

# Basınç Altında Soğutulan Sıvı Pd Elementinin Mikro Yapısal Gelişiminin Moleküler Dinamik Benzetimi ile İncelenmesi

Sefa KAZANÇ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fırat Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Elazığ, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: skazanc@firat.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8896-8571>

Geliş Tarihi: 11.01.2023

Kabul Tarihi: 24.06.2023

## Öz

Bu çalışmada sıvı fazdan farklı basınç değerleri altında hızlı soğutulan hacimsel (bulk) yapıdaki Paladyum (Pd) sisteminde meydana gelen mikro yapısal gelişimler Moleküler Dinamik (MD) yöntemi ile incelendi. Çok cisim etkileşmelerini içeren Gömülmüş Atom Metodu (GAM) atomlar arasındaki etkileşme kuvvetlerini hesaplama için kullanıldı. Model sistem içerisinde mikroyapısal değişimlerin belirlenmesi için radyal dağılım fonksiyonu (RDF), voronoi çok yüzlü analizi (VP), katlı simetritelerin belirlenmesi, küresel periyodik düzen (SPO) ve ortak komşu analizi (CNA) yöntemlerinden yararlanıldı. Sıvı Pd sistemine 0-40 GPa aralığında uygulanan basınç değerleri için  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızında camsı yapı,  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızında ise kristal yapı dönüşümleri gözlemlendi. Ayrıca bu dönüşümlerin gerçekleştiği camsı ve kristal geçiş sıcaklıkları hesaplandı. Soğutma işlemleri sonucu elde edilen camsı yapılarda ikosaedral benzeri kısa mesafe düzenli kümeli yapıların, baskın çok yüzlü yapılar oldukları tespit edildi.

## Anahtar kelimeler

Camsı oluşumu;  
Hidrostatik basınç;  
Voronoi analizi;  
Moleküler dinamik.

## The Investigation of Microstructural Development of Liquid Pd Element Cooled under Pressure by Molecular Dynamics Simulation

### Abstract

In this study, the microstructural developments of the palladium (Pd) system in bulk structure, which is rapidly cooled under pressure values different from the liquid phase, were investigated by the Molecular Dynamics (MD) method. The Embedded Atom Method (EAM), which includes many-body interactions, was used to calculate the interaction forces between atoms. Radial distribution function (RDF), voronoi polyhedral analysis (VP), determination of folded symmetries, spherical periodic order (SPO) and common neighbor analysis (CNA) methods were used to determine the microstructural changes within the model system. For the pressure values applied to the liquid Pd system in the range of 0-40 GPa, glassy structure transformations were observed at  $1 \times 10^{14}$  K/s cooling rate and crystal structure transformations at  $1 \times 10^{13}$  K/s cooling rate. In addition, the glassy and crystalline transition temperatures at which these transformations take place were calculated. It was determined that icosahedral-like short-range ordered clustered structures were dominant polyhedral structures in the glassy structures obtained as a result of cooling processes.

### Keywords

Glass formation;  
Hydrostatic pressure;  
Voronoi analysis;  
Molecular dynamics.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

Sıvı haldeki eriyikten hızlı soğutma işlemi sonucu elde edilen metalik camlar, kısa mesafe düzenine sahip amorf yapı ile karakterize edilen malzemeler olarak bilinmektedir (Donald and Davies 1978, Luo and Wang 2009). Metalik camlar yüksek mukavemet (Ashby and Grees 2006), iyi tokluk (Wondraczek *et al.* 2011), sürünme direnci (Yu *et al.* 2014), korozyon direnci (Wu *et al.* 2015), nispeten düşük Young modülü (Wang *et al.* 2004), mükemmel

termoplastik şekillendirilebilirlik (Schroers 2010) gibi benzersiz özelliklere sahip olduğundan dolayı son yıllarda ileri teknoloji ve biyomedikal uygulamalarında (Calin *et al.* 2013, Li and Zheng 2016) yer bulmaktadır. Ayrıca mükemmel elektrik ve manyetik özelliklerinden dolayı (Wang *et al.* 2016) kalıplama ve mikroeletromekanik sistemler (Chen *et al.* 2018) gibi mühendislik uygulamaları içinde önemli malzemelerdir. Çoğu metalik camların bu gelişmiş özelliklerinin, kristal halde bulunan

emsalleriyle karşılaştırıldığında tane sınırları, dislokasyonlar gibi yapılara sahip olmamalarından dolayı oluştuğu söylenebilir (Souza *et.al.* 2016, Yang *et.al.* 2014).

Metalik camların (metallic glass-MG) karmaşık atomik yapıları nedeniyle incelenmesi gereken birçok özelliği vardır. Bilindiği gibi soğutma hızı MG'lerin yapısal özelliklerini belirleyen ve kontrol eden en önemli faktörlerden biridir (Ryltsev *et.al.* 2016). Yavaş soğutma hızı atomların difüzyonu ve sistemin dengelenmesi için yeterli zamanı sağlar. Bununla birlikte yüksek soğutma hızları atomik difüzyonu sınırlayarak numuneyi sıvı fazda tutar ve amorf yapıya sahip bir katı oluşturur (Qi *et.al.* 2004).

Çok bileşenli metalik camların üretimi kalıba dökme (Inoue 2000), eriyik büküm (Greer 1995), sıvı sıçratmalı soğutma (Davies *et.al.* 1973), lazerle soğutma (Xie *et.al.* 2006), argon ve hava atmosferinde dökme (Wei *et.al.* 2005), kıvılcım plazma sinterleme (Li *et.al.* 2013) gibi çeşitli deneysel yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Ancak tek atomlu metalik sıvıların camsılaştırma işlemi, tek atomlu metalin düşük cam oluşturma kabiliyeti nedeniyle oldukça zordur ve son derece yüksek soğutma hızı gerektirir (Trady *et.al.* 2016). Amorf yapı oluşumu için alaşım sistemlerinin soğutma hızı deneysel olarak  $10^6$  K/s civarında iken monoatomik sistemlerde bu kritik hız  $10^{12}$  K/s değerindedir (Solhjo *et.al.* 2012). Son zamanlarda Li Zhong ve ark. (Zhong *et.al.* 2014)  $10^{14}$  K/s'lik yüksek bir soğutma hızı elde etmiş ve tek atomlu metalik sıvıların camsılaştırılmasına yol açan "ultra hızlı sıvı soğutma" adı verilen bir deneysel yöntem geliştirmişlerdir. Monoatomik metalik camları incelemek ve çeşitli özelliklerini belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Son çalışmalar saf metalik camlarda hızlı katılaşma süreci ve yapısal davranışın araştırılması üzerinedir. Örneğin Al'nin hızlı soğutulması ve yeniden eritilmesi (Wang 2012), farklı soğutma hızlarında elde edilen Cu metalik camın incelenmesi (Pang *et.al.* 2003), farklı basınçlar altında katılaşan Al'nin yapısal analizi (Li *et.al.* 2011), Ag'nin katılaşma çalışması (Tian *et.al.* 2008) gibi. Ta gibi bcc metallerde çok hızlı soğutma işlemiyle monoatomik metalik sıvının cama dönüşümünü bildiren çalışmalar vardır (Jiang *et.al.* 2016, Gan *et.al.* 2017). Bununla birlikte Zhong ve ark. fcc

monoatomik metalik sistemin cam geçişi için ultra hızlı soğutma işleminin bile yeterli olmadığını bildirmişlerdir (Zhong *et.al.* 2014). Metalik camlar yüksek elastik limiti ve akma mukavemeti gibi mekanik özelliklere sahip olsalar bile yüksek kırılgenlikleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında kullanımları sınırlıdır. Böyle bir durumda amorf yapıdan kristal yapıya en azından kısmi bir dönüşüm, sünekliliği ve yorulma direncini arttırabilir (Carl *et.al.* 2008). Bundan dolayı amorf-kristal yapı dönüşüm sürecini araştırmak için çeşitli deneysel araştırmalar yapılmaktadır (Sultana *et.al.* 2016, Svoboda *et.al.* 2016).

Atomik ölçekte maddelerin termodinamik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde bilgisayar benzetim teknikleri önemli bir role sahiptir. Bu yöntemlerden MD benzetimi, sıvı fazdan elde edilen amorf ve kristal fazların oluşumundan, intermetalik alaşımlar, yarıiletkenler, polimerler, nano yapıların incelenmesine kadar birçok ileri teknoloji malzemelerin yapısal ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan etkili yöntemlerdendir (Cagin *et.al.* 1999, Zhang and Chen 2012, Tolpin *et.al.* 2012). Klasik MD yöntemi, MD hesaplama hücreindeki parçacıkların Lagrange veya Hamiltanyen fonksiyonları kullanılarak belirlenen hareket denklemlerinin uygun bir sayısal algoritma ile çözümünün yapılmasını amaçlar (Marque's *et.al.* 2005). Atomlararası etkileşimleri ifade eden potansiyellerin seçimi, deneysel verilere uyumlu sonuçların üretilmesi bakımından önemlidir. Literatürde tek atomlu ve çok bileşenli model sistemler için MD çalışmalarında kullanılan farklı potansiyel enerji fonksiyonları bulunmaktadır (Ercoc 1997, Grujicic and Dang 1995). Daw (Daw and Hatcher 1985) tarafından ileri sürülen GAM fonksiyonu metalik sistemlerin özelliklerinin yarı deneysel hesaplamalarını yapmak için MD benzetimlerinde en çok tercih edilen potansiyel enerji fonksiyonudur. GAM'ın başlıca avantajı hesaplama süresinin kısa olması ve çok sayıda parçacıkla çalışabilme imkanı sağlamasıdır. MD benzetim yönteminin yanı sıra ilk prensip metotları (first principles), modellenecek sistem için deneysel değerlere daha uygun sonuçlar üretmesine rağmen az sayıda parçacık ve çok sayıda işlemcili bilgisayarlara gerek duyulmaktadır.

