

**BAKIR VE NİKEL AMORF METALLERİNİN
TERMODİNAMİK KARARLILIĞININ
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Yavuz GÜRBÜZ

Yüksek Lisans Tezi

Anabilim Dalı: Fizik

Danışman: Prof. Dr. Soner ÖZGEN

HAZİRAN-2012

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR VE NİKEL AMORF METALLERİNİN
TERMODİNAMİK KARARLILIĞININ
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yavuz GÜRBÜZ

(101114101)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal Fiziği

Danışman: Prof. Dr. Soner ÖZGEN

Tezin Enstitüye verildiği tarih :12 HAZİRAN 2012

HAZİRAN 2012

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR VE NİKEL AMORF METALLERİNİN
TERMODİNAMİK KARARLILIĞININ
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yavuz GÜRBÜZ

(101114101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Haziran 2012

Tezin Savunulduğu Tarih : 28.06.2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Soner ÖZGEN

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Sefa KAZANÇ

Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN

HAZİRAN 2012

ÖNSÖZ

Bu çalışmada amorf maddelerin özellikle amorf formdaki ilaç yada dayanıklı maddelerin bu formda kristalleşmeden uzun süre kararlı bir biçimde kalması için termal kararlılığın neler bağlı olduğu araştırılmıştır. Yapılan çalışmada termal kararlılığın soğutma hızı ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Böylece termal kararlılığın artırılmasıyla ortalama raf ömrü üç yıl olan ilaçlar özelliğini yitirmeden uzun süre saklanabilirler ya da amorf formdaki araba lastiği veya tank mermisinin sabot denilen dış kısmı gibi amorf yapılarda bu özelliklerini yitirmeden uzun süre kullanılabilirler.

Ayrıca Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Anabilim dalı Yüksek Lisans Programı çerçevesinde hazırladığım amorf bakır ve nikelin termal kararlılığının moleküler dinamik yöntemi ile incelenmesi başlıklı yüksek lisans tezinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne, Fizik bölümüne ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Soner ÖZGEN' e en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

Yavuz GÜRBÜZ

ELAZIĞ-2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ	XIII
KISALTMALAR.....	XIV
SEMBOLLER LİSTESİ	XV
1.GİRİŞ	1
2. AMORF KATILARIN UYGULAMALARI.....	3
2.1 Amorf Katıların Üretilme Yöntemleri.....	4
3. AMORF MADDELERİN TERMODİNAMİĞİ.....	8
3.1 Özgül Isı	9
3.2 Amorf Katılarda Termal Kararlılık.....	12
4. MOLEKÜLER DİNAMİK	16
4.1. Gömülmüş Atom Metodu	18
4.1.1. Voter-Chen potansiyel yaklaşımı	19
4.1.2. Johnson potansiyel yaklaşımı	20
4.1.3. Mishin potansiyel yaklaşımı	21
4.2. Hazırlık Aşaması	22
4.3. Dengeleme Aşaması	23
4.4. Sonuç Analizi	24
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
5.1. Amorf oluşturma işlemi	28

5.2. Oluşturulan amorf yapıların zamana karşı kararlılıkları.....	35
5.2.1. Mishin potansiyeli için amorf bakırın zamanla kararlılığı.....	35
5.2.2. SC potansiyeli için amorf bakırın zamanla kararlılığı	44
5.2.3. SC potansiyeli için amorf nikelin zamanla kararlılığı.....	48
5.2.4. VC potansiyeli için amorf nikelin zamanla kararlılığı.....	50
5.3. Oluşturulan amorf yapıların termal kararlılıkları.....	52
5.3.1. Mishin potansiyeli için bakırın termal kararlılığı.....	52
5.3.2 SC potansiyeli için bakırın termal kararlılığı.....	57
5.3.3. SC potansiyeli için nikelin termal kararlılığı.....	61
5.3.4. VC potansiyeli için nikelin termal kararlılığı.....	63
6.SONUÇLAR.....	66
KAYNAKLAR	67

ÖZET

Bu çalışmada, amorf maddelerin genel özellikleri incelenmiş, teknolojiye yeri ve önemine değinilmiştir. EAM yöntemi kullanılarak moleküler dinamik simülasyon vasıtasıyla sıvı bakır ve nikel 10^{12} K/s , 10^{13} K/s , 10^{14} K/s soğutma hızları ile soğutulup simülasyon yoluyla amorf bakır ve nikel üretilmiştir. Üretilen amorf bakır ve nikel 100 K, 200 K, 300 K ve 400 K sıcaklıklarında $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilmiştir. $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilen amorf bakır ve nikelin kristalleşme davranışları incelenerek zamana karşı kararlılığı tespit edilmiştir. Ayrıca, amorf bakır 100 K'den 1390 K'e kadar, nikel 100 K'den 1820 K'e kadar 30 K sıcaklık artışları ile ısıtılarak amorf bakır ve nikelin termal kararlılığı belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda, sıvı nikel ve bakır amorf hale dönüştürmek için 10^{13} K/s ve daha büyük soğutma hızlarının gerektiği görüldü. Soğutma hızı artıkça oluşan amorf yapının zamana karşı kararlılığının daha büyük olduğu belirlendi. Büyük soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakır ve nikelin termal kararlılığının daha yüksek olduğu gözlemlendi. Nikelin termal kararlılığının bakırın termal kararlılığından daha büyük olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Amorf maddeler, Amorf maddelerin termal kararlılığı, Moleküler dinamik simülasyonu.

SUMMARY

In this study, general properties of amorphous substances were made and the importance in technology of this substances were mentioned. Using the EAM method , by means of molecular dynamics simulations , liquid copper and nickel were cooled with cooling rates of 10^{12} K/s , 10^{13} K/s , 10^{14} K/s in order to produce the amorphous copper and nickel. Produced amorphous copper and nickel were kept for $2 \cdot 10^{-9}$ s at 100 K, 200 K, 300 K, 400 K temperatures. The structural stability against time of amorphous copper and nickel for a time period of $2 \cdot 10^{-9}$ s was determined taking into account crystallisation. In addition, while amorphous copper was heated from 100 K to 1390 K with temperature increment of 30 K and amorphous nickel was heated from 100 K to 1820 K with the same temperature increments, thermal stability of the amorphous copper and nickel were determined.

According to the findings, it has been determined that at least 10^{13} K/s or more temperature rates are needed in order to obtain amorphous nickel and copper. Also, it has been found that, as increasing in the temperature rates both the thermal stability of the models and time stability increase. In addition, it has been shown that the stability of amorphous nickel is higher than amorphous copper.

Key words : Amorphous substances, Thermal stability of the amorphous substances, Molecular Dynamic Simulation.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Kristal ve cam yapıların şematik gösterimi.....	1
Şekil 1.2. Kristal ve amorf materyal için klasik difraksiyon şekli.....	2
Şekil 1.3. Bazı maddeler için sağlamlığın, elastik limite karşı grafiği.....	3
Şekil 2.1. Chaudhari, Giessen, Turnbull (1980) tarafından çizilen, metalik camın eriyik savurması.....	4
Şekil 2.2. Amorf katıların oluşumunun dört metodu (a)Yavaş soğuma, (b) ılıman soğutma (c) Hızlı “uyarımlı-soğutma” ve (d) Gaz fazından yoğunlaşma.....	6
Şekil 2.3. Altın-Silisyum alaşımının farklı kompozisyonları için faz diyagramı.....	7
Şekil 3.1. (a)Camsı SiO_2 ve kristal SiO_2 için özgül ısısının sıcaklıkla değişimi.(b) Camsı SiO_2 kristal SiO_2 için termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	9
Şekil 3.2. 2 K nin yukarısındaki camlar (SiO_2 , Se ve Polietilen)için özgül ısılarının (C/C_{DEB}) azalan sıcaklığa (T/θ_D) karşı grafiği.....	10
Şekil 3.3. 25 mK nin yukarısında SiO_2 in özgül ısısı	11
Şekil 3.4. Süper iletken amorf metal alaşımının $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ sıcaklığın fonksiyonu olarak özgül ısısı.....	12
Şekil 3.5. Tipik hacimli metalik cam sistemleri için ΔH^{am} ve ΔT_x arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.....	14
Şekil 4.1. Radyal dağılımın atomik konumlar üzerinden değerlendirilmesi.....	25
Şekil 4.2. Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları.....	26
Şekil 5.1. Mishin Potansiyel fonksiyonu için 10^{12} K/s hızıyla soğutulan Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	29
Şekil 5.2. Mishin Potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızıyla soğutulan Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	29

Şekil 5.3. Mishin Potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızıyla soğutulan Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	30
Şekil 5.4. SC Potansiyel fonksiyonu için 10^{12} K/s hızıyla soğutulan Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	31
Şekil 5.5. SC Potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızıyla soğutulan Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	31
Şekil 5.6. SC Potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızıyla soğutulan Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	32
Şekil 5.7. SC Potansiyel fonksiyonu için 10^{12} K/s hızıyla soğutulan Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	32
Şekil 5.8. SC Potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızıyla soğutulan Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	33
Şekil 5.9. SC Potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızıyla soğutulan Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	33
Şekil 5.10. VC Potansiyel fonksiyonu için 10^{12} K/s hızıyla soğutulan Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	34
Şekil 5.11. VC Potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızıyla soğutulan Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	34
Şekil 5.12. VC Potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızıyla soğutulan Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları.....	35
Şekil 5.13. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	36
Şekil 5.14. Mishin potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf bakırın 2. 10^{-9} s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	36
Şekil 5.15. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	37
Şekil 5.16. Mishin potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf bakırın 2. 10^{-9} s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	37
Şekil 5.17. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 200 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	38
Şekil 5.18. Mishin potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 200 K'deki amorf bakırın 2. 10^{-9} s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	38

Şekil 5.19. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 200 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	39
Şekil 5.20. Mishin potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 200 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	39
Şekil 5.21. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 300 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	40
Şekil 5.22. Mishin potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 300 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	40
Şekil 5.23. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 300 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	41
Şekil 5.24. Mishin potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 300 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	41
Şekil 5.25. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	42
Şekil 5.26. Mishin potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	42
Şekil 5.27. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	43
Şekil 5.28. Mishin potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	43
Şekil 5.29. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	44
Şekil 5.30. SC potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	45
Şekil 5.31. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	45
Şekil 5.32. SC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	46
Şekil 5.33. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	46
Şekil 5.34. SC potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	47

Şekil 5.35. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	47
Şekil 5.36. SC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf bakırın 2. 10^{-9} s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	48
Şekil 5.37. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf nikelin E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	48
Şekil 5.38. SC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf nikelin 2. 10^{-9} s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	49
Şekil 5.39. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf nikelin E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri.....	49
Şekil 5.40. SC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf nikelin 2. 10^{-9} s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	50
Şekil 5.41. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf nikelin E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri	50
Şekil 5.42. VC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf nikelin 2. 10^{-9} s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	51
Şekil 5.43. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf nikelin E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri	51
Şekil 5.44. VC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf nikelin 2. 10^{-9} s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu.....	52
Şekil 5.45. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın E_p -T,H-T,V-T ve MSD-T grafikleri	53
Şekil 5.46. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın bazı sıcaklıklardaki radyal dağılım fonksiyonları.....	54
Şekil 5.47. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtma sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri.....	54
Şekil 5.48. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın E_p -T,H-T,V-T ve MSD-T grafikleri	55
Şekil 5.49. Mishin potansiyel fonksiyonu için için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları.....	56

Şekil 5.50. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri	56
Şekil 5.51. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın E_p -T,H-T,V-T ve MSD-T grafikleri	57
Şekil 5.52. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları.....	58
Şekil 5.53. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri	59
Şekil 5.54. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın E_p -T,H-T,V-T ve MSD-T grafikleri	60
Şekil 5.55. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları.....	60
Şekil 5.56. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri.....	61
Şekil 5.57. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin E_p -T,H-T,V-T ve MSD-T grafikleri.....	62
Şekil 5.58 SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları.....	62
Şekil 5.59. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri.....	63
Şekil 5.60. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin E_p -T,H-T,V-T ve MSD-T grafikleri.....	64
Şekil 5.61. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları.....	64

Şekil 5.62. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri.....65

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 Amorf katıların teknolojik uygulamaları.....	3
Tablo 4.1 Voter-Chen EAM yaklaşımının Ni için potansiyel parametreleri.....	20
Tablo 4.2 Johnson EAM yaklaşımının Cu için potansiyel parametreleri.....	21

KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri (differential scanning calorimetry)
EAM	: Gömülmüş atom metodu (Embedded Atom Method)
FCC	: Face center cubic (Yüzey merkezli kübik)
FS	: Finnis–Sinclair
LJ	: Lennard-Jones
MSD	: Kare ortalama yerdeğiştirme
MD	: Moleküler dinamik
MDH	: Moleküler dinamik hücresi
PR	: Parrinello ve Rahman
RDF	: Radyal dağılım fonksiyonu
SC	: Sutton-Chen
VC	: Voter–Chen
TEM	: İletimli elektron mikroskopisi, (transmission electronmicroscopy)
XRD	: X ışınları difraksiyon (X-ray diffraction)

SEMBOLLER LİSTESİ

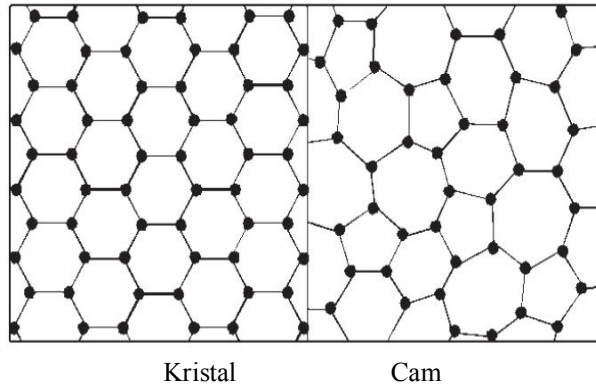
λ	: Dalga boyu
T_f	: Erime yada donma sıcaklığı
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
C_v	: Öz ısı
k_B	: Boltzman sabiti
θ_D	: Debye sıcaklığı
ρ	: Yoğunluk
v_D	: enine ve boyuna ses hızının ağırlıklı ortalaması
ΔT_x	: Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi
H	: Entalpi
G	: Gibbs serbest enerjisi
S	: Entropi
T_x	: Kristalleşme sıcaklığı
P	: Basınç
V	: Hacim
$\mathbf{r}_i$	: Bir i atomunun konumu
$\mathbf{s}_i$	: Skala vektörü
L	: Lagrange fonksiyonu
Π	: Mikroskobik zor tensörü
E_T	: Toplam potansiyel enerji
$\phi(r_{ij})$	: İtici etkileşimleri tanımlayan ikili etkileşme fonksiyonu
$\rho(r)$	: Herhangi bir komşu atomun i koordinatlarındaki elektrostatik yük yoğunluğunu tanımlayan bir fonksiyon
$F_i(\bar{\rho}_i)$	: Gömme enerjisini tanımlayan bir fonksiyondur

- D_M : Potansiyel derinliği
- α_M : Potansiyel minimumundaki eğriliğin ortalama değeri
- R_M : Denge bağ uzaklığıdır
- $\rho(r)$: Elektrostatik yoğunluk fonksiyonu
- r_{cut} : Kesme mesafesi
- $H(x)$: Ünite step fonksiyonudur
- $P(v_x)$: Maxwell hız dağılımı
- E_{kin} : Kinetik enerji
- E_p : Potansiyel enerji
- T : Sıcaklık
- β : Termostat parametresi
- $g(r)$: Radyal dağılım fonksiyonu
- $n(r)$: Referans noktası olarak seğıilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı
- C_v : Sabit hacim altında öz ısısı
- C_p : Sabit basınç altında öz ısısı

1.GİRİŞ

Pek çok katı; kendisini oluşturan atom, iyon veya moleküllerin düzgün ve tekrarlanan üç boyutlu desenler oluşturduğu bir kristal yapıya sahiptir. Bir kristalin tanımlayıcı özelliği uzun mesafeli atomik düzenin varlığıdır [1].

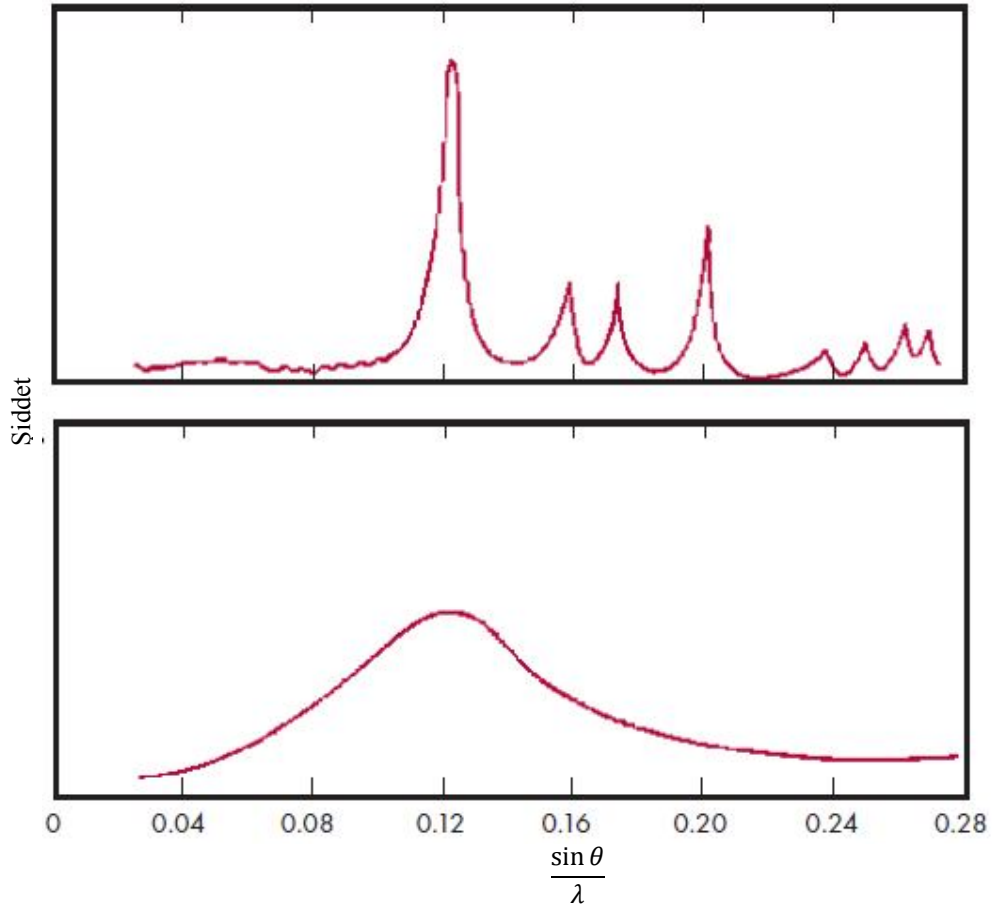
Diğer katıları oluşturan parçacıklar arasındaki düzen ise kristallerdeki kadar belirgin değildir. Parçacıkları arasında belirgin bir düzen olmayan bu katılar genellikle yüksek viskozite değerine sahip aşırı soğutulmuş sıvılar olarak düşünülebilir. Cam, zift ve pek çok plastik bu tür amorf katıların örnekleridir [1]. Şekil 1.1 de görüldüğü gibi kristal yapıda uzun mesafe düzeni bulunurken, amorf (camsı metal, metalik cam v.b.) yapıda uzun mesafeli düzenin varlığından bahsedilemez [2].



Şekil 1.1. Kristal ve cam yapıların şematik gösterimi [2].

Amorf bir katı için atomlar arasını geçecek kadar küçük dalga boyuna sahip X ışınları, nötron veya elektron bombardımanı ile görünür ışıktaki girişim desenine benzer bir difraksiyon deseni oluşturulabilir. Difraksiyon desenindeki pikin şiddeti ve konumu atomların düzeni ve konumu ile belirlenir. Kristal katılar için difraksiyon deseni bir nevi materyalin parmak izidir ve materyalin teşhisinde kullanılabilir. Difraksiyon deseni kristal katıların yapısının düzenli doğasının doğrudan sonucudur. Amorf katılar böyle bir düzene sahip değildir. Amorf ve kristal yapılar için difraksiyon desenleri Şekil 1.2 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi amorf maddelerin difraksiyon desenindeki pikler yaygın iken

kristallerde keskin pikler vardır. Sonuçta bu difraksiyon desenleri maddenin amorf olup olmadığını belirlemede kullanılır, fakat onun kimyasal içeriğini belirleyemez [2].

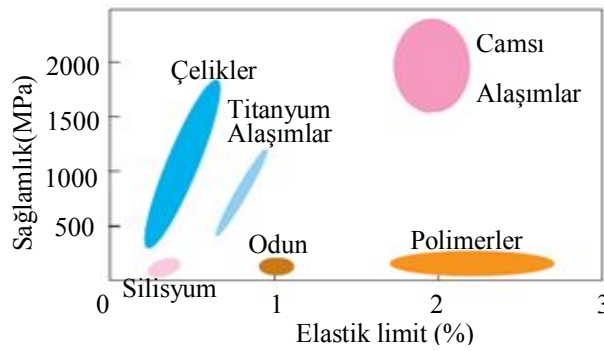


Şekil 1.2. Üstteki şekil kristal materyal için alttaki ise amorf materyal için klasik difraksiyon eğrisidir [2].

Amorf katılar da yapılarında kısa erimli bir düzen gösterirler. Amorf bir katıdaki bağların sağlamlığı uzun erimli bir düzenin yokluğundan ötürü birbirinden farklıdır. Amorf bir katı ısıtıldığında, zayıf bağlar diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda kırılırlar ve katı yavaş yavaş yumuşayıp erimeye başlar. Bir kristal katıda ise, bağlar aynı anda kırılır, erimenin başlangıcı anidir [1, 2].

2. AMORF KATILARIN UYGULAMALARI

Amorf katıları önemli kılan özelliklerden biri mekanik olarak çok sağlam ve çok elastik malzemeler üretmede elverişli olmalarıdır. Bu özellikleri onların askeri sanayide ve daha birçok yerde geniş kullanım alanı bulmasına neden olmuştur. Şekil 1.3 de sağlamlık-elastik limit grafiğinden de görüldüğü verilen maddeler içinde en sağlam ve en elastik olanı camsı alaşımlardır [2].



Şekil 1.3. Bazı maddeler için sağlamlığın, elastik limite karşı grafiği [2].

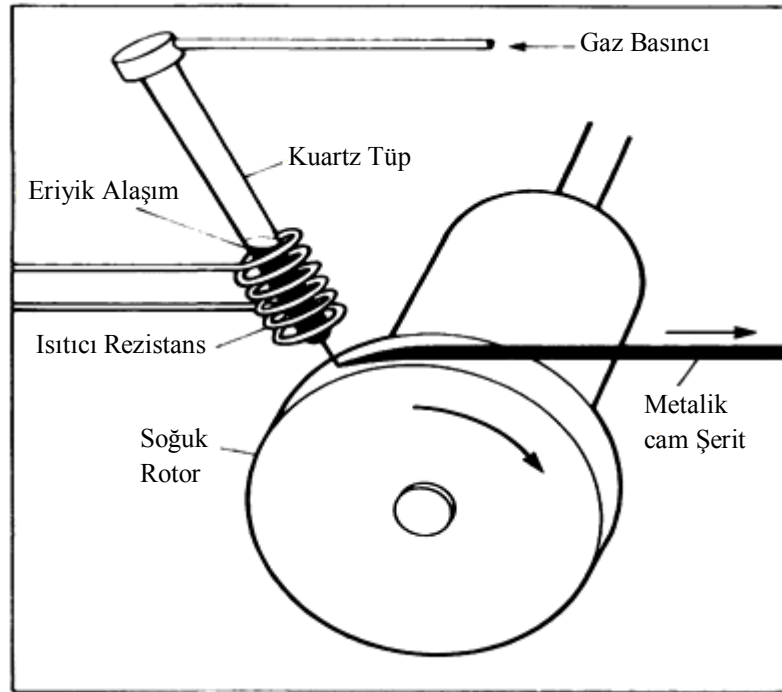
Amorf katıların kullanım alanları, bazı teknolojik uygulamaları ve kendine has özellikleri Tablo 1.1 deki gibi özetlenebilir [3].

Tablo 1.1. Amorf katıların teknolojik uygulamaları [3].

