki basamaktaki rakamların olasılık dağılımı

2.1.2 Benford Kanunu analizinde kullanılan testlerin yorumlanması

Benford Kanunu'na göre yapılan analizlerde, sayıların her basamağındaki rakamların dağılımı hesaplandıktan sonra, elde edilen sonuçlar çeşitli istatistiksel testlerle değerlendirilir. Bu değerlendirme sürecinde, gözlemlenen ve beklenen oranlar arasındaki farklar incelenir. Bu sapmalar incelenirken, ki-kare testi, z-istatistiği, ortalama mutlak sapma ve Kolmogorov-Smirnov testi kullanılmaktadır.

Ki-kare testi

Ki-kare testi, verilerin beklenen dağılımlara uygunluğunu test etmek için kullanılır ve testin adımları gözlemlenen ve beklenen oranların farkının karesinin alınması ve beklenen oranlara bölünmesi şeklinde ilerler. Ki-kare testi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$X^2 = \sum \frac{(p_o - p_e)^2}{p_e}$$

Bu formülde p_o , gözlemlenen oranı ve p_e , beklenen oranı temsil eder. Bu istatistik, örnek verilerin altında yatan dağılımın beklenen dağılım hipotezine ne kadar uygun olduğunu ölçer. Bu testte elde edilen ki-kare değeri, belirlenen bir kritik değerle karşılaştırılır. Bu değer, kritik değeri aşarsa, bu durum gözlemlenen oranların beklenen oranlardan istatistiksel olarak önemli bir farklılık gösterdiğini ve hipotezin reddedilmesi gerektiğini gösterir. Bu sonuç, verilerde olası yolsuzluk veya hata olabileceğine işaret eder ve daha detaylı bir inceleme gerektirir. Eğer ki-kare değeri kritik değer altında kalırsa, verilerin beklenen dağılıma uyduğu kabul edilir.

Z istatistiği testi

Z istatistiği testi, bir rakam veya rakam kombinasyonlarının Benford Kanunu'na göre beklenen oranından sapmasını ölçer. Bu test, belirli bir kategoriye odaklanırken, ki-kare testi tüm veri kümesini değerlendirir. Z istatistiği formülü aşağıdaki gibidir:

$$Z = \left[|p_0 - p_e| - \frac{1}{2n} \right] / \sqrt{\left(p_e * \frac{1-p_e}{n} \right)}.$$

Burada p_0 , Benford Kanunu'na göre beklenen değeri; p_e , veri kümesindeki gözlemlenen oranı ve n , gözlem sayısını ifade etmektedir. Z istatistik testinin hesaplanan değeri, belirlenen güvenilirlik derecesine göre olasılık çizelgelerdeki kritik değerlerle karşılaştırılır. Örneğin, %95 güvenilirlik için 1.96 ve %90 güvenilirlik için 1.64 olan Z değerleri, önemli bir sapmanın göstergesidir. Testin hassasiyeti, incelenen veri miktarı arttıkça yükselir, bu yüzden tüm verilerin analize dâhil edilmesi önerilir. Bu şekilde, örnekleme yapılmadan direkt tüm veri seti üzerinden analiz yapmak daha doğru sonuçlar verebilir.

Kolmogorov-Smirnov testi

Kolmogorov-Smirnov testi de Benford Kanunu'na verinin uyumunun incelenmesinde kullanılmaktadır. Bir veri kümesinin normal dağılıma uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılır. Bu testte, gözlemlenen dağılım ile bir referans dağılım arasındaki farkı ölçen bir test istatistiği hesaplanır. Test istatistiği hesaplandıktan sonra, belirli bir anlamlılık düzeyi için kritik değerlere bakılır. Test istatistiği, belirlenen anlamlılık düzeyi için kritik değerden büyükse, yokluk hipotezi reddedilir ve veri setinin normal dağılıma uymadığı sonucuna varılır.

Ortalama mutlak sapma

Mutlak sapma, bir rakamın ya da rakam kombinasyonlarının gözlemlenen frekanslarının Benford Kanunu tarafından öngörülen beklenen frekanslardan olan sapmasının mutlak değeri olarak tanımlanmaktadır. Ortalama mutlak sapma ise, bu mutlak sapmaların her biri için ayrı ayrı hesaplandıktan sonra bunların ortalamasının alınmasıyla elde edilen bir değerdir. Bu ölçüm, veri setinin büyüklüğünden bağımsızdır ve hesaplaması nispeten basittir. Denetimde, ortalama mutlak sapma en iyi uyum derecesi testi olarak kabul edilir. Ortalama mutlak sapma, üç adımdan oluşur:

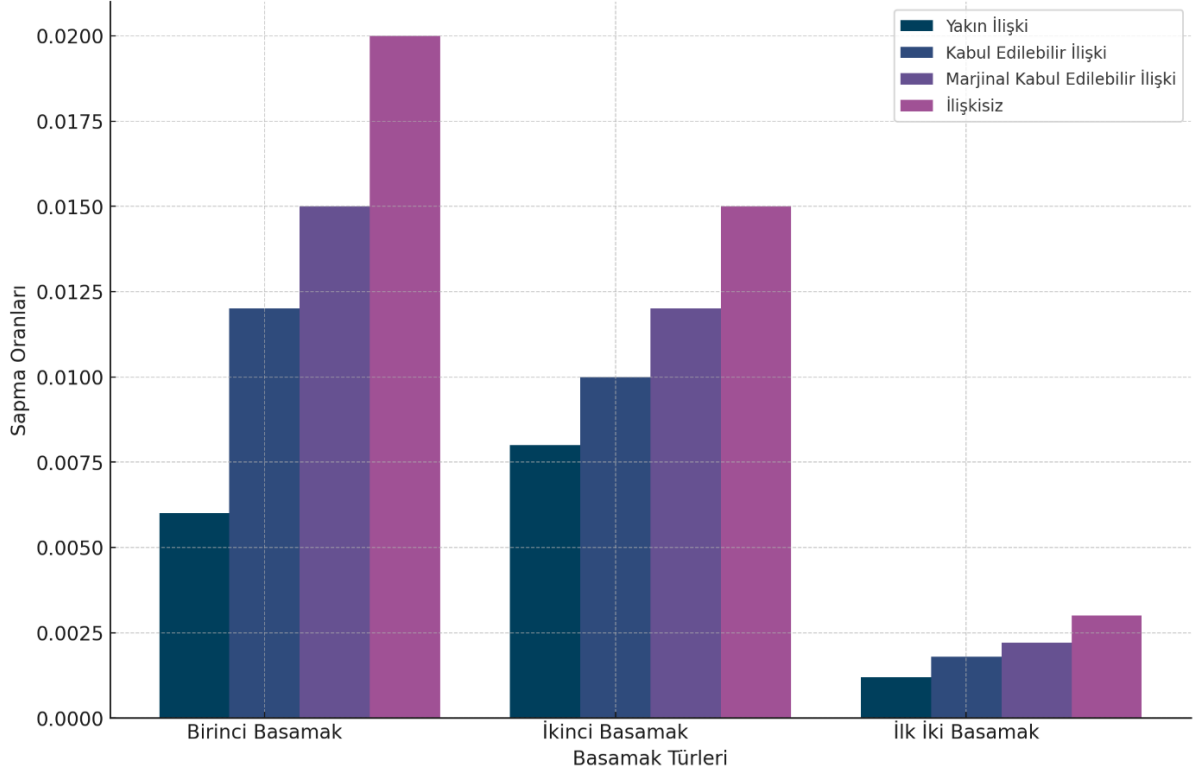
- Beklenen oranla gerçekleşen oran arasındaki farklar hesaplanır. Bu hesaplama sırasında farkların pozitif ya da negatif olmasına dikkat edilmez çünkü sayıların mutlak değeri alınır.
- Elde edilen farkların toplamı hesaplanır.
- Toplam farklar, gözlem sayısına bölünerek ortalama mutlak sapma değeri bulunur.

Bu adımlar, veri setinin Benford Kanunu'na ne kadar uyumlu olduğunu değerlendirmek için kullanılır. Ortalama mutlak sapma aşağıdaki biçimde hesaplanır:

$$\sum_{i=1}^K \frac{|AP-EP|}{K}.$$

Burada K , basamak sayısını; AP , veri kümesindeki gözlemlenen oranı; EP , Benford Yasası'nın beklenen değerini göstermektedir.

Mutlak sapmaların toplanması ve daha sonra 9'a bölünmesiyle (9 tane birinci basamak olduğundan) hesaplanan ortalama mutlak sapma, Benford Kanunu'nda sık kullanılan testlerden biridir. Örneğin birinci basamak testinde 1 rakamının veri kümesi içerisinde gözlemlenen oranı 0.320 olsun. Benford Kanunu'nda 1 rakamının beklenen oranı 0.301'dir. Bu durumda sapma eksi yönlü 0.019 olur. Sapmanın pozitif yönde olması için gözlemlenen oranın beklenen orandan küçük olması gerekir. Şekil 3'te verilen ortalama mutlak sapma değerleriyle veri kümesinin Benford Kanunu'na uyup uymadığı değerlendirilir.



Şekil 3. Basamaklara göre sapma oranları

2.2. Uç Değer Teorisi

Çalışmalarda genellikle verilerin ortalaması alınarak istatistiksel analizler yapılmakta ve bu analizlerde uç değerler özellikle dikkate alınmaktadır. Uç değerler, genellikle veri grubundan ayrıştırılmak veya ayrı bir şekilde incelenmek üzere analiz edilir. Bu değerlerin analiz edilmesi gerekiyorsa, Uç Değerler Teorisi (UDT) gibi yöntemler kullanılır. UDT, dağılımın merkezindeki gözlem değerlerinden ziyade, dağılımın kuyruğundaki verilere odaklanılmaktadır. Rasgele değişkenlerin toplamı için merkezi limit teoreminin işlevini üstlenen UDT, rasgele değişkenlerin uç değerleri için modeller oluşturur ve limit dağılımlarının nasıl olması gerektiğini ifade etmektedir.

UDT, hidroloji, sigortacılık, finans, telekomünikasyon ve diğer birçok alanda uygulamaya sahiptir. UDT, olasılık dağılımlarının kuyruklarına odaklanarak nadir olaylara teorik bir çerçeve sunmaktadır. Bu teoremin önemli bir yönü, ön varsayım yapılmadan uygulanabilmesidir. UDT geçmiş uç olaylarla geleceği tahmin etmeye çalışan bir teoridir ve bu nedenle geçmiş veriler önemlidir. Hidrolojide, sel, kuraklık ve diğer hidrolojik olayların incelenmesinde UDT önemli bir rol oynar. Örneğin, sel olaylarının frekansı ve büyüklüğü gibi hidrolojik olayların modellenmesinde uç değerler teorisi kullanılır. UDT'nin hidrolojiye uygulanmasına dair çalışmalar arasında Smith [15], Davison ve Smith [16] gibi önemli referanslar bulunmaktadır. Sigorta sektöründe, özellikle aşırı risklerin modellenmesi ve tahmin edilmesinde UDT'nin kullanımı yaygındır. Beirlant [17], Mikosch [18] ve McNeil [19], UDT'nin sigortacılık alanındaki uygulamalarını incelemişlerdir.

Finansal piyasalarda risk yönetimi, varlık fiyatlandırması ve portföy optimizasyonu gibi konularda uç değerler teorisi önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle aşırı olayların ve krizlerin modellenmesi için UDT'nin kullanımı yaygındır. Danielsson ve de Vries [20], McNeil [21, 22] finansal alandaki UDT uygulamalarını araştırmışlardır. Özellikle nadir ve aşırı olayların analizi için UDT'nin kullanımı önemlidir. Bu alanlarda UDT'nin kullanımına dair çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Uç değerler, nadir olayların sıklığını ve büyüklüğünü ölçen teknikler ile analiz edilmektedir. Nadir olayların sayımı, belirlenen bir zaman dilimi veya deneysel seriler boyunca meydana gelen nadir olayların sayısını hesaplamaktadır. Bu olaylar genellikle kesikli dağılımlar kullanılarak modellenir; Binom, Poisson, Geometrik ve Hipergeometrik dağılımlar bu tür analizler için sıklıkla tercih edilir. Özellikle Poisson dağılımı, nadir olayların modellenmesinde yaygın olarak kullanıldığından, uç değerlerin dağılımı genellikle bu tür olayların dağılımı olarak kabul edilir.

UDT'de iki temel yaklaşım öne çıkmaktadır. İlk yöntem, veri serisinin maksimum ve minimum değerlerinin dağılımını modellemektir ve bu "Blok Maksima" olarak adlandırılır. Belirli şartlar altında, serilerin maksimum değerlerinin dağılımı, Gumbel (Fisher-Tippett Tip I), Frechet (Fisher-Tippett Tip II) veya Weibull (Fisher-Tippett Tip III) dağılımlarına yakınsar. Fisher-Tippett teorisi, normal koşullar altında uç değerler dağılımları için belirli bir sınırlı dağılım formunu tanımlar. Bu üç dağılım, "Genelleştirilmiş Uç Değerler (GUD) Dağılımı" olarak birleştirilir ve Fisher-Tippett-Gnedenko teorisi, n adet gözlemin maksimum değerlerinin genellikle bağımsız ve özdeş dağıldığını varsayar. Bu durumda, gözlemler serisi $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$, genel koşullar altında yaklaşık olarak GUD olarak modellenebilir. GUD dağılımının birikimli olasılık dağılım fonksiyonu, uç değer analizlerinde kritik bir rol oynar. GUD dağılımının birikimli olasılık dağılım fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

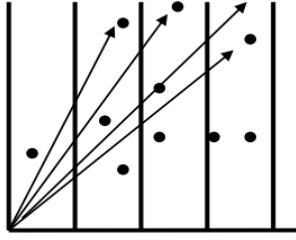
$$F(x) = \begin{cases} \exp\left\{-\left[1 + \xi\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)\right]^{-\frac{1}{\xi}}\right\}, & \xi \neq 0 \\ \exp\left\{-\exp\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)\right\}, & \xi = 0. \end{cases}$$

Burada μ , konum parametresi dağılımın başlangıç noktasını belirler. σ , ölçek parametresi dağılımın yayılımını, yani değerlerin ne kadar geniş bir aralıkta dağıldığını gösterir. ξ (biçim) ise kuyruk indeks parametresidir. Dağılımın kuyruğunun ne kadar "ağır" veya "hafif" olduğunu ifade eder. GUD dağılımı, $\xi > 0$ ise Frechet dağılımına, $\xi < 0$ ise Weibull dağılımına, $\xi = 0$ ise Gumbel dağılımına dönüşür. Bu parametreler, belirlenen eşik değerinin üzerindeki veriler kullanılarak tahmin edilir.

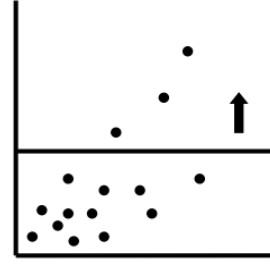
Eşiği Aşan Değer (EAD) yöntemi, belirli bir eşik değeri aşan uç değerlerin olasılıklarını hesaplamak için kullanılır. Bu yöntem, sadece belirlenen bir eşik değerinin üzerindeki verilere odaklanarak, nadir ve aşırı olayların analizinde önemli bir araçtır. Eşik aşım modeli, genellikle uç değer teorisinde sıkça başvurulan Genelleştirilmiş Pareto Dağılımı (GPD) kullanılarak modelleme yapar. GPD, özellikle finans, meteoroloji ve mühendislik gibi alanlarda aşırı riskleri değerlendirmede kritik öneme sahiptir. GPD'nin birikimli dağılım fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$G_{\mu, \varepsilon, \varphi}(y) = \begin{cases} 1 - e^{-z}, & \varepsilon = 0 \\ 1 - (1 + \varepsilon z)^{-\frac{1}{\varepsilon}}, & \varepsilon \neq 0 \\ z \geq 0, & \varepsilon \geq 0 \\ 0 \leq z \leq -\frac{1}{\varepsilon}, & \varepsilon < 0. \end{cases}$$

Şekil 4.a'da Blok Maksima ile kullanılacak verilerin seçimi ve Şekil 4.b'de EAD yönteminde eşik seviyesi tespiti sonrasında belirlenen örneklem seçimi gösterilmiştir.



Şekil 4.a. Blok Maksima Yöntemi ile Örneklem Seçimi



Şekil 4.b. EAD Yöntemi ile Örneklem Seçimi

3. BULGULAR

01.01.2022-31.12.2023 tarihleri arasındaki Aksigorta hisse senedinin TL cinsinden işlem hacmi incelenmiş ve toplam 501 adet veri değerlendirilmiştir. Veriler İş Bankasının İş Yatırım portalından [23] alınmıştır. Bu analizde, veri setindeki sayısal değerlerin ilk iki basamağının frekans dağılımını incelemek amacıyla İlk İki Basamak Testi (First Two Digits Test) kullanılmıştır. Verilerin frekansları ile Benford olasılıkları arasındaki farkın uygunluğunu belirlemek için ortalama mutlak sapma ve Ki-kare uygunluk testi uygulanmıştır. Ki-kare testinde hipotezler, $\alpha = 0.05$ anlamlılık düzeyinde test edilmiştir. Hipotezler aşağıdaki gibidir:

H_0 : İşlem hacmi sayıları ile Benford Kanunu tarafından öngörülen beklenen sayılar arasında bir fark yoktur.

H_1 : İşlem hacmi sayıları ile Benford Kanunu tarafından öngörülen beklenen sayılar arasında bir fark vardır.

Hisse senedi hacim verilerinin Benford Kanunu'na uygunluğunu değerlendirirken gözlemlenen en büyük beş sapmanın olduğu basamakları ve mutlak fark değerleri Çizelge 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. Hisse senedi işlem hacim verilerinin Benford Kanunu'na uymayan basamak değerleri ve mutlak farkları

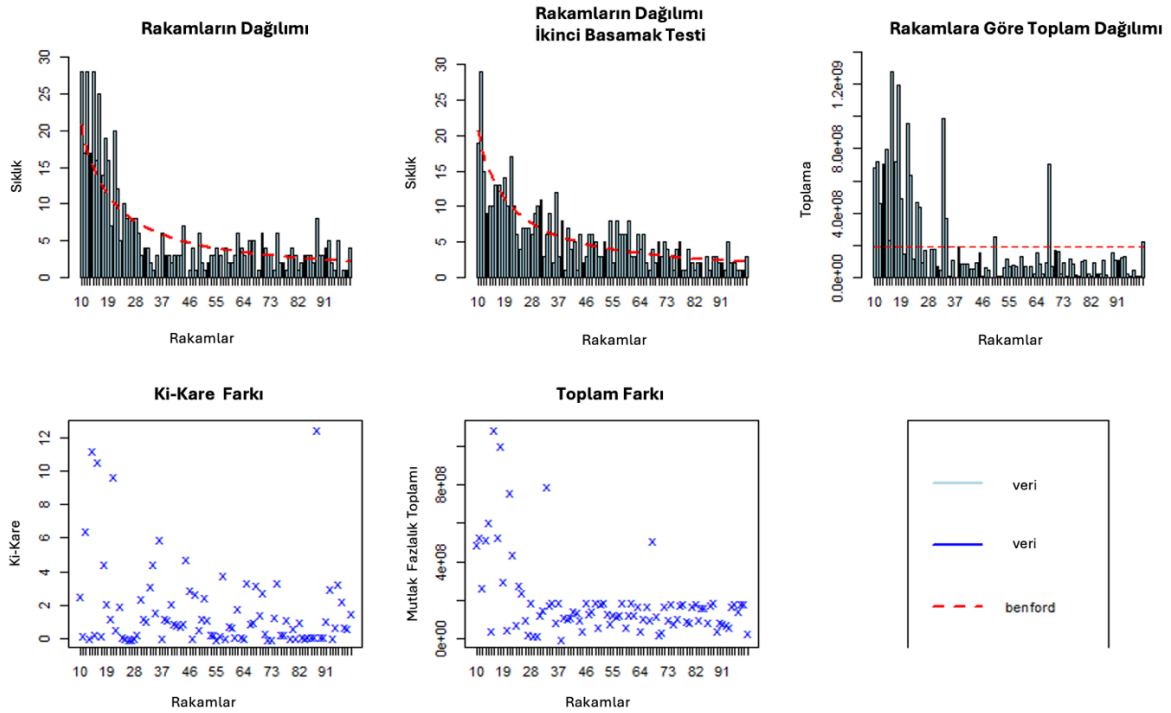
Sıra	Basamaklar	Mutlak Fark
1	14	12,99
2	16	11,81
3	12	10,58
4	21	9,88
5	10	7,26

Basamaklar sütunu, sayıların başlangıç basamaklarını göstermekte ve mutlak fark sütunu, bu basamakların gerçek verilerdeki frekansı ile Benford Kanunu tarafından öngörülen frekans arasındaki mutlak farkı ifade etmektedir. Yüksek mutlak farklar, belirli basamakların Benford'un beklediği dağılımdan önemli ölçüde sapmasını işaret etmektedir. Çizelge 3'te Ki-kare testi ve Mantissa Arc test sonuçları sunulmuştur.

Çizelge 3. Ki-kare ve Mantissa Arc test sonuçları

Ki-kare Testi		Mantissa Arc Testi	
İstatistik	Değer	İstatistik	Değer
Ki-kare	150,99	L^2	0,050961
sd	89	sd	2
p-değeri	0,00004542	p-değeri	0,000000008161

Çizelge 3'te verilen Ki-kare testi sonuçları, hisse senedi hacim verilerinin Benford Kanunu'na ne derece uyduğunu değerlendirmek için kullanılmıştır. Ki-kare test istatistiği değeri 150.99 olup, gözlemlenen frekanslar ile Benford Kanunu tarafından öngörülen frekanslar arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir. p-değeri çok düşük (0.00004542) olduğundan, hisse senedi hacim verilerinin Benford Kanunu'na uymadığı sonucuna varılmıştır. Bu, verilerde beklenmedik bir dağılım olduğunu ve potansiyel olarak anormal hareketlerin bulunabileceğini işaret etmektedir. Benzer olarak, Mantissa Arc testinin p-değeri 0.00000008161 olduğundan veri kümesindeki ilk basamaktan sonraki rakamların tekdüze (uniform) bir dağılıma uymadığını göstermekte ve Benford Kanunu'na uyumsuzluğu teyit etmektedir. Ortalama mutlak sapma değeri de 0.004859391 olarak elde edilmiştir. Bu değer, gözlemlenen ve teorik Benford dağılımları arasındaki ortalama mutlak sapmayı ifade etmektedir. Çizelge 4'te verilen ilk iki basamak test değerleri ile karşılaştırıldığında Benford Kanunu'ndan sapmalar olduğu görülmektedir. Şekil 5'te Benford Kanunu'na uyumu incelemek amacıyla elde edilen grafiklere yer verilmiştir.



Şekil 5. İşlem hacmi verisine ait benford kanunu'na uyum grafikleri

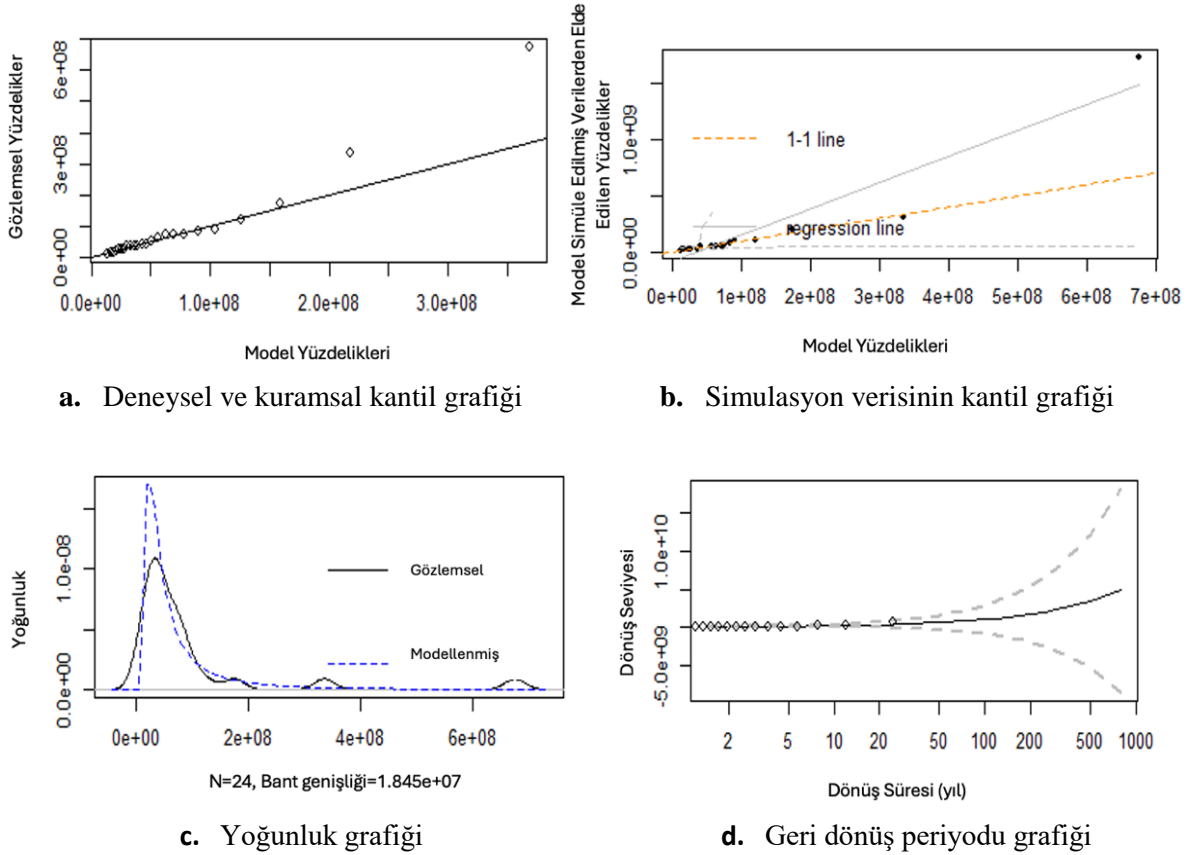
Şekil 5'te, Benford Kanunu'nun beklenen değerleri kırmızı çizgiyle gösterilmiştir ve işlem hacmi değerleri ile Benford Kanunu'nun kuramsal değerleri arasında fark olduğu söylenebilir. RStudio programında "Benford" paketi kullanılarak yapılan analizler sonucunda veri setindeki 501 gözlemden 53'ünün Benford Kanunu'na uymadığı ve dolayısıyla şüpheli olduğu belirlenmiştir. Bu gözlemler, Benford yasasına uymayan ve dikkate alınması gereken gözlemler olarak işaretlenmiştir.

Bir sonraki aşamada uç değer dağılım teorisinden yararlanarak Benford Kanunu'na uymayan hisse senedi verisinin ekstrem değerleri dikkate alınarak Blok Maksima yöntemi ile analiz yapılmıştır. İncelenen hisse senedine ait işlem hacmi değerleri öncelikle bir zaman serisine dönüştürülmüştür. Böylece, Blok Maksima yönteminin uygulanabilmesi için aylar blok olarak kabul edilerek, aylık bazda maksimum değerlerin hesaplanması sağlanmıştır. Böylece, uç değer dağılımı için uygun bir model oluşturulması amaçlanmıştır. Modele ait parametre tahminleri en çok olabilirlik (Maximum Likelihood) yöntemi kullanılarak Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Blok Maksima yöntemi ile elde edilen en çok Olabilirlik parametre tahmin değerleri

Parametre	Tahmin	Standart Hata
Konum	33,766,540	6,139,631
Ölçek	25,900,590	6,839,863
Şekil	0,736	0,255

Çizelge 4’te verilen parametreler, uç değer dağılımının karakteristiklerini belirtmektedir. Şekil parametresi pozitif olduğu için, dağılımın kuyruğu sağa doğru ağırlıklı olduğu söylenebilir. Ayrıca Blok Maksima yönteminde verinin GUD dağılımına uyumunun testi gereklidir. Bu amaçla, Kolmogorov-Smirnov testi ile verinin GUD dağılımına uygunluğu değerlendirilmiştir. Kolmogorov-Smirnov test istatistiği değeri 0.1026684 ve p-değeri 0.9396785 olarak bulunmuştur. Buna göre, %5 anlamlılık düzeyinde, verilerin GUD dağılımına uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca model için Akaike değeri (AIC) 921.1607 ve Bayesci Bilgi Kriteri (BIC) değeri 924.6948 olarak elde edilmiştir. Modele ait uyum ölçütlerinin ve geri dönüş periyodu (return period) grafikleri Şekil 6’da gösterilmiştir.

**Şekil 6.** Blok Maksima yöntemine ait uyum iyiliği ve geri dönüş periyodu grafikleri

Şekil 6.a’da verilen Q-Q grafiğinde gözlemlenen verilerin kantillerini (quantiles) model tahminlerinin kantilleriyle karşılaştırılmıştır. İdeal olarak, noktaların çoğu $y=x$ çizgisine (45 derecelik açıyla çizilen doğru) yakın olmalıdır. Grafikteki noktaların çoğunun doğru etrafında yoğunlaşması modelin uç değerleri iyi modellediğini göstermektedir. Şekil 6.b’de, model tahminlerinin gerçekte ne kadar iyi performans gösterdiğini anlamak için simüle edilmiş veri kantilleri ile model tahminleri karşılaştırılmıştır. 1-1 çizgisi (kesikli turuncu çizgi), ideal uyumu gösterir. Gri "regresyon çizgisi" ise gerçek model uyumunu gösterir. Bu çizgi, modelin düşük ve yüksek kantillerde verileri biraz daha düşük tahmin ettiğini göstermesine rağmen genel olarak modelin uyumu iyidir. Şekil 6.c’deki grafik, gözlemlenen verilerin (kesikli siyah çizgi) ve model tarafından üretilen verilerin (kesikli mavi çizgi) yoğunluk dağılımlarını karşılaştırmaktadır.

Modelin yoğunluğu, gözlemlenen verilerin yoğunluğunu genel olarak iyi takip etmektedir. Şekil 6.d’de farklı dönüş periyotları için tahmini dönüş seviyeleri gösterilmiştir. Yatay eksen dönüş periyodunu, dikey eksen ise bu periyotta beklenen maksimum değeri ifade etmektedir. Noktalı çizgiler güven aralıklarını göstermektedir. Modelin dönüş seviyeleri, uzun dönemlerde hızlı bir artış göstermesi nadir olayların çok yüksek etkilerinin olabileceğini işaret etmektedir. Çizelge 5’te geri dönüş seviyesi, alt ve üst güven sınırları verilmiştir.

Çizelge 5. Geri Dönüş Seviyesi, Alt ve Üst Güven Sınırları

Dönüş Seviyeleri	%95 Alt güven sınırı	Tahmin	%95 Üst güven sınırı
3-yıllık dönüş seviyesi	38014979	66956567	95898156
6-yıllık dönüş seviyesi	47518008	121695272	195872536
9-yıllık dönüş seviyesi	42219070	168372576	294526083
12-yıllık dönüş seviyesi	29756738	210741711	391726685

Çizelge 5’te GUD modeli kullanılarak hesaplanan, farklı dönemler için dönüş seviyelerini ve bunların güven aralıklarını göstermektedir. Bu değerler, belirli bir süre içinde (yıl bazında) beklenen maksimum değerleri ifade etmektedir. 3 yıllık dönüş seviyesi işlem hacmi seviyesi tahmini 66,956,567 ile en düşük 38,014,979 ve en yüksek 95,898,156 arasında değişmektedir. 6 yıllık dönüş seviyesi tahmini 121,695,272 olup, 47,518,008 ile 195,872,536 arasında bir güven aralığına sahiptir. 9 yıllık dönüş seviyesi tahmini 168,372,576 tahmini değeri, 42,219,070 ile 294,526,083 arasında bir güven aralığıyla belirlenmiştir. 12 yıllık dönüş seviyesi tahmini en uzun süreli tahmin olan 210,741,711, 29,756,738 ile 391,726,685 arasında geniş bir güven aralığına sahiptir.

3. SONUÇ

Bu çalışmada, hisse senedi fiyatlarının analizi için Benford Kanunu ve uç değer teorisi kullanılmıştır. Benford Kanunu, hisse senedi işlem hacimlerindeki ilk rakam frekanslarını analiz ederek, bu verilerde beklenen dağılımdan sapmaları başarılı bir şekilde tespit etmiştir. Bu sapmalar, potansiyel anormalliklerin veya manipülasyonların göstergesi olabilir. Özellikle, hisse senedi verileri üzerinde yapılan Benford Kanunu analizleri, belirgin anormal hareketleri ortaya çıkarmıştır. Örneğin, Durtschi vd. [1] tarafından yapılan çalışmalar, muhasebe verilerinde Benford Kanunu'nun nasıl kullanılabileceğini detaylı bir şekilde incelerken, bu çalışma da hisse senedi piyasalarında benzer bir analitik yaklaşımın uygulanabilirliğini test etmiştir. UDT, finansal piyasalardaki aşırı dalgalanmaları ve nadir olayları incelerken kullanılmıştır. Bu yöntem, özellikle risk yönetimi ve finansal modelleme bağlamında önemli sonuçlar üretmiştir. Hisse senedi fiyatlarında gözlemlenen aşırı maksimum ve minimum değerler, piyasa risklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Bu bulgular, Embrechts vd. [8] tarafından sigortacılık ve finans alanlarında uç değerlerin nasıl modellenebileceğini incelediği çalışmalarla paralellik göstermektedir. Embrechts vd. [8]’nin çalışmaları, aşırı değerlerin tahmin edilmesi ve risk değerlendirmelerinin geliştirilmesinde kritik öneme sahipken, bu çalışma da benzer metodolojilerin hisse senedi piyasası verileri üzerinde uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma, Benford Kanunu ve uç değer teorisinin hisse senedi işlem verilerinin analizinde ne kadar etkili olduğunu göstermiştir. Bu yöntemler, finansal denetimlerde ve piyasa analizlerinde kullanılarak, daha sağlam finansal kararlar alınmasına yardımcı olabilir. Ancak, her iki metodun da kendi sınırlılıkları olduğunu ve en iyi sonuçlar için birlikte kullanılmaları gerektiğini belirtmek önemlidir. Gelecekte bu yöntemlerin, daha geniş veri kümeleri ve farklı piyasa koşulları altında nasıl performans gösterdiğini araştırmak, bu alanlardaki bilgi birikimini artırabilir. Bu şekilde, finansal piyasaların daha derinlemesine anlaşılması ve piyasa dalgalanmalarının etkin bir şekilde yönetilmesi mümkün olabilir.

TEŞEKKÜR

Bu makalenin hazırlanmasında kullanılan yöntem ve analizlerin seçiminde TÜBİTAK 4005 122B264 No'lu "Eğitimde Yenilikçi Bir Yaklaşım: Veri Görselleştirme Teknikleri ve Uygulamaları" adlı etkinlikten yararlanılmıştır. İlgili projeye teşekkür ederiz.

YAZAR KATKI ORANI

Hatice Nur Karakavak: Kaynaklar, Araştırma, Metodoloji, Yazma. **Gamze Özel:** Biçimsel analiz, Görselleştirme, Metodoloji, Yazma

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI


Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR

- [1] Durtschi, C., Hillison, W., & Pacini, C. (2004). The effective use of Benford's law to assist in detecting fraud in accounting data. *Journal of Forensic Accounting*, 5(1), 17-34.
- [2] Deckert, J., Myagkov, M., & Ordeshook, P. C. (2011). Benford's Law and the detection of election fraud. *Political Analysis*, 19(3), 245-268.
- [3] Diekmann, A. (2007). Not the first digit! Using benford's law to detect fraudulent scientific data. *Journal of Applied Statistics*, 34(3), 321-329.
- [4] Giles, D. E. (2007). Benford's law and naturally occurring prices in certain eBay auctions. *Applied Economics Letters*, 14(3), 157-161.
- [5] Nigrini, M. J., & Mittermaier, L. J. (1997). The use of Benford's Law as an Aid in Analytical Procedures. *Auditing: A journal of Practice & Theory*, 16(2).
- [6] Özkan, K. (2021). Estimating ecosystem naturalness using Benford's law and generalized Benford's law. *Turkish Journal of Forestry*, 22(2), 73-82.
- [7] Carslaw, C. A., & Kaplan, S. E. (1991). An examination of audit delay: Further evidence from New Zealand. *Accounting and Business Research*, 22(85), 21-32.
- [8] Embrechts, P., Klüppelberg, C., Mikosch, T., Embrechts, P., Klüppelberg, C., & Mikosch, T. (1997). Risk theory. *Modelling Extremal Events: for Insurance and Finance*, 21-57.
- [9] McNeil, A. J., Frey, R., & Embrechts, P. (2015). Quantitative risk management: concepts, techniques and tools-revised edition. *Princeton University Press*.
- [10] Beirlant, J., Vynckier, P., & Teugels, J. L. (1996). Excess functions and estimation of the extreme-value index. *Bernoulli*, 293-318.
- [11] Longin, F. M. (2000). From value at risk to stress testing: The extreme value approach. *Journal of Banking & Finance*, 24(7), 1097-1130.
- [12] Reiss, R. D., Thomas, M., & Reiss, R. D. (1997). Statistical analysis of extreme values (Vol. 2). *Basel: Birkhäuser*.
- [13] Newcomb, S. (1881). Note on the frequency of use of the different digits in natural numbers. *American Journal of Mathematics*, 4(1), 39-40.
- [14] Benford, F. (1938). The law of anomalous numbers. *Proceedings of the American Philosophical Society*, 551-572.
- [15] Smith, R. L. (1989). Extreme value analysis of environmental time series: an application to trend detection in ground-level ozone. *Statistical Science*, 367-377.
- [16] Davison, A. C., & Smith, R. L. (1990). Models for exceedances over high thresholds. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology*, 52(3), 393-425.
- [17] Beirlant, J., Teugels, J. L., & Vynckier, P. (1994). Extremes in non-life insurance. In *Extreme Value Theory and Applications: Proceedings of the Conference on Extreme Value Theory and Applications*, Volume 1 Gaithersburg Maryland 1993 (pp. 489-510). Springer US.
- [18] Mikosch, T. (1997). Heavy-tailed modelling in insurance. *Communications in statistics. Stochastic models*, 13(4), 799-815.
- [19] McNeil, A. J. (1997). Estimating the tails of loss severity distributions using extreme value theory. *ASTIN Bulletin: The Journal of the IAA*, 27(1), 117-137.
- [20] Danielsson, J., & de Vries, C. G. (1997). Extreme returns, tail estimation, and value-at-risk (Vol. 11). University of Iceland, Institute of Economic Studies.

- [21] McNeil, A. J. (1998). Calculating quantile risk measures for financial return series using extreme value theory. *ETH Zurich*, 4(3), 1-18.
- [22] McNeil, A. J. (1999). Extreme value theory for risk managers. *Departement Mathematik ETH Zentrum*, 12(5), 217-37.
- [23] İş Bankası, <https://www.isyatirim.com.tr/tr-tr/analiz/hisse/Sayfalar/Tarihsel-Fiyat-Bilgileri.aspx> [17.03.2024 Tarihli Erişim]

LATP Seramik Elektrolit ve Polimer Elektrolitten Oluşan Kompozit Katı Elektrolit Sentezi

Fatih Öksüzoğlu * 

Tarsus Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 33400, Mersin, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Kompozit katı elektrolit oluşumu için LiClO₄ lityum tuzunun kullanılması.
- LATP/PEO kompozit katı elektrolitin yapısal özelliklerin belirlenmesi.
- Kompozit katı elektrolitin iyonik iletkenlik özellikleri araştırılması.