Bu çalışmada atomlar arasındaki etkileşmelerin GAM potansiyel fonksiyonu ile belirlendiği ve iki farklı soğutma hızı için beş farklı basınç değerinde soğutulan 108000 atomlu sıvı Pd model sistemde meydana gelen mikroyapısal değişimler belirlendi. Çalışmada LAMMPS MD simülasyon programı kullanıldı. RDF, VP, katlı simetrijlerin belirlenmesi, SPO ve CNA analizinden elde edilen atomik konumlar kullanılarak basınca bağlı sıvı-amorf ve sıvı-kristal faz geçişleri esnasındaki kısa mesafeli düzenine sahip atomik kümelerin mikroyapısal gelişimleri belirlendi.

## 2. Materyal ve Metot

MD benzetim yönteminde, hesaplama hücresi içerisindeki  $N$  atomdan oluşan parçacıklar topluluğunun Lagrange fonksiyonu

$$L_{PR}(\mathbf{r}^N, \dot{\mathbf{r}}^N, \mathbf{h}, \dot{\mathbf{h}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) \quad (1)$$

$$- \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(|\mathbf{h} \mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^t \dot{\mathbf{h}}) - P_{ext} V \quad (1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada  $\mathbf{s}_i$ ,  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{G}$ ,  $m_i$ ,  $P_{ext}$ ,  $V$  ve  $M$  parametreleri sırasıyla  $i$  parçacığının koordinatını, MD hücre eksenlerini, metrik tensörü,  $i$  parçacığının kütlesini, dış basıncı, MD hücre hacmini ve kütlesini ifade etmektedir. Sırasıyla atomlar ve MD hesaplama hücresi için hareket denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (2)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = M^{-1} (\mathbf{\Pi} - \mathbf{I} P_{ext}) \sigma \quad (3)$$

burada  $\sigma = V (\mathbf{h}^t)^{-1}$  şeklindedir.  $\mathbf{\Pi}$ , mikroskobik zor tensörü denklem (4) te verilmiştir. (Parrinello and Rahman 1980).

$$\mathbf{\Pi} = V^{-1} \left[ \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{F_{ij}}{r_{ij}} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i \right] \quad (4)$$

Çalışmada  $N$  atomdan oluşan bir sistemin enerjisini hesaplamak için kullanılan çok cisim etkileşmelerini içeren GAM, yarı deneysel bir potansiyel enerji fonksiyonudur. Her atomun enerjisi, bir atomu metalin diğer atomları tarafından sağlanan yerel elektron yoğunluğuna gömmek için gereken enerjiden hesaplanır. Denklem (5),  $N$  atomdan meydana gelen sistemin toplam enerjisini ifade eder.

$$E_{top} = \sum_i^N F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(r_{ij}) \quad (5)$$

$F_i(\rho_i)$ ,  $\rho_i$  yük yoğunluğuna sahip bir noktaya  $i$  atomunu gömmek için gerekli olan enerjiye, iki atom arasındaki ikili etkileşme enerjisine ise  $\Phi(r_{ij})$  ifadesi karşılık gelmektedir (Guellil and Adams 1992). GAM'ın detayları ve Pd elementi için potansiyel parametreleri literatürden bulunabilir (Zhou *et.al.* 2004).

Kristal, amorf ve sıvı faz yapılarını belirlemek için kullanılan RDF fonksiyonu Denklem (6) de verilmiştir.

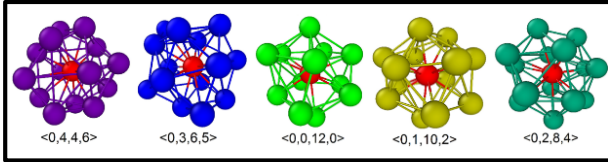
$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (6)$$

Burada atomlar arası mesafe  $r$ ,  $i$  atomundan  $r$  kadar uzaklıkta bulunan  $\Delta r$  kalınlıktaki küre kabuğu içerisindeki parçacık sayısı  $n(r)$ , toplam parçacık sayısı  $N$  ve MD hücre hacmi  $V$  parametreleri ile ifade edilmektedir (Rigby *et.al.* 1986).

CNA analizi model sistemdeki yerel konfigürasyonların ayrıntılarını analiz etmek için kullanılan algoritmalarından bir diğeridir (Bonny *et.al.* 2013). Seçilen bir referans atomu ve onun çevresindeki komşuların analizi CNA analiz metodunun temelini oluşturmaktadır. Teknik olarak bir atoma yerel bir yapıyı atamak için  $(i, j, k, l)$  şeklinde 4 karakteristik tamsayı tanımlanır. İlk indeks  $i$ , iki atom bağlı olduğunda 1 olarak alınır, aksi halde 2 olarak tanımlanır. İkinci indeks  $j$ , atom çifti tarafından ortak olarak paylaşılan yakın komşuların sayısını vermektedir.  $k$  indeksi, paylaşılan komşular arasındaki bağların sayısını gösterir. Son indeks ise ortak komşular arasında en uzun zincirdeki bağ sayısıdır (Stukowski 2012). OVITO programı ile CNA

analizi yapılmış ve atomik konumlar belirlenmiştir. (Stukowski 2010).

Metalik camlardaki farklı topolojik kümeleri belirlemek için VP analizi  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$  şeklinde dört indis kullanır.  $n_i$  ( $i=3,4,5,6$ ) Voronoi çokyüzlüsünün  $i$ -kenarlı yüzlerinin sayısını temsil eder (Cheng *et.al.* 2013). Hwang (Hwang 2011) tarafından Voronoi çokyüzlüsü kristal benzeri, ikosahedral benzeri ve karışık benzeri kümeler olarak üç gruba ayrılmıştır.  $\langle 0,4,4,6 \rangle$ ,  $\langle 0,4,4,7 \rangle$ ,  $\langle 0,3,6,4 \rangle$ ,  $\langle 0,3,6,5 \rangle$  Voronoi indeksleri fcc/hcp kristal benzeri kümeleri,  $\langle 0,6,0,8 \rangle$  bcc benzeri kümeleri,  $\langle 0,0,12,0 \rangle$ , ikosahedral benzeri kümeleri,  $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ,  $\langle 0,2,8,2 \rangle$  distorsiyonlu ikosahedral benzeri kümeleri temsil eder. Bazı Voronoi çokyüzlü kümelere yapıları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1: Bazı Voronoi çokyüzlü kümelere yapıları. Kırmızı renkli atom merkez atom olarak alınmıştır.

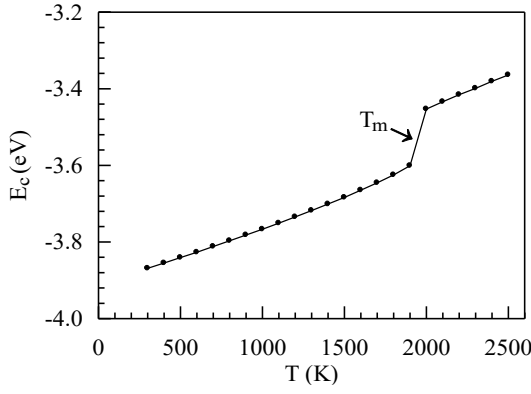
Bu çalışmada açık kaynak kodlu moleküler dinamik benzetim yöntemi (LAMMPS) kullanıldı (İnt Kyn.1). 11.67 nm x 11.67 nm x 11.67 nm boyutlarında 108000 Pd atomunun fcc örgü noktalarına yerleştirildiği MD hücresi başlangıç yapısı olarak belirlendi. Maxwell-Boltzman hız dağılımına uygun olacak şekilde atomlarının ilk hızları rastgele belirlendi. Parçacık sayısı ( $N$ ), basınç ( $P$ ) ve sıcaklık ( $T$ ) olmak üzere bu üç parametrenin sabit olduğu  $NPT$  istatistiksel topluluğu kullanıldı. Parçacıkların yörüngesini belirlemek için Lagrange fonksiyonundan elde edilen hareket denklemleri 1 fs’lik bir zaman adımı boyunca Verlet algoritması kullanılarak çözüldü. Her üç eksen boyunca periyodik sınır şartları uygulandı. Sıvı Pd yapısını elde etmek için sıcaklık 300 K’den 2500 K değerine 100 K sıcaklık aralıklarıyla arttırıldı. Eriyen Pd’nin tamamen sıvı fazın özelliklerini kazanması için 2500K sıcaklık değerinde sistem  $1 \times 10^5$  MD adımı daha dengeletildi. Daha sonra sıvı Pd sistemi 2500 K den 300 K sıcaklığına  $1 \times 10^{14}$  K/s ve  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızlarıyla ve 0, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa ve 40 GPa basınç değerleri altında soğutulmuş sıvı-amorf ve sıvı-kristal yapısal dönüşümleri belirlendi. Bu

basınçlar, model sistemin düşük ve yüksek basınç değerleri altındaki yapısal dönüşümlerini belirlemek amacıyla ve literatürde yapılan çalışmalar dikkate alınarak belirlendi (Lachtouia *et.al.* 2020, Jiang *et.al.* 2016). Ayrıca daha düşük soğutma hızlarında yapının amorf fazda kararlı kalmamasından dolayı çalışmada  $1 \times 10^{14}$  K/s ve  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızları seçilmiştir. Sıvı faz içerisinde tamamen rastgele yapıda bulunan atomların soğutma işlemi esnasında kısa mesafe düzeninde oluşturduğu atomik kümelerin mikroyapısal gelişimini tespit etmek için RDF, VP, n-katlı simetri ve SPO analizlerinden yararlandı. Bununla birlikte yapısal dönüşümlerin belirlenmesi amacıyla OVITO programında CNA analizinden elde edilen atomik görüntüler kullanıldı.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 2’de Pd model sistemi için 300K-2500 K sıcaklık aralığında elde edilen birim atom başına bağlanma enerjisi ( $E_c$ ) verilmiştir. Isıtma işlemi esnasında 1900K-2000K sıcaklık aralığında enerjide ani bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Buradan Pd elementinin erime sıcaklığı  $1950 \pm 50$  K olarak tespit edilmiştir. Elde edilen erime sıcaklığının 1827 K olan (Kittel 1996) deneysel erime sıcaklığına yakın bir değer olduğu söylenebilir. Bununla birlikte erime sıcaklığının deneysel değerden yüksek çıkmasının nedeni olarak ısıtma hızının yüksek olması sebebiyle model sistemin her sıcaklık değerinde dengeye gelecek yeterli zamanı bulamaması, parçacık sayısının az olması, model sistemin hiçbir yapısal kusur içermemesi gibi sebepler sayılabilir.