Amorf Katının tipi	Örnek	uygulamaları	Kendine has özellikleri
Oksit cam	$(SiO_2)_{0.8}(Na_2O)_{0.2}$	Pencere Camı vb.	Saydamlık, Katılık, Büyük bir yaprak olarak şekillendirilebilirlik
Oksit cam	$(SiO_2)_{0.9}(GeO_2)_{0.1}$	İletişim ağları için dalga taşıyıcı fiber optik kablo	Ultra saydamlık, Safılık, Tek tip fiber olarak şekillendirilebilirlik
Organik Polimer	Polisitren	Plastikler için yapı malzemesi	Sağlamlık, Hafiflik, İşleme kolaylığı
Kaljojenit cam	Se, As_2Se_3	Kserografi(Kopyalama yöntemi)	Foto iletkenlik
Amorf Yarıiletkenler	$Te_{0.8}Ge_{0.2}$	Bilgisayar hafıza elemanları	Elektrik alan etkili amorf kristal dönüşümü
Amorf Yarıiletkenler	$Si_{0.9}H_{0.1}$	Güneş pilleri	Fotovoltaik optik özellikler, ince filmler
Metalik Camlar	$Fe_{0.8}B_{0.2}$	Transformatör çekirdeği	Ferromanyetizma, düşük kayıp, uzun şerit olarak şekillendirilebilirlik

2.1. Amorf Katıların Üretilme Yöntemleri

Metalik camların üretilme yöntemlerinden etkili bir teknik eriyik savurma (melt spinning) diye bilinen yöntemdir. Bu teknikte şekil 2.1’deki gibi sıcak eriyik bir metal oda sıcaklığı ya da daha düşük sıcaklıktaki hızlı dönen bir silindir üzerine püskürtülür. Sıvı metal yaklaşık 50 mikron (0,5 mm) kalınlığında ince bir film olarak dönen silindirden ayrılır. Film çok ince olduğu, büyük bir soğutucu ile yakın temas halinde olduğu ve metaller yüksek ısı iletkenliğine sahip olduğu için sıvı çok hızlı bir biçimde soğur ve katılaşır. Sıcaklık her milisaniyede yaklaşık olarak 1000 K azalır. Metalik camın katı filmi 1 Km/dk hızla dönen rotordan sürekli bir şerit olarak rotora teğet bir biçimde ayrılır [3].



Şekil 2.1. Chaudhari, Giessen, Turnbull (1980) tarafından çizilen, metalik camın eriyik savurması. Amorf metalin katı şeridi 1 km/dak hızla ayrılır [3].

İşlenen metal iki şekilde katılaşabilir:

1. Eğer sıvının sıcaklığı T_f (erime ya da donma sıcaklığı) sıcaklığına düşürülürse sıvı kristal biçiminde katılaşır
2. Kristalleşme için gereken süreden önce sıcaklık T_g (camsı geçiş sıcaklığı) sıcaklığının altına düşürülürse aşırı soğumuş sıvı cam olarak katılaşır ve esas olarak süresiz bu formda kalır. Sıcaklık $T_g < T < T_f$ arasında iken sıvının kristalleşme riski vardır [3].

Daha öncede ifade ettiğimiz gibi bir materyalin amorf bir katı olarak hazırlanması için soğutma yeteri kadar (yani $T < T_g$) olmalıdır ve yeteri kadar hızlı yani $T_g < T < T_f$ sıcaklığı kristalleşme olmadan çok kısa bir zamanda geçilmelidir. Bu dönüşüm aşırı soğutulan herhangi bir sıvı için (kristalleşme aralığı hariç) gözlenebilir [3].

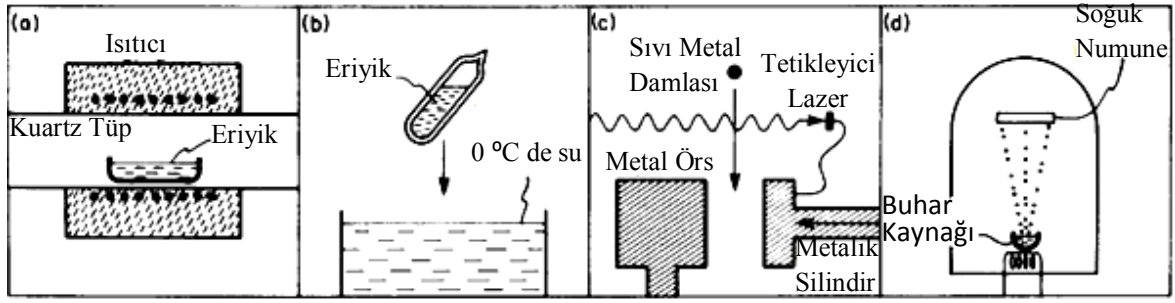
Birçok materyal için soğutma hızı $T=10^6$ K den çok daha yavaştır. Bir metalik camı soğutmak için tek milisaniyelik zamanın aksine Mt. Palamor teleskopunun katı kabartmalı diskini oluşturan SiO_2 oluşturmak için geçen zaman sekiz aydır. Bir cam hazırlamak için yüksek bir soğutma hızındansa düşük bir soğutma hızı materyali hazırlamak için daha kolaydır [3].

Şekil 2.2 sistematik olarak farklı soğutma oranları aralıklarında amorf katıların hazırlanması için dört tekniği gösterir. Bu teknikler kristal katı hazırlamak için kullanılan tekniklerden temel olarak farklı değildir: Esas nokta kristal formu oluşturmak için yeterince yavaş bir soğutmadan ziyade cam formu oluşturmak için hızlı bir soğutmaya dikkat edilmesidir [3].

Cam-oluşturma eğilimi çok yüksek olan materyaller için, ısıtıcının kapatılmasıyla eriyiğin yavaş bir biçimde soğumasına müsaade edilebilir veya programlı bir biçimde soğutulabilir (Şekil 2.2a). Tipik olarak soğutma hızları 10^{-4} den 10^{-1} K/s aralığındadır. Bu kategorideki metalik camlar SiO_2 , As_2S_3 ve polisterin'dir [3].

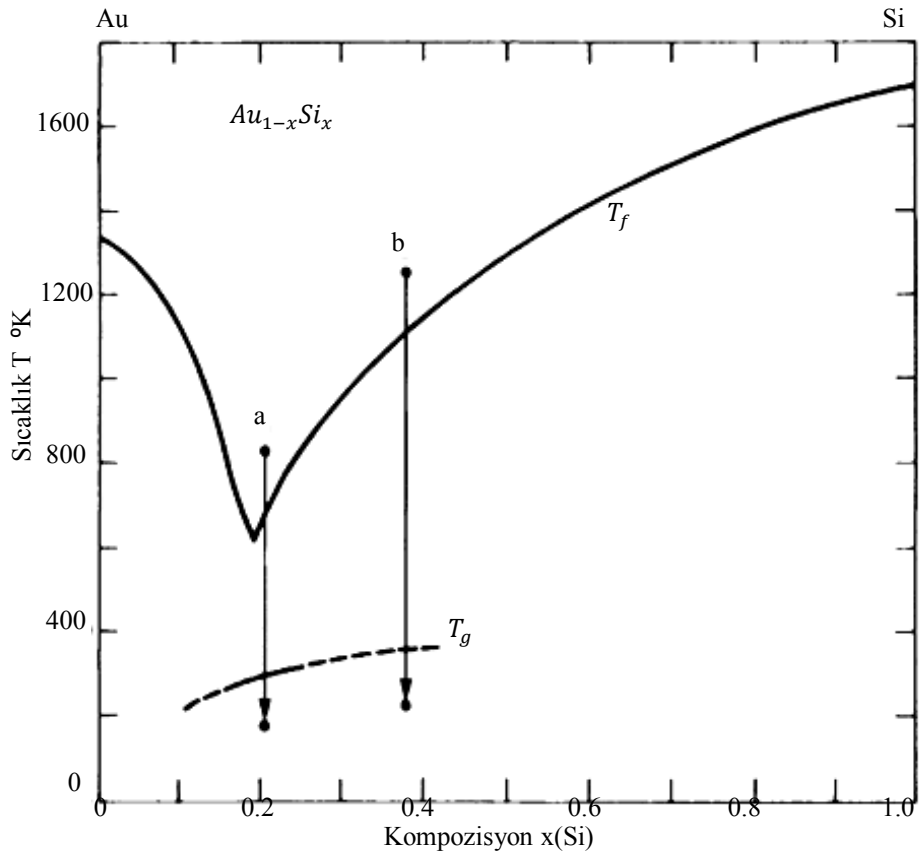
Şekil 2.2b deki gibi eriyiğin buzlu su banyosuna konulursa 10^1 - 10^2 K/s aralığında soğutma hızı elde edilir. Se camı bu şekilde hazırlanabilir. Bu metalik camlar ince film oluşturan diğer metalik camlardan ziyade iri (bulk) bir biçimde amorf yapı oluşmasına müsaade edecek cam-oluşturma eğilimine sahiptir [3].

Şekil 2.2c çizilen teknik metalik camlar için özel olarak geliştirilmiş bir diğer eriyik soğutma metodudur (eriyik savurma metodu en çarpıcı örnektir). Bu metotlar genel olarak uyarılı-soğutma (splat-quenching) diye bilinir ve 10^5 - 10^8 K/s aralığında soğutma hızı değerleri elde edilir. Örs ve çekiç damla-ezme metodu ile sıvı damla iki taraftan sıkıştırılarak ani olarak soğur ve bu yöntem Au-Si alaşımları gibi metalik camların miligramlık numunelerini elde etmek için kullanılır [3].



Şekil 2.2. Amorf katıların oluşumunun dört metodu (a)Yavaş soğuma, (b) ılıman soğutma (c) Hızlı “uyarımlı-soğutma” ve (d) Gaz fazından yoğunlaşma [3].

Şekil 2.2d’de verilen buharla-yoğunlaştırma tekniklerinin en basitidir. Söz konusu maddenin bir numunesinin buharı tarafından bir vakum odasında oluşturulan buhar akımı soğuk substratın yüzeyine çarpar. Atomlar yüzey üzerinde yoğunlaşırken, kristal yapıya dönüşmeden önce termal enerjilerini kaybettikleri için şartların düzenlenmesi halinde biriken tortu amorf yapıya dönüşür. Buhar-yoğunlaştırma tekniği tipik olarak 5-50 μm kalınlığında ince film biçiminde amorf katı üretir. Si, Ge ve elemental metalik camlar olan Fe, Co ve Bi bu amorf katılara örnek olarak verilebilir. Saf metaller için substrat çok soğuk tutulmalıdır (<20 K). Se ve As_2S_3 gibi maddelerin ince filmi gerektiğinde buharla yoğunlaştırma yerine eriyik soğutma tekniği kullanılır. Cam-oluşturma eğilimi tek atomlu elementlere nazaran (saf silikon gibi) yapısında iki çeşit atom bulunduran (silikon-altın alaşımı gibi) alaşımlarda daha büyüktür. Şekil 2.3 $\text{Au}_{1-x}\text{Si}_x$ ikili sistem için sıcaklığın bileşenlerin oranına karşılık faz diyagramıyla ilgili yönlerini gösterir. Alaşım için $0 < x < 1$ için sıvı kararlıdır ve böylece erime noktası T_f tek bileşenli uç noktalara ($x=0$ veya $x=1$) kıyasla düşüktür. Ötektik kompozisyon $x=0.2$ iken erime noktasının minimum olduğu görülebilir ve bu noktada T_g/T_f oranı en büyük değerini alır (bu sistem için bu değer 0.5 tir). As_2S_3 ve SiO_2 gibi mükemmel metalik camlar için bu oran yaklaşık olarak 0,7 dir. Şekildeki ötektik kompozisyona yakın bir a noktasında b noktasına göre sıvı çok daha hızlı bir biçimde metalik cama dönüşür. T_g ve T_f arasındaki tehlikeli bölgede eriyik hem termodinamik olarak hem de kinetik olarak kristalize olma yeteneği daha fazladır. Sonuçta ötektik kompozisyon metalik cam oluşumuna daha meyillidir. Gözlemle tutarlı olarak $\text{Au}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ uyarımlı soğutma ile metalik cama dönüştürülebilmıştır. Saf silikon buharlı soğutma ile amorf forma dönüştürülebilmıştır fakat saf altın henüz amorf bir katı olarak hazırlanamamıştır [3].



Şekil 2.3. Altın-Silisyum alaışımının farklı kompozisyonları için faz diyagramı. T_f eğrisi Predel ve Bankstahl (1975) tarafından, T_g eğrisi Chen ve Turnbull (1968) tarafından çizilmiştir [3].

3. AMORF MADDELERİN TERMODİNAMİĞİ

Amorf maddelerin düşük sıcaklıklarda ilginç ısısal özellikleri oldukça geneldir. Ancak bu özelliklerin deneysel olarak gözlenmesi beklenmiyordu. Saf bir kristalin ısı sığası düşük sıcaklıklarda Debye'nin yasasına uyar. Bu özellik uzun dalga boylu fonon uyarılmalarından kaynaklanır. Cam ve amorf yapıların Debyenin T^3 yasasına uyması beklenirken Zeller ve Pohl'un yaptığı deneyler sonucu 1 K sıcaklığın altında yalıtkan camların ısı sığasında lineer bir terim olduğu görüldü. Gerçektende 25 mK sıcaklıkta cam silisyumun ısı sığası Debye fonon katkısından 1000 kez daha fazladır[4].

Bu anormal lineer katkı amorf katıların büyük çoğunluğunda gözlenmiştir. Hunklinger ve ekibinin çalışmaları anormal özelliklerin çok salıncı bir sistemden değil de iki düzeyli bir sistemden kaynaklandığına işaret etmektedir [4].

Düşük sıcaklıklarda amorf yapıların çarpıcı yönü ısı sığası, termal iletkenlik, akustik, dielektrik soğrulma gibi fononla ilgili özelliklerinin kendi kristal kardeşlerine kıyasla çok farklı davranış sergilemeleridir. Kristal katıların düşük sıcaklıklardaki termal özellikleri Debye teorisi ile iyi bir biçimde anlaşılmıştır. Bu teoriye göre öz ısı [5];

$$C_v = \frac{234Nk_B T^3}{\rho \theta_D^3} = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4 T^3}{h^3 \rho v_D^3} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada ρ yoğunluk, N atom sayısı ve v_D enine ve boyuna ses hızının ortalaması ile verilmiştir[5]:

$$\frac{3}{v_D^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \quad (3.2)$$

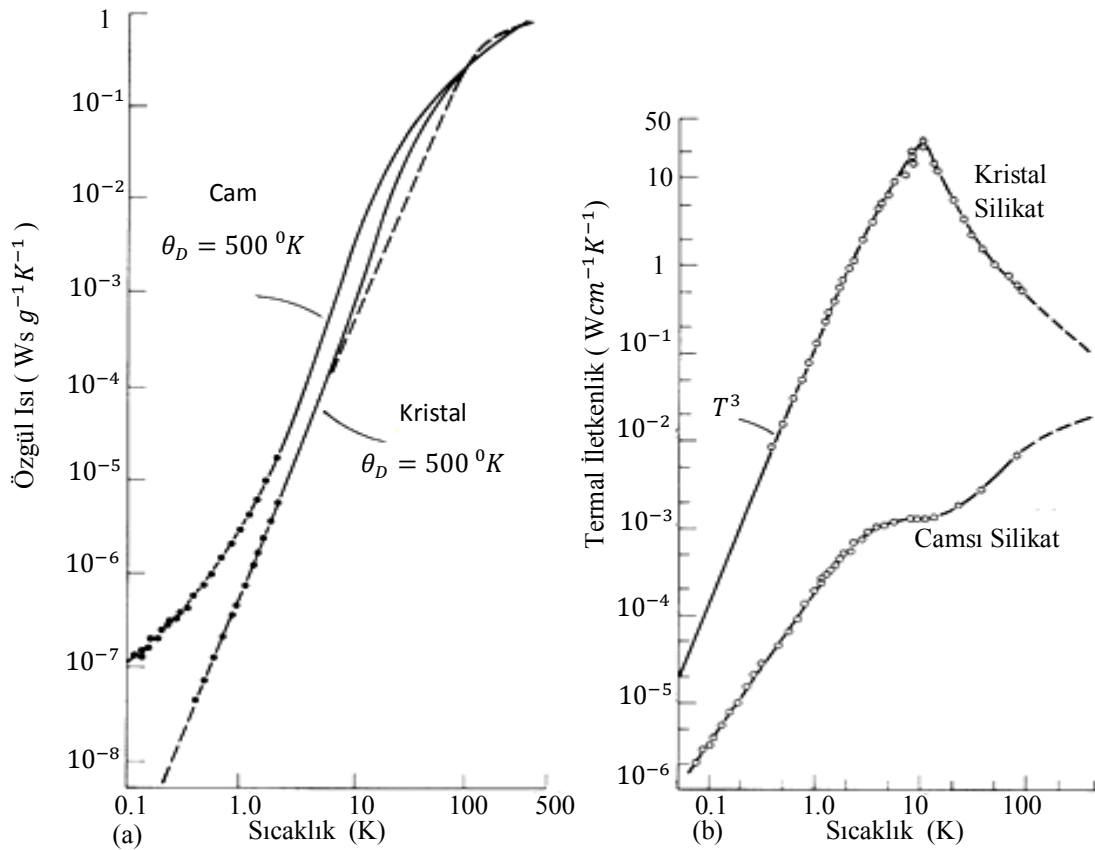
Şekil 3,1 (a) ve (b) camsı silikat ve kristal silikat için sıcaklığın fonksiyonu olarak termal iletkenlik ve özgül ısının değişimini gösterir. Şekil 3.1(a) görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda ($0.1 \text{ K} < T < 1 \text{ K}$) camsı silikatın özgül ısı Debye teorisinin öngörüsünden çok daha yavaş azalır. Bu durumda camsı silikat için yukarıdaki denklem yerine öz ısı [5],

$$C_v = aT + bT^3 \quad (3.3)$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada b Debye'nin öngörüsünü aşar. Yine Şekil 3.1b den görüldüğü gibi termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi camsı silikat için kristal silikata göre oldukça farklıdır [5].

3.1. Özgül Isı

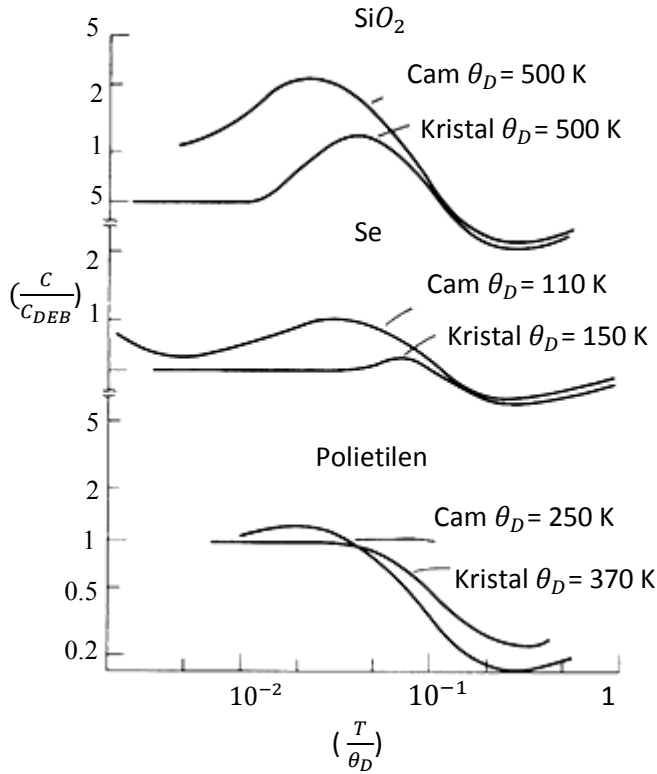
Diğer termal özellikler gibi özgül ısıda 2 K nin altında ve üstünde iki sıcaklık bölgesine uygun olarak ayrılabilir [5].



Şekil 3.1. (a) Pohl (1981) tarafından çizilen, Camsı SiO₂ ve kristal SiO₂ için özgül ısısının sıcaklıkla değişimi. (b) Zeller ve Pohl (1971) tarafından çizilen, Camsı SiO₂ kristal SiO₂ için termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi [5].

Öncelikle $T > 2$ K durumunu ele alalım. Şekil 3.2 çok farklı yapıdaki üç materyalin (bunlar SiO₂, Se ve Polietilen'dir) tipik davranışlarını gösterir. Kristal ve amorf materyal için C/T^3 (veya ona eş olan C/C_{DEB}) ün sıcaklıkla değişim grafiğinde bir pik görülmektedir. Amorf materyallerde de bu durum gözlenir fakat amorf materyal için pikin bulunduğu noktadaki sıcaklık daha düşüktür. Şimdiye kadar çalışılan tüm amorf materyallerde aşırı ısı kapasitesi durumu gözlenmiştir fakat pik'in oluşma sıcaklığı

kristallere kıyasla farklıdır. Bu farklılığın nedeni bilinmiyor. Titreşimlerden kaynaklanan hesaplamalar düşük frekanslı durum yoğunluğunun davranışları için kazanılmış olan teorik anlayışımız için şu anda aşırı zordur ve bu yüzden bu düzensizliklerin kaynağı belirsiz olarak kalır [5].

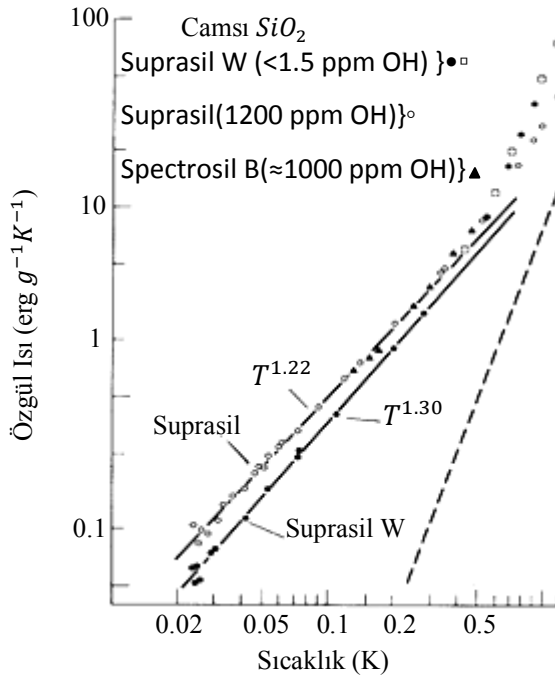


Şekil 3.2. Pohl (1981) tarafından çizilen, 2 K'nin yukarıdaki camlar (SiO_2 , Se ve Polietilen) için özgül ısılarının (C/C_{DEB}) azalan sıcaklığa (T/θ_D) karşı grafiği [5].

Şekil 3.2 de $T < 2$ °K için amorf materyallerin grafiğinden gözlenen bir diğer özellik C/C_{DEB} değerinin Debye limitinde birleşme eğiliminin olmadığıdır. Şekil 3.1a'dan da görüldüğü gibi ısı kapasitesi Debyenin öngörüsüne göre T^3 ile orantılı düşmesi gerekirken çok daha yavaş azalmıştır ve denklem (3.3) amorf yapı için bu grafiği daha iyi açıklar. Bu denkleme göre C/T nin T^2 ye karşı çizilen grafiği lineer olmalıdır ve $T=0$ için bir C_1 değerini alır. Bu durum birçok amorf yapı için gözlenmiştir. Jones ve arkadaşlarına göre (1978), lineer terimi çok küçük olan kristal olmayan yalıtkan bir örnek amorf arseniktir. Birbirine benzer amorf arsenik ve amorf germanyum herhangi bir esnek yapı birimine sahip olmadıkları için ilginçtir. Özgül ısıdaki bu lineer terim düşük düzenli atomlar içeren materyallerin düzensizliğinde baskın rol oynar. Burada dikkat edilecek olursa amorf

yapıdan ziyade düzensiz yapı terimi kullanılmıştır. Anormal özgül ısıya sahip bu tür düzensiz kristaller vardır. Pratikte anormal terimin lineerliğinde sapma sıkça Şekil 3.3 deki gibi olur [5].

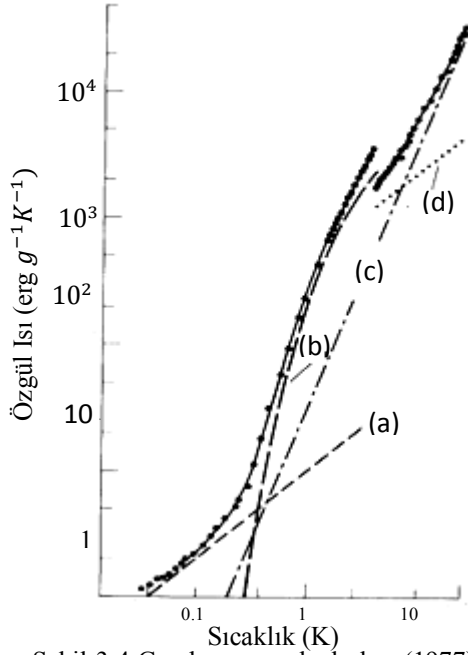
Camsı metaller için T ile lineer olan ve elektronik katkı tarafından maskelenen özgül ısıya örgü katkısı bir problem halini alır. Herhangi bir olası anormal özgül ısı ortaya çıkarmak için elektronik etkileri elimine edilen önemli deneylerin sonuçları Şekil 3.4 de verilmiştir. Eriyik savurma metodu ile elde edilen camsı $Zr_{70}Pd_{30}$ un şeridi $T_c = 2.53 K$ sıcaklığının altında bir süper iletkenidir [5].



Şekil 3.3 Pohl (1981) tarafından çizilen, 25 mK nin yukarısında SiO_2 in özgül ısısı. Suprasil ve Spectrosil B yüksek OH konsantrasyonuna, düşük metal konsantrasyonuna sahiptir. Suprasil W düşük OH, 230 ppm. Cl ve 290 ppm. F konsantrasyonuna sahiptir. Kesikli çizgi Debye özgül ısıdır $C_{DEB} = 8T^3 \text{ erg } g^{-1} K^{-4}$ [5].