Makale Bilgileri

Geliş: 23/02/2024
Kabul: 26/07/2024

Anahtar Kelimeler

Kompozit katı elektrolit,
LATP elektrolit,
Polimer elektrolit

Öz

Bu çalışmada, kompozit malzeme üretmek için polietilen oksit (PEO) polimer elektrolit ve NASICON tipi LiAlTi (PO₄)₃ (LATP) katı elektrolit ile kompozit yapılar elde edilen katı hâl elektrolitlerinin iyonik iletkenliğinin artırılması amaçlanmıştır. XRD kırınım desenleri incelendiğinde amorf bir yapı gözlemlenmiştir. Sentezlenen kompozit elektrolitin kristal yapısı, morfolojik özellikleri ve Li⁺ iyon iletkenliği sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile incelenmiştir. Ağırlıkça %15 LATP ve ağırlıkça %85 PEO- LiClO₄ tuzu içeren membranlar $3.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ iyonik iletkenlik değeri elde edilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri sentezlenen katı elektrolitin nispeten düşük homojenliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Synthesis of Composite Solid Electrolyte Consisting of LATP Ceramic Electrolyte and Polymer Electrolyte

Highlights

- Use of LiClO₄ lithium salt for the formation of composite solid electrolyte.
- Determination of structural properties of LATP/PEO composite solid electrolyte.
- Investigation of ionic conductivity properties of composite solid electrolyte.

Article Info

Received: 23/02/2024
Accepted: 26/07/2024

Keywords

Composite solid
electrolyte,
LATP electrolyte,
Polymer electrolyte

Abstract

In this study, it was aimed to improve the ionic conductivity of solid-state electrolytes obtained by compositing polyethylene oxide (PEO) polymer electrolyte and NASICON-type LiAlTi(PO₄)₃ (LATP) solid electrolyte to produce composite materials. XRD diffraction patterns revealed an amorphous structure. The crystal structure, morphological properties and Li⁺ ion conductivity of the synthesised composite electrolyte were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, respectively. Membranes containing 15 wt% LATP and 85 wt% PEO-LiClO₄ salt were obtained ionic conductivity values of $3.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. The SEM images obtained show that the synthesised solid electrolyte has relatively low homogeneity.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

1. GİRİŞ

Güvenli, yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama sistemlerine yönelik artan talep, toplumu tamamen katı hâl Lityum tabanlı bataryaları araştırmaya teşvik etmektedir [1]. Li⁺ iyon iletken polimerler ve Li⁺ iyon iletken seramikler, uzun yıllardır yaygın olarak takip edilen iki ana katı elektrolit sınıfıdır [2, 3]. Seramik bazlı katı elektrolitler genellikle iyi termal stabiliteye ve ideal bir dendrit önleme özelliğine sahiptir, ancak mekanik özellikleri zayıftır [4, 5]. Ayrıca, seramik katı elektrolitin sert yüzeyi, katı elektrolit ile seramik katı elektrolit arasında iyi bir arayüzeyin korunmasını zorlaştırarak yüksek arayüzey empedansına neden olur [6-9]. Polimer katı elektrolitler, ulaşılabilir daha yüksek enerji yoğunluğu, gelişmiş güvenlik, esneklik ve sağlayabileceği ağırlık azalması nedeniyle son on yılda artan ilgi görmüştür [10-12]. Ayrıca elastik bir özelliğe sahip olan polimer elektrolitler genellikle katı elektrotlarla daha iyi arayüzey uyumluluğuna sahiptir. Katı polimer elektrolitler için polietilen oksit (PEO) gibi polieter bileşikleri en çok incelenen malzemeler arasındadır çünkü eter oksijenleri lityum iyonlarını koordine edebilir ve etilen oksit-lityum (EO/Li⁺) kompleksleri oluşturabilir [13-15]. Polimer elektrolitlerin iyon taşıma özelliklerinin, komşu polimer zincirlerinin yeniden yönelimlerinin yardımıyla katyonların sıvı benzeri difüzyonu nedeniyle polimerin amorf bölgesinden kaynaklandığına inanılmaktadır [16, 17]. Buna göre polimerin kristalizasyonu genellikle iyonik iletkenliği azaltır. Katı polimer elektrolitler, kısmen kristalli doğalarından dolayı geleneksel sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında birkaç kat daha düşük iyonik iletkenliğe sahiptir. Polimerlerin iletkenliğini geliştirmek için çeşitli yaklaşımlar benimsenmiştir. Plastikleştiricili polimer elektrolitler daha yüksek iletkenliğe sahiptir, ancak lityum metal elektrotla temas halinde artan reaktivite kaybına neden olur ve bu da mekanik stabiliteyi kötüleştirir [18, 19]. Diğer bir yaklaşım ise polimerik matris içerisine seramik katkı malzemelerin eklenmesidir. Bu tür kompozit elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik, iyi elektronik yalıtım, iyi mekanik, kimyasal ve termal stabilite sağlar [20-22]. Seramik elektrolitler, örneğin Li La Zr O (LLZO), Li Al Ge (PO₄)₃ (LAGP) ve Li Al Ti (PO₄)₃ LATP gibi polimer elektrolitlerde aktif katkı maddesi olarak kullanılır.

Her iki malzeme sınıfı da avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Araştırmacılar her iki malzemeyi birleştirerek bireysel bileşenlerinin ötesine geçebilen çözümler sunmaktadır. Yakın geçmişte daha güvenli, esnek ve yüksek çevrim verimliliğine sahip elektrolitler elde etmek için kompozit elektrolitler araştırılmıştır. Hem seramik hem de polimerik elektrolitlerin avantajlarından yararlanmak için, polimer/seramik kompozit elektrolitlerin geliştirilmesi üzerine araştırmalar son yıllarda giderek daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır [23-26]. Katı hâl elektrolitlerinin sıvı elektrolitlerin ortaya çıkardığı sorunları gidermek için polimer ve seramik elektrolitlerin yararlarını ve modern gereksinimleri karşılamak için eksik özelliklerini gözden geçirdikten sonra, bu çalışma katı hâl lityum iyon pillere potansiyel uygulama için seramik/polimer lityum iyon iletken kompozit elektrolit sentezlemek, yapısal ve elektrokimyasal performansını araştırmaktır. Kompozit katı elektrolitlerin tasarımının daha iyi anlaşılmasını sağlamak amacıyla, inorganik kompozit ve organik-inorganik kompozit malzemeler üzerine son gelişmeler ve araştırmalar gözden geçirilmiştir. Farklı kompozit malzemelerin karşılaştırılması, iyonik iletkenlik ve arayüzey tasarımı açısından derinlemesine incelenmiştir. Daha sonra, katı kompozit elektrolitlerin gelecekteki gelişimine katkıda bulunmak, iyon transfer yolları ve kompozitlerde lityum dendrit büyümesi gibi olumsuz özellikleri minimize etmektir. Çalışma için seçilen malzemeler Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/polietilen oksit (LATP/PEO) ile lityum tuzu olan LiClO₄ tür. LiClO₄ yüksek iyonik iletkenlikleri özelliklere sahipken, ancak ticari uygulamalar için potansiyel tehlikeleri ve uygunluğu sorgulanmaktadır.

Bu çalışmada, seramik LATP katı elektrolit sentezi sonrası kompozit bir katı elektrolit oluşturmak için polimer elektrolit hazırlanmıştır. İncelemeler sonucu katkı oranları belirlenmiştir. Polimer elektrolite ağırlıkça %10 ve %15 oranında seramik LATP eklenmiştir. Değerlendirmeler sonucunda %10 LATP katkısının iyonik iletkenlik değeri $4.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ değerinde iken %15 LATP katkısının iyonik iletkenliği $3.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ mertebesinde daha yüksek değerler elde edilmiştir. Kompozit katı elektrolit için PEO/%15 LATP katkısının malzeme hazırlama ve karakterizyonları aşağıda verilmiştir.

1. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. LATP Sentezi

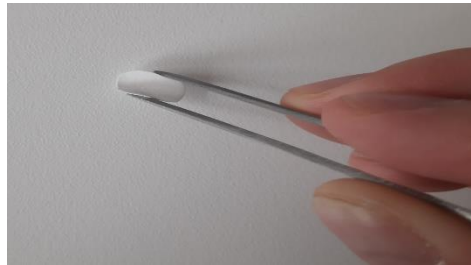
Bu çalışmada, LATP malzemesi üretmek için katı hâl reaksiyon yöntemi ile toz üretimi gerçekleştirilmiştir. NASICON tipi, $\text{LiAlTi}(\text{PO}_4)_3$ katı elektrolitin hazırlanması için, tozlar başlangıçta stokiometrik oranda karıştırılmıştır. Li_2CO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 ve $[\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)]$ kimyasalları $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{PO}_4$ ($x = 0.3$) stokiometrik oranları hesaplanarak tartıldı. Ball-Mill cihazında 1 saat süreyle öğütüldü. Homojen olarak öğütülen tozlar alümina kroze içerisinde hava ortamında $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 90 dakika ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika fırında bekletilmiştir. Karışım daha sonra $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 120 dakika kalsine edilecek ve amonyum fosfat bileşeninin ayrışması sonucu oluşan amonyak gazı uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Kalsine edilen tozlar, deiyonize agat bilyalar yardımıyla eksenel bilyalı değirmende 250 rpm 'de 3 saat boyunca öğütülmüştür. Daha sonra öğütülen tozlar pelet hâline getirildi. Çapı 1.2 cm olan pelet numuneler alümina krozeye eklenerek $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca hava ortamında fırında sinterlendi.

2.2. LATP/PEO Kompozit Elektrolit Üretimi

Katı kompozit elektrolit malzemeler, polietilen oksit (PEO) ve lityum perklorat (LiClO_4) lityum tuzu ile lityum-iyon iletken polimerler uygun mol oranlarında karıştırılır ve LATP malzemesine eklenerek katı kompozit elektrolit elde edilir.

Sentez için, lityum iletken polimer (PEO) ve lityum tuzları önce asetonitril (ACN) içinde mol yüzde (4/96) oranında 2 saat boyunca çözündürüldü. Daha sonra lityum tuzları EO/ LiClO_4 ağırlık oranı (16:1) polimer çözeltisine eklenerek 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Lityum tuzları homojen hale gelene kadar polimer çözeltisi içinde tutulmuştur.

Son olarak, kompozit bir katı elektrolit elde etmek için LATP tozları, lityum polimer/lityum tuzu çözeltisine ağırlıkça %15 oranında eklenir ve 2 saat karıştırıldı. Elde edilen bulamaç daha sonra bir Teflon kalıba dökülür ve kalıbın eşit şekilde kaplanmasını sağlamak için düzleştirildi. Elde edilen membran daha sonra çözücünün buharlaşmasına işlemi için yaklaşık 24 saat boyunca $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırına yerleştirildi. Karışımın buharlaşma işlemi sonrası karakterizasyon için uygun boyutlara getirildi ve Şekil 1'de LATP/PEO katı elektrolit fotoğrafı verilmiştir. Üretilen kompozit malzemeleri karakterize etmek için X-ışını kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektrokimyasal ölçümler için empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır.



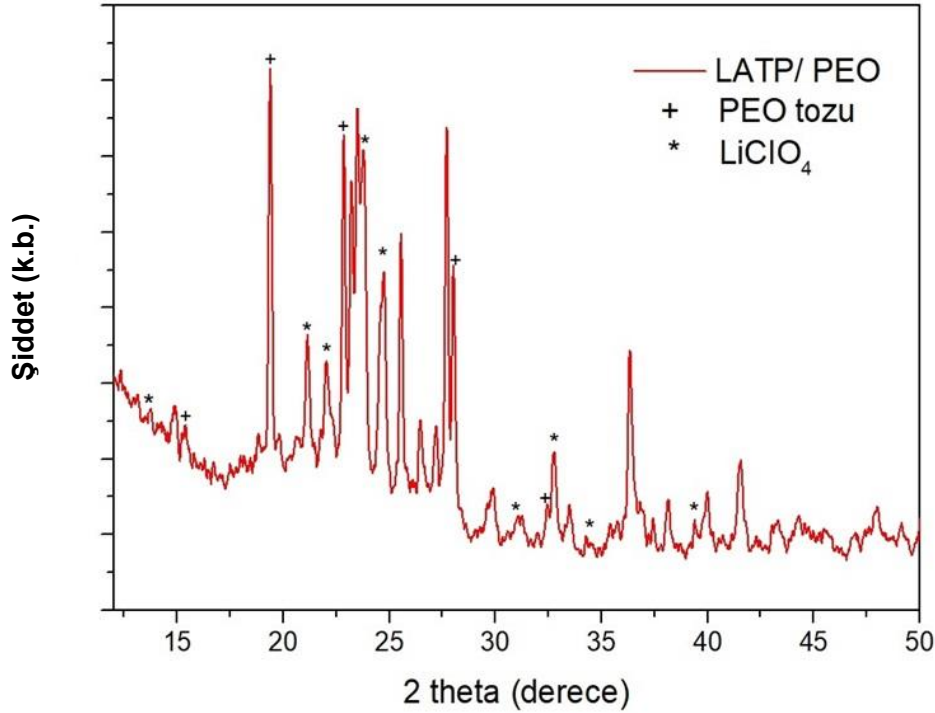
Şekil 1. LATP/PEO Kompozit katı elektrolit fotoğrafı

3. BULGULAR

3.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD)

X-ışını toz kırınımı (XRD), malzemelerin kristal yapısını belirlemek için kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. XRD, kristale gönderilen X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından kırınımına uğratarak yapıcı girişim oluşturmaya dayanır. X-ışınlarının atomlara çarparak saçılması, kristaldeki atomların düzeni hakkında bilgi içeren kırınım desenini verir.

LATP/PEO malzemesinin X-ışını kırınım analizi Selçuk Üniversitesinde (İLTEK) CuK α radyasyonu kullanılarak 2 θ aralığında 10 ile 50° arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de LATP /PEO numunesinin XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 2. LATP /PEO Numunesinin XRD kırınım desenleri

XRD kırınım desenleri incelendiğinde, PEO polimer malzemesi 19,5° ve 23,5°'de iki güçlü karakteristik pikler sergilemektedir [27-31]. [PDF: 49-2200, 49-2201 ve 49-2095]. Bu çalışmamızda saf PEO'nun kristal yapısında 19,50°, 23,49°, 26,02° ve 27,70° deki karakteristik pikleri yer almaktadır. Lityum tuzu LiClO₄ yapısı ise 21,12°, 24,70°, 27,75°, 30,73°, 33,43°, 36,23°, 38,23°, 41,18° ve 47,64°'de karakteristik piklerini oluştururken [PDF: 96-431-3931] diğer pikler LATP/PEO katı elektrolitinin yapısal pikleridir. LATP parçacıklarının eklenmesinin polimer matrisinin kristalleşmesini engellediği öngörülebilir [32]. LiClO₄ ve LATP her ikisi de PEO'ya eklendiğinde, sonuçlar polimer elektrolitin kristalleşmesindeki azalmanın PEO bazlı katı elektrolitlerde PEO ve LiClO₄ arasındaki kompleksleşmeye atfedilebileceğini göstermektedir [33]. Çizelge 1'de LATP/PEO kompozit katı elektrolitin kristal yapı analizi verilmiştir. Kristalit boyut değerleri ortalama 30,45 nm boyutunda olup LATP numunesinin kristalit boyut (D) değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. LATP/PEO kompozit katı elektrolitin kristal yapı analizi

Örnek	Kristal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Geometri
LATP/PEO	LiTi(PO ₄) ₃	8,50	8,50	20,84	Rhombohedral (R $\bar{3}$ c)
	PEO	8,02	13,21	19,50	Monoclinic (P2 ₁ /c)
	LiClO ₄	8,64	6,85	4,82	Orthorhombic (Pnma)

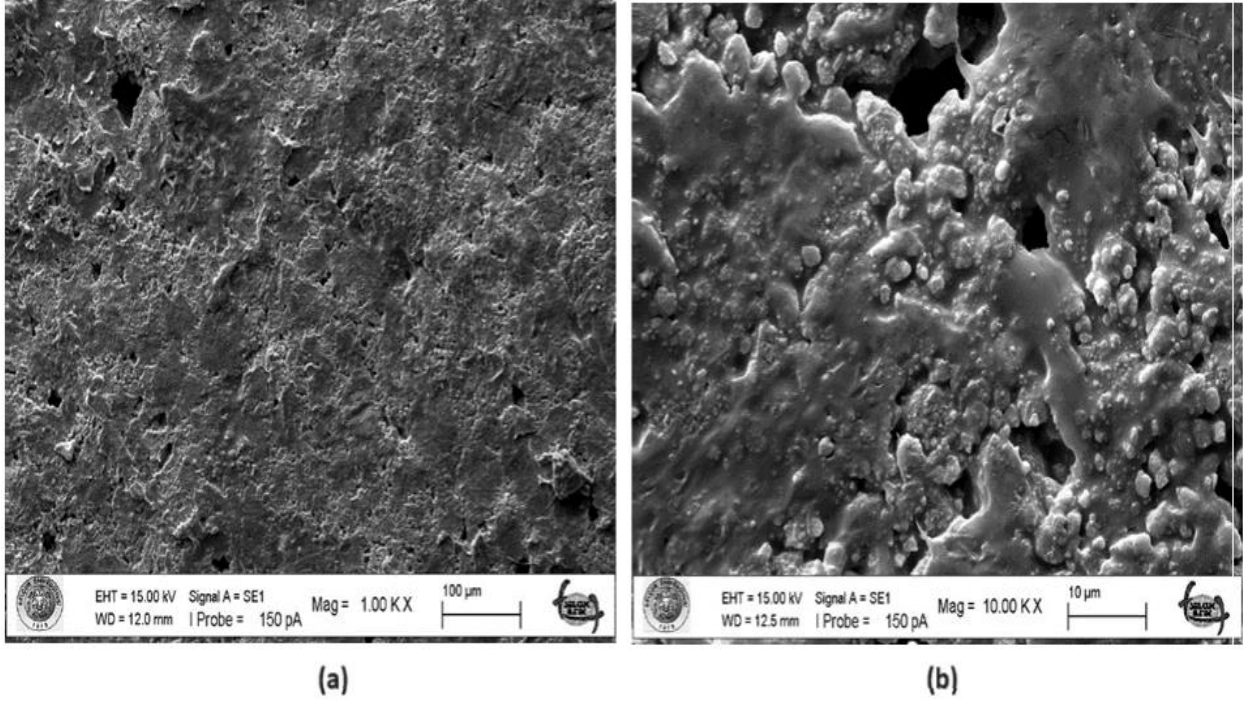
Çizelge 2. LATP/PEO numunesi için kristalit boyut (D) değerleri

2θ (°)	19,5	23,49	23,72	24,69	25,54	27,70
FWHM (rad)x10⁻³	0,48	0,21	0,40	0,24	0,31	0,19
D (nm)	17,30	39,56	20,74	34,64	26,76	43,71

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, katı numunelerin kimyasal bileşenini ve yüzey morfolojisini belirlemek için kullanılan güçlü ve çok yönlü bir görüntüleme tekniğidir. Tüm bu özellikler iletken numune üzerine gönderilen elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucu oluşan farklı sinyallerin, farklı dedektörler tarafından algılanarak yüksek kontrastlı görüntülere dönüştürülmesi ile belirlenmektedir.

Şekil 3'te LATP/PEO katı elektrolitin SEM görüntüsünü göstermektedir. Düzgün bir yapının oluşumu bir dereceye kadar PEO'nun LATP ile kompleksleşmesine bağlanabilir. PEO asetonitrile eklendikten sonra, PEO çözülür ve PEO polimer matrisi asetonitril çözücüsünde rastgele dağılmış ancak amorf zincir segmentleri ile esnek bir şekilde birbirine bağlanmış küçük kristallitlere çöker. Asetonitril buharlaştırıldıktan sonra, çözücü içinde asılı duran LATP parçacıkları ile PEO içindeki amorf zincirler arasındaki kompleksleşme bir hücre oluşturmak üzere kristalitlerin üzerine yığılır. SEM resimleri incelendiğinde membranın tüm yüzeyi boyunca nispeten pürüzsüz olduğu görülebilir, bu da katı elektrolitin düşük kristallikliğini gösterir. Bununla birlikte, seramik LATP malzemesini daha da artıktıkça parçacık kümeleri görünmeye ve boyut olarak büyümeye başlar. Ayrıca, yüzeyde lityum iyon taşınımı için faydalı olan mikro gözeneklerin varlığı gözlemlenmiştir. Bu gözenekler asetonitrilin kontrol edilemeyen buharlaşmasından kaynaklanmış olabilir [33].



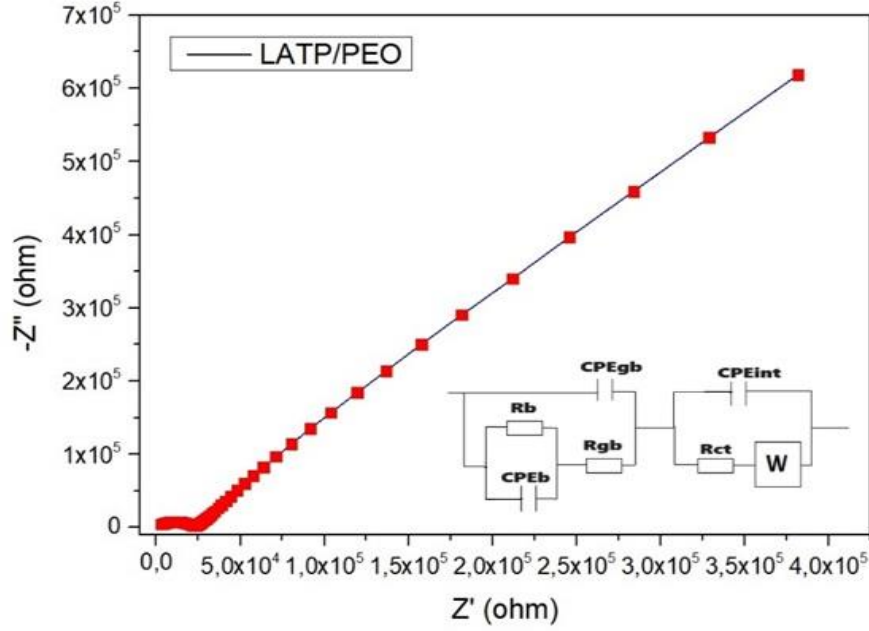
Şekil 3. LATP/PEO katı elektrolitin (a) 1.00 KX ve (b) 10.00 KX büyütmedeki SEM görüntüleri

3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

AC empedans ölçümleri iki paslanmaz çelik elektrotlu simetrik hücrelerde ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçümleri Gamry PCI4/750 Potansiyostat cihazı ile 0,1 Hz-1 MHz frekans aralığında 10 mV AC sinyal uygulanarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Toplam iletkenlik (σ) Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (1)$$

Burada, l , R ve A sırasıyla katı hâl elektrolit peletlerinin kalınlığını, direncini ve alanını temsil etmektedir. LATP katı elektrolitinin empedans değeri, yüksek frekanslı bir yarım daire ve düşük frekanslı bir eğri çizgiden oluşur. Yarım daire malzeme kütlesindeki iyon iletimini temsil ederken, düz çizgi katı elektrolit ile karşı yüzey arasındaki Li-iyon difüzyonundan kaynaklanan Warburg tipi empedansa karşılık gelmektedir. Burada R_b , R_{gb} , CPE sırasıyla tane direncini, tane sınır direncini ve sabit bir faz elemanını temsil etmektedir. R_{ct} , elektrot kinetiği ile ilişkili yük aktarım direncidir. Q , birimi $S.s^n$ olan CPE'nin sayısal bir değeridir. İyonik iletkenlikleri elde etmek için, LATP numunesi için empedans spektrumları Şekil 4'te gösterildiği gibi eşdeğer devresi kullanılarak uydurulmuştur. Şekil 4'ün iç kısmında gösterilen eşdeğer devre kullanılarak uydurulan dirençler Çizelge 3'te verilmiştir. Toplam iyonik iletkenlik LATP/PEO numunesi için $3,5 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. İyonik iletkenlik sonuçları literatür ile uyumludur [31-34].



Şekil 4. LATP/PEO elektrolitin nyquist grafiği ve eşdeğer devresi

Çizelge 3. LATP/PEO numunesi için uyum (fit) değerleri

Örnek	$R_b(\Omega)$	$Q_b(S.s^n)$	$R_{gb}(\Omega)$	$Q_{gb}(S.s^n)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Q_{int}(S.s^n)$	Warburg
LATP/PEO	$9,868 \times 10^3$	$2,121 \times 10^{-6}$	$14,83 \times 10^3$	$437,5 \times 10^{-12}$	857,6	$438,8 \times 10^{-9}$	$332,6 \times 10^{-9}$

4. SONUÇ

Bu çalışmada, PEO polimer elektrolit ve LATP Seramik elektroliti bir kompozit yapısı oluşturularak kompozit bir katı elektrolit elde edilmiştir. Kompozit malzeme elde etmek için seramik LATP ağırlıkça %10 ve %15 polimer malzemesine katkı yapılmıştır. %15 katkılı LATP kompozit katı elektrolitin oda sıcaklığındaki iyonik iletkenliği $3,5 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ elde edilmiş olup bu değer %10 katkılı kompozit malzemeden daha yüksek bir iyonik iletkenlik değeridir. Bu değer ticari pil üretmek için yüksek değerler olmasa da LATP seramik elektrolitinin ağırlıkça katkı oranını artırdıkça iyonik iletkenlik değerleri yükseldiği gözlenmiştir. Gelecek çalışmalarda, daha iyi iyonik iletkenlik elde etmek için bu çalışmaya dayanarak seramik elektrolit katkı oranının artırılması (%20 ve %40) düşünülmüştür. Ayrıca farklı lityum tuzu (LiTFSI, LiCF₃SO₃) kullanılması amaçlanmıştır. Bu da yüksek güvenli, yüksek enerji yoğunluklu enerji depolama sistemleri uygulamalarında büyük umut vaat eden katı hâl lityum pillerin yapısal tasarımı için yeni bir fikir sağlayacaktır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKI ORANI

Fatih Öksüzoğlu: Kavramlaştırma, Metodoloji, Araştırma, Makalenin yazımı-Orijinal taslak, İçerik analizi, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme, Deney sonuçlarının doğruluğunun kontrolü.

KAYNAKLAR

- [1] Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D. P., & Zhang, J. (2017). Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, 33, 363-386.
- [2] Goodenough, J. B. (2013). Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. *Accounts of Chemical Research*, 46(5), 1053-1061.
- [3] Goodenough, J. B., & Park, K.-S. (2013). The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4), 1167-1176.
- [4] Bachman, J. C., Muy, S., Grimaud, A., Chang, H.-H., Pour, N., Lux, S. F., Paschos, O., Maglia, F., Lupart, S., & Lamp, P. (2016). Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chemical Reviews*, 116(1), 140-162.
- [5] Quartarone, E., & Mustarelli, P. (2011). Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2525-2540.
- [6] Yu, X., & Manthiram, A. (2018). Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries. *Energy & Environmental Science*, 11(3), 527-543.
- [7] Yu, X., & Manthiram, A. (2017). Electrode–electrolyte interfaces in lithium–sulfur batteries with liquid or inorganic solid electrolytes. *Accounts of Chemical Research*, 50(11), 2653-2660.
- [8] Wang, S., Xu, H., Li, W., Dolocan, A., & Manthiram, A. (2018). Interfacial chemistry in solid-state batteries: formation of interphase and its consequences. *Journal of the American Chemical Society*, 140(1), 250-257.
- [9] Li, Y., Xu, B., Xu, H., Duan, H., Lü, X., Xin, S., Zhou, W., Xue, L., Fu, G., & Manthiram, A. (2017). Hybrid polymer/garnet electrolyte with a small interfacial resistance for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(3), 753-756.
- [10] Armand, M. (1994). The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 69(3-4), 309-319.
- [11] Tarascon, J.-M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359-367.
- [12] MacCallum, J. R., & Vincent, C. A. (1989). *Polymer Electrolyte Reviews* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.
- [13] Wright, P. V. (1975). Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). *British polymer journal*, 7(5), 319-327.
- [14] Armand, M. (1983). Polymer solid electrolytes-an overview. *Solid State Ionics*, 9, 745-754.
- [15] Watanabe, M., Kanba, M., Matsuda, H., Tsunemi, K., Mizoguchi, K., Tsuchida, E., & Shinohara, I. (1981). High lithium ionic conductivity of polymeric solid electrolytes. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 2(12), 741-744.
- [16] Gray, F. M. (1991). *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [17] Scrosati, B., Croce, F., & Persi, L. (2000). Impedance spectroscopy study of PEO-based nanocomposite polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(5), 1718.
- [18] Croce, F., Appetecchi, G., Persi, L., & Scrosati, B. (1998). Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 394(6692), 456-458.
- [19] Stephan, A. M. (2006). Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 42(1), 21-42.
- [20] Nan, C.-W., Fan, L., Lin, Y., & Cai, Q. (2003). Enhanced Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes Containing Nanocomposite SiO₂ Particles. *Physical Review Letters*, 91(26), 266104.
- [21] Pitawala, H., Dissanayake, M., & Seneviratne, V. (2007). Combined effect of Al₂O₃ nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO) 9LiTf. *Solid State Ionics*, 178(13-14), 885-888.
- [22] Xiong, H.-M., Zhao, X., & Chen, J.-S. (2001). New polymer–inorganic nanocomposites: PEO–ZnO and PEO–ZnO–LiClO₄ films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(42), 10169-10174.
- [23] Chen, L., Li, Y., Li, S.-P., Fan, L.-Z., Nan, C.-W., & Goodenough, J. B. (2018). PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”. *Nano Energy*, 46, 176-184.
- [24] Fan, L., Wei, S., Li, S., Li, Q., & Lu, Y. (2018). Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries. *Advanced Energy Materials*, 8(11), 1702657.
- [25] Li, W., Zhang, S., Wang, B., Gu, S., Xu, D., Wang, J., Chen, C., & Wen, Z. (2018). Nanoporous adsorption effect on alteration of the Li⁺ diffusion pathway by a highly ordered porous electrolyte additive for high-rate all-solid-state lithium metal batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(28), 23874-23882.
- [26] Li, W., Sun, C., Jin, J., Li, Y., Chen, C., & Wen, Z. (2019). Realization of the Li⁺ domain diffusion effect via constructing molecular brushes on the LLZTO surface and its application in all-solid-state lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(48), 27304-27312.

- [27] Abdelrazek, E. M., Abdelghany, A. M., Badr, S. I., & Morsi, M. A. (2018). Structural, optical, morphological and thermal properties of PEO/PVP blend containing different concentrations of biosynthesized Au nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(4), 419-431.
- [28] Ban, X., Zhang, W., Chen, N., & Sun, C. (2018). A high-performance and durable poly (ethylene oxide)-based composite solid electrolyte for all solid-state lithium battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(18), 9852-9858.
- [29] Yan, Q., Cheng, X., Yan, R., Pu, X., & Zhu, X. (2024). An ameliorated interface between PEO electrolyte and Li anode by Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ nanoparticles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 28(2), 601-607.
- [30] Takahashi, Y., & Tadokoro, H. (1973). Structural studies of polyethers,(-(CH₂)_nO-) n. X. Crystal structure of poly (ethylene oxide). *Macromolecules*, 6(5), 672-675.
- [31] Yang, S., Liu, Z., Liu, Y., & Jiao, Y. (2015). Effect of molecular weight on conformational changes of PEO: an infrared spectroscopic analysis. *Journal of Materials Science*, 50, 1544-1552.
- [32] Wang, W., Yi, E., Fici, A. J., Laine, R. M., & Kieffer, J. (2017). Lithium ion conducting poly (ethylene oxide)-based solid electrolytes containing active or passive ceramic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(5), 2563-2573.
- [33] Wang, Y. J., Pan, Y., & Kim, D. (2006). Conductivity studies on ceramic Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃-filled PEO-based solid composite polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 159(1), 690-701.
- [34] Wang, Y. J., & Pan, Y. (2005). Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ filler effect on (PEO) LiClO₄ solid polymer electrolyte. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(6), 743-751.

Modifiye Bernstein-Durrmeyer-Stancu Operatörleri İçin Voronovskaya Tip Yaklaşım Teoremi

Mehmet Hanefi Altun^{1,2}, Ülkü Dinlemez Kantar^{3,*}

¹Milli Eğitim Bakanlığı, Faruk Nafiz Çamlıbel Anadolu Lisesi, Ankara Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Matematik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

³Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Modifiye Bernstein-Durrmeyer-Stancu tip operatörlerin, klasik Bernstein-Durrmeyer operatörlerinden daha iyi sonuç verdiği araştırılmıştır.
- Modifiye Bernstein-Durrmeyer-Stancu tip operatörlerin düzgün yakınsaklığı incelenmiştir.
- Bu çeşit operatörlerin Voronovskaja-tip teorem yardımıyla asimptotik yaklaşımı incelenmiştir.

Makale Bilgileri

Geliş: 23/02/2024

Kabul: 29/07/2024

Anahtar Kelimeler

Modifiye Bernstein-Durrmeyer operatörler,
Korovkin teorem,
Voronovskaja tip teorem

Öz

Bu makalede, Modifiye Bernstein-Durrmeyer-Stancu tip operatörler tanımlanmıştır. Bu operatörlerin klasik olan Bernstein-Durrmeyer operatörlerden daha iyi sonuçlara sahip olduğu gösterilmiştir. Modifiye Bernstein-Durrmeyer-Stancu tip operatörler için momentler ve merkezi momentler hesaplanmıştır. Sonra bu operatörlerin Korovkin teoremi yardımıyla düzgün yakınsaklığı incelenmiştir. Daha sonra Voronovskaja tip teorem verilerek ele alınan operatörlerin asimptotik yaklaşımları incelenmiştir. En son olarak elde edilen teorik sonuçların grafik analizle incelenmesi yapılmıştır.

Voronovskaya type approximation theorem for modified Bernstein-Durrmeyer-Stancu operators

Highlights

- This study shows that Modified Bernstein-Durrmeyer-Stancu type operators give better results than classical Bernstein-Durrmeyer operators.
- Uniform convergence of modified Bernstein-Durrmeyer-Stancu type operators has been investigated.
- The asymptotic approach of such operators has been examined with the help of Voronovskaja-type theorem.

Article Info

Received: 23/02/2024

Accepted: 29/07/2024

Keywords

Modified Bernstein-Durrmeyer operators,
Korovkin theorem,
Voronovskaja type theorem

Abstract

In this article, Modified Bernstein-Durrmeyer-Stancu type operators are defined. It has been shown that these operators have better results than the classical Bernstein-Durrmeyer operators. Moments and central moments were calculated for modified Bernstein-Durrmeyer-Stancu type operators. And, uniform convergence was examined with the help of Korovkin's theorem. Additionally the asymptotic approximations of the operators considered were examined by giving the Voronovskaja type theorem. Finally, the theoretical results obtained were examined with graphical analysis.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ülkü Dinlemez Kantar, ulku@gazi.edu.tr



1. GİRİŞ

Weierstrass, 1885 yılında, kapalı ve sınırlı bir aralıkta sürekli bir fonksiyona, polinom ile yaklaşılabilirliğini göstermiştir [1]. Ancak Weierstrass teoreminin ilk ispatı uzun ve karmaşık yapıda olduğundan daha kısa ve anlaşılır bir ispat yapmak için bu konu ile ilgilenen pek çok bilim insanı tarafından çalışmalar yapılmıştır.

Bu bilim insanlarından Bernstein, $f \in C[0,1]$ olmak üzere f için n . dereceden Bernstein operatörlerini $x \in [0,1]$ için

$$B_m(f, x) = \sum_{i=0}^m b_{m,i}(x) f\left(\frac{i}{m}\right) \quad (1)$$

şeklinde tanımlar [1-9]. Burada $b_{m,i}(x) = \binom{m}{i} x^i (1-x)^{m-i}$, $i = 1, 2, 3, \dots, m$ ve eğer $i < 0$ veya $i > m$ ise $b_{m,i}(x) = 0$ 'dır. Bununla birlikte

$$b_{m,i}(x) = (1-x)b_{m-1,i}(x) + xb_{m-1,i-1}(x), \quad 0 < i < m \quad (2)$$

olduğu kolaylıkla görülebilir.

1960'ta Durrmeyer, sürekli fonksiyonlar kümesini genişletmek için $[0,1]$ aralığı üzerinde integrallenebilen Lebesgue fonksiyonlarını

$$D_m(f, x) := (m+1) \sum_{i=0}^m b_{m,i}(x) \int_0^1 f(t) b_{m,i}(t) dt$$

şeklinde genelleştirmiştir [2].

Stancu, 1969' da Bernstein polinomlarını

$$B_{m,\alpha,\beta}(f, x) := \sum_{i=0}^m \binom{m}{i} x^i (1-x)^{m-i} f\left(\frac{i+\alpha}{m+\beta}\right), \quad 0 \leq \alpha \leq \beta$$

şeklinde genelleştirmiştir [3].

2018 yılında Khosravian-Arab ve arkadaşları daha iyi bir yaklaşım yapabilmek için, bir çeşit modifiye Bernstein operatörlerini

$$B_m^M(f, x) = \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) f\left(\frac{i}{m}\right), \quad x \in [0,1], \quad (3)$$

$$b_{m,i}^M(x) = c(x, m) b_{m-1,i}(x) + c(1-x, m) b_{m-1,i-1}(x), \quad 1 \leq i \leq m-1,$$

$$b_{m,0}^M(x) = c(x, m) (1-x)^{m-1}, \quad b_{m,m}^M(x) = c(1-x, m) x^{m-1}, \quad (4)$$

ile tanımlamışlardır. Burada $c_1(m)$ ve $c_0(m)$ uygun bir şekilde belirlenen diziler olmak üzere;

$$c(x, m) = c_1(m)x + c_0(m), \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

olarak alınmaktadır [4]. Eğer $c_1(m) = -1$ ve $c_0(m) = 1$ alınırsa (4)' ten (2) elde edilir.

2019 yılında Acu ve arkadaşları daha iyi bir yaklaşım elde etmek için (3)-(4) ile tanımlı modifiye Bernstein operatörlerinin bir Durrmeyer çeşidini aşağıdaki gibi tanımlamışlardır [5].

$$D_m^M(f, x) = (m + 1) \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) \int_0^1 b_{m,i}(t) f(t) dt, \quad x \in [0,1] \quad (6)$$

Burada $b_{m,i}^M(x)$, (4), (5)' te olduğu gibidir.

Bu makalede (6) denkleminin Stancu tipten operatörleri incelendi. Modifiye Bernstein-Durrmeyer-Stancu (MBDS) tipten operatörleri;

$$H_{m,\alpha,\beta}^M(f, x) = (m + 1) \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) \int_0^1 b_{m,i}(t) f\left(\frac{mt+\alpha}{m+\beta}\right) dt, \quad x \in [0,1] \quad (7)$$

(4) ve (5) kabulleriyle birlikte ele alındı. Bu operator dizisi için momentler ve merkezi momentleri bulundu. Ardından Korovkin teoremi [6] yardımıyla düzgün yakınsaklığı incelendi. Daha sonra Voronovskaja tip teorem [7] verilerek ele alınan operatörlerin asimptotik yaklaşımları incelendi. Son olarak MBDS operatör dizisinin ele alınan fonksiyonlara yaklaşımları grafik analiz yardımıyla gösterildi.

Bu tür çalışmalar literatürde [8, 9] makaleleri tarafından ele alınmıştır.

2. MBDS OPERATÖRLERİ İÇİN BAZI ÖNEMLİ SONUÇLAR

Şimdi Korovkin test fonksiyonları için aşağıdaki lemma verilsin.

Lemma 2.1.