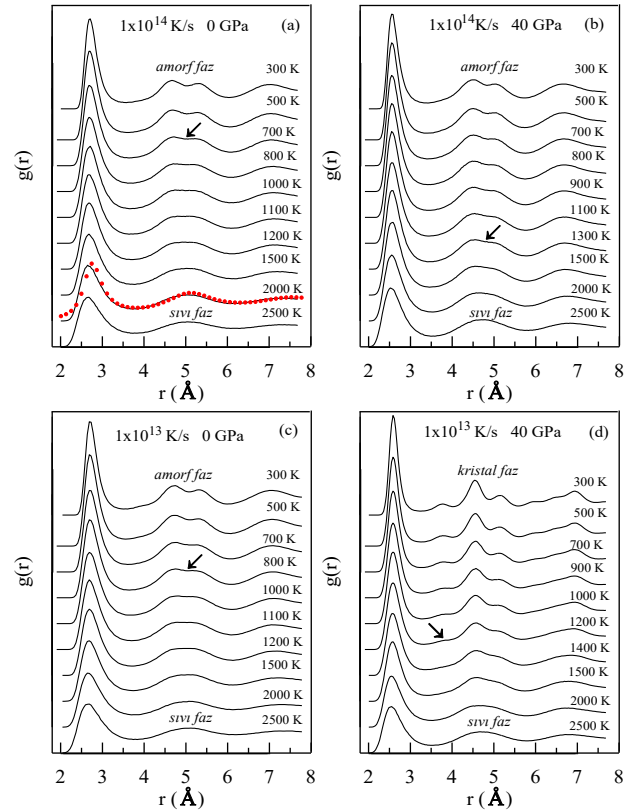
Şekil 3’de  $1 \times 10^{14}$  K/s ve  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızları için 0 ve 40 GPa basınç değerlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri verilmiştir. Şekil 3(a)’da 1900 K sıcaklık değerinde elde edilen RDF eğrisi ile 1853 K de deneysel olarak belirlenen (kırmızı noktalar) RDF eğrisinin uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta (2500 K)  $g(r)$  fonksiyonunun ilk tepe noktası en yakın komşu atomların kaybıyla daha küçük ve daha geniş bir durumdadır.



Şekil 2: Sıcaklığa karşı  $E_c$ 'nin değişimi.

İlk piki takip eden diğer piklerde de tutarlı bir zayıflama görülmektedir. Bu, düzensiz bir sıvı halin ana özelliğine karşılık gelir ve atomlar arasında orta menzilli düzen cinsinden bir korelasyonun olmadığını gösterir. Şekil 3(a) ve (c)'de görüldüğü gibi 0 GPa basınç değerinde her iki soğutma hızı içinde sıcaklık düştükçe ilk pikin keskinleştiği görülmektedir. Bununla birlikte ilk pikin keskinleşmesi, katılaşma esnasında kısa mesafeli düzenin varlığını ve giderek arttığını kanıtlar. Ayrıca  $1 \times 10^{14}$  K/s ve  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızları için sırasıyla sıcaklık 700 K ve 800 K değerine geldiğinde ikinci pikte bir çökme oluşmaya başlamakta ve sıcaklık düştükçe daha belirgin bir hale gelmektedir. İkinci pikin iki alt pike bölünmesi, genellikle ikosahedral kümelerin mevcudiyeti ile yorumlanan cam ve aşırı soğutulmuş sıvı durumlarının oluşumunun bir özelliğidir (Liu *et.al.* 1992). Soğutma işlemi tamamlanıp 300 K sıcaklığına ulaşıldığında Pd model sisteminin her iki soğutma hızı için de 0 GPa basınç değerinde amorf yapıya dönüşümünün tamamlandığı görülmektedir. Hızlı soğutma işlemi sırasında hızlı yapısal gevşeme nedeniyle kristallerin çekirdeklenmesi ve büyümesi baskılanmış olur. Bu sistemin olası tüm kristal yapıları durumlarına dönüşümünü engeller ve kısa mesafe düzenine sahip atomik kümeli yeni durumların oluşumunu sağlar (Atila *et.al.* 2019). Sachdev ve ark. (Sachdev and Nelson 1985) RDF'deki ikinci pik bölünmesinin kökeninin ikosahedral kümelerin oluşumu olduğunu açıklamışlardır. Hızlı katılaşma sürecinde bu ikosahedral kümeler uzun mesafeli kristal düzenlerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için güçlü bir kinetik kısıtlama sergileyerek metalik camsının oluşumunu teşvik eder (Wu *et.al.* 2013). 40 GPa

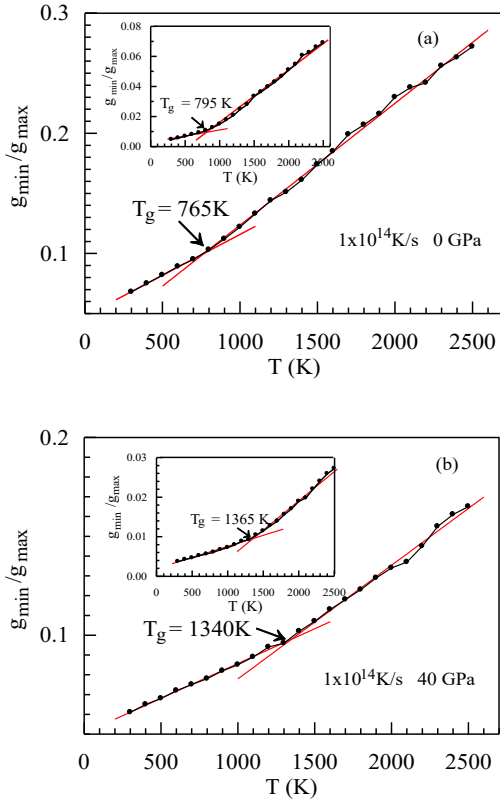
basınç altında gerçekleştirilen  $1 \times 10^{14}$  K/s hızındaki soğutma işleminde 1300 K sıcaklık değerine ulaşıldığında ikinci pikte çökme oluşmaya başladığı Şekil 3(b)'den görülmektedir. Soğutma işlemi tamamlanıp 300 K sıcaklık değerine ulaşıldığında Pd model sistemi amorf fazda kararlı kalmaktadır. Bununla birlikte 40 GPa basınç değeri altında uygulanan  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için ise 1200 K de ilk fcc/hcp piklerinin oluşmaya başladığı ve sıcaklığın azalmasıyla pik şiddetlerinin arttığı Şekil 3(d)'deki RDF eğrisinden görülmektedir. Bununla birlikte yüksek basınç, yoğunluğun artmasına ve atomlar arasındaki mesafenin kışalmasına neden olur. Bunun sonucunda, birinci komşu kabuktaki atom sayısı artar. Yüksek basınç kristal yapının oluşmasından yanadır ve sistemin düzen derecesi, kristalleşmenin başlamasıyla (Shimono and Onodera 2001) artar. Soğutma işlemi tamamlanıp 300 K sıcaklığına ulaşıldığında yapının fcc birim hücreli kristal faza sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3:  $1 \times 10^{14}$  K/s ve  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızları için 0 ve 40 GPa basınç değerleri için elde edilen RDF eğrileri.

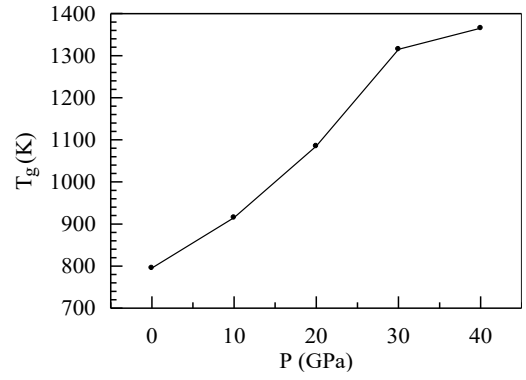
RDF piklerinin ilk minimum ve ilk maksimum değerlerinin oranlanması olan Wendt-Abraham

parametresi camı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) belirlemek için kullanılmaktadır (Wendt and Abraham 1978). Elde edilen bu oranlar sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir ve lineer olarak fit edilen iki farklı eğimin kesişim noktası  $T_g$  sıcaklığını verir (Celtek *et.al.* 2016).  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızında 0 ve 40 GPa basınç değerleri için sıcaklığa karşı  $g_{min}/g_{max}$  oranının değişiminden belirlenen camı geçiş sıcaklıkları sırasıyla Şekil 4(a-b)'de verilmiştir.  $T_g$  sıcaklığı 0 GPa için 765 K, 40 GPa için 1340 K olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte  $T_g$  sıcaklığının belirlenmesinde eğimlerdeki değişim net olarak belirlenememiştir. Eğim değişim noktasının tam olarak belirlenmesi  $T_g$  sıcaklığının tespiti için oldukça önemlidir.  $T_g$  değerini daha doğru belirlemek için ( $g_{min}/g_{max}$ ) oranının karesi alınarak Şekil 4(a-b)'nin içerisine yeniden çizilmiş ve buradan  $T_g$  sıcaklığı 0 GPa için 795 K ve 40 GPa için 1365 K olarak belirlenmiştir. Camı geçiş sıcaklığının basınca bağlı değişimi ise Şekil 5'te görülmektedir.  $T_g$  artan basınçla hemen hemen doğrusal bir değişim sergilemektedir.



