

**BAKIR VE NİKEL METALLERİ İÇİN
TERMAL İLETKENLİĞİN MOLEKÜLER DİNAMİK
YÖNTEMLE HESAPLANMASI**

İhsan CAN

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof.Dr. Soner ÖZGEN

OCAK-2013

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

**BAKIR VE NİKEL METALLERİ İÇİN TERMAL İLETKENLİĞİN
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İhsan CAN

(101114110)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal Fiziği

Danışman: Prof. Dr. Soner ÖZGEN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 03 Ocak 2013

OCAK-2013

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

**BAKIR VE NİKEL METALLERİ İÇİN TERMAL İLETKENLİĞİN
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İhsan CAN

(101114110)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03 Ocak 2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Ocak 2013**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Soner ÖZGEN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Osman ADIGÜZEL (F.Ü)

Prof. Dr. Sinan SAYDAM (F.Ü)



OCAK-2013

ÖNSÖZ

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Anabilim dalı Yüksek Lisans Programı çerçevesinde hazırladığım bakır ve bakır metalleri için termal iletkenliğin moleküler dinamik yöntemle hesaplanması konulu yüksek lisans tezinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne, Fizik bölümüne ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Soner ÖZGEN' e ve maddi manevi desteklerini sürekli yanımda hissettiğim aileme en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

İhsan CAN

ELAZIG-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR	IX
SEMBOLLER LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. TERMAL İLETKENLİK	6
2.1. Kinetik Teori	8
2.2. Elektronik Termal İletkenlik	9
2.3. Örgü Titreşimi ile Termal İletkenlik	11
2.4. Umklapp Etkisi	12
2.5. Metalik Malzemelerin Termal İletkenlikleri	13
2.6. Nano Parçacıklarda Termal İletkenlik	15
3. MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ	17
3.1. (NVE) Topluluğu için Moleküler Dinamik Yöntemi	17
3.2. Gömülmüş Atom Metodu	19
3.2.1. Voter-Chen EAM Yaklaşımı	20
3.2.2. Mishin EAM Yaklaşımı	21
3.3. Termal İletkenliğin MD ile Belirlenmesi	22
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	24
4.1. Algoritma Kararlılık Testi	25
4.2. Isı Akısı Oto-Korelasyon Kararlılığı	30
4.3. Düşük Sıcaklık Bölgesinde Termal İletkenlikler	33
4.3.1. Nikel	33
4.3.2. Bakır	36
4.4. Yüksek Sıcaklık Bölgesinde Termal İletkenlikler	38
4.4.1. Nikel	38
4.4.2. Bakır	41
4.5. Atom Sayısına Bağlılık	43
5. SONUÇLAR	47
KAYNAKLAR	49

ÖZET

Bakır ve nikel metal kristallerinin fonon termal iletkenliklerinin sıcaklık ve atom sayısına bağılı değişimleri anizotropik moleküler dinamik yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Atomlar arasındaki fiziksel etkileşimleri modellemek amacıyla nikel için Voter-Chen tipi EAM fonksiyonları ve bakır için Mishin tipi EAM fonksiyonları kullanılmıştır. Model sistemlerin hareket denklemleri Gear algoritması ile sayısal olarak çözülmüştür. Bölgesel enerji dalgalanmalarından yararlanılarak ısı akımı hesaplanmış ve bunun zaman oto-korelasyon fonksiyonlarının zaman integralleri hesaplanarak fonon termal iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Hesaplamalar, periyodik sınır şartlarının uygulandığı 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atomlu moleküler dinamik hücreleri için tekrarlanmıştır. Her bir sistem 2×10^5 integrasyon adımı termalizasyon için ve 8×10^5 adım ısı akımı hesaplamaları için çalıştırılmıştır. 0,1-1000 K sıcaklık aralığında muhtelif değerlerde hesaplamalar yapılmıştır. 10 K den düşük sıcaklıklarda termal iletkenliğin T ile orantılı arttığı, 8-10 K sıcaklık aralığında bir maksimum değere ulaştığı ve sıcaklık artışıyla birlikte T^{-a} ile azaldığı gözlenmiştir. Atom sayısına, dolayısıyla hücre boyutlarına bağılı anlamlı bir değişim tespit edilememiştir. Elde edilen değerlerin genel olarak deneysel değerlerden daha düşük olduğu ancak sıcaklıkla değişimlerinin nitel olarak uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fonon Termal İletkenliği, Moleküler Dinamik, Gömülü Atom Metodu, Fourier Isı Kanunu, Isı Akımı

SUMMARY

Calculation of Thermal Conductivity of Copper and Nickel Metals by Molecular Dynamics Method

Changes of phonon thermal conductivity of copper and nickel crystals with temperature and number of atoms used in the calculation box were investigated by an anisotropic molecular dynamics method. In order to model the interatomic interactions between atoms, Voter-Chen and Mishin versions of EAM were used for nickel and copper, respectively. The equation of motion for the model systems were solved numerically by using Gear predictor-corrector algorithm. The phonon thermal conductivities were determined by utilizing the integration curves for time auto-correlation functions of heat current which calculated from local energy fluctuations. The calculations were repeated for the molecular dynamics cells with 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912 and 8788 atoms, and periodic boundary conditions acted on. Each model system were run for 2×10^5 and 8×10^5 integration steps in order to get the thermalization and the calculation, respectively. The calculations were carried out at various temperatures in between 0.1-1000 K. Generally, it has been observed that, at the temperatures lower than 10 K, the thermal conductivities change linearly with T , and goes to a maximum value between 8-10 K, and then decrease down to a constant value with $T^{-\alpha}$. It has not been obtained any remarkable behavior in the thermal conductivity changes depending on the number of atoms, and therefore on the size of MD cell. It is conducted that the obtained values of thermal conductivity were generally lower than experimental values, but there are the appropriate qualitative changes with temperature.

Key Words: Phonon Thermal Conductivity, Molecular Dynamics, Embedded Atom Method, Fourier's Law, Heat Current

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Bir levhanın eşdeğer direncinin sıcaklık gradyenti için gösterimi	7
Şekil 2.2	İki gümüş numunesinin termal iletkenliklerinin sıcaklıklar değişimi a) tavlanmış numuneye ait ve b) tavlanmamış numuneye ait değişimler[7]...	13
Şekil 2.3.	Bazı metallerin bağıl termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi [26].....	15
Şekil 2.4.	Etilen glikol ve nano parçacıklı bakır içeren sıvıların termal iletkenliğinin tane büyüklüğü ile değişimi [7].....	16
Şekil 3.1.	Normalize edilmiş ısı akımı oto-korelasyon fonksiyonunun zamanla değişimi [13].....	23
Şekil 4.1.	500 atomlu nikel hücresinin 300 K için MD çalışmasının sonuçları olan termodinamik değişimler.....	26
Şekil 4.2.	500 atomlu nikel hücresinin çeşitli sıcaklıklarda algoritmik kararlılıkları..	28
Şekil 4.3.	500 atomlu nikel hücresinin çeşitli sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri	29
Şekil 4.4.	500 atomlu nikel hücresinin 300K sıcaklıkta elde edilen MSD değerlerinin MD adımı ile değişimi.....	29
Şekil 4.5.	500 atomlu nikel modeli için 300 K sıcaklıktaki normalize edilen HCACF nun kararlılığı.....	30
Şekil 4.6.	500 atomlu nikel modelinin 300 K de normalize edilen HCACF nun akustik fonon bölgesi.....	31
Şekil 4.7.	500 atomlu nikel modelinin 300 K de normalize edilen HCACF nun optik fonon bölgesi.....	31
Şekil 4.8.	Isı akımı oto-korelasyon değişimlerinin integral değişimleri. (a) 120 ps lik değişim ve (b) 16 ps lik değişim ve termal iletkenliğin belirlenmesi...	32
Şekil 4.9.	Nikel 6912 atom için Düşük Sıcaklık Bölgesinde termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	34
Şekil 4.10.	Nikel düşük sıcaklıklarda termal iletkenliğin değişimi için deneysel veriler [36].....	34
Şekil 4.11.	Nikel 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atom sayıları için termal iletkenliğin düşük sıcaklık bölgesinde değişimi.....	35
Şekil 4.12.	Bakır 2048 atom için düşük sıcaklık bölgesinde termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	36

Şekil 4.13. Bakır deneysel termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi [37].....	36
Şekil 4.14. Bakır 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atom sayıları için termal iletkenliğin düşük sıcaklık bölgesinde değişimi.....	37
Şekil 4.15. Nikel 8788 atom için Yüksek Sıcaklık Bölgesinde termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	38
Şekil 4.16. Nikel yüksek sıcaklıklarda termal iletkenliğin deneysel değişimi [36].....	39
Şekil 4.17. Nikel 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atom sayıları için termal iletkenliğin yüksek sıcaklık bölgesinde değişimi.....	40
Şekil 4.18. 8788 atomlu bakır için yüksek sıcaklık bölgesinde termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi	41
Şekil 4.19. Bakırın yüksek sıcaklıklarda termal iletkenliğin deneysel değişimi [38]...	41
Şekil 4.20. 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atomlu bakır modelleri için termal iletkenliğin yüksek sıcaklık bölgesinde değişimi.....	42
Şekil 4.21. Nikel model sistemleri için termal iletkenliğin atom sayısı ile değişimi. (a) 0,1-4K, (b) 15-200K ve (c) 300-1000K.	44
Şekil 4.22. Bakır model sistemleri için termal iletkenliğin atom sayısı ile değişimi. (a) 0,1-4K, (b) 15-200K ve (c) 300-1000K.	45
Şekil 4.23. 200 K sıcaklıkta 8788 atomlu nikel ve bakır modelleri için termal iletkenliğin atom sayısı ile değişimi.	46
Şekil 4.24. Silisyum ince filmlerinin 300 K de MD ile elde edilen termal iletkenliğinin MD hücre boyutları ile değişimi [43].	46

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Bazı maddelerin termal iletkenlikleri.....	15
Tablo 3.1. Voter-Chen EAM yaklaşımının nikel için potansiyel parametreleri.....	20

KISALTMALAR

PEF	: Potansiyel Enerji Fonksiyonu
MD	: Moleküler Dinamik
EAM	: Gömülmüş atom modeli (Embedded Atom Method)
FF	: Kuvvet alanı (Force Field)
NE	: Denge dışı (Non-Equilibrium)
PBC	: Periyodik sınır şartı (Periodic boundary condition)
UP	: Umklapp süreci (Umklapp process)
NP	: Normal süreç (Normal process)
NVE	: N parçacıklı, sabit V hacimli, sabit E enerjili istatistik topluluk
VC	: Voter-Chen
SC	: Sutton-Chen
FS	: Finnis-Sinclair
FCC	: Face center cubic
HCACF	: Isı akımı oto-korelasyon fonksiyonu
RDF	: Radyal Dağılım Fonksiyonu
MSD	: Kare ortalama yer değiştirmesi

