

Farklı Hızlarda Soğutulan Sıvı Cu Kümeli Yapısındaki Faz Dönüşümüne Basıncın Etkisi: Moleküler Dinamik Çalışması

Sefa KAZANÇ^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, sıvı fazdaki Cu kümeli yapısının (cluster) 2×10^{13} K/s ve 2×10^{12} K/s soğutma hızları için farklı basınç değerleri altında yapısal değişimlerini belirlemek için moleküler dinamik benzetimi kullanıldı. NVT istatistiksel topluluğuna sahip moleküler dinamik hücresindeki atomlar arası etkileşimleri hesaplamak için Kuantum Sutton-Chen (K-SC) potansiyel fonksiyonu kullanıldı. Sıvı fazdan soğutma işlemleri esnasında meydana gelen yapısal geçişler kohesif enerjideki (E_c) değişimler ve radyal dağılım fonksiyonu (RDF) kullanılarak belirlenmeye çalışıldı. Cu kümeli yapısının soğutma işlemleri esnasında sıvı-amorf fazdan, fcc (yüzey merkezli kübik yapı) birim hücreli kristal faza doğrudan geçiş yaptığı tespit edildi. Artan basınç değerlerinin faz geçiş süreleri üzerinde etkili olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Nanomalzeme, kümeli yapı, kuantum Sutton-Chen, soğutma oranı

The Effect of pressure on phase transformation in liquid Cu cluster at different cooling rates: a molecular dynamics study

ABSTRACT: In this study, structural changes in the liquid phase Cu cluster structure under different pressure values for 2×10^{13} K/s and 2×10^{12} K/s cooling rates were determined by molecular dynamic simulation method. Inter atomic interactions for the NVT statistical ensemble were calculated using the Quantum Sutton-Chen (K-SC) potential function. Structural transitions during the cooling process from liquid phase were determined by using changes in cohesive energy (E_c) and radial distribution function (RDF). The Cu cluster structure was found to transformation directly from the liquid-amorphous phase to the fcc (surface-centered cubic structure) unit cell crystalline phase during the cooling processes. Increased pressure values were found to be effective on phase transformation times.

Keywords: Nanomaterial, cluster, Quantum Sutton-Chen, Cooling rate.

¹ Sefa KAZANÇ (Orcid ID: 0000-0002-8896-8571), Fırat Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Elazığ, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Sefa KAZANÇ, e-mail: skazanc@firat.edu.tr

GİRİŞ

Kümeli yapılar (cluster) nano boyuttaki topaklardır (Böyükata ve Belchiorb, 2008). Bu yapılar, mikro ve makro yapılar arasında bir köprü görevi gördüğünden hem fizik hem de kimya alanında ilgi çeken araştırma konuları arasındadır. Araştırmacılar nano yapıları malzemelere sıradışı mekanik, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı odaklanmışlardır. Termodinamik açıdan nano yapıları malzemeler yarı kararlı malzemeler olarak görülmektedir. Bundan dolayı bu malzemelerin termal kararlılığı onların teknolojik uygulamaları açısından son derece önemlidir (Qi ve ark., 2008; Wang ve ark., 2010; Chang, 2003; Li ve ark., 2018). Nano yapıların özellikleri hacimli (bulk) maddelerden farklıdır. Kümeli yapıların termodinamik ve kinetik özellikleri sınırlı boyutlarına, yüzey etkilerine, şekillerine bağlılık göstermektedir (Li ve ark., 2018; Lin ve ark., 2005; Sonson ve ark., 2007). Ayrıca bu yapıların birim atom başına bağlanma enerjisi, erime sıcaklığı, erime entalpisi de parçacık sayısına bağlı olmakla birlikte bir veya birkaç atomun yapıya eklenmesi veya çıkarılması bu sistemlerin özelliklerini büyük ölçüde değiştirebilir (Poater ve ark., 2006; Hendy ve ark., 2009). Cu, Ag, Au gibi geçiş metal kümeli yapılarının elektronik cihazlarda, elektriksel kontak malzemelerinde ve kataliz olmak üzere çok sayıda ilgi çeken uygulamaları vardır (Poater ve ark., 2006; Hendy ve ark., 2009; Valden ve ark., 1998; Joo ve ark., 2001; Binns, 2001). Kümeli yapıların termodinamik süreçlerini deneysel olarak doğrudan gözlemlemek zordur (Böyükata ve Belchiorb, 2008; Li ve ark., 2018). Bundan dolayı bilgisayar benzetim çalışmaları kümeli ve hacimli (bulk) yapılar arasındaki farklı davranışları incelemek için kilit rol oynamaktadır. Atomistik benzetim yöntemleri nano yapıların mekanizmasını anlamak için etkili bir araçtır. Son yıllarda kümeli yapılardaki faz dönüşümleri moleküler dinamik benzetim yöntemi kullanılarak incelenmektedir (Qi ve ark., 2008; Wang ve ark., 2010; Chang, 2003; Li ve ark., 2018).