$H_{m,\alpha,\beta}^M$ MBDS operatörlerinin $e_i(t) = t^i$, $i = 0,1,2,3,4$ için momentleri aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & H_{m,\alpha,\beta}^M(e_0, x) = 2c_0(m) + c_1(m), \\ \text{(ii)} \quad & H_{m,\alpha,\beta}^M(e_1, x) = \frac{m}{m+\beta} \left[((2c_0(m) + c_1(m))x + \frac{(1-2x)(3c_0(m)+2c_1(m))}{m+2}) \right] + \frac{\alpha}{m+\beta} (2c_0(m) + c_1(m)), \\ \text{(iii)} \quad & H_{m,\alpha,\beta}^M(e_2, x) = \frac{m^2}{(m+\beta)^2} \{ (2c_0(m) + c_1(m))x^2 - \frac{2m}{(m+2)(m+3)} [(8x^2 - 5x)c_0(m) \\ & + (5x^2 - 3x)c_1(m)] - \frac{2(x^2 + 5x - 3)c_1(m) + 2(4x^2 + 5x - 4)c_0(m)}{(m+2)(m+3)} \} + \frac{2m\alpha}{(m+\beta)^2} [(2c_0(m) \\ & + c_1(m))x + \frac{(1-2x)(3c_0(m) + 2c_1(m))}{m+2}] + \frac{\alpha^2}{(m+\beta)^2} (2c_0(m) + c_1(m)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(iv)} \quad H_{m,\alpha,\beta}^M(e_3, x) &= \frac{m^3}{(m+\beta)^3} \left[(2c_0(m)+c_1(m))x^3 + \frac{3m^2}{(m+2)(m+3)(m+4)} ((7x^2 - 10x^3)c_0(m) + \right. \\
 &(4x^2 - 6x^3)c_1(m)) + \frac{3m}{(m+2)(m+3)(m+4)} ((-10x^3 - 21x^2 + 18x)c_0(m) + (-2x^3 - 18x^2 + \\
 &12x)c_1(m)) + \frac{6}{(m+2)(m+3)(m+4)} ((-10x^3+7x^2 - 9x + 5)c_0(m) + (-6x^3+7x^2-9x + 4)c_1(m)) \Big] + \\
 &\frac{3m^2\alpha}{(m+\beta)^3} \left\{ ((2c_0(m) + c_1(m))x^2 - \frac{2m}{(m+2)(m+3)} [(8x^2 - 5x)c_0(m) + (5x^2 - 3x)c_1(m)] - \right. \\
 &\frac{2(x^2+5x-3)c_1(m)+2(4x^2+5x-4)c_0(m)}{(m+2)(m+3)} \Big\} + \frac{3m\alpha^2}{(m+\beta)^3} \left[((2c_0(m) + c_1(m))x + \frac{(1-2x)(3c_0(m)+2c_1(m))}{m+2} \right] + \\
 &\frac{\alpha^3}{(m+\beta)^3} (2c_0(m) + c_1(m)) \\
 \text{(v)} \quad H_{m,\alpha,\beta}^M(e_4, x) &= \frac{m^4}{(m+\beta)^4} \left\{ ((2c_0(m) + c_1(m))x^4 + \frac{m^3}{(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)} (-48x^4 + 36x^3)c_0(m) \right. \\
 &+(-28x^4 + 20x^3)c_1(m)) + \frac{m^2}{(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)} ((-12x^4 - 168x^3 + 120x^2)c_1(m) \\
 &+(-72x^4 - 216x^3 + 192x^2)c_0(m)) + \frac{m}{(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)} ((-248x^4 + 364x^3 - 504x^2 \\
 &+240x)a_1(m) + (-408x^4 + 396x^3 - 576x^2 + 336x)c_0(m)) + \frac{1}{(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)} \\
 &((-72x^4 - 216x^3 + 364x^2 - 336x + 120)c_1(m)+(-192x^4 - 216x^3+364x^2 - 336x \\
 &+144)c_0(m)) \Big\} + \frac{4m^3\alpha}{(m+\beta)^4} \left[(2c_0(m)+c_1(m))x^3 + \frac{3m^2}{(m+2)(m+3)(m+4)} ((7x^2 - 10x^3)c_0(m) \right. \\
 &+(4x^2 - 6x^3)c_1(m)) + \frac{3m}{(m+2)(m+3)(m+4)} ((-10x^3 - 21x^2 + 18x)c_0(m) + (-2x^3 - 18x^2 \\
 &+12x)c_1(m)) + \frac{6}{(m+2)(m+3)(m+4)} ((-10x^3+7x^2 - 9x + 5)c_0(m) + (-6x^3 + 7x^2 - 9x + 4)c_1(m)) \Big] \\
 &+ \frac{6m^2\alpha^2}{(m+\beta)^4} \left[((2c_0(m) + c_1(m))x^2 - \frac{2m}{(m+2)(m+3)} [(8x^2 - 5x)c_0(m) + (5x^2 - 3x)c_1(m)] \right. \\
 &- \frac{2(x^2 + 5x - 3)c_1(m) + 2(4x^2 + 5x - 4)c_0(m)}{(m+2)(m+3)} \Big] + \frac{4m\alpha^3}{(m+\beta)^4} \left[(2c_0(m) + c_1(m))x \right. \\
 &\left. + \frac{(1-2x)(3c_0(m) + 2c_1(m))}{m+2} \right] + \frac{\alpha^4}{(m+\beta)^4} (2c_0(m) + c_1(m)).
 \end{aligned}$$

İspat. (i) (7) MBDS operatörlerinde $e_0(t) = 1$ yazılırsa;

$$\begin{aligned}
 H_{m,\alpha,\beta}^M(e_0; x) &= (m+1) \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) \int_0^1 b_{m,i}(t) dt \\
 &= (m+1) \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) \int_0^1 \binom{m}{i} t^i (1-t)^{m-i} dt \tag{8}
 \end{aligned}$$

elde edilir.

$m, n \in \mathbb{Z}^+$ ve $t \in [0,1]$ olmak üzere; sırasıyla Beta ve Gamma fonksiyonları

$$\beta(m, n) = \int_0^1 t^{m-1}(1-t)^{n-1} dt,$$

$$\Gamma(m) = \int_0^\infty t^{m-1} e^{-t} dt, \quad \beta(m, n) = \frac{\Gamma(m)\Gamma(n)}{\Gamma(m+n)}, \quad \Gamma(m) = (m-1)! \tag{9}$$

dır. (8) de Beta fonksiyonu ardından Gamma fonksiyonu kullanılırsa

$$H_{m,\alpha,\beta}^M(e_0; x) = \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x)$$

bulunur. Daha sonra (4) ve (5) kullanılarak,

$$\begin{aligned} H_{m,\alpha,\beta}^M(e_0; x) &= \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) = \sum_{i=1}^{m-1} b_{m,i}^M(x) + b_{m,0}^M(x) + b_{m,m}^M(x) \\ &= \sum_{i=1}^{m-1} [c(x, m)b_{m-1,i}(x) + c(1-x, m)b_{m-1,i-1}(x)] + c(x, m)(1-x)^{m-1} + c(1-x, m)x^{m-1} \\ &= 2c_0(m) + c_1(m) \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece (i) ispatlanmış olur.

(ii) Benzer şekilde (7) MBDS operatörlerinde $e_1(t) = t$ yazılırsa;

$$H_{m,\alpha,\beta}^M(e_1; x) = (m+1) \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) \int_0^1 b_{m,i}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} \right) dt$$

olur. Gerekli açılım yapıp sırasıyla Beta ve Gamma fonksiyonları ardından (4), (5) ve (i) kullanıldığında

$$\begin{aligned} H_{m,\alpha,\beta}^M(e_1, x) &= \frac{m}{m + \beta} \left[((2c_0(m) + c_1(m))x + \frac{(1-2x)(3c_0(m) + 2c_1(m))}{m + 2}) \right] \\ &+ \frac{\alpha}{m + \beta} (2c_0(m) + c_1(m)) \end{aligned}$$

eşitliğine ulaşılır.

(iii) $H_{m,\alpha,\beta}^M$ operatörlerinde $e_2(t) = t^2$ yerine yazılıp (i) ve (ii) de olduğu gibi Beta ve Gamma fonksiyonları sırasıyla uygulanıp, (i) ve (ii) sonuçları sırasıyla kullanıldığında bulunur. (4) ve (6) kullanılarak (iii) ispatlanmıştır. Benzer işlemler tekrarlanarak (iv) ve (v) kolaylıkla elde edilir.

Aşağıdaki lemma ile MBDS operatörleri için merkezi momentler verilecektir.

Lemma 2.2.

MBDS operatörlerin merkezi momentleri aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

(i) $H_{m,\alpha,\beta}^M((t-x)^0; x) = 2c_0(m) + c_1(m),$

(ii) $H_{m,\alpha,\beta}^M(t-x; x) = \left[-\frac{\beta}{m+\beta} (2c_0(m) + c_1(m)) - \frac{2m(3c_0(m)+2c_1(m))}{(m+\beta)(m+2)} \right] + \frac{m}{(m+\beta)(m+2)} (3c_0(m))$

$$+2c_1(m)) + \frac{\alpha}{m + \beta} (2c_0(m) + c_1(m)),$$

$$\begin{aligned} \text{(iii)} \quad H_{m,\alpha,\beta}^M((t-x)^2; x) &= \left\{ \frac{m^2}{(m+\beta)^2} (2c_0(m) + c_1(m)) - \frac{2m^3(8c_0(m)+5c_1(m))}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} - \frac{2m^2(4c_0(m)+c_1(m))}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2m}{m+\beta} ((2c_0(m) + c_1(m)) + \frac{4m}{m+\beta} \frac{(3c_0(m) + 2c_1(m))}{m+2} + 2c_0(m) + c_1(m)) \right\} x^2 \\ &\quad + \left\{ \frac{2m^3(5c_0(m) + 3c_1(m))}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} - \frac{10m^2(c_0(m) + c_1(m))}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} + \frac{2m\alpha}{(m+\beta)^2} ((2c_0(m) + c_1(m)) \right. \\ &\quad \left. - \frac{4m\alpha}{(m+\beta)^2(m+2)} (3c_0(m) + 2c_1(m)) - \frac{2m}{(m+\beta)(m+2)} (3c_0(m) + 2c_1(m)) \right. \\ &\quad \left. - \frac{2\alpha}{m+\beta} (2c_0(m) + c_1(m)) \right\} x + \frac{2m^2(4c_0(m) + 3c_1(m))}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} + \frac{2m\alpha(3c_0(m) + 2c_1(m))}{(m+\beta)^2(m+2)} \\ &\quad + \frac{\alpha^2(2c_0(m) + c_1(m))}{(m+\beta)^2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(iv)} \quad H_{m,\alpha,\beta}^M((t-x)^3; x) &= \left(\frac{m^3}{(m+\beta)^3} ((2c_0(m) + c_1(m)) - \frac{30m^5c_0(m)+18m^5c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} \right. \\ &\quad - \frac{30m^4c_0(m) + 6m^4c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} - \frac{60m^3c_0(m) + 36m^3c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} \\ &\quad - \frac{3m^2}{(m+\beta)^2} ((2c_0(m) + c_1(m)) + \frac{48m^3c_0(m) + 30m^3c_1(m)}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} + \frac{3m}{m+\beta} ((2c_0(m) + c_1(m)) \\ &\quad \left. + \frac{6m^2c_1(m) + 24m^2c_0(m)}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} - \frac{6m}{(m+\beta)(m+2)} (3c_0(m) + 2c_1(m)) - (2c_0(m) + c_1(m))) \right) x^3 \\ &\quad + \left(\frac{21m^5c_0(m) + 12m^5c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} - \frac{63m^4c_0(m) + 54m^4c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} \right. \\ &\quad + \frac{42m^3c_0(m) + 42m^3c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} + \frac{3m^2\alpha}{(m+\beta)^3} ((2c_0(m) + c_1(m)) \\ &\quad - \frac{48m^3\alpha c_0(m) + 30m^3\alpha c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)} - \frac{6m^2\alpha c_1(m) + 24m^2\alpha c_0(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)} \\ &\quad - \frac{30m^3c_0(m) + 18m^3c_1(m)}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} + \frac{30m^2c_0(m) + 30m^2c_1(m)}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)} - \frac{6m\alpha}{(m+\beta)^2} ((2c_0(m) + c_1(m)) \\ &\quad \left. + \frac{12m\alpha(3c_0(m) + 2c_1(m))}{(m+\beta)^2(m+2)} + \frac{3m(3c_0(m) + 2c_1(m))}{(m+\beta)(m+2)} + \frac{3\alpha}{m+\beta} (2c_0(m) + c_1(m))) \right) x^2 \\ &\quad + \left(\frac{54m^4c_0(m) + 36m^4c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} - \frac{54m^3c_0(m) + 54m^3c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{30m^3\alpha c_0(m) + 18m^3\alpha}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)} - \frac{30m^2\alpha c_0(m) + 30m^2\alpha c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)} + \frac{3m\alpha^2}{(m+\beta)^3} ((2c_0(m) + c_1(m)) \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{6m\alpha^2}{(m+\beta)^3(m+2)}(3c_0(m)+2c_1(m)) - \frac{18m^2}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)}c_1(m) \\
 & -\frac{24m^2}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)}c_0(m) - \frac{6m\alpha}{(m+\beta)^2(m+2)}(3c_0(m)+2c_1(m)) \\
 & -\frac{3\alpha^2}{(m+\beta)^2}(2c_0(m)+c_1(m)) \Big) x + \frac{30m^3c_0(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} \\
 & + \frac{24m^3c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} + \frac{18m^2\alpha}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)}c_1(m) \\
 & + \frac{24m^2\alpha}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)}c_0(m) + \frac{3m\alpha^2}{(m+\beta)^3(m+2)}(3c_0(m)+2c_1(m)) \\
 & + \frac{\alpha^3}{(m+\beta)^3}(2c_0(m)+c_1(m)),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(v)} \quad H_{m,\alpha,\beta}^M((t-x)^4; x) &= \left(\frac{m^4}{(m+\beta)^4}(2c_0(m)+c_1(m)) - \frac{m^7(48c_0(m)+28c_1(m))}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)} \right. \\
 & - \frac{m^6(12c_1(m)+72c_0(m))}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)} + \frac{m^5(-248c_1(m)-408c_0(m))}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)} \\
 & - \frac{m^4(72c_1(m)+192c_0(m))}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)} - \frac{4m^3}{(m+\beta)^3}((2c_0(m)+c_1(m)) \\
 & + \frac{120m^5c_0(m)+72m^5c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} + \frac{120m^4c_0(m)+24m^4c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} \\
 & + \frac{240m^3c_0(m)+144m^3c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} + \frac{6m^2}{(m+\beta)^2}(2c_0(m)+c_1(m)) \\
 & - \frac{12m^3}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)}(8c_0(m)+5c_1(m)) - \frac{12m^2}{(m+\beta)^2(m+2)(m+3)}(c_1(m)+4c_0(m)) \\
 & \left. - \frac{4m}{m+\beta}((2c_0(m)+c_1(m)) + \frac{8}{(m+\beta)(m+2)}(3c_0(m)+2c_1(m)) + (2c_0(m)+c_1(m))) \right) x^4 \\
 & + \left(\frac{m^7}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)}(36c_0(m)+20c_1(m)) - \frac{m^6}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)}(168c_1(m) \right. \\
 & \left. + 216c_0(m)) + \frac{m^5}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)}(364c_1(m)+396c_0(m)) \right. \\
 & - \frac{m^4}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)(m+5)}(216c_1(m)+216c_0(m)) + \frac{4m^3\alpha}{(m+\beta)^4}(2c_0(m) \\
 & \left. + c_1(m)) + \frac{12m^5\alpha}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)}(-10c_0(m)-6c_1(m)) \right. \\
 & \left. + \frac{12m^4\alpha}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)}(-10c_0(m)-2c_1(m)) + \frac{24m^3\alpha(-10c_0(m)-6c_1(m))}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)} \right. \\
 & \left. - \frac{84m^5c_0(m)+48m^5c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} + \frac{252m^4c_0(m)+216m^4c_1(m)}{(m+\beta)^3(m+2)(m+3)(m+4)} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{168n^3c_0(m) + 168m^3c_1(m)}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)(m + 4)} - \frac{12m^2\alpha}{(m + \beta)^3}((2c_0(m) + c_1(m))) \\
 & + \frac{m^3\alpha}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)}(192c_0(m) + 120c_1(m)) + \frac{12m^3(5c_0(m) + 3c_1(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} \\
 & + \frac{m^2\alpha}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)}(24c_1(m) + 96c_0(m)) - \frac{12m^2(5c_1(m) + 5c_0(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} \\
 & + \frac{12m\alpha}{(m + \beta)^2}((2c_0(m) + c_1(m))) - \frac{24m\alpha(3c_0(m) + 2c_1(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)} - \frac{4m}{m + \beta}(3c_0(m) + 2c_1(m)) \\
 & - \frac{4\alpha}{m + \beta} + (2c_0(m) + c_1(m)) \Big) x^3 + \left(\frac{m^6}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)(m + 5)}(120c_1(m)) \right. \\
 & + 192c_0(m)) + \frac{m^5}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)(m + 5)}(-504c_1(m) - 576c_0(m)) \\
 & + \frac{m^4}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)(m + 5)}(364c_1(m) + 364c_0(m)) \\
 & + \frac{12m^5\alpha}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)}(7c_0(m) + 4c_1(m)) + \frac{12m^4\alpha}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)} \\
 & (-21c_0(m) - 18c_1(m)) + \frac{24m^4\alpha}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)}(7c_0(m) + 7c_1(m)) \\
 & + \frac{6m^2\alpha^2}{(m + \beta)^4}(2c_0(m) + c_1(m)) - \frac{12m^3\alpha^2}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)}(8c_0(m) + 5c_1(m)) \\
 & - \frac{12m^2\alpha^2}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)}(4c_0(m) + c_1(m)) + \frac{-216m^4c_0(m) - 144m^4c_1(m)}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)(m + 4)} \\
 & + \frac{216m^3c_0(m) + 216m^3c_1(m)}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)(m + 4)} + \frac{m^3\alpha}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)}(-120c_0(m) - 72c_1(m)) \\
 & + \frac{m^2\alpha}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)}(120c_0(m) + 120c_1(m)) + \frac{-12m\alpha^2}{(m + \beta)^3}((2c_0(m) + c_1(m))) \\
 & + \frac{24m\alpha^2}{(m + \beta)^3(m + 2)}(3c_0(m) + 2c_1(m)) + \frac{12m^2(3c_1(m) + 4c_0(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} + \frac{12m\alpha}{(m + \beta)^2(m + 2)}(3c_0(m) \\
 & + 2c_1(m)) + \frac{6\alpha^2}{(m + \beta)^2}(2c_0(m) + c_1(m)) \Big) x^2 + \left(\frac{m^5(240c_1(m) + 336c_0(m))}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)(m + 5)} \right. \\
 & + \frac{m^4(-336c_1(m) - 336c_0(m))}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)(m + 5)} + \frac{12m^4\alpha(18c_0(m) + 12c_1(m))}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)} \\
 & + \frac{24m^3\alpha(-9c_0(m) - 9c_1(m))}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)} + \frac{12m^3\alpha^2(5c_0(m) + 3c_1(m))}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)} - \frac{12m^2\alpha^2(5c_0(m) + 5c_1(m))}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)} \\
 & + \frac{4m\alpha^3}{(m + \beta)^4}(2c_0(m) + c_1(m)) - \frac{8m\alpha^3}{(m + \beta)^4(m + 2)}(3c_0(m) + 2c_1(m)) \\
 & + \frac{m^3(-120c_0(m) - 96c_1(m))}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)(m + 4)} - \frac{m^2\alpha(72c_1(m) + 96c_0(m))}{(m + \beta)^3(m + 2)(m + 3)} - \frac{12m\alpha^2(3c_0(m) + 2c_1(m))}{(m + \beta)^3(m + 2)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{4\alpha^3}{(m+\beta)^3}(2c_0(m)+c_1(m))\Big)x + \frac{m^4}{(m+\beta)^4}(120c_1(m)+144c_0(m)) \\
 & + \frac{24m^3\alpha(5c_0(m)+4c_1(m))}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)(m+4)} + \frac{12m^2\alpha^2(4c_0(m)+3c_1(m))}{(m+\beta)^4(m+2)(m+3)} + \frac{4m\alpha^3}{(m+\beta)^4(m+2)}(3c_0(m) \\
 & + 2c_1(m)) + \frac{\alpha^4}{(m+\beta)^4}(2c_0(m)+c_1(m)).
 \end{aligned}$$

Makalede $c_i(m)$, $i = 0,1$ dizilerinin

$$2c_0(m) + c_1(m) = 1 \tag{10}$$

eşitliğini sağladığı kabul edilecektir.

İspat. (i) Lemma 2.1.' in (i) maddesi ve MBDS operatörlerinin lineerliği kullanıldığında

$$H_{m,\alpha,\beta}^M((t-x)^0; x) = H_{m,\alpha,\beta}^M(1; x) = 2c_0(m) + c_1(m)$$

elde edilir.

(ii) Yine Lemma 2.1.'in gerekli maddeleri ile MBDS operatörlerin lineerliği kullanılarak

$$\begin{aligned}
 & H_{m,\alpha,\beta}^M(t-x; x) = H_{m,\alpha,\beta}^M(t; x) - xH_{m,\alpha,\beta}^M(1; x) \\
 & = (m+1) \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) \int_0^1 b_{m,i}(t)tdt - x(m+1) \sum_{i=0}^m b_{m,i}^M(x) \int_0^1 b_{m,i}(t)dt \\
 & = \left[-\frac{\beta}{m+\beta}(2c_0(m)+c_1(m)) - \frac{2m(3c_0(m)+2c_1(m))}{(m+\beta)(m+2)} \right] + \frac{m}{(m+\beta)(m+2)}(3c_0(m)+2c_1(m)) \\
 & + \frac{\alpha}{m+\beta}(2c_0(m)+c_1(m))
 \end{aligned}$$

bulunur. Aynı şekilde (iii)-(v) bentleri de elde edilir.

Şimdi bilinmeyen $c_0(m)$, $c_1(m)$ dizileri için aşağıdaki kabuller ele alınacaktır.

$$\mathbf{Durum 1.} \quad c_0(m) \geq 0, \quad c_0(m) + c_1(m) \geq 0 \tag{11}$$

olsun. (10) koşulunu kullanarak $0 \leq c_0(m) \leq 1$ ve $-1 \leq c_1(m) \leq 1$ eşitsizliklerini elde ederiz. Yani diziler sınırlıdır. Bu durumda (7) operatörleri pozitifdir.

$$\mathbf{Durum 2.} \quad c_0(m) < 0 \text{ veya } c_0(m) + c_1(m) < 0 \tag{12}$$

olsun. Eğer $c_0(m) < 0$ ise $c_0(m) + c_1(m) > 1$ ve $c_0(m) + c_1(m) < 0$ ise $c_0(m) > 1$ olur. Bu durumda (7) operatörleri pozitif değildir.

Teorem 1. $f \in C[0,1]$ olsun. Eğer $c_1(m)$, $c_0(m)$ dizileri (10) ve (11) şartlarını sağlıyor ise, bu durumda

$$\lim_{m \rightarrow \infty} H_{m,\alpha,\beta}^M(f; x) = f(x),$$

limiti $[0, 1]$ üzerinde düzgün yakınsaktır.

İspat. $c_1(m)$, $c_0(m)$ dizileri (10) ve (11) şartlarını sağladığında, Korovkin Teoremi ve Lemma 2.1. kullanılarak, $H_{m,\alpha,\beta}^M$ operatörlerinin düzgün yakınsaması kanıtlanmış olur.

Teorem 2. $f \in C[0,1]$ ve $c_1(m)$, (10) ve (12) koşullarını sağlayan yakınsak bir dizi olsun. Bu durumda,

$$\lim_{m \rightarrow \infty} H_{m,\alpha,\beta}^M(f; x) = f(x),$$

limiti $[0, 1]$ üzerinde düzgün yakınsaktır.

İspat. $H_{m,\alpha,\beta}^M$ operatörleri için

$$H_{m,\alpha,\beta}^{M,1}(f; x) = (m + 1) \sum_{i=0}^m [-c_1(m)x b_{m-1,i}(x) - c_1(m)b_{m-1,i-1}(x)] \int_0^1 b_{m,i}(t) f\left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta}\right) dt,$$

$$H_{m,\alpha,\beta}^{M,2}(f; x)$$

$$= (m + 1) \sum_{i=0}^m [c_0(m)b_{m-1,i}(x) + (-c_1(m)x + c_0(m))b_{m-1,i-1}(x)] \int_0^1 b_{m,i}(t) f\left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta}\right) dt$$

olarak alınırsa,

$$H_{m,\alpha,\beta}^M(f; x) = H_{m,\alpha,\beta}^{M,2}(f; x) - H_{m,\alpha,\beta}^{M,1}(f; x)$$

biçiminde yazılabilir. $c_i(m)$, $i = 0, 1$ dizileri (10) ve (12) koşullarını sağlar ($c_0(m) < 0, c_1(m) > 0$ ya da $c_0(m) > 0, c_1(m) < 0$). Bu durumda $H_{m,\alpha,\beta}^M$ operatörlerinin momentleri;

$$H_{m,\alpha,\beta}^{M,1}(e_0; x) = (m + 1) \sum_{i=0}^m [-c_1(m)x b_{m-1,i}(x) - c_1(m)b_{m-1,i-1}(x)] \int_0^1 b_{m,i}(t) dt = -c_1(m)(x + 1),$$

$$H_{m,\alpha,\beta}^{M,1}(e_1; x) = (m + 1) \sum_{i=0}^m [-c_1(m)x b_{m-1,i}(x) - c_1(m)b_{m-1,i-1}(x)] \int_0^1 b_{m,i}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta}\right) dt$$

$$= -c_1(m) \left[\frac{m}{(m + \beta)(m + 2)} (x^2 m - x^2 + mx + 2) - \frac{\alpha}{m + \beta} c_1(m)(x + 1) \right],$$

$$H_{m,\alpha,\beta}^{M,1}(e_2; x) = (m + 1) \sum_{i=0}^m [-c_1(m)x b_{m-1,i}(x) - c_1(m)b_{m-1,i-1}(x)] \int_0^1 b_{m,i}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta}\right)^2 dt$$

$$= \frac{-c_1(m)}{(m + \beta)^2} \left\{ \frac{m^4 x^2 (x + 1) - x m^3 (3x^2 - x - 6) + m^2 (2x^3 - 2x^2 - 4x + 6)}{(m + 2)(m + 3)} \right\}$$

$$+ \frac{2m\alpha}{m+2} (x^2m - x^2 + mx + 2) + \alpha^2(x+1)\}.$$

ve

$$H_{m,\alpha,\beta}^{M,2}(e_0; x) = (m+1) \sum_{i=0}^m [c_0(m)b_{m-1,i}(x) + (-c_1(m)x + c_0(m))b_{m-1,i-1}(x)] \int_0^1 b_{m,i}(t) dt$$

$$= 2c_0(m) - c_1(m)x,$$

$$H_{m,\alpha,\beta}^{M,2}(e_1; x)$$

$$= (m+1) \sum_{i=0}^m [c_0(m)b_{m-1,i}(x) + (-c_1(m)x + c_0(m))b_{m-1,i-1}(x)] \int_0^1 b_{m,i}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta}\right) dt$$

$$= \frac{m}{(m + \beta)(m + 2)} ([2c_0(m) - c_1(m)x]mx + c_1(m)x^2 - 2c_0(m)x - 2c_1(m)x + 3c_0(m))$$

$$+ \frac{\alpha}{m + \beta} (2c_0(m) - c_1(m)x),$$

$$H_{m,\alpha,\beta}^{M,2}(e_2; x)$$

$$= (m+1) \sum_{i=0}^m [c_0(m)b_{m-1,i}(x) + (-c_1(m)x + c_0(m))b_{m-1,i-1}(x)] \int_0^1 b_{m,i}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta}\right)^2 dt$$

$$= \frac{m^2}{(m + \beta)^2} \left(\frac{m^2x^2[2c_0(m) - c_1(m)x] + mx(3c_1(m)x^3 - 6c_0(m)x^2 - 6c_1(m)x^2 + 10c_0(m))}{(m + 2)(m + 3)} \right.$$

$$\left. + \frac{-2c_1(m)x^3 + 4c_0(m)x^2 + 6c_1(m)x^2 - 10c_0(m)x - 6c_1(m)x + 8c_0(m)}{(m + 2)(m + 3)} \right) + \frac{2m\alpha}{(m + \beta)^2(m + 2)}$$

$$[-c_1(m)mx^2 + c_1(m)x^2 + 2c_0(m)mx - 2c_0(m)x - 2c_1(m)x + 3c_0(m)] + \frac{\alpha^2}{(m + \beta)^2} (2c_0(m)$$

$$- c_1(m)x)$$

olarak hesaplanır.

$$j_1 = \lim_{m \rightarrow \infty} c_1(m) \text{ olsun. (10) ve (12) koşullarından,}$$

$$k_1(x) = j_1(1+x) \text{ ve } k_2(x) = 1 - j_1(1+x)$$

şeklinde ele alınan fonksiyonlar $[0,1]$ üzerinde sabit işaretlidir. Yukarıdaki uygun eşitlikler ve Korovkin teoremi kullanılarak

$$\lim_{m \rightarrow \infty} H_{m,\alpha,\beta}^{M,1}(f; x) = -j_1(1+x)f(x), \lim_{m \rightarrow \infty} H_{m,\alpha,\beta}^{M,2}(f; x) = (1 - j_1(1+x))f(x),$$

elde edilir. Buradan,

$$\lim_{m \rightarrow \infty} H_{m,\alpha,\beta}^M(f; x) = f(x)$$

olur.

Teorem 3. $c_1(m)$ ve $c_2(m)$, (10), (12) koşullarını sağlayan yakınsak diziler ve $j_i = \lim_{m \rightarrow \infty} c_i(m)$,

$i = 0,1$ olsun. Bu durumda eğer $f'' \in C[0,1]$ ise $[0,1]$ üzerinde

$$\lim_{m \rightarrow \infty} m \left(H_{m,\alpha,\beta}^M(f; x) - f(x) \right) = (\alpha - \beta x + (1 - 2x)(2j_1 + 3j_0))f'(x) + x(1 - x)(2j_0 + j_1)f''(x)$$

düzdün yakınsaktır.

İspat. $H_{m,\alpha,\beta}^M$ MBDS operatörlerine kalanlı Taylor formülü uygulandığında ve bu operatörlerin lineerliği ve Lemma 2.1. kullanıldığında;

$$\begin{aligned} f(t) &= f(x) + (t - x)f'(x) + \frac{1}{2!}(t - x)^2 f''(x) + \theta(t, x)(t - x)^2 \\ H_{m,\alpha,\beta}^M((f(t), x) - f(x)) &= H_{m,\alpha,\beta}^M(t - x, x)f'(x) + \frac{1}{2!}H_{m,\alpha,\beta}^M((t - x)^2, x)f''(x) + H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta(t, x)(t - x)^2) \\ &= \left\{ \left(-\frac{\beta}{m + \beta}(2c_0(m) + c_1(m)) - \frac{2m(3c_0(m) + 2c_1(m))}{(m + \beta)(m + 2)} \right) x + \frac{m}{(m + \beta)(m + 2)}(3c_0(m) + 2c_1(m)) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha}{m + \beta}(2c_0(m) + c_1(m)) \right\} f'(x) + \frac{1}{2!} \left\{ \left(\frac{\beta^2}{(m + \beta)^2}(2c_0(m) + c_1(m)) + \frac{4m}{m + \beta} \frac{(3c_0(m) + 2c_1(m))}{m + 2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{2m^3(8c_0(m) + 5c_1(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} - \frac{2m^2(4c_0(m) + c_1(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} \right) x^2 + \left(\frac{2m^3(5c_0(m) + 3c_1(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{10m^2(c_0(m) + c_1(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} + \frac{2m\alpha}{(m + \beta)^2}((2c_0(m) + c_1(m)) - \frac{4m\alpha}{(m + \beta)^2(m + 2)}(3c_0(m) + 2c_1(m)) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{2m}{(m + \beta)(m + 2)}(3c_0(m) + 2c_1(m)) - \frac{2\alpha}{m + \beta}(2c_0(m) + c_1(m)) \right) x + \frac{2m^2(4c_0(m) + 3c_1(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2m\alpha(3c_0(m) + 2c_1(m))}{(m + \beta)^2(m + 2)} + \frac{\alpha^2(2c_0(m) + c_1(m))}{(m + \beta)^2} \right\} f''(x) + H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta(t, x)(t - x)^2) \end{aligned}$$

elde edilir. Burada, $\theta \in C[0,1]$ ve $\lim_{t \rightarrow x} \theta(t, x) = 0$ dir.

Pozitif $H_{m,\alpha,\beta}^M$ operatörlerine sırasıyla Cauchy-Schwarz eşitsizliği uygulanıp, $m \rightarrow \infty$ için limit alındığında

$$\lim_{m \rightarrow \infty} m H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta(t, x)(t - x)^2, x) \leq \lim_{m \rightarrow \infty} \left(H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta^2(t, x), x) \right)^{\frac{1}{2}} \lim_{m \rightarrow \infty} \left(m^2 H_{m,\alpha,\beta}^M((t - x)^4, x) \right)^{\frac{1}{2}}$$

elde edilir. Teorem 1 den $\lim_{m \rightarrow \infty} \left(H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta^2(t, x), x) \right)^{\frac{1}{2}} = 0$ ve Lemma 2.2. de

$\lim_{m \rightarrow \infty} \left(m^2 H_{m,\alpha,\beta}^M((t-x)^4, x) \right)^{\frac{1}{2}}$ sınırlıdır. Buradan $\lim_{m \rightarrow \infty} m H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta(t,x)(t-x)^2, x) = 0$ elde edilir.

Sonuçta

$\lim_{m \rightarrow \infty} m H_{m,\alpha,\beta}^M((f(t), x) - f(x)) = (\alpha - \beta x + (1 - 2x)(2j_1 + 3j_0))f'(x) + x(1 - x)(2j_0 + j_1)f''(x)$ hesaplanır.

$H_{m,\alpha,\beta}^M$ operatörleri, $c_0(m)$, $c_1(m)$ dizileri (10), (12) özelliklerini sağladığında, pozitif olmadığından aşağıdaki teorem verilecektir.

Teorem 4. $c_1(m)$ ve $c_2(m)$ dizileri (10) ve (12) şartlarını sağlayan yakınsak birer dizi ve

$j_i = \lim_{m \rightarrow \infty} c_i(m)$, $i = 0, 1$ olsun. Eğer $f' \in C[0,1]$ ve f'' , belirli bir $x \in [0,1]$ noktasında mevcutsa

$$\lim_{m \rightarrow \infty} [H_{m,\alpha,\beta}^M(f; x) - f(x)] = (\alpha - \beta + (1 - 2x)(2j_1 + 3j_0))f'(x) + x(1 - x)(2j_0 + j_1)f''(x)$$

olur.

İspat. Teorem 3'te yapılan işlemler tekrar edildiğinde yani $H_{m,\alpha,\beta}^M$ operatörlerine kalanlı Taylor teoremi uygulandığında

$$\lim_{m \rightarrow \infty} m H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta(t,x)(t-x)^2; x) = 0 \tag{13}$$

olduğu gösterildiğinde ispat bitmiş olacaktır. Burada $H_{m,\alpha,\beta}^M$ operatörleri pozitif değildir. (5) ve (7) den $H_{m,\alpha,\beta}^M$ aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$\begin{aligned} & H_{m,\alpha,\beta}^M(f; x) \\ &= (m + 1) \sum_{i=0}^{m-1} \left(c(x, m) \int_0^1 b_{m,i}(t) f\left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta}\right) dt + c(1 - x, m) \int_0^1 b_{m,i+1}(t) f\left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta}\right) dt \right) b_{m-1,i}(x). \end{aligned} \tag{14}$$

$\varepsilon > 0$ olsun. Bu durumda öyle bir $\delta > 0$ vardır ki $|t - x| < \delta$ iken $|\theta(t,x)| < \varepsilon$ sağlanır. Şimdi

$$\varepsilon_1 := (x - \delta, x + \delta) \cap [0,1] \text{ ve } \varepsilon_2 := [0,1] \setminus (x - \delta, x + \delta)$$

tanımlansın. $c_1(m)$ ve $c_2(m)$ dizilerinin sınırlılığı, $|b(x, m)| < C$ olacak şekilde bir $C > 0$ var olmasıdır.

Bu durumda

$$\begin{aligned} |H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta(t,x)(t-x)^2; x)| &\leq (m + 1)C \sum_{i=0}^{m-1} b_{m-1,i}(x) \left(\int_0^1 b_{m,i}(t) |\theta(t,x)| \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x\right)^2 dt \right. \\ &\quad \left. + \int_0^1 b_{m,i+1}(t) |\theta(t,x)| \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x\right)^2 dt \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (m + 1)C \sum_{i=0}^{m-1} b_{m-1,i}(x) \left(\int_{\epsilon_1} b_{m,i}(t) |\theta(t, x)| \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x \right)^2 dt \right. \\
 &+ \int_{\epsilon_2} b_{m,i}(t) |\theta(t, x)| \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x \right)^2 dt + \int_{\epsilon_1} b_{m,i+1}(t) |\theta(t, x)| \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x \right)^2 dt \\
 &\left. + \int_{\epsilon_2} b_{m,i+1}(t) |\theta(t, x)| \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x \right)^2 dt \right)
 \end{aligned}$$

yazılır. $M = \sup_{0 \leq t \leq 1} |\theta(t, x)|$ olduğu kabul edilsin. Buradan;

$$\begin{aligned}
 |H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta(t, x)(t - x)^2; x)| &\leq (m + 1)C \left(\epsilon \sum_{i=0}^{m-1} b_{m-1,i}(x) \left[\int_{\epsilon_1} b_{n,i}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x \right)^2 dt \right. \right. \\
 &+ \int_{\epsilon_1} b_{n,i+1}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x \right)^2 dt \left. \right] + \frac{M}{\delta^2} \sum_{i=0}^{m-1} b_{m-1,i}(x) \left[\int_{\epsilon_2} b_{m,i}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x \right)^4 dt \right. \\
 &\left. \left. + \int_{\epsilon_2} b_{m,i+1}(t) \left(\frac{mt + \alpha}{m + \beta} - x \right)^4 dt \right] \right)
 \end{aligned}$$

elde edilir. Burada Beta fonksiyonu, ardından Gamma fonksiyonu kullanılıp gerekli cebirsel işlemler yapıldığında;

$$\begin{aligned}
 |H_{m,\alpha,\beta}^M(\theta(t, x)(t - x)^2; x)| &\leq C \left(\epsilon \frac{1}{(m + \beta)^2(m + 2)(m + 3)} [m^3(2\alpha^2 - 4x^2 + 4x) + m^2(10\alpha^2 \right. \\
 &[-4\alpha\beta x - 12\alpha x + 2\beta^2 x^2 + 12\beta x^2 - 6\beta x + 28x^2 - 28x + 8) + m(12\alpha^2 - 20\alpha\beta x - 36\alpha x + 6\alpha \\
 &+ 10\beta^2 x^2 + 36\beta x^2 - 18\beta x) + 12\beta^2 x^2 - 24\alpha\beta x] + \frac{M}{\delta^2} \left[\frac{1}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)(m + 5)} \right. \\
 &\{m^6(24x^4 - 48x^3 + 24x^2) - m^5(24\beta^2 x^4 - 24\beta^2 x^3 + 240\beta x^4 - 360\beta x^3 + 120\beta x^2 + 792x^4 \\
 &- 1584x^3 + 1008x^2 - 216x) + m^4(2\beta^4 x^4 + 24\beta^3 x^4 - 12\beta^3 x^3 - 48\beta^2 x^4 + 48\beta^2 x^3 + 48\beta^2 x^2 \\
 &- 480\beta x^4 + 720\beta x^3 - 120\beta x + 1488x^4 - 2976x^3 + 2424x^2 - 936x + 144) + m^3(28\beta^4 x^4 \\
 &+ 288\beta^3 x^4 - 144\beta^3 x^3 + 1032\beta^2 x^4 - 1032\beta^2 x^3 + 432\beta^2 x^2 + 3600\beta x^4 - 5400tx^3 + 3000\beta x^2 \\
 &- 600\beta x) + m^2(142\beta^4 x^4 + 1128\beta^3 x^4 - 564\beta^3 x^3 + 3360\beta^2 x^4 - 3360\beta^2 x^3 + 960\beta^2 x^2) \\
 &\left. \left. + m(308\beta^4 x^4 + 1440\beta^3 x^4 - 720\beta^3 x^3 + 2\beta x) \right] \right] + \frac{1}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)(m + 4)} [m^4(240\alpha x^3 \\
 &- 360\alpha x^2 + 120\alpha x - 48c\beta x^2 + 48c\beta x^3) - m^3(8\alpha\beta^3 x^3 + 72\alpha\beta^2 x^3 - 36\alpha\beta^2 x^2 + 144\alpha\beta x^3 \\
 &- 144\alpha\beta x^2 + 96\alpha\beta x + 720\alpha x^3 - 1080\alpha x^2 + 600\alpha x - 120\alpha) - m^2(72\alpha\beta^3 x^3 + 504\alpha\beta^2 x^3 \\
 &- 252\alpha\beta^2 x^2 + 1344\alpha\beta x^3 - 1344\alpha\beta x^2 + 384\alpha\beta x) - m(208\alpha\beta^3 x^3 + 864\alpha\beta^2 x^3 - 432\alpha\beta^2 x^2) \\
 &\left. - 192\alpha\beta^3 x^3 \right] + \frac{12}{(m + \beta)^4(m + 2)(m + 3)} [m^3(2\alpha^2 x - 2\alpha^2 x^2) + m^2(\alpha^2\beta^2 x^2 + 6\alpha^2\beta x^2
 \end{aligned}$$

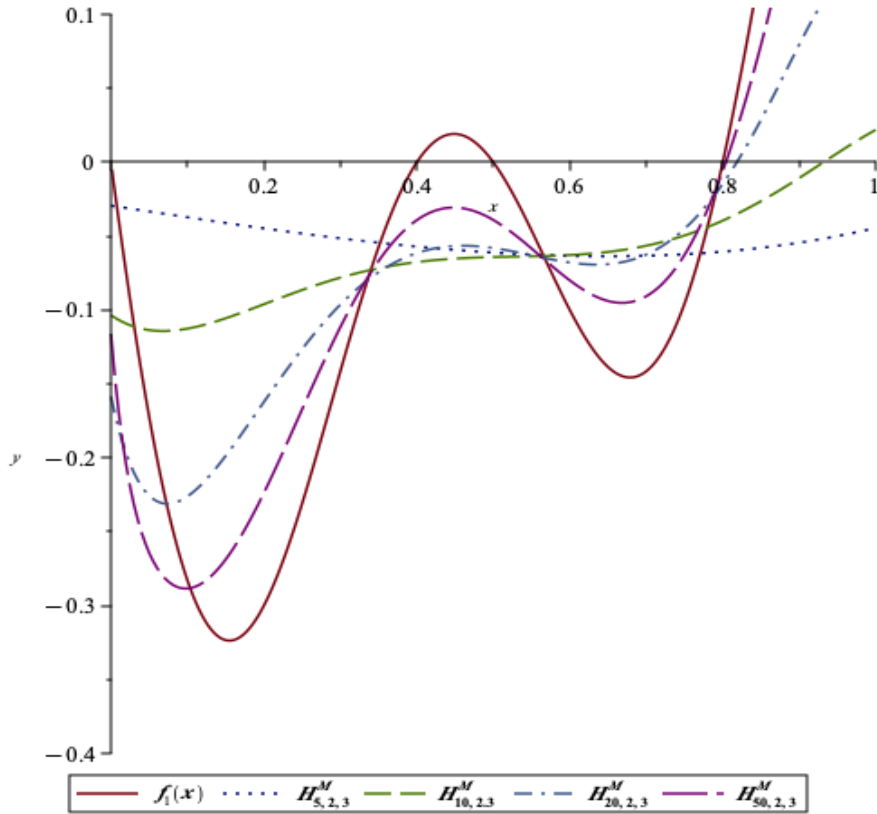
$$-3\alpha^2\beta x + 18\alpha^2x^2 - 14\alpha^2x) + m(5\alpha^2\beta^2x^2 + 18\alpha^2\beta x^2 - 9\alpha^2\beta x) + 72\alpha^2\beta^2x^2] + \frac{4}{(m + \beta)^4(m + 2)}$$

$$\left[-m(6\alpha^3x - 3\alpha^3 + 2\alpha^3\beta x) - 4\alpha^3\beta x \right] + \frac{2\alpha^4}{(m + \beta)^4}$$

hesaplanır. Buradan (13) elde edilmiş ve ispat tamamlanmış olur.