SEMBOLLER LİSTESİ

λ, κ	: Termal iletkenlik
$\vec{\Lambda}$	: Termal iletkenlik tensörü
$\vec{J}_a$	: Isı akısı
$\vec{J}$	: Isı akımı
T	: Sıcaklık
$\vec{\nabla}$	: Türev operatörü
l	: Ortalama serbest yol
E	: Enerji
$\vec{v}$	: Hız
c	: Isı kapasitesi
τ	: Ortalama serbest yolda geçen süre
$\vec{k}$	: Dalga vektörü
$\vec{f}_{\vec{k}}$	: Fermi-Dirac dağılımı
E_F	: Fermi enerjisi
σ	: Elektriksel iletkenlik
ρ	: Elektriksel öz direnç
L	: Lorentz sabiti
ξ_{x-y}	: Saçılma tesir kesiti
V	: Hacim
r	: Konum
k_B	: Boltzman sabiti
$F_i(\bar{\rho}_i)$	: Gömme enerjisi fonksiyonu
$\phi(r_{ij})$	: İkili etkileşme fonksiyonu
$\rho(r)$	: Elektrostatik yük yoğunluğu
e_i	: Mekanik enerji
H	: Entalpi
P	: Basınç
$g(r)$	: Radyal dağılım fonksiyonu

1. GİRİŞ

Teknolojik uygulamalar için geliştirilen her yeni malzeme yeni yapısal özellikleri ve dolayısıyla yeni fiziksel özellikleri beraberinde getirmektedir. Değişen fiziksel özelliklerin başında termal, elektriksel ve optik davranışlar gelmektedir. Termal davranışların önemli olduğu uygulamalardan biri elektronik sistemlerdir. Devre elemanları elektriksel iletim yolları boyunca ısı üretir. Isı üretiminin olduğu alanlarda kullanılan malzemelerin termal iletkenlik parametresi en değerli verilerden birisidir. Özellikle dizüstü/tablet bilgisayarlar ve cep telefonları gibi bilişim ve iletişim alanında kullanılan elektronik aletler için termal iletkenlik, üzerinde çalışılması gereken bir konudur. Elektronik cihazları daha çok küçültme arzusu, yarıiletken yongalarda birim alan başına güç kaybının artmasına ve bu nedenle ısınma problemlerine yol açar. Bu tür durumlarda ısı yönetimi için özellikle kullanılan malzemeler, yüzey etkileri ve cihaz tasarımı oldukça önemli hale gelir. Isı yönetimi, ısı üretim yoğunluğu 10^6W/cm^3 e varan bazı lazerler gibi fotonik aletler için de temel bir malzeme ve tasarım problemidir [1]. Yarıiletken nanoteller; alan etkili transistörler, biyosensörler, ışıklı diyotlar, lazerler, mantık kapıları, foto detektörler, güneş pilleri, çok yoğun elektronik hafıza elemanları ve termoelektrik cihazlar dahil birçok uygulamasından dolayı son yıllarda dikkat çekmektedir. Bu uygulamaların çoğu için nano boyutlu yapıların termal iletkenliği önemli bir parametredir [2-6]. Saydığımız çoğu aletin ham maddesi olan yarı iletkenler için ısınma belirli bir seviyeye kadar istenilen bir durum olmasına rağmen belirli bir seviyeden sonra problem haline gelir. Bu durumda ya iyi bir soğutma sistemine (ısıyı iyi iletecek mekanizmalara) ya da ısı üretimini kontrol altına almaya (ısı üreten kaynaklar ile mücadeleyle) ihtiyaç duyulur.

Termal iletkenliğin önemli olduğu başka bir alan ise ısı yalıtımıdır. Binalarda yalıtım sistemlerinin kullanımı vazgeçilmez bir hale gelmiştir. Ayrıca, ısı yalıtımı sadece ısınma

ihtiyaçlarında ne çıkmaz, soğutma sistemlerinde de önemli bir gereksinimdir. Bu açıdan bakıldığında bazen yüksek termal iletkenliēe bazen de düşük termal iletkenliēe ihtiyaç duyulur.

Katı malzemelerde ısı iletim mekanizmaları başlıca elektronik iletim ve örgü iletimi olarak sıralanabilir [7-9]. Elektriksel açıdan yalıtkan malzemelerde ısı iletimi aēırlıklı olarak fononlar (rg titreşimleri) ile saēlanırken, iletkenlerde serbest elektronlar tarafından saēlanır [10]. Metallerde ise termal iletkenlik yaklaşık olarak elektriksel iletkenliēi izler [7, 11]. Kristal yapılı metalik malzemelerde fononların anharmonik etkileşmeleri nedeniyle örgü termal iletkenliēini hesaplayacak birkaç model yaklaşım bulunmasına raēmen saēlam bir teori halen oluşturulamamıştır [7]. Bu türden hesaplamalar için bilgisayar benzetim çalışmaları güçlü yaklaşımlar olarak kabul edilmektedir ve günümüzde en yaygın kullanılan benzetim metodu moleküler dinamiktir [12-17].

Moleküler dinamik (MD) benzetimi, atomik etkileşmelerin potansiyel enerji fonksiyonları (PEF) ile modellendiēi bir sistemin faz uzayındaki yörüngesini elde etmeyi amaçlayan önemli bir hesaplama yöntemidir. Bu yöntemde, potansiyel enerji fonksiyonunun gradiyentinden elde edilen atomlararası kuvvetler yardımıyla atomların hareket denklemleri sayısal olarak üzülür [17]. Bu nedenle, hesaplamaların doēruluēu PEF seçimine baēlıdır. Literatürde, metalik sistemlerin hem kristal yapılarını hem de sıvı yapılarını tanımlayabilen birkaç etkileşme fonksiyonu bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı, Gömülmüş Atom Metodudur (Embedded Atom Method - EAM). EAM fonksiyonları üzerine kurulu MD benzetim çalışmalarından deneysel gözlemlerle tutarlı sonuçların elde edildiēi bilinmektedir [18-23].

Lee ve arkadaşları [24], Stillinger-Weber ikili ve üçlü etkileşme PEF kullanarak modelledikleri amorf silisyumun termal iletkenliēini sıcaklıēa baēlı olarak hesaplamışlardır. Bu hesaplamalarda, termodinamik tepki fonksiyonlarının dalgalanma-daēılımı (fluctuation-dissipation) teoremi vasıtasıyla uygun zaman korelasyon fonksiyonlarıyla ilişkili olması gereēinden yola çıkılarak, bölgesel enerji dalgalanmalarının yönelimsel davranışları ile temsil edilen ısı akısı operatörünün zaman korelasyon fonksiyonları kullanılmıştır. Çalışmada, sistem termalizasyonu için her biri $0,74 \times 10^{-15}$ s olan 20000 ve 40000 MD integrasyon adımı ve zaman korelasyonları hesabı için 65536 MD adımı kullanılmıştır. Model MD hücresinin boyutları ise 16,13 Å dir. 50 - 800 K sıcaklık aralıēında yapılan çalışmanın sonuçlarının, 200 K den yüksek sıcaklıklar

için deneysel veriler ile uyumlu olduğu, ancak daha düşük sıcaklıklarda termal iletkenlik değerlerinin olması gerekenden daha düşük olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda daha düşük termal iletkenlik değerlerinin hesaplanmış olmasının nedeni ise, uzun dalga boylu fononların sistem uzunluğu olan 16.13 Å dan daha uzun olması nedeniyle yeterince enerji taşınamaması olarak yorumlanmıştır.

Nwobi ve ark. [25] roket motorları, gaz türbinleri ve buna benzer yüksek sıcaklık bölgesinde çalışan sistemlerdeki süper kritik akışkanlar için transport katsayılarını elde etmek amacıyla Green-Kubo formüllerini ve MD yaklaşımlarını kullanmışlardır. Bu çalışmalarda, sıvı argon, oksijen ve azot için zaman korelasyon fonksiyonları yardımıyla kesme akıcılık (shear viscosity) katsayısı ve termal iletkenlik katsayıları belirlenmiştir. “Leap-Frog“ algoritması kullanılan çalışmalarda sıvı atomları arasındaki ikili etkileşimler Lennard-Jones PEF ile ve üç cisim etkileşimleri ise Tersoff potansiyeli ile modellenmiştir. MD integrasyonu için 2×10^{-15} s lik adım büyüklüğü seçilmiştir. Her bir sistem için 256 atomluk MD hücre kullanılmış ve transport katsayılarının belirlenmesi amacıyla 500000 integrasyon adımı yeterli bulunmuştur. Elde edilen sonuçların NIST verileri ile uyumlu olduğu belirtilmektedir.

Che ve ark. [13], elmas ve bu yapıdaki bazı malzemelerin termal iletkenliğini MD yaklaşımı ile belirlemişlerdir. Hesaplamalarını lineer tepki (linear response) teorisinden türetilen Green-Kubo ilişkisi üzerine kurmuşlardır. Çalışmalarında, klasik termal iletkenlik hesaplarının kuantum düzeltmeleri ile hangi ölçüde etkileneceğini vurgulamışlardır. Sonuçlarına göre, oldukça harmonik işleyen elmas ve benzeri sistemlerde kuantum düzeltmenin değerleri çok fazla etkilememektedir. Ayrıca, 300 K sıcaklığında ^{12}C saf izotopu ve kusursuz yapı için elde edilen termal iletkenlik değerinin doğal ^{13}C ün termal iletkenliğinden yaklaşık %45 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, boşluk kusurlarının termal iletkenliği önemli ölçüde azalttığı da tespit edilmiştir. Termal iletkenliğin boşluk kusur yoğunluğu ile $n_v^{-\alpha}$ ($\alpha=0,69 \pm 0,11$) şeklinde ilişkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır ki bu geleneksel teori ile ($\alpha=1/2$ ile $3/4$) uyumludur. Bu çalışmadaki hesaplamalarda da, dengedeki termal dalgalanmalar ile tersinmez süreçlerde harcanan enerji arasındaki bağlantıyı sağlamak için lineer tepki teorisinden elde edilen dalgalanma-dağılımı teoreminden yararlanılmıştır. Böylece termal iletkenlik tensörü, ısı akımı korelasyon fonksiyonları yardımıyla ifade edilmiştir. MD yönteminde, ^{12}C atomları arasındaki etkileşimleri modellemek için bağ-yönelim-bağımlı Brenner tipi bir PEF içeren

kuvvet alanı (Force Field - FF) tanımlanmıştır. 1×10^{-15} s lik integrasyon zaman adımı büyüklüğü seçilmiş ve 40 ps süre ile Gaussian termostadı uygulanarak sistem denge konumuna getirilmiştir. Dengeleme sonrasında, NVE istatistik topluluğu için her integrasyon adımında ısı akımını hesaplayarak 400 ps daha çalışılmıştır. MD hücre içinde 4096 atom bulunmaktadır ve üç temel eksen boyunca periyodik sınır şartları uygulanmıştır.