İntermetalik alaşımlar, polimerler, nano malzemelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerini incelemek için Moleküler Dinamik (MD) yöntemi en çok kullanılan güçlü benzetim teknikleri arasındadır (Cagin ve ark., 1999; Zhang ve Chen, 2012; Tolpin ve ark., 2012; Louail ve ark., 2005). Klasik MD benzetim tekniği N atom içeren bir sistemin, Lagrange veya Hamiltonyen fonksiyonundan elde edilen hareket denklemlerinin uygun bir sayısal algoritma kullanılarak çözülmesi temeline dayanmaktadır (Marque's ve ark., 2005; Shao ve ark., 1996). Potansiyel fonksiyonunun belirlenmesi, modelleme çalışmalarından elde edilen sonuçların deneysel verilerle tutarlılığı açısından son derece önemlidir. Literatürde farklı sistemlerin modellenmesinde kullanılan birçok potansiyel enerji fonksiyonu mevcuttur (Cagin ve ark., 1999; Zhang ve Chen, 2012; Tolpin ve ark., 2012; Louail ve ark., 2005). Çok cisim etkileşimleri temeli üzerine kurulan Gömülmüş Atom Metodu (GAM) (Daw ve Hatcher, 1985) tek atomlu ve alaşım sistemlerin modellenmesinde en çok kullanılan potansiyel enerji fonksiyonudur. Bu potansiyel fonksiyonunun farklı geçiş metalleri ve onların alaşım sistemlerini modellenmesi amacıyla Voter-Chen (Voter ve Chen, 1987), Finnis-Sinclair (Finnis ve Sinclair, 1984) and Sutton-Chen (SC) (Sutton ve Chen, 1990) tarafından farklı türleri geliştirilmiştir (Grujicic ve Dang, 1995; Gui ve ark., 1994). Bununla birlikte düşük parçacık sayısı ve yüksek hızlı bilgisayarların kullanımını gerektiren ilk prensip metotları da (first-principles) etkili bir şekilde kullanılmaktadır (Caprion ve Schober, 2003).

Bu çalışmada, atomlar arasındaki etkileşimleri modellemek için K-SC potansiyel fonksiyonu kullanıldı. 500 parçacıklı sıvı fazdaki Cu kümeli yapısı iki farklı soğutma hızı ve üç farklı basınç değeri altında soğutulmuş yapısal değişimler belirlenmeye çalışıldı. Yapısal dönüşümlerin belirlenmesinde birim atom başına bağlanma enerjisi (E_c) ve RDF eğrileri kullanıldı.

MATERYAL VE YÖNTEM

Hem şekil hem de hacim değişimine izin verilen MD hücresinin Lagrange fonksiyonu

$$L_{PR}(\mathbf{r}^N, \dot{\mathbf{r}}^N, \mathbf{h}, \dot{\mathbf{h}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^t \dot{\mathbf{h}}) - P_{dış} V \quad (1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada m_i , i parçacığının kütlelerini, s_i , i atomunun koordinatını, \mathbf{h} MD hücre eksenlerini, \mathbf{G} , $\mathbf{h}^t \mathbf{h}$ değerine sahip metrik tensörü, M , MD hücresinin kütlelerini temsil eden keyfi bir sabiti, $P_{dış}$ dış basınç değerini ve V hesaplama hücresinin hacmini ifade etmektedir. Sistemin hareket denklemleri (1) eşitliğinden aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

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

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

burada $\sigma = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}, \mathbf{c} \times \mathbf{a}, \mathbf{a} \times \mathbf{b}) = V (\mathbf{h}^t)^{-1}$ ve $\mathbf{\Pi}$, aşağıda verilen mikroskobik zor tensörünü ifade etmektedir.

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

Bu çalışmada 500 Cu atomu fcc örgü noktalarına yerleştirilerek MD hücresi kuruldu. Hesaplamalarda hacmin ve sıcaklığın sabit tutulduğu NVT istatistiksel topluluğu kullanıldı. Parçacıkların ilk hızları Maxwell-Boltzman hız dağılımına uyacak şekilde rasgele belirlendi. Parçacık hızları her iki adımda bir yeniden hesaplanarak sistemin sıcaklığı kontrol altında tutuldu. MD hesaplama hücresi için periyodik sınır şartları her üç eksen yönü içinde uygulanmadı. Sistemin hareket denklemlerinin sayısal çözümü Gear'ın 5. dereceden öngörücü-düzeltici algoritması kullanılarak yapıldı. Potansiyel etkileşmesinin kesilim mesafesi olan cut-off değeri $2a_{Cu}$ olarak alındı. MD hesaplamalarında zaman adımı 9,702 fs olarak belirlendi. Bütün çalışmada 5×10^4 MD adımı sıvı

Parrinello ve Rahman tarafından (Parrinello ve Rahman, 1980; Parrinello ve Rahman, 1981);

fazda dengeye getirilmiş Cu kümeli yapısı kullanıldı.