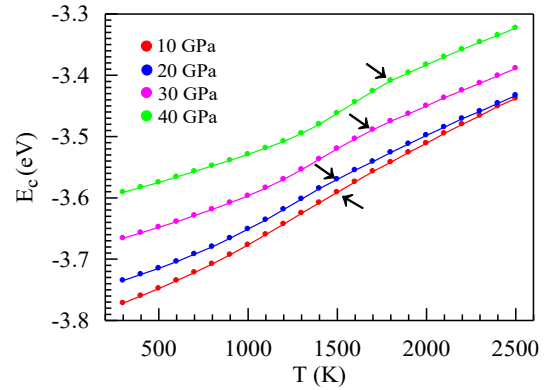
Şekil 4:  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızında (a) 0 ve (b) 40 GPa basınç değerleri altında camı geçiş sıcaklığı.

10 GPa, 20 GPa, 30 GPa ve 40 GPa basınç değerleri için  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızında elde edilen sıcaklık ile  $E_c$ 'nin değişimi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 5: Camı geçiş sıcaklığının basınçla değişimi.

Sıcaklığın azalmasıyla  $E_c$  değerinin de azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte belirli sıcaklık değerlerinde eğrideki azalmanın birden arttığı sıcaklık değerleri bütün basınçlarda görülmektedir. Sıvı fazdan kristal faza dönüşü gösteren bu sıcaklık değerleri Şekil 6 üzerinde oklarla gösterilmektedir. Artan basınç değerine karşılık kristal dönüşüm sıcaklığının da arttığı açıkça görülmektedir. 10 GPa ve 20 GPa için 1500 K, 30 GPa için 1700 K, 40 GPa için 1800 K sıcaklığı model sistemin sıvı fazdan kristal faza geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



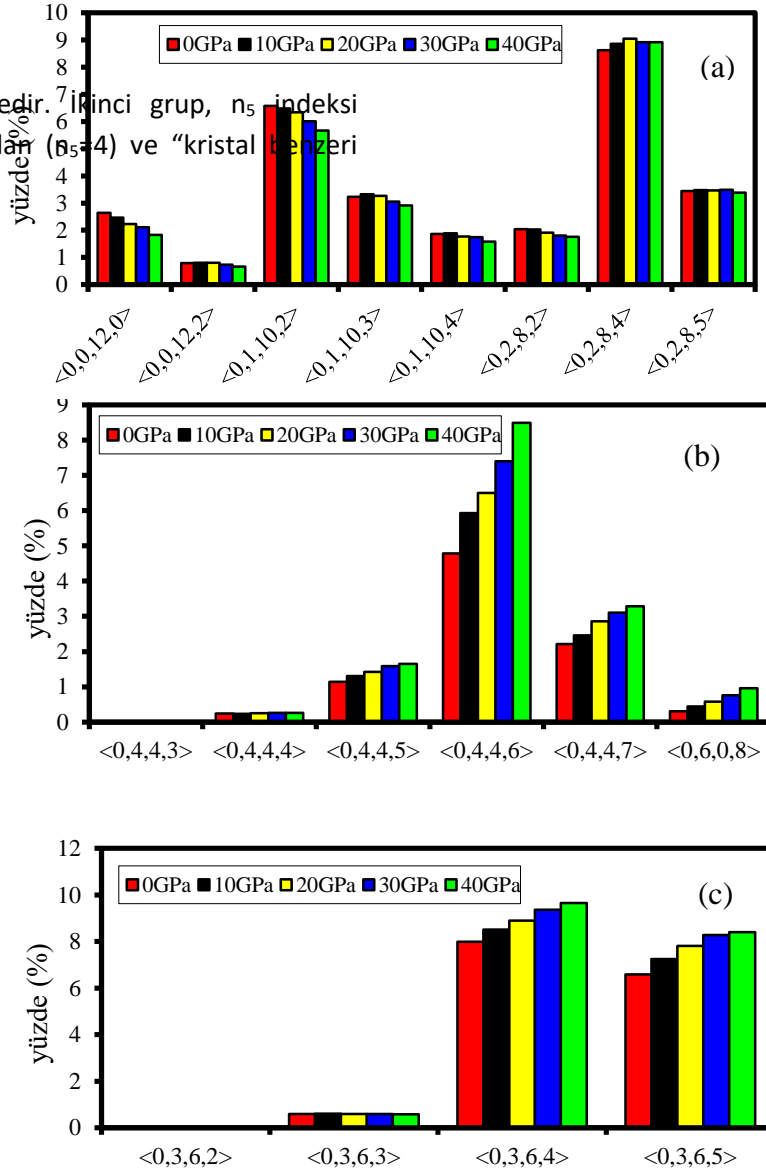
Şekil 6:  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için farklı basınç değerlerinde birim atom başına bağlanma enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

Atomların uzayda dizilişleri malzemelerin termodinamik ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğundan, metalik camsıların atomik yapısının karakterizasyonu oldukça önemlidir ve amorf fazlarının karmaşık doğası nedeniyle basit bir iş değildir (Samiri *et.al.* 2021). VP analizi Pd metalik camsının kısa mesafe düzenindeki atomik küme yapılarını daha detaylı incelemek için kullanıldı. VP analizi, metalik camlardaki yerel atomik yapıyı incelemek için  $\langle n_3 \rangle$ ,

$n_4, n_5, n_6$  şeklinde dört indisli farklı topolojik kümeleri kullanır.  $n_i$  ( $i=3,4,5,6$ ) Voronoi çokyüzlüsünün  $i$ -kenarlı yüzlerinin sayısını temsil eder (Cheng *et.al.* 2013). Hwang (Hwang 2011) tarafından sınıflandırılan Voronoi çokyüzlüleri üç ana kategoride ifade edebilir. "İkosaedral benzeri küme" olarak adlandırılan ve yüksek  $n_5$  değerlerine ( $n_5=8, 10$  veya  $12$ ) sahip ilk Voronoi çokyüzlü grubu ile mükemmel ve kusurlu ikosaedral yapılar

küme" olarak adlandırılan Voronoi çokyüzlülerini içerir. Bu grup yarı kristal bir yapıyı temsil eder ve Voronoi çokyüzlü tipi  $\langle 0,4,4,x \rangle$  ile ( $x=5,6$  ve  $7$ ) indekslenir. Bununla birlikte  $\langle 0,6,0,8 \rangle$  indeksi bcc yapıları kümeleri temsil etmektedir. Son grup "karışık küme" olarak ifade edilen, ortalama değerleri  $n_5$  indeksi 4-8 aralığında değişen Voronoi çokyüzlülerinin oluşturduğu bir gruptur. Çalışmada  $n_5$  indeksi 6 olarak alınmış ve bu grup  $\langle 0,3,6,x \rangle$  ile ( $x=2, 3,4$  ve  $5$ ) karakterize edilmiştir (Gulenko *et.al.* 2017).

karakterize edilmektedir. İkinci grup,  $n_5$  indeksi küçük bir değerde olan ( $n_5=4$ ) ve "kristal benzeri



Şekil 7:  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızı için 300K sıcaklığında a) ikosaedral benzeri, b) kristal benzeri ve c) karışık benzeri kümeli yapıların Voronoi indekslerinin yüzde değişimleri.



Şekil 7’de,  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızı için 300 K sıcaklığında farklı basınç değerlerinde elde edilen üç farklı gruptaki Voronoi çokyüzlülerinin yüzde değişimleri verilmiştir.

Model sistemin farklı Voronoi indeksleriyle karakterize edilen çeşitli atomik küme yapılarını içerdiği açıkça görülmektedir.  $\langle 0,0,12,0 \rangle$ ,  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  ve  $\langle 0,2,8,4 \rangle$  indeksli ikosahedral benzeri kümeler, metalik camsı yapılarında en baskın olan temel birimler olarak bilinmektedir (Miracle 2004). Artan basınç değerleri altında gerçekleştirilen soğutma işlemi tamamlanıp 300 K sıcaklık değerine ulaşıldığında ikosahedral benzeri kümeli yapıların model sistemdeki değişimi Şekil 7(a)’da verilmiştir. Bu grup içerisinde 0 GPa’da özellikle  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  ve  $\langle 0,2,8,4 \rangle$  indeksli distorsiyonlu ikosahedral kümeler,  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  kusursuz ikosahedral kümeyle göre daha büyük bir yüzde değerine sahiptir. Artan basınç değeriyle  $\langle 0,2,8,4 \rangle$  hariç diğer kümeli yapılarda 0 GPa daki değerlere göre bir azalma belirlenmiştir. Camsı yapının oluşumundan sorumlu olduğuna inanılan ikosahedral benzeri kümelerin, kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi için bir bariyer görevi gördüğü düşünülmektedir (Khmich 2019). Kristal ve karışık benzeri küme grubundaki çokyüzlülerin yapı içerisinde dikkate değer bir şekilde var oldukları Şekil 7 (b)’den görülmektedir. Bununla birlikte kristal benzeri Voronoi indekslerinin yüzde değerlerinin artan basınçla artmasının, yapı içerisinde gizli kristal düzeninin oluşumundan kaynaklandığı şeklinde düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 7 (c)’de görüldüğü gibi karışık tipteki  $\langle 0,3,6,4 \rangle$  ve  $\langle 0,3,6,5 \rangle$  Voronoi indeksli kümeli yapıların yüzde değerlerinin basınç artması ile artması, bu indekse sahip kısa mesafe düzenindeki kümeli yapıların  $n_s$  değerlerinin yüksek olmasından dolayı amorf faz dönüşümüne katkı sağladığı şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 8’de farklı basınçlar altında  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için 300 K sıcaklık değerinde elde edilen ikosahedral, kristal ve karışık benzeri kümeli yapıların yüzde değişimleri verilmiştir. Şekil 8(a)’da basıncın artmasıyla yapı içerisinde ikosahedral benzeri kümeli yapıların azaldığı görülmektedir. Yüksek soğutma hızlarında metalik camsı yapılarda en baskın olan  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  ve  $\langle 0,2,8,4 \rangle$  indeksli kısa