Chantrenne ve ark. [26], metalik katılardaki fonon ısı transferini incelemek için denge dışı (nonequilibrium) MD (NEMD) yöntemini kullanmışlardır. NEMD yönteminde, model sistem olarak kullanılan alüminyumun sıcak ucu ile soğuk ucu arasında sıcaklık gradiyenti oluşturmak mümkündür. Böylece, ısı akısı ve sıcaklık gradiyenti kullanılarak sistemin termal iletkenliği hesaplanmaktadır. Alüminyum atomları arasındaki etkileşimleri modellemek için EAM fonksiyonları kullanılmıştır. Çalışmada, sıcaklık gradiyenti z doğrultusunda oluşturulmuş ve bu doğrultuda daima periyodik sınır şartı (Periodic Boundary Condition - PBC) uygulanmıştır. Fakat x ve y doğrultularında PBC uygulanıp uygulanmamasına bağlı olarak termal iletkenliğin nasıl etkilendiği incelenmiştir. PBC uygulanan modellerde termal iletkenlik değerlerinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, x-y düzlemindeki atomik tabakaların ölçülerinin (kesit yüzey büyüklüğünün) artırılması halinde termal iletkenliğin azaldığı tespit edilmiştir. Chantrenne ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, metallerdeki elektron termal iletkenliği ile fonon termal iletkenliği birbirlerinden ayırt edilmeye çalışılmış ve elde edilen sonuçlar bu doğrultuda değerlendirilmiştir.

Xingli ve Zhaowei [16], Tersoff PEF ile modelledikleri silisyum ince filmlerinin boşluk yoğunluğuna bağlı termal iletkenlik değişimini çeşitli sıcaklık değerleri için NEMD yöntemi ile incelemişlerdir. Termal iletkenlik hesaplamalarında klasik Fourier kanunundan yararlanılmıştır. Bu çalışmada da, sıcak ve soğuk iki uç arasında sıcaklık gradiyenti oluşturulmuş ve bu gradiyent boyunca oluşan ısı akısı hesaplanmıştır. 5.43 nm kalınlığında oluşturulan model sistemin 400 K ve 500 K sıcaklık değerlerindeki termal iletkenliğinin boşluk yoğunluğu ile azaldığı tespit edilmiştir. Benzetim çalışmalarında, 1 fs lik integrasyon adımı seçilmiş ve toplamda 5×10^6 integrasyon adımından oluşan hesaplamalar yapılmıştır. Boşluk kusurları örgü içi zorlanmalara neden olmaktadır. Bu yüzden fonon saçılmalarında artış meydana gelmekte ve fonon serbest yolu azalmaktadır. Bunun sonucu olarak termal iletkenlik boşluk yoğunluğunun artması ile azalmaktadır.

Luckyanova ve ark. [27], hem deneysel hem de kuantum mekanik ilkelere dayalı olan ilk prensipler (First Principles) hesaplama yöntemlerini kullanarak katmanlı süper-örgülere sahip GaAs/AlAs yapılarıdaki koherent fonon ısı iletimini incelemişlerdir. Koherent fonon ısı iletiminin ilk deneysel gözlemlerinin verildiği bu çalışmada, bu tip ısı iletim mekanizmalarının detaylı olarak anlaşılmasının fonon mühendisliğinde yeni kapıları açacağı belirtilmektedir. Ayrıca, fonon büyüklük etkilerinin deneysel gözlemlerinin açıklanmasında, fononların numunenin iç bölgelerinde balistik olarak veya balistik benzeri seyahat ettiği ve sadece tabaka sınırlarında ya da numune sınırlarında saçıldığı yorumunu veren Casimir etkisinin önemli bir rol oynayacağı da ifade edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, şekil ve hacimce değişebilir hesaplama hücresine sahip anizotropik moleküler dinamik yöntem kullanılarak, nikel ve bakır metal kristallerindeki fonon ısı iletimleri hesaplanmaya çalışılmıştır. Atomlar arasındaki fiziksel etkileşimleri modellemek amacıyla nikel için Voter-Chen tipi EAM fonksiyonları ve bakır için Mishin tipi EAM fonksiyonları kullanılmıştır. İntegrasyon algoritması olarak beşinci dereceden Gear algoritması tercih edilmiş ve integrasyon zaman adımı büyüklüğü 2 fs alınmıştır. Bölgesel enerji dalgalanmalarından yararlanılarak ısı akımı ($\vec{J}$) hesaplanmış ve bunun zaman otokorelasyon fonksiyonlarının zaman integralleri alınarak fonon termal iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Termal iletkenliğin MD hücre boyutlarına bağlılığını görmek amacıyla kübik MD hücresi içindeki atom sayıları 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 olacak şekilde farklı modeller için hesaplamalar tekrar edilmiştir. Her bir sistem 200000 integrasyon adımı termalizasyon için ve 1×10^6 adım hesaplama için çalıştırılmıştır. Termal iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını görmek için 0,1 - 1000 K sıcaklık aralığında muhtelif değerlerde hesaplamalar yapılmıştır. Her model sistemin 8 - 10 K sıcaklık aralığında bir maksimum değerde termal iletkenliğe sahip olduğu ve sıcaklık artışıyla termal iletkenliğin asimptotik davranışla azaldığı gözlenmiştir.

2. TERMAL İLETKENLİK

Katılarda termal iletkenlik elektriksel taşıyıcılar (elektronlar veya boşluklar), örgü titreşimleri (fononlar), elektro manyetik dalgalar, spin dalgaları ya da başka uyarmalar ile sağlanabilir. Metallerde elektriksel taşıyıcılar ısının büyük bir çoğunluğunu taşırlar. Yalıtkanlarda ise ısının taşınmasında örgü titreşimleri baskındır. Genellikle termal iletkenlik κ tüm uyarma çeşitlerini temsil edecek şekilde

$$\kappa = \sum_{\alpha} K_{\alpha} \quad (2.1)$$

ile tanımlanır [7]. Burada α bir uyarıcıyı gösterir. Katıların termal iletkenliği sıcaklık ve numune büyüklüğüne bağlı olarak bir materyalden diğer materyale çarpıcı bir şekilde değişir. Tek kristaller için numune büyüklük farklılıklardan ya da polikristaller için tanecik büyüklüğünden, örgü kusurları ya da örgü bozukluğundan, örgü kuvvetlerinin anharmonik olmasından, taşıyıcı yoğunluğundan, taşıyıcı ve fononlar arasındaki etkileşimlerden, manyetik iyonlar ile fononlar arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [7,10,11,27].

Isı iletiminin en temel kanunu Fourier kanunu olarak bilinmektedir ve bu kanunun göre, bir ortamdaki bölgesel ısı akısı

$$\vec{J}_a = -\vec{\Lambda} \cdot \vec{\nabla} T \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır [13], Burada $\vec{\Lambda}$ termal iletkenlik tensörü ve $\vec{\nabla} T$ ise sıcak bölge ile soğuk bölge arasındaki sıcaklık gradiyentidir. Buradaki eksi işareti ısının sıcak bölgeden soğuk bölgeye aktığını gösterir. Isı iletkenliğinin bütün doğrultularda aynı olduğu izotropik malzemeler için Denklem 2.2, $\vec{J}_a$ ısı akısı yerine $\vec{J}$ şeklinde ısı akımı kullanılarak ve ifadeyi sadece bir boyutta (x için) yazarak

$$J_x = -\kappa \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad (2.3)$$

şeklinde tanımlanabilir. Fourier kanunu sadece termal iletkenliğin malzeme boyunca sabit kaldığı durumlar için geçerlidir. Buna göre bir malzemenin termal iletkenlik parametresi

$$\kappa = -\frac{1}{A} \frac{J_x}{dT/dx} \quad (2.4)$$

şeklinde hesaplanabilir [7].

Termal iletkenlik ölçümü yerine genellikle termal direnç ölçümleri yapılır. Bu durumda, ısı iletiminin meydana geldiği levhanın kalınlığı x olmak üzere termal direnç

$$R_t = x/\kappa \quad (2.5)$$

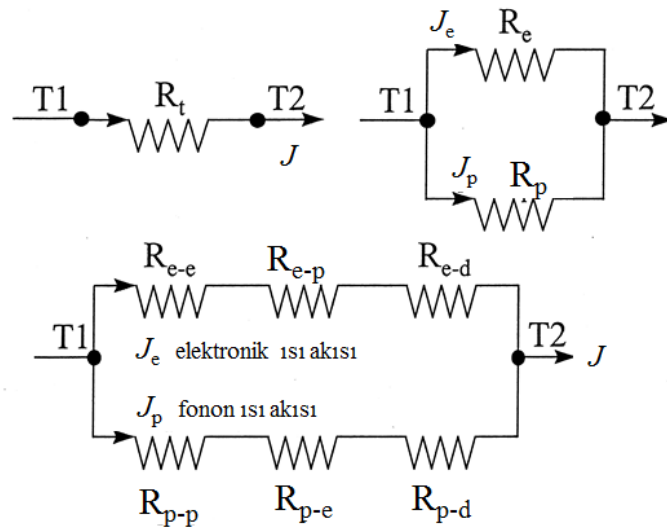
olarak belirlenir [26]. Bu direnç Şekil 2.1 de gösterildiği gibi elektron ve fonon ısı iletimini engelleyen birkaç direncin eşlenik devresi gibi gösterilebilir. Fononlar ve elektronlar ısıyı aynı anda taşıdıkları için iki tane temel direnç vardır. Bunlar her bir taşıyıcı için birbirine paralel bağlanan R_p ve R_e ile temsil edilir. Levhanın iki yüzü arasındaki yol boyunca bir elektron başka bir elektron ile ($e-e$ etkileşimi), bir fonon ile ($e-p$ etkileşimi) ve örgü kusurlarıyla ($e-d$ etkileşimi) etkileşir. Benzer olarak bir fonon başka bir fononla ($p-p$ etkileşimi), elektronlar ile ($p-e$) ve örgü kusurlarıyla ($p-d$) etkileşir. Her bir etkileşim bir ısı direnci oluşturur ve bunlar dikkate alınmak zorundadır. Böylece eşdeğer direnç

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_e} \quad (2.6)$$

$$R_e = R_{e-p} + R_{e-e} + R_{e-d} \quad (2.7)$$

$$R_p = R_{p-p} + R_{p-e} + R_{p-d} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir [26].



Şekil 2.1. Bir levhanın eşdeğer direncinin sıcaklık gradiyenti için gösterimi [26].

Direnç kavramından iletkenlik kavramına bir dönüş yapılarak bir malzemenin termal iletkenliği için

$$\lambda_t = \lambda_p + \lambda_e \quad (2.9)$$

ifadesi yazılabilir. Denklem (2.7) ve (2.8) kullanılarak fonon iletkenliği ve elektron iletkenli için:

$$\frac{1}{\lambda_p} = \frac{1}{\lambda_{p-p}} + \frac{1}{\lambda_{p-e}} + \frac{1}{\lambda_{p-d}} \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda_{e-e}} + \frac{1}{\lambda_{e-p}} + \frac{1}{\lambda_{e-d}} \quad (2.11)$$

bağıntıları yazılabilir [26].

Kinetik teori kullanılarak, λ_{x-y} iletkenliğinin; x taşıyıcısının hacimsel öz-ısı (c_x) , bunun taşıyıcı hızı (v_x) ve x taşıyıcısı ile diğer taşıyıcı ya da kusur (y) arasındaki iki çarpışma arası ortalama serbest yol (l_{x-y}) çarpımı olacağı gösterilebilir:

$$\lambda_{x-y} = c_x \cdot v_x \cdot l_{x-y} \quad (2.12)$$

Burada

$$l_{x-y} = \frac{1}{n_y \cdot \xi_{x-y}} \quad (2.13)$$

şeklinde tanımlanan ortalama serbest yoldur. n_y taşıyıcı yoğunluğu ve ξ_{x-y} saçılma tesir kesitidir. v_x ise bir elektron için Fermi hızı veya bir fonon için ses hızıdır [26].