Potansiyel Enerji Fonksiyonu

Gömülmüş Atom Metodunda (GAM) N atomdan meydana gelmiş bir sisteminin toplam enerjisi (Voter ve Chen, 1987; Finnis ve Sinclair, 1984; Sutton ve Chen, 1990);

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}}^N \phi(r_{ij}) + \sum_i^N F(\bar{\rho}_i) \quad (5)$$

şeklinde verilmektedir. Denklem (1) de ilk terim itici etkileşmeleri içeren iki atom arasındaki ikili etkileşme fonksiyonu, ikinci terim ise çekici etkileşmeleri içeren ve çok cisim etkileşmelerini ifade eden gömme enerjisi fonksiyonudur. Sutton ve Chen tarafından önerilen Sutton-Chen GAM da gömme enerji fonksiyonu, ikili etkileşme potansiyeli ve bir i atomunun bulunduğu noktadaki elektronik yük yoğunluğu ifadesi sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$F_i(\bar{\rho}_i) = -Dc\sqrt{\bar{\rho}_i} \quad (6)$$

$$\phi(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^n \quad (7)$$

$$\rho_i(r_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^m \quad (8)$$

Burada D enerji boyutunda bir parametre, a örgü sabiti, c boyutsuz bir sayı, n ve m tamsayılarıdır. K-SC potansiyeli SC potansiyeli ile aynı matematiksel ifadeye sahip olmasına karşılık ilk prensip özelliklerine fit edilerek elde edilen potansiyel parametrelerini içerir. Cu elementi için K-SC potansiyel parametreleri Tablo 1 de verilmiştir (Kart ve ark., 2008).

Radyal dağılım fonksiyonları (RDF) aynı veya farklı tür atomlar arasındaki korelasyonun incelenmesinde güvenilir bir analiz tekniğidir. Bir i atomundan r kadar uzakta Δr küre kabuğu içinde bulunan atomlar sayısı $n(r)$ olmak üzere $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu;

$$g(r) = \left\langle \frac{V \sum_i n_i(r)}{N^2 4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (9)$$

ifadesiyle verilir (Rigby ve ark., 1986). Bu denklemden V hacmi, N parçacık sayısını göstermektedir.

Tablo 1. Cu K-SC potansiyel parametreleri (Kart ve ark., 2008).

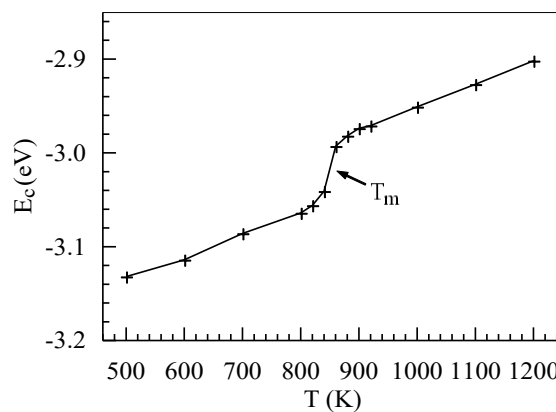
Element	n	m	D (eV)	c	a (Å)
Cu	10	5	$5,7921 \times 10^{-3}$	84,843	3,6030

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada farklı hızlarda soğutma işlemlerini gerçekleştirmek için 5×10^4 MD adımı sıvı fazda dengeletilmiş Cu kümeli model sisteme 2×10^{13} K/s ve 2×10^{12} K/s değerindeki soğutma hızları 0 GPa, 1 GPa ve 5 GPa basınç altında uygulandı.

Erime sıcaklığını belirlemek amacıyla sistemin sıcaklığı 500 K den 1200 K e 100 K aralıklarla arttırıldı. 800 K dan 920 K e sistemin sıcaklığı 20 K aralıklarla arttırıldı. Birim atom başına bağlanma enerjisi olan kohesif enerjinin (E_c) sıcaklıkla değişimi Şekil 1 görülmektedir. E_c -T grafiğinde enerjide görülen süreksizlik erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. Buna göre Cu

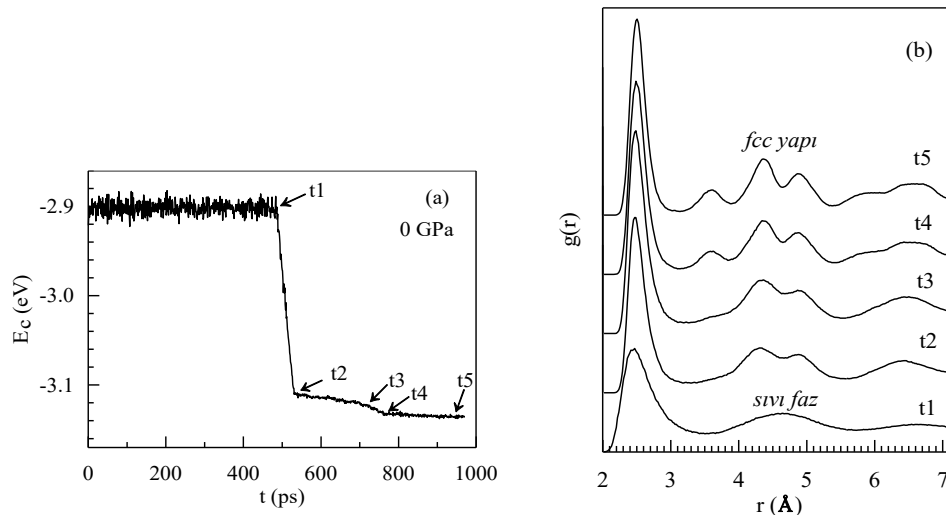
kümeli yapısının erime sıcaklığı 850 ± 10 K olarak belirlenmiştir. Hacimli Cu yapısının K-SC ile belirlenen erime sıcaklığı 1370 ± 10 K olarak tespit edilmiştir (Kart ve ark., 2008). Metalik, organik ve yarıiletken de dahil olmak üzere tüm düşük boyutlu kristallerin erime sıcaklıklarının boyuta bağlı olduğu bilinmektedir (Li ve ark., 2018). Sıfır boyutlu malzeme olan nano boyuttaki kümeli yapılar içinde bu durum geçerlidir. Hacimli malzemelere göre kümeli yapılar geniş bir yüzey alanı hacim oranına sahiptir ve kümeli yapıların birçok özelliği atom sayısına son derece bağımlıdır (Hendy ve ark., 2009). Bundan dolayı kümeli yapıların hacimli yapılara göre erime sıcaklıkları düşük değerlerde belirlenmektedir (Qi ve ark., 2008).