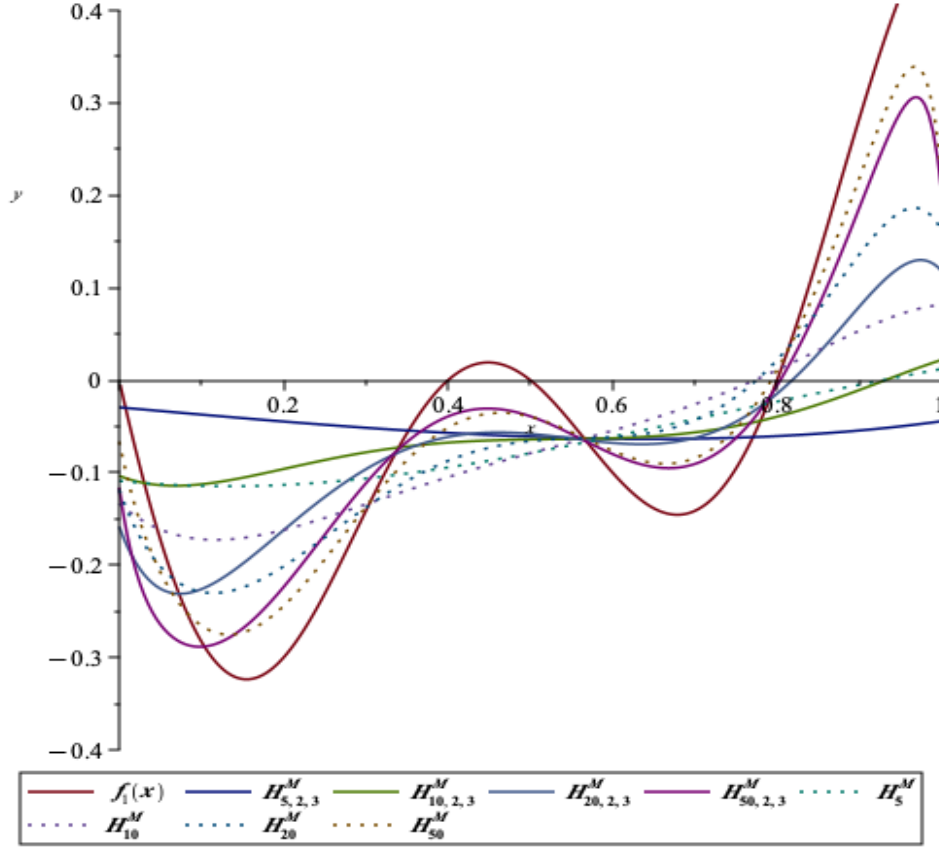
3. MBDS OPERATÖRLERİ İÇİN GRAFİK ANALİZ

Bu bölümde MBDS operator dizisinin aşağıda ele alınan fonksiyonlara yaklaşımları grafiklerle gösterilmiştir. Şekil 1’de, $f_1(x) = \left(x - \frac{1}{2}\right)\sin\frac{5\pi}{2}x$ fonksiyonu ve $c_0(m) = \frac{2m-1}{4m}$, $c_1(m) = \frac{1}{m}$ dizileri, $m = 5, 10, 20, 50$ ve $\alpha = 2, \beta = 3$ için MBDS operator dizisinin yaklaşımları gösterilmiştir.



Şekil 1. $f_1(x)$ fonksiyonu ve $c_0(m), c_1(m)$ dizileri, farklı m değerleri ve $\alpha = 2, \beta = 3$ için MBDS operator dizisinin yaklaşımları

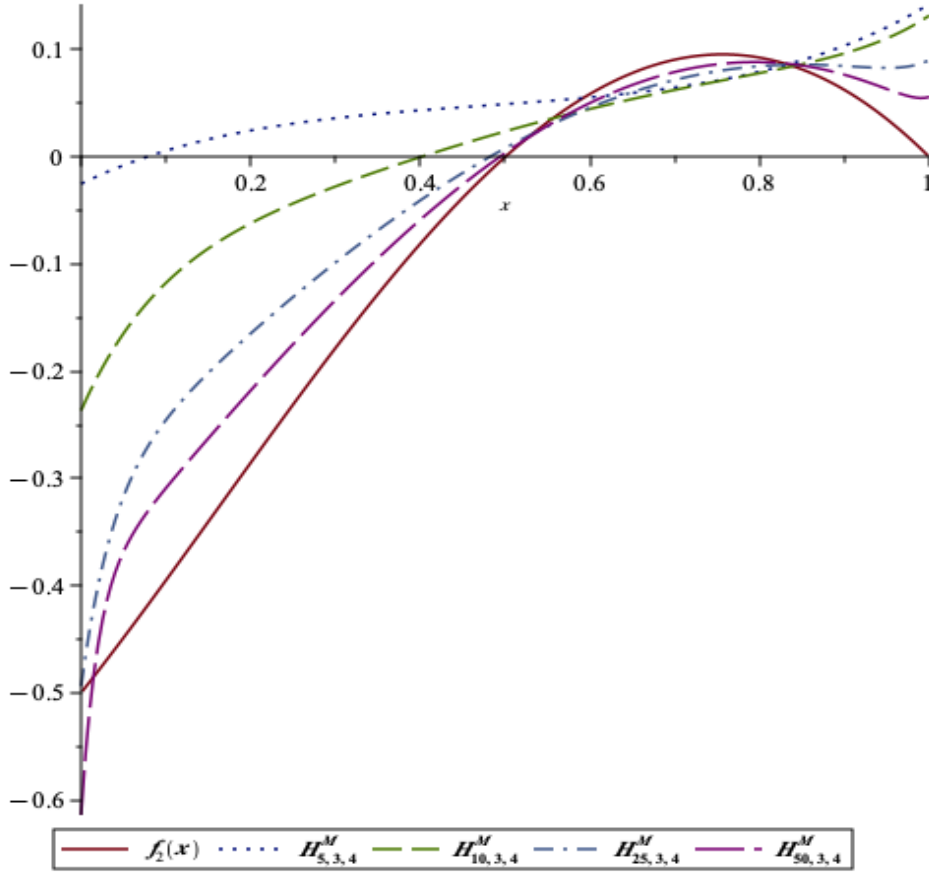
Şekil 2’de, $f_1(x) = \left(x - \frac{1}{2}\right)\sin\frac{5\pi}{2}x$ fonksiyonu ve $c_0(m) = \frac{2m-1}{4m}$, $c_1(m) = \frac{1}{m}$ dizileri, $m = 5, 10, 20, 50$ ve $\alpha = 2, \beta = 3$ için MBDS operator dizisinin yaklaşımları ile $f_1(x)$ fonksiyonu ve $c_0(m), c_1(m)$ dizileri, $m = 5, 10, 20, 50$ için MBD operator dizisinin yaklaşımları karşılaştırılmıştır.



Şekil 2. $f_1(x)$ fonksiyonu ve $c_0(m), c_1(m)$ dizileri, farklı m değerleri ve $\alpha = 2, \beta = 3$ için MBDS operator dizisinin yaklaşımları ile MBD operator dizisinin yaklaşımları karşılaştırılması

Şekil 3’de, $f_2(x) = \left(x - \frac{1}{2}\right)\cos\frac{\pi}{2}x$ fonksiyonu ve $c_2(m) = -\frac{2m}{4m-1}$, $c_3(m) = \frac{2m-1}{m-1}$ dizileri,

$m = 5, m = 10, m = 25, m = 50$ ve $\alpha = 3, \beta = 4$ için MBDS operator dizisinin yaklaşımları gösterilmiştir.



Şekil 3. $f_2(x)$ fonksiyonu ve $c_2(m), c_3(m)$ dizileri, farklı m değerleri ve $\alpha = 3, \beta = 4$ için MBDS operator dizisinin yaklaşımları

YAZAR KATKI ORANLARI

Ülkü Dinlemez Kantar: Kavramlaştırma, Metodoloji, Kontrol, İçerik Analizi, Araştırma, Makalenin yazımı-rijinal taslak, Makalenin yazımı- inceleme ve düzenleme yapmış, Mehmet Hanefi Altun: Araştırma, Makale Yazımı yapmıştır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR

- [1] Bernstein, S. (1912). Démonstration du théorème de Weierstrass fondée sur le calcul des probabilités. *Kharkov Mathematical Society*, 13(1), 1-2.
- [2] Durrmeyer, J.L. (1967). Une formule d'inversion de la transformée de Laplace: Applications à la théorie des moments. Doctoral Dissertation, *Aculté Des Sciences De L'Université De Paris*, 21-28.
- [3] Stancu, D. D. (1968). Approximation of functions by a new class of linear polynomial operators. *Revue Roumaine de Mathématiques Pures et Appliquées*, 13(8), 1173-1194.
- [4] Khosravian-Arab, H., Dehghan, M., Eslahchi, M.R. (2018). A new approach to improve the order of approximation of the Bernstein operators: theory and applications. *Numerical Algorithms* 77(1), 111–150.
- [5] Acu, A.M., Gupta, V., Tachev, G. (2019). Better Numerical Approximation by Durrmeyer Type Operators, *Results in Mathematics*, 74(90), 1-11.

- [6] Korovkin, P.P. (1953). On convergence of linear operators in the space of continuous functions. *Doklady Akademii Nauk*, 90, 961-964.
- [7] Voronovskaja, E. (1932). Determination de la forme asymptotique d'approximation des fonctions par les polynomes de M. Bernstein. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 4, 79–85.
- [8] Altomare, F., Campiti, M. (1994). Korovkin-type approximation theory and its applications. *Berlin: Walter de Gruyter*, 17.
- [9] Gonska, H. (2007). On the degree of approximation in Voronovskaja's theorem. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Mathematica*, 52(3), 103–115.

Trafik Kaza Sayılarının Regresyon ve Karar Ağacı Yöntemleri ile Modellenmesi: Ankara Devlet Yolları Örneği

Mine Fulya Gürsel¹ , Hatice Tül Kübra Akdur^{*2} 

¹ Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 06500, Ankara, Türkiye

² Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Trafik kaza sayılarının Poisson regresyonu ile modellenmesi.
- Sayım verileri için regresyon ağaçlarının oluşturulması.
- GUIDE, MOB ve CART algoritmalarının trafik kazası verilerinde kullanımı.

Makale Bilgileri

Geliş: 29/03/2024

Kabul: 04/08/2024

Anahtar Kelimeler

Poisson regresyon,
Karar ağacı
algoritmaları,
Trafik kaza sayısı

Öz

Karayolu trafik sistemleri insanların her gün karşılaşmak zorunda olduğu tehlikeli sistemlerdendir. Güvenli olmayan karayolu trafik sistemlerinin halk sağlığına ve kalkınmaya zarar verdiği bilinmektedir. Dünya Sağlık Örgütü verileri her yıl yaklaşık 1,3 milyon insanın trafik kazası sonucu yaşamını yitirdiğini göstermektedir. Türkiye’de 2022 yılında 197 bin insan trafik kazaları sonucunda yaralanmış veya hayatını kaybetmiştir. Trafik kazalarının oluşumunda çeşitli faktörler etkili olabilir. Bu faktörlerin incelenmesi, trafik kazalarının analiz ve tahmini için istatistiksel yöntemlerin yanı sıra makine öğrenmesi yöntemleri de kullanılmaktadır. Bu çalışmada Ankara ili ve ilçeleri devlet yollarında 2017-2020 yıllarında meydana gelen trafik kazaları, sayma verisine uygun regresyon modeli ve karar ağacı yöntemleri ile modellenmiştir. Analiz bulguları sonucunda, çeşitli faktörlerin trafik kazalarını nasıl etkilediğine dair kritik bilgileri ortaya koymuştur. CART algoritması yasal hız sınırlarını en önemli belirleyici olarak belirlemiştir. MOB ve GUIDE algoritmaları, belirli koşulların kaza oranlarını nasıl etkilediğine ilişkin ek incelikli bilgiler sağlamıştır. Bulgular, trafik güvenliğini artırmak ve politika kararlarını bilgilendirmek için birden fazla faktörün dikkate alınmasının önemini vurgulamıştır. Karşılaştırmalı performans değerlendirmesine göre, CART algoritmasının en düşük tahmin hatalarına sahip olduğu, onu yakından GUIDE algoritmasının takip ettiği, MOB algoritmasının ise daha yüksek tahmin hatasına sahip olduğu görülmüştür.

Modeling the Number of Traffic Accidents with Regression and Decision Tree Methods: State Highways of Ankara Example

Highlights

- Modeling the number of traffic accidents with Poisson regression.
- Creating regression trees for count data.
- Utilizing of GUIDE, MOB and CART algorithms in traffic accident data.

Article Info

Received: 29/03/2024

Accepted: 04/08/2024

Keywords

Poisson regression,
Decision tree
algorithms,
Number of traffic
accidents

Abstract

Road traffic systems are among the dangerous systems that people have to encounter every day. Unsafe road traffic systems are known to harm public health and development. World Health Organization data show that approximately 1.3 million people die as a result of traffic accidents every year. In Turkey, 197 thousand people will be injured or die as a result of traffic accidents in 2022. Various factors may be effective in the occurrence of traffic accidents. In addition to statistical methods, machine learning methods are also used to examine these factors and analyze and predict traffic accidents. In this study, traffic accidents that occurred on the state roads of Ankara province and its districts between 2017 and 2020 were modeled with regression models and decision tree methods suitable for counting data. As a result of the analysis findings, critical information was revealed about how various factors affect traffic accidents. The CART algorithm has identified legal speed limits as the most important determinant. The MOB and GUIDE algorithms provided additional nuanced insights into how specific conditions affect accident rates. The findings highlighted the importance of considering multiple factors to improve traffic safety and inform policy decisions. According to the comparative performance evaluation, it was found that the CART algorithm had the lowest prediction errors, followed closely by the GUIDE algorithm, while the MOB algorithm had higher prediction errors.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hatice Tül Kübra Akdur, haticesenol@gazi.edu.tr



1. GİRİŞ

Karayolu taşıma sistemlerinin kullanımının amacı insanları, eşyaları, hayvanları, gıda maddelerini verimli, sağlıklı ve güvenilir olarak bir yerden bir yere taşımaktır. Trafik kazaları ve yolda meydana gelen çalışmalar olumsuzluklar karayolu sisteminin işleyişini bozmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) verilerine göre her yıl trafik kazaları sonucu yaklaşık 1,3 milyon insan hayatını kaybetmekte ve 50 milyona yakın insan da yaralanmaktadır [1]. 2022 yılında Türkiye’de 197 bin 261’i ölümlü ya da yaralanmalı olmak üzere 1 milyon 232 bin 957 trafik kazası meydana gelmiştir [2]. Trafik kazası, bir karayolu taşıtının diğer bir taşıta, yayaya, hayvana, ağaca veya herhangi başka bir nesneye çarpması olarak tanımlanabilir. Trafik kazaları genellikle yaralanma, maddi zarar ve ölümle sonuçlanır. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) ve Dünya Bankası ortak olarak hazırlanan trafik kazalarının önlenmesine ilişkin dünya raporunda, karayolu trafik kazaları büyük bir halk sağlığı ve gelişim sorunu olduğu belirtilmiştir [3]. Trafik kazalarının oluşmasında hava şartları, sürücünün sosyoekonomik durumu ve eğitim düzeyi, yolun tasarımı/ çevresi, sürüş hızı gibi birçok risk faktörü etkili olabilir.

Trafik kazalarının analiz ve tahmini için geleneksel olarak uygulanan regresyon modellerinin yanı sıra son zamanlarda karar ağaçları, yapay sinir ağları, destek vektör makineleri, kümeleme algoritmaları gibi çeşitli makine öğrenmesi modelleri de kullanılmaktadır. Kaza tahmini için makine öğrenmesi ile negatif binom regresyonu modellerinin karşılaştırıldığı çalışmalarda makine öğrenmesi tekniklerinin çoğunlukla regresyon modellerinden daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir [4].

Literatürde, makine öğrenmesi yöntemleriyle yapılan trafik kazaları analizinde sıklıkla sınıflandırma algoritmalarını kullanan çalışmalar olduğu; regresyon ağacı algoritmalarını kullanan çalışmaların az olduğu görülmektedir. 2017-2020 yılları arasında Kahramanmaraş ilinde gerçekleşen trafik kazaları sınıflandırma, birliktelik kuralı yöntemleri ile analiz edilmiştir [5]. Antalya ilinde 2012-2016 yılları arasında gerçekleşen ölümlü, yaralanmalı trafik kazaları ile yapılan çalışmada sınıflandırma algoritmalarının performansları karşılaştırılmıştır [6]. Adana ili 2005-2014 yıllarındaki trafik kazaları verisiyle yapılan çalışmada, yaralı sayısı ve yaralanmalı kaza sayısının bağımlı değişken olarak alındığı çoklu doğrusal regresyon analizinin yanı sıra regresyon ağacı, yapay sinir ağları ve destek vektör makineleri yöntemleri karşılaştırılmıştır [7]. Al-Asadi vd. (2022) trafik kazalarının önceden tahmin edilmesi, ulaşımın ve kamu güvenliğinin iyileştirilmesi için Türkiye’de 2029 yılına kadar trafik kazalarındaki ölü veya yaralı sayısını tahmin etmek için karar ağaçlarını da içeren üç makine öğrenme tekniğini uygulamıştır [8].

Türkiye’de yapılan literatürden araştırıldığı kadarıyla bu istatistiksel teknikleri kullanarak Ankara ili ve ilçelerinde trafik kaza sayılarını ve ilişkili risk faktörlerini belirleyen bir bilimsel çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma Ankara ili ve ilçeleri devlet yolları özelinde trafik kaza sayılarına odaklanarak kaza sayılarına etki eden risk faktörlerini belirlemeyi amaçlamıştır.

1. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan veriler Ankara Emniyet Genel Müdürlüğü Trafik Eğitim ve Araştırma Dairesi Başkanlığı’ndan temin edilmiştir. Türkiye’nin başkenti olması sebebiyle Ankara ilinde yapılan iyileştirmeler tüm Türkiye’ye örnek olacağından bu çalışmada Ankara’ya ait kaza sayıları ele alınmıştır. 2017-2020 yılları arasında Ankara ili devlet yolunda polis sorumluluk bölgesinde meydana gelen kazalara ait bilgiler Emniyet Genel Müdürlüğü’nden resmi olarak gerekli izinler alınarak temin edilmiştir.

2995 gözlem bulunan bu veri seti, bir trafik kazasının bazı temel özelliklerini içermektedir, bu özellikler arasında kaza yol adı, yol şerit sayısı, yasal hız sınırı, yol genişliği, yolun tipi, yüzeyi ve gündüz/gece durumu yer almaktadır. Veri setindeki bu bilgiler, trafik kazalarının ne zaman, nerede ve nasıl meydana geldiğine dair önemli ipuçları sağlayarak trafik kazalarının önüne geçmek için alınabilecek önlemleri belirlemede kullanılabilir. Veri setinde yer alan bağımsız değişkenler ve açıklamaları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Bağımsız değişkenler ve açıklamaları

Değişkenin Adı	Açıklama/ Tipi	Düzeyleri
Yol şerit sayısı	Sayısal/ Kesikli	
Yolun yasal hız sınırı	Sayısal/ Sürekli	
Yol genişliği (cm)	Sıralı/ Kategorik	[300-500] [600-800] [900 +]
Yolun tipi	Kategorik	1. Tek yönlü 2. Bölünmüş 3. İki yönlü 4. Diğer
Yolun yüzeyi	Kategorik	1. Kuru 2. Buzlu 3. Diğer kaygan 4. Islak/ nemli 5. Karlı 6. Su birikintili
Gün durumu	Kategorik	1. Gündüz 2. Gece 3. Alacakaranlık

2.1. Poisson Regresyon Modeli Analizi

Çalışmada kullanılan veri setinin modellenmesinde sayma verileri için geliştirilmiş Poisson regresyon modeli ve ilgili karar ağacı teknikleri kullanılmıştır. Poisson regresyon modelinde aşırı yayılımı test etmek için AER R paketi kullanılmıştır [9]. MOB karar ağacı için partykit ve CART karar ağacı için rpart R paketleri kullanılmıştır [10,11]. GUIDE karar ağacını elde etmek için Loh (2023) tarafından geliştirilen GUIDE ver. 41.1 programı kullanılmıştır [12].

Regresyon analizi bir bağımlı değişken ile bir veya daha fazla bağımsız değişkenler arasındaki neden-sonuç ilişkisini belirler. Klasik regresyonda bağımlı değişken normal dağılıma sahipse uygulanabilir. Trafik kaza sayısı sayım yoluyla elde edilmiş kesikli tam sayı türünde bir veridir. Sayım verileri sağlık, mühendislik, sigortacılık, psikoloji, eğitim gibi birçok farklı alanda sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Klasik doğrusal regresyon varsayımları sayım verileri için sağlanmaz ve varsayımların sağlanmadığı durumlar sonuçların hatalı olmasına neden olur. Bağımlı değişken kesikli (sayma verisi) olduğu durumlarda Poisson, negatif binom, com-poisson vb. modeller uygulanır. Bu modeller ayrıca bağımlı değişkenin normal dağılım göstermediği durumlar için veri dönüşümüne alternatif olarak kullanılabilir. Poisson regresyonu ve negatif binom regresyon modelleri sayım verilerinde en çok kullanılan modellerdendir [13]. Y_1, \dots, Y_n bağımsız rasgele değişkenler ve $Y_i \sim Poisson(\mu_i)$ olmak üzere

$$\log(\mu_i) = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_p x_{ip} \quad (1)$$

Eş.1'de verilen model log doğrusal modeli olarak adlandırılır. Eşitlikte ortalama bağımsız değişkenlerin üstel bir fonksiyonu olmaktadır:

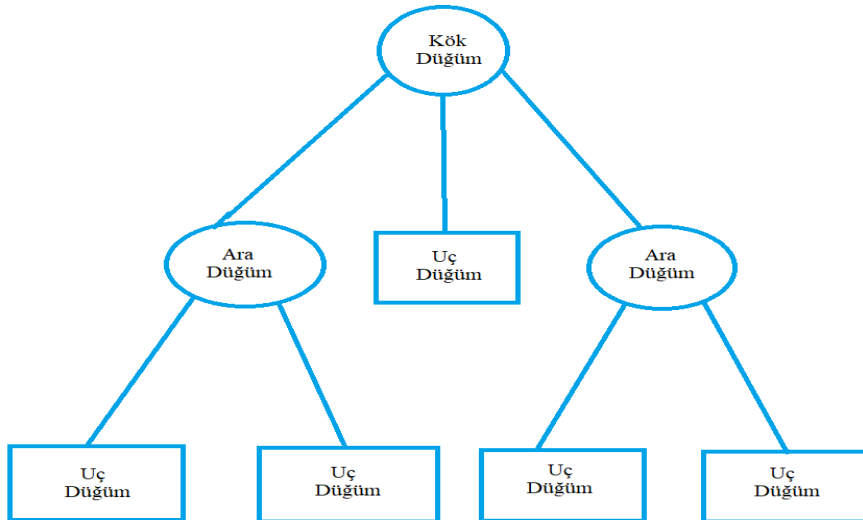
$$\mu_i = \exp(\beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_p x_{ip}) \quad (2)$$

Poisson regresyon modelinde $E[Y_i | X_i] = Var[Y_i | X_i] = \mu_i$; $\mu_i = \exp[X_i^T \beta]$ olmak üzere ortalama ve varyansın eşitliğine eşit yayılım denilmektedir. Gözlemlenen veriler bu varsayımın izin verdiğiinden daha fazla değişkenlik gösteriyorsa, bu aşırı dağılıma işaret eder. Bu çalışmada ele alınan veri setinde aşırı yayılım problemi görülmemiştir. Bu nedenle Poisson regresyon modeli yeterli olduğu için negatif binom regresyon modeli veri setine uygulanmamıştır.

2.2. Karar Ağaçları

Bir karar ağacı modeli, büyük bir gözlem koleksiyonunu belirli bir hedef değişkene göre daha küçük homojen gruba bölmek için uygulanan bir dizi kuraldan oluşur. Hedef değişken genellikle kategoriktir ve karar ağacı modeli, belirli bir kaydın hedef kategorilerden her birine ait olma olasılığını hesaplamak veya kaydı en olası kategoriye atayarak sınıflandırmak için kullanılır. Bir hedef değişken ve bir dizi açıklayıcı değişken verildiğinde, karar algoritmaları hangi değişkenlerin en önemli olduğunu otomatik olarak belirler ve ardından gözlemleri doğru çıktı kategorisine göre sıralar [14]. Karar ağaçları parametrik olmayan bir veri analizi yöntemi olması sebebiyle parametrik yöntemlerin sahip olması gereken varsayımlara gerektirmediği için sıklıkla tercih edilirler. Karar ağaçları genelden özele ve aşağıya doğru eğitilmiş verilerden oluşmuştur. Karar ağaçlarının yapısına bakıldığı zaman kök, dallar ve yapraklardan oluşmaktadır. Karar ağacının ilk bölümü kök düğümdür. Karar ağaçlarında kök düğüm bağımlı değişken üzerinde en çok etkiye sahip bağımsız değişkene, bir başka deyişle özniteliklerden birine karşılık gelmektedir. Kök düğümle başlayan ağacın aşağıya doğru inildikçe veri kümelerini daha küçük gruplara ayırdığını görebiliriz. Bu bölümlere de dal adı verilir. Bu kökten başlayıp dallara doğru uzanan ağaç yapısında ki her boğuma düğüm denir. Karar ağaçlarının yapısı Şekil 1’de gösterilmiştir. Bağımlı değişken kategorik ise sınıflama, sürekli ise regresyon ağacı oluşturmaktadır.

Veri madenciliği yazılımlarında yaygın olarak kullanılan karar ağacı algoritması Breiman vd. (1984) tarafından geliştirilen sınıflama ve regresyon ağaçları (Classification and Regression Trees: CART) algoritmasıdır [15]. Bu çalışmada, bağımlı değişkeninin sayma verisi olması durumunda kullanılan veri madenciliği algoritmalarından CART, Genelleştirilmiş, yansız, etkileşim tespiti ve tahmini (Generalized, Unbiased, Interaction Detection and Estimation: GUIDE) ve Model Tabanlı Özyinelemeli Bölümleme (Model-based Recursive Partitioning: MOB) algoritmaları kullanılacaktır. Bu algoritmalar, ağaç benzeri yapı diyagramını ve önemli bilgilerin çıkarılabileceği karar kurallarını üretmektedir.



Şekil 1. Karar ağacı gösterimi

2.3. CART Algoritması

İkili ağaçlar oluşturan CART algoritmasında bağımlı değişken kategorik ya da sürekli veri tipinde olabilir. Sınıflandırma durumlarında, gini ya da twoing kriteri, regresyon durumlarında ise en küçük kareler (EKK) yöntemi kullanılmaktadır. CART algoritması her adımda ilgili grubun, kendinden daha homojen olan iki alt gruba ayrılmasını sağlamaktadır. Yani her dal ikili alt gruplara ayrılarak büyümektedir [15]. Sayım verileri için Ciampi (1991), CART'ı düğüm modeli olarak Poisson regresyonuna uyacak şekilde sapma (deviance) fonksiyonu kullanarak genişletmiştir [16]. Ağaçları budamak için önem testi veya Akaike bilgi kriterini kullanmıştır [15]. Poisson regresyonu için CART algoritması, geleneksel CART algoritmasına benzer bir süreç izler, ancak ayırma ve değerlendirme kriterleri, özellikle Poisson dağılım bağımlı değişkenlerine uyarlanır. Ortaya çıkan ağaç, girdi özelliklerine dayalı olarak bağımlı değişkenin oranlarını tahmin eden bir tahmin modeli sağlar. CART algoritması, tüm olası özellik ayırımlarını inceleyerek başlar ve Poisson olabilirliğine veya sapmasına dayalı olarak her bir bölümün verileri ne kadar iyi ayırdığını değerlendirir. Sapmayı en aza indiren veya olabilirliği en üst düzeye çıkaran ayırımı seçer. Poisson regresyonunda, ayırma kriterleri sapma veya olabilirlik oranı testine dayanmaktadır. Sapma, gözlemlenen ve tahmin edilen sayılar arasındaki farkı temsil eder ve olasılık, model verilen verileri gözleme olasılığını ölçer. Bir ayırma değişkeni seçildiğinde, veri kümesi seçilen özellik ve ayırma noktasına göre iki alt kümeye bölünür. İşlem daha sonra bir durdurma kriteri karşılanana kadar her bir alt kümede yinelemeli olarak tekrarlanır. Bu kriter maksimum ağaç derinliği, yaprak başına minimum örnek sayısı veya kullanıcı tarafından tanımlanan diğer koşullar olabilir. Her yinelemeli adımda, algoritma durdurma kriterine ulaşana kadar verileri bölmeye devam eder. Durdurma kriteri karşılandığında, verilerin o alt kümesi için nihai bir tahmini temsil eden bir yaprak düğüm oluşturulur. Poisson regresyonunda, yaprak düğüm, o alt küme için bağımlı değişkeninin ortalama veya tahmin edilen oranını tutar.

R paketi rpart ile Poisson regresyon ağacı, CART ağacı yöntemi ile kullanılabilir [11].

2.4. GUIDE Algoritması

Bu algoritma bağımlı değişken kategorik olduğunda bir sınıflama ağacı bağımlı değişken sayısal olduğunda bir regresyon ağacı oluşturulmasını sağlayan değişken seçimi yanlılığını ortadan kaldırmak için önerilmiş çok amaçlı bir makine öğrenme algoritmasıdır [17]. GUIDE algoritması, sayım verisi modellerinde regresyon ağacı oluşturmak için adapte edilmiştir [18]. Her bir düğümde bağımsız değişkenlerin istatistiksel olarak önemini ki-kare testine dayalı artıkları kullanan bir yöntemle (eğrilik testi) belirlemeyi amaçlar. Etkileşimlerin tespiti için hem sayısal bağımsız değişken çiftleri hem de kategorik bağımsız değişken çiftleri için artıkların işaretlerine dayalı bir ki-kare testi uygulanır. Ayrıca, sayısal ve kategorik bağımsız değişken çiftleri için benzer şekilde bir etkileşim testi yapılır. Algoritma, her düğümde, bir ayırma değişkenine karar vermek için her bağımsız değişken ve etkileşimleri için χ^2 ki-kare istatistiği ve p değerini hesaplar ve en küçük p değerine ait değişkeni ayırma değişkeni olarak seçer [17]. En küçük p değeri bir eğrilik testinden geliyorsa, düğümü bölmek için ilgili X değişkenini seçmek doğaldır. En küçük p değeri bir etkileşim testinden geliyorsa, etkileşimli iki değişkenden birini seçmek gerekir. İki değişkenin eğrilik p değerlerine dayanarak seçim yapılabilir, ancak amaç her düğümde sabit bir model sığdırmak olduğundan, seçim en küçük hata kareler toplamındaki azalmaya dayalı yapılır. Etkileşim testindeki iki değişken de sayısal ise, düğüm her değişkenin örnek ortalamalarına göre bölünür; her bölünme için, her bir alt modele ait hata kareler toplamı elde edilir, daha küçük hata kareler toplamını veren değişken seçilir. Aksi halde en az bir değişken kategorik ise eğrilik p değeri daha küçük olan seçilir. GUIDE yarı-parametrik bir karar ağacı algoritmasıdır. Bu yöntem, her düğümdeki verilerin istatistiksel özelliklerine dayalı şekilde verileri bölerek karar ağacı oluşturur. Yöntem, değişkenlerin doğrusal veya doğrusal olmayan etkileşimlerini hesaba katar ve verileri bölerek karar ağacı oluşturur. GUIDE algoritması, çeşitli endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda kullanılmıştır. Örneğin, biyomedikal araştırmalarda akciğer kanseri ile ilişkili ölüm oranlarının modellenmesi, mühendislik çalışmalarında baskılı devre kartlarının elektronik bileşenlerin dalga lehimlenmesine ilişkin lehim atlama sayılarının modellenmesi gibi farklı bilim alanlarından ortaya çıkan sayma verilerinde GUIDE algoritmasının kullanımı görülmüştür [18,19].

GUIDE algoritmasının öne çıkan özellikleri arasında göz ardı edilebilir seçim yanlılığı, yüksek doğruluk oranları, verilerdeki etkileşimlerin keşfi ve modelin yorumlanabilirliği yer alır. Sonuç olarak, GUIDE, yarı-parametrik bir yaklaşım kullanır. Yöntem, verilerin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur ve birçok uygulama alanında kullanılabilir.

2.5. MOB Algoritması

MOB yöntemi, mevcut düğümdeki örneğe parametrik bir model uydurur ve her bir ayırma değişkeni boyunca parametrelerin kararlılığını değerlendirir. Parametre kararsızlığı testi, her bir ayırma değişkenine karşılık gelen ampirik dalgalanma süreci dikkate alınarak gerçekleştirilmektedir [20]. Parametre kararlılığının sıfır hipotezi altında, süreç bir Brownian köprüsüne yakınsar. Sıfırdan sapmaları yakalayan sürece bir skaler fonksiyonel uygulanarak bir test istatistiği elde edilir. MOB, ayırma değişken seçimini ayırma küme seçiminden ayırır. Ayırım değişkeni seçildikten sonra, tüm olası ikili ayırım kümeleri göz önünde bulundurularak ayırım kümesi seçilir. Ayırma olasılığını maksimize eden küme seçilir. Prosedür, düğüm boyutu çok küçük olana veya ilgili kararsızlık testleri anlamlı olmayana kadar yinelemeli olarak uygulanır. Her bir uç düğümde, gelecekteki gözlemleri tahmin etmek için tanımlanmış parametrik regresyon fonksiyonu kullanılır. MOB yönteminin ayrıntılı açıklaması Zeileis vd. (2008) ve Kleiber ve Zeileis (2008)'de bulunabilir [20,21].

MOB algoritmasında hedef, her düğümün bir Poisson modeliyle ilişkilendirildiği bir ağaç oluşturmaktır. Algoritma, bir düğümün bölünmesinin gerekli olmadığını belirlemek için parametre kararsızlığına yönelik dalgalanma testlerini kullanır. İlk olarak tüm gözlemler geçerli düğümdeki Poisson modeline uydurulur. Her ayırma değişkeni ilişkin parametre tahminlerinin kararlı olup olmadığı değerlendirilir. Genel bir kararsızlık varsa, en yüksek parametre kararsızlığıyla ilişkili değişken ayırma değişkeni olarak seçilir aksi halde algoritma durdurulur. Hedef fonksiyonu yerel olarak optimize eden bölünme noktaları (düğüm) hesaplanır. Düğümler gerekirse alt düğümlere bölünür ve prosedür her alt düğümde tekrarlanır. Parametre kararsızlığının test edilmesi için genelleştirilmiş M-dalgalanma testleri kullanılır (sayısal değişkenler için supLM istatistiği, kategorik değişkenler için χ^2 istatistiği). Minimum p değerinin anlamlılık düzeyinin altına düşüp düşmediğini kontrol edilir (varsayılan $\alpha = 0,05$; çoklu testler için Bonferroni ayarı yapılır). Bölünme noktasını bulmak için kapsamlı bir arama prosedürü benimsenmiştir. Özyinelemeli bölünme algoritmasının bir yinelemesi, parametre kararsızlığı testinde önemli bir kararsızlık tespit edilmediğinde sona erer. Algoritma model tabanlıdır ve olabilirlik fonksiyonuna dayalı ölçümler kullanır. Ayırma değişkeninin seçimi, en yüksek parametre kararsızlığına dayanmaktadır. Özetle MOB, düğümlerin ne zaman bölüneceğine karar vermek için dalgalanma testleri kullanarak model tabanlı regresyonu özyinelemeli bölünmeyle birleştirir. Özellikle potansiyel kararsız parametrelere sahip regresyon problemlerine uygun, esnek bir yaklaşım sağlar.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Poisson regresyon modeline $X_1 =$ Yolun tipi, $X_2 =$ Yolun yasal hız sınırı, $X_3 =$ Yol şerit sayısı, $X_4 =$ Gündürümü, $X_5 =$ Yolun yüzeyi, $X_6 =$ Yol genişliği bağımsız değişkenleri sırasıyla dâhil edilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Veri setine uydurulan Poisson log-lineer modeli aşağıda verilmiştir:

$$\log \mu_i = \beta_0 + \beta_{11}x_{i11} + \beta_{12}x_{i12} + \beta_{13}x_{i13} + \beta_2x_{i2} + \beta_3x_{i3} + \beta_{41}x_{i41} + \beta_{42}x_{i42} + \beta_{51}x_{i51} \\ + \beta_{52}x_{i52} + \beta_{53}x_{i53} + \beta_{54}x_{i54} + \beta_{55}x_{i55} + \beta_{61}x_{i61} + \beta_{62}x_{i62}$$

Poisson regresyon modelinin parametre tahminleri ile ilgili sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Poisson regresyon modeli sonuçları

Katsayılar	Katsayı tahmini	Standart hata	z değeri	p değeri
Sabit	-0,3672	0,1948	-1,885	0,0594
Yolun tipi-Bölünmüş	0,2951	0,1011	2,918	0,0035 **
Yolun tipi-İki yönlü	0,0868	0,1552	0,559	0,5761
Yolun tipi-Diğer	-0,1241	0,4587	-0,270	0,7868
Yolun yasal hız sınırı	0,0037	0,0007	5,311	< 0,0001 ***
Yol şerit sayısı	0,0349	0,0197	-1,772	0,0764
Gün durumu-Alacakaranlık	-0,3404	0,0925	-3,680	0,0002 ***
Gün durumu-Gece	-0,1398	0,0332	-4,211	< 0,0001 ***
Yolun yüzeyi-Buzlu	-0,3320	0,2509	-1,323	0,1858
Yolun yüzeyi-Diğer kaygan	-0,2952	0,4090	-0,722	0,4705
Yolun yüzeyi-Islak/ Nemli	-0,1514	0,0396	-3,826	0,0001 ***
Yolun yüzeyi-Karlı	-0,2587	0,1471	-1,759	0,0786
Yolun yüzeyi-Su birikintili	-0,3813	0,2591	-1,472	0,1411
Yol genişliği- [600-800]	0,0445	0,1658	0,268	0,7885
Yol genişliği- [900 +]	0,2722	0,1560	1,745	0,0810

Yolun tipi kategorik değişkeninde tek yönlü yol referans kategori olarak alınmıştır. Bölünmüş yoldaki ortalama tahmini kaza sayısı tek yönlü yoldaki kaza sayısından yüzde 34 daha fazladır. Yolun yasal hız sınırındaki 1 birimlik (diğer değişkenleri sabit tutulmak kaydıyla) artış tahmini ortalama kaza sayısında binde 4'lük bir artışa sahiptir. Gün durumu kategorik değişkeninde gündüz referans olarak alınmıştır. Alacakaranlık ve gece gerçekleşen ortalama kaza sayısı gündüz gerçekleşen ortalama kaza sayısından sırasıyla yüzde 29 ve yüzde 13 daha azdır. Yolun yüzeyi değişkeninde kuru yol referans olarak alınmıştır. Islak/nemli yollardaki ortalama kaza sayıları kuru yoldaki ortalama kaza sayısından yüzde 14 daha azdır.