T_c sıcaklığının altında çiftlenmemiş normal elektronlar ortaya çıkar ve ayrıca özgül ısıya elektronik katkı ortadan kalkar. Bu materyal için T_c sıcaklığının altında denklem (3.3) te verildiği gibi yalıtkan camsilarda bulunanlara benzer bir şekilde anormal lineer özgül ısıya sahip olduğu bulunmuştur [5].

Özetle özgül ısıdaki anormal lineer terim birçok camı katı için karakteristik bir özelliktir. 'a' sabiti $1-5 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ arasında değerler alır. Ancak çok düşük sıcaklıklarda lineerlik tam olarak gözlenemez ve özgül ısı genellikle kullanılan numuneye bağlıdır [5].



Şekil 3.4 Graebner ve arkadaşları (1977), tarafından çizilen, Süper iletken amorf metal alaşımının $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ sıcaklığın fonksiyonu olarak özgül ısı. $T_c = 2.53 \text{ K}$ sıcaklığında süper iletkenlik geçişi açıkça görülmektedir. (a) eğrisi özgül ısıdaki lineer terimdir; (b) eğrisi T_c sıcaklığının altında normal elektronlar yüzünden özgül ısıya üssel azalışıdır; (c) eğrisi 10 K sıcaklığına yakın sıcaklıklarda özgül ısıya T^3 üsseldir; (d) eğrisi T_c sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda özgül ısıya elektronik katkıyı temsil eder [5].

3.2. Amorf Katılarda Termal Kararlılık

Termal kararlılık (ΔT_x) ve tipik iri (bulk) metalik bir camın amorf oluşum entalpisi (ΔH^{am}) arasında lineer bir ilişki vardır. (ΔT_x) in (ΔH^{am}) ile değişim grafiğinin eğimi kompozisyonun termal kararlılığının hassasiyetini belirtir ve bu eğim amorf fazın lokal atomik yapısının temel kristal fazına benzeyip benzemediğini belirtir. Pozitif bir eğim onların karşılıklı olarak birbirine benzediği anlamına gelir [6].

Yüksek cam oluşturma yeteneği ile vasıflandırılan iri metalik camlar için aşırı soğutulmuş sıvı bölgesine genişliği arttıkça termal kararlılık artar. Ancak termodinamik olarak yarı kararlı oldukları için, ısıtıldıklarında daha kararlı bir hale gelirler ve yüksek

sıcaklıklarda kristalize olurlar. Sonuçta hacimli metalik camların eşsiz özellikleri kaybolur. Diğer taraftan daha uygun hale getirilmiş özelliklere sahip kristal elde etmek için etkili bir araç olarak, kristalleşme kendi kendine kurulur. Bundan dolayı kristalleşme mekanizmalarını anlamamızda ve iri metalik camların termal kararlılığını değerlendirmede yararlı bir metot elde etmek için önemlidir [6].

Amorf alaşımların kristalleşmesi Gibbs serbest enerjisi farkı $\Delta G^{a-c} (= \Delta H^{a-c} - T\Delta S^{a-c})$ ile anlaşılır, bu denklemde ΔH^{a-c} ve ΔS^{a-c} kristal ve amorf fazlar arasındaki entalpi ve entropinin farkıdır. Ancak amorf alaşımlar için ΔS^{a-c} nin değeri çok küçüktür ($0-2.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Bunun anlamı amorf katıhal için ΔG^{a-c} ye entropinin katkısı küçük olacaktır ve kristalleşme gücünde entalpi baskın olacaktır. Diğer taraftan metalik camların termal kararlılığı genel olarak aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ΔT_x sıcaklık aralığında ölçülür. ΔT_x ; cam oluşturma sıcaklığı T_g ve kristalleşme sıcaklığı T_x arasındadır. Davies, Buschow ve Beckman T_g ve T_x in süblimleşme ısısı ve oluşum entalpisinin her biriyle yakın lineer bir ilişki içinde olduğunu belirtmişlerdir. Bu analiz ve sonuçlar ΔT_x ve hacimli metalik camların entalpisi arasında kuvvetli bir korelasyon olduğunu gösterir [6].

Termal kararlılık için ΔH^{am} nin öngörülebilirliği, farklı oranlara sahip $Ti_{53}Cu_{15}Ni_{18.5}Al_7M_3Si_3B_{0.5}$ (M=Hf, Sc, Ta, Nb) iri (bulk) metalik camlar ile incelenmiştir. Alaşımın çok bileşenli katı solüsyonu için oluşum entalpisi [6];

$$\Delta H^{sol} = \Delta H^c + \Delta H^e + \Delta H^s \quad (1.1)$$

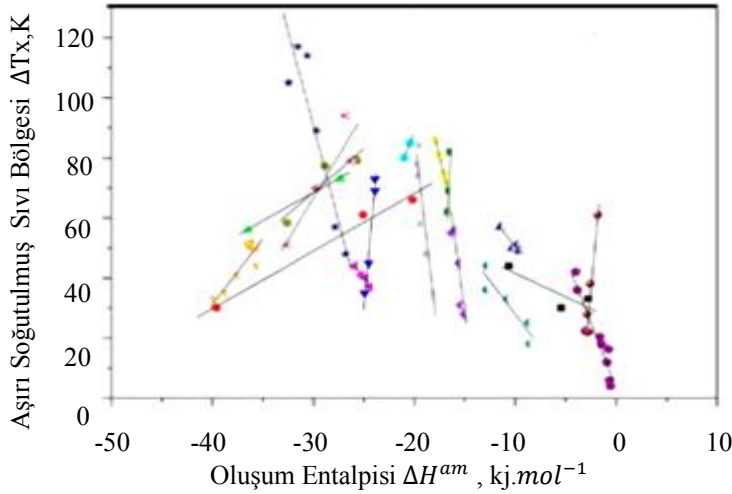
denklemleri ile verilir. Bu denklemde ΔH^c , ΔH^e , ΔH^s kimyasal katkı, elastik veya atomik boyutlardaki uyumsuz katkı ve yapısal katkılardan her biridir. Amorf halde elastik katkılar yoktur ve bu yüzden oluşum entalpisi [6];

$$\Delta H^{am} = \Delta H^c + \sum_{i=1}^n c_i \Delta H_i^{a-c} \quad (1.2)$$

olarak yazılabilir. Bu denklemde c_i , i'ninci atomun alaşımdaki yüzdesidir ve ΔH_i^{a-c} ise i'ninci saf elementin kristal ve amorf fazı arasındaki entalpi farkıdır. $\Delta H_i^{a-c} = \alpha T_{m,i}$ ile verilebilir. $\alpha = 3.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $T_{m,i}$ i'ninci bileşenin erime sıcaklığıdır. Kimyasal terim ΔH^c nin entalpisi için düzenli bir çözüm [6];

$$\Delta H^c = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (1.3)$$

biçiminde yazılabilir. Burada Ω_{ij} , i ve j elementleri arasında düzenli çözüm etkileşim parametresidir ve ikili alaşımların karışık entalpisi ile açıklanabilir $\Delta H_{AB}^{mix} (\Omega_{ij} 4\Delta H_{AB}^{mix})$. Tipik olarak geçişsiz metallere birini içeren metalik camlar için $\Delta H_{AB}^{mix(cali)} = \Delta H_{AB}^{mix} - 1/2\Delta H_i^{trans}$ olarak kullanılır. İki geçişsiz metal içeren metalik camlar için ise $\Delta H_{AB}^{mix(cali)} = (\Delta H_i^{trans} + \Delta H_j^{trans})/2$ olur. H, B, C, N, Si, P gibi geçiş metalleri dışındaki metallerin her biri için ΔH_i^{trans} , 100, 30, 180, 310, 17, 34 ve 25 kJ. mol⁻¹ dir [6].



Şekil 3.5. Tipik iri metalik cam sistemleri için ΔH^{am} ve ΔT_x arasındaki ilişki [6].

Şekil 3.5 ΔH^{am} nin ΔT_x ile değişim grafiğini gösterir. Bu eğriler eğimi pozitif ve negatif olmak üzere iki kategoride sınıflandırılabilir. Negatif eğim iri metalik camın termal kararlılığını artırırken, pozitif eğim daha düşük termal kararlılığa yol açar. Eğimi büyük olan bir eğri termal iletkenliğin kompozisyona daha duyarlı olduğunu gösterir [6].

Elektron/atom oranı (e/a), elektronegatiflik ve atomik boyutun farklılığı amorf yapının kararlılığını etkiler. Bundan dolayı iri metalik camların farklı atomik yapısı ΔH^{am} nin değişmesi yüzünden ΔH^{am} - ΔT_x grafiğinin eğimini değiştirir. Atomik yapının termal kararlılığa etkisi nötron difraksiyon deneyleri ile doğrulanmıştır. Kısa mesafeli atomik düzen güçlü bir çekime neden olur ve alaşımların termal kararlılığını güçlü bir biçimde etkiler [6].

Amorf fazın yerel atomik yapısı temel kristal faza benzememesi durumunda, daha negatif ΔH^{am} kısa mesafeli düzenin artmasına neden olacaktır ve kristalleşme duracaktır. Sonuçta ΔH^{am} üzerinde ΔT_x in bağımlılığında negatif bir eğim elde edilecektir. Ancak kristal fazın kısa mesafeli düzen versiyonuna benzeyen amorf yapı için durum oldukça zıttır. Bu yeni doğan kısa mesafeli düzen kristalleşecektir ve termal kararlılık azalacaktır. Böylece ΔH^{am} - ΔT_x grafiğinde pozitif eğim olacaktır. Bu sonuç hem bilgisayar simülasyonu hem de deneysel sonuçlarla doğrulanmıştır [6].

4. MOLEKÜLER DİNAMİK

Amorf maddenin moleküler dinamik benzetim yöntemi ile incelenmesi mümkündür. Bu yöntem, sistemdeki parçacıkların zamana bağlı davranışlarının incelenmesine izin vermesi nedeniyle önemli bir ayrıcalığa sahiptir. Model sistemin yapısal ve termodinamik özelliklerini sıcaklığın, basıncın ve zamanın fonksiyonu olarak üretebildiği için amorf sistemlerin incelenmesinde güvenle kullanılabilir. Haile'ye göre simülasyon sırasında atomlar belirlenmiş konumda bulunurlar. Moleküler dinamik benzetim metodu ile herhangi bir element atomlarından oluşan topakların sıcaklığını, yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa düşürme işlemleriyle faz geçişleri incelenebilir [7].

Moleküler dinamik yöntemi, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmasını amaçlar. Moleküler dinamik hesaplamaları yardımıyla, iyi tasarlanmış modeller kullanılarak, bir sistemin deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkânsız davranışlarını incelemek de mümkündür [8, 9].

Moleküler dinamik benzetimi genel olarak üç adımda planlanır: *i-* hazırlık, *ii-* dengeleme, *iii-* sonuçların üretilmesi ve analizi [10]. Birinci adımda, bir başlangıç değer problemi haline getirilmiş hareket denklemleri için; parçacıkların ilk konumları, ilk hızları tanımlanır ve sisteminin başlangıç şartları oluşturulur. İkinci adımda, çözülmeye hazır hareket denklemleri, çeşitli sayısal integrasyon algoritmaları yardımıyla bilgisayarda çözülerek, sistemin başlangıçta tanımlanan termodinamik şartları için faz uzayında minimum enerjili bir noktaya hareket etmesi sağlanır. Üçüncü adımda, dengelenmiş sistem üzerinde çeşitli ölçümler (hesaplamalar) yapılarak veriler elde edilir.

1980 yılında Parrinello ve Rahman (PR) tarafından anizotropik sistemlere uygulanabilecek bir Moleküler Dinamik (MD) yöntemi geliştirilmiştir [11,12]. Bu yöntemde, yalıtılmış N parçacıklı sistem için toplam iç enerji ve MD hücre hacmi bağımsız değişkenler olarak alınır. Bu yöntemde korunumlu olan nicelik $H=E+P_{\text{dış}}V$ şeklinde tanımlanan entalpidir ve MD hücresi (MDH) kenarları $\mathbf{h}=(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C})$ şeklinde bir matris oluşturacak biçimde $\mathbf{A}(t)$, $\mathbf{B}(t)$ ve $\mathbf{C}(t)$ ile tanımlanan lineer bağımsız ve zamanın fonksiyonu olan üç vektörle ifade edilir. Böylece, MDH içindeki bir i atomunun konumu,

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{A}(t)\xi_i + \mathbf{B}(t)\eta_i + \mathbf{C}(t)\zeta_i \quad (4.1)$$

şeklinde yazılır. $\mathbf{s}_i = (\xi_i, \eta_i, \zeta_i)^T$ ve $0 \leq \xi_i, \eta_i, \zeta_i \leq 1$ olan bir skala vektörü kullanarak atom konumları $\mathbf{r}_i = \mathbf{h} \mathbf{s}_i$ şeklinde ifade edilir. Buna göre (*NPH*) topluluğunun Lagrange fonksiyonu,

$$L_{\text{PR}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Phi(|\mathbf{h} \mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}) - P_d V \quad (4.2)$$

şeklinde yazılır [12]. Burada $\mathbf{G} = \mathbf{h}^T \mathbf{h}$ şeklinde hesaplanan bir tensördür. $\text{Tr}(\dots)$ tensör izi anlamında kullanılmıştır. $|\mathbf{h} \mathbf{s}_{ij}|$, i ve j atomları arasındaki uzaklıktır. M kütle boyutunda keyfi bir sabit, P_d sisteme uygulanan dış basınçtır. Böyle bir sistem için hareket denklemleri,

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (4.3)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = M^{-1} (\mathbf{\Pi} - \mathbf{I} P_{\text{dış}}) \boldsymbol{\sigma} \quad (4.4)$$

ile tanımlanır [12]. Burada $\mathbf{I}$ birim matristir. $\boldsymbol{\sigma} = (\mathbf{B} \times \mathbf{C}, \mathbf{C} \times \mathbf{A}, \mathbf{A} \times \mathbf{B})$ şeklinde bir matris tanımlar. $\mathbf{\Pi}$ mikroskobik zor tensörü olarak adlandırılır ve diyadik formda

$$\mathbf{\Pi} = V^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{d\Phi(r_{ij})}{r_{ij} dr_{ij}} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \right] \quad (4.5)$$

şeklinde verilir. PR MD yönteminde (3.3) ve (3.4) bağıntılarıyla verilen hareket denklemleri Verlet algoritmasının hız formuyla çözülebilir [13].

4.1. Gömülmüş Atom Metodu

Metalik sistemleri modellemek amacıyla iki cisim etkileşme potansiyelleri ve çok cisim etkileşme potansiyel fonksiyonları kullanılmaktadır. Ancak, çok cisim etkileşmeleri daha doğru sonuçlar vermektedir. Çok cisim etkileşmelerini dikkate alan en yaygın potansiyel yaklaşımı gömülmüş atom metodu (Embedded Atom Method – EAM) olarak bilinen yaklaşımdır.

EAM yaklaşımında kristal içindeki bir atomun enerjisi, elektrostatik itici enerjilerin toplamı ile atomun bulunduğu koordinattaki, komşu atomlardan kaynaklanan elektronik yük yoğunluğu nedeniyle çekici etkileşmeleri tanımlayan gömme enerjisi terimlerinin toplamı olarak ifade edilir. Bu metoda göre, N atomlu bir kristalin toplam potansiyel enerjisi,

$$E_T = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + F_i(\bar{\rho}_i) \right] \quad (4.6)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \rho(r_{ij}) \quad (4.7)$$

şeklinde verilir [14-16]. Burada $\phi(r_{ij})$ itici etkileşmeleri tanımlayan ikili etkileşme fonksiyonu, $\rho(r)$ herhangi bir komşu atomun i koordinatlarındaki elektrostatik yük yoğunluğunu tanımlayan bir fonksiyon ve $F_i(\bar{\rho}_i)$ ise gömme enerjisini tanımlayan bir fonksiyondur. Bu üç farklı fonksiyona bağlı olarak EAM yaklaşımının çeşitli kullanımları bulunmaktadır. Günümüzde EAM nin en yaygın kullanılan tipleri Finnis–Sinclair (FS) [14], Voter–Chen (VC) [15], Johnson [16] ve Sutton–Chen (SC) [17] modelleridir. EAM fonksiyonları olarak; Lennard–Jones (LJ), Mei, Morse veya Buckingham gibi ampirik fonksiyonlar kullanılabildiği gibi kuantum mekanik katkılı elektrostatik itici potansiyel fonksiyonları da kullanılabilmektedir [14-17]. Gömme fonksiyonu için de ampirik ve teorik tanımlamalar bulunmaktadır. Ancak, bilgisayar benzetimlerinde ampirik tanımlamalar daha yaygın kullanılmaktadır.

EAM yaklaşımında bir i atomu üzerine etkiyen kuvvet, (3.6) ile verilen potansiyel enerji ifadesinin gradyentinden

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \cdot \frac{\partial \rho_j}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j}{\partial \rho_j} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (4.8)$$

şeklinde elde edilir.

4.1.1. Voter-Chen potansiyel yaklaşımı

EAM yaklaşımı içinde yer alan itici etkileşme fonksiyonu Voter ve Chen tarafından Morse tipi bir potansiyel fonksiyonu kullanılarak,

$$\phi(r) = D_M \{1 - \exp[-\alpha_M (r - R_M)]\}^2 - D_M \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada D_M potansiyel derinliği, α_M potansiyel minimumundaki eğriliğin ortalama değeri ve R_M ise denge bağ uzaklığıdır. Elektrostatik yoğunluk fonksiyonu $\rho(r)$ aşağıdaki gibi ampirik bir ifadedir [15].

$$\rho(r) = r^6 [e^{-\beta r} + 2^9 e^{-2\beta r}] \quad (4.10)$$

Burada β deneysel verilere göre ayarlanabilir bir parametredir. Bu fonksiyon birinci sıra geçiş metalleri için seçilmiştir, fakat FCC metallerinin bir kısmı için uygulanabilmektedir.

Gömme enerji fonksiyonu günümüzde çok farklı şekillerde ifade edilebilmektedir. Voter ve Chen bu fonksiyon için kübik bir polinom kullanmayı ve polinom sabitlerini de, potansiyel sonuçlarını deneysel değerlere uyarlayacak biçimde seçmeyi uygun görmüşlerdir. Buna göre, Voter-Chen gömme fonksiyonu $x = \bar{\rho}_i$ olmak üzere,

$$F(x) = a + b x + c x^2 + d x^3 \quad (4.11)$$

şeklinde ifade edilmektedir [15].

Potansiyel enerji fonksiyonlarının MD benzetimlerinde kullanılabilmesi için, atomlar arası uzaklıklar belirli bir değerden sonra kesilmelidir ve bu şartlar altında potansiyel ve onun birinci türevleri sürekli olmalıdır. Bu şartı sağlamak için uygun bir kesme mesafesi (r_{cut}) tanımlanarak $\phi(r)$, $\phi'(r)$, $\rho(r)$ ve $\rho'(r)$ fonksiyonlarının yumuşak bir şekilde sıfıra gitmesi sağlanır. Voter-Chen EAM yaklaşımının Ni için potansiyel parametreleri Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1 Voter-Chen EAM yaklaşımının Ni için potansiyel parametreleri [15].

D_M (eV)	R_M (Å)	α_M (Å ⁻¹)	r_{cut} (Å)	β (Å ⁻¹)
1,5335	2,2053	1,7728	4,7895	3,6408

4.1.2. Johnson potansiyel yaklaşımı

Johnson ikili etkileşme itici fonksiyonu olarak kübik bir polinom kullanmıştır:

$$\phi(r) = \phi_e \exp[-\gamma (r/r_e - 1)] \quad (4.12)$$

Elektrostatik yük yoğunluğunu hesaplamak için

$$\rho(r) = f_e \exp[-\beta (r/r_e - 1)] \quad (4.13)$$

şeklinde bir ifade ve gömme enerjisi terimi için

$$F(\rho) = E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln(\rho / \rho_e) \right] (\rho / \rho_e)^{\alpha/\beta} + 12 \phi_e (\rho / \rho_e)^{\gamma/\beta} \quad (4.14)$$

bağıntısını kullanmıştır [16]. (3.12 – 3.14) Bağıntılarında ϕ_e enerji boyutlu bir parametre, f_e boyutsuz bir ayar sabiti ve α, β, γ boyutsuz potansiyel parametreleridir. r_e denge bağ uzaklığı, $\rho_e = 12f_e$ ile hesaplanan denge yük yoğunluğudur. Potansiyel parametreleri Tablo 4.2 de verilmiştir. Bu fonksiyonların eğri cetvellerini içeren potansiyel dosyaları da internetten alınarak kullanılmıştır [16].

Tablo 4.2 Johnson EAM yaklaşımının Cu için potansiyel parametreleri [16].

E_c (eV)	f_e	ϕ_e (eV)	α	β	γ
3,54	0,30	0,59	5,9	5,85	8,00

4.1.3. Mishin potansiyel yaklaşımı

Mishin potansiyel yaklaşımında, çift etkileşim fonksiyonunu denklem (4.15) deki gibi kullanmıştır;

$$V(r) = \left[E_1 M(r, r_0^{(1)}, \alpha_1) + E_2 M(r, r_0^{(2)}, \alpha_2) + \delta \right] \times \psi \left(\frac{r - rc}{h} \right) - \sum_{n=1}^3 H(r_s^{(n)} - r) S_n(r_s^{(n)} - r)^4 \quad (4.15)$$

burada,

$$M(r, r_0, \alpha) = \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)] \quad (4.16)$$

$$H[n] = \begin{cases} 0, & n < 0 \\ 1, & n \geq 0 \end{cases} \quad (4.17)$$

olarak alınmıştır. (4.16) Bağıntısı Mors fonksiyonudur ve (4.17)'deki $H(x)$ ünite step fonksiyonudur. Denklem (4.15)'deki $\psi(x)$, eğer $x \geq 0$ ise $\psi(x)=0$ ve eğer $x < 0$ ise $\psi(x)=x^4/(1+x^4)$ olarak tanımlanmış bir kesme fonksiyonu içermektedir. Denklem (4.15)'deki son terim, kısa mesafeli atomlar arasındaki ikişerli itme kuvvetini kontrol etmek için eklenmiştir. Ayrıca Denklem (4.15), $E_1, E_2, r_0^{(1)}, r_0^{(2)}, \alpha_1, \alpha_2, \delta, r_c, h$ ve $\{r_s^n, S_n\}_{n=1,2,3}$ olan uygun 15 parametre içermektedir.

Elektron yoğunluk fonksiyonu;

$$\rho(r) = \left[a \exp\left(-\beta_1(r-r_0^{(3)})^2\right) + \exp\left(-\beta_2(r-r_0^{(4)})\right) \right] \times \psi\left(\frac{r-r_c}{h}\right) \quad (4.18)$$

şeklinde verilmiştir. Burada $\psi(x)$ fonksiyonu, potansiyelin r_c uzaklıkları için yumuşak biçimde sıfırlanmasını sağlamak amacıyla kullanılan kesme fonksiyonudur.

Fonksiyon parametreleri literatürden alınmıştır [18].

4.2. Hazırlık Aşaması

N atomlu bir sistemde algoritma başlangıç konumlarının sayısı $3N$ dir. Bu nedenle başlangıç atom konumları ideal kristal örgü noktaları olarak kabul edilir. Başlangıç atom hızlarının tanımlanmasında ise, başlangıç T sıcaklığına uygun Maxwell hız dağılımı kullanılabilir. Maxwell hız dağılımı ifadesi

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (4.19)$$

şeklinde yazılabilir. Bu bağıntı, $\langle v_x \rangle = 0$ ortalama değeri civarında $\sigma = (k_B T/m)^{1/2}$ standart sapmaya sahip bir Gauss dağılımıdır. Böylece, başlangıç atom hızlarının türetilmesinde bu özel şartları sağlayan bir Gauss dağılımından yararlanılabilir.

4.3. Dengeleme Aşaması

Başlangıç şartları sistemin faz uzayındaki beklenen yörünge konumu civarında olabilir, fakat genellikle tam üzerinde olmaz. Sistemin istenilen enerji değerine (faz uzayındaki yörüngesine) ayarlanması, sisteme enerji vererek veya sistemden enerji alarak sağlanır. Bu işlemin yapıldığı süreç, moleküler dinamikte *Dengeleme Süreci* (veya *termalizasyon*) olarak isimlendirilir [8]. Enerji verme veya alma işlemi genellikle, termostat parametresi olarak tanımlanan bir değerle atom hızları çarpılarak sağlanır.