2.1. Kinetik Teori

Genel olarak termal iletkenlik

$$\kappa = -\frac{\vec{Q}}{\vec{\nabla}T} \quad (2.14)$$

olarak tanımlanır. Burada $\vec{Q}$ ısı akısı vektörüdür.

Gazlar için termal iletkenliğin kinetik teorisine göre; toplam parçacık sayısı n olan bir gaz için her bir parçacığın ısı kapasitesi c ve hızı $\vec{v}$ olmak üzere bir parçacığın enerji değişimi

$$\frac{\partial E}{\partial t} = c\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilebilir [7]. Parçacıkların çarpışmadan önceki ortalama serbest yolu $v\tau$ dur. Burada τ çarpışmaya kadar geçen süredir. Tüm parçacıklar üzerinden birim alandaki toplam ısı akısı

$$\vec{Q} = -nc\tau \langle \vec{v} \cdot \vec{v} \rangle \vec{\nabla} T = -\frac{1}{3}nc\tau v^2 \vec{\nabla} T \quad (2.16)$$

şeklindedir. Denklem (2.16) daki parantezler tüm parçacıklar üzerinden ortalamayı temsil eder. Denklem (2.14) ve Denklem (2.16) birleştirilirse

$$\kappa = \frac{1}{3}nc\tau v^2 = \frac{1}{3}Cvl \quad (2.17)$$

elde edilir. Burada $C = nc$ toplam ısı kapasitesi ve $l = v\tau$ ortalama serbest yoldur. Katılarda bu yaklaşım çeşitli uyarıcılar için (elektron, fonon, foton, v.s.) yapılabilir. Denklem (2.17) en genel haliyle

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha} v_{\alpha} l_{\alpha} \quad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir [7]. Burada toplam tüm uyarıcılar üzerindendir ve α ile gösterilmiştir.

2.2. Elektronik Termal İletkenlik

Katılarda serbest elektron teorisi, her bir elektronu diğer elektron ve iyonlar tarafından sağlanan periyodik potansiyel içinde bir hareketli olarak düşünür ve bir pertürbasyon olarak örgü titreşimlerinden kaynaklanan, periyodiklikten sapmaları göz önüne alır. Elektron dalga vektörü $\vec{k}$ nın olası değerleri, kristalin boyutlarına ve periyodikliğine bağlıdır. $\vec{k}$ -uzayı Brillouin bölgelerine ayrılır. Elektron enerjisi $E_{\vec{k}}$, potansiyelin yapısına bağlıdır ve her bir bölge içinde $\vec{k}$ nın sürekli bir fonksiyonudur, fakat bölge sınırlarında süresizdir. Brillouin bölgesi sınırları dışında kalan $E_{\vec{k}}$ değerleri bir enerji bandı çizer [11].

$\vec{r}$ konumunda ve $\vec{k}$ durumundaki elektron sayısını temsil eden dağılım fonksiyonu $f_{\vec{k}}$ dır. Denge durumundaki dağılım fonksiyonu $f_{\vec{k}}^0$

$$f_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\vec{k}} - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.19)$$

Şeklindedir [7, 11]. Burada E_F ve k_B sırasıyla fermi enerjisi ve Boltzmann sabitidir.

Bir dış elektrik alan ve sıcaklık gradiyenti bulunması durumunda, saçılma işlemlerinin etkileri, sıcaklık gradiyenti ve dış alanın bütününe dengesini temsil eden elektron durum kararlılığı Boltzmann denkleminde tanımlanabilir. Böyle bir denge durumunda Fermi enerjisinin uzaysal değişimi ve Denklem 2.19 da verilen dağılım fonksiyonundan yola çıkılarak termal iletkenliği tanımlayacak bir dizi matematik işlem yapılabilir [7]. Sonuçta ulaşılan nokta Wiedemann-Franz kanunu ve Lorentz sabitidir:

$$L_0 = \frac{\kappa_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} \quad (2.20)$$

şeklinde elde edilir. Burada L_0 Lorentz sabitidir ve değeri $2.4453 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ dir. κ_e elektronik termal iletkenliktir. Wiedemann-Franz kanunu yüksek sıcaklıklarda genellikle tutarlı sonuçlar verirken düşük ve orta sıcaklık bölgesinde yük taşıyıcılarının inelastik saçılmalarından dolayı başarısızdır [7]. Büyük bir sıcaklık aralığında elektriksel iletkenliği ve elektronik termal iletkenliği belirlemede, elektronların fononlar tarafından saçılması önemli bir faktördür. Bu tür saçılmalar nedeniyle oluşan direnç ideal direnç olarak adlandırılır. Madde içindeki safsızlıklar ve kusurlar nedeniyle oluşan elektron saçılmalarından kaynaklanan elektronik termal iletkenlik R_{e0} Wiedemann-Franz kanunu ile ilişkili olarak tanımlanabilir:

$$R_{e0} = \frac{\rho_0}{L_0 T} \propto 1/T \quad (2.21)$$

Düşük sıcaklıklarda sıcaklık azaldıkça R_{e0} değerinin artması ve ideal elektronik termal direncin (R_{ei}) azalması nedeniyle elektronik termal iletkenlik

$$\kappa_e \approx \frac{1}{R_{e0}} = \frac{L_0}{\rho_0} T \quad (2.22)$$

ifadesi yazılabilir [7].

Elektronik termal iletkenlik sıcaklık artışıyla lineer olarak artar. Sıcaklık arttıkça termal direnç nispeten önemli hale gelir. Yeterince düşük sıcaklıklarda ideal elektronik termal iletkenlik değeri, R_{e0} ile karşılaştırılabilir bir seviyeye geldiğinde κ_e değeri bir maksimumdan geçer, sonra yüksek sıcaklıklara doğru azalır ve son olarak sabit bir değere yerleşir [7, 26, 28].

2.3. Örgü Titreşimi ile Termal İletkenlik

Metal olmayan materyallerde fonon termal iletkenliği baskındır. Yarıiletken ve alaşımlarda ise geniş bir sıcaklık aralığında fonon termal iletkenliği baskındır. Katılarda atomlar denge pozisyonları yakınında titreşirler. Atomların titreşimleri birbirlerinden kısmen bağımsızdır, fakat komşu atomlara oldukça güçlü bir şekilde bağlanmıştır. Kristal örgü titreşimi normal modlar ya da sürekli dalgalar tarafından karakterize edilebilirler. Bir sıcaklık gradyenti varlığında termal enerjinin, çeşitli normal modların ya da fononların varlığında oluşan dalga paketleri ile iletildiği düşünülür. Katılar için fonon dispersiyon dağılımı normalde akustik ve optik kısımları içerir. Düşük frekanslı akustik modlar bir birim hücredeki aynı fazdaki atomları temsil ederken yüksek frekanslı akustik modlar bir birim hücredeki farklı fazdaki atomları temsil eder. Normalde optik fononlar ısı enerjisini taşımakta çok fazla etkili değildir. Çünkü grup hızları düşüktür. Fakat ısı iletiminin temeli olan akustik modlar ile etkileşerek ısı iletimini etkileyebilirler [7].

Dalga vektörü $\vec{q}$ ile fonon ortalama sayısını temsil eden fonon dispersiyon fonksiyonu (Planck dağılımı) $N_{\vec{q}}$

$$N_{\vec{q}} = \frac{1}{\exp(\hbar w_{\vec{q}}/k_B T) - 1} \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. Fonon modlarından kaynaklanan ısı akısı grup hızı ve fonon enerjisinin ortalamasının bir ürünüdür. Tüm fonon modlarını kapsayan toplam ısı akısı ise

$$\vec{Q} = \sum_{\vec{q}} N_{\vec{q}} \hbar w_{\vec{q}} \vec{v}_g \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir [7]. Burada $\vec{v}_g$ fonon grup hızıdır. $N_{\vec{q}}$ fonksiyonunu duruma uyarlanıp $\vec{Q}$ ifadesinde yerine yazılıp ve bir miktar matematik işlemten sonra örgü termal iletkenliği

$$\kappa_L = -\frac{\bar{Q}}{\bar{V}T} = \frac{1}{3} \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} v_g^2 \tau_q \frac{\partial N_{\vec{q}}^0}{\partial T} \quad (2.25)$$

şeklinde bulunur. Anlamlı sonuçlara ulaşmak için κ_L ifadesinde bir takım yaklaşımlar yapmak gereklidir. Ayrıca denklemdeki τ_q zamanını kesin olarak bilmek genellikle zordur. Fonon kesin frekans spektrumunu ve gerçek bir katının dispersiyon bağıntısını hesaplamak için denklem (2.18) yi hesaplamak zahmete değer bir iş değildir. Yaklaşık çözümler için Debye yaklaşımları kullanılabilir [7].

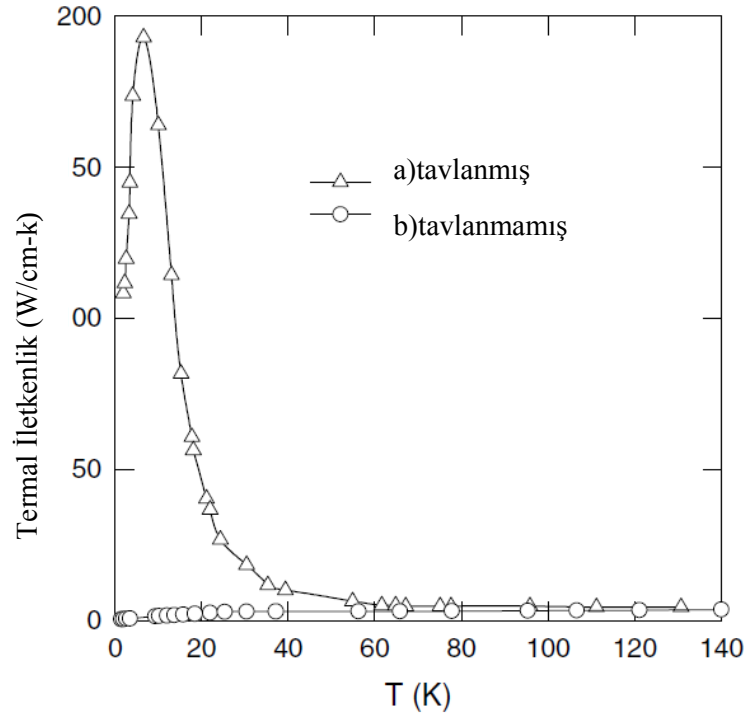
2.4. Umklapp Etkisi

Bir kristal içerisinde ısı enerjisinin taşınmasında örgü titreşimlerinin etkisi dikkate alınmak zorundadır. Bazı maddelerde ısı iletiminin büyük çoğunluğu elektronik bileşenden gelir. Fakat elektronik katkının az olduğu diğer maddelerde fononların katkısı baskın durumdadır. Yüksek sıcaklıklarda ısı iletimini engelleyen parçacık etkileşimleri arttığı için bu etkileşimleri incelemek gereklidir. Bu etkileşimlerden biri fonon-fonon etkileşimleridir. Fonon-fonon etkileşimi kristaller için tanımlanan Brillouin bölgeleri yardımıyla incelendiğinde daha anlamlı bir hale gelir. Brillouin bölgeleri bir kristal içerisinde Bragg yansıması veren tüm dalga vektörlerini gösterir [11].