Çizelge 3. Algoritmaların tahmin hatalarının karşılaştırılması

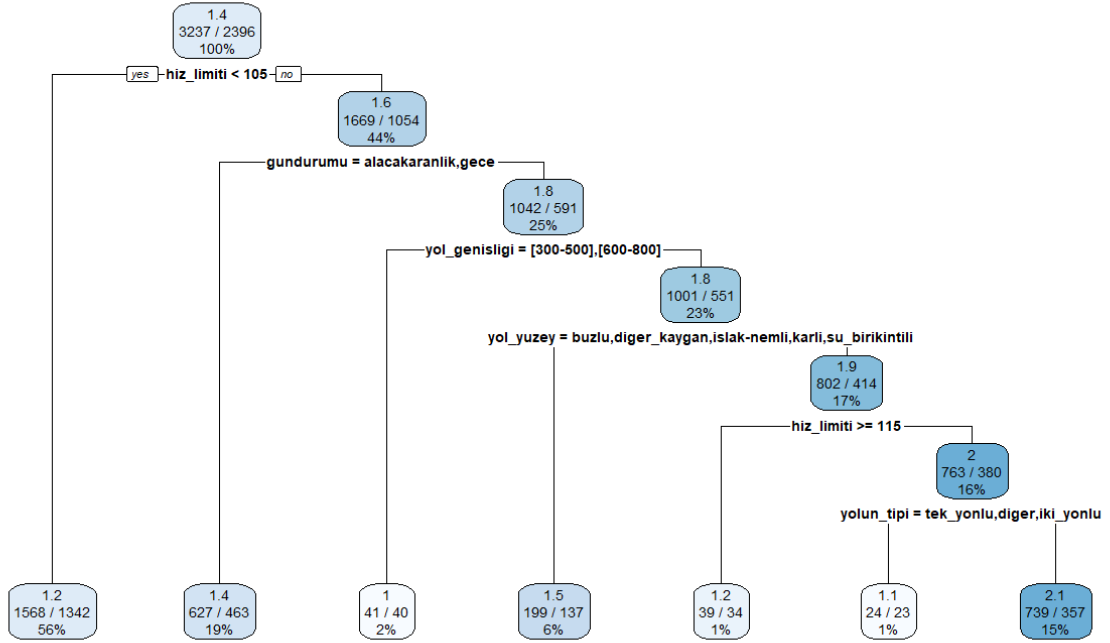
Algoritma	Hata kareler ortalaması	Mutlak hata ortalaması
CART	0,8766	0,5084
GUIDE	0,8881	0,5207
MOB	9,5042	2,9299

Veri seti, modellerin tahmin performanslarını değerlendirmek için 0,8'i eğitim 0,2'si test verisi olacak şekilde ikiye ayrılmıştır. Eğitim seti ile karar ağaçları oluşturulmuş, test seti ile gerçek değerler ve tahmin değerleri arasındaki hata kareler ortalaması ve mutlak hata ortalamaları hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir. CART algoritmasından elde edilen karar ağacında her düğümün altında belirtilen koşul sağlanırsa düğüm sola, sağlanamazsa düğüm sağa ayrılmaktadır. CART algoritması Poisson modelinin sapma (deviance) ve olabilirlik değerlerini kullanarak bölünmeleri gerçekleştirir. CART algoritmasının R programı rpart paketi aracılığıyla elde edilen karar ağacı Şekil 2'de verilmiştir. Buna göre, kaza sayılarının belirlenmesinde verilen değişkenlerden en önemlisinin yasal hız sınırı olduğu görülmektedir. Yasal hız sınırı 105 km/saat' in altında olan yollarda meydana gelen kaza sayılarının ortalaması 1,2'dir ve bu yollarda meydana gelen kazalar toplam kaza sayısı verisinin yüzde 56'sını oluşturmaktadır. Yasal hız sınırı 105'e eşit veya daha büyük olan yollarda ortalama 1,6 kaza meydana gelmiştir. Hız sınırı ≥ 105 olan yollarda alacakaranlık ve gece şartlarında ortalama 1,4 kaza yaşandığı görülmektedir. Hız sınırı ≥ 105 olan yollarda gündüz şartlarında ve yol genişliği 900 cm'nin altında olanlarda ortalama 1 kaza yaşandığı görülmektedir. Hız sınırı ≥ 105 , yol genişliği 900 cm'nin üstünde olan ve gündüz vaktinde kuru olamayan yollarda ortalama 1,5 kaza meydana gelmiştir. Hız sınırı 105 ile 115 km/saat arasında olan, yol genişliği 900 cm'nin üstünde, kuru yollarda ve gün ışığında daha fazla kaza meydana gelmiştir (ortalama = 2,1) bu da genel verinin ortalamasından daha yüksek bir ortalamaya sahip olduğunu göstermektedir.

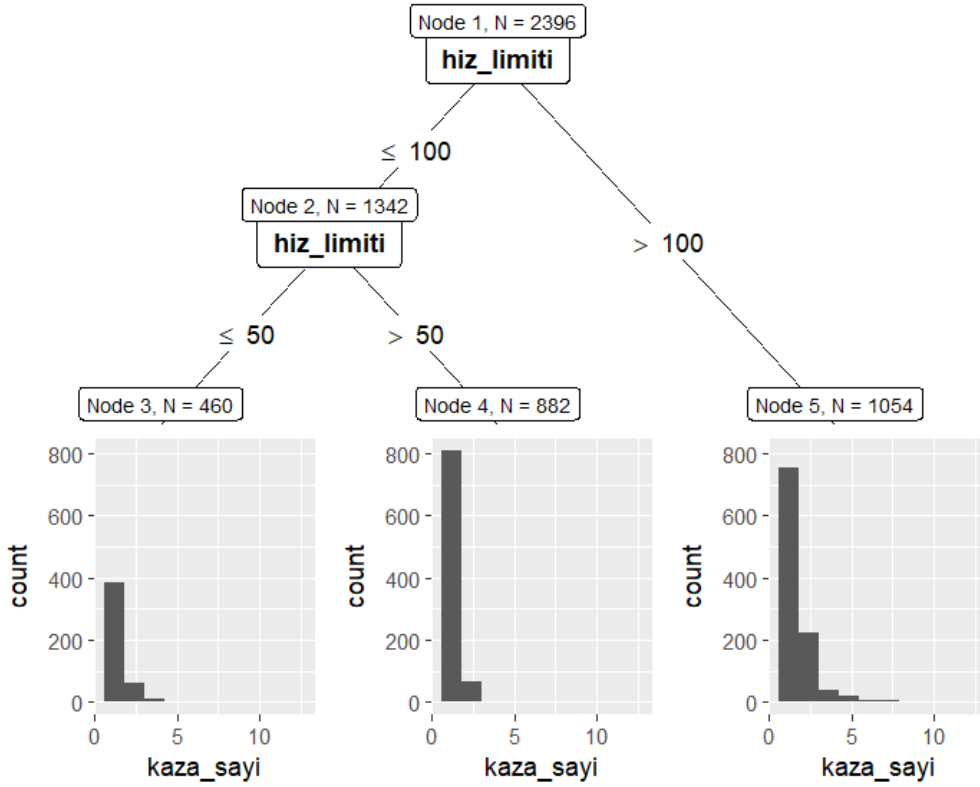
MOB algoritmasının R programı partykit paketi aracılığıyla elde edilen karar ağacı Şekil 3'te verilmiştir. MOB regresyon ağacının yapraklarında düğümlere ait kaza sayısının histogram grafiği çizdirilmiştir. MOB algoritmasında ağaç diyagramının yanı sıra her düğümdeki parametre tahminleri, standart hata ve p değerlerinin olduğu iki farklı tablo daha sağlanmaktadır.

Parametre tahminlerinin her bir düğümdeki p değerleri incelenerek anlamlı olan tahmin değerlerinin ortalama kaza sayısı üzerindeki etkileri aşağıdaki gibi özetlenecektir. 3. ve 4. düğümde istatistiksel olarak anlamlı değişken bulunamamıştır. Hız limiti 100'ün üzerinde olan yolları içeren 5. düğümde bölünmüş yollarda gerçekleşen ortalama kaza sayısı tek yönlü yollara göre yüzde 60 daha fazladır. Hız limitindeki her bir birimlik artış kaza sayısında yüzde 4'lük azalmaya neden olmaktadır. Alacakaranlık ve gece gerçekleşen kaza sayıları gündüz gerçekleşen kaza sayısından sırasıyla yüzde 43 ve yüzde 22 daha az olduğu görülmektedir. Islak/ nemli yollarda gerçekleşen kaza sayısı kuru yollara göre yüzde 22 daha azdır. Bu sonuçlar, düğüm 5'te belirli yol ve çevre koşullarının kaza sayısını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Özellikle, bölünmüş yolların kaza oranını artırdığı, hız limitinin artmasının kaza oranını azalttığı, alacakaranlık ve gece vakti ile ıslak-nemli yol yüzeylerinin kaza oranlarını azalttığı görülmektedir. Bu bulgular, trafik güvenliğini artırmak için bu faktörlere odaklanmanın önemini vurgular.

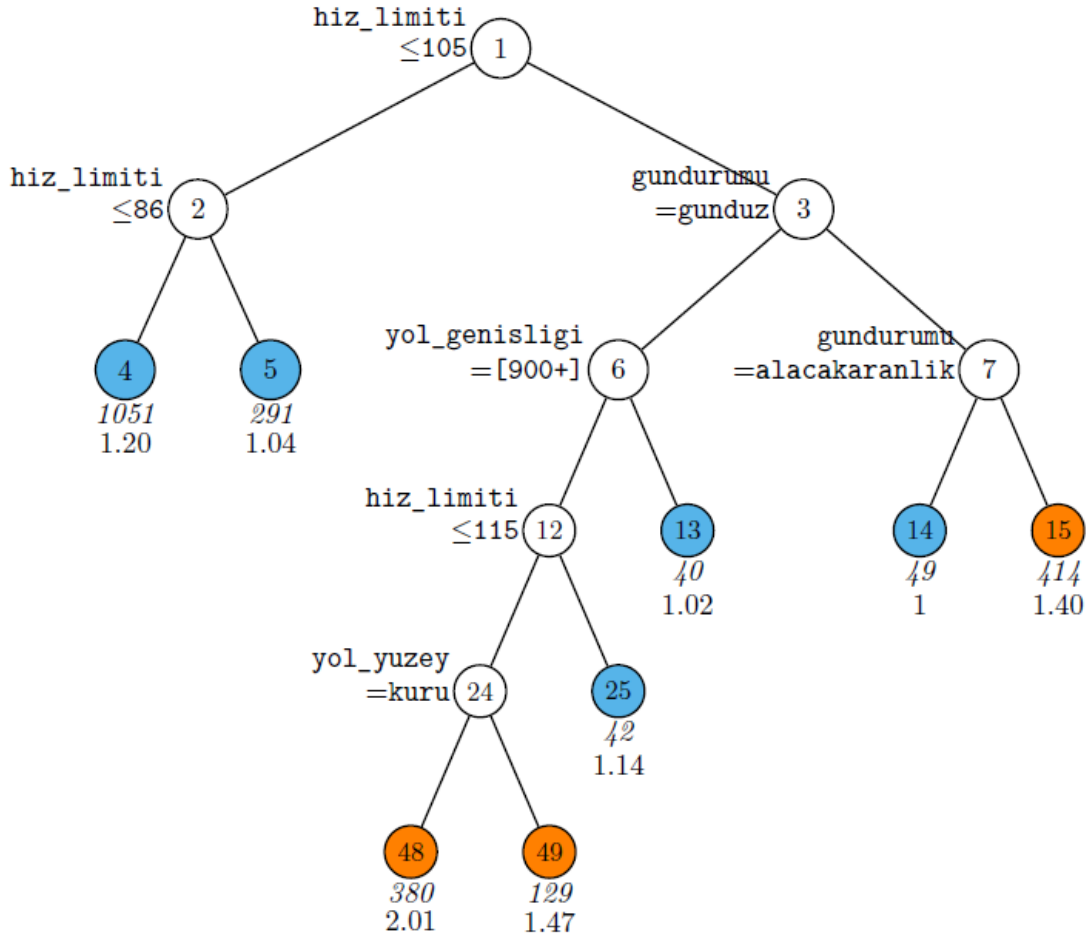
GUIDE algoritmasında parçalı sabit Poisson regresyon modeli kullanılmıştır. GUIDE algoritmasından elde edilen karar ağacı Şekil 4'te verilmiştir. Her bölünmede, sadece koşul sağlandığında sol dala gidilir. Düğümlerin altında italik olarak belirtilen sayılar örneklem büyüklüğünü ve altında yazan sayılar kaza sayısının ortalamasını vermektedir. Kök düğümün kaza sayısı ortalaması olan 1,35 değerinin altında ve üstünde ortalamalara sahip uç düğümler sırasıyla gök mavisi ve turuncu renklidir. Kök düğümünde ikinci en iyi ayırma değişkeni yol genişliğidir. 86 ve altındaki hız sınırları ortalama 1,20 kaza sayısı ile; 86 ile 105 arasındaki hız sınırları ortalama 1,04 kaza sayısı ile ilişkilidir. 105'in üzerinde hız sınırı olan 900 cm'nin altındaki yollarda gündüz gerçekleşen kaza sayıları ortalaması 1,02 ile genel ortalamanın altındadır. 105 ile 115 arasında hız sınırı olan 900 cm'nin üstündeki yollarda, gündüz kuru zeminli yollarda gerçekleşen kaza sayısı ortalama 2,01 ile en yüksek ortalamaya sahip yaprak düğümü oluşturmaktadır. Yasal hız sınırı 105'in üzerinde olan yollarda, gece gerçekleşen kaza sayısı ortalaması 1,40'tur. Yasal hız sınırı 105'in üzerinde olan yollarda, alacakaranlıkta gerçekleşen kaza sayısı ortalaması 1 ile en küçük ortalamaya sahip yaprak düğümü oluşturmaktadır.



Şekil 2. CART algoritmasına ait karar ağacı



Şekil 3. MOB algoritmasına ait karar ağacı



Şekil 4. GUIDE algoritmasına ait karar ağacı.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, Ankara ili devlet yollarında 2017-2020 yılları arasında gerçekleşen trafik kazaları verileri kullanılarak yol özelliklerinin, yasal hız sınırının ve gün durumunun kaza sayısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Analizler, yolun yüzeyi, yolun yasal hız sınırı, yol şerit sayısı, gün durumu, yol genişliği ve yolun tipi gibi faktörlerin kaza sayısında belirleyici olduğunu göstermektedir. Poisson regresyon analizinden elde edilen sonuçlara göre; çok şeritli yollarda tahmini ortalama kaza sayısının, tek yönlü yollara göre daha fazla olduğu görülmüştür. Alacakaranlıkta ve gece meydana gelen ortalama kaza sayısının, gündüz meydana gelen ortalama kaza sayısından daha az olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, ıslak veya nemli yollarda ortalama kaza sayısının kuru yollara göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada trafik kazalarını modellemek için üç farklı algoritma kullanılmıştır: CART, GUIDE ve MOB. Her algoritma, çeşitli yol ve çevre koşullarının kaza sayıları üzerindeki etkilerini farklı açılardan değerlendirmiştir. CART algoritması, yasal hız sınırını en önemli değişken olarak belirlemiştir. Hız sınırı 105 km/saat'in altında olan yollarda ortalama kaza sayısı 1,2 olup, toplam kazaların %56'sını oluşturmaktadır. Hız sınırı 105 km/saat veya daha yüksek olan yollarda ise ortalama kaza sayısı 1,6'dır. Bu algoritma, kaza sayısının yol genişliği ve günün saati gibi diğer faktörlere bağlı olarak da değiştiğini göstermiştir. GUIDE algoritması, parçalı sabit Poisson regresyon modeli kullanarak detaylı bir ayırım yapmıştır. Hız sınırı 86 km/saat ve altındaki yollarda ortalama kaza sayısı 1,20 iken, 86-105 km/saat arası yollarda bu sayı 1,04'e düşmektedir.

Hız sınırı 105 km/saat'in üzerinde olan yollarda ve gündüz kuru zeminli koşullarda ortalama kaza sayısı 2,01 ile en yüksek değeri göstermiştir. Gece ve alacakaranlık gibi koşullarda ise kaza sayıları genel ortalamanın altında kalmıştır.

MOB algoritması, her düğümde parametre tahminleri, standart hata ve p değerleri ile birlikte kaza sayısının histogramını sunmaktadır. Hız limiti 100'un üzerinde olan yollar için bölünmüş yollarda kaza sayısı tek yönlü yollara göre %60 daha fazla bulunmuştur ve hız limitindeki her bir birimlik artış kaza sayısında %4'lük bir azalmaya neden olmaktadır.

Yasal hız sınırlarının uygulanması ve bunlara saygı gösterilmesinin rolü vurgulanarak, hız sınırlarına titizlikle uyulduğunda kazalar gözle görülür biçimde daha az olacaktır. Gün ışığı güvenliği garanti etmemektedir. Hız sınırları, özellikle gündüz yoğun olan yollarda, dikkatli inceleme gerektirir. Hız düzenlemeleri ile yol koşulları arasında doğru dengeyi yakalamak zorunludur. Tek veya çift şeritli yollar trafik kazaları açısından daha düşük risk taşır ancak çok şeritli yollarda şerit sayısının kaza oranlarını önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Daha geniş yolların daha fazla dikkat gerektirdiği görülmüştür. Yol şerit sayısının planlanması ve uygun düzenlemelerin yapılması, trafik güvenliğini artırmak için önemli olacaktır. Yol şerit sayısının yanı sıra diğer faktörlerin de kazalara etkisi olabileceği unutulmamalıdır. Yolun yüzeyine göre kaza sayısı analizinde, farklı yol yüzeylerinin kaza sayısında önemli farklılıklar olduğu görülmüştür. Örneğin yol yüzeyi buzlu olduğunda yoldaki ortalama tahmini kaza sayısı, kuru yoldaki kaza sayısından daha azdır. Buna göre buzlu yolda sürücüler daha temkinli davrandığı için böyle bir sonuç çıktığı düşünülebilir. Gün durumu için kaza sayısını incelediğimizde gündüz gerçekleşen kaza sayısının gece ve alacakaranlığa göre daha fazla olduğu görülmektedir. Gündüz kaza sayılarının fazla olmasını etkileyen faktörler fazla olabilir (trafik yoğunluğunun fazla olması, insanların bir yere yetişmesi için fazla hız yapması gibi). Bu bilgiler, trafik yönetimi yetkililerine trafik kazalarını azaltmak ve yol güvenliğini artırmak için hedefe yönelik müdahaleler geliştirme konusunda rehberlik edebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstatistik Anabilim Dalı, Veri Bilimi Yüksek Lisans programında "Sayma Verilerinde Karar Ağaçları" isimli yüksek lisans tezinden türetilmiştir. Tez çalışması için Ankara Emniyet Genel Müdürlüğü Trafik Eğitim ve Araştırma Dairesi Başkanlığı'ndan gerekli izinler alınarak veri temin edilmiştir. Tezde ve makalede kullanılmak üzere veri setini sağladıkları için Ankara Emniyet Genel Müdürlüğü Trafik Eğitim ve Araştırma Dairesi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKI ORANLARI


Mine Fulya Gürsel: Araştırma, Yazılım, İçerik analizi, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme.
Hatice Tül Kübra Akdur: Metodoloji, Materyal temini, Yazılım, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme, Danışman/Kontrolörlük

KAYNAKLAR

- [1] World Health Organization. (2015). Global status report on road safety 2015. *World Health Organization*.
- [2] TİK Karayolu Trafik Kaza İstatistikleri URL: <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Karayolu-Trafik-Kaza-Istatistikleri-2022-49513>, Son Erişim Tarihi: 21.08.2023.
- [3] World Health Organization. (2004). World report on road traffic injury prevention: summary. *In World Report on Road Traffic Injury Prevention: Summary*, IX-52.
- [4] Silva, P.B., Andrade, M. & Ferreire, S. (2020). Machine learning applied to road safety modeling: A systematic literature review. *Journal of Traffic and Transformation Engineering*, 7(6), 775-790.

- [5] Bolat, H., Yücesan, M. ve Utku A. (2022). Trafik kazalarının makine öğrenmesi yöntemleriyle analizi ve tahmini: Kahramanmaraş için örnek bir çalışma. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 8(2), 490-506.
- [6] Yavuz, A.A., Ergül, B. ve Aşık, E.G. (2021). Trafik kazalarının makine öğrenmesi yöntemleri kullanılarak değerlendirilmesi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 13(1), 66-73.
- [7] Özden, C. ve Acı, Ç. (2018). Makine öğrenmesi yöntemleri ile yaralanmalı trafik kazalarının analizi: Adana örneği. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(2), 266-275.
- [8] Al-Asadi, M., Taşdemir, Ş., & ÖRNEK, H. K. (2022). Predict the number of traffic accidents in Turkey by using machine learning techniques and python tools. *Artificial Intelligence Studies*, 5(2), 35-46.
- [9] Kleiber, C. & Zeileis, A. (2022). Package “AER”. URL: <https://cran.r-project.org/web/packages/AER/AER.pdf>, Son Erişim Tarihi: 19 Aralık 2023.
- [10] Hothorn, T. & Zeileis, A. (2015). partykit: A modular toolkit for recursive partytioning in R. *The Journal of Machine Learning Research*, 16(1), 3905-3909.
- [11] Atkinson, E.J. & Therneau, T.M. (2000). An introduction to recursive partitioning using the RPART routines. *Rochester: Mayo Foundation*, 2000.
- [12] Loh, W.Y. (2023). User Manual for GUIDE ver. 41.1. URL: <https://pages.stat.wisc.edu/~loh/treeprogs/guide/guideman.pdf>, Son Erişim Tarihi: 13.11.2023.
- [13] Cameron, A.C. & Trivedi, P.K. (2013). Regression analysis of count data (2nd edition). *Cambridge: Cambridge University Press*.
- [14] Olson, D.L. & Shi, Y. (2007). Introduction to business data mining (1st edition). *Boston: McGraw-Hill/Irwin*.
- [15] Breiman, L., Friedman, J.H., Olshen, R.A. & Stone, C.J. (1984). Classification and regression trees. *CRC Press*.
- [16] Ciampi, A. (1991). Generalized regression trees. *Computational Statistics & Data Analysis*, 12(1), 57-78.
- [17] Loh, W.Y. (2002). Regression trees with unbiased variable selection and interaction detection. *Statistica Sinica*, 12(2002), 361 – 386.
- [18] Choi, Y., Ahn, H., & Chen, J. J. (2005). Regression trees for analysis of count data with extra Poisson variation. *Computational Statistics & Data Analysis*, 49(3), 893-915.
- [19] Loh, W.Y. (2006). Regression tree models for designed experiments. *IMS Lecture Notes-Monograph Series*, 49: 210-228.
- [20] Zeileis, A., Hothorn, T. & Hornik, K. (2008). Model-based recursive partitioning. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 17(2), 492–514.
- [21] Kleiber, C. & Zeileis, A. (2008). Applied Econometrics with R. New York. *Springer*.

Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) Yapısının Frekansa Bağlı Dielektrik Parametrelerinin Analizi

Raziye Ertuğrul Uyar * 

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) yapılar günümüzde pekçok elektronik devre elemanları teknolojisi uygulamalarında sıkça karşılaşılan yapılardan biridir.
- MIS yapının dielektrik özellikleri, admittans spektroskopisi yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir.
- MIS yapının dielektrik parametrelerinin frekansa bağlılığı incelenmiş olup, ilgili parametrelerin frekansa oldukça duyarlı olduğu gözlenmiştir

Makale Bilgileri

Geliş: 12/05/2024

Kabul: 04/08/2024

Anahtar Kelimeler

Silisyum Nitrat (Si₃N₄),
MIS Yapı,
Dielektrik Özellikleri,
İletkenlik,
Elektrik Modülüsü

Öz

Bu çalışma, Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) yapısının dielektrik özelliklerinin frekansa bağlılığını incelemeyi amaçlamaktadır. Deneysel C-V-f ve G/ω-V-f ölçümleri 10 kHz ila 1 MHz frekans aralığında ve 300 K'de yapılmıştır. Bu ölçümlerden MIS yapısının dielektrik sabiti (ε'), dielektrik kayıp (ε''), dielektrik kayıp tanjantı (tanδ), ac elektriksel iletkenlik (σac), elektrik modülüsü (M*) ve empedans (Z*) gibi parametreler hesaplanmıştır. Ölçüm sonuçlarından elde edilen C ve G/ω değerlerinin frekans arttıkça azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, hesaplanan ε' ve ε'' değerlerinin frekansın artmasıyla birlikte azaldığı belirlenmiştir. Ac iletkenliğinin frekansın artmasıyla birlikte yaklaşık 100 kHz'e kadar yavaşça arttığı, ancak bu değerden sonra hızla arttığı gözlenmiştir. Elektrik modülüsünün reel kısmı (M') değerlerinin, yaklaşık 30 kHz'e kadar frekans artışıyla arttığı, ancak bu noktadan sonra azaldığı, elektrik modülüsünün sanal kısmı (M'') değerlerinin ise yaklaşık 30 kHz'e kadar azaldığı ancak sonra arttığı görülmüştür. Bununla birlikte, kompleks empedansın reel (Z') ve sanal (Z'') kısımlarının frekans artışıyla birlikte azaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, MIS yapının dielektrik karakteristiklerinin frekansa oldukça duyarlı olduğu gözlenmiştir.

Analysis of Frequency Dependent Dielectric Parameters of Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) Device

Highlights

- Metal-insulator-semiconductor (MIS) structures are one of the most frequently encountered components in many electronic circuit element technology applications today.
- The dielectric features of the MIS device were evaluated using the admittance spectroscopy method.
- Dielectric parameters of the MIS device were examined for frequency dependence, revealing their high sensitivity to varying frequencies.

Article Info

Received: 12/05/2024

Accepted: 04/08/2024

Keywords

Silicon nitride (Si₃N₄),
MIS structure,
Dielectric properties,
Conductivity,
Electrical Modulus

Abstract

This study aims to investigate the frequency dependency of the dielectric features of the Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) device. Experimental C-V-f and G/ω-V-f measurements made in the frequency range from 10 kHz to 1 MHz and at 300 K. Dielectric parameters including dielectric constant (ε'), dielectric loss (ε''), loss angle tangent (tanδ), electrical conductivity (σac), electrical modulus (M*), and impedance (Z*) were derived from these measurements. Measured C and G/ω values decrease with rising frequency. Also, calculated ε' and ε'' values decrease with frequency. It was found that the ac conductivity increased slowly with rising frequency up to about 100 kHz, but then increased rapidly. The values of the real part of the electric modulus (M') were found to increase with rising frequency up to about 30 kHz but decreased after this point, while the values of the imaginary part of the electric modulus (M'') decreased up to about 30 kHz and then increased. However, it was observed that the real (Z') and imaginary (Z'') parts of the complex impedance decreased with rising frequency. Resulting in, it is seen that the dielectric features of the MIS device exhibit high frequency sensitivity.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Raziye Ertuğrul Uyar, raziyeertugrul@hotmail.com

1. GİRİŞ

Arayüzey yalıtkan tabakasının dielektriksel davranışından dolayı metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) yapılar, temelde bir paralel plakalı bir kapasitördür. Bu yapılar, yarıiletken bir alt tabaka ile bir metal plaka arasında biriktirilen bir dielektrik film tabakasından meydana gelir. MIS yapılarının işleyişi, yarıiletken malzemenin yüzeyinde oluşturulan bir yük taşıyıcı yoğunluğuyla ilişkilidir. Bu yapılar, metal-oksit-yarıiletken (MOS) yapılarına benzemekle birlikte, oksit tabakası yerine ince yalıtkan bir tabaka kullanır. Bu yapılar, transistörler, kapasitörler ve diğer entegre devre bileşenlerinin üretiminde önemli bir rol oynarlar. Özellikle mikroelektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ince film teknolojileriyle üretilen bu yapılar, yüksek performanslı ve düşük güç tüketimli cihazların geliştirilmesine olanak tanır [1-3].

MIS/MOS yapılarının elektrik ve dielektrik özelliklerini, oksit ve oksit-yarıiletken arayüzeylerinin nitelikleri belirlemektedir. Gerçek MIS yapısında, ideal bir MIS yapısından farklı olarak, yarıiletken-oksit arayüzeyinde çeşitli örgü kusuru, tuzaklar, saf olmayan bileşenler ile birlikte arayüzey durumları bulunur. Bir yarıiletkenin kristal yapısında yer alan yabancı bir atom veya bozunma, yarıiletken-oksit arayüzeyinde diğer bir ifadeyle yasak bant aralığında birçok izinli enerji seviyesinin oluşmasına sebep olur [3-5]. Seri direnç (R_s) ve arayüzey durumları (N_{ss}) yarıiletken cihazların elektriksel özelliklerini, dielektrik özelliklerini ve verim gücünü etkileyen kritik faktörlerdir. N_{ss} çoğunlukla yüzey yapısı, örgü kusurları, yüzey hazırlığı ve yarıiletken içerisindeki safsızlıklardan kaynaklanmakta iken, R_s ise ohmik ve arka kontakların, bağlantı kablolarının ve yarıiletkenin yığın (bulk) direncinden ileri gelmektedir [5-7].

Dielektrikler, yani elektriksel olarak yalıtkan malzemeler, atomik yapılarında serbest yük içermeyen malzemelerdir. Aynı zamanda bu malzemeler, harici bir elektrik alanı uygulandığında enerji kazanırlar. Ayrıca, dielektrik malzemelerde serbest elektronlar bulunmaz, bu da çok yüksek bir direnç ve 4 eV'nin üzerinde yasak enerji aralıkları oluşmasına neden olur [8]. Bu malzemeler aynı zamanda, elektrik devrelerinde yük transferini önlemek için izolatör olarak kapasitörlerin yapımında kullanılırlar. Alternatif bir elektrik alanının uygulanması, dielektrik malzeme içindeki pozitif ve negatif yüklerin zıt yönlerde hareket etmesine neden olur, bu da sonsuz küçük yer değiştirmelere yol açar. Bu hareketlenme elektrik yük merkezlerinde elektriksel polarizasyona ve bunun sonucunda elektrik dipol momentlerinin oluşmasına sebep olur. Tüm dielektrik malzemeler, bir elektrik alanına maruz kaldıklarında polarizasyon özelliği gösterirler. Bu özellik, dielektrik malzemelerin özellikle kapasitör yapımında kullanışlı hâle getirir. Elektrik dipollerinin alanla etkileşimi, dielektrik malzemeye elektrik enerjisi depolama kabiliyeti kazandırır. Ayrıca, bu malzemeler yalıtkan görevi görerek elektrik devrelerinde yük transferini önler [9,10].

MIS yapıların dielektrik özellikleri, admitans spektroskopisi yöntemi kullanılarak değerlendirilebilir. ac frekansı, sıcaklık, yalıtkan/oksit tabakasının oluşumu ve kalınlığı gibi faktörler, bu cihazların dielektrik özelliklerinde ve dolayısıyla elektronik devrelerin tasarımı ve performansı üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Dielektrikler, elektrik yalıtımı sağlayarak devrelerde enerji depolama ve iletimi kontrol ederler. Bu nedenle, cihazların dielektrik özelliklerinin doğru şekilde anlaşılması ve yönetilmesi, istikrarlı ve etkili bir elektronik sistem oluşturmak için kritik öneme sahiptir. MIS yapısının dielektrik karakteristikleri, dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), dielektrik kayıp tanjantı ($\tan\delta$), elektriksel iletkenlik (σ), elektrik modülü (M) ve empedans (Z) parametrelerini kapsamaktadır [9,10].

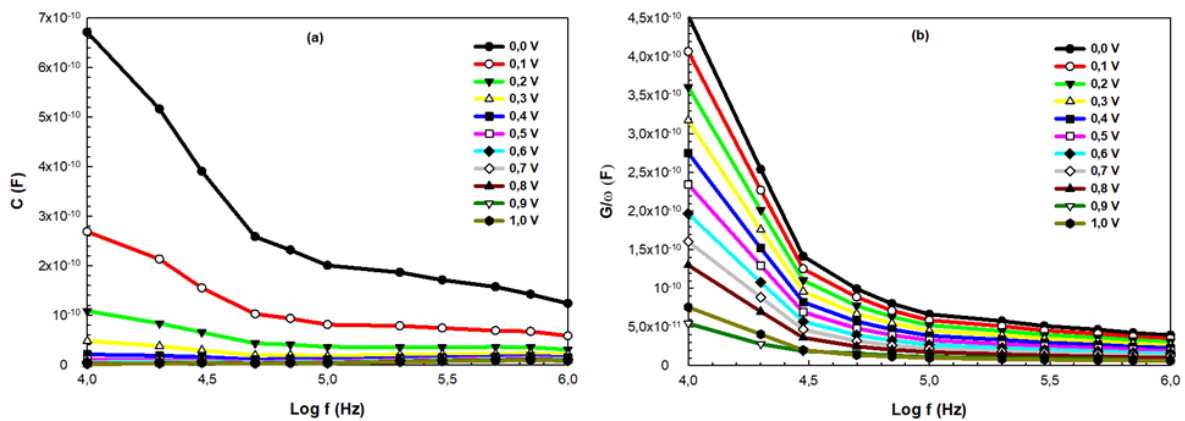
Bu çalışmada, Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) yapısının 300 K sıcaklığında ve 10 kHz ile 1 MHz frekans aralığında frekansa bağlı dielektrik özellikleri incelenmiştir. MIS yapısının dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), kayıp tanjantı ($\tan\delta$), elektriksel iletkenlik (σ), elektrik modülü (M) ve empedansın (Z) reel ve sanal kısımları (Z' ve Z'') değerleri, geniş bir frekans ve voltaj aralığında deneysel C-V-f ve G/ ω -V-f ölçüm sonuçlarından elde edilen değerler kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışma, MIS yapısının dielektrik özelliklerinin frekans ve voltaj bağımlılığını daha ayrıntılı bir şekilde inceleyerek, elde edilen verilerin deneysel olarak doğrulanmasını ve analiz edilmesini sağlamaktadır. Bu sonuçlar, bu tür yapıların elektriksel performansını iyileştirmek ve ilgili uygulamalarda kullanımını artırmak için önemli bir temel oluşturabilir.

1. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu araştırma çalışmasında, Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) yapısının fabrikasyonunda yarıiletken alttaş olarak, 10¹⁷⁻¹⁸ cm⁻³ taşıyıcı konsantrasyonuna sahip, 500 µm kalınlığında ve (100) yüzey yönelimli çinko (Zn) katkılı p-tipi galyum arsenit (GaAs) kullanılmıştır. p-GaAs alttaş, biriktirme işleminden önce amonyum peroksit içinde kimyasal olarak temizlenmiştir. Yarıiletken kristal yapının yüzeyindeki organik ve ağır metal kirler, 5H₂SO₄:H₂O₂:H₂O asidik çözeltisinde bir dakika yıkanması ve ardından H₂O:HCl çözeltisinde aşındırılmasıyla ortadan kaldırılmıştır. Bu ön işlemler, yapının kalitesini artırmak ve yüzeydeki istenmeyen pürüzleri ortadan kaldırmak için yapılmıştır. Yarıiletken kristal yapı 18 MΩ cm saf su ile yıkandıktan sonra saf nitrojen ile kuru temizlemeye tabi tutulmuştur. Temizleme ve aşındırma işlemlerinin ardından, yüksek saflıkta Au metali kullanılarak omik kontak oluşturulmuştur. 3×10⁻⁶ Torr vakum altında 375 °C'de Au'nun termal buharlaştırılması yoluyla p-GaAs yarıiletken yapının üzerinde 2000 Å kalınlığında Au ile kaplandı. Ardından, yarıiletken yapı 475 °C'de nitrojen atmosferinde bir tavlama işleminden geçirilmiştir. Omik kontak hazırlığının ardından, yapı bir radyo frekansı (RF) Magnetron Püskürtme sisteminde 400 °C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra, p-GaAs alttaş silisyum nitrat (Si₃N₄) film biriktirme için püskürtme odasına taşınmıştır. Si₃N₄ ince filmi, her ikisi de kütle akış kontrolörleri tarafından düzenlenen belirli bir Ar/O₂ reaktif gaz karışımı ile birlikte biriktirme için kullanılmıştır. Si₃N₄ ince filmin biriktirilmesi, 200 °C sıcaklıkta ve vakum basıncı 3×10⁻⁶ mbar'da tutularak gerçekleştirilmiştir. Si₃N₄ kaplamasını takiben, Si₃N₄/p-GaAs üzerine Au'nun termal olarak buharlaştırılmasıyla 2000 Å'luk bir doğrultucu kontak oluşturularak Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) yapısının fabrikasyonu tamamlanmıştır. Üretilen MIS yapısını, 300 K sıcaklığında geniş bir frekans aralığını kapsayacak şekilde kapasitans (C) ve iletkenlik (G) ölçümleri için HP 4192A LF empedans analizörü kullanılmıştır.

3. BULGULAR

Hazırlanan Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) yapısının admitans (Y= G+iωC) ölçümleri oda sıcaklığında geniş bir voltaj aralığında frekansa bağlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 1.a ve b, oda sıcaklığında farklı ön gerilimler altında C ve G/ω ölçümlerinin frekansla nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu grafikler, farklı ön gerilim seviyelerinin dielektrik özellikler üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir. Şekil 1.a ve b'de görüldüğü gibi, frekans arttıkça C ve G/ω değerleri azalmaktadır. Bu davranış, orta ve düşük frekans değerlerinde arayüzey durumlarının (N_{ss}) tükenim ve tersinim bölgelerinde etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca, seri direnç (R_s) sadece yüksek frekans değerlerinde yani yığılım bölgesinde etkilidir [11-13].