Şekil 1. 0 GPa basınç için birim atom başına bağlanma enerjisinin (E_c) sıcaklığa karşı değişimi.

Cu kümeli yapısının 0 GPa basınç altında 2×10^{13} K/s soğutma hızı ile soğutulması sonucu enerjinin zamanla değişimi ve enerji değişim eğrisi üzerinde belirli noktalar için elde edilen

RDF eğrileri Şekil 2(a-b) de görülmektedir. Şekil 2 (a) da verilen enerji değişimi 5 evreden oluşmaktadır. Birinci evrede ($t_1 < 485$ ps) model kümeli yapı sıvı fazdadır.



Şekil 2. 0 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının 2×10^{13} K/s soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamana karşı enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.

t1 noktasındaki bu durum Şekil 2 (b) de açıkça görülmektedir. Bu eğri uzun mesafeli düzenin olmadığı sıvı yapının bir karakteridir. $485 \text{ ps} < t < 530 \text{ ps}$ zaman aralığında kümeli yapı 2×10^{13} K/s soğutma hızı ile 1200 K den 300 K e soğutulmuştur. Soğutma hızı oldukça yüksek olduğundan atomlar düşük enerjili konumlarına yerleşecek yeterli zamana sahip değillerdir. Bundan dolayı t2 noktası için elde edilen RDF eğrisinden yapının amorf fazda olduğu söylenebilir. Ayrıca RDF eğrisindeki ikinci pikte görülen bu yarılma sıvı fazdan amorf faza geçişin bir göstergesidir (Mogck ve ark., 2004). $530 \text{ ps} < t < 720 \text{ ps}$ zaman aralığına karşılık gelen üçüncü evrede sıcaklık 300 K de sabit tutulmuş ve yapının t2 zamanındaki ile hemen hemen aynı olduğu Şekil 2(b) de t3 e karşılık gelen RDF eğrisinde görülmektedir. Bununla birlikte ilk ve ikinci pik arasında hafif bir yükselme dikkati çekmektedir. Sıvı faz içerisinde düzenli atomik grupların oluşmaya başlaması bir başka değişle fcc birim hücreli kristal yapının çekirdeklenmeye başlamasından dolayı RDF eğrisinde bu yükseltinin meydana geldiği söylenebilir. $720 \text{ ps} < t < 770 \text{ ps}$ zaman aralığına karşılık gelen dördüncü evrede ikinci pikteki çökmenin arttığı ve iki pik arasındaki yükseltinin daha belirgin hale geldiği elde edilen RDF eğrisinde (t4) açık bir şekilde görülmektedir. Bu pikler fcc yapının bir göstergesidir. Diğer bir değişle Cu kümeli

model yapı amorf fazdan fcc yapıli kristal faza geçiş yaptığı söylenebilir. Son evrede enerjinin daha da azalarak hemen hemen sabit bir değerde kaldığı, sistemin düzen derecesinin arttığı, RDF pik şiddetlerinin yükseldiği (t5) ve model kümeli sistemin fcc birim hücreli kristal fazda kararlı hale geldiği görülmektedir.

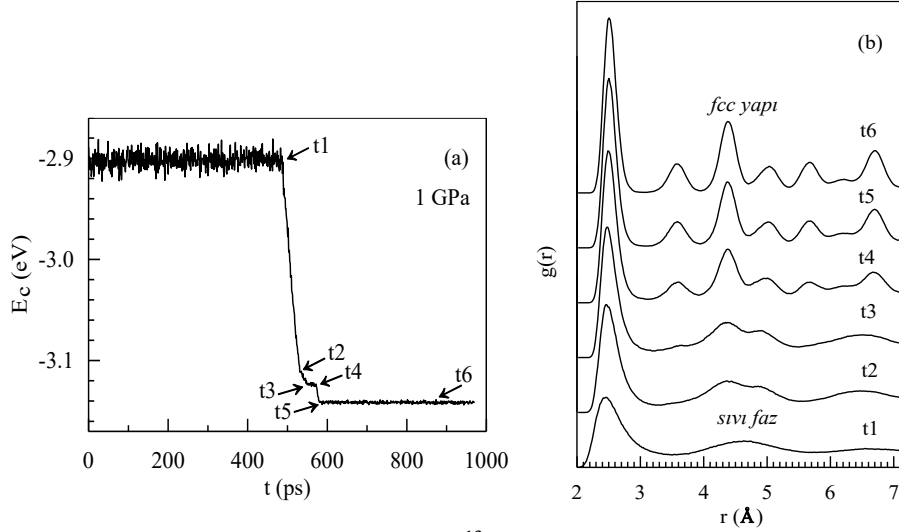
Cu kümeli yapısının 1 GPa basınç altında 2×10^{13} K/s soğutma hızı ile soğutulması sonucu elde edilen enerjinin zamanla değişimi ve belirli zaman aralıklarında elde edilen RDF eğrileri Şekil 3 (a-b) de görülmektedir. Şekil 2 ile karşılaştırıldığında Cu kümeli sistemi üzerine uygulanan basıncın yapısal dönüşüm süreleri üzerindeki etkileri açıkça görülmektedir. Enerjinin zamana karşı değişimi altı evreden oluşmaktadır. İlk evrede ($t1 < 485 \text{ ps}$) 1200 K de 485 ps bekletilen yapının sıvı fazda olduğu RDF eğrisinden (t1) görülmektedir. $485 \text{ ps} < t < 530 \text{ ps}$ zaman aralığı olan ikinci evrede kümeli yapı 2×10^{13} K/s soğutma hızı ile soğutulmaktadır. Şekil 3(b) de t2 süresi sonunda elde edilen RDF eğrisinden görüldüğü gibi model sistem amorf yapıdadır.