mesafe düzenine sahip kümeli yapıların model sistemimizde de en çok bulunan küme grupları olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 40 GPa basınç değerinde ikosahedral benzeri kümelerin oldukça azaldığı (%1’in altında) ve yapının kristal faza dönüşüm sergilediği söylenebilir. Şekil 8(b)’de yüksek basınç değerlerinde yapı içerisinde kristal benzeri kümeli yapılarda artış olduğu ve özellikle  $\langle 0,4,4,6 \rangle$  fcc yapısını ve  $\langle 0,6,0,8 \rangle$  bcc yapısını temsil eden Voronoi indekslerinin yüksek yüzdeleri değerlere ulaştığı görülmektedir. Buradan model sistemde kısa mesafe düzenine sahip kümeli yapıdan, uzun mesafe düzenine sahip kristal yapıya bir faz dönüşümü gerçekleştiği söylenebilir. Şekil 8(c)’de  $\langle 0,3,6,4 \rangle$  ve  $\langle 0,3,6,5 \rangle$  voronoi indeksli karışık tipteki kümeli yapıların yapı içerisinde en yüksek yüzde değerlerinde bulunduğu görülmektedir. Basınç artışıyla bu kısa mesafe düzenine sahip atomik kümeler azda olsa azalmaktadır.

Yüksek soğutma hızlarında süper soğutulmuş sıvının mükemmel kristal yapıyı oluşturmak için yeterli zamanı bulamaması kristalleşmeyi önlemektedir. Bununla birlikte soğutma işlemi sırasında mükemmel bir amorf durum da oluşmaz. Bu da metalik camlarda belirli bir kısmi kristalleşmenin varlığı anlamına gelir. Metalik camlardaki atomik paketlenme, amorf durumda birleşik gizli bir kristal düzeninin mevcudiyeti olarak yorumlanabilir. Geçiş sıcaklığının altında gelişen kristal düzeni, amorf durumda gizlidir ve yerel bir fcc, hcp veya bcc düzenine dönüştürülebilir. Şekil 9’da  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızı için 1500 K ve 300 K’da elde edilen sırasıyla süper soğutulmuş sıvı ve metalik camsı durumların ölçekli RDF eğrileri görülmektedir.

RDF tanımına göre  $i$ . pik konumu  $R_i$ , en yakın komşu kabuktan merkez atoma olan ortalama mesafeyi temsil eder. Liu ve ark. (Liu *et.al.* 2010) RDF eğrilerinin istatistiksel bir analizini yaparak RDF eğrilerinin global bir özelliğini belirlemişlerdir.  $R_i$  ( $i=1,2,3...$ ) pik konumlarını ilk pik konumuna göre ölçeklendirerek RDF eğrilerine bir standart getirdiler. Öte yandan, bu  $R_i/R_1$  değerleri SPO teorik modeli ile elde edilen değerlerle karşılaştırıldı. SPO’ya göre;

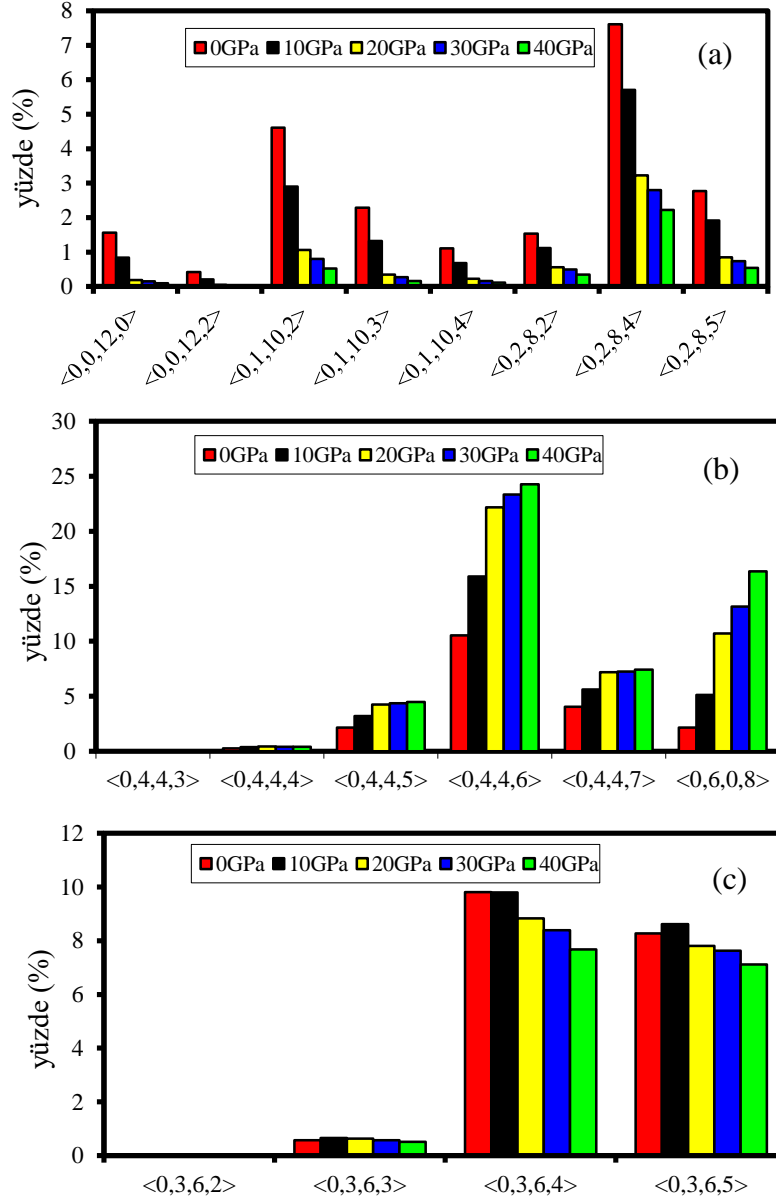


$$R_n^{SPO} = (n = 1,2,3 \dots) = 2\pi \frac{\left(\frac{1}{4}+n\right)}{2k_F} \quad (7)$$

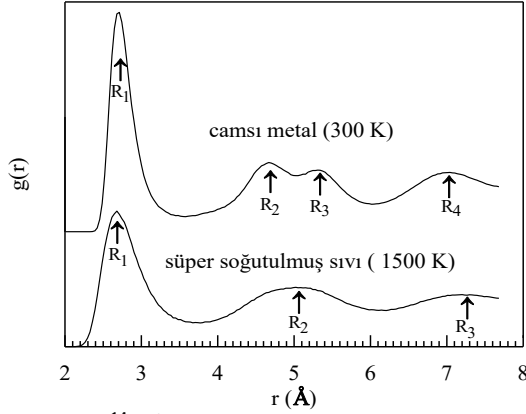
süper soğutulmuş sıvı ve metalik camsının  $R_i/R_1$  ( $i=1-4$ ) değerleri farklı basınç değerleri için Tablo 1’de verilmiştir.

şeklindedir. Burada  $2\pi/2k_F$  Friedel dalga boyu ve  $2k_F$  Fermi küresinin çapıdır. Simülasyon çalışmamızdan elde edilen RDF eğrilerinden, süper

soğutulmuş sıvı ve metalik camı için  $R_i/R_1$  ( $i=1-4$ ) değerlerini hesapladık. SPO teorik model, fcc yapı,



Şekil 8:  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için 300K sıcaklığında a) ikosahedral benzeri, b) kristal benzeri ve c) karışık benzeri kümeli yapıların Voronoi indekslerinin yüzde değişimleri.



Şekil 9:  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızı için 1500 K ve 300 K’da elde edilen süper soğutulmuş sıvı ile metalik camsı durumların ölçekli RDF eğrileri.

Elde edilen sonuçlardan bütün basınç değerleri için süper soğutulmuş sıvı yapısının SPO’nun teorik değerlerine hemen hemen yakın değerler ürettiği görülmektedir. Artan basınç değerlerine karşılık ise süper soğutulmuş yapının SPO’nun teorik değerleriyle daha uyumlu sonuçlar ürettiği belirlenmiştir. Bununla birlikte metalik camsı durumda bulduğumuz  $R_i/R_1$  oranları teorik fcc pik konumlarıyla yakın değerler üretmiştir. Basıncın artışı, bu oranın fcc pik konumlarıyla daha uyumlu sonuçlar üretmesine neden olmuştur. Gizli kristal düzeni, metalik camlarda aşırı soğutulmuş sıvı ile camsı durum arasındaki temel farktır. Bu sonuçtan, cam geçişi sırasında deneysel karakterizasyon teknikleri ile tespit edilemeyen ve RDF’de gizli olan belirli bir atomik paketleme düzeninin geliştiğini söyleyebiliriz. Elde edilen sonuçların önceki yapılan çalışmalarla uyum içinde olduğu söylenebilir (Luzgin *et.al.* 2008, Liu *et.al.* 2010, Liu *et.al.* 2011).