$\vec{k}_1$ ve $\vec{k}_2$ dalga vektörüne sahip iki fonon çarpıştıktan sonra dalga vektörü $\vec{k}_3$ olan yeni bir fonon oluşturur. Oluşan bu yeni fonon eğer birinci Brillouin bölgesi içerisinde ise Bragg yansımasına uğramaz, dolayısıyla toplam enerji ve momentum korunur. Bu olaya *Normal* etki denir. Fakat oluşan yeni fononun dalga vektörü $\vec{k}_3$ birinci Brillouin bölgesi dışında ise Bragg yansımasına uğrar ve birinci Brillouin bölgesine taşınır. Bu olay sonuncunda fononun enerjisi ve momentumu değişir. Bu olaya ise *Umklapp* (U) etkisi denir [7, 11].

Düşük sıcaklıklarda fononların büyük çoğunluğu küçük dalga vektörüne sahip oldukları için Umklapp etkisi çok azdır. Yüksek sıcaklıklarda ise büyük dalga vektörüne sahip olan fononlar baskın oldukları için Umklapp etkisi fazladır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda termal direnç büyük termal iletkenlik düşüktür.

Düşük sıcaklıklarda gümüş için elde edilmiş termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.2 de verilmiştir. Şekilde tavlanmış ve tavlanmamış iki farklı numune için elde edilen değişimler bulunmaktadır [7]. Şekilden tavlanmamış numunenin termal iletkenliğinin daha düşük olduğu görülmektedir. Tavlanmamış numunelerde örgü kusurlarının oldukça yoğun olması nedeniyle bütün parçacık etkileşimleri ve fonon etkileşimleri ısı enerjisi iletimini zorlaştırmakta ve termal direnci artırmaktadır. Ancak, sıcaklığın yükselmesiyle birlikte her iki tip numunenin iletkenlikleri yaklaşık değerler almaktadır [7].



Şekil 2.2. İki gümüş numunesinin termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi. a) tavlanmış numuneye ait ve b) tavlanmamış numuneye ait değişimler [7].

2.5. Metalik Malzemelerin Termal İletkenlikleri

Saf metallerde termal iletkenliğin büyük çoğunluğu yük taşıyıcılarıyla sağlanır. Buna karşılık geçiş metallerinde elektronik katkı daha az baskındır. Bu nedenle bir metalin termal iletkenliğinden bahsederken hem elektronik hem de fonon kaynaklı ısı iletiminden

bahsetmek bir zorunluluktur. Metallerde termal iletkenliğin elektronik bileşen ile fonon kaynaklı bileşen birbirinden bağımsızdır ve termal iletkenlik,

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (2.26)$$

ifadesiyle tanımlanır. Elektronlar ve fononlar, ısı için temel taşıyıcılarıdır. Fakat spin dalgaları gibi çok az katkıda bulunan başka etkenlerden de söz etmek mümkündür [7].

Saf metaller için termal iletkenlik elektriksel iletkenlikle ilgilidir ve saf metallerin elektriksel iletkenliklerini termal iletkenliğe bağlayan yasa Wiedemann-Franz yasasıdır. Bu yasa ile elektriksel iletkenliği bilinen bir maddenin termal iletkenliği,

$$\frac{\kappa}{\sigma} \equiv \kappa\rho = LT \quad (2.27)$$

şeklinde ifade edilir. Burada κ termal iletkenlik, σ elektriksel iletkenlik, ρ elektriksel direnç, T sıcaklık ve L Lorenz sabitidir. Bu yasa elektronik termal iletkenlik için doğru sonuçlar verir. Bu nedenle termal iletkenliğe elektronik katkısı büyük olan maddeler için son derece önemlidir.

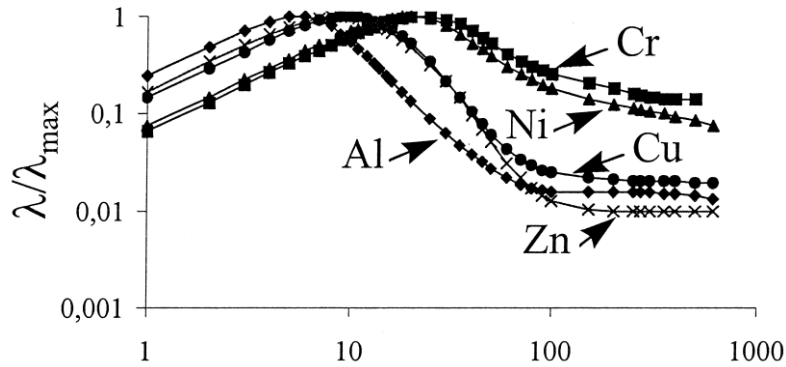
Denklem (2.21) deki ikinci kısım termal iletkenliğe fononlardan gelen terimdir. Bir maddenin termal iletkenliğinin tam olarak bilinmesi için bu terimin de bilinmesi son derece önemlidir. Yarı iletkenler gibi bazı maddelerin termal iletkenliği büyük oranda fononlar ile sağlanır. Çünkü yarı iletkenler elektriksel iletkenlik bakımından metaller kadar iyi iletken değildir. Fononlar kristal örgü tarafından iletilirler ve fonon kaynaklı termal iletkenlik ölçüm ve hesaplar için araştırmacılar madde içerisinde termal iletkenliğe engel olabilecek nedenlere odaklanırlar. Bu türdeki araştırmalar için moleküler dinamik yöntemi güzel bir araçtır [17].

Tablo 3.1 de bazı metallerin termal iletkenlik değerlerinin 280-300 K arasında elde edilmiş deneysel verileri bulunmaktadır [7]. Ayrıca maddelerin termal iletkenlikleri sıcaklık ile değişir. Bunun nedeni ise sıcaklık ile madde içerisindeki elektron sayısının değişmesi, elektron-elektron etkileşimleri, elektron-fonon etkileşimleri, fonon-fonon etkileşimleri olarak sıralanabilir.

Tablo 2.1. Bazı maddelerin termal iletkenlikleri [7].

Malzeme	Termal İletkenlik W / m ° K
Gümüş	436,0
Alüminyum	237,0
Magnezyum	153,0
Bakır	402,0
Altın	318,0
Gümüş	406,0
Nikel	93,0

Ortak bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla normalize edilmiş termal iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.3 de görülmektedir. Buradan metallerin yaklaşık 10 K sıcaklık bölgesinde bir maksimum termal iletkenliğe sahip olduğu ve daha sonra benzer bir davranışla termal iletkenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir [26].



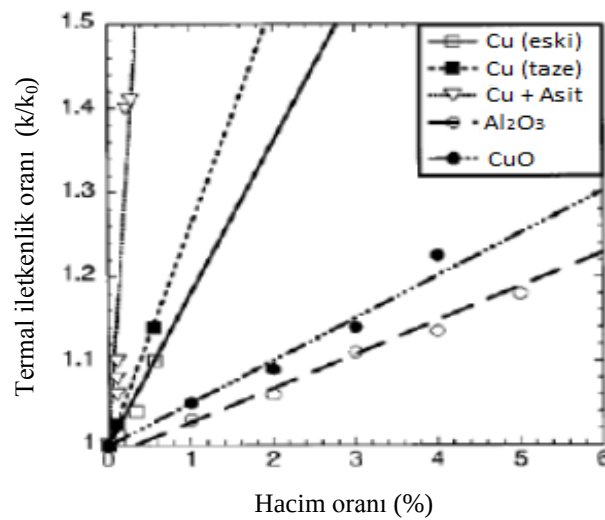
Şekil 2.3. Bazı metallerin bağıl termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi [26].

2.6. Nano Parçacıklarda Termal İletkenlik

Nano parçacıklar 10 ile 1000 atom içeren atom grupları olarak düşünülebilir. Bunlar zaman zaman nano-küme olarak değerlendirilirler. Bunların termal özelliklerini anlamak, bunların nano-cihazların geliştirilmesindeki kullanımları açısından önemlidir. Özellikle, elmasın büyük termal iletkenlik geliştirmesine yönelik ince filmlerin ve nano-elmas kümelerin kaplama uygulaması ısı yönetimi uygulamalarının pek çok alanında ümit vaat

etmektedir. Bazı sıvılar içerisindeki nano parçacıkların termal iletkenliği iyileştirdiği literatürde bildirilmektedir. Bakır nano parçacıkları içeren ethylene glycol numuneleri için nano-parçacık konsantrasyon verisine karşı termal iletkenlik değişimi Şekil 2.4 de görülmektedir [7]. Termal iletkenlikteki en önemli artışın (yaklaşık %40 ile) %0,3 Bakır nano-parçacık ve thioglycolic asit içeren ethylene glycol numunelerinde elde edildiği Şekil 2.4 de görülmektedir. Bu numunedeki ortalama parçacık çapı 10nm den daha azdır. Burada, hazırlanan numunelerin hazırlandıktan sonraki bekleme sürelerinin termal iletkenlik değerlerine önemli bir etkisinin olduğu belirtilmelidir. Çünkü yine Şekil 2.4 de görüldüğü gibi, bayat (iki ay bekleyen) numunelerin termal iletkenliklerinde, taze (2 günlük) numunelere göre bir azalma oluşmaktadır. Çalışmayı yapan araştırmacıların bu davranışı açıklayamadıkları ve detaylı bir yorum getirebilmek için daha fazla çalışmanın yapılması gerektiği belirtilmektedir [7].

Nano parçacıkların termal özellikleriyle ilgili yapılan çalışmaların çoğunluğu ısı kapasitesi üzerindedir. Hesaplamalar, nano parçacıkların küçük boyutları nedeniyle ısı kapasitelerinin, pek çok katıda düşük sıcaklıklarda gözlenen Debye nin T^3 kanununa uymayacağını; bunun yerine, parçacık boyutları ve sıcaklıkla üstel bir değişim sergileyeceğini öngörmektedir. Fakat, manyetik özelliklere sahip bazı alaşımların nano yapılarında durum biraz daha farklı olabilmektedir. Bu farklılaşma, genellikle T^3 kanununa $T^{3/2}$ gibi bir terimin eklenmesi şeklinde oluşmaktadır [7].



Şekil 2.4. Etilen glikol ve nano parçacıklı Cu içeren sıvıların termal iletkenliğinin tane büyüklüğü ile değişimi [7].

3. MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ

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 imkansız davranışlarını incelemek de mümkündür [17, 18].

Moleküler dinamik benzetimi genel olarak üç adımda planlanır: *i-* hazırlık, *ii-* dengeleme, *iii-* sonuçların üretilmesi ve analizi [17]. Birinci adımda, bir başlangıç değer problemi haline getirilmiş hareket denklemleri için; parçacıkların ilk konumları, ilk hızları tanımlanır ve sistemin 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.