Şekil 1. MIS yapısının oda sıcaklığında farklı uygulanan ön gerilimler için a. C-Log f, b. G/ω-Log f grafikleri

Dielektrik özellikler kompleks dielektrik sabiti (ϵ^*) formülasyonu kullanılarak tanımlanabilir. Admittans ölçümleri söz konusu olduğunda, ϵ^* aşağıdaki gibi ifade edilir

$$\varepsilon^* = \frac{Y^*}{i\omega C_o} = \frac{C}{C_o} - i \frac{G}{\omega C_o}. \quad (1)$$

Eşitlik 1'de C_o ($=\varepsilon_o A_{ox}/d_{ox}$) plakaları arası boş kapasitörün kapasitansını ve ω açısal frekansı temsil etmektedir. C_o değeri, $\varepsilon_o=8,85 \times 10^{-14}$ F/cm, $A_{ox}=7,85 \times 10^{-3}$ cm² ve profilometre ile ölçülen arayüzey tabaka kalınlığı ($d_{ox}=6$ nm) kullanılarak $1,16 \times 10^{-9}$ F olarak hesaplanmıştır. Kompleks dielektrik sabiti tanımlamak için aşağıdaki formül kullanılmaktadır

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2)$$

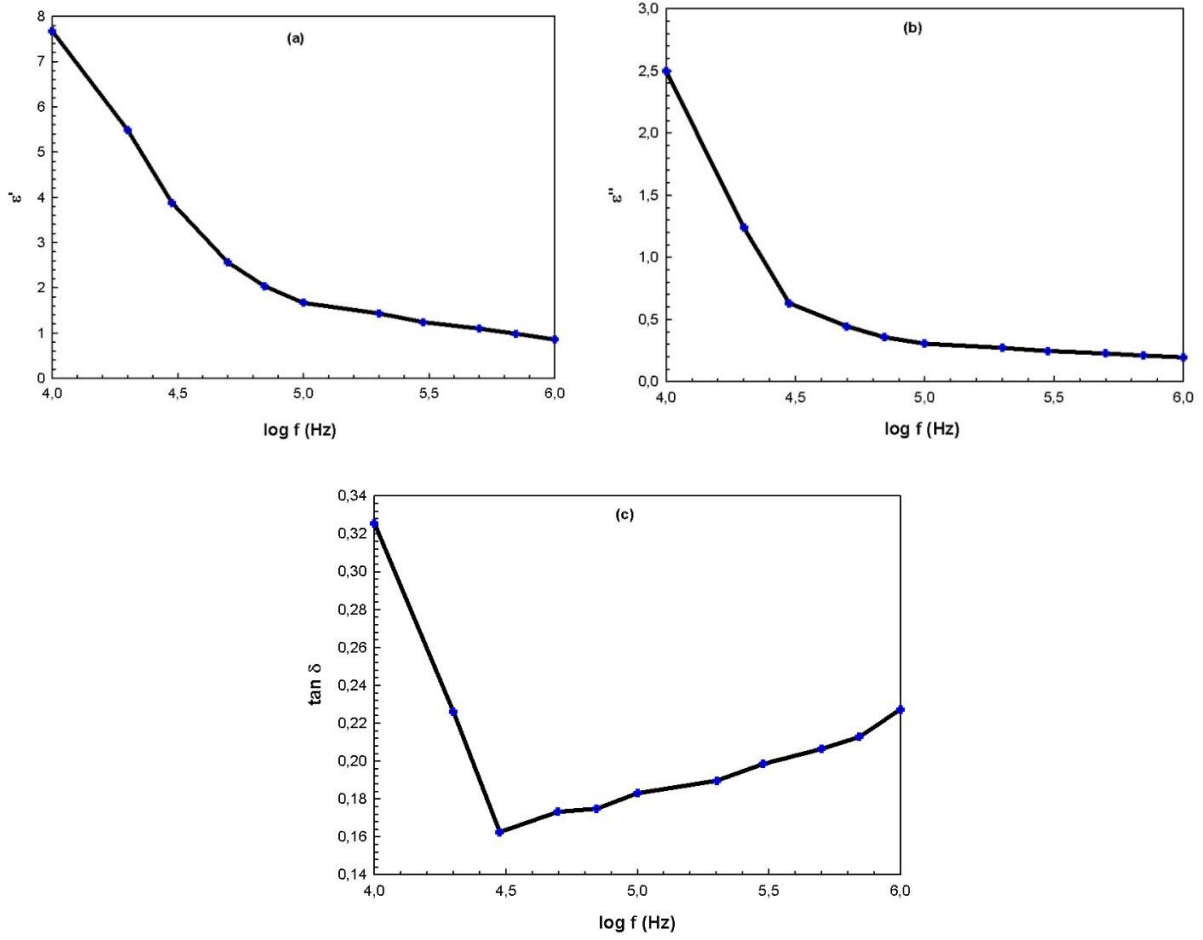
Burada ε' ve ε'' dielektrik malzemelerdeki sırasıyla kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarını temsil eder. Bununla birlikte, ε' 'ne dielektrik sabiti ve ε'' 'ne de dielektrik kayıp adları da kullanılır. Bu terimler, dielektrik malzemelerin dielektriksel davranışını karakterize etmek için kullanılır ve dielektrik özelliklerinin incelenmesinde önemli bir rol oynarlar. ε' , ε'' ve $\tan\delta$ değerleri, aşağıdaki eşitliklerden elde edilir [8-10]

$$\varepsilon' = \frac{C_m}{C_o} \quad (3a)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G_m}{\omega C_o} \quad (3b)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3c)$$

MIS yapının elde edilen dielektrik sabiti (ε'), dielektrik kayıp (ε'') ve kayıp tanjantı ($\tan\delta$) değerlerinin 300 K sıcaklığında frekansa bağımlı değişim grafikleri Şekil 2.a, b ve c 'de sunulmuştur. Şekil 2.a ve b 'de gösterildiği üzere ε' ve ε'' değeri artan frekans ile birlikte azalmaktadır. ε' ve ε'' parametrelerinin frekans bağımlılığı literatürde rapor edilen sonuçlarla uyumludur [9-15]. Düşük frekans değerlerinde ε' ve ε'' değerlerinin yüksek değer olması, numunedeki uzay yüklerinin görüntü yüklerini etkilemesinden kaynaklanan uzay yük veya arayüzey polarizasyon mekanizmasına atfedilmektedir [9-15]. Bununla birlikte, bir elektron alternatif bir alanın etkisi altında iki merkez arasında sıçramaya uğrar ve bu değişim de elektrik dipolünün tekrar yönlendirilmesine sebebiyet verir. Bu süreç, dielektrik sabitinde bir değişikliğe yol açar. Elektronun bu hareketi, dielektrik malzemenin iç yapısındaki polarizasyonun ve dolayısıyla dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimine katkıda bulunur. Bundan dolayı, dielektrik sabitinin azalan frekans değerleriyle birlikte artması, dipollerin etkisine bağlanabilir. Yüksek frekans değerlerinde, elektrik dipolü alternatif alanın hızına ayak uyduramaz ve sonuç olarak hem dielektrik sabiti (ε') hem de dielektrik kayıp (ε'') sabit bir değere doğru ilerler. Bu durum, dielektrik malzemenin davranışının frekansa bağlı olarak değiştiğini gösterir. Şekil 2.c 'de gösterildiği gibi, kayıp tanjantı ($\tan\delta$), frekansın artmasıyla başlangıçta yaklaşık 30 kHz'e kadar azalmakta, daha sonra artmaya başlamaktadır. Bu süreç, arayüzey polarizasyonun düşük frekanslarda baskın olduğunu ve yüksek frekanslarda ise diğer polarizasyon mekanizmalarının etkili olduğunu göstermektedir [9-13].



Şekil 2. MIS yapısının oda sıcaklığında frekansa bağımlı **a.** ϵ' -log f, **b.** ϵ'' -log f, ve **c.** $\tan \delta$ -log f grafikleri

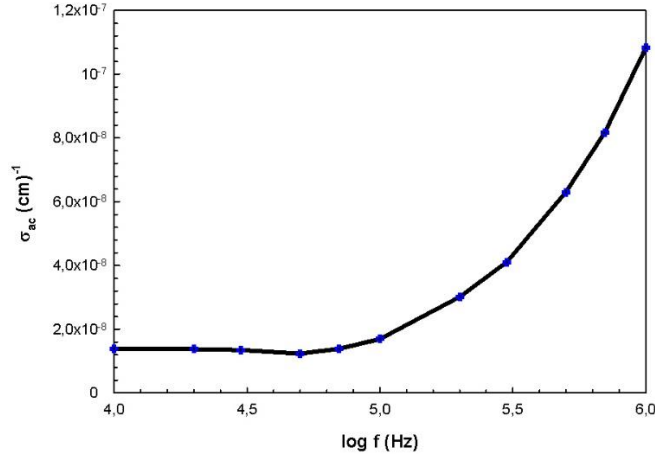
Dielektrik bir malzemeye alternatif bir voltaj uygulanırsa kompleks elektrik iletkenliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir

$$\sigma^* = i\epsilon_0\omega\epsilon^* = i\epsilon_0\omega(\epsilon' - i\epsilon'') = \epsilon_0\omega\epsilon'' + i\epsilon_0\omega\epsilon' \quad (4)$$

Eşitlik 4'e göre, dielektrik malzemenin ac elektrik iletkenliği aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\sigma_{ac} = \omega C \tan \delta (d/A) = \epsilon_0\omega\epsilon'' \quad (5)$$

Eşitlik 5 kullanılarak hesaplanan ac iletkenliğinin frekansa bağımlı değişimini gösteren grafik Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te gösterildiği gibi, ac iletkenliği yaklaşık 100 kHz'e kadar olan frekans artışıyla yavaşça arttığı, ancak bu noktadan sonra hızlı bir şekilde artmaya başladığı gözlemlenmiştir. İletkenliğin bu frekansa bağımlılığı, yük taşıyıcılarının hareketinden meydana gelen durulma olayına atfedilebilir. Bu durum, yük taşıyıcılarının frekansın artmasıyla daha hızlı bir şekilde hareket ettiğini ve dolayısıyla malzemenin iletkenliğinin de arttığını göstermektedir [9-11]. Ayrıca, hareketli iyonların yoğunluğunun artması nedeniyle frekans arttıkça iletkenlik artar.



Şekil 3. MIS yapısının oda sıcaklığında frekansa bağımlı σ_{ac} -logf grafiği

Frekansın düşük değerlerinde dielektrik sabitinin yüksek olduğu ve polarizasyon etkilerinin göz ardı edilebilir olduğu durumlarda, dielektrik durulmayı incelemek için elektrik modülüsünün (M) tanımı kullanılır. Elektrik modülüs ayrıca, elektrik yer değiştirmesi sabit kaldığında malzemedeki elektrik alanının durulmasına karşılık gelir. Bu nedenle, dielektrik durulmayı analiz etmek için M 'nin değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Kompleks elektrik modülüs (M^*), kompleks dielektrik geçirgenlik (ϵ^*) cinsinden aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilir [16,17]

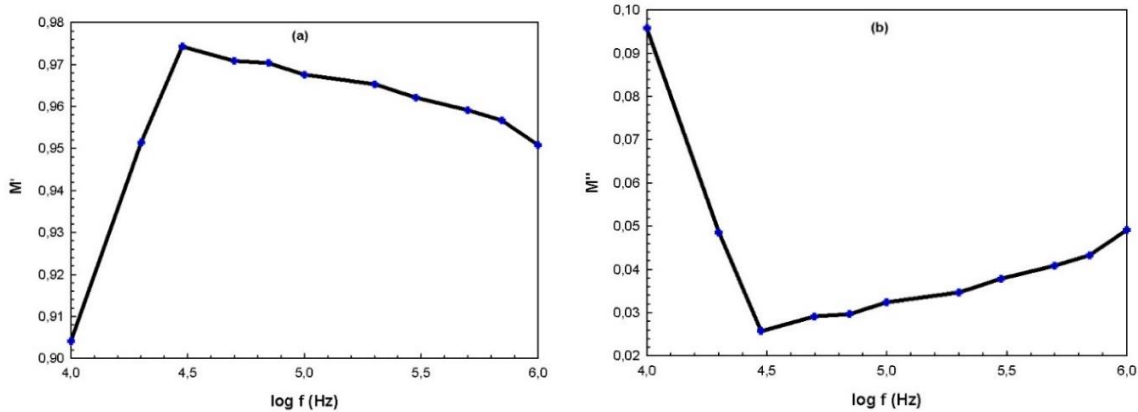
$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'' \quad (6)$$

Eşitlik 6'daki M' kompleks elektrik modülüsün reel ve M'' kompleks elektrik modülüsün sanal kısımlarını göstermektedir. Elektrik modülüsün reel ve sanal kısımlar aşağıda verilen eşitliklerle belirlenir

$$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (7a)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (7b)$$

Eşitlik 7a ve 7b kullanılarak elde edilen M' ve M'' değerlerinin frekansa bağımlı değişim grafikleri Şekil 4.a ve b'de gösterilmiştir. Şekil 4.a 'da gösterildiği gibi, M' değerleri yaklaşık 30 kHz'e kadar frekansın artmasıyla artarken, bu değerden sonra ise azalmaktadır. Şekil 4.b 'de görüldüğü gibi M'' değerleri ise yaklaşık 30 kHz'e kadar azalırken, bu değerden sonra ise artmaktadır.

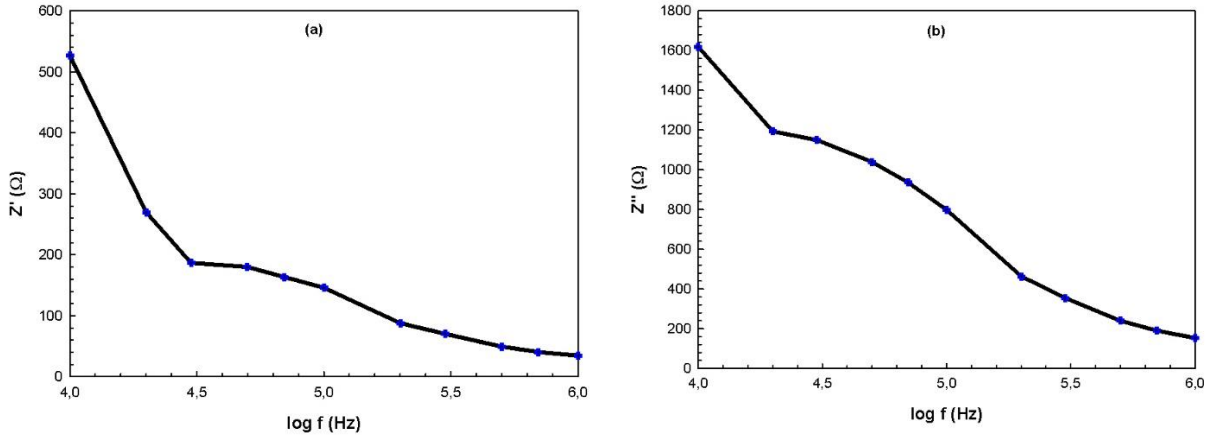


Şekil 4. Kompleks modülüsün reel ve sanal kısımlarının frekansa bağımlı a) M' -log f b) M'' -log f grafiği

Kompleks empedans spektrometrisi, malzemenin dielektrik davranışlarını detaylı bir şekilde incelemek amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, malzemenin frekansa bağlı olarak değişen dielektrik özelliklerini analiz etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompleks empedans (Z^*) aşağıda verilen eşitlikle tanımlanır [11]

$$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{i\omega C_0 \epsilon^*} \quad (8)$$

Burada Z' kompleks empedansın reel ve Z'' kompleks empedansın sanal kısımlarıdır. Z' ve Z'' değerlerinin frekansa bağlı değişimleri Şekil 5.a ve b 'de verilmektedir. Şekil 5.a ve b'de görülebileceği üzere, Z' ve Z'' değerleri frekans değeri artışı ile birlikte düşüş eğilimi göstermektedir. Bu durum yüksek frekanslarda elektron sıçramalarının artış göstermesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca düşük frekanslarda, Z' ve Z'' değerlerinin yüksek olmasının nedenlerden biri uzay yük kutuplanmasıdır [11].



Şekil 5. Kompleks empedansın reel ve sanal kısımlarının frekansa bağımlı a) Z' -log f b) Z'' -log f grafiği

4. TARTIŞMA

Bu çalışma, Au/Si₃N₄/p-GaAs (MIS) yapısının dielektrik özelliklerinin frekansa bağlılığını analiz etmek amacıyla yapılmıştır. Yapılan deneysel C-V-f ve G/ω-V-f ölçümleri 300 K'de ve 10 kHz ile 1 MHz arasındaki bir frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda, MIS yapısının, dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), kayıp tanjantı ($\tan\delta$), ac elektriksel iletkenlik (σ_{ac}), elektrik modülüs (M) ve empedans (Z) gibi dielektrik parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen C ve G/ω değerlerinin frekans arttıkça azaldığı gözlenmiştir. Bu davranış, orta ve düşük frekans değerlerinde arayüzey durumlarının tükenim ve tersinim bölgelerinde etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca, elde edilen ϵ' ve ϵ'' değerlerinin, frekans artışıyla birlikte azaldığı gözlenmiştir. Bununla beraber, ac iletkenliğin yaklaşık 100 kHz'e kadar frekans arttıkça yavaş yavaş artarken, bu değerden sonra değerinin hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür. İletkenlik düşük frekanslarda neredeyse frekanstan bağımsız bir davranış sergiledi. Düşük frekanslarda, yük taşıyıcılarının atlama (hoping) yoluyla rastgele difüzyonu, frekanstan bağımsız bir iletkenliğe yol açar. Ayrıca, Z' ve sanal Z'' değerleri frekans değeri artışı ile birlikte azalma eğilimi göstermiştir. Bu durum yüksek frekanslarda elektron sıçramalarının artış göstermesinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, MIS yapının dielektrik parametrelerinin frekansa oldukça duyarlı olduğu gözlenmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKI ORANI

Raziye Ertuğrul Uyar: Kavramlaştırma, Metodoloji, Araştırma, Makalenin yazımı-Orijinal taslak, İçerik analizi, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme, Makalelin doğruluğunun kontrolü.

KAYNAKLAR

- [1] Sze, S.M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices: Second edition*. Newyork: Wiley.
- [2] Asar, Y.Ş., Selvili, Ö., and Altındal, Ş. (2023). Investigation of dielectric relaxation and ac conductivity in Au/(carbon nanosheet-PVP composite)/n-Si capacitors using impedance measurements. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, 893.
- [3] Nicollian E.H., and Goetzberger, A. (1967). The Si-SiO₂ Interface — Electrical Properties as Determined by the Metal-Insulator-Silicon Conductance Technique. *The Bell System Technical Journal*, 46, 1055–1133.
- [4] Güler, G., Güllü, Ö., Karataş, Ş., and Bakkaloğlu, F. (2009). Analysis of the series resistance and interface state densities in metal semiconductor structures. *Journal of Physics: Conference Series*, 153, 012054.
- [5] Ertugrul-Uyar, R., Buyukbas-Ulusan, A., and Tataroglu, A. (2020). Ionizing radiation effects on Au/TiO₂/n-Si metal-insulator-semiconductor (MIS) structure. *Journal of Materials Science-Materials In Electronics*, 27(6), 1-6.
- [6] Özerli, H., Karteri, İ., Karataş, Ş., and Altındal, Ş. (2014). The current–voltage and capacitance–voltage characteristics at high temperatures of Au Schottky contact to n-type GaAs. *Materials Research Bulletin*, 53, 211-217.
- [7] Tataroğlu, A., and Uyar, R.E. (2016). Analysis of density and time constant of interface states of MIS device by conductance method. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 54(6), 374-378.
- [8] Tareev, B. (1979). *Physics of Dielectric Materials*, Moscow: Mir Publishers, 67-156.
- [9] Türkay, S., and Tataroğlu, A. (2021). Complex dielectric permittivity, electric modulus and electrical conductivity analysis of Au/Si₃N₄/p-GaAs (MOS) capacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 11418–11425.
- [10] Acar, F. Z., Uyar, R.E., and Tataroğlu A. (2023). Dielectric, Conductivity and Modulus Properties of Au/ZnO/p-InP (MOS) Capacitor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 12, 033009.
- [11] Akbaş, A.M., Tataroğlu, A., Altındal, Ş., and Azizian-Kalandaragh, Y. (2021). Frequency dependence of the dielectric properties of Au/(NG:PVP)/n-Si structures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(6), 7657-7670.
- [12] Tataroğlu, A., and Altındal, Ş. (2008). Study on the frequency dependence of electrical and dielectric characteristics of Au/SnO₂/n-Si (MIS) structures. *Microelectronic Engineering*, 85, 1866–1871.
- [13] Karataş, Ş. (2019). Frequency and voltage dependent electrical and dielectric properties of Ag/nGO doped PVA/p-Si sandwich structure at room temperature. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 23, 3.
- [14] Yıldız, D.E., and Tataroglu, A. (2023) Analysis of dielectric, impedance and electrical properties of interfacial layer: AlN. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, 1057.
- [15] Güllü, O., and Tataroglu, A. (2024). Optical and dielectric behavior of Al/CrO₃/p-Si device. *Optical Materials*, 148, 114881.
- [16] Bashal, A.H., Ahmad, T., Farooq, U., Habeeb, T., AL-Refai, F., and Khalafalla, A. (2023). Enhanced dielectric properties of zinc doped bentonite composites: an effect of cobalt doping concentrations and tight binding calculation. *Journal of Materials Research and Technology*, 27, 3180-3190.
- [17] Delen, N., Altındal Yerişkin, S., Özbay, A., and Taşcıoğlu, İ. (2023). Origin of frequency and voltage dependent negative dielectric properties in the Al/p-Si Schottky diodes with (Cd_{0.3}Zn_{0.7}O) interfacial layer in the wide range of frequency and voltage. *Physica B: Condensed Matter*, 665, 415031.

Çevre Dostu Bir Yaklaşım: One-Pot (Tek-Kap) Yeşil Sentez ile AgNP Sentezi, Kitosan Konsantrasyonunun Tanecik Boyutu Üzerine Etkisi ve Antibakteriyel Aktiviteleri

Filiz Kara* 

Başkent Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, 06790, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Yeşil sentez, pahalı kimyasalların kullanımını ortadan kaldırdığı ve çevre dostu olduğu için sıklıkla tercih edilmektedir.
- AgNP'ler geniş antimikrobiyal aktiviteleri nedeniyle en yaygın kullanılan nanopartiküllerdir.
- AgNP'ler sadece kitosan kullanılarak otoklavda one-pot yeşil sentez yöntemiyle sentezlenmiştir.
- Kitosan konsantrasyonunun AgNP'lerin boyut ve antibakteriyel özelliklerini etkilediği belirlenmiştir.

Makale Bilgileri

Geliş: 21/08/2024

Kabul: 29/09/2024

Anahtar Kelimeler

Yeşil sentez,
AgNP,
Kitosan,
Antibakteriyel aktivite.

Öz

Gümüş nanopartikül (AgNP), hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan olarak hareket eden kitosan (CS) kullanılarak tek-kap (one-pot) yeşil sentez yöntemi ile otoklavda sentezlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda kullanılan kitosanın (%0,3-0,9 w/v) oluşan AgNP (AgNP-CS0,3-AgNP-CS0,9) özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. UV-vis spektrumları, AgNP-CS'ler için karakteristik olan 423-432 nm aralığında pik göstermiştir. Fizikokimyasal özellikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), zetasizer gibi farklı yöntemler kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar kitosan konsantrasyonunun artmasıyla nanopartikül boyutunun azaldığını ve en küçük boyuta sahip örneğin yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapıdaki AgNP-CS-0,9 olduğunu ortaya koymuştur. Tüm örnekler *Escherichia coli* (*E. coli*) ve *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)'a karşı antibakteriyel aktiviteye sahipken en yüksek aktiviteyi AgNP-CS-0,9 sergilemiştir. Nanopartikül boyutu küçüldükçe antibakteriyel etkinliğin arttığı belirlenmiştir. Herhangi bir toksik kimyasalın kullanılmadığı, düşük maliyetli, kolay olan bu yöntem çok geniş kullanım alanına sahip AgNP'lerin eldesi için alternatif bir uygulama sunmaktadır.

An eco-friendly approach: One-pot green synthesis of AgNPs, the effect of chitosan concentration on particle size, and antibacterial activity

Highlights

- Green synthesis is frequently preferred due to its elimination of the use of expensive chemicals and its environmentally friendly nature.
- AgNPs are the most commonly used nanoparticles due to their broad antimicrobial activities.
- AgNPs were synthesized only using chitosan through a one-pot green synthesis method in an autoclave.
- It has been determined that chitosan concentration affects the size and antibacterial properties of AgNPs.

Article Info

Received: 21/08/2024

Accepted: 29/09/2024

Keywords

Green synthesis,
AgNP,
Chitosan,
Antibacterial activity.

Abstract

Silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized in an autoclave by one-pot green synthesis method using chitosan (CS) which acts as both a reducing and stabilizing agent. The effect of different concentrations of chitosan (0.3-0.9 w/v) on the properties of the resulting AgNPs (AgNP-CS0.3-AgNP-CS0.9) was investigated. UV-vis spectra showed a peak in the range of 423-432 nm, which is characteristic for AgNP-CSs. Physicochemical properties were evaluated using various methods such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and zetasizer. The results revealed that the nanoparticle size decreased with increasing chitosan concentration, and the smallest size was observed for AgNP-CS-0.9 (50 nm) with a face-centered cubic (fcc) crystal structure. All samples exhibited antibacterial activity against both *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), with the highest activity shown by AgNP-CS-0.9, indicating that antibacterial efficacy increased as nanoparticle size decreased. This low-cost, easy method, which does not involve the use of any toxic chemicals, offers an alternative application for the production of AgNPs with a wide range of applications.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Filiz Kara, fkara@baskent.edu.tr



1. GİRİŞ

Nanopartiküller, çapları 1 ile 100 nm arasında değişen parçacıklardır. Nanopartiküllerin yüzey/hacim oranına bağlı olarak sahip olduğu gelişmiş özellikler nedeniyle çok çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır [1]. Gümüş nanopartiküller (AgNP'ler), sahip oldukları benzersiz özellikler sayesinde (elektriksel, optik ve katalitik özellikler, antibakteriyel, antifungal, antioksidan, anti-kanser, anti-inflamatuar, antikoagülan aktivite gibi) yer aldıkları geniş uygulama alanları nedeniyle son yıllardaki en popüler çalışma konularından biri hâline gelmişlerdir [2]. AgNP'lerin en faydalı özelliklerinden biri antimikrobiyal aktiviteleridir. Antimikrobiyal direncin artmasıyla tehdit edilen bir dünyada, AgNP'lerin ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılması, ortaya çıkan bu sorunun çözülmesine yardımcı olabilir. Bu nedenle, büyük ölçekli sentezleri, özellikle sağlık alanında son derece faydalı olma potansiyeline sahiptir. Şu anda, AgNP çoklu ilaca dirençli bakteriler de dâhil olmak üzere çeşitli bulaşıcı ve patojenik mikroorganizmalara karşı gösterdikleri geniş antimikrobiyal aktiviteleri nedeniyle en yaygın kullanılan nanopartiküllerdir. 1628 nanoteknoloji ürününden en az 383'ü gümüş nanopartiküller içermektedir [3, 4].

Gümüşün modifikasyonu ile elde edilen AgNP'lerin en önemli özellikleri sentez koşullarına bağlı olarak boyutlarının ve şekillerinin ayarlanabilir olmasıdır. AgNP'lerin biyolojik aktiviteleri, nanopartiküllerin boyutuna, şekline, kimyasal bileşimine, redoks potansiyeline, partikül çözünmesine, iyon salınımına, kaplama ve agregasyon derecesine bağlıdır [5]. Ayrıca, nanopartiküllerin mevcut yüzey alanı ve yüzey yükü de biyolojik etkileşimde önemli bir rol oynamaktadır. AgNP'ler çok düşük konsantrasyonlarda bile etkilidir, bu da gümüş salımı (partikül ve/veya Ag⁺ şeklinde) nedeniyle toksisite olasılığını en aza indirir. Ancak AgNP'lerin mevcut potansiyel toksisitesinin sadece metal birikimiyle ilgili olmadığı, aynı zamanda nanopartiküllerin sentezinde kullanılan sentetik yöntemlerle de ilgili olduğu ortaya koyulmuştur [6]. Geleneksel AgNP sentezi için toksik kimyasalların kullanılması AgNP'lerin uygulanabilirliğini sınırlar. Bu durum toksik maddeler kullanmadan çevre dostu alternatif yöntemler geliştirmeye yönelik ihtiyacı arttırdığından yeşil sentez kullanılmaya başlanmıştır [7]. Yeşil sentez, geleneksel kimyasal sentezden daha faydalıdır çünkü daha az maliyetlidir, kirliliği azaltır ve çevre ve insan sağlığı güvenliğini artırır [8]. Yeşil yolla sentez, pahalı kimyasalların kullanımını ortadan kaldırdığı ve çevre dostu olduğu için son on yıllarda sıklıkla tercih edilmektedir.

Nanoteknolojide en çok çalışılan polimerlerden biri toksik olmayan, kokusuz, biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen bir biyopolimer olan kitosandır. Metal nanopartiküllerin sentezi için hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan, şekil yönlendirici veya boyut kontrollü sağlayan ajan olarak yeşil kimyasal yollarla metal nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Metal nanopartiküllerin fizikokimyasal stabiliteilerinin iyileştirilmesi, ilaç salımının kontrol edilmesi, doku penetrasyonunun ve hücre etkileşimlerinin teşvik edilmesi ve antimikrobiyal etkinliğin artırılması gibi avantajlar sağlamaktadır [9].

Kararlı AgNP'ler, herhangi bir toksik kimyasal kullanmadan sadece kitosan ve AgNO₃ kullanılarak one-pot yeşil sentez yöntemiyle otoklavda sentezlenebilmektedir. Yöntem ilk olarak Venkatesham ve arkadaşları tarafından 2014 yılında literatüre kazandırılmıştır [10]. AgNP'lerin oluşumu üzerinde zaman (10-60 dakika), gümüş nitrat konsantrasyonunun değişimi (0,1-0,5%) ve kitosan konsantrasyonu (0,1-0,5%) gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Seçilen bir örnek için AgNP varlığında 4-nitrofenolün sodyum borohidrit ile katalitik indirgenme ve *E. coli* ve *Micrococcus luteus*'a karşı antimikrobiyal aktivitesi sunulmuştur [10]. 2017 yılında Biao ve arkadaşları kararlı Ag kolloid sentezlemek için aynı yöntemi kullanmış 140°C sıcaklıkta 4 saat tepkime süresinde pH değişiminin etkisi incelenmişlerdir. pH 5,0'da AgNP'ler küresel simetriye sahipken pH 4,0'da üçgen ve kesik üçgen nanoplate baskın olmuştur. pH 5,0'da sentezlenen AgNP'ler, *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine ve *C. albicans* mantarına karşı etkili antimikrobiyal etkinlik göstermişlerdir [11]. Wongpreecha ve arkadaşları 2018 yılında %0,4 AgNO₃ (w/v) ve %0,3 CS (w/v) çözeltileri ile one-pot yeşil prosese dayalı yöntemde sıcaklık ve basınç girdisi etkilerini araştırmışlar ve en iyi sentez koşulunu, otoklavda 120°C olarak önermişlerdir. Sentezlenen AgNP-CS hem *E. coli* hem de *S. aureus*'a karşı etkili antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca, AgNP-CS'nin yüzeyindeki CS kaplamasının, ticari sitratla stabilize edilmiş AgNP ile karşılaştırıldığında sitotoksisiteyi azalttığı kanıtlanmıştır [12].

Hileuskaya ve arkadaşları farklı moleküler ağırlıktaki kitosanları (20 ila 1200 kDa) indirgeyici ajanlar ve partikül stabilizatörleri olarak kullanmışlardır. Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere ve mantarlara karşı en yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip kitosan-Ag nanoparçacıklarının sentezinin optimum parametreler kitosanın moleküler ağırlığı 20000 ve 30000 Da, reaksiyon süresi 60 ve 90 dakika bulunmuştur [13]. Ayrıca Mirajkar ve arkadaşları 2021 yılında yaptıkları çalışmada kitosan-gümüş nanokompozitler (CSN-AgNP), normal kitosan (yüksek moleküler ağırlıklı (MW), NL-CSN) ve γ ışınları ile ışınlanarak elde edilen oligokitosanlar (düşük MW, IR-CSN) ile hazırlamışlardır. NL-CSN ve IR-CSN (%0,0-2,5 w/v), gümüş nitrat (%0,0-2,5 w/v) konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. AgNP sentez derecesi IR-CSN'de NL-CSN'den daha fazla bulunmuş. IR-CSN-AgNP'ler, *E. coli*'ye karşı yüksek bir antimikrobiyal aktivite ve *Fusarium oxysporum* f sp. *ciceris*'a karşı antifungal aktivite sergilemiştir. Çalışma aynı zamanda sürdürülebilir tarımda fitopatogenlerin kontrolü için γ -ışınlanmış kitosan-gümüş nanokompozitlerin geliştirilmesi ve kullanılması için yeni seçenekler sunmuştur [14]. Bu çalışmayı literatürdeki benzer çalışmalardan kitosan konsantrasyonunun sentezlenen AgNP'lerin morfolojisi ve antibakteriyal aktivitesi üzerine etkisinin incelenmesi ayırmaktadır.

Çalışmanın amacı yeşil sentez yöntemiyle AgNP sentezlenmesi ve elde edilen AgNP'lerin morfolojik ve antibakteriyal özellikleri üzerine kitosan konsantrasyonunun etkisinin incelenmesidir. AgNP'ler herhangi bir toksik kimyasal olmadan sadece kitosan kullanılarak otoklavda one-pot yeşil sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller UV-vis spektrometre, XRD, SEM ve DLS kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen AgNP'lerin antibakteriyel etkinlikleri *Escherichia coli* ATCC 11229 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 25923'e karşı kuyu difüzyon yöntemiyle incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışmada AgNP sentezinde kullanılan kitosan (düşük moleküler ağırlıklı, 150 000 kDa, 81DD) Fluka'dan (Seelze, Almanya), AgNO₃ ISOLAB chemicals'dan temin edilmiştir. Nutrient sıvı besi yeri ve susuz asetik asit Merk'ten (Darmstadt, Almanya) alınmıştır. Amerikan Tıp Kültür Koleksiyonu suşları Gram pozitif *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ATCC 25923 ve Gram negatif *Escherichia coli* (*E. coli*) ATCC 11229 Gazi Üniversitesi Biyoteknoloji Laboratuvarından temin edilmiştir.

AgNP sentezinde kullanılan otoklav, özel programlar için 105°C-135°C sıcaklık çalışma ayar aralığına, 1-300 dakika zamanlayıcısına, 96 L hücre hacmine, 316 L paslanmaz çelik iç yüzey yapısına sahip NÜVE NC 90M dik tip (Ankara, Türkiye) otoklavdır.

2.2. One-pot AgNP Yeşil Sentezi

10 mL kitosan çözeltisinin (%1'lik susuz asetik asitte 0,3; 0,6 ve 0,9 w/v olarak hazırlanan çözelti isimleri sırasıyla CS0.3, CS0.6, CS0.9 olarak adlandırılmıştır) ile 10 mL AgNO₃ çözeltisi (%0,4 w/v deiyonize suda) 700 rpm'de 5 dakika karıştırılmasının ardından otoklavda 15 psi basınç altında 120°C sıcaklıkta 50 dakika bekletilmiştir. Sentezde kullanılan kitosan konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen nanopartiküller; AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6, AgNP-CS0.9 şeklinde isimlendirilmiştir [10, 12].

2.3. AgNP'lerin Karakterizasyonu

AgNP oluşumu 200-800 nm aralığında UV-vis spektrofotometre (Digilab Hitachi U-1800, Tokyo, Japonya) kullanılarak izlenmiştir. AgNP'lerin parçacık boyutu dağılımı ve zeta potansiyelleri zeta sizer cihazı (MALVERN Nano ZS90) ile analiz edilmiştir. Analiz 25°C'de 173°'lik sabit bir saçılma açısında gerçekleştirilmiştir. AgNP'lerin X-ışını kırınım desenleri Cu K α radyasyonu ile 0 ila 90 arasında 2 θ aralığında X-ışını difraktometresi (XRD, MiniFlex; Rigaku Co., Tokyo, Japonya) ile elde edilirken AgNP'lerin boyutları ve şekilleri, x20000, x50000 ve x100000 büyütme ile 30 kV hızlandırma voltajında bir Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, QUANTA 400F Field Emission, Hills-boro, Oregon, ABD) kullanılarak karakterize edilmiştir.

2.4. Antibakteriyal Aktivite

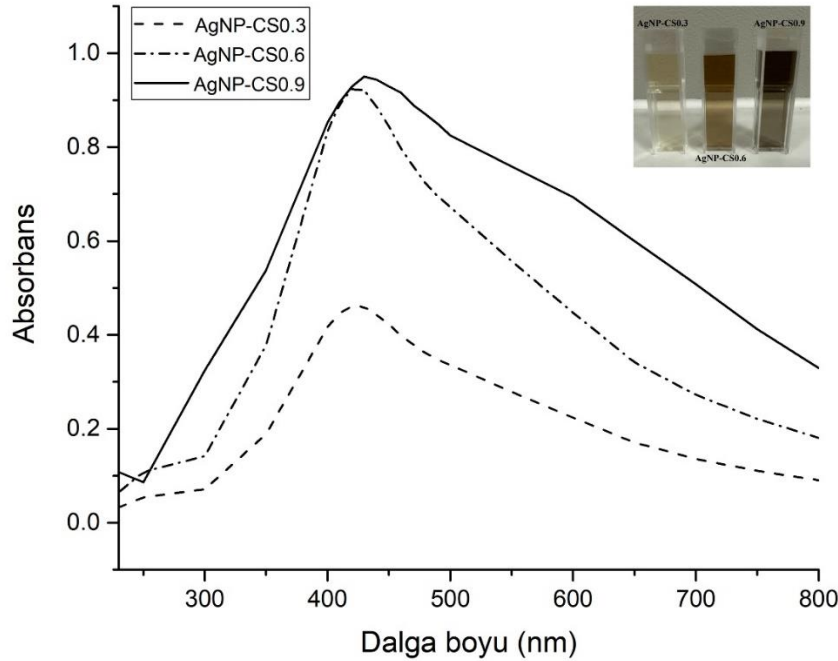
Yeşil sentez ile elde edilen AgNP'lerin antibakteriyal aktiviteleri Gram negatif *E. coli* ATCC 11229 ve Gram pozitif *S. aureus* ATCC 25923 patojenlerine karşı kuyu difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Kuyu Difüzyon Yöntemi: ilk olarak patojen mikroorganizmalar Nutrient sıvı besi ortamında 37°C'de 18-24 saat geliştirilmiştir ardından bakteri yoğunlukları McFarland 0,5'e (mililitre başına 10^7 - 10^8 koloni oluşturan birimi temsil eden; cfu/mL) ayarlanmıştır. 20 mL Nutrient katı besiyerine yoğunluğu ayarlanmış bakteri çözeltilisinden 100 µL eklenerek yayma ekim yapılmış ardından katı besiyerinde 4 mm çapında (agar delici corkborer ile) kuyular oluşturulmuştur. Oluşturulan kuyulara 50 µL aynı konsantrasyonlardaki (3 µg/mL deiyonize suda) AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 çözeltileri koyulmuş ve 37°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda inhibisyon zon çapı kumpas ile ölçülmüştür. Deney 2 paralelli olarak gerçekleştirilmiştir [15].