**Tablo 1:** MD benzetim çalışmasından elde edilen Pd süper soğutulmuş sıvı ve metalik camsı için ilk pik konumları tarafından ölçeklendirilen atomik konumlar.

| Basınç değeri |                                | $R_1/R_1$ | $R_2/R_1$ | $R_3/R_1$ | $R_4/R_1$ |
|---------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0 GPa         | SPO teorisi                    | 1.0       | 1.80      | 2.60      | 3.40      |
|               | teorik fcc konumları           | 1.0       | 1.73      | 2.00      | 2.67      |
|               | süper soğutulmuş sıvı (1500 K) | 1.0       | 1.85      | 2.67      | 3.52      |
|               | metalik camsı (300 K)          | 1.0       | 1.72      | 1.95      | 2.59      |
| 10 GPa        | süper soğutulmuş sıvı (1500 K) | 1.0       | 1.85      | 2.68      | 3.51      |
|               | metalik camsı (300 K)          | 1.0       | 1.74      | 1.95      | 2.60      |
| 20 GPa        | süper soğutulmuş sıvı (1500 K) | 1.0       | 1.84      | 2.67      | 3.50      |
|               | metalik camsı (300 K)          | 1.0       | 1.74      | 1.97      | 2.60      |

|        |                                |     |      |      |      |
|--------|--------------------------------|-----|------|------|------|
| 30 GPa | süper soğutulmuş sıvı (1500 K) | 1.0 | 1.83 | 2.67 | 3.49 |
|        | metalik camsı (300 K)          | 1.0 | 1.75 | 1.97 | 2.61 |
| 40 GPa | süper soğutulmuş sıvı (1500 K) | 1.0 | 1.81 | 2.65 | 3.48 |
|        | metalik camsı (300 K)          | 1.0 | 1.75 | 1.99 | 2.62 |

İkosahedral kısa mesafe düzeni, metalik sıvılarda ve camlarda yapı özelliklerini karakterize etmede önemli olmasına rağmen bazı atomik küme türleri de dikkate alınmalıdır. Yapılan simülasyon çalışmaları, bazı metalik camlarda ikosahedral benzeri kümelerin baskın yapı olmadığını ve hatta bulunmadığını göstermiştir (Cheng and Ma 2011, Senkov *et.al.* 2012). Frank’ın hipotezinde, ikosahedral kısa mesafe düzenindeki en önemli özellik, beş katlı yerel simetri. Beş katlı simetri, uzun menzilli örgü periyodikliği ile uyumsuzdur. Bu nedenle beş katlı simetri, kristal yapılardan ziyade düzensiz veya amorf yapıları tercih eder (Frank 1952, Spaepen 2000). Bu anlamda, sıvılar/camlar ve kristal katılar arasındaki en büyük farkın beş katlı yerel simetri olduğunu söylenebilir (Li 2014, Li *et.al.* 2017). Deneysel çalışmalarda metalik camlardaki yerel atomik simetriyi ölçmek zordur ve sayısal analiz için de kolay bir iş değildir (Spaepen 2000).

Amorf durumun atomik seviyedeki yapısal davranışını daha iyi anlamak için model sistemdeki  $k$ -kat simetri miktarını inceledik. Her bir çokyüzlünün Voronoi mozaikleme yöntemine göre  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$  şeklinde indislendiği atomik kümenin  $k$  katlı simetri derecesi aşağıdaki ifade ile verilir.

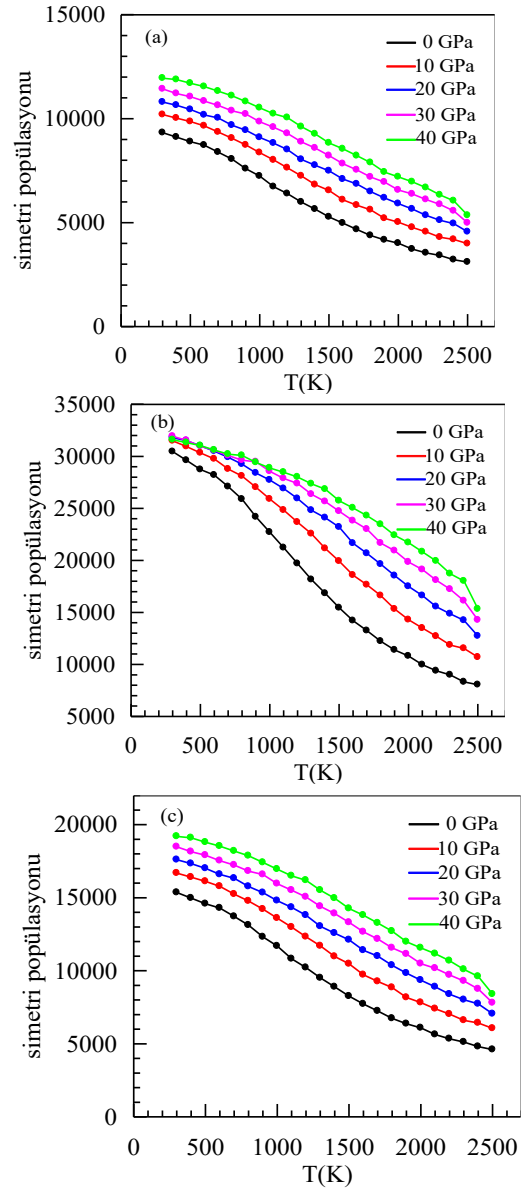
$$f_k = \frac{n_k}{\sum_{k=3}^6 n_k} \quad (8)$$

Burada  $n_k$  ( $k=3,4,5,6$ )  $k$ -kenarlı çokgen sayısına karşılık gelirken,  $k$ -katlı simetrinin ortalama derecesi  $\sum f_k \times P$  şeklinde tanımlanabilir.  $P$  ifadesi her bir çokyüzlünün kesrini gösterir (Hu *et.al.* 2015).

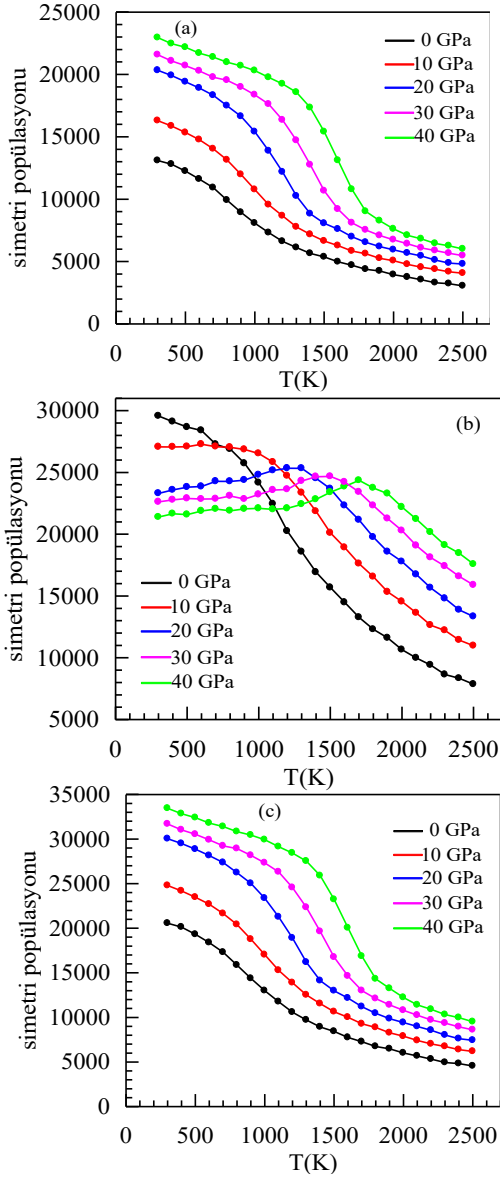
Şekil 10 ve Şekil 11’de iki farklı soğutma hızı için dört, beş ve altı katlı simetri popülasyonlarının gelişimi verilmiştir.  $1 \times 10^{14}$  K/s’lik soğutma hızı için farklı basınç değerleri altında sıcaklığın azalmasıyla Şekil 10 (a-c)’de sırasıyla dört, beş ve altı katlı simetri popülasyonlarında bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Beş katlı simetri popülasyonundaki

artışın (Şekil 10(b)), dört ve altı katlı simetri popülasyonlarındaki artıştan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Beş katlı simetri popülasyonunun artması, ikosahedral benzeri kümelerin miktarının artmasıyla orantılıdır. Bununla birlikte, ikosahedral benzeri kümelerin haricindeki farklı atomik kümeler de farklı derecelerde beş katlı yerel simetri içerdiğinden onların beş katlı simetrinin artışına katkıları vardır. Örneğin <0,3,6,5> voronoi indeksli karışık benzeri küme beş katlı simetriye sahip altı yüz içermektedir. Bununla birlikte dört ve altı katlı simetri popülasyonunda sıcaklığın azalması ile meydana gelen artışın Pd model sisteminde gizli kristal düzeninin varlığı ile ilişkili olduğu söylenebilir. Ayrıca basınç artışının dört, beş ve altı katlı simetri popülasyon değerlerini de arttırdığı açıkça görülmektedir. Şekil 11 (a-c)'de  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için dört ve altı katlı simetri popülasyonlarının sıcaklığın azalmasıyla artış sergilediği görülmektedir. Özellikle bu artış 1000-2000 K sıcaklık aralığında bazı sıcaklık değerlerine ulaşıldığında daha etkili olmaktadır. Artışın etkili olduğu bu değerlerde yapı içerisinde uzun mesafeli kümelı yapıların bir araya gelerek kristal yapının oluşmaya başlaması şeklinde ifade edilebilir. Şekil 11 (b)'de 0 basınç değerinin haricinde diğer basınç değerlerinde sıcaklığın belirli değerlerinde beş katlı simetride bir düşüşün olduğu açıkça görülmektedir. Bu düşüş yüksek basınç değerlerinde daha etkilidir. Bu artış ve azalışlar model sistemin kristal yapıya geçişinin bir göstergesidir. Yapı içerisinde amorf-kristal dönüşümünün meydana geldiği bu sıcaklık aralıklarında kısa mesafe düzenindeki ikosahedral kümeleri ifade eden beş katlı simetrisi azalmaya başlarken, kristal benzeri kümelerde baskın olan dört ve altı katlı simetri popülasyon değerleri artmıştır.