3.1. (NVE) Topluluğu için Moleküler Dinamik Yöntemi

Sabit V hacmi içinde bulunan N parçacıklı sabit E enerjili bir sistemin (NVE topluluğu) atomlararası etkileşme enerjisi $\Phi(r_{ij})$ ile modellenmek üzere (NVE) topluluğunun Lagrange fonksiyonu,

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \Phi(r_{ij}) \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır. Burada $\dot{\mathbf{r}}_i$, i parçacığının hızı, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ise i ve j parçacıkları arasındaki uzaklıktır. (3.1) ile verilen Lagrange fonksiyonunun çözülmesi sonucunda, herhangi bir i parçacığının hareket denklemi,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.2)$$

olarak elde edilir. Burada m_i ve $\ddot{\mathbf{r}}_i$, i parçacığının sırasıyla kütlesi ve ivmesi, $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ ise $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ yerdeğiştirme vektörünün birim vektörüdür.

Fiziksel sistemin matematik modeli kurulup hareket denklemleri elde edildikten sonra sayısal çözüm yapılır. (3.2) denkleminin sayısal olarak çözülmesinde; Euler, Runga-Kutta, Gear ve Verlet gibi çeşitli algoritmalar bulunmaktadır [17, 18]. Bunlardan en yaygın kullanılanı Verlet algoritmasının hız formudur:

$$x_i^{n+1} = x_i^n + h v_{ix}^n + \frac{h^2}{2m_i} F_{ix}^n \quad (3.3)$$

$$v_{ix}^{n+1} = v_{ix}^n + \frac{h}{2m_i} (F_{ix}^n + F_{ix}^{n+1}) \quad (3.4)$$

Burada, Verlet algoritması sadece hareket denklemlerinin x bileşenlerine uygulanmıştır. Aynı ifadeler konum ve hız vektörlerinin diğer bileşenlerine de uygulanarak çözüm yapılır. Burada F_{ix} kuvvetleri potansiyel enerji fonksiyonundan hesaplanır. (3.3) ve (3.4) bağıntılarıyla çözüme başlanabilmesi için başlangıç ($n=0$) konum ve hızlarının tanımlanması gerekir. Bu işlem, sistemin içinde bulunduğu fiziksel şartlar dikkate alınarak gerçekleştirilir. Bu nedenle, başlangıç şartlarının hazırlanması, incelenecek sisteme bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

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

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (3.5)$$

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. Bir NVE algoritması, $h = \Delta t$ zaman adımı aralığına bağlı olarak konumları ve hızları (Denklemler 3.3 ve 3.4) istenilen süre (n) boyunca hesaplayacaktır.

3.2. 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 (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. Böylece, N atomlu bir kristalin toplam potansiyel enerjisi,

$$E_T = \sum_{i=1}^N E_i \quad (3.6)$$

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + F_i(\bar{\rho}_i) \quad (3.7)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \rho(r_{ij}) \quad (3.8)$$

şeklinde verilir [19-21, 29]. 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) [19], Voter–Chen (VC) [21], Johnson [20] ve Sutton–Chen (SC) [22] modelleridir. Gömme fonksiyonu için de ampirik ve teorik tanımlamalar bulunmaktadır.

EAM yaklaşımında bir i atomu üzerine etkiyen kuvvet, (3.7) ile verilen potansiyel enerji ifadesinin gradyentinden

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \cdot \frac{\partial \rho_j}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j}{\partial \rho_j} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.9)$$

şeklinde elde edilir [20].

3.2.1. Voter-Chen EAM Yaklaşımı

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

$$\phi(r) = D_M \{1 - \exp[-\alpha_M (r - R_M)]\}^2 - D_M \quad (3.10)$$

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 [21].

$$\rho(r) = r^6 [e^{-\beta r} + 2^9 e^{-2\beta r}] \quad (3.11)$$

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,

$$F(x) = a + b x + c x^2 + d x^3 \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilmektedir [21].

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 nikel için potansiyel parametreleri Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Voter-Chen EAM yaklaşımının nikel için potansiyel parametreleri [21].

$D_M(eV)$	$R_M(\text{\AA})$	$\alpha_M(\text{\AA}^{-1})$	$r_{cut}(\text{\AA})$	$\beta(\text{\AA}^{-1})$
1,5335	2,053	1,7728	4,7828	3,6408

3.2.2. Mishin EAM Yaklaşımı

Mishin ve ark. [23] tarafından bakır için geliştirilen ve parametreleri belirlenen EAM yaklaşımında ikili etkileşmeler

$$\phi_{(r)} = [E_1 M(r, r_0^{(1)}, \alpha_1) + E_2 M(r, r_0^{(2)}, \alpha_2) + \delta] \times \psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) - \sum_{n=1}^3 H(r_s^{(n)} - r) S_n(r_s^{(n)} - r)^4 \quad (3.13)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Burada

$$M(r, r_0, \alpha) = \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)] \quad (3.14)$$

şeklinde Morse tipi bir fonksiyonudur. $\psi(x)$ terimi potansiyel kesim uzaklığını yumuşatan bir terimdir. $H(x)$ ise adım fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. (3.13) Denkleminin son terimi kısa mesafeli ikili etkileşmeler için bir şiddet kontrol fonksiyonu olarak görev yapmaktadır.

Mishin EAM yaklaşımında elektronik yoğunluk fonksiyonu

$$\rho(r) = [a \exp(-\beta_1(r - r_0^{(3)})^2) + \exp(-\beta_2(r - r_0^{(4)}))] \times \psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) \quad (3.15)$$

olarak verilmektedir [23]. Yoğunluk fonksiyoneli, $\bar{\rho}$ toplam değer olmak üzere $\bar{\rho} < 1$ ise

$$F(\bar{\rho}) = F^{(0)} + \frac{1}{2} F^{(2)} (\bar{\rho} - 1)^2 + \sum_{n=1}^4 q_n (\bar{\rho} - 1)^{n+2} \quad (3.16)$$

şeklinde ve $\bar{\rho} > 1$ ise

$$F(\bar{\rho}) = \frac{F^{(0)} + \frac{1}{2} F^{(2)} (\bar{\rho} - 1)^2 + q_1 (\bar{\rho} - 1)^3 + Q_1 (\bar{\rho} - 1)^4}{1 + Q_2 (\bar{\rho} - 1)^3} \quad (3.17)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (3.13) ile (3.17) arasında tanımlanan Mishin EAM yaklaşımında toplam 23 adet parametre bulunmaktadır. Oldukça karmaşık olmasına rağmen deneysel sonuçlar ile çok iyi bir uyum gösteren bu fonksiyonların MD hesaplamaları içinde kullanılması çok zahmetlidir. Denklemlerin integrasyon algoritması içinde doğrudan kullanılması yerine $\phi_{(r)}$, $\rho(r)$ ve $F(\bar{\rho})$ fonksiyonlarının sayısal tabloları oluşturulmakta ve MD integrasyon algoritması içinde bu tablolardan yararlanılarak interpolasyon işlemleri ile fonksiyon değerleri hesaplanmaktadır [30].

3.3. Termal İletkenliğin MD ile Belirlenmesi.

Termal iletkenliğin moleküler dinamik yöntemiyle hesaplanmasında iki temel yöntem kullanılabilir. Bunlardan biri, deneysel yöntemlere benzer şekilde moleküler dinamik hücresinde sıcaklık gradiyenti oluşturarak ısı akısını hesaplamak suretiyle gerçekleştirilen direk metottur [31]. Bu metotta denge dışı moleküler dinamik yöntemi (NEMD) kullanılır [32]. Diğeri ise, dinamik özelliklerin zaman korelasyon fonksiyonlarından elde edilebileceği düşüncesine dayalı denge moleküler dinamik hesaplamalarıdır. Buna göre, ısı akımı oto-korelasyon fonksiyonlarının Green-Kubo yaklaşımı içinde kullanılmasıyla termal iletkenliği hesaplamak mümkündür [13, 26, 28]. Buna göre bir boyutta termal iletkenlik

$$\lambda_x = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle J_x(0)J_x(t) \rangle dt \quad (3.18)$$

şeklinde hesaplanır [13]. Burada V sistem hacmi, k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık, $J(0)$ referans anında ısı akımı ve $J(t)$ herhangi bir anda ısı akımıdır. Moleküler dinamik yöntemde, parçacık hızları, parçacık konumları ve parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetler algoritma içindeki doğal süreçte hesaplanan nicelikler olduğundan ısı akımı kolaylıkla hesaplanabilir [33]:

$$\vec{J} = \sum \vec{v}_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{k,l} \vec{r}_{ik} (\vec{F}_{ij}^{kl} \cdot \vec{v}_i) \quad (3.19)$$

Burada

$$e_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_j U_{ij} \quad (3.20)$$

şeklinde hesaplanan toplam mekanik enerji ve

$$\vec{F}_{ij}^{kl} = - \frac{\partial U_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}} \quad (3.21)$$

olarak hesaplanan kuvvet terimleridir.

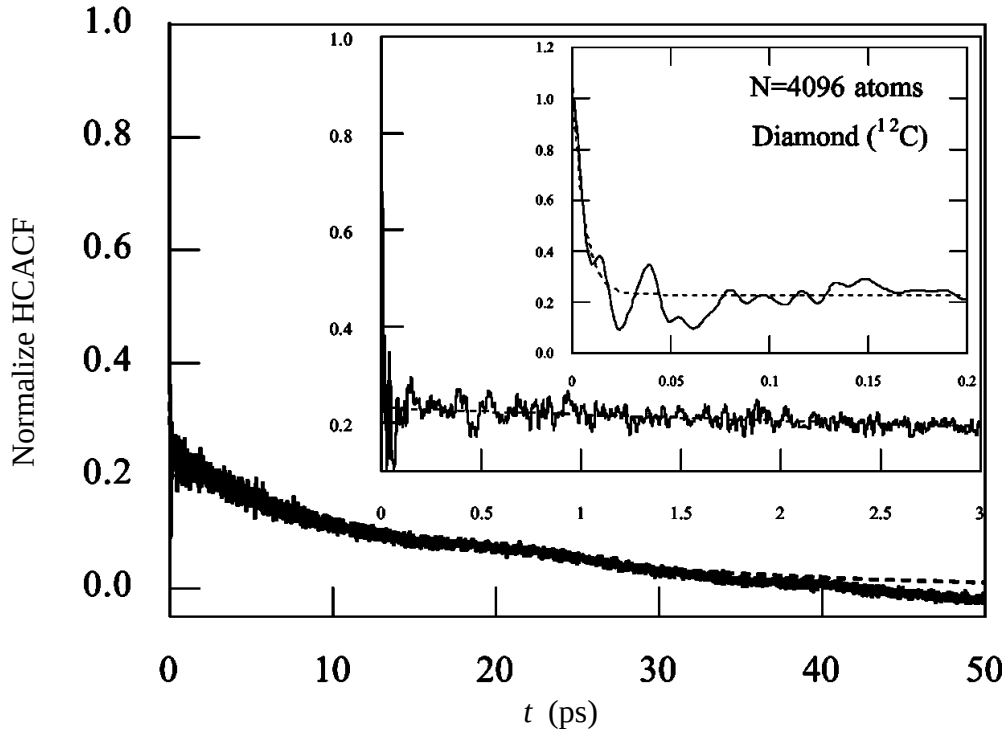
Moleküler dinamik hesaplamalarında zaman kesikli bir değişkendir. Kesikli zaman değişkeni üzerinden bir boyutta ısı akımı oto-korelasyon fonksiyonu Green-Kubo yaklaşımı yardımıyla

$$R_{JJ}(m) = \frac{1}{(N-m)} \sum_{n=0}^{N-m} J(m+n) \cdot J(n) \quad (3.22)$$

şeklinde hesaplanmaktadır [33]. Denklem (3.22) yardımıyla termal iletkenlik

$$\lambda = \frac{\Delta t}{V k_B T^2} \sum_{m=0}^M R_{JJ}(m) \quad (3.23)$$

şeklinde elde edilir [33]. Böylece, Denklem (3.23) Denklem (3.18) in kesikli işlem biçimini vermektedir. Burada Δt integrasyon zaman adımı büyüklüğü, $J(i)$ i . zaman adımında Denklem (3.19) dan hesaplanan ısı akımı, N MD hesaplamalarında kullanılan zaman adımlarının toplam sayısı ve M ise $M < N$ olacak şekilde seçilen uygun en büyük integrasyon adım sayısını tanımlamaktadır [33]. Bu şekilde hesaplanan normalize edilmiş ısı akımı oto-korelasyon fonksiyonunun (normalize HCACF) 50 ps lik bir değişimi Şekil 3.1 de görülmektedir [13].