Üçüncü evre olan $530 \text{ ps} < t < 545 \text{ ps}$ zaman aralığında amorf yapı korunmakla birlikte birinci pikten sonra RDF eğrisinde (t3) bir yükselti görülmektedir. Bu yükseltinin, daha öncede ifade edildiği gibi sıvı faz içerisinde düzenli atomik grupların oluşmaya başlamasından dolayı

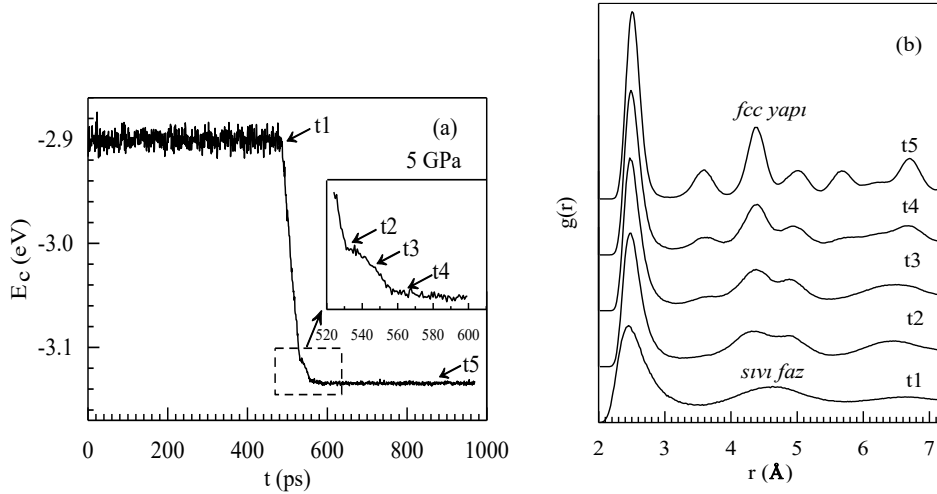
meydana geldiği söylenebilir. $545 \text{ ps} < t < 570 \text{ ps}$ zaman aralığına karşılık gelen dördüncü evrede oluşan RDF eğrisindeki yükseltinin daha belirgin olmaya başladığı görülmektedir. Buradan sonuçla amorf yapıda çekirdeklerin büyüyerek fcc birim hücreli kristal yapının oluşmaya başladığı söylenebilir. $570 \text{ ps} < t < 582$ zaman aralığı enerjinin bir miktar daha azalarak (t_5) sistemin

kararlı kristal faza geçiş yaptığı ve son evrede de (t_6) sistemin kristal fazda kararlı kaldığı Şekil 3 (b) deki RDF eğrilerinden (t_5 - t_6) görülmektedir.

$2 \times 10^{13} \text{ K/s}$ soğutma hızına karşılık Cu kümeli yapısına uygulanan 5 GPa basınç değeri için elde edilen enerjinin zamanla değişimi ve belirli zaman aralıklarındaki RDF eğrileri Şekil 4 (a-b) de verilmiştir.



Şekil 3. 1 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının $2 \times 10^{13} \text{ K/s}$ soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamanla enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.



Şekil 4. 5 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının $2 \times 10^{13} \text{ K/s}$ soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamana karşı enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.

Yukarıda Cu kümeli yapısı için 0 GPa ve 1 GPa basınç değerleri için yapılan açıklamaların benzeri 5 GPa içinde söylenebilir.