Şekil 12 ve Şekil 13'de, OVITO programından CNA analizi kullanılarak  $1 \times 10^{14}$  K/s  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızları için 300 K sıcaklığında 0 ve 40 GPa da elde edilen model sistemin anlık atomik görüntüleri verilmiştir.



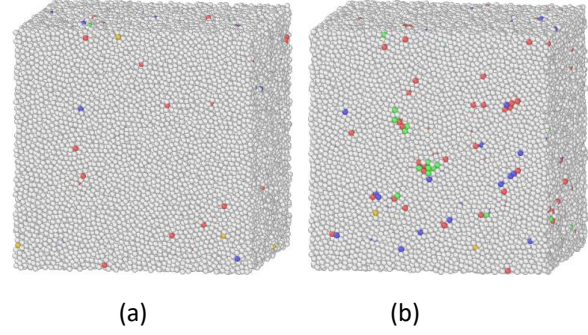
Şekil 10:  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızı için a) dört, b) beş ve c) altı katlı simetri popülasyonlarının gelişimleri.



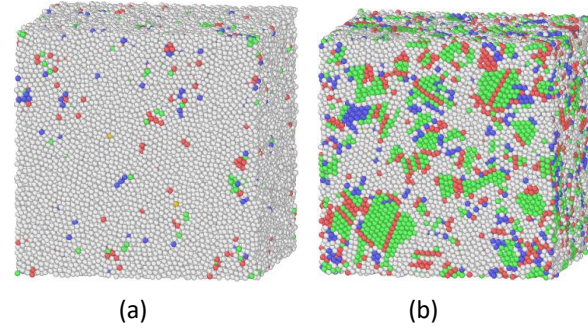
Şekil 11:  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için a) dört, b) beş ve c) altı katlı simetri popülasyonlarının gelişimleri.

CNA analizinde mavi, yeşil ve kırmızı renkli atomlar sırasıyla bcc, fcc ve hcp atomlarını, beyaz renkli atomlar ise “diğer” olarak adlandırılan ve herhangi bir atomik düzene sahip olmayan atomları göstermektedir. Her iki soğutma hızı içinde 0 GPa basınç değerinde sistemin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte 40 GPa basınç değeri altında gerçekleştirilen soğutma işleminde Şekil 12(b) de  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızı için yapının amorf fazda kararlı kaldığı görülürken,  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için yapı içerisinde fcc ve hcp birim hücrelerini içeren uzun mesafeli kristal yapıların sırasıyla % 23 ve % 11,9 oranında oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte bcc birim hücreli kümeli

yapılarda model sistem içerisinde % 8 oranında bulunmaktadır.



Şekil 12:  $1 \times 10^{14}$  K/s soğutma hızı için 300 K sıcaklık değerinde (a) 0 GPa ve (b) 40 GPa basınç değerlerinde CNA analizinden elde edilen atomik görüntüler.



Şekil 13:  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için 300 K sıcaklık değerinde (a) 0 GPa ve (b) 40 GPa basınç değerlerinde CNA analizinden elde edilen atomik görüntüler.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada klasik MD yöntemini kullanarak farklı basınç değerleri altında sıvı fazdan hızlı soğutulan Pd model sistemindeki mikroyapısal gelişimler incelendi. Bütün basınç değerleri altında sıvı fazdan  $1 \times 10^{14}$  K/s’lik soğutma hızı ile soğutulan model sistem amorf fazda kararlı kalırken,  $1 \times 10^{13}$  K/s soğutma hızı için yüksek basınç değerlerinde kristal faza dönüşüm meydana geldiği belirlendi. Amorf yapılar için RDF eğrilerindeki ikinci pikteki çökmeden belirlenen  $T_g$  sıcaklık değerlerinin basıncın artmasıyla bir artış gösterdiği tespit edildi. Kısa mesafe düzenindeki atomik kümelerin yapı

içerisindeki gelişiminin belirlenmesi amacıyla SPO, VP, *f*-katlı simetrisinin belirlenmesi gibi teknikler kullanıldı.  $1 \times 10^{14}$  K/s'lik soğutma hızında voronoi indeksleri  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  olan mükemmel ikosahedral ve  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  ve  $\langle 0,2,8,4 \rangle$  olan kusurlu ikosahedral benzeri kümelerin, metalik camı yapısında en baskın olan temel birimler olduğu belirlendi. Ayrıca amorf yapının oluşumunda beş katlı simetrisinin etkili olduğu ve basıncı artmasıyla bu simetrisinin arttığı gözlemlendi. Bununla birlikte Pd'nin camı yapısında SPO değerlerinden biraz bir gizli kristal düzeninin varlığı tespit edildi.  $1 \times 10^{14}$  K/s'lik soğutma hızında ise kısa mesafe düzenini temsil eden beş katlı simetri azalırken kristal yapıya geçişi gösteren dört ve altı katlı simetrisinde artış olduğu belirlendi.

## 5. Kaynaklar

- Ashby, M.F. and Greer, A.L., 2006. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, **54** (3), 321–326.
- Atila, A., Ghardi, E.M., Ouaskit, S., Hasnaoui, A., 2019. Atomistic insights into the impact of charge balancing cations on the structure and properties of aluminosilicate glasses. *Physical Review B*, **100**, 144109.
- Bonny, G., Castin, N., Terentyev, D., 2013. Interatomic potential for studying ageing under irradiation in stainless steels: the FeNiCr model alloy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **21**, 085004.
- Cagin, T., Dereli, G., Uludogan, M., Tomak, M., 1999. Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals. *Physical Review B*, **59**(4) (1999), 3468-3472.
- Calin, M., Gebert, A., Ghinea, A.C., Gostin, P.F., Abdi, S., Mickel, C., Eckert, J., 2013. Designing biocompatible Ti-based metallic glasses for implant applications. *Materials Science Engineering C*, **33**, 875–883.
- Celtek, M., Sengul, S., Domekeli, U., Canan, C., 2016. Molecular dynamics study of structure and glass forming ability of Zr70Pd30 alloy. *The European Physical Journal B*, **89**(3), 65.
- Celtek, M., Sengul, S., Domekeli, U., Guder, V., 2021. Dynamical and structural properties of metallic liquid and glass Zr48Cu36Ag8Al8 alloy studied by molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **566**, 120890.
- Chen, W.T., Li, S.S., Chu, J.P., Feng, K.C., Chen, J.K., 2018. Fabrication of ordered metallic glass nanotube arrays for label-free biosensing with diffractive reflectance. *Biosens Bioelectron.*, **102**, 129–135.
- Cheng, Y.Q., Ma, E., 2011. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress Materials Science*, **56**, 379-473.
- Cheng, Y.Q., Ding, J., Ma, E., 2013. Local topology vs. atomic-level stresses as a measure of disorder: correlating structural indicators for metallic glasses. *Materials Research Letters*, **1**, 3–12.
- Davies, H.A., Aucote, J., Hull, J.B., 1973. Amorphous nickel produced by splat quenching. *Nature*, **246**, 13–14.
- Daw, M.S., Hatcher, R.D. 1985. Application of the embedded atom method to phonons in transition metals. *Solid State Communication*, **56**, 697-699.
- Donald, I.W. and Davies, H.A., 1978. Prediction of glass-forming ability for metallic systems, *Journal Non-Crystal Solids*, **30**, 77–85.
- Erkoc, S., 1997. Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties. *Physics Reports*, **278**, 79–105.
- Frank, F.C., 1952. Supercooling of Liquids. *Proceedings of the Royal Society London Series A*, **215**, 43.
- Gan, Y., Sun, Z., Shen, Y., 2017. Short-pulse laser formation of monatomic metallic glass in tantalum nanowire. *Applied Physics A*, **123** (1), 18.
- Greer, L.A., 1995. Metallic glasses. *Science*, **267**, 1947–1953.
- Grujicic, M. and Dang, P., 1995. Computer simulation of martensitic transformation in Fe-Ni face-centered cubic alloys. *Materials Science and Engineering A*, **201**, 194-204.
- Guellil, A.M., Adams, J.B., 1992. The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys. *Journal of Materials Research*, **7**, 639–652.