Şekil 3.1. Normalize edilmiş ısı akımı oto-korelasyon fonksiyonunun zamanla değişimi [13].

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, farklı atom sayılarına sahip nikel ve bakır metalik sistemlerinin düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık bölgelerinde termal iletkenlikleri, EAM yaklaşımı kullanılarak moleküler dinamik benzetim yöntemi ile incelenmiştir. Potansiyel enerji fonksiyonu olarak nikel için Voter-Chen (VC_EAM) ve bakır için Mishin (Mishin_EAM) tipi PE fonksiyonları seçilmiştir. Her iki metal için de 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atom sayılarına sahip periyodik sınır şartlarının her üç temel ekseninde uygulandığı ve FCC birim hücreli MD yapılar kullanılmıştır. Her model sistem 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 15, 20 ve 40 K sıcaklık değerlerinde çalışarak termal iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerleri için yapılan çalışmalar *Düşük Sıcaklık Bölgesi* olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca, model sistemler için 80, 100, 150, 200, 300, 400 ve 800K sıcaklık değerlerinde de moleküler dinamik çalışmalar yapılarak termal iletkenlik değerleri belirlenmiş ve bu çalışmalar *Yüksek Sıcaklık Bölgesi* olarak isimlendirilmiştir.

Moleküler dinamik hesaplamalarında 5. derece Gear tahmin-düzeltilme algoritması [17] kullanılmıştır. İntegrasyon zaman adımı büyüklüğü 2 fs (2×10^{-15} s) seçilmiştir. Termal iletkenlik hesaplamalarında genellikle NVE istatistik topluluğu üzerinden hesaplamalar yapılmaktadır. Ancak, bu topluluk için yapılan MD hesaplamalarında basınç ve sıcaklık kontrol edilmez ve bu nedenle sistemin kararlı yapısını hangi sıcaklık ve basınç değerlerinde alacağı önceden belirlenemez. Bu şekilde çalışmak yerine, model sistemler önce NPT topluluğu için çalışarak denge durumu kazanılır, daha sonra NVE topluluğu üzerinden hesaplamalar yapılır. Bu tez çalışmasında da, model sistemler önce 100000 (200ps) adım NPT topluluğu için çalıştırılmış ve basınç sıcaklık dengesi sağlanmıştır. Sonra 200000 (400ps) adım NVT topluluğu üzerinden çalıştırılarak sabit hacimde yeni sıcaklık dengesi kurulmuş ve son olarak 800000 (1,6ns) adım NVE topluluğu üzerinden çalıştırılarak, sıcaklık ve basınç müdahalesi olmadan ısı akımı hesaplamaları yapılmıştır. Böylece her bir model sistem için toplam 1100000 integrasyon adımı çalışılmıştır.

Isı akımı hesaplamalarına başlamadan önce hem nikel hem de bakır için algoritma kararlılık testleri yapılmıştır. Bu amaçla, 1100000 integrasyon adımı boyunca sistemin termodinamik verilerindeki dalgalanmalar belirlenmiştir. Ayrıca yapısal denge izlenmiştir. Model sistemlerin, sadece düşük sıcaklıklarda kararlılık sınırlarından bir miktar saptıkları ancak, yüksek sıcaklıklarda yeterince kararlı kaldıkları tespit edilmiştir.

Çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar; i) Algoritma kararlılık testleri, ii) düşük sıcaklık bölgesi termal iletkenlik, iii) yüksek sıcaklık bölgesi termal iletkenlik ve son olarak iv) termal iletkenliğin atom sayısına bağlılığı şeklinde gruplandırılarak verilmiştir.

4.1. Algoritma Kararlılık Testi

MD çalışmalarında integrasyon adım sayısının 1000000 ve üzeri olması durumunda sistemin hamiltoniyenindeki kararlılık önemli hale gelir. Denge haline getirilen MD model sistemlerinin enerji değerlerinin ve termodinamik değişkenlerinin çalışma süresi boyunca 10^{-5} oranında dengeden sapmaları makul karşılanabilir [17, 34]. Ancak, daha büyük sapmalar halinde algoritmanın kararlılığına güvenilmez ve hesaplanan nicelikler doğru kabul edilemez. Algoritma kararlılığı seçilen integrasyon adımı büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir. İntegrasyon adımı büyük seçildiğinde algoritma kararsızlaşır. Küçük seçildiğinde ise yeterli istatistik bilgiye ulaşamaz [17, 34]. Bu nedenle, integrasyon adım büyüklüğü, algoritmayı kararlı kılacak en büyük değerde seçilmelidir. Bu tez çalışmasında tüm sistemler için 2 fs lik integrasyon adımı büyüklüğü kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan tüm model sistemler için algoritma kararlılığını burada vermek mümkün değildir. Bu nedenle sadece 500 atomluk nikel model sistemi için elde edilen termodinamik kararlılık eğrileri Şekil 4.1 de verilmiştir. Şekil üzerinde de görüldüğü gibi E_c kohesif enerjinin, ısı akımının hesaplandığı süre boyunca değişiminden elde edilen denklemi

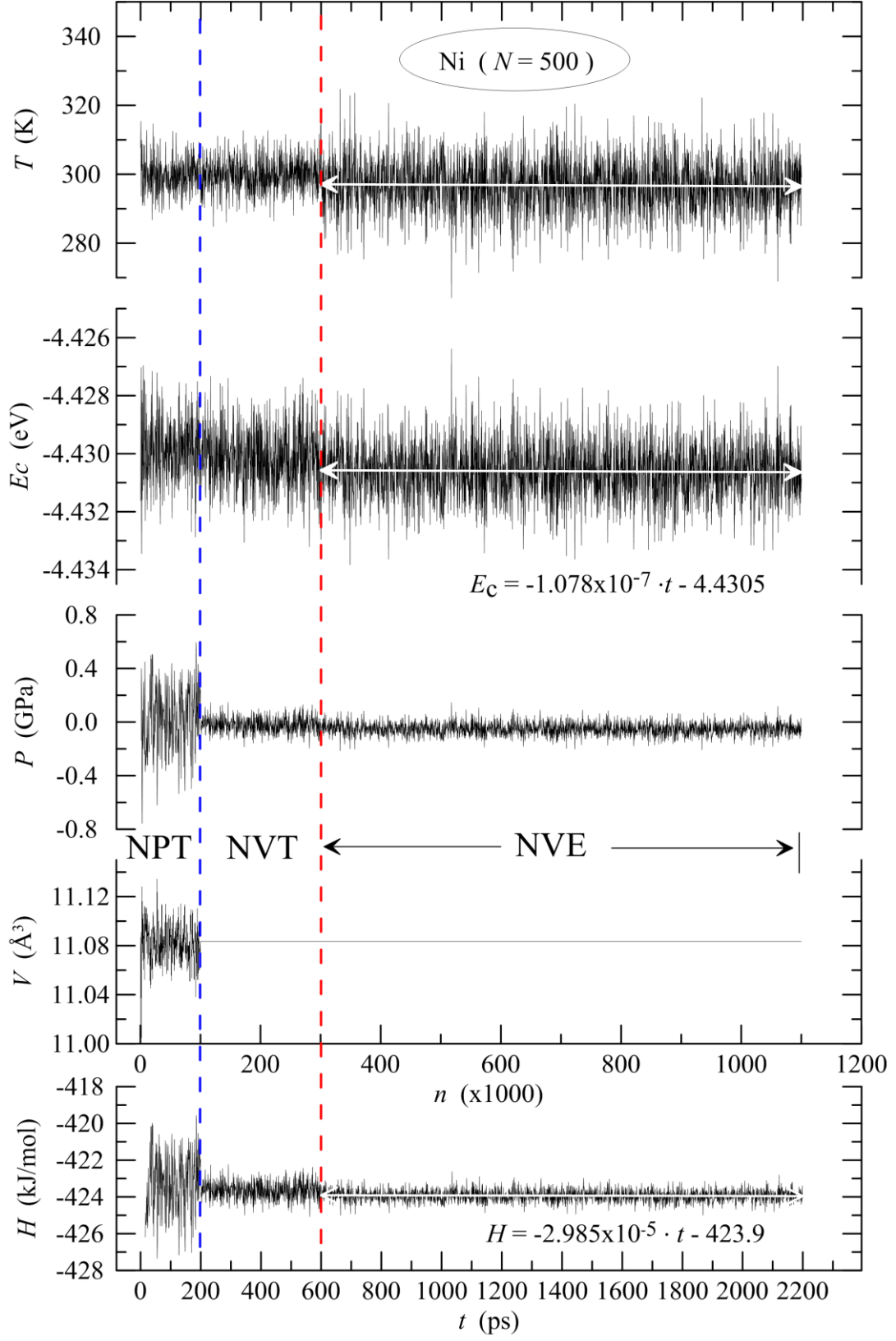
$$E_c = - 1.078 \times 10^{-7} t - 4.4305 \text{ (eV)} \quad (4.1)$$

şeklindedir. Buna göre kohesif enerji hesaplama süreci boyunca 10^{-7} lik bir sapma göstermektedir. Benzer şekilde sistemin entalpisindeki değişim

$$H = - 2.985 \times 10^{-5} t - 423.9 \text{ (kJ/mol.)} \quad (4.2)$$

olarak elde edilmiştir. Buna göre dengeden sapma 10^{-5} ile sınırlı kalmaktadır.

Şekil 4.1 den görüldüğü gibi MD çalışma sıralaması NPT-NVT-NVE şeklindedir. Buna göre NPT çalışmasından sonra sistem hacmi sabit kalmakta ve basınçtaki dalgalanmalar oldukça azalmaktadır. Ayrıca, NPT ve NVT çalışmalarında sıcaklık üzerindeki kontrol baskısı dalgalanmaları azaltmakta, fakat NVE için bu dalgalanmalar artmaktadır.



Şekil 4.1. 500 atomlu nikel hüresinin 300 K için MD çalışmasının sonuçları olan termodinamik değişimler.