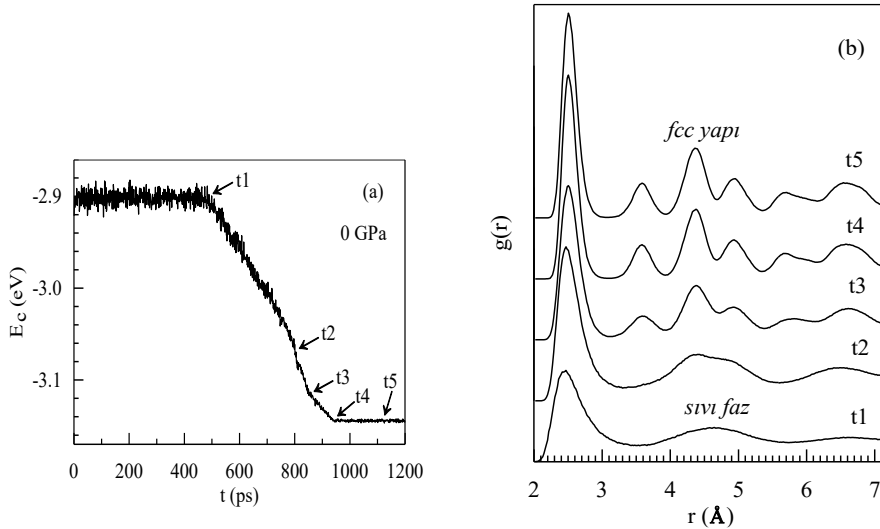
Bu soğutma hızı için sisteme uygulanan basınç değerindeki artışın sıvı-amorf-kristal faz geçiş sürelerini azalttığı açıkça görülmektedir. Sıvı Cu kümeli model sisteminin içerisinde

düzenli fcc birim hücreli yapıların kristal yapıyı oluşturması 0 GPa basınç değerinde 770 ps, 1 GPa için 582 ps ve 5 GPa için ise 565 ps değerinde meydana gelmektedir.

$2 \times 10^{12} \text{ K/s}$ soğutma hızı için 0 GPa basınç değerinde enerjinin zamanla değişimi ve belirli zamanlarda belirlenen RDF eğrileri Şekil 5 te

verilmiştir. Şekil 5 (a) da görüldüğü gibi Cu kümeli model sistemi için enerji değişimi beş evreden meydana gelmektedir. $t_1 < 485$ ps olan birinci evrede yapının sıvı fazda olduğu Şekil 5 (b) de verilen RDF eğrisinden (t_1) görülmektedir. 1200 K den başlayıp 300 K de son bulan soğutma işleminin bitiş zamanı 945 ps dir. 485 ps $< t < 945$ ps zaman aralığında gerçekleşen soğutma süreci boyunca azalan enerji değerinde ilk değişimin ikinci evre olan $t_2 = 800$ ps de meydana geldiği açıkça görülmektedir. Yapının amorf faza geçiş yaptığı RDF eğrisinde (t_2) ikinci pikte meydana gelen yarılmadan söylenebilir. 850 ps ye karşılık

gelen üçüncü evrede RDF eğrisinde (t_3) açıkça görülen ilk pikten sonraki yükselme amorf yapının içinde fcc birim hücreli kristal çekirdeklerinin oluşumuna karşılık gelmektedir. Soğutma sürecinin tamamlandığı dördüncü evre olan 945 ps de yapının kristal fazda olduğu ve bu sıcaklıkta bekleme süresinin artmasıyla (t_5) düzen derecesinin artarak yapının kristal fazda kararlı kaldığı RDF eğrisinden (t_4 ve t_5) görülmektedir. Ayrıca kararlı yapıda elde edilen Cu kümeli model sisteminin atomik yapısı Şekil 6 da verilmiştir.

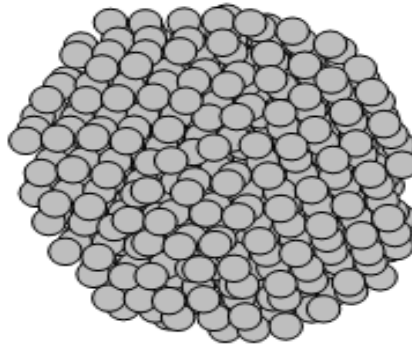


Şekil 5. 0 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının 2×10^{12} K/s soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamanla enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.

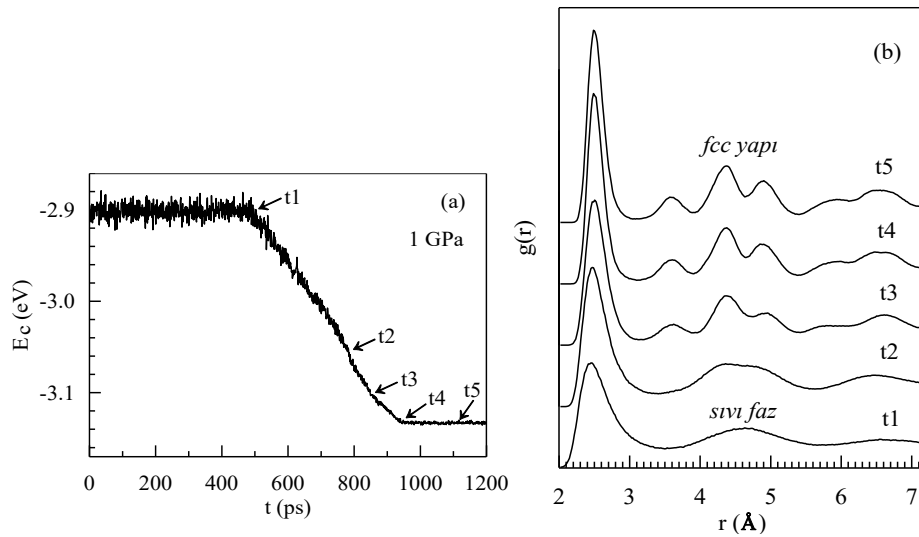
2×10^{12} K/s soğutma hızında 1 GPa ve 5 GPa basınç değerleri için enerjinin zamanla değişimi ve belirli zamanlarda belirlenen RDF eğrileri Şekil 7 ve Şekil 8 de verilmiştir. Yukarıda Cu kümeli yapısı için 0 GPa basınç ve 2×10^{12} K/s soğutma hızı için yapılan açıklamaların benzeri model sistem üzerine uygulanan 1 GPa ve 5 GPa basınç değerleri içinde söylenebilir. Uygulanan basınç değerindeki artışın model sistemde

gerçekleşen amorf-kristal yapı geçiş süreleri üzerindeki değişimi açıkça görülmektedir.