3. BULGULAR

3.1. UV-vis Spektroskopisi Analizi

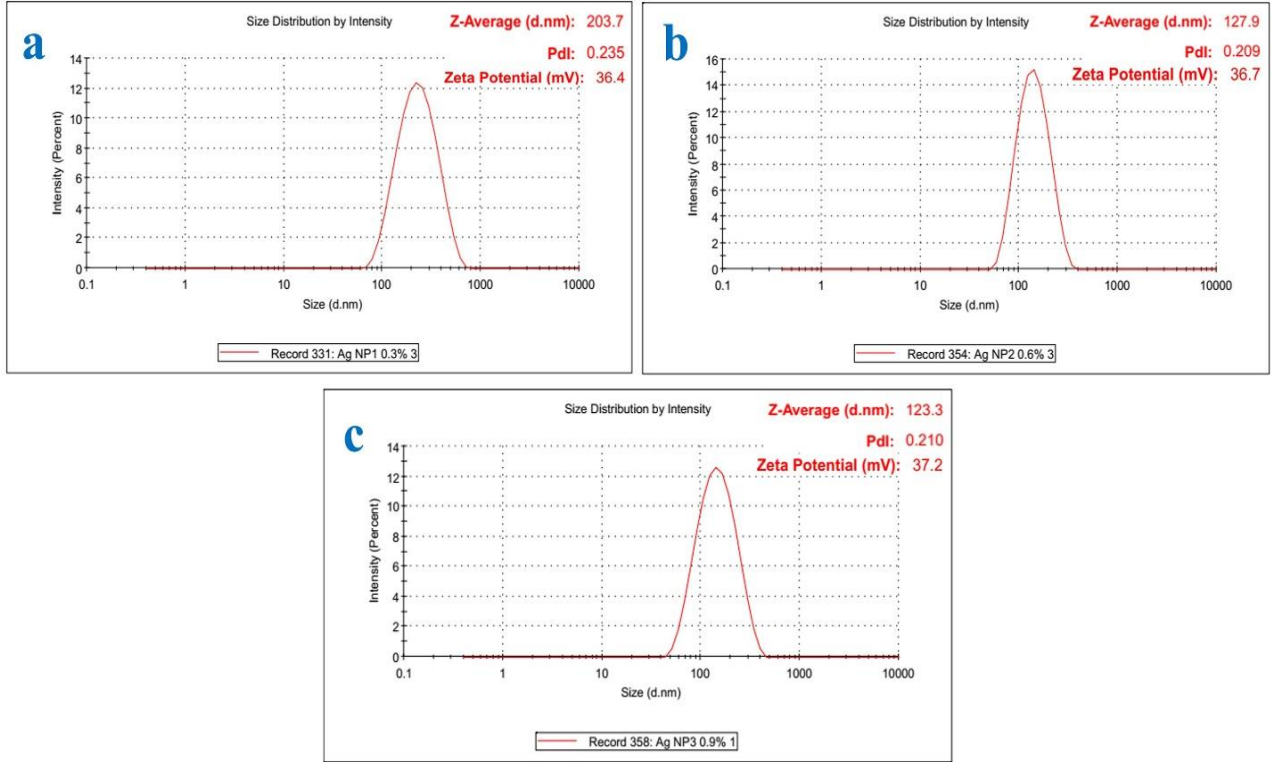
Nanopartikül oluşumu UV-vis spektroskopisi ile analiz edilmiş ve örneklerin absorpsiyon spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. İlk olarak kitosan çözeltilerinin başlangıçtaki soluk sarı renklerinin kullanılan kitosanın artan konsantrasyonuna bağlı olarak deney sonunda CS0.3, CS0.6, CS0.9 için sırasıyla sarımsı kahverengi, açık kahverengi ve koyu kahverengiye dönüşmüş olması nanopartikül oluşumunun bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Ayrıca spektrumlardaki, 400-450 nm arasındaki absorpsiyon pikinin varlığı da Ag^{+} 'nin Ag^0 indirgenerek AgNP oluşumunu kanıtlamıştır. Örneklerin Şekil 1'deki UV-vis spektrumları incelendiğinde absorpsiyon piklerinin maksimum AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 örnekleri için sırasıyla 423 nm, 425 nm ve 432 nm olduğu belirlenmiştir. Örneklerin absorpsiyon değerleri karşılaştırıldığına kitosan miktarının artmasıyla elde edilen AgNP'lerin absorpsiyon değerleri artmıştır. Bu değerler AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 için sırasıyla 0,46-0,95 arasındadır. Absorpsiyon piklerinin şekilleri incelendiğinde ise kitosan miktarının artmasıyla piklerin genişlediği gözlenmiştir.



Şekil 1. Sentezlenen AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 örneklerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları

3.2. Parçacık Boyutu ve Zeta Potansiyeli Analizi

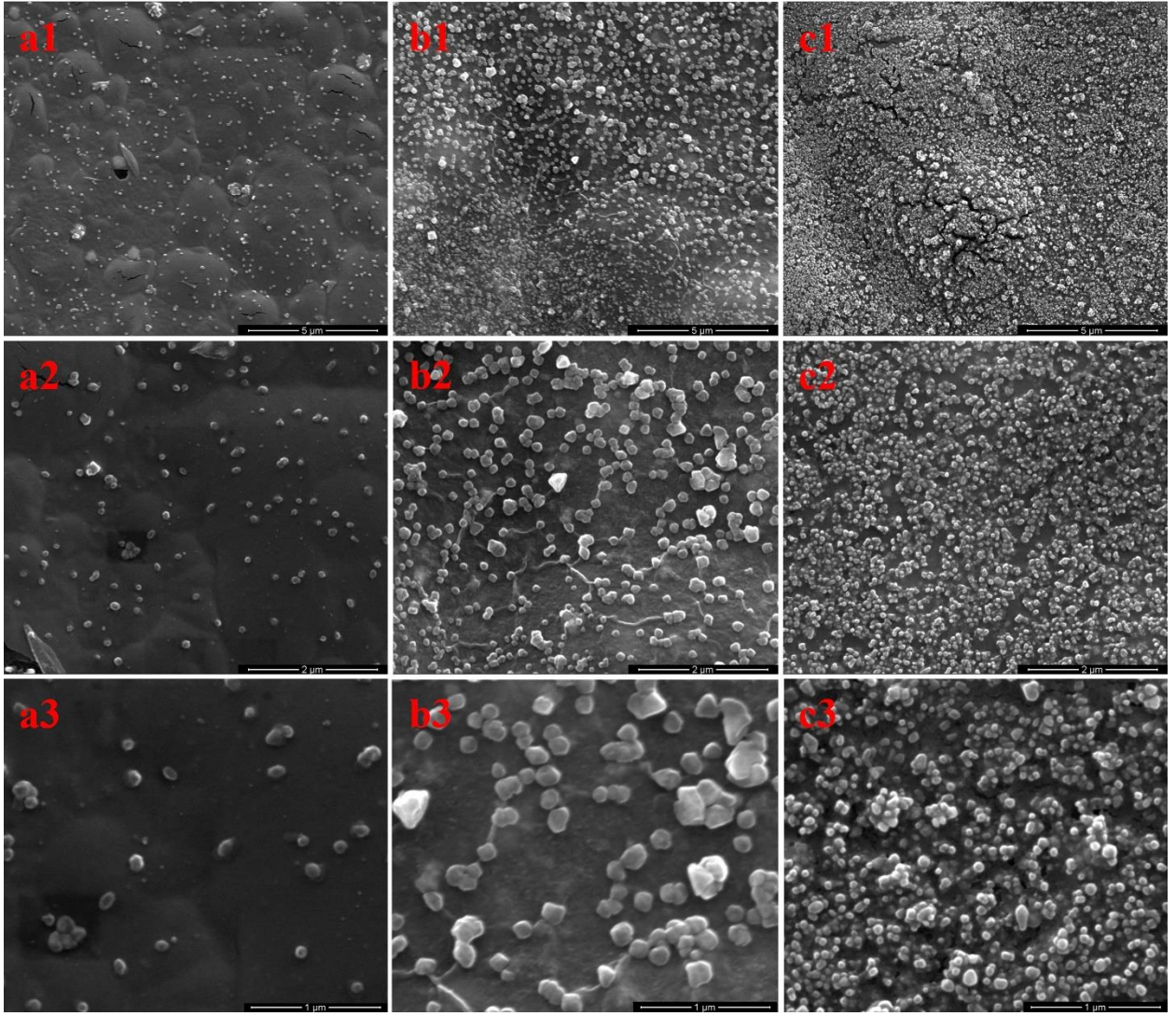
Yeşil olarak sentezlenen AgNP'lerin ortalama partikül boyutu, polidispersite indeksi (PDI) ve zeta potansiyelleri bir nano zetasiser ile belirlenmiştir. Çözeltideki nanopartiküllerin boyutunun belirlenmesinin arkasındaki teori dinamik ışık saçılımıdır (DLS) [16]. Şekil 2'de örneklerin partikül dağılımını, PDI değerleri ve zeta potansiyelleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 örneklerinin sırasıyla ortalama boyutlarının 203,7 nm, 127,9 nm ve 123,3 nm olduğu, PDI değerlerinin 0,235, 0,209 ve 0,210 olduğu belirlenmiştir. DLS sonuçlarına göre kitosan konsantrasyonunun artmasıyla partikül boyutunun küçüldüğü belirlenmiştir. Örneklerin zeta potansiyel değerleri AgNP-CS0.3 de +36,4 mV, AgNP-CS0.6 de +36,7 mV ve AgNP-CS0.9 de ise +37,2 mV olarak belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. AgNP-CS0.3 (a), AgNP-CS0.6 (b) ve AgNP-CS0.9 (c) örneklerinin parçacık boyut dağılımları ve zeta potansiyelleri

3.3. SEM Analizi

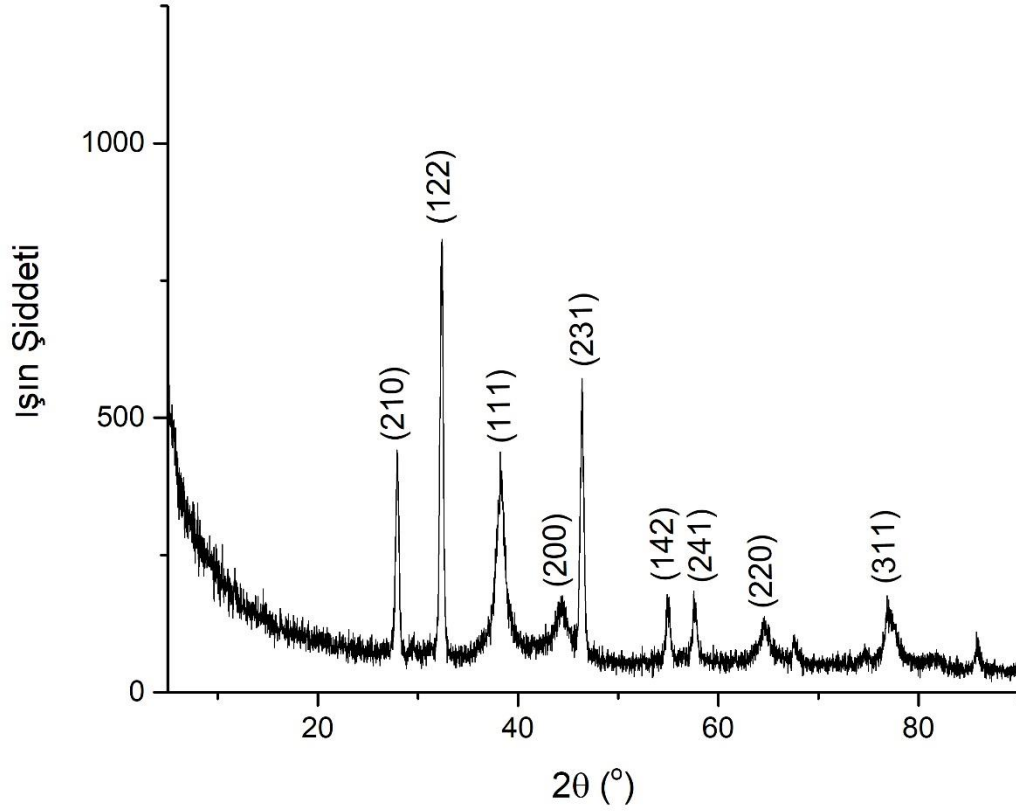
Sentezlenmiş AgNP'lerin morfolojik özellikleri SEM kullanılarak incelenmiş ve görüntüler Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde yeşil sentezle elde edilen tüm AgNP örneklerinin belirgin küresel morfolojiye sahip olduğu ve kitosan konsantrasyonu arttıkça oluşan tanecik sayısının arttığı görülmüştür. Kitosan konsantrasyonu arttıkça nanopartikül boyutlarının küçüldüğü (AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 için sırasıyla yaklaşık ortalama 100 nm, 80 nm ve 50 nm) ve taneciklerin aglomerasyonunun arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3. Kitosan miktarına bağlı olarak elde edilen AgNP-CS0.3 (a), AgNP-CS0.6 (b) ve AgNP-CS0.9 (c) örneklerinin farklı büyütmelelerdeki ($\times 20000$, $\times 50000$ ve $\times 100000$) SEM görüntüleri

3.4. XRD Analizi

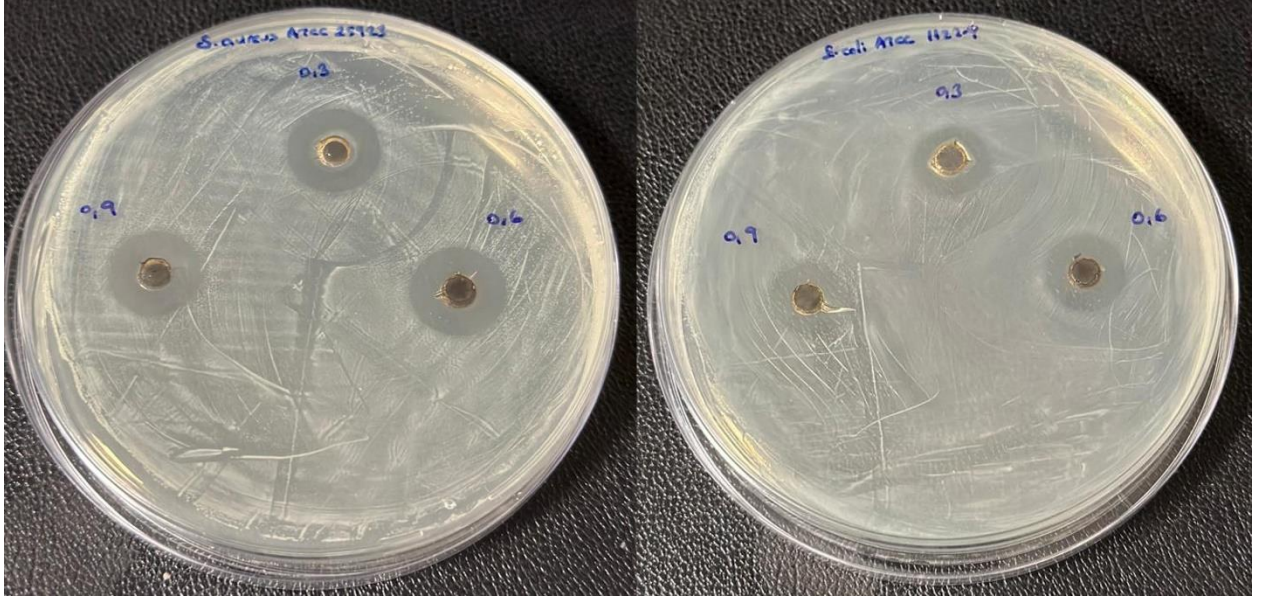
Yeşil sentezlenmiş AgNP'lerin kristal yapısını belirlemek için XRD tekniği kullanılmıştır. AgNP-CS0.9 örneğine ait Şekil 4'da verilmiş olan XRD deseninde 2θ kırınım pikleri $27,90^\circ$, $32,35^\circ$, $38,26^\circ$, $44,31^\circ$, $46,36^\circ$, $54,95^\circ$, $57,60^\circ$, $64,47^\circ$ ve $77,09^\circ$ 'de gözlenmiştir. Bu piklerin sırasıyla (210), (122), (111), (200), (231), (142), (241), (220), (311) yansıma düzlemi indekslerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre AgNP'lerin yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapıda olduğunu belirlenmiştir [17, 18].



Şekil 4. AgNP-CS0.9 örneğinin XRD kırınım deseni

3.5. Antibakteriyel Aktivite

AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 örneklerinin *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel aktivitesi kuyu difüzyon yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Bakterilerin üreyemediği inhibisyon bölgesine ilişkin tüm konsantrasyonlarda one-pot yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen AgNP örnekleri için diskin etrafındaki net bölge gözlemlenmiş ve Şekil 5'te verilmiştir. Ayrıca örneklerinin inhibisyon bölgesinin çapı ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 örneklerinin oluşturdukları zon çapları sırasıyla *S. aureus*'a karşı 9,1 nm, 9,2 nm ve 9,4 nm ve *E. coli*'ye karşı 6,6 nm, 6,7 nm ve 7,2 nm olarak ölçülmüştür. Sonuçlar tüm örneklerinin her iki bakteriyi inhibe etmede etkili olduğunu ancak *S. aureus*'a karşı daha yüksek aktivite sergilediğini göstermiştir. En etkin antibakteriyel etkinliği sahip olan örnek AgNP-CS0.9 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla sonuçlar NP boyutunun küçülmesinin antibakteriyel etkinliği artırdığını göstermiştir.



Şekil 5. AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6, AgNP-CS0.9 örneklerinin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı kuyu difüzyon zonları

Çizelge 1. AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6, AgNP-CS0.9 örneklerinin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı inhibisyon zon çapları (mm)

	AgNP-CS0.3	AgNP-CS0.6	AgNP-CS0.9
<i>S. aureus</i> 25923	9,1 ± 0,1	9,2 ± 0,0	9,4 ± 0,1
<i>E. coli</i> 11229	6,6 ± 0,7	6,7 ± 0,7	7,2 ± 0,7

4. TARTIŞMA

AgNP'lerin sentezinde kullanılan one-pot yeşil sentez yönteminin başarılı olduğunun ilk kanıtı kitosan çözeltilerinin başlangıçtaki renklerinin değişerek kahverengimsi hâl alması olmuştur. Ardından AgNP oluşumu UV-vis spektroskopisi ile AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 örneklerinin absorpsiyon piklerinin 420-435 nm aralığında gözlenmesiyle doğrulanmıştır (Şekil 1). Absorpsiyon pikinin şekli, absorpsiyon yoğunluğu ve dalga boyu analiz edilerek AgNP'lerin özellikleri ve nanopartikül dağılımları değerlendirilebilmektedir [19]. Oluşan nanopartiküllerin miktarındaki artış; pikin absorpsiyon değerinin artışına, partikül boyutundaki artış; pikin tepe noktasının daha uzun dalga boyu bölgesine kaymasına ve parçacıkların boyut dağılımının homojenliğinin bozulması da pikin genişlemesine sebep olmaktadır [13]. Öncelikle 410 ve 450 nm arasında yer alan absorpsiyon piklerinin AgNP'lerin küresel morfolojisine işaret ettiği kabul edilmiştir [20]. Kitosan konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak piklerin absorpsiyon değerleri artmış ve bu durum oluşan AgNP miktarının artması olarak yorumlanmıştır. Aynı şekilde kitosan konsantrasyonunun artması pikin tepe noktasının daha uzun dalga boyu bölgesine kaymasına neden olmuştur [21]. Yine kitosan konsantrasyonundaki artışın pikin genişlemesine sebep olmasından dolayı AgNP'lerin boyut dağılımının homojenliğinin bozulduğu sonucuna varılmıştır [12]. Nate ve arkadaşlarının yaptıkları yeşil AgNP sentezinde (oda sıcaklığında ve N₂ atmosferde) UV-vis spektrumu sonuçlarına göre kitosan konsantrasyonundaki artışın pikin tepe noktasının daha uzun dalga boyu bölgesine kaymasına, absorpsiyon değerinin artmasına ve pik genişlemesine sebep olduğunu bildirmişlerdir [22].

AgNP-CS örneklerinin ortalama boyutlarının 203,7-127,9-123,3 nm, PDI değerlerinin ise 0,235-0,209-0,210 olduğu DLS ile belirlenmiştir (Şekil 2). Kitosan konsantrasyonunun sentezlenen AgNP'lerin boyutlarını etkilediği, bu etkinin konsantrasyonun artmasıyla nanopartikül boyutunun küçülmesi şeklinde olduğu belirlenmiştir. Polidispersite indeksi (PDI), bir numunenin boyutuna bağlı olarak heterojenliğini tanımlayan bir parametredir. PDI ölçeği 0 ile 1 arasında değişir (0 monodispers ve 1 polidispers olmak üzere) [23]. Örneklerin PDI değerlerinin 0,2 civarında olması örneklerin düşük polidispersitede olduğunu düşündürmüştür. Zeta potansiyeli ise nanopartiküllerin yüzey yükünün bir göstergesidir. Literatüre göre, zeta potansiyeli +30 mV'den yüksek veya -30 mV'den düşük olan nanopartiküller kararlı olarak kabul edilir [24]. Şekil 2'de örneklerin zeta potansiyeli sonuçlarının +30 mV'den büyük olduğu (36,4-36,7-37,2 mV) belirlenmiştir. Süspansiyondaki tüm partiküller büyük bir negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahip olduğunda, birbirlerini itme eğiliminde olacaklar ve partiküllerin bir araya gelme eğilimi olmayacaktır. Ancak, partiküller düşük zeta potansiyel değerlerine sahipse, partiküllerin bir araya gelmesini ve topaklaşmasını engelleyecek bir kuvvet olmayacaktır [25]. Dolayısıyla yeşil sentezlenmiş AgNP'lerin yüksek pozitif zeta potansiyeline sahip olmalarının ortamdaki partiküller arasındaki itmenin olduğu ve formülasyonun stabilitesini arttırabileceği düşünülmüştür. Benzer şekilde one-pot yeşil sentezle AgNP çalışmalarında kitosanla stabilize edilmiş AgNP'ler için 30 mV'den daha büyük pozitif zeta potansiyel değerleri bildirilmiştir [12-14].

SEM sonuçlarına göre (Şekil 3) örnek boyutlarının AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 için sırasıyla yaklaşık ortalama 100 nm-50 nm arasında olduğu söylenebilir. Yeşil sentezle elde edilen tüm AgNP örneklerinin belirgin küresel morfolojiye sahip olduğu ve kitosan çözelti konsantrasyonu arttıkça nanopartikül boyutunun küçüldüğü bulunmuştur. Kitosanın metal nanopartiküllerin yeşil sentezindeki bir rolünün de boyut kontrolü olduğu bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda AgNP'lerin boyutunun daha yüksek kitosan konsantrasyonunda azaldığı ortaya koyulmuştur [26,27]. Bu durumu açıklayan hipotez Phan ve arkadaşlarının CS ile yeşil sentezledikleri AuNP [28] ve PaNP [29] boyutunun, kullandıkları CS konsantrasyonu arttıkça azaldığını belirledikleri çalışmaları sonucunda önerdikleri hipotezle açıklanabilir. Bu hipoteze göre, CS varlığında metal nanopartiküllerin oluşumu sırasında, pozitif yüklü CS, metal çekirdekleri ile güçlü bir elektrostatik etkileşime sahiptir. Daha yüksek CS konsantrasyonu, CS ve metal çekirdeklerinin daha güçlü etkileşimine yol açar. Bu güçlü etkileşim, öncüllerin metal çekirdeklere bağlanmasını engeller. Böylece, metal çekirdekleri yüksek konsantrasyonda CS çözeltisi varlığında daha fazla büyüyemez [30]. Çalışmada, DLS analizinde AgNP'lerin boyutlarının SEM ile belirlenen değerden daha büyük olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde (Şekil 3) gözlenen yer yer aglomere olan grupların DLS ile ölçüme (Şekil 2) katılmasının ortalama partikül boyutunun yüksek çıkmasında etkili olduğu düşünülmüştür. Ayrıca genel olarak DLS ile elde edilen nanopartiküllerin ortalama boyutu elektron mikroskopundan elde edilen değerlerden daha büyük olma eğiliminde olduğu bilinmektedir. Bunun sebebi, sulu ortamda partiküllerin etrafında hidrodinamik bir küre olduğundan DLS ölçümünde saçılan ışığı analiz ederken partikül çapının daha büyük yorumlanmasına yol açması olarak açıklanmaktadır [31]. Benzer şekilde Mirajkar ve arkadaşlarının çalışmalarında TEM sonuçlarına göre bulunan AgNP çapları DLS de çok daha büyük olarak ölçülmüştür [14].

AgNP-CS0.9 örneğinin XRD kırınım deseni (Şekil 4) standart gümüş değerlerinin mevcut literatürüne göre (JCPDS 04-0783) sırasıyla (210), (122), (111), (200), (231), (142), (241), (220), (311) yansıma düzlemi indekslerine karşılık gelen 27,90°, 32,35°, 38,26°, 44,31°, 46,36°, 54,95°, 57,60°, 64,47° ve 77,09° 2θ kırınım pikleri sergilemiştir. AgNP'lerin kırınım deseni, yüzey merkezli kübik kristal AgNP kırınım deseni ile iyi bir uyum içinde olduğunu açıkça göstermiştir. Literatürde benzer şekilde yeşil sentez ile sentezlenen AgNP'lerin XRD sonuçlarına göre AgNP'lerin yüzey merkezli kübik kristal yapıda olduğu belirlenmiştir [10,12,13,32]. Khan ve arkadaşları, AgNP'leri ıslak kimyasal çözelti yöntemi kullanarak sentezlemiş ve (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) ve (420) kristal düzlemlerinin 2θ değerlerine 38,1°, 44,09°, 64,36°, 77,29°, 81,31°, 97,92°, 110,81° ve 114,61° sahip fcc yapısında NP'ler olduklarını bildirmişlerdir [32].

AgNP-CS0.3, AgNP-CS0.6 ve AgNP-CS0.9 örneklerinin antimikrobiyal aktiviteleri *S. aureus*'a karşı 9,1-9,2 ve 9,4 nm arasında ve *E. coli*'ye karşı 6,6-6,7 ve 7,2 nm olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1). Sonuçlar tüm örneklerinin *S. aureus*'a karşı daha etkin antibakteriyal aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur. En yüksek antibakteriyal aktiviteye sahip örnek AgNP-CS0.9 olmuştur. Metal nanopartiküllerin hücre duvarını ve eksuda hücre materyallerini tahrip ettiğinden *S. aureus*'un daha fazla protein sızdırabileceği bildirmiştir [33]. Dolayısıyla elde edilen sonucun *S. aureus* ve *E. coli* arasındaki hücre duvarı farklılığından kaynaklanması mümkün görünmektedir [11]. Hücre duvarının hayati bir işlevi koruyucu bir bariyer görevi görerek antimikrobiyal ajanların ve bakteriyi öldürebilecek ya da zarar verebilecek diğer toksik maddelerin girişini engellemek ya da yavaşlatmaktır. Gram negatif *E. coli*'nin hücre duvarı %50 lipopolisakkarit, %35 fosfolipid ve %15 lipoproteinden oluşan ve yaklaşık 6-18 nm kalınlığında olan bir dış zardan oluşurken Gram pozitif *S. aureus*'un hücre duvarında dış membran bulunmamaktadır. Bu da nanopartiküller ile hücre duvarı arasında bozunma gerçekleşene kadar daha kolay etkilene izin vererek, *S. aureus* proliferasyonunu daha etkili bir şekilde engellemesine sebep olduğunu düşündürmüştür [34, 35]. Sonuçlara göre her iki bakteri türü için de antibakteriyal etkinlik sırası AgNP-CS0.3<AgNP-CS0.6<AgNP-CS0.9 şeklindedir. Dolayısıyla AgNP-CS örneklerinin nanoboyutlarının antibakteriyal özellikleri üzerinde etkili olduğu ve nanopartikül boyutunun küçülmesiyle sentezlenen AgNP'lerin antibakteriyal etkinliğinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Literatürde de benzer şekilde AgNP'lerin antibakteriyal aktivitelerinin büyük ölçüde boyuta bağlı olduğu, bunun da daha küçük nanopartiküllerin bakteri hücresiyle doğrudan temas edebilen daha geniş yüzey alanıyla ilişkili olduğu bildirilmiştir [4, 36, 37].

Bu çalışmada, AgNP'ler herhangi bir toksik kimyasal kullanılmadan, sadece kitosan ile kolayca otoklavda sentezlenmişlerdir. Kitosan konsantrasyonunun sentezlenen AgNP özellikleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Kuyu difüzyon testi, tüm örneklerin *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı antibakteriyal aktiviteye sahip olduklarını göstermiştir. Elde edilen nanopartiküllerin toksisitesi, antioksidan etkinliği, antikanser etkinliği gibi biyolojik aktiviteleri ileri çalışmalar yapılarak belirlendikten sonra one-pot yeşil sentez yöntemiyle elde edilen AgNP'lerin eczacılık, biyomalzeme dâhil pek çok alanlarda kullanılabilir bir aday olduğu ortaya koyulabilir.

TEŞEKKÜR

Çalışmada vermiş olduğu destekten dolayı Gazi Üniversitesi Biyoloji Bölümü Öğr. Gör. Dr. Berat ÇINAR ACAR'a teşekkür ederim.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edeceği hiçbir çıkar çatışması yoktur.

YAZAR KATKI ORANI

Filiz Kara: Kavramlaştırma, Metodoloji, Araştırma, Makalenin yazımı-Orijinal taslak, İçerik analizi, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme, Makalelin doğruluğunun kontrolü.

KAYNAKLAR

- [1] Vishwanath, R., and Negi, B. (2021). Conventional and green methods of synthesis of silver nanoparticles and their antimicrobial properties. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100205.
- [2] Huq, M. A., Ashrafudoulla, M., Rahman, M. M., Balusamy, S. R., and Akter, S. (2022). Green synthesis and potential antibacterial applications of bioactive silver nanoparticles: A review. *Polymers*, 14 (4), 742.
- [3] Lekha, D. C., Shanmugam, R., Madhuri, K., Dwarampudi, L. P., Bhaskaran, M., Kongara, D., Tesfaye, J. L., Nagaprasad, N., Bhargavi, V. L. N., and Krishnaraj, R. (2021). Review on silver nanoparticle synthesis method, antibacterial activity, drug delivery vehicles, and toxicity pathways: Recent advances and future aspects. *Journal of Nanomaterials*, 11, 4401829.
- [4] Bruna, T., Maldonado-Bravo, F., Jara, P., and Caro, N. (2021). Silver nanoparticles and their antibacterial applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 22 (13), 7202.
- [5] Ferdous, Z., and Nemmar, A. (2020). Health impact of silver nanoparticles: A review of the biodistribution and toxicity following various routes of exposure. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 2375.

- [6] Mijndonckx, K., Leys, N., Mahillon, J., Silver, S., and Van Houdt, R. (2013). Antimicrobial silver: Uses, toxicity and potential for resistance. *BioMetals*, 26(4), 609-621.
- [7] Mikiciuk, J., Mikiciuk, E., Wrońska, A., and Szterk, A. (2016). Antimicrobial potential of commercial silver nanoparticles and the characterization of their physical properties toward probiotic bacteria isolated from fermented milk products. *Journal of Environmental Science and Health-Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 51(4), 222-229.
- [8] Ying, S., Guan, Z., Ofoegbu, P. C., Clubb, P., Rico, C., He, F., and Hong, J. (2022). Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. *Environmental Technology and Innovation*, 26, 102336.
- [9] Phan, T. T. V., Phan, D. T., Cao, X. T., Huynh, T. C., and Oh, J. (2021). Roles of chitosan in green synthesis of metal nanoparticles for biomedical applications. *Nanomaterials*, 11(2), 1-15.
- [10] Venkatesham, M., Ayodhya, D., Madhusudhan, A., Veera Babu, N., and Veerabhadram, G. (2014). A novel green one-step synthesis of silver nanoparticles using chitosan: Catalytic activity and antimicrobial studies. *Applied Nanoscience*, 4(1), 113-119.
- [11] Biao, L., Tan, S., Wang, Y., Guo, X., Fu, Y., Xu, F., Zu, Y., and Liu, Z. (2017). Synthesis, characterization and antibacterial study on the chitosan-functionalized Ag nanoparticles. *Materials science & engineering. C, Materials for Biological Applications*, 76, 73-80.
- [12] Wongpreecha, J., Polpanich, D., Suteewong, T., Kaewsaneha, C., and Tangboriboonrat, P. (2018). One-pot, large-scale green synthesis of silver nanoparticles-chitosan with enhanced antibacterial activity and low cytotoxicity. *Carbohydrate Polymers*, 199, 641-648.
- [13] Hileuskaya, K. S., Mashkin, M. E., Kraskouski, A. N., Kabanava, V. S., Stepanova, E. A., Kuzminski, I. I., Kulikouskaya, V. I., and Agabekov, V. E. (2021). Hydrothermal synthesis and properties of chitosan-silver nanocomposites. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 66(8), 1128-1134.
- [14] Mirajkar, S., Rathod, P., Pawar, B., Penna, S., and Dalvi, S. (2021). γ -Irradiated chitosan mediates enhanced synthesis and antimicrobial properties of chitosan-silver (Ag) nanocomposites. *ACS Omega*, 6(50), 34812-34822.
- [15] Collins, C. H., Lyne, P. M., and Grange, J. M. (1995). *Microbiological Methods* (7th bs). Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann Ltd., 168-185.
- [16] Alharbi, N. S., Alsubhi, N. S., and Felimban, A. I. (2022). Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants: Characterization and application. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 15(3), 109-124.
- [17] Meng, Y. (2015). A sustainable approach to fabricating Ag nanoparticles/PVA hybrid nanofiber and its catalytic activity. *Nanomaterials*, 5, 1124-1135.
- [18] Patil, R. B., and Chougale, A. D. (2021). Analytical methods for the identification and characterization of silver nanoparticles: A brief review. *Materials Today: Proceedings*, 47, 5520-5532.
- [19] Olenin, A. Y. (2020). Changes in spectral properties of aqueous silver sols induced by complexation on the surface of nanoparticles. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 65(4), 581-586.
- [20] Rafiuddin, Z. Z. (2012). Silver nanoparticles to self-assembled films: Green synthesis and characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90(1), 48-52.
- [21] Jiang, X. C., Chen, W. M., Chen, C. Y., Xiong, S. X., and Yu, A. B. (2011). Role of temperature in the growth of silver nanoparticles through a synergetic reduction approach. *Nanoscale Research Letters*, 6, 32.
- [22] Nate, Z., Moloto, M. J., Mubiayi, P. K., and Sibiya, P. N. (2018). Green synthesis of chitosan capped silver nanoparticles and their antimicrobial activity. *MRS Advances*, 3(42-43), 2505-2517.
- [23] Wang, Y., and Wei, S. (2022). Green fabrication of bioactive silver nanoparticles using *Mentha pulegium* extract under alkaline: An enhanced anticancer activity. *ACS Omega*, 7(1), 1494-1504.
- [24] Urnukhsaikhan, E., Bold, B. E., Gunbileg, A., Sukhbaatar, N., and Mishig-Ochir, T. (2021). Antibacterial activity and characteristics of silver nanoparticles biosynthesized from *Carduus crispus*. *Scientific Reports*, 11(1), 1-12.
- [25] Elamawi, R. M., Al-Harbi, R. E., and Hendi, A. A. (2018). Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Trichoderma longibrachiatum* and their effect on phytopathogenic fungi. *Egyptian Journal of Biological Pest Control*, 28(1), 28.
- [26] Kalaivani, R., Maruthupandy, M., Muneeswaran, T., Hameedha Beevi, A., Anand, M., Ramakritinan, C. M., and Kumaraguru, A. K. (2018). Synthesis of chitosan mediated silver nanoparticles (Ag NPs) for potential antimicrobial applications. *Frontiers in Laboratory Medicine*, 2(1), 30-35.
- [27] Canama, G. J. C., Delco, M. C. L., Talandron, R. A., and Tan, N. P. (2023). Synthesis of chitosan-silver nanocomposite and its evaluation as an antibacterial coating for mobile phone glass protectors. *ACS Omega*, 8(20), 17699-17711.
- [28] Phan, T. T. V., Nguyen, V. T., Ahn, S. H., and Oh, J. (2019). Chitosan-mediated facile green synthesis of size-controllable gold nanostars for effective photothermal therapy and photoacoustic imaging. *European Polymer Journal*, 118, 492-501.
- [29] Phan, T. T. V., Hoang, G., Nguyen, V. T., Nguyen, T. P., Kim, H. H., Mondal, S., Manivasagan, P., Moorthy, M. S., Lee, K. D., and Junghwan, O. (2019). Chitosan as a stabilizer and size-control agent for synthesis of porous flower-shaped palladium nanoparticles and their applications on photo-based therapies. *Carbohydrate Polymers*, 205, 340-352.

- [30] Phan, T. T. V., Phan, D. T., Cao, X. T., Huynh, T. C., and Oh, J. (2021). Roles of chitosan in green synthesis of metal nanoparticles for biomedical applications. *Nanomaterials*, 11(2), 273.
- [31] Chettri, P., Vendamani, V. S., Tripathi, A., Singh, M. K., Pathak, A. P., and Tiwari, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide using *Psidium guajava* and its application in SERS for the detection of methylene blue. *Applied Surface Science*, 406, 312-318.
- [32] Khan, M. A. M., Kumar, S., Ahamed, M., Alrokayan, S. A., and AlSalhi, M. S. (2011). Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1-8.
- [33] Paul, B., Bhuyan, B., Purkayastha, D. D., and Dhar, S. S. (2016). Photocatalytic and antibacterial activities of gold and silver nanoparticles synthesized using biomass of *Parkia roxburghii* leaf. *Journal of Photochemistry and Photobiology. B, Biology*, 154, 1-7.
- [34] Xing, Y., Liao, X., Liu, X., Li, W., Huang, R., Tang, J., Xu, Q., Li, X., and Yu, J. (2021). Characterization and antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized with the peel extract of mango. *Materials*, 14(19), 5878.
- [35] Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Akbar Ashkarran, A., Jimenez de Aberasturi, D., Larramendi, I. R. de, Rojo, T., Serpooshan, V., Parak, W. J., and Mahmoudi, M. (2012). Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 30(10), 499-511.
- [36] Agnihotri, S., Mukherji, S., and Mukherji, S. (2013). Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Advances*, 4(8), 3974-3983.
- [37] Korshed, P., Li, L., Liu, Z., Mironov, A., and Wang, T. (2019). Size-dependent antibacterial activity for laser-generated silver nanoparticles. *Journal of Interdisciplinary Nanomedicine*, 4(1), 24-33.

İki Değişkenli Kantorovich Tipi Chlodowsky-Sheffer Operatörlerinin Yaklaşım Özellikleri

Şule Yüksel Güngör * 

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Bu makalede Kantorovich tipi iki değişkenli lineer pozitif operatör dizisi Sheffer polinomlarını içerecek biçimde tanımlanmıştır.
- Bu operatörlerin sürekli fonksiyonlara yaklaşımı tam ve kısmi süreklilik modülü yardımıyla elde edilmiştir.
- Lipschitz sınıfından fonksiyonlar için yaklaşım derecesi verilmiştir.
- Grafikler yardımıyla yaklaşım görsel olarak sunulmuştur.

Makale Bilgileri

Geliş: 19/07/2024

Kabul: 08/10/2024

Anahtar Kelimeler

Süreklilik modülü,
Kantorovich
operatörleri,
Chlodowsky
operatörleri,
Sheffer polinomları,
İki değişkenli
operatörler.

Öz

Bu çalışmada Bernstein-Chlodowsky operatörleri ve Sheffer polinomlarını içeren genelleştirilmiş Szász operatörleri kullanılarak iki değişkenli lineer pozitif operatörlerin bir dizisi tanımlandı. Bu operatörlerin sürekli fonksiyonlara yaklaşım derecesi tam ve kısmi süreklilik modülü yardımıyla incelendi. Ayrıca Lipschitz sınıfından fonksiyonlar için yaklaşım derecesi elde edildi. Son olarak tanımlanan operatörlerin belirli fonksiyonlara yaklaşımı grafikler yardımıyla gösterildi.

Approximation Properties of Bivariate Kantorovich type Chlodowsky-Sheffer Operators

Highlights

- In this paper, a sequence of bivariate positive linear operators of Kantorovich type is defined to include Sheffer polynomials.
- The approximation of these operators to continuous functions is obtained with the help of the full and partial modulus of continuity.
- The degree of approximation is given for functions from the Lipschitz class.
- The convergence is presented visually with the help of graphics.

Article Info

Received: 19/07/2024

Accepted: 08/10/2024

Keywords

Modulus of continuity,
Kantorovich operators,
Chlodowsky operators,
Sheffer polynomials,
Bivariate operators.