Sistemin kinetik enerjisini ölçmenin en genel yolu sıcaklık ölçümüdür. Sıcaklığın ölçülmesinde eşbölüşüm teoreminden yararlanılabilir. Eşbölüşüm teoremine göre kinetik enerji ve sıcaklık arasındaki ilişki,

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.20)$$

ve

$$\frac{\left(\frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \right)}{(2/3N)} = k_B T \quad (4.21)$$

şeklinde yazılır. Eğer T sıcaklığı T_{ref} sıcaklığına eşit değilse, bütün v_i hızları aynı termostat parametresiyle çarpılarak $T=T_{ref}$ olması sağlanır. Buna göre, termostat parametresi β olmak üzere,

$$(\beta v_i)^2 = \overline{v_i^2} \quad \Rightarrow \quad \beta^2 \sum_i m_i v_i^2 = 3(N-1) k_B T_{ref} \quad (4.22)$$

$$\Rightarrow \quad \beta = \sqrt{\frac{3(N-1) k_B T_{ref}}{\sum_i m_i v_i^2}} \quad (4.23)$$

şeklinde elde edilir.

4.4. Sonuç Analizi

MD benzetimlerinde kinetik enerji, potansiyel enerji, basınç, hacim, entalpi, sabit basınç veya sabit hacim altında ısı kapasiteleri gibi termodinamik nicelikler doğrudan hesaplanabilir. Ancak, entropi, serbest enerji ve kimyasal potansiyel enerji gibi nicelikler doğrudan hesaplanamaz. Bu niceliklerin elde edilmesinde çeşitli yaklaşımlar yapılmalıdır.

Maddelerin fazları, büyük ölçüde atomlarının uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile belirlenebilir. Kristal yapıları katıların atomları uzayda periyodik olarak dizilmiştir. Böyle bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Referans noktası olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$ (koordinasyon sayısı) ile gösterilmek üzere, $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu (RDF)

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i^N n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (4.24)$$

şeklinde tanımlanır. Böyle bir hesaplama yönteminin geometrik gösterimi Şekil 3.1 de verilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonu ideal bir fcc yapı için $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \dots$ uzaklıklarda ve ideal bir bcc yapı için ise $1, \sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}, \dots$ uzaklıklarda keskin piklere sahiptir. Atomik titreşim genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur. Katı, sıvı ve amorf maddeler için radyal dağılım fonksiyonları da Şekil 4.2 de görülmektedir [9].

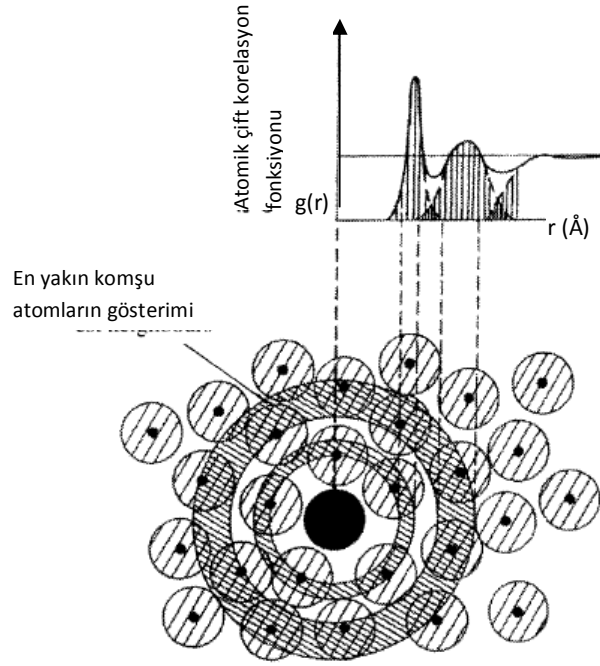
Bir sistemin E , P , ve V değerleri biliniyorsa, $H = \langle E \rangle + P\langle V \rangle$ şeklinde entalpisi kolayca hesaplanabilir. Ayrıca, sabit hacim altında C_V öz ısısı,

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{kT^2} \langle (\delta E)^2 \rangle \quad \text{burada} \quad \delta E = E - \langle E \rangle \quad (4.25)$$

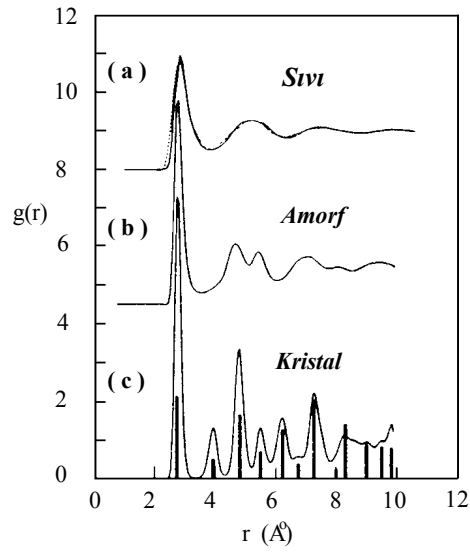
ve sabit basınç altında C_P öz ısısı sayısal türev işlemiyle hesaplanabilir [19]:

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \left[\frac{H(T + \Delta T) - H(T)}{\Delta T} \right]_p \quad (4.26)$$

Enerji, sıcaklık ve entalpi gibi termodinamik nicelikler MD hesaplamalarından doğrudan elde edilebildiği için öz ısı hesaplamaları da kolaylıkla yapılabilir.



Şekil 4. 1 Radyal dağılımın atomik konumlar üzerinden değerlendirilmesi [20].



Şekil 4.2 Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları [21]

Liu ve arkadaşları [22] $Cu_{40}Zr_{44}Ag_8A_8$ alaşımının mikro yapısı ve mikro katılığı üzerine soğutma oranının etkisini incelemişlerdir. Hızlı soğutma oranları ile oluşturulan tam amorf yapıya kıyasla düşük soğutma oranları için mikro katılık değeri amorf yapının homojen olmayan yapısına göre daha kolay bir biçimde oluşmuştur. Bu homojen olmayan yapılar düşük soğutma oranları nedeniyle amorf yapıda meydana gelen kristal oluşumuna atfedilir.

Huan Rong Wang ve arkadaşları [23] soğutma hızının metalik cam formundaki $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ alaşımının kristalleşmesi üzerine etkilerini X ışınları difraksiyon (XRD) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) teknikleri ile incelemişlerdir. Farklı soğutma hızları ile oluşturulan metalik cam formundaki $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ için DSC ölçümlerinden elde edilen eğrilerden iki pikin olduğu gözlenmiştir. Bu pikler metalik cam formundaki $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ alaşımının kristalize olmasını temsil eder. Soğutma hızı ile kristalleşme sıcaklığının başlangıcı gibi termodinamik parametreler arasında yakın bir ilişki olduğu gözlenmiştir.

P. Karmwar ve arkadaşları [24] amorf indometazinin hazırlanma yöntemi ve soğutma hızının fiziksel kararlılığa olan etkisini incelemişlerdir. Elde edilen amorf materyal raman spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Fiziksel kararlılığın göstergesi olan kistalizasyonun başlangıcı DSC ve polarize ışık mikroskobu ile tespit edilmiştir. Farklı soğutma hızı ile elde edilen amorf numunelerin yapısının birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Amorf indometazin elde etmek için gerekli minimum soğutma hızı 1.2 K/dak olarak bulunmuştur. Soğutma hızı arttıkça numunenin fiziksel kararlılığı artmıştır.

Yingmin Wang ve arkadaşları [25] iletimli elektron mikroskopisi (TEM), XRD ve DSC yöntemleri ile metalik cam formundaki $(Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15})_{98}Nb_2$ alaşımını incelemişlerdir. Çubuk ve iri (BMG) biçimdeki metalik cam formundaki alaşımın farklı kristalizasyon davranışları sergilediği gözlenmiştir. Deneysel bulgular bu alaşımın kristalize olma davranışlarının önemli ölçüde soğutma hızına bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Chawla ve Bansal [26] fiziksel olarak kararlılığı iyi olan amorf IBS (2-butyl-3- $\{[2'-(1H-tetrazol-5-yl)biphenyl-4-yl]methyl\}$ -1,3-diazaspiro[4.4]non-1-en-4-one) üzerine ilaç ürünlerinin geliştirilmesi için çalışmıştır. Çalışmalarında IBS'nin yavaş moleküler hareketlilik sergilediğini ve nemden dolayı plastikleşmeye karşı dirençli olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca IBS nin oda sıcaklığından yüksek T_g (cam geçiş sıcaklığı),

sıcaklığında yavaş kristalleşme davranışı ve iyi cam oluşturma yönelimi gibi birçok önemli özelliği olduğunu belirlemişlerdir.

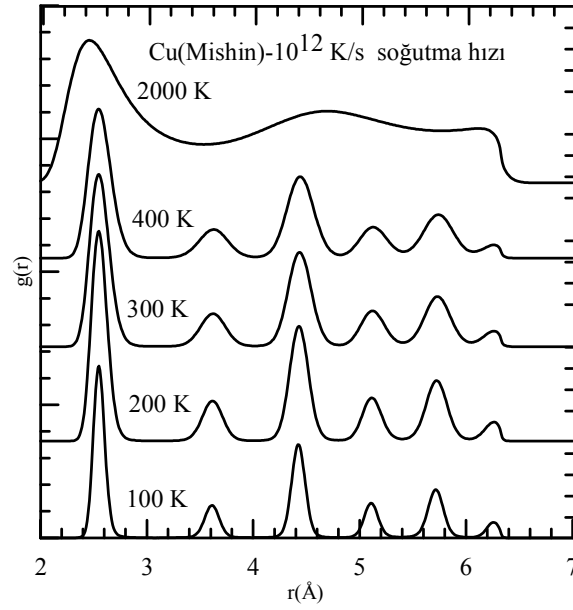
Yu ve arkadaşlarına göre [27] hızlı sıkıştırma metodu ile elde edilen Amorf sülfürün (a-S) kararlılığı çok yüksektir. Hazırlanan a-S tek bir cam fazına sahiptir ve 112 K gibi geniş bir aşırı soğutulmuş bölge sergiler ve aşırı soğutma yöntemi ile elde edilen geleneksel a-S ye göre termal ve kinetik olarak kararlılığı çok daha yüksektir. Bu çalışmada termal ve kinetik kararlılıktaki önemli artış hızlı sıkıştırma ile alçak enerji durumuna uyarılmaya katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca kararlı a-S süper soğutulmuş sıvı ve camların doğasının kolay bir biçimde çalışılması için bir model oluşturacağını ifade etmişlerdir.

5.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Embedded Atom Method (EAM) yaklaşımı kullanılarak moleküler dinamik yöntemi (MD) ile 2048 atomlu Cu ve Ni atomlarından oluşan bir sistemin termal kararlılığı incelenmiştir. Atomlar arası potansiyel için Mishin, Sutton-Chen(SC) ve Voter-Chen(VC) potansiyel fonksiyonları kullanılmıştır. Çalışmayı üç bölüme ayırırsak; **1.** sistem 2000 K sıcaklıktan hızlı bir biçimde soğutulup amorf yapı elde edilmiştir. Yapının amorf olup olmadığı radyal dağılım fonksiyonu ile belirlenmiştir. 10^{12} K/s'lik soğutma hızı elde etmek için sıcaklık 2000 K den itibaren 50 K sıcaklık değişimleriyle 100 K'e düşürülmüştür. Her sıcaklıkta adım sayısı 24359 olup dengeleme adımı 4359 olarak alınmıştır. 10^{13} K/s'lik soğutma hızı elde etmek için sıcaklık 2000 K den itibaren 100 K sıcaklık değişimleriyle 100 K'e düşürülmüştür. Her sıcaklıkta adım sayısı 4706 olup dengeleme adımı 706 olarak alınmıştır. 10^{14} K/s'lik soğutma hızı elde etmek için sıcaklık 2000 K den itibaren 100 K sıcaklık değişimleriyle 100 K'e düşürülmüştür. Her sıcaklıkta adım sayısı 475 olup dengeleme adımı 75 olarak alınmıştır **2.** Elde edilen amorf yapı 100 K, 200 K, 300 K, 400 K sıcaklıkta belirli $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilerek zamana karşı kararlılığı belirlenmiştir. **3.** Elde edilen amorf yapı 100 K'den itibaren ısıtılıp termal kararlılığı kontrol edilmiştir.

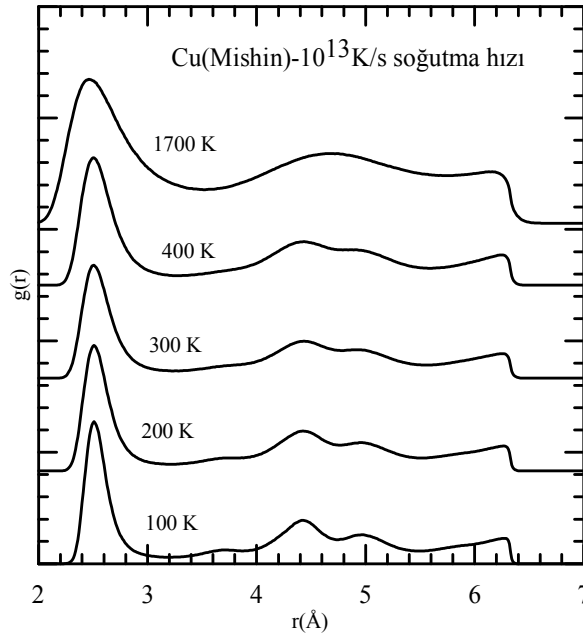
5.1. Amorf Oluşturma işlemi

Bu kısımda Cu için SC ve Mishin potansiyel fonksiyonu ve Ni için VC ve SC potansiyel fonksiyonları kullanılarak 2048 atomlu FCC yapıdaki sistem 2000 K'den itibaren 10^{12} K/s , 10^{13} K/s ve 10^{14} K/s soğutma hızıyla soğutularak amorf yapı elde edilmiştir. Elde edilen yapının amorf olup olmadığını kontrol etmek için radyal dağılım fonksiyonundan yararlanılmıştır.

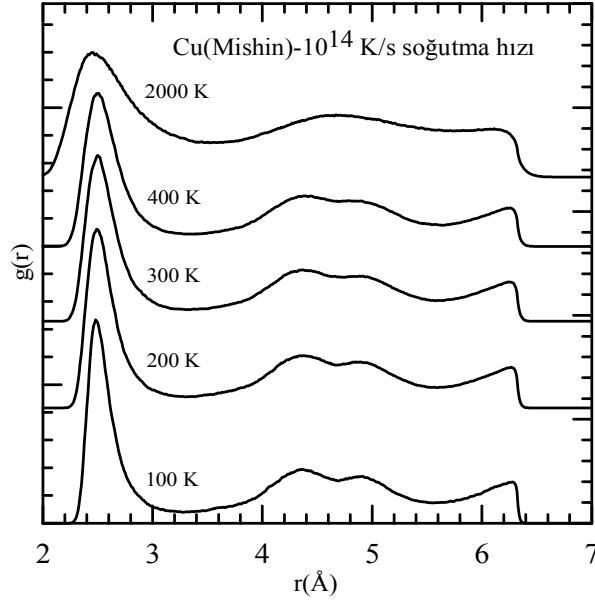


Şekil 5.1. Mishin Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{12} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

Daha önceki bölümde de belirtildiği gibi bir katı kristal ise katıya ait radyal dağılım fonksiyonunda keskin pikler meydana gelirdi, katı amorf ise katıya ait radyal dağılım fonksiyonunda ikinci pikte bir yarıma olurdu. Burada yapının amorf (camsı metal) olduğunu belirten en önemli belirti Şekil 5.2 deki grafikteki gibi ikinci maksimumda oluşan ve kambur piki diye adlandırılan yarımadır.

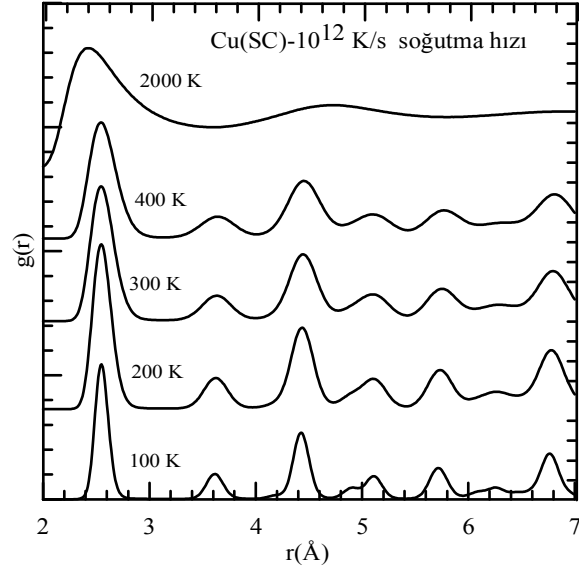


Şekil 5.2. Mishin Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{13} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları



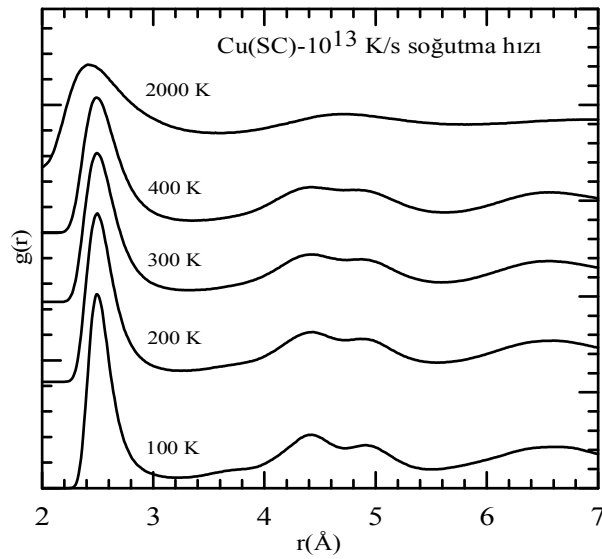
Şekil 5.3. Mishin Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{14} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

Mishin potansiyel fonksiyonu kullanılarak soğutulan Cu atomlarından oluşan sistem için Şekil 5.1 de görüldüğü gibi bakırın erime noktasının üzerindeki sıcaklık olan 2000 K'den itibaren 10^{12} K/s hızla soğutulunca bakırın erime noktasının altındaki sıcaklık olan 100 K de keskin pikler meydana geliyor. Buda yapının kristal biçiminde katılaştığı anlamına gelir. Aynı potansiyel fonksiyonu kullanılarak sistem 10^{13} K/s ve 10^{14} K/s hızla soğutulunca Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 te görüldüğü gibi 100 K'de kambur piki sergiledi. Buda yapının amorf olarak katılaştığı anlamını taşır. Yani Cu için Mishin potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{13} K/s ve 10^{14} K/s soğutma hızları için amorf yapı elde edildi. J. Lui ve arkadaşları da EAM yaklaşımı ile 10^{13} K/s soğutma hızı için amorf bakır elde etmişlerdir [28].

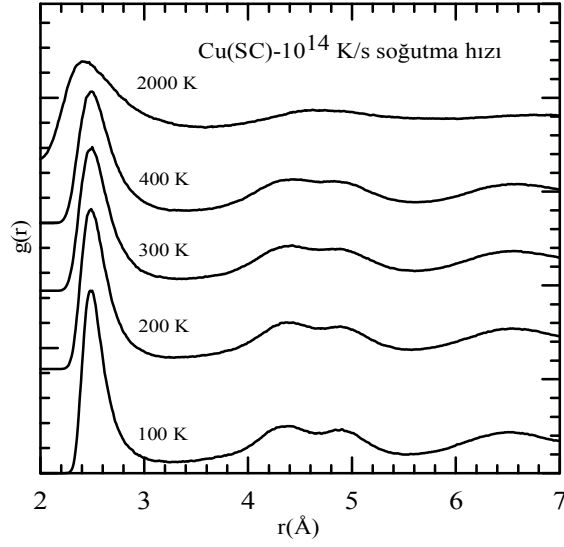


Şekil 5.4. SC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{12} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

SC potansiyel fonksiyonu kullanılarak soğutulan Cu atomlarından oluşan sistem için Şekil 5.4 de görüldüğü gibi 2000 K'den itibaren 10^{12} K/s hızla soğutulunca 100 K'de keskin pikler oluşuyor. Bu da yapının kristal biçiminde katılaştığı anlamına gelir. Sistem 10^{13} K/s ve 10^{14} K/s hızla soğutulunca Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 da görüldüğü gibi 100 K'de kambur piki gözlenmiştir. Bu sonuç yapının amorf olarak katılaştığı anlamını taşır. Yani Cu için SC potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{13} K/s ve 10^{14} K/s soğutma hızları için amorf yapı elde edilmiştir.

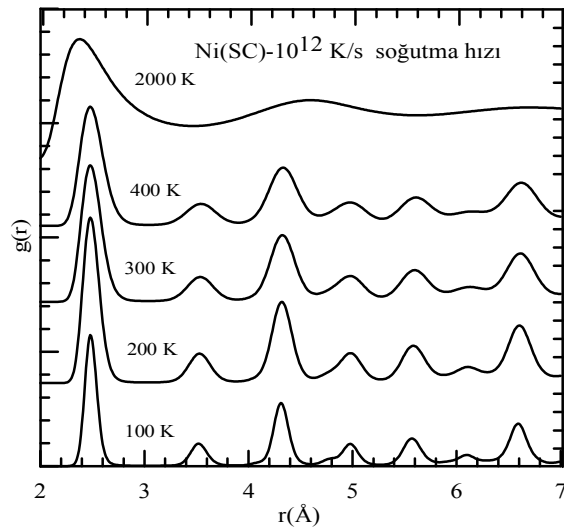


Şekil 5.5. SC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{13} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

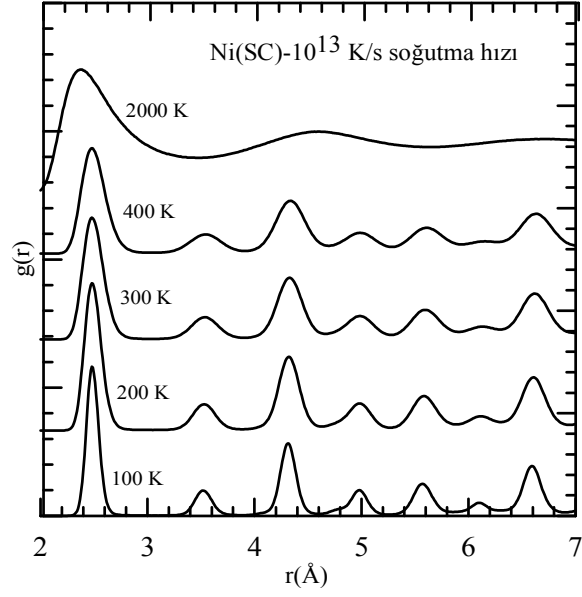


Şekil 5.6. SC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{14} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Cu atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

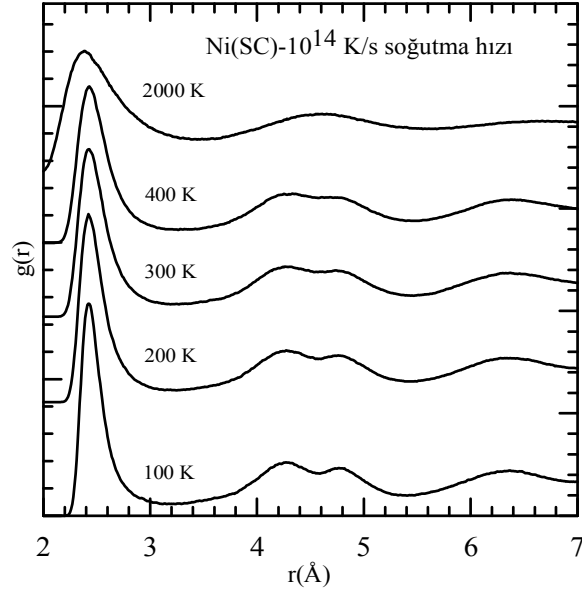
SC potansiyel fonksiyonu kullanılarak soğutulan Ni atomlarından oluşan sistem için Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 de görüldüğü gibi 2000 K'den itibaren 10^{12} K/s ve 10^{13} K/s hızla soğutulunca 100 K de oluşan keskin piklerden dolayı yapının kristal biçiminde katılaştığı sonucu çıkarılabilir. Sistem 10^{14} K/s hızla soğutulunca Şekil 5.9 da görüldüğü gibi 100 K'de kambur piki gözlenmiştir. Bundan dolayı yapı amorf olarak katılaşmıştır diyebiliriz. Yani Ni için SC potansiyel fonksiyonu kullanılarak sadece 10^{14} K/s soğutma hızı için amorf yapı elde edilmiştir.