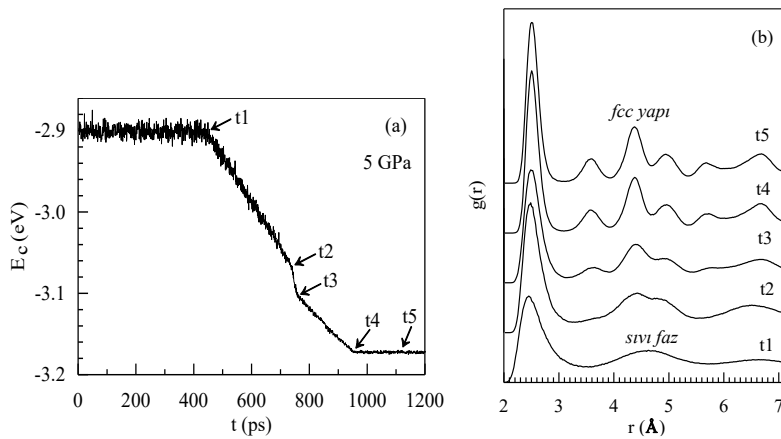
0 GPa basınç değeri için yapıda amorf fazın gözlenmesi 800 ps zaman değerine karşılık gelirken 1 GPa için bu süre 780 ps ve 5 GPa için ise 730 ps olarak belirlenmiştir. Amorf yapı içerisinde düzenli fcc birim hücrelerinin oluşmaya başladığı çekirdeklenme zamanı 0 GPa için 850 ps iken 1 GPa için 800K ve 5 GPa için 750 ps olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. 2×10^{12} K/s soğutma hızı için 0 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının atomik görünümü.



Şekil 7. 1 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının 2×10^{12} K/s soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamana karşı enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.



Şekil 8. 5 GPa basınç altında Cu kümeli yapısının 2×10^{12} K/s soğutma hızı için yapısal gelişimi (a) zamanla enerji değişimi, (b) belirli zaman değerlerinde elde edilen RDF eğrileri.

SONUÇ

Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçları şu şekilde sıralayabiliriz. Hem 2×10^{13} K/s hem de 2×10^{12} K/s soğutma hızları için model sistem üzerine uygulanan basınç değerinin artırılması sisteminin yoğunluğunu artırarak atomlararası uzaklığın azalmasına neden olmuştur ve ayrıca sıvı faz içinde yapının düzen derecesini arttırmıştır. Bundan dolayı kristal fazın çekirdeklenmesi ve büyümesinde dış basıncın oldukça etkili bir faktör olduğu söylenebilir (Kazanc, 2006). Sisteme uygulanan basınç değerindeki artış sıvı-amorf-kristal faz geçiş sürelerini azaltmıştır.

Sıvı Cu kümeli yapısına uygulanan soğutma hızlarının soğutma işleminin bittiği andaki yapı üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Buna göre 2×10^{13} K/s soğutma hızında 0 GPa basınç değeri için soğutma işleminin tamamlandığı 530 ps de yapı amorf fazda iken 2×10^{12} K/s soğutma hızı için aynı basınç değerinde soğutma işleminin tamamlandığı 945 ps de yapı kristal fazdadır. Diğer basınç değerleri içinde soğutma işleminin tamamlandığı zaman değerlerinde aynı yapıların elde edildiği belirlenmiştir. Soğutma işlemi tamamlandıktan sonra sistemin 300 K sıcaklıkta bekletilmesi sonucu uygulanan tüm basınç ve soğutma hızları için son yapının kararlı fcc birim hücreli kristal yapı olduğu belirlenmiştir.

Cu kristal kümeli yapılarını elde etmek için düşük soğutma hızlarına gerek olmadığı, soğutma işlemi sonucu sistemin oda sıcaklığında bekletilmesinin kristal yapıyı elde etmek için yeterli olduğu söylenebilir. Yüzey-hacim oranı, düşük atom sayılı kümeli yapılar için oldukça yüksektir. Yüzey atomları kümeli yapıları kararsız yapan çok yüksek serbest enerjiye sahiptir. Kararsız olan kümeli yapılar kararlı hale gelmek isteyecektir. Kümeli yapıların yüksek yüzey enerjisi, amorf-fcc dönüşümünün enerji engelini aşacak değerdedir. Bundan dolayı oda sıcaklığında amorf-fcc dönüşümü doğal olarak meydana gelmektedir (Qi ve ark., 2008; Hendy ve ark., 2009).