Abstract

In this study, a sequence of bivariate positive linear operators is defined using Bernstein-Chlodowsky operators and generalized Szász operators including Sheffer polynomials. The degree of approximation of these operators to continuous functions is examined with the help of the full and partial modulus of continuity. Moreover, the degree of approximation is obtained for functions from the Lipschitz class. Finally, convergence of the defined operators to certain functions is shown with the help of graphs.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Şule Yüksel Güngör, sulegungor@gazi.edu.tr



1. GİRİŞ

1885 yılında Alman matematikçi Weierstrass, kapalı ve sınırlı bir aralık üzerinde, verilen bir sürekli fonksiyona düzgün yakınsayan bir polinom dizisinin varlığını kanıtlamıştır [1]. Teoremin çok çeşitli kanıtları arasında Bernstein'nin kanıtı, polinom dizisini açık bir formülle ifade ettiği için öne çıkmaktadır [2]. Bernstein'in çalışmasının önemli bir genellemesi Bohman [3] ve Korovkin [4] tarafından verilmiştir. Bohman-Korovkin teoremleri, lineer pozitif operatörlerin bir dizisinin yakınsaklığının araştırılmasında, belirlenmiş sonlu fonksiyon kümelerinin incelenmesinin daha basit bir yolunu sunmaktadır (bkz. [5]). Yaklaşımın araştırılması gibi yaklaşımın derecesinin hesaplanması da bir diğer çalışma alanıdır. Yaklaşım derecesi problemlerinde bir fonksiyonun polinomlarla ne kadar iyi temsil edilebileceğini ve hatanın ne kadar azaltılabileceğini ölçmek için parametreler kullanılır; bu çalışmada da kullanacağımız süreklilik modülü ve Lipschitz uzayları, derecenin belirlenmesinde sık kullanılan araçlardır.

[0,1] aralığı üzerinde tanımlı integrallenebilir fonksiyonlara yaklaşımın incelenmesi amacıyla Kantorovich operatörleri

$$K_n(f; x) = (n + 1) \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k (1 - x)^{n-k} \int_{\frac{k}{n+1}}^{\frac{k+1}{n+1}} f(x) dx \quad (1)$$

şeklinde tanımlanmıştır [6].

Bernstein-Chlodowsky polinomları olarak bilinen Bernstein polinomlarının bir genellemesi 1937'de Chlodowsky tarafından

$$B_n(f; x) = \begin{cases} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left(\frac{x}{a_n}\right)^k \left(1 - \frac{x}{a_n}\right)^{n-k} f\left(\frac{ka_n}{n}\right), & 0 \leq x \leq a_n \text{ ise} \\ f(x), & x > a_n \text{ ise} \end{cases} \quad (2)$$

şeklinde tanımlamıştır [7]. Burada (a_n) , $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = \infty$ ve $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_n}{n} = 0$ olacak biçimde pozitif reel sayıların bir dizisi ve $f \in C[0, a_n]$ dir.

1950'de Szász tarafından, $x \in [0, \infty)$, $f \in C[0, \infty)$ olmak üzere, Szász operatörleri,

$$S_n(f; x) = e^{-nx} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(nx)^k}{k!} f\left(\frac{k}{n}\right) \quad (3)$$

şeklinde tanımlanmıştır [8].

$A(u) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k u^k$, $(a_0 \neq 0)$, $|u| < R$, $(R > 1)$ diskinde analitik bir fonksiyon ve $A(1) \neq 0$ olmak üzere p_k Appell polinomları

$$A(u)e^{ux} = \sum_{k=0}^{\infty} p_k(x)u^k \quad (4)$$

üreteç fonksiyonu ile tanımlanır [9]. Appell polinomları yardımıyla [10]'da Jakimovski ve Leviatan, Szász operatörlerinin bir genellemesini, $f \in E$, $E := \{f: [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}: |f(x)| \leq Me^{cx}, M, c \in \mathbb{R}, x \geq 0\}$ olmak üzere

$$P_n(f; x) = \frac{e^{-nx}}{A(1)} \sum_{k=0}^{\infty} p_k(nx) f\left(\frac{k}{n}\right), \quad n \in \mathbb{N}, x \in [0, \infty) \quad (5)$$

ile tanımlanmışlardır.

Appell polinomlarından daha genel olan p_j Sheffer polinomları ise,

$$A(t)e^{yH(t)} = \sum_{j=0}^{\infty} p_j(y)t^j, |t| < R, \quad (6)$$

üreteç fonksiyonu ile tanımlanır [9].

Burada

$$A(t) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j t^j, a_0 \neq 0, \quad H(t) = \sum_{j=1}^{\infty} h_j t^j, h_1 \neq 0,$$

$|t| < R, (R > 1)$ diskinde analitik fonksiyonlardır.

$A(1) \neq 0, H'(1) = 1, a_k, h_k \in \mathbb{R}$ ve her $y \in [0, \infty), j \geq 0$ için $p_j(y) \geq 0$ koşulları altında, [11]'de Ismail, Sheffer polinomları yardımıyla (5) ile tanımlanan Jakimovski ve Leviatan operatörlerinin bir genellemesini

$$T_m(f; y) = \frac{e^{-mH(1)y}}{A(1)} \sum_{j=0}^{\infty} p_j(my) f\left(\frac{j}{m}\right) \quad (7)$$

şeklinde tanımlamış ve her $f \in E$ için, $[0, \infty)$ aralığının kompakt her alt aralığı üzerinde $T_m(f; \cdot)$ operatörlerinin f fonksiyonuna düzgün olarak yakınsadığını göstermiştir.

Ayrıca, Ismail (7) ile verilen T_m operatörlerinin Kantorovich varyantını da

$$T_m^*(f; y) = \frac{me^{-mH(1)y}}{A(1)} \sum_{j=0}^{\infty} p_j(my) \int_{\frac{j}{m}}^{\frac{j+1}{m}} f(s) ds \quad (8)$$

ile tanımlamıştır.

T_m ve T_m^* operatörlerinin yaklaşım oranı, süreklilik modülü yardımıyla [12]'de verilmiştir.

Yaklaşım teorisi alanında yukarıda bahsi geçen öncü çalışmalar esas alınarak genel veya belirli polinomları içeren operatörler tanımlanmakta ve yaklaşım özellikleri ve dereceleri incelenmektedir [13-19].

2. SHEFFER ÜRETEÇ POLİNOMLARI İLE $L_{n,m}$ OPERATÖRLERİNİN ELDE EDİLİŞİ

[20]'de Sheffer polinomlarını içeren genelleştirilmiş Szász operatörlerinin Kantorovich varyantı

$$K_m(f; y) = \frac{e^{-\gamma_m y H(1)/\beta_m}}{A(1)} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{j=0}^{\infty} p_j\left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \int_{\frac{\beta_m j}{\gamma_m}}^{\frac{\beta_m(j+1)}{\gamma_m}} f(s) ds \quad (9)$$

biçiminde tanımlanmış ve süreklilik modülü, Lipschitz sınıfından fonksiyonlar ve Peetre- \mathcal{K} fonksiyoneli yardımıyla yaklaşım hızı hesaplanmıştır. Aynı zamanda bu operatörler için asimptotik yaklaşım formülü Voronovskaja tip teorem ile verilmiştir. Burada $(\gamma_m), (\beta_m)$ pozitif reel sayıların sınırsız birer dizisi,

$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\beta_m}{\gamma_m} = 0$ ve $\beta_m/\gamma_m \leq 1$ dir ve $f \in C[0, \infty)$ dur.

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan alınan ilhamla, Bernstein-Chlodowsky operatörlerini ve Sheffer polinomlarını içeren genelleştirilmiş Szász operatörlerinin Kantorovich varyantını kullanarak iki değişkenli Chlodowsky-Szász-Sheffer-Kantorovich operatörlerini, $I_1 = \left[\frac{\beta_m j}{\gamma_m}, \frac{\beta_m(j+1)}{\gamma_m} \right]$ ve $I_2 = \left[\frac{ka_n}{n}, \frac{(k+1)a_n}{n} \right]$ olmak üzere,

$$L_{n,m}(f; x, y) = \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n \gamma_m}{a_n \beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} f(t, s) dt ds \quad (10)$$

biçiminde tanımlıyoruz. Burada $n, m \in \mathbb{N}$ için, $b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) = \binom{n}{k} \left(\frac{x}{a_n}\right)^k \left(1 - \frac{x}{a_n}\right)^{n-k}$, $A_{a_n} = \{(x, y): 0 \leq x \leq a_n, 0 \leq y < \infty\}$ ve $C(A_{a_n}) = \{f: A_{a_n} \rightarrow \mathbb{R} \text{ süreklil}\}$ olup $f, C(A_{a_n})$ uzayına aittir. Ayrıca (a_n) ve (β_m) , $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_n}{n} = 0$ ve $\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\beta_m}{\gamma_m} = 0$ olacak biçimde iki reel sayı dizisidir. $C(A_{a_n})$ uzayı $\|f\|_{C(A_{a_n})} = \sup_{(t,s) \in A_{a_n}} |f(t, s)|$ normu ile donatılmıştır.

3. $L_{n,m}$ OPERATÖRLERİNİN DÜZGÜN YAKINSAKLIĞI

Bu bölümde $e_{n,m}(t, s) = t^n s^m$, ($0 \leq n + m \leq 2, n, m \in \{0, 1, 2\}$) test fonksiyonları olmak üzere, ilk olarak $L_{n,m}$ operatörlerinin test fonksiyonlarındaki değerleri ve ikinci merkezi momentleri hesaplanacak daha sonra bu değerler yardımı ile Volkov teoremi kullanılarak $L_{n,m}$ operatörlerinin düzgün yakınsaklığı incelenecektir.

Lemma 3.1. (10) ile tanımlanan iki değişkenli $(L_{n,m})$ lineer pozitif operatör dizisinin test fonksiyonlarındaki değerleri şunlardır:

i. $L_{n,m}(1; x, y) = 1,$

ii. $L_{n,m}(t; x, y) = x + \frac{a_n}{2n},$

iii. $L_{n,m}(s; x, y) = y + \left(\frac{A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{2}\right) \frac{\beta_m}{\gamma_m},$

iv. $L_{n,m}(t^2; x, y) = \left(1 - \frac{1}{n}\right) x^2 + 2 \frac{a_n}{n} x + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2},$

v. $L_{n,m}(s^2; x, y) = y^2 + y \frac{\beta_m}{\gamma_m} \left(\frac{2A'(1)}{A(1)} + H''(1) + 2\right) + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)}\right).$

İspat. (K_n) ve (B_n) sırası ile (1) ve (2) ile verilen operatör dizileri olmak üzere, bu operatör dizilerinin test fonksiyonlarındaki değerlerinin ve $(L_{n,m})$ operatör dizisinin lineelik özelliğinin kullanılmasıyla aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

i.
$$\begin{aligned} L_{n,m}(1; x, y) &= \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n \gamma_m}{a_n \beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} dt ds \\ &= \sum_{k=0}^n b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \\ &= 1, \end{aligned}$$

ii.
$$\begin{aligned} L_{n,m}(t; x, y) &= \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n \gamma_m}{a_n \beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} t dt ds \\ &= \sum_{k=0}^n b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) \left(k + \frac{1}{2}\right) \frac{a_n}{n} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \\ &= x + \frac{a_n}{2n}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{iii. } L_{n,m}(s; x, y) &= \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} s dt ds \\ &= \sum_{k=0}^n b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{\beta_m}{\gamma_m} \\ &= y + \left(\frac{A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{2}\right) \frac{\beta_m}{\gamma_m}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{iv. } L_{n,m}(t^2; x, y) &= \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} t^2 dt ds \\ &= \sum_{k=0}^n b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) \left(k^2 + k + \frac{1}{3}\right) \frac{a_n^2}{n^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \\ &= \left(1 - \frac{1}{n}\right) x^2 + 2 \frac{a_n}{n} x + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{v. } L_{n,m}(s^2; x, y) &= \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} s^2 dt ds \\ &= \sum_{k=0}^n b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \left(j^2 + j + \frac{1}{3}\right) \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \\ &= y^2 + y \frac{\beta_m}{\gamma_m} \left(\frac{2A'(1)}{A(1)} + H''(1) + 2\right) + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3}\right). \end{aligned}$$

Lemma 3.1'in bir sonucu olarak aşağıdaki ifadeleri verebiliriz:

Lemma 3.2. $(x, y) \in A_{a_n}$, $m, n \in \mathbb{N}$ olmak üzere $L_{n,m}$ operatörleri için

$$\begin{aligned} \text{i. } L_{n,m}(t^2 + s^2; x, y) &= \left(1 - \frac{1}{n}\right) x^2 + 2 \frac{a_n}{n} x + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} \\ &\quad + y^2 + y \frac{\beta_m}{\gamma_m} \left(\frac{2A'(1)}{A(1)} + H''(1) + 2\right) + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3}\right), \end{aligned}$$

$$\text{ii. } L_{n,m}((t-x)^2; x, y) = \frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2},$$

ve

$$\text{iii. } L_{n,m}((s-y)^2; x, y) = \frac{\beta_m}{\gamma_m} (H''(1) + 1)y + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3}\right)$$

olur.

İspat. $(L_{n,m})$ operatör dizisinin lineerlik özelliği ve Lemma 3.1'den,

$$\begin{aligned} \text{i. } L_{n,m}(t^2 + s^2; x, y) &= \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} (t^2 + s^2) dt ds \\ &= \sum_{k=0}^n b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) \left(k^2 + k + \frac{1}{3}\right) \frac{a_n^2}{n^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \\ &\quad + \sum_{k=0}^n b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \left(j^2 + j + \frac{1}{3}\right) \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \\ &= \left(1 - \frac{1}{n}\right) x^2 + 2 \frac{a_n}{n} x + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} \\ &\quad + y^2 + y \frac{\beta_m}{\gamma_m} \left(\frac{2A'(1)}{A(1)} + H''(1) + 2\right) + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3}\right), \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} \text{ii. } L_{n,m}((t-x)^2; x, y) &= L_{n,m}(t^2; x, y) - 2xL_{n,m}(t; x, y) + x^2L_{n,m}(1; x, y) \\ &= \left(1 - \frac{1}{n}\right) x^2 + 2 \frac{a_n}{n} x + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} - 2x \left(x + \frac{a_n}{2n}\right) + x^2 \end{aligned}$$

$$= \frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} \text{ bulunur.}$$

iii. (ii) durumuna benzer şekilde istenilen sonuç elde edilir.

Teorem 3.3. [21] $K \subset \mathbb{R}^2$ kompakt bir küme olmak üzere $C(K)$ uzayı üzerinde tanımlı, iki değişkenli lineer pozitif operatörlerin bir $(V_{n,m})$ dizisi için, K üzerinde,

$$\begin{aligned} \lim_{n,m \rightarrow \infty} \|V_{n,m}(e_{0,0}) - e_{0,0}\|_{C(K)} &= 0, \\ \lim_{n,m \rightarrow \infty} \|V_{n,m}(e_{1,0}) - e_{1,0}\|_{C(K)} &= 0, \\ \lim_{n,m \rightarrow \infty} \|V_{n,m}(e_{0,1}) - e_{0,1}\|_{C(K)} &= 0, \\ \lim_{n,m \rightarrow \infty} \|V_{n,m}(e_{2,0} + e_{0,2}) - (e_{2,0} + e_{0,2})\|_{C(K)} &= 0 \end{aligned}$$

düzgün yaklaşımları gerçekleşir ise her bir $f \in C(K)$ için $\lim_{n,m \rightarrow \infty} \|L_{n,m}(f) - f\|_{C(K)} = 0$ düzgün yaklaşımı gerçekleşir.

Şimdi, Volkov'un teoremine [21] dayanarak, (10) denkleminde tanımlanan $L_{n,m}$ operatörlerinin f fonksiyonuna düzgün yakınsak olduğu gösterilecektir:

Teorem 3.4. $I_{cd} := [0, c] \times [0, d] \subset A_{a_n}$ olsun. (10) ile tanımlanan iki değişkenli $(L_{n,m})$ lineer pozitif operatör dizisi için $n, m \rightarrow \infty$ iken her $f \in C(I_{cd})$ için $\lim_{n,m \rightarrow \infty} \|L_{n,m}(f) - f\|_{C(I_{cd})} = 0$ sağlanır.

İspat. Lemma 3.1 ve Lemma 3.2'den Teorem 3.3'ün koşullarının sağlandığı görülür. Dolayısıyla her bir $f \in C(I_{cd})$ için $L_{n,m}(f; x, y)$, $f(x, y)$ fonksiyonuna düzgün olarak yakınsar.

4. $L_{n,m}$ OPERATÖRLERİNİN YAKLAŞIM DERECESESİ

Bu bölümde $L_{n,m}$ operatörlerinin kompakt $I_{cd} := [0, c] \times [0, d] \subset A_{a_n}$ kümesi üzerinde tanımlı sürekli fonksiyonlar uzayındaki yaklaşım derecesi elde edilecektir.

Tanım 3.5. [22] $f \in C(I_{cd})$ için, iki değişkenli operatörler için tam süreklilik modülü her $(t, s), (x, y) \in I_{cd}$ için

$$\omega(f; \delta) = \sup\{|f(t, s) - f(x, y)| : \sqrt{(t-x)^2 + (s-y)^2} \leq \delta\}$$

ile, x ve y ye göre kısmi süreklilik modülleri

$$\omega^1(f; \delta) = \sup\{|f(x_1, y) - f(x_2, y)| : y \in [0, d] \text{ ve } |x_1 - x_2| \leq \delta\}$$

ve

$$\omega^2(f; \delta) = \sup\{|f(x, y_1) - f(x, y_2)| : x \in [0, c] \text{ ve } |y_1 - y_2| \leq \delta\}$$

olarak tanımlıdır.

Teorem 3.6. $f \in C(I_{cd})$ olsun. Her $(x, y) \in I_{cd}$ için,

i. $|L_{n,m}(f; x, y) - f(x, y)| \leq 2\omega(f; \delta_{n,m})$ olup

$$\text{burada } \delta_{n,m} = \left(\frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} + \frac{\beta_m}{\gamma_m} (H''(1) + 1)y + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \text{ dir.}$$

ii. $|L_{n,m}(f; x, y) - f(x, y)| \leq 2 \left(\omega^1(f; \delta_n(x)) + \omega^2(f; \delta_m(y)) \right)$ olup

burada $\delta_n(x) = \left(\frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ ve $\delta_m(y) = \left(\frac{\beta_m}{\gamma_m} (H''(1) + 1)y + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1)+2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3} \right) \right)^{\frac{1}{2}}$ dir.

İspat. (10) ile verilen $L_{n,m}$ operatörleri lineerdir. Ayrıca $L_{n,m}(1; x, y) = 1$ olması ve Lemma 3.2 dikkate alınırsa,

$$\begin{aligned} & i. |L_{n,m}(f; x, y) - f(x, y)| \\ &= \left| \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} f(t, s) dt ds - f(x, y) \right| \\ &\leq \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} |f(t, s) - f(x, y)| dt ds \\ &\leq \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} \left(1 + \frac{1}{\delta} \sqrt{(t-x)^2 + (s-y)^2} \right) \omega(f; \delta) dt ds \\ &\leq \omega(f; \delta) \left[\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} dt ds + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{\delta} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} \sqrt{(t-x)^2 + (s-y)^2} dt ds \right] \end{aligned}$$

elde edilir. Şimdi, önce eşitsizliğin sağ tarafındaki integral üzerine, daha sonra toplam üzerine Cauchy-Schwarz eşitsizliği uygulanırsa,

$$\begin{aligned} & |L_{n,m}(f; x, y) - f(x, y)| \\ &\leq \omega(f; \delta) \left[1 + \frac{1}{\delta} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \left(\iint_{I_1 I_2} (t-x)^2 + (s-y)^2 dt ds \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad \left. \times \left(\iint_{I_1 I_2} dt ds \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\ &\leq \omega(f; \delta) \left[1 + \frac{1}{\delta} \left(\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} ((t-x)^2 + (s-y)^2) dt ds \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} dt ds \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\ &= \omega(f; \delta) \left(1 + \frac{1}{\delta} \left(L_{n,m}((t-x)^2; x, y) + L_{n,m}((s-y)^2; x, y) \right)^{\frac{1}{2}} \right) \end{aligned}$$

elde edilir. $\delta = \delta_{n,m} = \left(\frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} + \frac{\beta_m}{\gamma_m} (H''(1) + 1)y + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1)+2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3} \right) \right)^{\frac{1}{2}}$ olarak seçilirse istenilen sonuca ulaşılır.

$$\begin{aligned} & ii. |L_{n,m}(f; x, y) - f(x, y)| \\ &\leq \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} |f(t, s) - f(x, y)| dt ds \\ &= \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} |f(t, s) - f(x, s) + f(x, s) - f(x, y)| dt ds \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\leq \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} \left(1 + \frac{1}{\delta} \sqrt{(t-x)^2}\right) \omega^1(f; \delta_n) dt ds \\
 &\quad + \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} \left(1 + \frac{1}{\delta} \sqrt{(s-y)^2}\right) \omega^2(f; \delta_m) dt ds \\
 &\leq \omega^1(f; \delta_n) \left[\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} dt ds \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{\delta_n} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} \sqrt{(t-x)^2} dt ds \right] \\
 &\quad + \omega^2(f; \delta_m) \left[\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} dt ds \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{\delta_m} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} \sqrt{(s-y)^2} dt ds \right] \\
 &= \omega^1(f; \delta_n) \left[1 + \frac{1}{\delta_n} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} (t-x) dt ds \right] \\
 &\quad + \omega^2(f; \delta_m) \left[1 + \frac{1}{\delta_m} \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} (s-y) dt ds \right]
 \end{aligned}$$

elde edilir. Önce eşitsizliğin sağ tarafındaki integraller üzerine, daha sonra toplamlar üzerine Cauchy-Schwarz eşitsizliği uygulanırsa,

$$\begin{aligned}
 &|L_{n,m}(f; x, y) - f(x, y)| \\
 &\leq \omega^1(f; \delta_n) \left[1 + \frac{1}{\delta_n} \left(\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} (t-x)^2 dt ds \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\
 &\quad \left. \times \left(\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} dt ds \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\
 &\quad + \omega^2(f; \delta_m) \left[1 + \frac{1}{\delta_m} \left(\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} (s-y)^2 dt ds \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\
 &\quad \left. \times \left(\frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n}\right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m}\right) \iint_{I_1 I_2} dt ds \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\
 &= \omega^1(f; \delta_n) \left[1 + \frac{1}{\delta_n} L_n((t-x)^2; x)^{\frac{1}{2}} \right] + \omega^2(f; \delta_m) \left[1 + \frac{1}{\delta_m} L_m((s-y)^2; y)^{\frac{1}{2}} \right]
 \end{aligned}$$

bulunur. $\delta_n(x) = \left(\frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ ve $\delta_m(y) = \left(\frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1)+2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3}\right)\right)^{\frac{1}{2}}$ olarak seçilirse istenilen sonuç elde edilir.

Bu kısımda, iki değişkenli fonksiyonlar sınıfı için Lipschitz sınıfı kavramı verilecek ve Lipschitz sınıfındaki fonksiyonlar için yaklaşım derecesi incelenecektir.

Tanım 3.7. [22] f fonksiyonu $[0, c] \times [0, d]$ bölgesinde tanımlı ve (x_1, y) ve (x_2, y) bu bölgenin keyfi noktaları olmak üzere, $|f(x_1, y) - f(x_2, y)| \leq C|x_1 - x_2|^\mu, 0 < \mu \leq 1$ koşulunu sağlarsa, o zaman f fonksiyonu D bölgesinde x değişkenine göre Lipschitz koşulunu sağlar veya x değişkenine göre Lip_μ sınıfındandır denir ve bu $f \in Lip_x$ biçiminde gösterilir.

Benzer şekilde (x, y_1) ve (x, y_2) D bölgesinin keyfi noktaları olmak üzere, $|f(x, y_1) - f(x, y_2)| \leq C|y_1 - y_2|^\mu, 0 < \mu \leq 1$ koşulunu sağlarsa, o zaman f fonksiyonu D bölgesinde y değişkenine göre Lipschitz koşulunu sağlar veya y değişkenine göre Lip_μ sınıfındandır denir ve bu $f \in Lip_y$ biçiminde gösterilir.

f, D bölgesinde tanımlı bir fonksiyon, $x = (x_1, x_2), t = (t_1, t_2) \in D$ ve $|x| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2}$ olmak üzere $|f(x_1, x_2) - f(t_1, t_2)| \leq C|x - t|^\mu, 0 < \mu \leq 1$ ise f, D bölgesinde C sabitine göre μ . mertebeden Lipschitz sınıfındandır denir ve $f \in Lip_C$ biçiminde gösterilir.

Teorem 3.8. $(L_{n,m})$, (10) ile tanımlanan iki değişkenli lineer pozitif operatör dizisi olsun. Bu durumda,

i. $f \in Lip_x\mu \cap Lip_y\eta$ için

$$|L_{n,m}(f; x, y) - f(x, y)| \leq C_1(\delta_n)^\frac{\mu}{2} + C_2(\delta_m)^\frac{\eta}{2}, 0 < \mu, \eta \leq 1$$

ii. $f \in Lip_C$ için

$$|L_{n,m}(f; x, y) - f(x, y)| \leq C(\delta_n + \delta_m)^\frac{\mu}{2}, 0 < \mu \leq 1$$

olup burada, $\delta_n(x) = \frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2}$ ve $\delta_m(y) = \frac{\beta_m}{\gamma_m} (H''(1) + 1)y + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1)+2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3} \right)$ dir.

İspat. $f \in Lip_x\mu \cap Lip_y\eta$ olsun. $L_{n,m}$ operatörlerinin lineerlik özelliği, $L_{n,m}(1; x, y) = 1$ olması, Lemma 3.2 ve Tanım 3.7 dikkate alınırsa,

$$\begin{aligned} i. & |L_{n,m}f(x, y) - f(x, y)| \\ & \leq \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^\infty b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} |f(t, s) - f(x, y)| dt ds \\ & = \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^\infty b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} |f(t, s) - f(x, s) + f(x, s) - f(x, y)| dt ds \\ & \leq \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^\infty b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} |f(t, s) - f(x, s)| dt ds \\ & + \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^\infty b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} |f(x, s) - f(x, y)| dt ds \\ & \leq \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^\infty b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} C_1 |t - x|^\mu dt ds \\ & + \frac{e^{-\frac{\gamma_m y H(1)}{\beta_m}}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^\infty b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} C_2 |s - y|^\eta dt ds \end{aligned}$$

elde edilir. Burada sırasıyla $p = \frac{2}{\mu}$ ve $q = \frac{2}{2-\mu}$ ve $p = \frac{2}{\eta}$ ve $q = \frac{2}{2-\eta}$ seçilerek önce eşitsizliğin sağ tarafındaki integrallere, sonra toplamlara Hölder eşitsizliği uygulanırsa,

$$\begin{aligned}
 & |L_{n,m}f(x, y) - f(x, y)| \\
 & \leq C_1 \left[\left(\frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} \left(b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) \right)^{\frac{2}{\mu}} \left(p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \right)^{\frac{2}{\mu}} \iint_{I_1 I_2} (x-t)^2 dt ds \right)^{\frac{\mu}{2}} \right. \\
 & \quad \times \left. \left(\frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} \left(b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) \right)^{\frac{2}{2-\mu}} \left(p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \right)^{\frac{2}{2-\mu}} \iint_{I_1 I_2} dt ds \right)^{\frac{2-\mu}{2}} \right]^{\frac{\mu}{2}} \\
 & + C_2 \left[\left(\frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} \left(b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) \right)^{\frac{2}{\eta}} \left(p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \right)^{\frac{2}{\eta}} \iint_{I_1 I_2} (y-s)^2 dt ds \right)^{\frac{\eta}{2}} \right. \\
 & \quad \times \left. \left(\frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} \left(b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) \right)^{\frac{2}{2-\eta}} \left(p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \right)^{\frac{2}{2-\eta}} \iint_{I_1 I_2} dt ds \right)^{\frac{2-\eta}{2}} \right]^{\frac{\eta}{2}} \\
 & = C_1 (L_n(t-x)^2; x)^{\frac{\mu}{2}} + C_2 (L_m(s-y)^2; y)^{\frac{\eta}{2}} \\
 & = C_1 \left(\frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} \right)^{\frac{\mu}{2}} + C_2 \left(\frac{\beta_m}{\gamma_m} (H''(1) + 1)y + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3} \right) \right)^{\frac{\eta}{2}} \text{ bulunur.}
 \end{aligned}$$

$\delta_n(x) = \left(\frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2} \right)^{\frac{\mu}{2}}$ ve $\delta_m(y) = \left(\frac{\beta_m}{\gamma_m} (H''(1) + 1)y + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)} + \frac{1}{3} \right) \right)^{\frac{\eta}{2}}$ olarak seçilirse istenilen sonuç elde edilir.

ii. $f \in Lip_C$ olsun. $L_{n,m}$ operatörlerinin lineerliği, $L_{n,m}(1; x, y) = 1$ olduğu ve Tanım 3.7 göz önüne alınırsa,

$$\begin{aligned}
 & |L_{n,m}f(x, y) - f(x, y)| \\
 & \leq \frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} |f(t, s) - f(x, y)| dt ds \\
 & \leq \frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \iint_{I_1 I_2} C((x-t)^2 + (y-s)^2)^{\frac{\mu}{2}} dt ds
 \end{aligned}$$

elde edilir. Burada $p = \frac{2}{\mu}$ ve $q = \frac{2}{2-\mu}$ seçilerek önce eşitsizliğin sağ tarafındaki integrale, sonra toplama Hölder eşitsizliği uygulanırsa,

$$\begin{aligned}
 & |L_{n,m}f(x, y) - f(x, y)| \\
 & \leq C \frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \left(\iint_{I_1 I_2} ((x-t)^2 + (y-s)^2) dt ds \right)^{\frac{\mu}{2}} \left(\iint_{I_1 I_2} dt ds \right)^{\frac{2-\mu}{2}} \\
 & \leq C \left[\left(\frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{A(1)} \frac{n}{a_n} \frac{\gamma_m}{\beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} \left(b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) \right)^{\frac{2}{\mu}} \left(p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \right)^{\frac{2}{\mu}} \iint_{I_1 I_2} ((x-t)^2 + (y-s)^2) dt ds \right)^{\frac{\mu}{2}} \right]
 \end{aligned}$$

$$\times \left(\frac{e^{-\gamma_m y H(1)}}{\beta_m} \frac{n \gamma_m}{a_n \beta_m} \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{\infty} \left(b_{n,k} \left(\frac{x}{a_n} \right) \right)^{\frac{2}{2-\mu}} \left(p_j \left(\frac{\gamma_m y}{\beta_m} \right) \right)^{\frac{2}{2-\mu}} \iint_{I_1 I_2} dt ds \right)^{\frac{2-\mu}{2}}$$

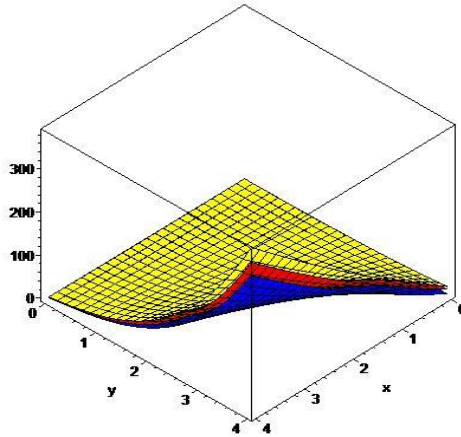
$\leq C((L_n(t-x)^2; x) + (L_m(s-y)^2; y))^{\frac{\mu}{2}}$ elde edilir.

$\delta_n(x) = \frac{x(a_n-x)}{n} + \frac{1}{3} \frac{a_n^2}{n^2}$ ve $\delta_m(y) = \frac{\beta_m}{\gamma_m} (H''(1) + 1)y + \frac{\beta_m^2}{\gamma_m^2} \left(\frac{A''(1) + 2A'(1)}{A(1)} \right)$ seçimleri ile istenilen sonuç elde edilir.

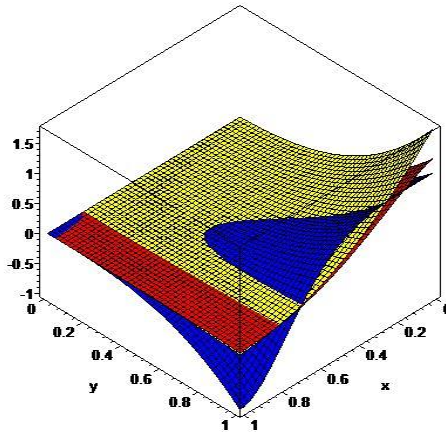
5. GRAFİK SONUÇLAR

Bu bölümde grafikler yardımı ile $L_{m,n}$ operatörlerinin belirli $f(x,y)$ fonksiyonlarına yaklaşımı gösterilecektir. f, A, H fonksiyonları ve a_n, β_m ve γ_m dizilerinin seçimleri ile algoritma oluşturulup grafikler çizilmiştir.

Örnek 4.1. $A(t) = e^t, H(t) = t$ ve $a_n = \sqrt{n}, \beta_m = \sqrt{m}, \gamma_m = m^2$ olsun. $n = m = 5$ (11ari) ve $n = m = 10$ (kırmızı) için, $L_{m,n}$ operatörlerinin $f(x, y) = xy^3 + x^2y$ (mavi) ve $f(x, y) = y^3 \cos(\pi x^2)$ (mavi) fonksiyonlarına yaklaşım oranları sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2’de gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi $L_{m,n}$ operatörlerinin farklı fonksiyonlara yaklaşımı incelenmiştir ve bu yaklaşım n ve m değerlerinin artmasıyla iyileşmektedir.

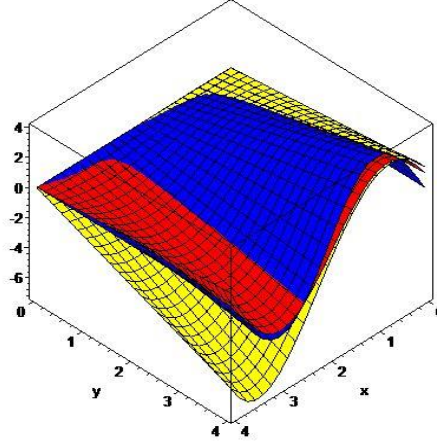


Şekil 1



Şekil 2

Örnek 4.2. $A(t) = t, H(t) = t$ ve $a_n = \sqrt{n}, \beta_m = \sqrt{m}, \gamma_m = m^2$ olsun. $n = m = 5$ (12ari) ve $n = m = 10$ (kırmızı) için, $L_{m,n}$ operatörlerinin $f(x, y) = y \sin\left(\frac{1}{2}\pi x\right)$ (mavi) fonksiyonuna yaklaşım oranları Şekil 3'te gösterilmiştir. Bu örnekte farklı bir A fonksiyonu seçimi için belirli bir $f(x, y)$ fonksiyonuna yaklaşım incelenmiştir.



Şekil 3

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Sürekli ya da integrallenebilen fonksiyonlara yaklaşım amacıyla lineer pozitif operatör dizileri inşa edilirken kullanılan araçlardan biri de ortogonal polinomlardır. Bu çalışmada \mathbb{R}^2 uzayının kompakt bir alt kümesi üzerinde tanımlı sürekli fonksiyonlara yaklaşım için Sheffer polinomlarını içeren genelleştirilmiş Szász operatörleri ve Bernstein-Chlodowsky operatörleri kullanılarak Kantorovich-tipi bir genelleme ele alınmıştır. Yaklaşımın varlığı Volkov teoremi yardımıyla, yaklaşımın derecesi ise tam ve kısmi süreklilik modülü ile verilmiştir.

Farklı çalışmalarda özel polinomlar kullanılarak benzer şekilde iki değişkenli operatörler ve bu operatörlerin King tipi gibi genellemeleri tanımlanıp yaklaşım özellikleri incelenebilir.

TEŞEKKÜR

Yapıcı geri bildirimleri ve titiz okumaları için hakemlere teşekkür ederiz.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edeceği hiçbir çıkar çatışması yoktur.

YAZAR KATKI ORANI

Şule Yüksel Güngör: Kavramlaştırma, Metodoloji, Araştırma, Makalenin yazımı-Orijinal taslak, İçerik analizi, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme, Makalelin doğruluğunun kontrolü.

KAYNAKLAR

- [1] Weierstrass, K. (1885). Über die analytische Darstellbarkeit sogenannter willkürlicher Functionen einer reellen Veränderlichen. *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 633-639 and 789-805.
- [2] Bernstein, S. N. (1912). Démonstration du théorème de Weierstrass fondée sur le calcul des probabilités. *Communications de la Société Mathématique de Kharkov 2 Series XIII*, 1.

- [3] Bohman, H. (1952). On approximation of continuous and analytic functions, *Arkiv for Matematik*, 2, 43-56.
- [4] Korovkin, P. P. (1953). On convergence of linear positive operators in the space of continuous functions. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 90, 961-964.
- [5] Altomare, F. and Campiti, M. (1994). *Korovkin type Approximation Theory and its Application*, Walter de Gruyter, Berlin: Walter de Gruyter Studies in Math. vol. 17.
- [6] Kantorovich, L. V. (1930). Sur certain développements suivant les polynômes de la forme de S. Bernstein, I, II. *C. Russian Academy of Sciences URSS*, 563-568 and 595-600.
- [7] Chlodowsky, I. (1937). Sur le développement des fonctions définies dans un intervalle infini en séries de polynomes de M. S. Bernstein. *Compositio Mathematica*, 4, 380-393.
- [8] Szász, O. (1950). Generalization of S. Bernstein's Polynomials to the infinite interval. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 45, 239-245.
- [9] Roman, S. (1984). *The Umbral Calculus* (Pure and Applied Mathematics, Vol. 111), Academic Press Inc.
- [10] Jakimovski, A. and Leviatan, D. (1969). Generalized Szász operators for the approximation in the infinite interval. *Mathematica (Cluj)*, 11(34), 97-103.
- [11] İsmail, M. E. H. (1974). On a generalization of Szász operators. *Mathematica (Cluj)*, 39, 259-267.
- [12] Sucu, S. and İbikli, E. (2013). Rate of convergence for Szász type operators including Sheffer polynomials. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Mathematica*, 58(1), 55-63.
- [13] Sucu, S. and Büyükyazıcı, İ. (2012). Integral operators containing Sheffer polynomials. *Bulletin of Mathematical Analysis and Applications*, 4(4), 56-66.
- [14] Yılmaz, M. M. (2022). Approximation by Szász type operators involving Apostol-Genocchi polynomials. *Computer Modeling in Engineering & Sciences*, 130(1), 287-297. <https://doi.org/10.32604/cmcs.2022.017385>
- [15] Menekşe, Y. M. (2023). Rate of convergence by Kantorovich type operators involving adjoint Bernoulli polynomials. *Publications de l'Institut Mathématique*, 114(128), 51-62.
- [16] Ağyüz, E. (2023). Convergence properties of a Kantorovich type of Szász operators involving negative order Genocchi polynomials. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 10(2), 196-205. <https://doi.org/10.54287/gujasa.1282992>
- [17] Ağyüz, E. (2024). Identities derived from a particular class of generating functions for Frobenius-Euler type Simsek numbers and polynomials. *Filomat*, 38(5), 1531-1545.
- [18] Dalmanoğlu, Ö. (2024). Approximation by an integral type Apostol-Genocchi operators. *Journal of Mathematical Analysis*, 15(3).
- [19] Karateke, S., Zontul, M., Mishra, V. N. and Gairola, A. R. (2024). On the Approximation by Stancu-Type Bivariate Jakimovski-Leviatan-Durrmeyer Operators. *La Matematica*, 3(1), 211-233.
- [20] Koç, T. (2020). *King Tip Genelleştirilmiş Szász-Sheffer Operatörleri ile Yaklaşım*. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 94.
- [21] Volkov, V. I. (1957). On the convergence of sequences of linear positive operators in the space of two variables, *Doklady Akademii Nauk Russian Academy of Sciences*, 115(1), 7-19.
- [22] Gal, S. G. and Anastassiou, G. A. (2000). *Approximation Theory: Moduli of Continuity and Global Smoothness Preservation*, (First edition) New York: Birkhäuser, 80-466.