Şekil 5.7. SC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{12} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

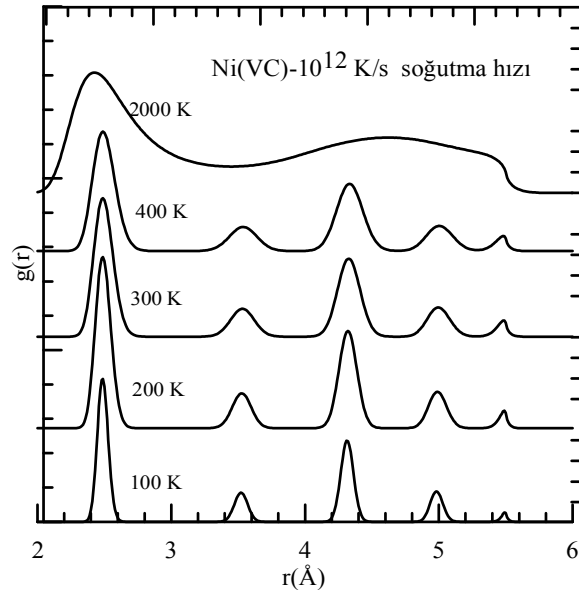


Şekil 5.8. SC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{13} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

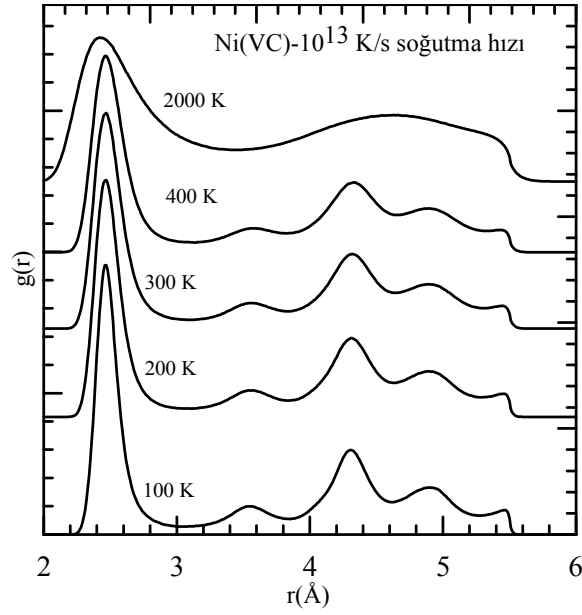


Şekil 5.9. SC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{14} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

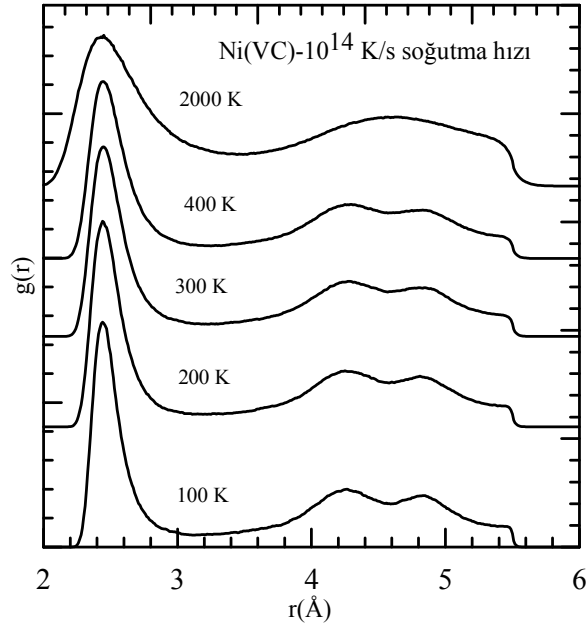
VC potansiyel fonksiyonu kullanılarak soğutulan Ni atomlarından oluşan sistem için Şekil 5.10 ve Şekil 5.11 de görüldüğü gibi 2000 K'den itibaren 10^{12} K/s ve 10^{13} K/s hızla soğutulunca 100 K de keskin piklerden dolayı yapının kristal biçiminde katılaştığı söylenebilir. Sistem 10^{14} K/s hızla soğutulunca Şekil 5.12 de görüldüğü gibi 100 K'de kambur piki gözlemlendiği için yapının amorf olarak katılaştığını söyleyebiliriz.



Şekil 5.10. VC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{12} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları



Şekil 5.11. VC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{13} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları



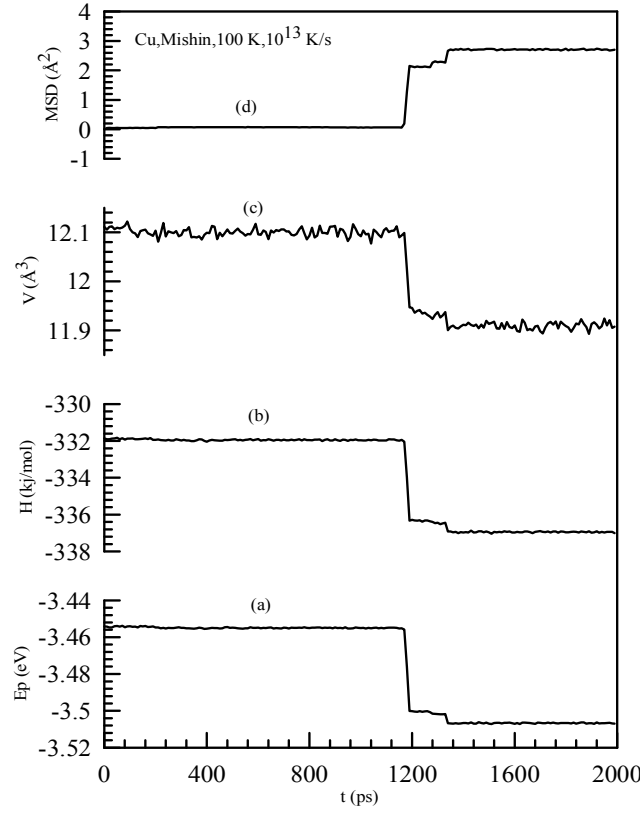
Şekil 5.12. VC Potansiyel fonksiyonu kullanılarak 10^{14} K/s hızıyla soğutulan 2048 atomlu Ni atomlarından oluşan sistemin bazı sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları

5.2. Oluşturulan amorf yapıların zamana karşı kararlılıkları

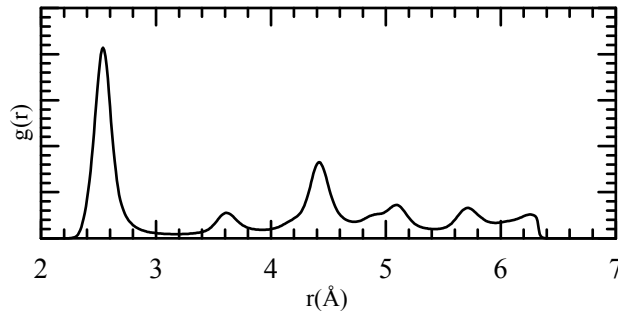
Bu kısımda oluşturulan amorf yapılar 100 K, 200 K, 300 K ve 400 K’de her adım $2 \cdot 10^{-15}$ s olmak üzere 10^6 adım bu sıcaklıklarda bekletilerek hacim (V), kare ortalama yerdeğiştirme (MSD), entalpi (H) ve potansiyel enerji (E_p) değerlerinin zamanla değişimleri incelenmiştir. Bu değerlerin zamanla değişip değişmediğine bakılarak yapının kararlılığı incelenmiştir. Eğer bu değerler değişmiyorsa yapı zamanla kararlıdır denilebilir.

5.2.1. Mishin potansiyeli için amorf bakırın zamanla kararlılığı

Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 100 K’de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilince Şekil 5.13 te görüldüğü gibi belli bir süre sonra potansiyel enerjisi, entalpisi ve hacmi azalırken, kare ortalama yerdeğiştirme değerleri artmıştır.

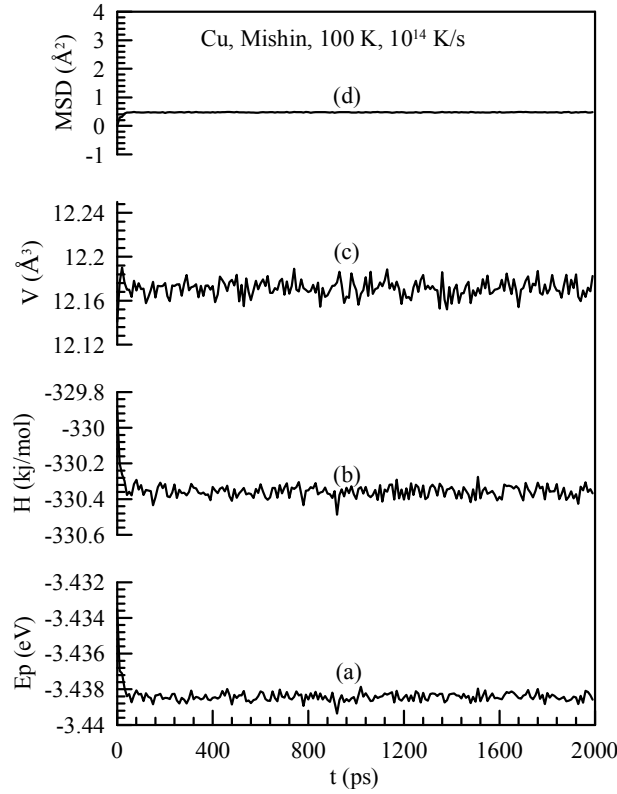


Şekil 5.13. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi Entalpisinin zamanla değişimi (c) Hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

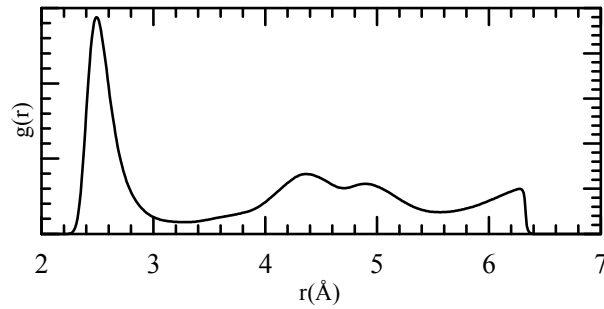


Şekil 5.14. Mishin potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutulmuş olarak oluşturulan 100 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Buna göre yapı zamanla bozunmuş olup enerjisini azaltarak daha kararlı bir yapıya dönüşmüştür. Bu süreç sonunda oluşan yapının değiştiğini Şekil 5.14' teki radyal dağılım fonksiyonuna bakarak da görebiliriz. Keskin piklerden anlaşılacağı üzere başlangıçta amorf olan yapı süreç sonunda kristalize olmuştur diyebiliriz.

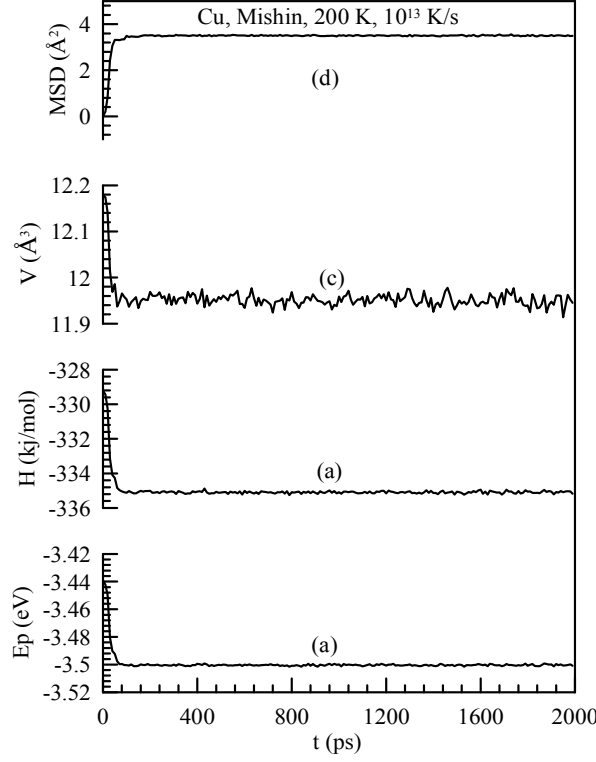


Şekil 5.15. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi Entalpisinin zamanla değişimi (c) Hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

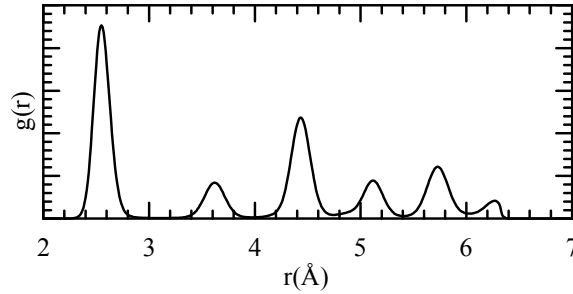


Şekil 5.16. Mishin potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekleldikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 100 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilince Şekil 5.15 te görüldüğü gibi potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi ve kare ortalama yerdeğiştirme değerleri zamanla değişmemiştir. Buna göre yapı zamanla değişmemiştir. Ayrıca Şekil 5.16' ya bakıldığında süreç sonunda bu yapı için radyal dağılım fonksiyonunda oluşan kambur pikinden dolayı yapının amorf olarak kaldığı sonucu çıkarılabilir.

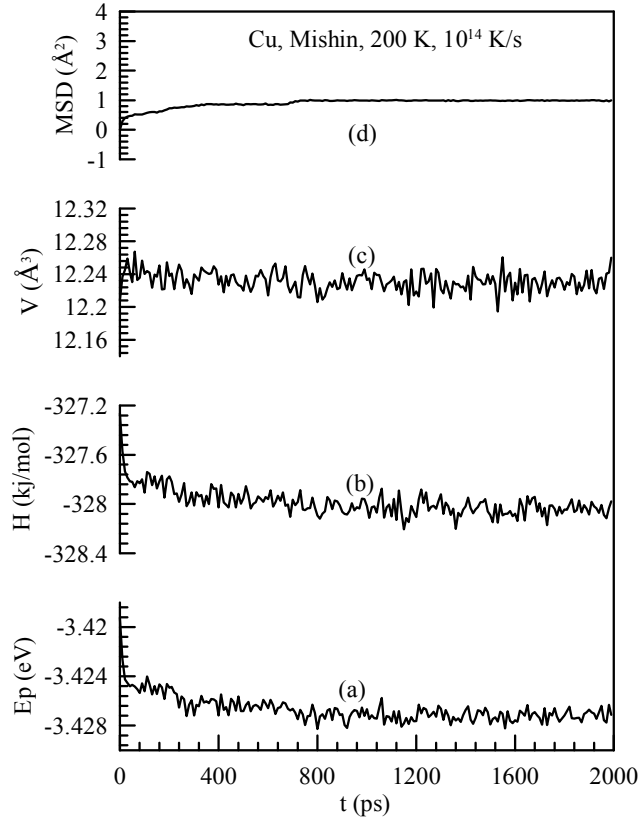


Şekil 5.17. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 200 K'deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

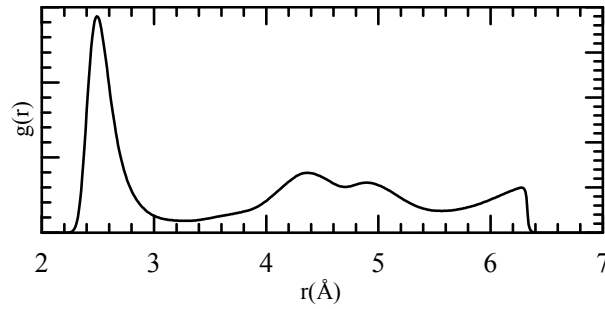


Şekil 5.18. Mishin potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 200 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekleldikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 200 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilince Şekil 5.17'de görüldüğü gibi çok kısa bir süre sonra potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi azalırken, kare ortalama yerdeğiştirme değeri zamanla artmıştır. Buna göre yapının zamanla başka bir yapıya dönüştüğü söylenebilir. Ayrıca Şekil 5.18'e bakıldığında da radyal dağılım fonksiyonundaki keskin piklerden amorf yapının kristalleştiği söylenebilir.

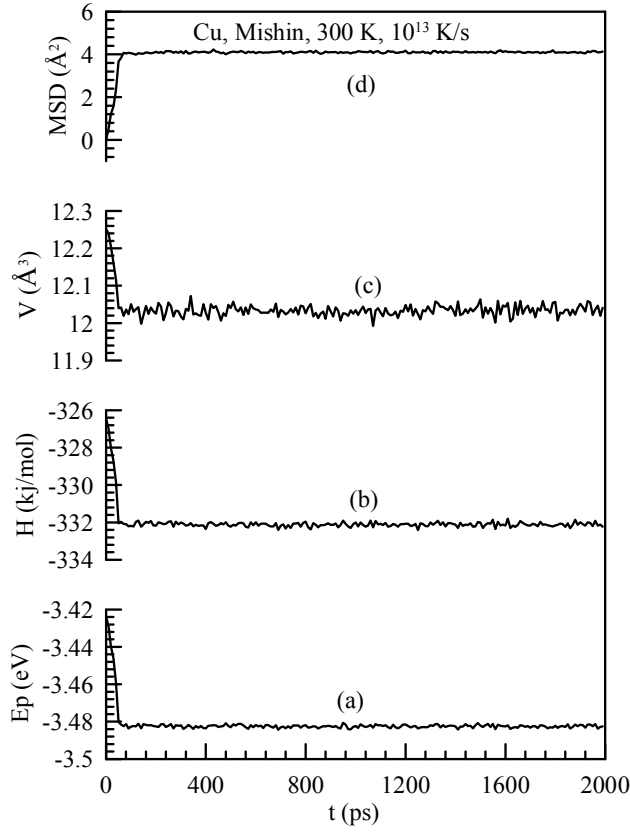


Şekil 5.19. Mishin potansiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 200 K'deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

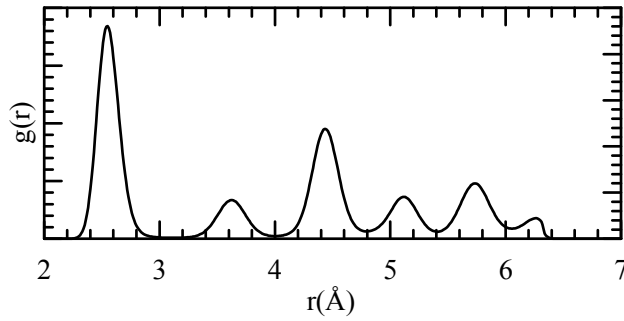


Şekil 5.20. Mishin potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 200 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 200 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilince Şekil 5.19'da görüldüğü gibi geçen süre içinde potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi ve kare ortalama yerdeğiştirme değeri zamanla değişmemiştir. Ayrıca Şekil 5.20'deki radyal dağılım fonksiyonundaki kambur pikinden yapının amorf olarak kaldığı görülebilir. Buradan yapının zamanla kararlı olduğu sonucuna ulaşılabilir.

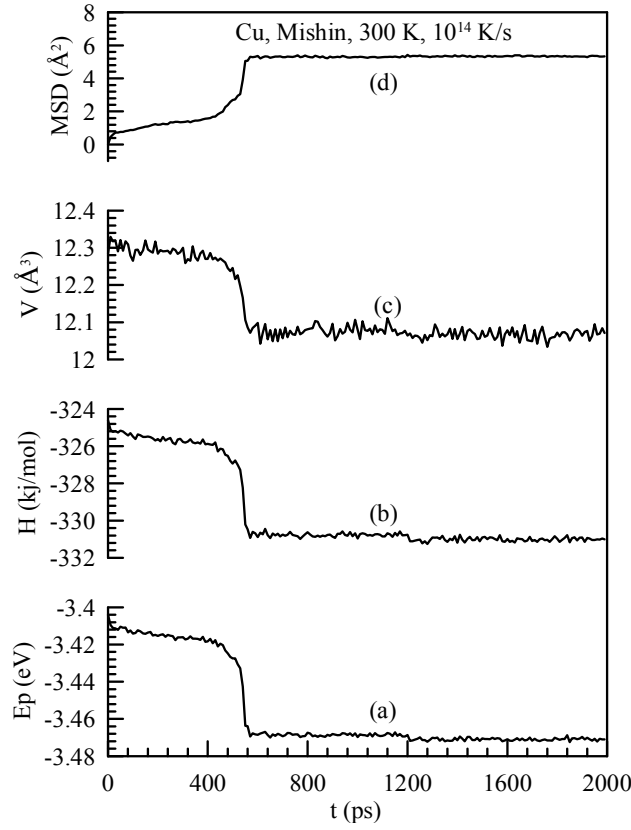


Şekil 5.21. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 300 K deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

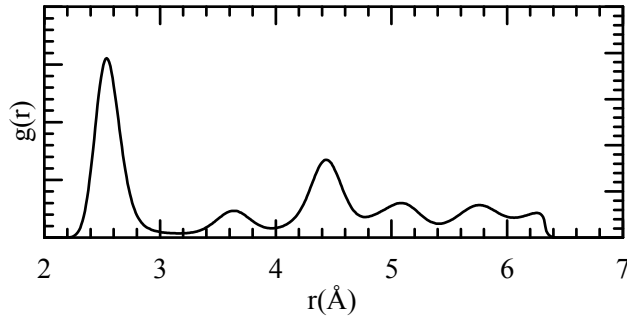


Şekil 5.22. Mishin potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutulmuş 300 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızla soğutulmuş amorf bakır 300 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilince Şekil 5.21'de görüldüğü gibi çok kısa bir sürede potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi azalmış, kare ortalama yerdeğiştirme değeri zamanla artmıştır. Ayrıca Şekil 5.22'deki keskin piklerden dolayı amorf yapının kristalleştiği görülebilir. Buna göre yapı zamanla kararsız olup başka bir yapıya dönüşmüştür.

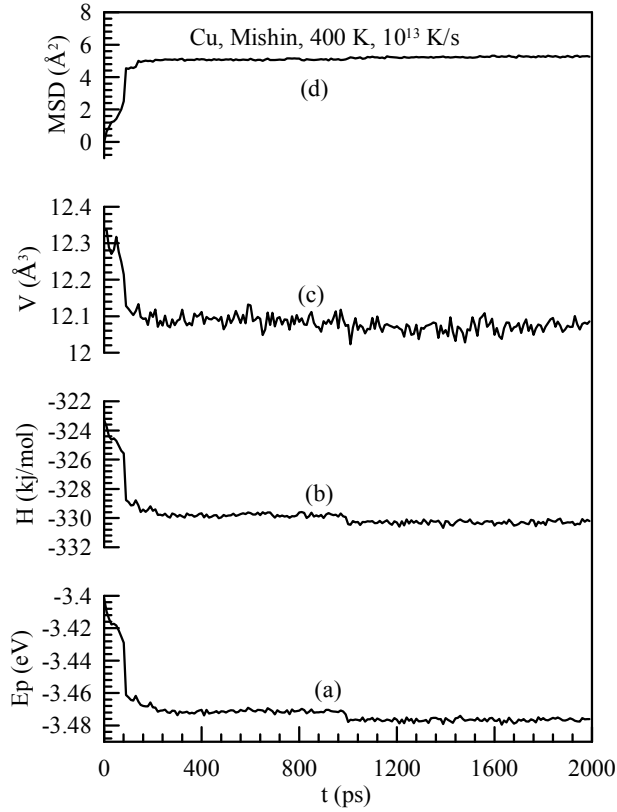


Şekil 5.23. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 300 K deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

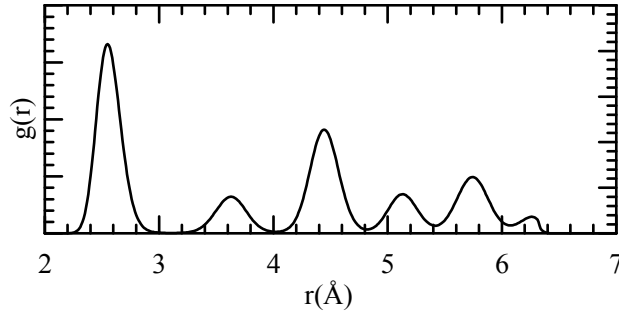


Şekil 5.24. Mishin potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutulmuş olarak oluşturulan 300 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutulmuş olarak oluşturulan amorf bakır 300 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendilince Şekil 5.23'te görüldüğü gibi potansiyel enerjisi, entalpis, hacmi zamanla azalırken, kare ortalama yerdeğiştirme değeri zamanla artmıştır. Ayrıca Şekil 5.24'denki keskin piklerden de amorf yapının kristalleştiğini görülebilir. Bu durumda yapı zamanla başka bir yapıya dönüşmüş olup zamanla kararsızdır denilebilir.