- Gulenko, A., Chungong, L.F., Gao, J., Todd, I., Hannon, A.C., Martin, R.A., Christie, J.K., 2017. Atomic structure of Mg-based metallic glasses from molecular dynamics and neutron diffraction. *Physical Chemistry*, **19**, 8504–8515.
- Hu, Y.C., Li, F.X., Li, M.Z., Bai, H.Y., Wang, W.H., 2015. Five-fold symmetry as indicator of dynamic arrest in metallic glass-forming liquids. *Nature Communications*, **6**, 8310.
- Hwang, J., 2011. Nanometer Scale Atomic Structure of Zirconium Based Bulk (Ph.D. diss.), University of Wisconsin-Madison.
- Inoue, A., 2000. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, **48**, 279–306.
- Jiang, D., Wen, D., Tian, Z., Liu, R., 2016. Glass formation and cluster evolution in the rapidly solidified monatomic metallic liquid Ta under high pressure. *Physica A*, **463**, 74–181.
- Khlich, A., Sbiaai, K., Hasnaoui, A., 2019. Structural behavior of Tantalum monatomic metallic glass. *Journal Non-Crystalline Solids*, **510**, 81–92.
- Kittel, C., 1996. Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 58-59.
- Koch, C.C., Ovid'ko, I.A., Seal, S., Veprek, S., 2008. Structural Nanocrystalline Materials, Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 48-49.
- Lachtouia, Y., Kbirou, M., Saadouni, K., Sajieddine, M., Mazroui, M., 2020. Glass formation and structure evolution in the rapidly solidified monatomic metallic liquid Pt under high pressure, *Chemical Physics*, **538**, 110805.
- Li, H.F. and Zheng, Y.F., 2016. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications, *Acta Biomater.*, **36**, 1–20.
- Li, Y.D., Cao, Q.L., Wang, C.C., Liu, C.S., 2011. Molecular dynamics study of structural evolution of aluminum during rapid quenching under different pressures. *Physica B*, **406**, 3745–3751.
- Li, M.Z., 2014. Correlation Between Local Atomic Symmetry and Mechanical Properties in Metallic Glasses. *Journal of Materials Science & Technology*, **30**, 551.
- Li, M.Z., Peng, H.L., Hu, Y.C., Li, F.X., Zhang, H.P., Wang, W.H., 2017. Five-fold local symmetry in metallic liquids and glasses. *Chinese Physics B*, **26**(1), 016104.
- Li, X.P., Yan, M., Schaffer, G.B., Qian, M., 2013. Abnormal crystallization in Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Y<sub>4</sub>-5Co<sub>2</sub>La<sub>1.5</sub> metallic glass induced by spark plasma sintering. *Intermetallics*, **39**, 69–73.
- Liu, R.S., Qi, D.W., Wang, S., 1992. Subpeaks of structure factors for rapidly quenched metals. *Physical Review B*, **45**, 451–453.
- Liu, X.J., Xu, Y., Hui, X., Lu, Z.P., Li, F., Chen, G.L., Lu, L., Liu, C.T., 2010. Metallic liquids and glasses: atomic order and global packing. *Physical Review Letters*, **105**, 155501.
- Liu, X.J., Xu, Y., Lu, Z.P., Hui, X., Chen, G.L., Zheng, G.P., Liu, C.T., 2011. Atomic packing symmetry in the metallic liquid and glass states. *Acta Materialia*, **59**, 6480.
- Louzguine-Luzgin, D.V., Belosludov, R., Saito, M., Kawazoe, Y., Inoue, A., 2008. Glass transition behavior of Ni: calculation, prediction and experiment. *Journal of Applied Physics*, **104**, 123529.
- Luo, Q. and Wang, W.H., 2009. Rare earth based bulk metallic glasses. *Journal Non-Crystal Solids*, **355**, 759–775.
- Marque's, L.A., Pelaz, L., Aboy, M., Lopez, P., Barbolla, J., 2005. Atomistic modelling of dopant implantation and annealing in Si: damage evolution, dopant diffusion and activation. *Computational Material Sciences*, **33**, 92-105.
- Miracle, D.B., 2004. A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*, **3**, 697–702.
- Pang, H., Jin, Z.H., Lu, K., 2003. Relaxation, nucleation, and glass transition in supercooled liquid Cu. *Physical Review B*, **67**, 094113.
- Parrinello, M., and Rahman, A., 1980. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Physical Review Letters*, **45**, 1196-1201.

- Qi, L., Zhang, H.F., Hu, Z.Q., 2004. Molecular dynamic simulation of glass formation in binary liquid metal: Cu-Ag using EAM. *Intermetallics*, **12**(10), 1191–1195.
- Rigby, M., Smith, E.B., Wakeham, W.A., Maitland, G.C., 1986. *The Force Between Molecules*, vol. 144, Published by Oxford University Press, Clarendon Press, New York. 87-88.
- Ryltsev, R.E., Klumov, B.A., Chtchelkatchev, N.M., 2016. Cooling rate dependence of simulated Cu<sub>64.5</sub>Zr<sub>35.5</sub> metallic glass structure. *Journal of Chemistry Physics*, **145** (3), 034506.
- Sachdev, S. and Nelson, D.R., 1985. Order in metallic glasses and icosahedral crystals *Physical Review B*, **32**, 4592.
- Samiri, A., Khmich, A., Hassani, A., Hasnaoui, A., 2021. Elastic and structural properties of Mg<sub>25</sub>Al<sub>75</sub> binary metallic glass under different cooling conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, **891**, 161979.
- Schroers, J., 2010. Processing of bulk metallic glass. *Advanced Materials*, **22** (14) 1566–1597.
- Senkov, O.N., Cheng, Y.Q., Miracle, D.B., Barney, E.R., Hannon, A.C., Woodward, C.F., 2012. Atomic structure of Ca<sub>40+x</sub>Mg<sub>25</sub>Cu<sub>35-x</sub> metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, **111**, 123515.
- Shimono, M. and Onodera, H., 2001. Molecular Dynamics Study on Formation and Crystallization of Ti-Al Amorphous Alloys. *Materials Science and Engineering A*, **304–306**, 515–519.
- Solhjoo, S., Simchi, A., Aashuri, H., 2012. Molecular dynamics simulation of melting, solidification and remelting processes of aluminum. *Iranian Journal of Science and Technology Transaction B*, **36**, 13–23.
- Souza, C.A.C., Ribeiro, D.V., Kiminami, C.S., 2016. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: an overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **442**, 56–66.
- Spaepen, F., 2000. Five-fold symmetry in liquids. *Nature*, **408**, 781.
- Stukowski A., 2012. Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **20**, 045021.
- Stukowski, A., 2010. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **18**(1), 015012.
- Sultana, S., Manjum, M., Islam, M.M., Rahman, M.M., Mollah, M.Y.A., Susan, M.A.B.H., 2016. Transition from amorphous to crystalline state for nickel electrodeposited from an ionic liquid. *Royal Society of Chemistry Advances*, **6**(106), 104620–104623.
- Svoboda, R., Karabyn, V., Malek, J., Frumar, M., Benes, L., Vlcek, M., 2016. Amorphous-to-crystalline transition in Ge<sub>8</sub>Sb (2-x) Bi<sub>x</sub>Te<sub>11</sub> phase-change materials for data recording. *Journal of Alloy and Compounds*, **674**, 63–72.
- Tian, Z.A., Liu, R.S., Liu, H.R., Zheng, C.X., Hou, Z.Y., Peng, P., 2008. Molecular dynamics simulation for cooling rate dependence of solidification microstructures of silver. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 3705–3712.
- Tolpin, K.A., Bachurin, V.I., Yurasova, V.E., 2012. Features of energy dependence of NiPd sputtering for various ion irradiation angles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **273**, 76-79.
- Trady, S., Mazroui, M., Hasnaoui, A., Saadouni, K., 2016. Molecular dynamics study of atomic-level structure in monatomic metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **443**, 136–142.
- Wang, W.H., Dong, C., Shek, C.H., 2004. Bulk Metallic Glasses. *Materials Science and Engineering: R:Reports*, **44**, 45–89.
- Wang, W.H., 2012. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Progress in Materials Science*, **57**, 487–656.
- Wang, A., Zhao, C., He, A., Yue, S., Chang, C., Shen, B., Li, R.W., 2016. Development of FeNiNbSiBP bulk metallic glassy alloys with excellent magnetic properties and high glass forming ability evaluated by different criterions. *Intermetallics*, **71**, 1–6.
- Wei, Y.X., Xi, X.K., Zhao, D.Q., Pan, M.X., Wang, W.H., 2005. Formation of MgNiPr bulk metallic glasses in air. *Materials Letters*, **59**, 945–947.



- Wendt, H.R., Abraham, F.F., 1978. Empirical Criterion for the Glass Transition Region Based on Monte Carlo Simulations. *Physical Review Letters*, **41**, 1244.
- Wondraczek, L., Mauro, J.C., Eckert, J., Kühn, U., Horbach, J., Deubener, J., Rouxel, T., 2011. Towards Ultrastrong Glasses. *Advanced Materials*, **23** (39), 4578–4586.
- Wu, G., Liu, Y., Liu, C., Tang, Q.H., Miao, X.S., Lu, J., 2015. Novel multilayer structure design of metallic glass film deposited Mg alloy with superior mechanical properties and corrosion resistance. *Intermetallics*, **62**, 22–26.
- Wu, Z.W., Li, M.Z., Wang, W.H., Liu, K.X., 2013. Correlation between structural relaxation and connectivity of icosahedral clusters in CuZr metallic glass-forming liquids. *Physical Review B*, **88**, 054202.
- Xie, G., Zhang, W., Louzguine-Luzgin, D.V., Kimura, H., Inoue, A., 2006 Fabrication of porous Zr–Cu–Al–Ni bulk metallic glass by spark plasma sintering process. *Scripta Materialia*, **55** (8), 687–690.
- Yang, W., Liu, H., Zhao, Y., Inoue, A., Jiang, K., Huo, J., Ling, H., Li, Q., Shen, B., 2014. Mechanical properties and structural features of novel Fe-based bulk metallic glasses with unprecedented plasticity. *Scientific Reports*, **4**, 6233.
- Yu, P.F., Feng, S.D., Xu, G.S., Guo, X.L., Wang, Y.Y. Zhao, W., Liu, R.P., 2014. Room-temperature creep resistance of Co-based metallic glasses. *Scripta Materialia*, **90**, 45–48.
- Zhang, X.J., and Chen, C.L., 2012. Phonon dispersion in the Fcc metals Ca, Sr and Yb. *Journal of Low Temperature Physics*, **169**, 40-50.
- Zhong, L., Wang, J., Sheng, H., Zhang, Z., Mao, S.X., 2014. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching. *Nature*, **512**, 177–180.
- Zhou, X. W., Johnson, R. A., Wadley, H. N. G., 2004. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Physical Review B*, **69**, 144113.

#### **İnternet Kaynakları**

- 1- <http://lammmps.sandia.gov/.LAMMPS> (02.04.2021).