KAYNAKLAR

- Binns C, 2001. Nanoclusters deposited on surfaces. Surf. Sci. Rep., 44: 1-49.
- Böyükata M, Belchiorb JC, 2008. Structural and Energetic Analysis of Copper Clusters: MD Study of Cu_n ($n = 2 - 45$). J. Braz. Chem. Soc., 19(5): 884-893.
- Cagin T, Dereli G, Uludogan M, Tomak M, 1999. Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals. Phys. Rev. B, 59(4): 3468-3472.
- Caprion D, Schober HR, 2003. Computer Simulation of Liquid and Amorphous Selenium. J. of Non-Crys. Solids, 326: 369-373.
- Chang WJ, 2003. Molecular-dynamics study of mechanical properties of nanoscale copper with vacancies under static and cyclic loading. Microelectronic Engineering, 65: 239-246.
- Daw MS, Hatcher RD, 1985. Application of the embedded atom method to phonons in transition metals. Solid State Comm., 56: 697-699.
- Finnis MW, Sinclair JE, 1984. A simple empirical N-body potential for transition metals. Philosophical Magazine, 50: 45-55.
- Grujicic M, Dang P, 1995. Computer simulation of martensitic transformation in Fe-Ni face-centered cubic alloys. Materials Science and Engineering A, 201: 194-204.
- Gui J, Cui Y, Xu S, Wang Q, Ye Y, Xiang M, Wang R, 1994. Embedded-atom method study of the effect of order degree on the lattice parameters of Cu based shape-memory alloys. J. Phys.: Condens. Matter, 6: 4601-4614.
- Hendy SC, Schebarchov D, Awasthi A, 2009. Molecular dynamics simulations of nanoparticles. Int. J. Nanotechnol., 6(3): 274-287.
- Jaque P, Toro-Labbe' A, 2002. Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. J. Chem. Phys., 117: 3208-3218.
- Joo SH, Choi SJ, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, Ryoo R, 2001. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. Nature (London), 412: 169-172.

- Kart SÖ, Erbay A, Kılıç H, Çagın T, Tomak M, 2008. Molecular dynamics study of Cu-Pd order alloys. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 31(1): 41-45.
- Kazanc S, 2006. Molecular dynamics study of pressure effect on glass formation and the crystallization in liquid CuNi alloy, *Computational Materials Science* 38; 405-409.
- Li TT, He C, Zhang WX, Cheng M, 2018. Structural and melting properties of Cu-Ni clusters: A simulation study. *Journal of Alloys and Compounds*, 752: 76-84.
- Lin JS, Ju SP, Lee WJ, 2005. Mechanical behavior of gold nanowires with a multishell helical structure. *Physical Review B*, 72: 085448.
- Louail L, Maouche D, Roumili A, Hachemi A, 2005. Pressure effect on elastic constants of some transition metals. *Mat. Chem. Phys.*, 91: 17-20.
- Marque's LA, Pelaz L, Aboy M, Lopez P, Barbolla J, 2005. Atomistic modelling of dopant implantation and annealing in Si: damage evolution, dopant diffusion and activation. *Comput. Mat. Sci.*, 33: 92-105.
- Mogck S, Kooi BJ, De Hosson JTM, 2004. Influence of metal-oxide interfaces on L1₂ ordering in Cu₃Pd. *Acta Materialia*, 52: 4651-4658.
- Parrinello M, Rahman A, 1980. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.*, 45: 1196-1201.
- Parrinello M, Rahman A, 1981. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52: 7182-7190.
- Poater A, Duran M, Jaque P, Labbe' AT, Sola' M, 2006. Molecular structure and bonding of copper cluster monocarbonyls Cu_nCO (n = 1-9). *J. Phys. Chem. B*, 110: 6526-6536.
- Rigby M, Smith EB, Wakeham WA, Maitland GC, 1986. *The forces between molecular*. Clarendon Press, 144, New York.
- Shao Y, Clapp PC, Rifkin JA, 1996. Molecular dynamics simulation of martensitic transformations in NiAl. *Metall. Mater. Trans. A*, 27A: 1477-1489.
- Sondon T, Saul A, Guevara J, 2007. Magnetic properties of Co-Rh and Ni-Rh nanowires. *Phys. B*, 298: 352-355.
- Sutton AP, Chen J, 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *J. Philosophical Magazine Letter*, 61: 139-146.
- Tolpin KA, Bachurin VI, Yurasova VE, 2012. Features of energy dependence of NiPd sputtering for various ion irradiation angles. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 273: 76-79.
- Qi WH, Huang BY, Wang MP, Liu FX, Yin ZM, 2008. Freezing of silver cluster and nanowire: A comparison study by molecular dynamics simulation. *Computational Material Science*, 42: 517-524.
- Wang L, Peng C, Gong J, 2010. Multishell structure formation in Ni nanowire under uniaxial strain along <001> crystallographic: A molecular dynamics simulation. *Physica B*, 405: 1721-1724.
- Valden M, Lai X, Goodman DW, 1998. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, 281: 1647-1650.
- Voter AF, Chen SP, 1987. Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al, and Ni₃Al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 82: 175.
- Zhang XJ, Chen CL, 2012. Phonon dispersion in the Fcc metals Ca, Sr and Yb. *J. Low Temp. Phys.*, 169: 40-50.