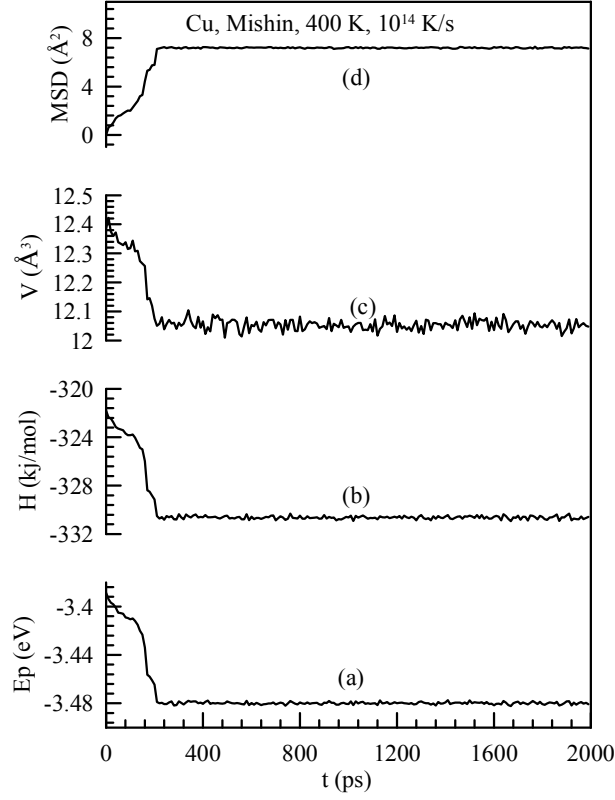


Şekil 5.25. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

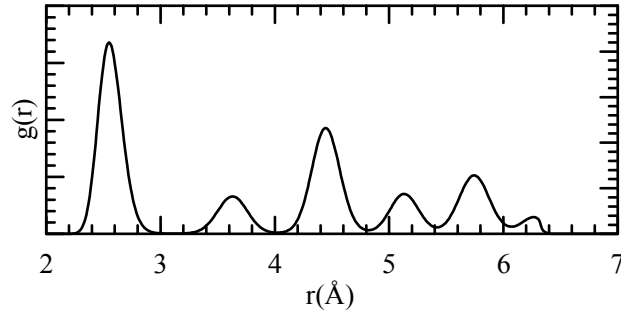


Şekil 5.26. Mishin potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 400 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilince Şekil 5.25'te görüldüğü gibi kısa bir süre sonra potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi azalırken, kare ortalama yerdeğiştirme değeri artmıştır. Ayrıca Şekil 5.26'daki keskin piklerden amorf yapının kristalleştiği görülebilir. Bundan dolayı yapının zamanla başka bir yapıya dönüşmüştür diyebiliriz.



Şekil 5.27. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın **(a)** Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi **(c)** hacminin zamanla değişimi **(d)** Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi



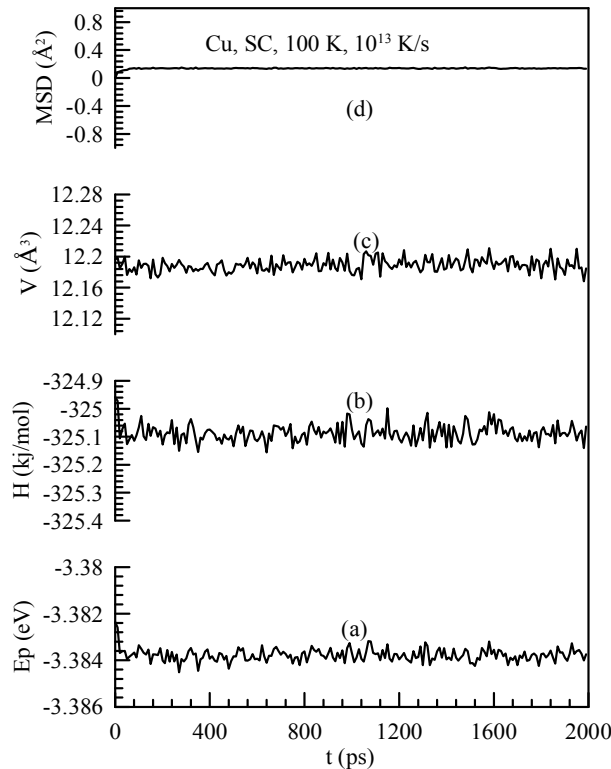
Şekil 5.28. Mishin potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 400 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilince Şekil 5.27'de görüldüğü gibi kısa bir süre sonra potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi azalmış, kare ortalama yerdeğiştirme değeri artmıştır. Şekil 5.28'deki keskin piklerden dolayı da amorf yapının kristalleştiği görülebilir. Bundan dolayı yapı zamanla kararsızdır denilebilir.

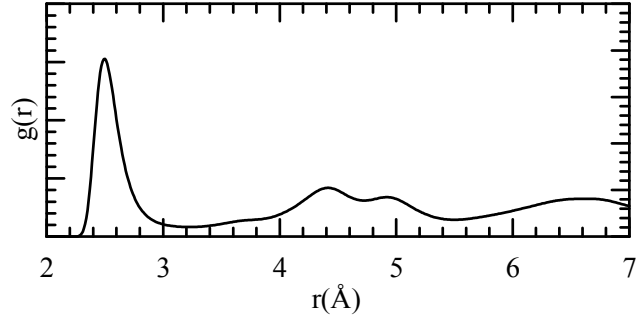
5.2.2 SC potansiyeli için amorf bakırın zamanla kararlılığı

SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 100 K'de 2.10^{-9} s bekletilince Şekil 5.29 da görüldüğü gibi E_p , H, V ve MSD değerleri zamanla değişmemiştir. Buradan amorf bakırın zamanla amorf olarak kaldığı sonucuna ulaşılabilir. Yapının amorf olarak kaldığı Şekil 5.30'daki radyal dağılım fonksiyonuna ait grafikteki kambur pikinden de görülebilir.

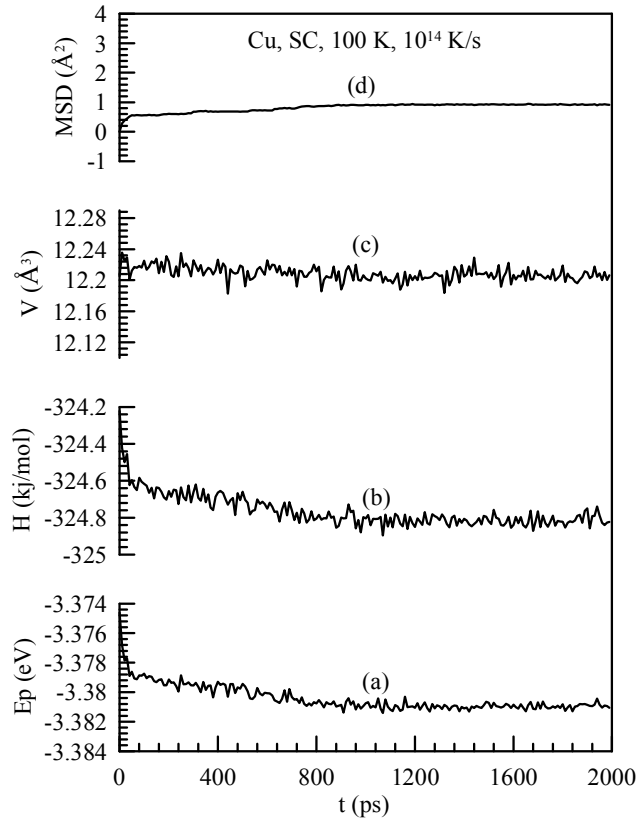
SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 100 K'de 2.10^{-9} s bekletilince Şekil 5.31 de görüldüğü gibi E_p , H, V ve MSD değerleri zamanla değişmemiştir. Buradan amorf bakırın zamanla amorf olarak kaldığı sonucuna ulaşılabilir. Yapının amorf olarak kaldığını teyit etmek için Şekil 5.32 deki radyal dağılım fonksiyonuna bakıldığında grafikteki kambur piki başlangıç durumunda amorf olan yapının bu süreç sonunda da amorf olarak kaldığı sonucuna ulaşabiliriz. Yani SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s ve 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır zamanla kararlıdır denilebilir.



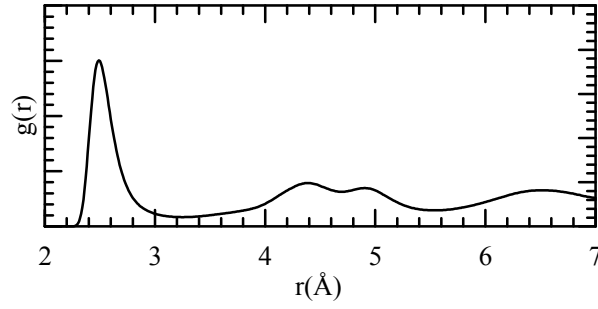
Şekil 5.29. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf bakırın E_p -t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi



Şekil 5.30. SC potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutulmuş olarak oluşturulan 100 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

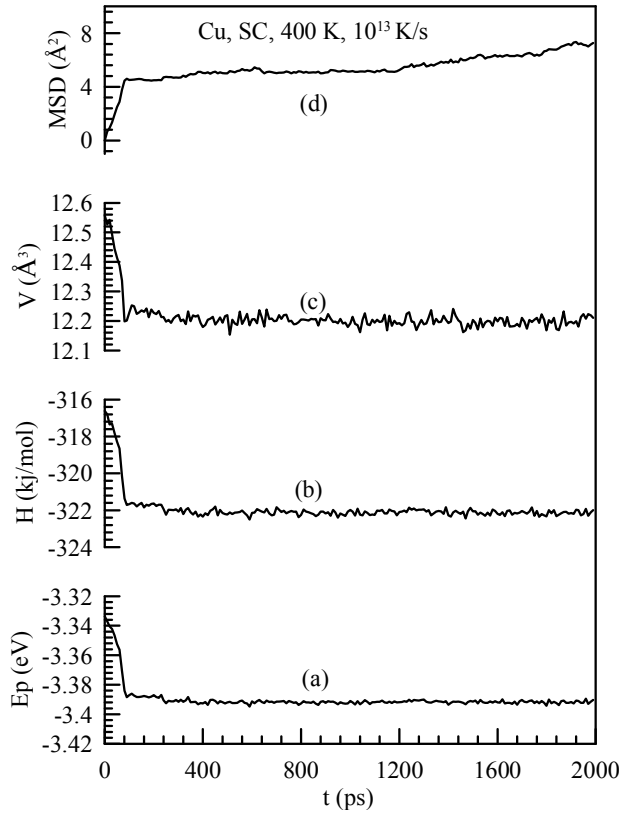


Şekil 5.31. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi



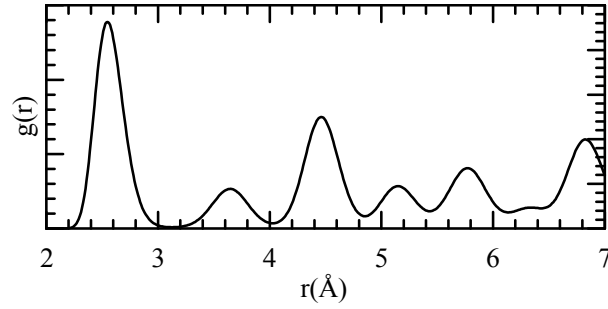
Şekil 5.32. SC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s ve 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 400 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ bekletilince Şekil 5.33 ve Şekil 5.35'te görüldüğü gibi potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi zamanla azalırken kare ortalama yerdeğiştirme değeri zamanla artmıştır. Ayrıca Şekil 5.34 ve Şekil 5.36'daki keskin piklerden yapının kristalleştiği söylenebilir. Yani yapı zamanla başka bir yapıya bozunmuş olup kararsızdır. Bu kısımda tekrardan kaçınmak için 200 K ve 300 K için grafikler incelenmemiştir.

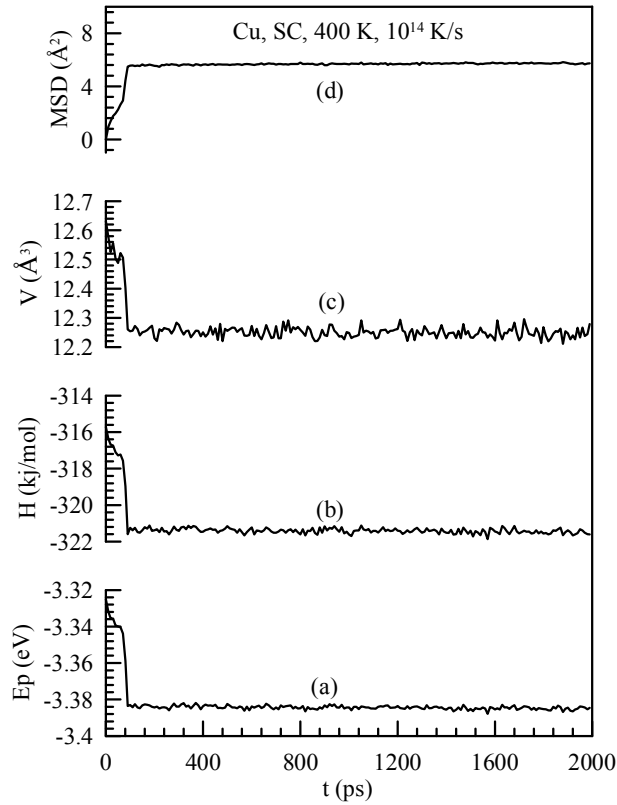


Şekil 5.33. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf bakırın Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama

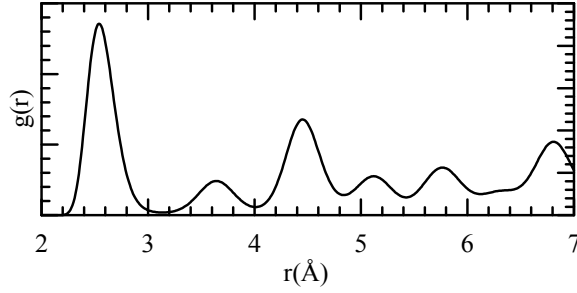
yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi



şekil 5.34. SC potansiyeli için 10^{13} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K’deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu



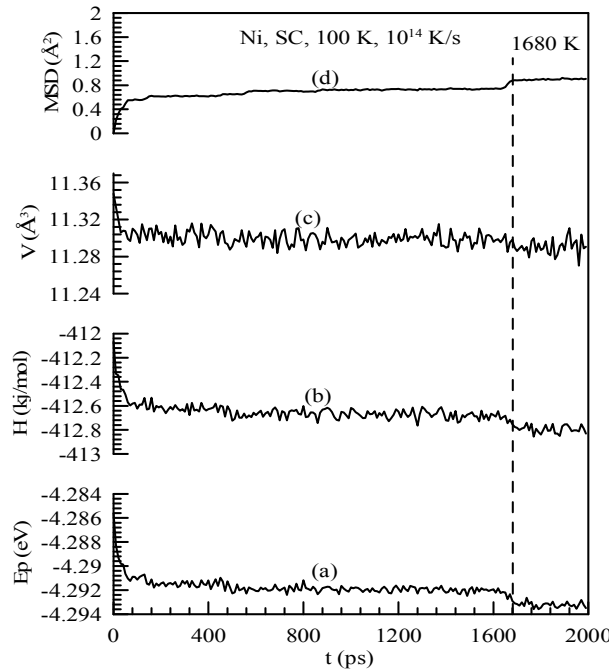
şekil 5.35. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf bakırın E_p -t, H -t, V -t ve MSD-t grafikleri. Amorf bakırın **(a)** Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi **(c)** hacminin zamanla değişimi **(d)** Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi



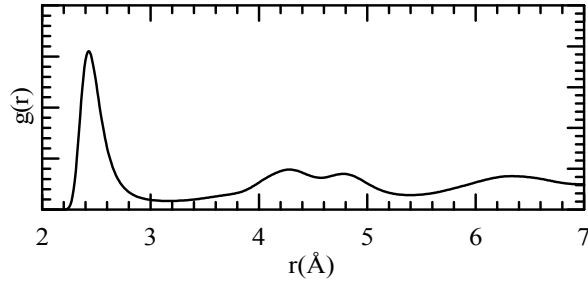
Şekil 5.36. SC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf bakırın $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

5.2.3 SC potansiyeli için amorf nikelin zamanla kararlılığı

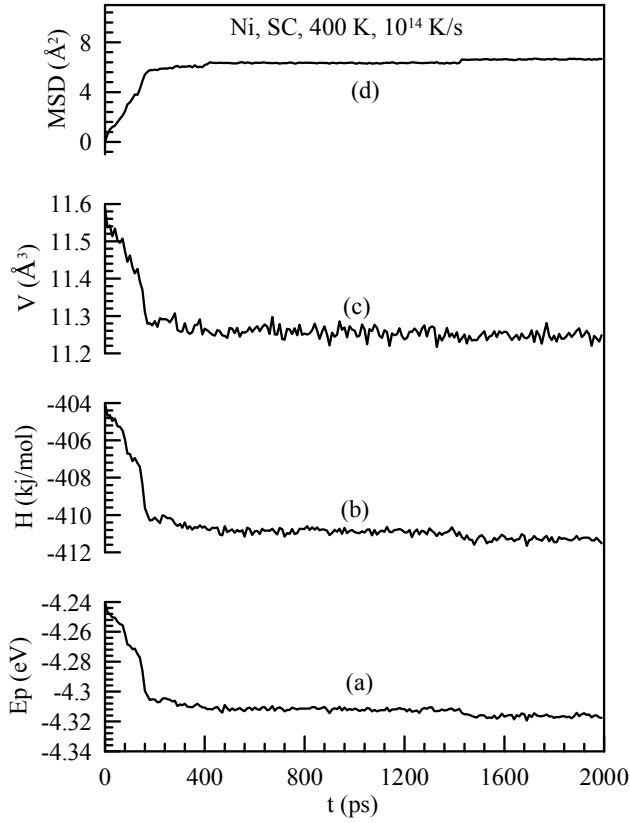
SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf bakır 100 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekltilince Şekil 5.37'de görüldüğü gibi potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi ve kare ortalama yerdeğiştirme değerleri 1680 ps'de küçük bir kırılmaya uğramıştır . Fakat bu kırılmaya rağmen Şekil 5.38'deki radyal dağılım fonksiyonundaki kambur pikinden yapının amorf olarak kaldığı söylenebilir. Fakat 400 K için Şekil 5.39 dan E_p , V , H ve MSD değerlerinin zamanla değişmesinden ve şekil 5.40'taki keskin piklerden yapının değiştiği ve kristal yapıya dönüştüğü sonucuna ulaşılabilir.



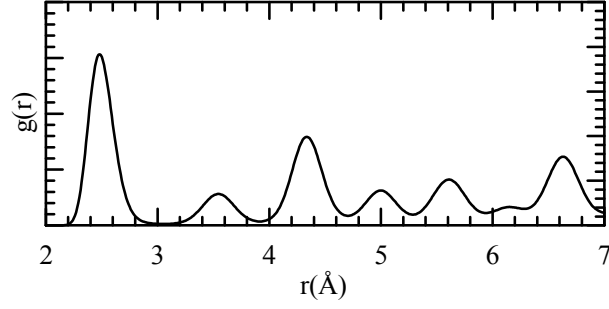
Şekil 5.37. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf nikelin E_p -t, H -t, V -t ve MSD-t grafikleri. Amorf nikelin (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi



Şekil 5.38. SC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf nikelin $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendikten sonra radyal dağılım fonksiyonu



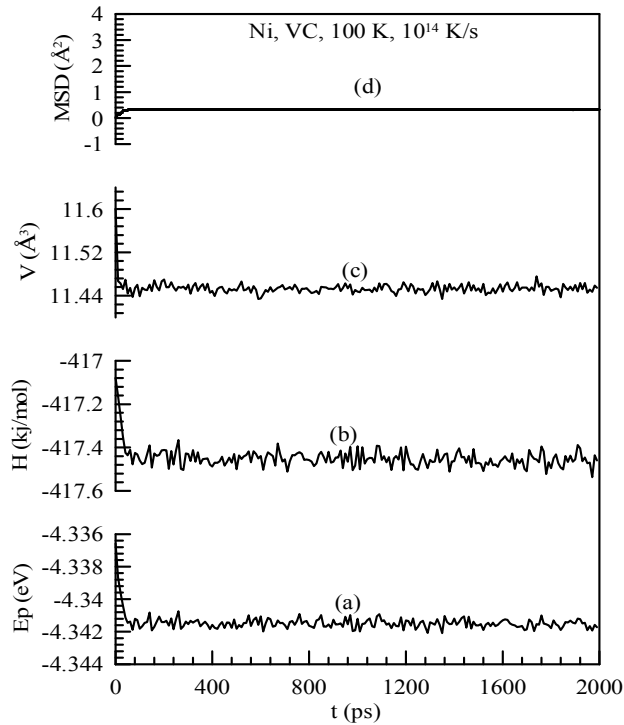
Şekil 5.39. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K deki amorf nikelin Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf nikelin (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi



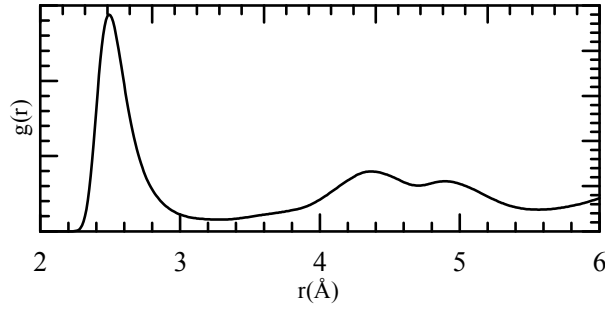
Şekil 5.40. SC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutulmuş olarak oluşturulan 400 K'deki amorf nikelin $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

5.2.4. VC potansiyeli için amorf nikelin zamanla kararlılığı

VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutulmuş olarak oluşturulan amorf bakır 100 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendilince Şekil 5.41'de görüldüğü gibi potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi ve kare ortalama yerdeğiştirme değeri zamanla değişmemiştir. Şekil 5.42'deki radyal dağılım fonksiyonlarında görülen kambur pikinden de yapının amorf olarak kaldığı sonucuna ulaşılabilir. Buradan yapının değişmeden kaldığını söyleyebiliriz.

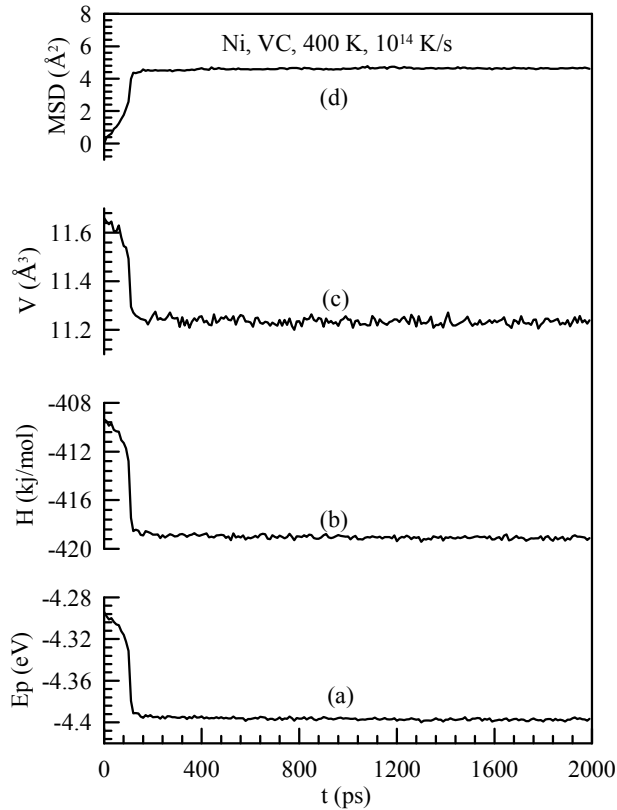


Şekil 5.41. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 100 K deki amorf nikelin Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf nikelin (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

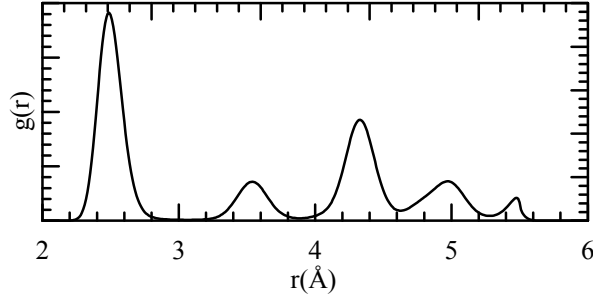


Şekil 5.42. VC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 100 K'deki amorf nikelin $2 \cdot 10^{-9}$ s beklendikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan amorf nikel 400 K'de $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletilince Şekil 5.43'te görüldüğü gibi potansiyel enerjisi, entalpisi, hacmi zamanla azalmış kare ortalama yerdeğiştirme değeri zamanla artmıştır. Ayrıca Şekil 5.44'deki radyal dağılım fonksiyonunda görülen keskin piklerde yapının kristalleştiğini gösterir. Buradan yapının değiştiğini ve zamanla kararsız olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 5.43. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 400 K'deki amorf nikelin Ep-t, H-t, V-t ve MSD-t grafikleri. Amorf nikelin (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi



Şekil 5.44. VC potansiyeli için 10^{14} K/s hızla soğutularak oluşturulan 400 K'deki amorf nikelin $2 \cdot 10^{-9}$ s bekletildikten sonra radyal dağılım fonksiyonu

Bu kısımdaki simulasyon çalışmalarından elde edilen veriler ile çizilen grafiklerden: soğutma hızı artıkça oluşan amorf yapıların zamana karşı daha kararlı olduğu görülmüştür. Ayrıca sıcaklık arttıkça amorf yapının zamana karşı kararlılığının azaldığı gözlenmiştir. Y.Hu ve arkadaşlarına göre de [29] soğutma hızı azaldıkça oluşan yapıda kısa mesafeli düzenin arttığı ve amorf yapıda kristalleşmenin olduğu gözlenmiştir.

5.3. Oluşturulan amorf yapıların termal kararlılıkları

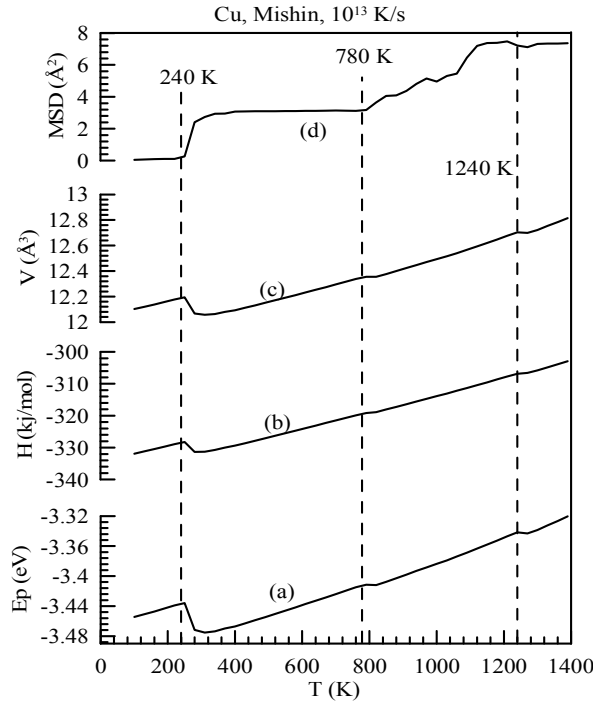
Bu kısımda benzetim yoluyla elde edilen 2048 atomlu amorf Cu ve Ni yapılar 100 K'den itibaren ısıtıldı. Isıtılan yapıların sıcaklığa karşı potansiyel enerjileri, entalpileri, hacimleri ve kare ortalama yerdeğiştirmelerinin sıcaklıkla değişim grafiklerinden yapının faz dönüşümleri incelendi. Ayrıca radyal dağılım fonksiyonları vasıtasıyla dönüşüm sırasında yapının kristal, amorf ya da sıvı olup olmadığı tespit edildi. Oluşturulan amorf yapının ısıtılması sırasında atomların koordinatlarından yararlanılarak çizilen atom konumlarından da yapının sıvı, kristal veya amorf olup olmadığı teyit edildi.

5.3.1. Mishin potansiyeli için bakırın termal kararlılığı

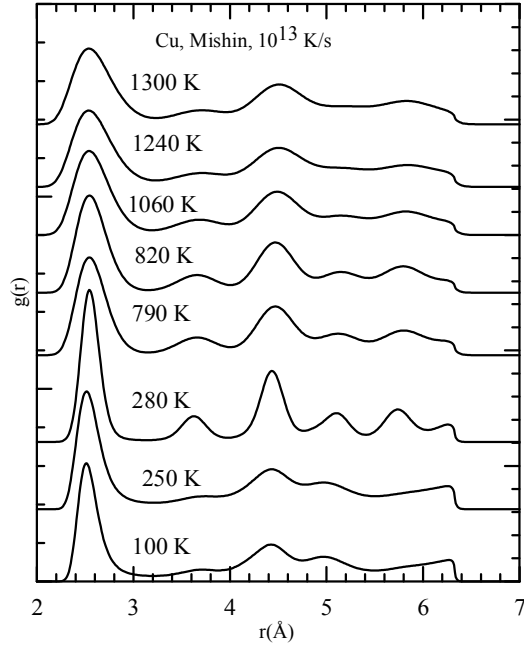
Bu çalışmada 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 2048 atomlu amorf bakır mishin potansiyeli kullanılarak 100 K'den itibaren 30 K sıcaklık artışlarıyla 1390 K sıcaklığına kadar ısıtıldı. Her sıcaklıktaki adım sayısı 20000 olup dengeleme adımı 5000'dir. Elde edilen verilerden çizilen Şekil 5.46'daki grafikten görüldüğü üzere 100 K sıcaklıkta kambur piki görülmekte olup buda yapının amorf olduğunu göstermektedir. Şekil 5.45'e bakıldığında 250 K sıcaklığında yapının E_p , H ve V değerlerinin ani olarak azaldığı MSD

değerinin ise arttığı görülmektedir. Bundan yapının faz dönüşümüne uğradığı sonucuna ulaşabiliriz. Faz dönüşümü sonucunda yapının neye dönüştüğünü görmek için Şekil 5.46'ya baktığımızda 280 K de yapının kristal olduğunu görürüz. Yani yapı enerjisini azaltarak daha kararlı bir yapı olan kristal yapıya dönüşmüştür. Yine Şekil 5.45'ten yapının 780 K ve 1240 K sıcaklıklarında faz dönüşümüne uğradığını ve Şekil 5.46'dan bu yapının kristal olduğunu görebiliriz. Yani 780 K ve 1240 K sıcaklıklarında katı-katı faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

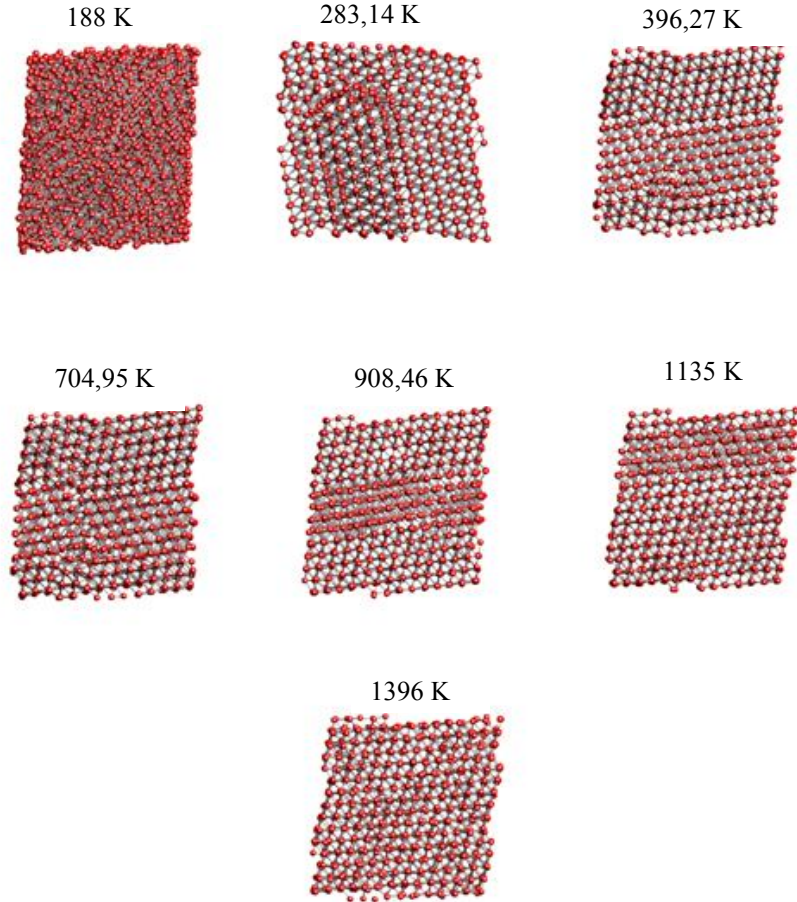
Şekil 5.47 den 188 K de sistemin atomlarının düzensiz bir yapıda olduğu ve atom düzlemlerinin görülmediği söylenebilir. Ayrıca sistem 283,14 K, 396,27 K, 704,95 K, 908,46 K, 1135 K ve 1396 K sıcaklık değerlerinde düzenli bir atom dizilişine sahiptir ve atomların oluşturduğu düzlemler görülmektedir. Bu düzlemler ve uzun erimli atomik düzenden sistemin 283,14 K, 396,27 K, 704,95 K, 908,46 K, 1135 K ve 1396 K sıcaklıklarında kristal olduğu sonucu çıkarılabilir. Buradan 780 K ve 1240 K sıcaklıklarında yapı katı-katı faz dönüşümüne uğramıştır denilebilir. Bu dönüşüm sonucundaki katının hangi atom düzenine sahip olduğu araştırılması gereken bir problemdir.



Şekil 5.45. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın Ep-T, H-T, V-T ve MSD-T grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

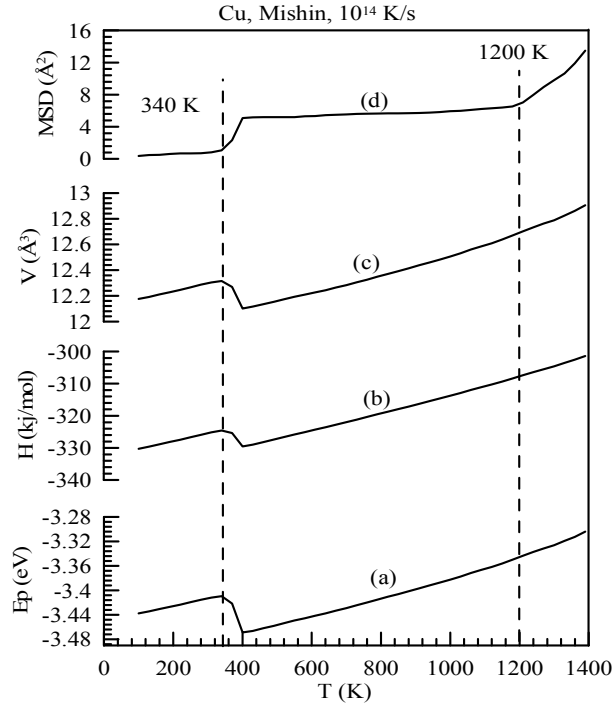


Şekil 5.46. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın bazı sıcaklıklardaki radyal dağılım fonksiyonları



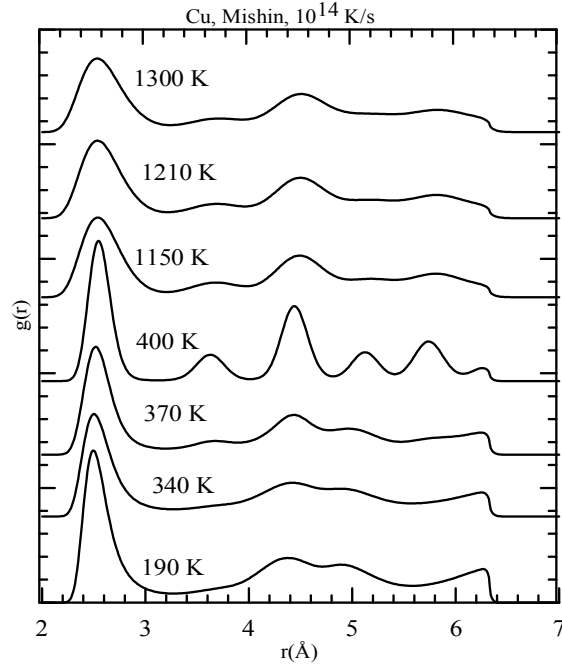
Şekil 5.47. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri

10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 2048 atomlu amorf bakır mishin potansiyeli kullanılarak 100 K'den itibaren 30 K sıcaklık artışlarıyla 1390 K sıcaklığına kadar ısıtıldı. Her sıcaklıktaki adım sayısı 20000 olup dengeleme adımı 5000'dir. 10^{14} K/s hızla soğutulan amorf bakıra ait Şekil 5.48 deki grafikten yapının 340 K sıcaklığından itibaren E_p , H ve V değerlerinin ani olarak azalmış MSD değerinin ise ani olarak artmış olduğunu görebiliriz. Bu faz dönüşümü sonucunda yapının neye dönüştüğünü tespit etmek için Şekil 5.49'a baktığımızda 340 K deki kambur pikinden yapının amorf ve 400 K de keskin piklerden dolayı da yapının kristal olduğu sonucuna ulaşabiliriz. Şekil 5.50'den de yapının atom düzenine bakarsak 340,11 K sıcaklığında belirli bir atomik düzen yoktur ve yapının bu sıcaklıkta amorf olduğu sonucuna ulaşırız. 398,1 K sıcaklığında ise atom düzlemleri belirgin biçimde olup düzenli bir atomik düzen mevcuttur ve bundan dolayı bu sıcaklıkta yapı kristaldir. Yani sistem 340 K sıcaklıkta amorf yapıdan kristal yapıya dönüşmüştür. Yine Şekil 5.48 de 1200 K den sonra MSD grafiğinin ani olarak arttığı E_p , H ve V grafiğinde de çok küçük bir kırılma olduğu görülmektedir. Şekil 5.50 den atomik düzen kontrol edilirse 1151,74 K ve 1319,45 K sıcaklıklarda atom düzlemleri belirgin olduğu için yapının bu sıcaklıklarda kristal yapıda olduğu görülebilir.

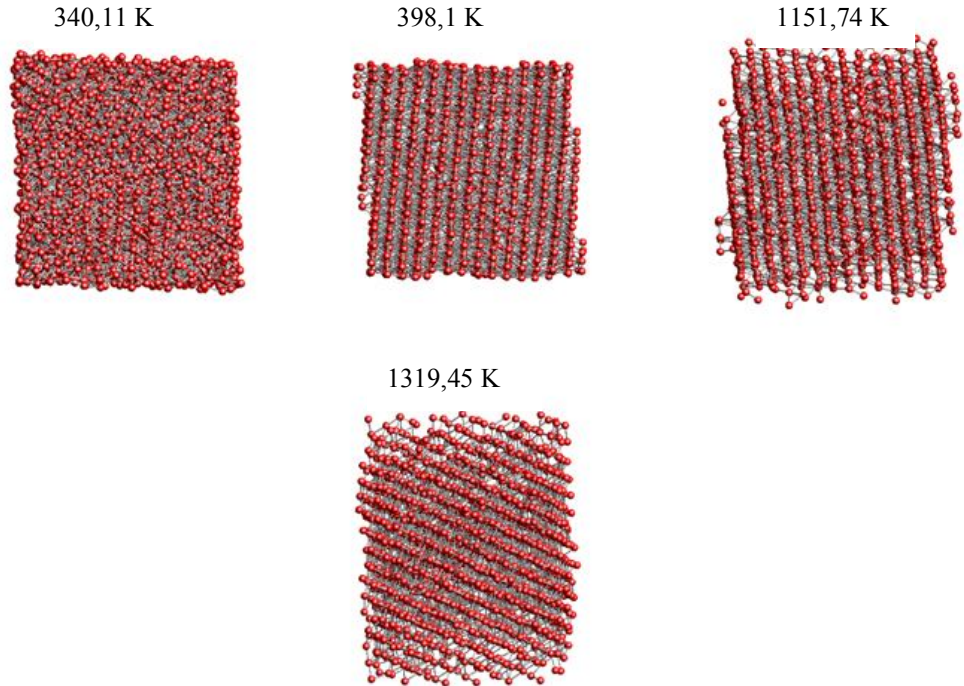


Şekil 5.48. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın E_p -T, H-T, V-T ve MSD-T grafikleri. Amorf bakırın (a) Potansiyel enerjinin zamanla değişimi entalpisinin zamanla değişimi (c) hacminin zamanla değişimi (d) Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamanla değişimi

Bu durumda bakır 1200 K sıcaklıkta katı-katı faz dönüşümüne uğramıştır denilebilir. Bu faz dönüşümü sonrasında kristal yapıların örgü türleri araştırılması gereken konulardır.



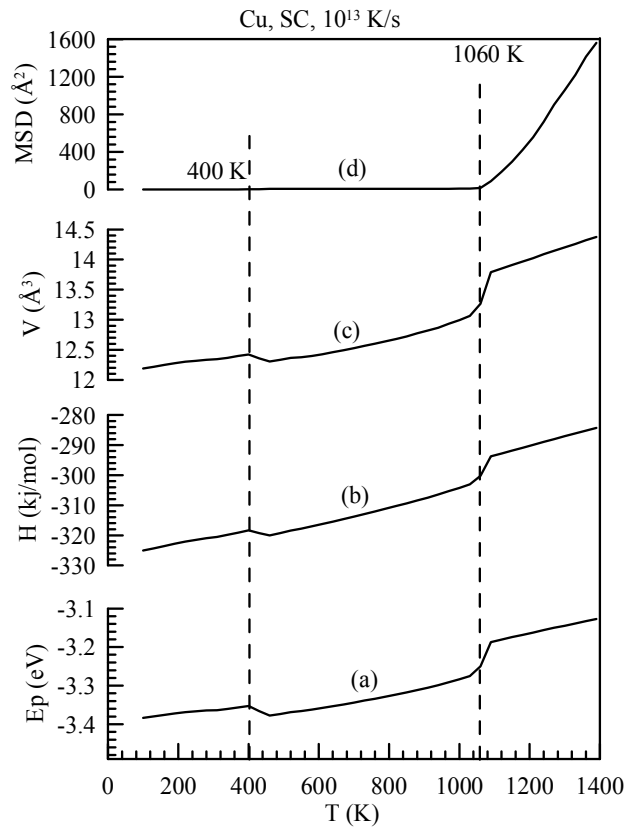
Şekil 5.49. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları



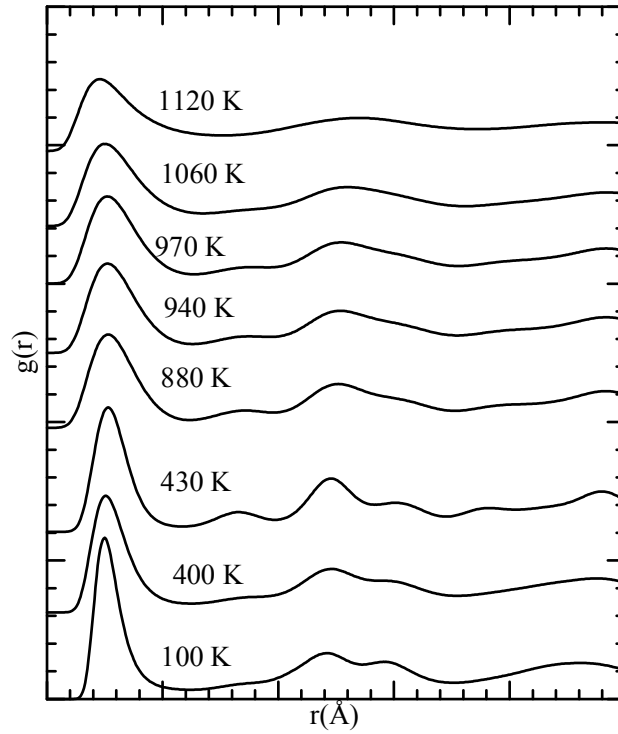
Şekil 5.50. Mishin potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri

5.3.2. SC potansiyeli için bakırın termal kararlılığı

10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 2048 atomlu amorf bakır SC potansiyeli kullanılarak 100 K'den itibaren 30 K sıcaklık artışlarıyla 1390 K sıcaklığına kadar ısıtıldı. Her sıcaklıktaki adım sayısı 20000 olup dengeleme adımı 5000'dir. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızı ile oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında elde edilen verilerden çizilen Şekil 5.51'deki grafikten 400 K de katının E_p , H ve V değerlerinin ani olarak azaldığını MSD değerinin değişmediğini görebiliriz. Şekil 5.52'den 100 K'deki kambur pikinden katının amorf olduğunu 400 K ve 430 K de ise keskin piklerden katının kristal olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 5.53'ten 100 K'deki atomik düzenden yapının amorf, 493,25 K'deki atomik düzenden ise yapının bu sıcaklıkta kristal olduğu görülebilir. Sonuçta katı 400 K sıcaklıkta enerjisini azaltıp daha kararlı bir yapı olan kristal yapıya dönüşmüştür.



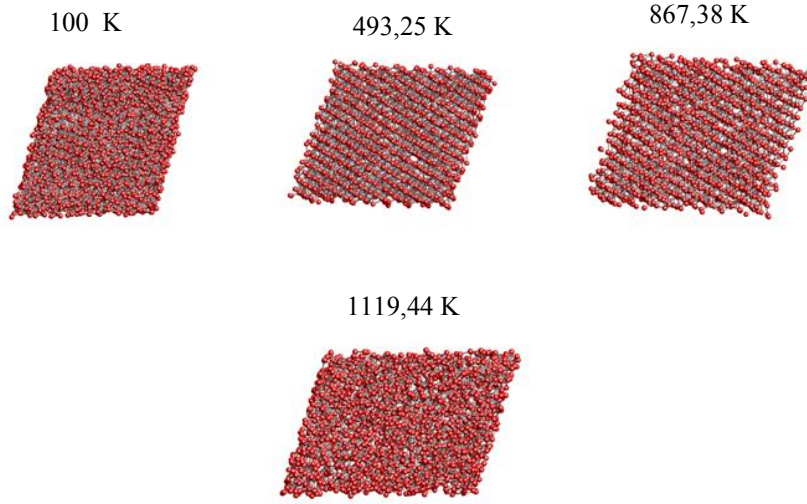
Şekil 5.51. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın E_p -T, H -T, V -T ve MSD-T grafikleri (a) Sistemin potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişim grafiği (b) Sistemin entalpinin sıcaklıkla değişim grafiği (c) Sistemin hacminin sıcaklıkla değişim grafiği (d) Sistemin kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 5.52. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları

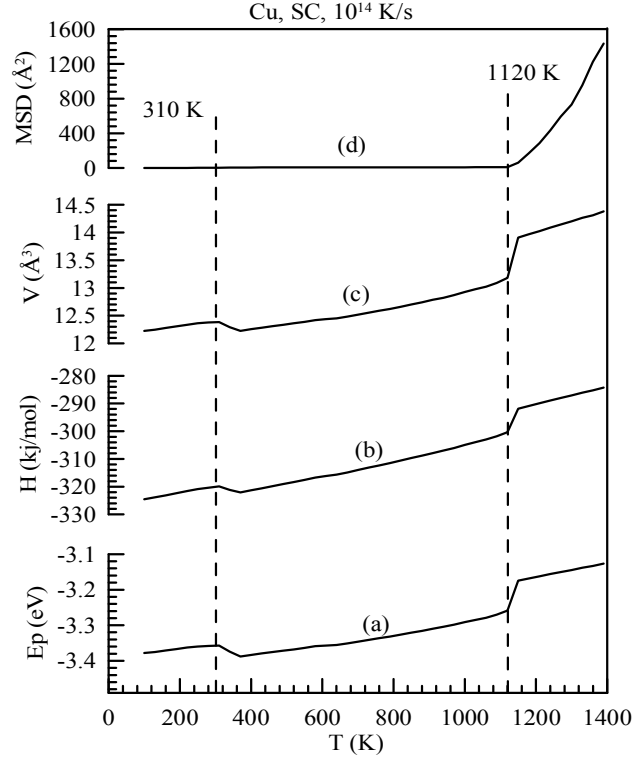
Şekil 5.51'den 1060 K den sonra yapının E_p , H , V ve MSD değerlerinin ani olarak arttığı görülebilir. Şekil 5.52'deki radyal dağılım fonksiyonlarına baktığımızda 880 K den itibaren grafikteki keskin pikler kaybolmaya başlamış ve 1120 K de ise sıvıların radyal dağılım fonksiyonuna benzer dağınık bir grafik oluşmuştur.

Şekil 5.53'ten 867,18 K sıcaklığında atomik düzlemlerin varlığından yapının kristal olduğunu 1119,44 K sıcaklığında ise sıvılardaki gibi atomik düzenin tamamen kaybolduğu görülebilir. Buradan bakırın 1060 K sıcaklıkta erimeye başladığı sonucu çıkarılabilir. Bakırın literatürdeki erime sıcaklığı 1357 K olup SC potansiyel fonksiyonu kullanılarak yapılan moleküler dinamik hesaplamaları ile bulunan bakırın erime sıcaklığında yaklaşık % 21 lik bir hataya karşılık gelir.

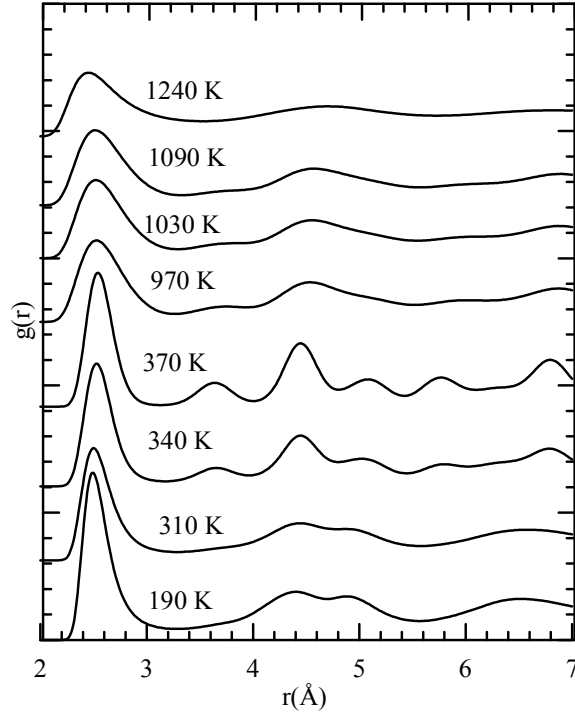


Şekil 5.53. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{13} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri

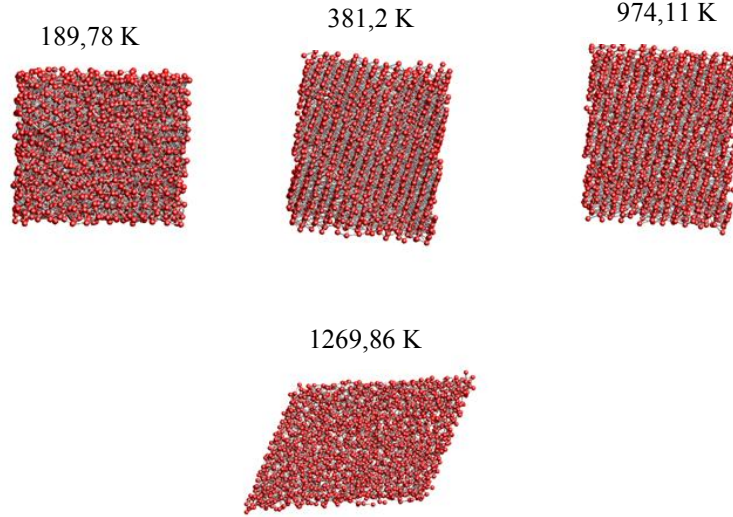
10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 2048 atomlu amorf bakır SC potansiyeli kullanılarak 100 K'den itibaren 30 K sıcaklık artışlarıyla 1390 K sıcaklığına kadar ısıtıldı. Her sıcaklıktaki adım sayısı 20000 olup dengeleme adımı 5000'dir. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında elde edilen verilerden çizilen Şekil 5.54'deki grafiği incelersek 310 K de katının E_p , H ve V değerlerinin ani olarak azalmış MSD değerinin değişmemiş olduğunu görebiliriz. Şekil 5.55 teki radyal dağılım fonksiyonundan 190 K'deki kambur pikinden katının bu sıcaklıkta amorf olduğunu 310 K, 340 K ve 370 K deki keskin piklerden dolayı bu sıcaklıklarda katının kristal olduğu söylenebilir. Şekil 5.56'dan 189,78 K sıcaklığında atomik düzeninden yapının amorf olduğu 381,2 K'de ise atom düzlemlerinin varlığından yapının kristal olduğu söylenebilir. Yani katı 310 K sıcaklıkta enerjisini azaltıp daha kararlı bir yapı olan kristal yapıya dönüşmüştür. Şekil 5.54'ten 1120 K'den sonra yapının E_p , H, V ve MSD değerlerinin ani olarak arttığı görülebilir. Şekil 5.55'e baktığımızda 970 K den itibaren keskin pikler kaybolmaya başlamış ve 1240 K de ise sıvıların sahip olduğu dağınık bir radyal dağılım grafiği oluşmuştur yani katı sıvılaşmıştır. Şekil 5.56'dan 974,31 K sıcaklığında atomik düzenden yapının kristal olduğu 1269,86 K sıcaklığında ise atomik düzen tamamen kaybolmuş yani katı sıvılaşmıştır. Sonuçta bakırın 1120 K sıcaklığında eridiği söylenebilir. Bu da bakırın erime sıcaklığında yaklaşık % 18'lik bir hataya karşılık gelir.



Şekil 5.54. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın Ep-T, H-T, V-T ve MSD-T grafikleri (a) Sistemin potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişim grafiği (b) Sistemin entalpinin sıcaklıkla değişim grafiği (c) Sistemin hacminin sıcaklıkla değişim grafiği (d) Sistemin kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklıkla değişim grafiği



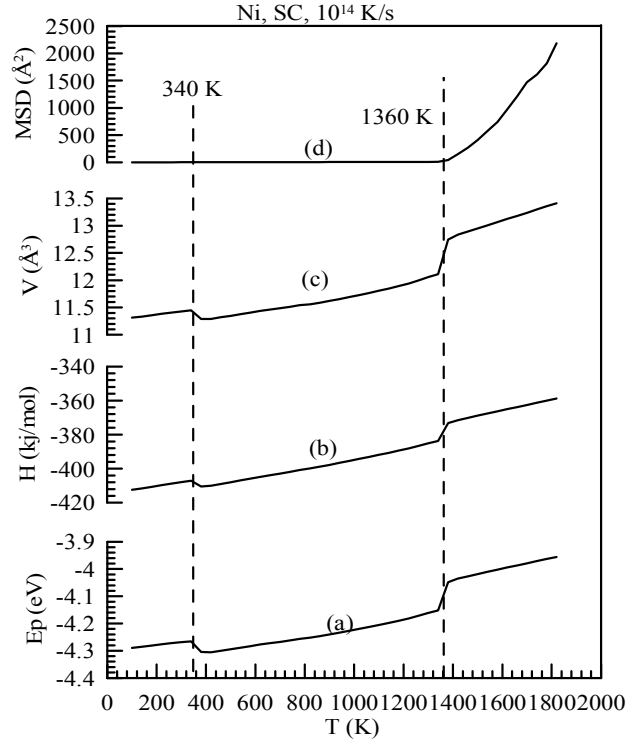
Şekil 5.55. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları



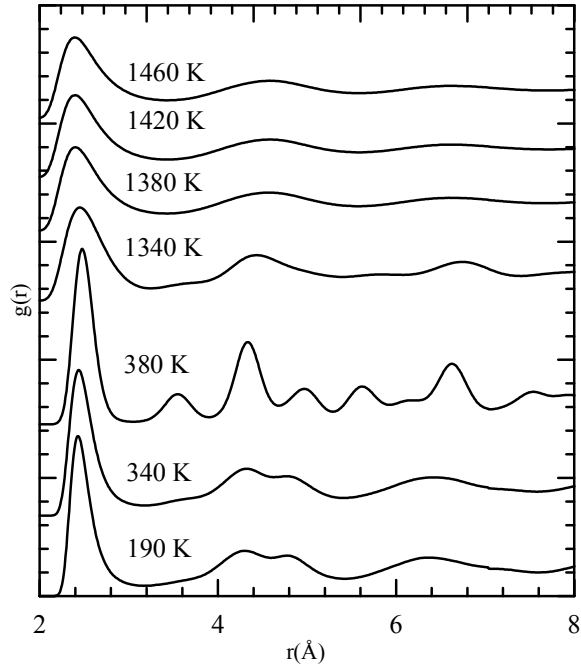
Şekil 5.56. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf bakırın ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri

5.3.3. SC potansiyeli için nikelin termal kararlılığı

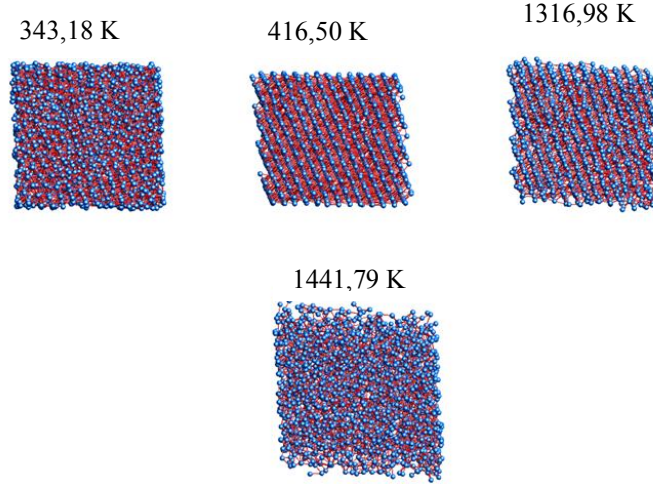
10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 2048 atomlu amorf nikel SC potansiyeli kullanılarak 100 K'den itibaren 30 K sıcaklık artışlarıyla 1820 K sıcaklığına kadar ısıtıldı. Her sıcaklıktaki adım sayısı 20000 olup dengeleme adımı 5000'dir SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan amorf nikel 100 K den 1820 K sıcaklığına kadar ısıtılınca sisteme ait E_p -T, H-T, V-T ve MSD-T grafikleri Şekil 5.57'deki gibidir. Bu grafikte 340 K sıcaklıkta sistemin E_p , H ve V değerleri ani olarak azalmış MSD değeri değişmemiştir. Bu faz dönüşümü sırasında oluşan yapıyı kontrol etmek için Şekil 5.58'e baktığımızda 190 K ve 340 K de radyal dağılım fonksiyonlarında oluşan kambur piklerinden bu sıcaklıklarda yapının amorf olduğu, 380 K de radyal dağılım fonksiyonundaki keskin piklerden de yapının bu sıcaklıkta kristal olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca Şekil 5.59 da 343,18 K de atom düzeni yapının amorf olduğunu 416,5 K de ise atom düzlemlerinin belirgin olmasından yapının kristal olduğunu görebiliriz. Yani 340 K de amorf yapı kristalize olmuştur. Şekil 5.57'de 1360 K sıcaklıkta sistemin E_p , H, V, MSD değerlerinin ani olarak arttığı görülmektedir. Şekil 5.58'den 1340 K den itibaren keskin piklerin kaybolup sıvıların radyal dağılım fonksiyonlarına benzer bir grafiğe dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.58'den yapı kontrol edildiğinde 1316,98 K de yapının kristal 1441,79 K de ise sıvı formda olduğu görülebilir. Buna göre katı nikelin erime sıcaklığının yaklaşık olarak 1360 K olduğu sonucuna varabiliriz. Benzetim yoluyla hesaplanan bu erime sıcaklığında yaklaşık olarak % 21'lik bir hata vardır(Nikelin erime sıcaklığı 1728 K'dir).



Şekil 5.57. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin Ep-T, H-T, V-T ve MSD-T grafikleri **(a)** Sistemin potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişim grafiği **(b)** Sistemin entalpinin sıcaklıkla değişim grafiği **(c)** Sistemin hacminin sıcaklıkla değişim grafiği **(d)** Sistemin kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklıkla değişim grafiği



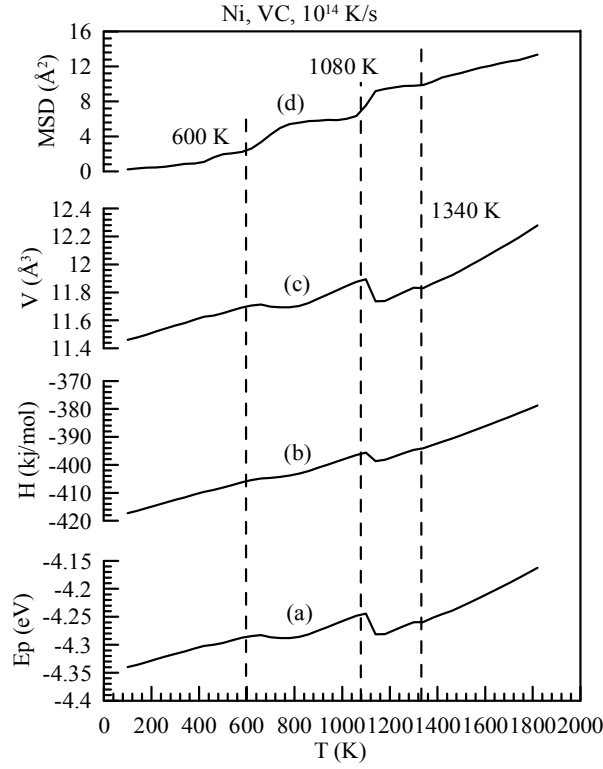
Şekil 5.58. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları



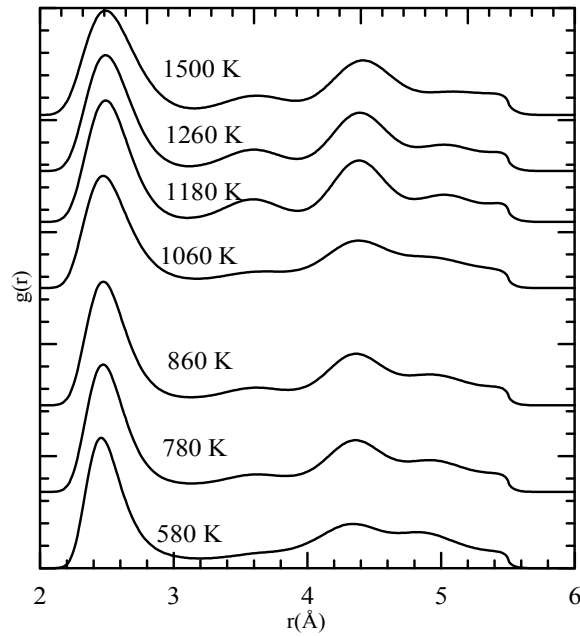
Şekil 5.59. SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri

5.3.4. VC potansiyeli için nikelin termal kararlılığı

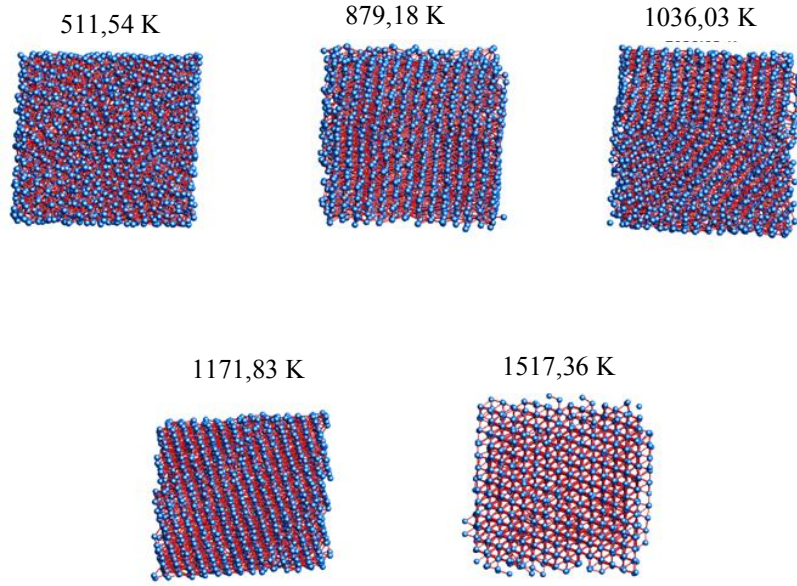
10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan 2048 atomlu amorf bakır VC potansiyeli kullanılarak 100 K'den itibaren 30 K sıcaklık artışlarıyla 1820 K sıcaklığına kadar ısıtıldı. Her sıcaklıktaki adım sayısı 20000 olup dengeleme adımı 5000'dir. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızı ile oluşturulan amorf nikelin ısıtılmasıyla elde edilen veriler ile çizilen Şekil 5.60'daki grafiğe baktığımızda 600 K sıcaklığında sistemin E_p , H ve V değerleri ani olarak çok küçük miktarda azalmış MSD değerinin ani olarak artmış olduğunu görebiliriz. Şekil 5.61'deki radyal dağılım fonksiyonlarından oluşan yapı kontrol edildiğinde 580 K sıcaklığında yapının amorf 780 K ve 860 K sıcaklıklarında ise keskin piklerden dolayı yapının kristal olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.62'den 511,54 K sıcaklığında uzun erimli atomik düzenin yokluğundan yapının amorf 879,18 K sıcaklığında ise atom düzlemlerinin belirgin olmasından dolayı yapının kristal olduğu sonucuna varabiliriz. Yani sistem 600 K sıcaklığında amorf halden kristal hale dönüşmüştür. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi 1080 K sıcaklıkta E_p , H ve V değerleri ani olarak azalırken MSD değeri ani olarak artmıştır. Bu faz dönüşümü sonucunda Şekil 5.61'deki radyal dağılım fonksiyonlarından oluşan yapı kontrol edildiğinde 1060 K, 1180 K, 1260 K ve 1500 K'de keskin piklerden dolayı yapının bu sıcaklıklarda kristal olduğu söylenebilir. Şekil 5.62'de görüldüğü üzere 1036,03 K de, 1171,83 K, 1517,36 K sıcaklıklarında belirgin atomik düzlemlerin varlığından bu sıcaklıklarda yapının kristal olduğu söylenebilir. Bu durumda 1080 K sıcaklığında katı-katı faz dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu faz dönüşümü sonucu oluşan yapı araştırılması gereken bir problemdir.



Şekil 5.60. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin Ep-T, H-T, V-T ve MSD-T grafikleri **(a)** Sistemin potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişim grafiği **(b)** Sistemin entalpinin sıcaklıkla değişim grafiği **(c)** Sistemin hacminin sıcaklıkla değişim grafiği **(d)** Sistemin kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 5.61. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için radyal dağılım fonksiyonları



Şekil 5.62. VC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s soğutma hızıyla oluşturulan amorf nikelin ısıtılması sırasında bazı sıcaklık değerleri için atomlarının üç boyutlu uzaydaki dizilişleri

6. SONUÇLAR

- Bakır ve Nikel atomlarından oluşan bir sıvıyı amorf hale dönüştürmek için 10^{13} K/s ve daha hızlı soğutma oranları gerekli olduğu gözlenmiştir.

- Benzetim yoluyla oluşturulan amorf nikel ve bakır için soğutma hızı arttıkça zamana karşı kararlılık artmıştır. Yani 10^{14} K/s soğutma hızı ile elde edilen amorf katı 10^{13} K/s soğutma hızı ile elde edilen amorf katıya göre daha uzun süre kristal yapıya dönüşmeden kalmıştır. Ayrıca sıcaklık arttıkça amorf yapının zamanla daha hızlı bir biçimde kristal yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir.

- Nikel ve bakır amorf hale getirilirken soğutma hızı arttıkça termal kararlılığında arttığı gözlenmiştir. Soğutma hızı büyük olan amorf yapı ısıtılma sırasında daha uzun süre kristalleşmeden kalmıştır. Yani hazırlanan dayanıklı amorf yapı veya amorf formdaki bir ilacın yapısının bozulmadan uzun süre kalması için büyük soğutma hızları ile hazırlanmalarının gerekli olduğu görülmüştür. Ayrıca SC potansiyel fonksiyonu için 10^{14} K/s hızla soğutulmuş amorf bakır ve nikel ısıtılınca nikelin 340 K'de bakırın ise 310 K'de kristalleştiği görülmüştür. Buradan nikelin termal kararlılığının bakırdan yüksek olduğu sonucuna ulaşılabilir.

- Benzetim sırasında programın çalışma hızı kullanılan potansiyel fonksiyonlarına göre değişiklik göstermekte olup VC potansiyel fonksiyonunun kullanılmasıyla programın Mishin potansiyel fonksiyonuna göre daha hızlı çalıştığı ve Mishin potansiyel fonksiyonunun kullanılmasıyla programın SC potansiyel fonksiyonuna göre daha hızlı çalıştığı görülmüştür. Ayrıca SC potansiyel fonksiyonu için bakır ve nikelin düşük sıcaklıklarda erimesi gözlenirken VC ve Mishin potansiyel fonksiyonu için bu sıcaklıklarda erime gözlenmemiştir.

- Bu çalışmada 2048 atomlu bir yapı incelenmiş olup bu yapı gözle görülmeyecek kadar küçüktür. Ayrıca zamandan kazanmak için kuvvet belli bir uzaklıktan sonra kesilir buda hesaplamalarda küçük bir hata oluşturur. Buna rağmen bu çalışma için dört çekirdekli 2.28 GHz hıza sahip bir bilgisayarla gece gündüz çalışarak yaklaşık iki aya yakın bir süre geçmiştir. Daha büyük boyuttaki gerçek cisimlere yakın boyuttaki yapılar incelenirse ve hata oranlarının azaltılması için kuvvetin daha uzun mesafelerde kesilmesi sağlanırsa çok daha uzun süre geçecektir. Bilgisayar teknolojilerinin gelişmesiyle bu alan gerçek olayları çözümlemede büyük bir potansiyele sahiptir. Potansiyel fonksiyonlarının da geliştirilmesiyle programların çalışma hızı artırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Beiser , A.**, 1997. Modern Fiziğin Kavramları, Ayhan matbaası, İstanbul.
- [2] **Woodman, R.**, 2004. Amorphous Materials, The Amptiac Quarterly, **4**, 8.
- [3] **Zallen, R.**, 1998. Amorphous Solids of the Physics, Wiley Classics Library Edition, Canada.
- [4] **Kittel, C.**, 1996. Katıhal Fiziğine Giriş, Bilge Tek Yayıncılık, İstanbul.
- [5] **Elliot, S. R.**, 1984. Physics of Amorphous Materials, The Pitman Press Limited, Bath, Great Britain.
- [6] **Xia, M., Zhang, S., Lia,J. And Ma, C.**, 2006. Thermal stability and its prediction of bulk metallic glass systems, Applied Physics Letter, **88**, 261913.
- [7] **Çırak, B., B., Çakmak, S.**, 2010. Molecular Dynamics Simulation of Amorphous Formation in CuAg Liquid Metal,Journal of Natural and Applied Sciences, **14-3**, 206-212.
- [8] **Haile, J.M.**, 1992. Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods, John Wiley & Sons, Inc.,Canada.
- [9] **Özgen, S.**, 1997. Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz dönüşümlere uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 145.
- [10] **Ozgen, S. and Duruk, E.**, 2004. Molecular dynamics simulation of solidification kinetics of aluminium using Sutton-Chen Version of EAM, *Materials Letters*, **58**, 1071-1075.
- [11] **Parrinello, M., and Rahman, A.**, 1980. Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, N:11,1196–1199.
- [12] **Parrinello, M., and Rahman, A.**, 1981. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.*, **52**, N.12, 7182–7190.
- [13] **Verlet, L.**, 1967. Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.*, **159**, 98.
- [14] **Finnis, M.W., and Sinclair, J.E., A**, 1984. Simple empirical N-body potential for transition metals, *Philos. Mag.*, A, 50, No.1, 45-55.
- [15] **Voter, A. F., and Chen, S. P.**, 1987. Accurate interatomic potentials for Ni, Al and Ni₃Al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **82**, 175-180.

- [16] **Johnson, R. A.**, 1988. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals, *Phys. Rev. B*, **37**, 3924.
- [17] **Sutton, A.P., Chen, J.**, 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Philos. Mag. Lett.*, **61**, 139-146.
- [18] **Mishin, Y., Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A., Voter, A. F., Kress, J. D.**, 2001. Structural stability and lattice defects in copper: *Ab initio*, tight-binding, and embedded-atom calculations, *Physical Review B*, **63**, 224106.
- [19] **Kittel, C.**, 1996. Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [20] **Boolchand, P.**, 2000. Insulating and Semiconducting Glasses, *Series on Directions in Condensed Matters Physics*, vol. **17**, World Scientific.
- [21] **Lu, J., and Szpunar, J. A.**, 1993. Molecular-Dynamics Simulation of Rapid Solidification of Aluminum, *Acta Metall. Matter*, **41(8)**, 2291-2295.
- [22] **Liu, Y., Blandin, J.J., Suery, M., Kapelski, G.**, 2012. Effect of cooling rate on the microstructure and microhardness of the CuZrAgAl alloy, *Materials characterization*, **70**, 8 – 13.
- [23] **Huan-Rong Wang, Yu-Lai Gao, Xi-Dong Hui, Ying Chen, Guang-Hui Min, Yi-Fu Ye**, 2003. Effect of cooling rate on crystallization of metallic Zr–Cu–Ni glass, *Journal of Alloys and Compounds*, **350**, 178–183.
- [24] **Karmwar, P., Boetker, J.P., Graeser, K.A., Stracha, C.J., Rantanen, J., Rades, T.**, 2011. Investigations on the effect of different cooling rates on the stability of amorphous indomethacin, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **44**, 341–350.
- [25] **Wang, Y. , Hung Shek, C., Wang, Q., Qiang, J., Dong, C.**, 2010. TEM study of the cooling rate dependent crystallization behavior of $(Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15})_{98}Nb_2$ metallic glass, *Journal of Alloys and Compounds*, **504S**, S234–S238.
- [26] **Chawla, G., K. Bansal, A.**, 2009. Molecular Mobility and Physical Stability of Amorphous Irbesartan, *Scientia Pharmaceutica*, **77**, 695-709.
- [27] **Yu, P., Wang, W.H., Wang, R.J., Lin, S.X., Liu, X.R., Hong, S.M., and Bai, H.Y.**, 2009. Understanding exceptional thermodynamic and kinetic stability of amorphous sulfur obtained by rapid compression, *Applied Physics Letters* , **94**-011910.

- [28] **Liu, j., Zhao, J.Z. , Hu, Z.Q.**, 2006. Pressure effect on the formation and the thermal stability of glassy Cu, *Computational Materials Science*, **37** , 234–238.
- [29] **Hu, Y., Yan, H., H., Lin, T., Li, J.F., Y.H., Zhou, Y.H.**, 2012. Effect of cooling rate on the bending plasticity of Zr55Al10Ni5Cu30 bulk metallic glass, *Journal of Alloys and Compounds*, **527**, 36– 39.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yavuz GÜRBÜZ
Doğum Yeri ve Tarihi : Elazığ-05.05.1977
Adres : Bitlis Eren Üniversitesi Bilim ve teknoloji Uygulama ve
Araştırma Merkezi Bitlis/Merkez
Tel. : 0530 252 90 52

Öğrenim Gördüğü Okullar ve Mezuniyet Tarihleri

İlköğretim : Elazığ Murat ilkokulu -1984
Ortaöğretim : Elazığ Mezre Ortaokulu-1991
Lise : Elazığ Atatürk Lisesi-1994
Üniversite : Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü-1999

20.04.2009 tarihi itibarı ile Bitlis Eren Üniversitesi Adilcevaz Meslek yüksekokuluna Uzman olarak atandım. Şu anda Bitlis Eren Üniversitesi Bilim ve teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezin çalışmaktayım.