Şekil 4.2 de 500 atomlu nikel modelinin çeşitli sıcaklıklarda sıcaklık kararlılığı görülmektedir. Sistem sıcaklığı 0,1 K de karalı iken 0,5 ile 15 K arasında kararlılık bozulmakta fakat yüksek sıcaklıklarda yeniden kararlı yapıya ulaşılmaktadır. Buradaki sıcaklık sapmalarında tespit edilen en büyük değer 10^{-4} ü aşmamaktadır. Şekil 4.2 de, sıcaklık sapmalarının en fazla olduğu 0,5, 2, 4 ve 8 K sıcaklık değerlerinde dalgalanmaların daha az olduğu tespit edilmiştir. Dengedeki yüksek sıcaklık değerlerinde dalgalanmalar artmaktadır. Bunların dışında, 800 K de NVE topluluğuna geçildikten sonra sistemin arzu edilen 800 K sıcaklığında kalmadığı ve 825 K civarında bir denge değerine ulaştığı ancak bu sıcaklıkta kararlı kaldığı görülmektedir. Bu durum, termalizasyon için kullanılan NPT ve NVT topluluklarının çalışma sürelerinin kısa olmasından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.

Şekil 4.3 de yine 500 nikel sisteminin çeşitli sıcaklıklarda $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonları (RDF) verilmiştir. RDF, 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

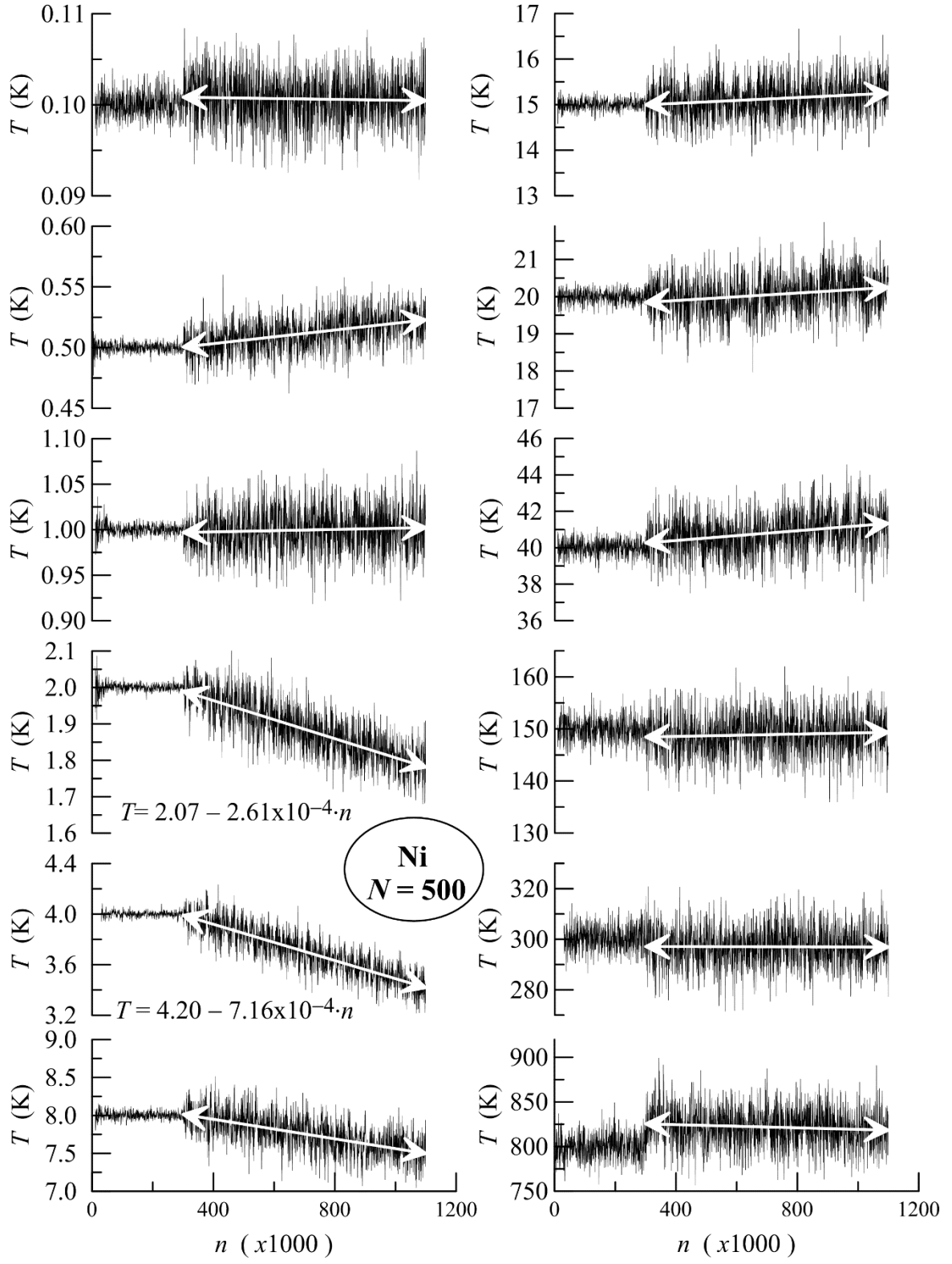
$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\langle \sum_i n_i(r) \rangle}{4 \pi r^2 \Delta r} \quad (4.3)$$

şeklinde tanımlanır [17, 18]. Radyal dağılım fonksiyonu ideal bir FCC yapı için 1, $\sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \dots$ uzaklıklarda keskin pikler verir [18]. Buradaki ilk pik atomlar arasındaki en yakın komşu uzaklıkları tanımlar. İkinci pik ise örgü parametresidir. Nikelin oda sıcaklığındaki örgü parametresi 3,52 Å dur [11]. Buna göre Şekil 4.3 de görülen pik konumları deneysel değerler ile uyumludur. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda pikler dar ve yüksek sıcaklıklarda piklerin genişlediği görülür. Bu, atomların termal titreşimlerinden kaynaklanır. Pik şiddetleri bu çalışmada anlamlı olmadığı için yazılmamıştır.

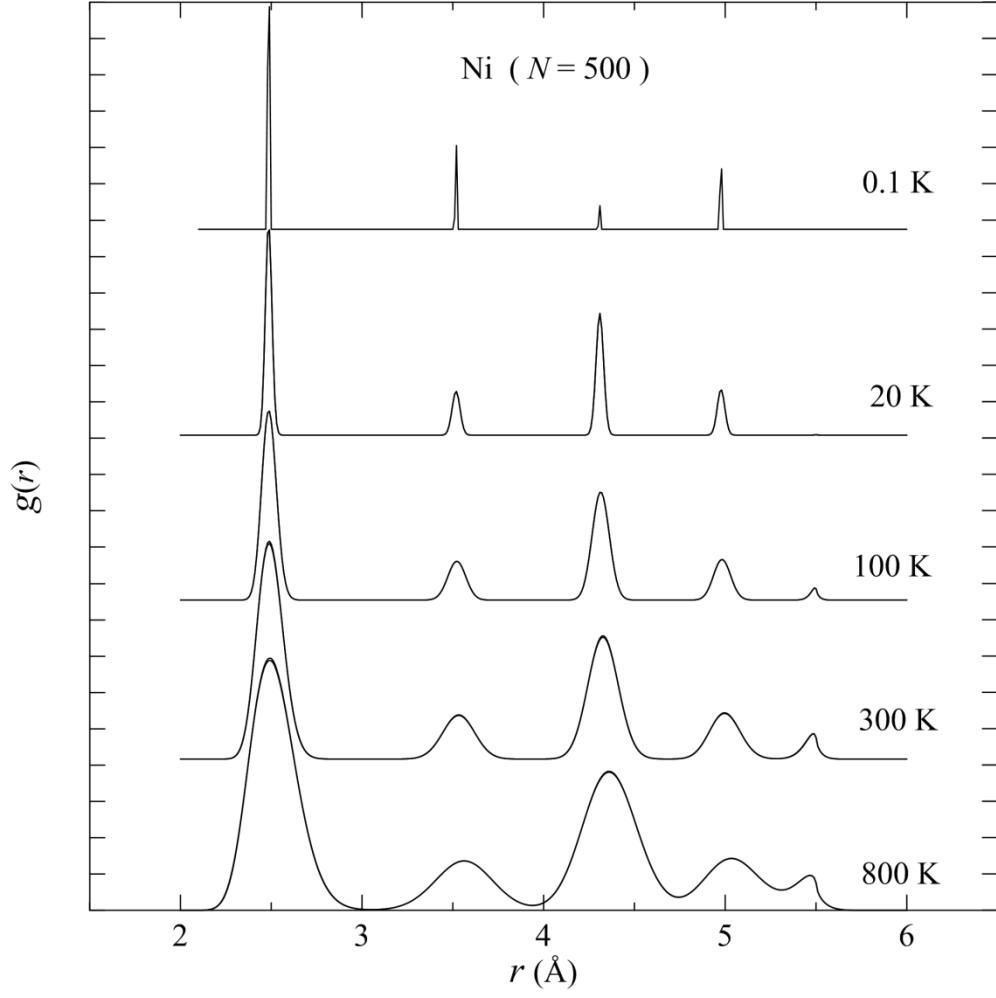
Şekil 4.4 de 500 atomlu nikel hücresinin 300 K sıcaklıkta elde edilen kare ortalama yerdeğiştirmesi (MSD) değerlerinin integrasyon adımı ile değişimi görülmektedir. MSD ifadesi

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \quad (4.4)$$

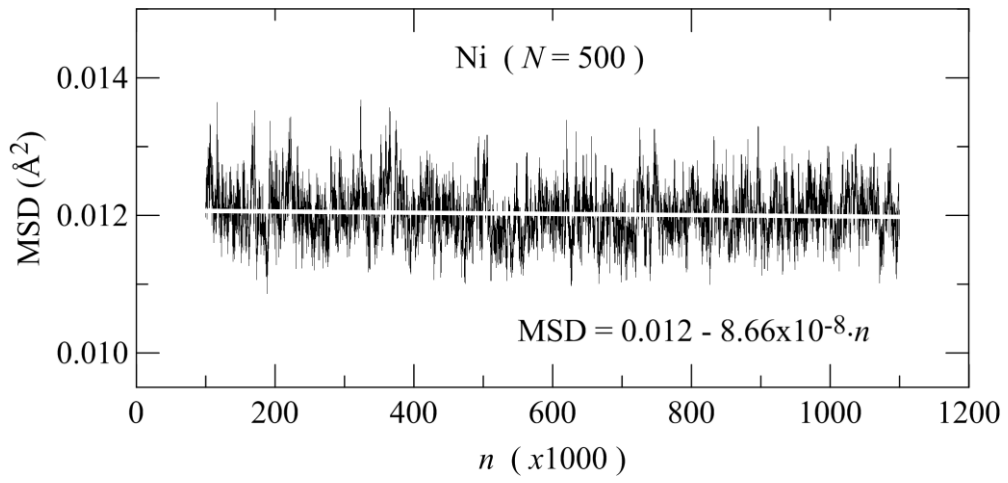
şeklinde hesaplanmaktadır [17, 18]. Ortalama değeri $0,012 \text{ Å}^2$ olarak belirlenen MSD değerlerindeki kayma ise 10^{-8} mertebesindedir.



Şekil 4.2. 500 atomlu nikel hüresinin çeşitli sıcaklıklarda algoritmik kararlılıkları.



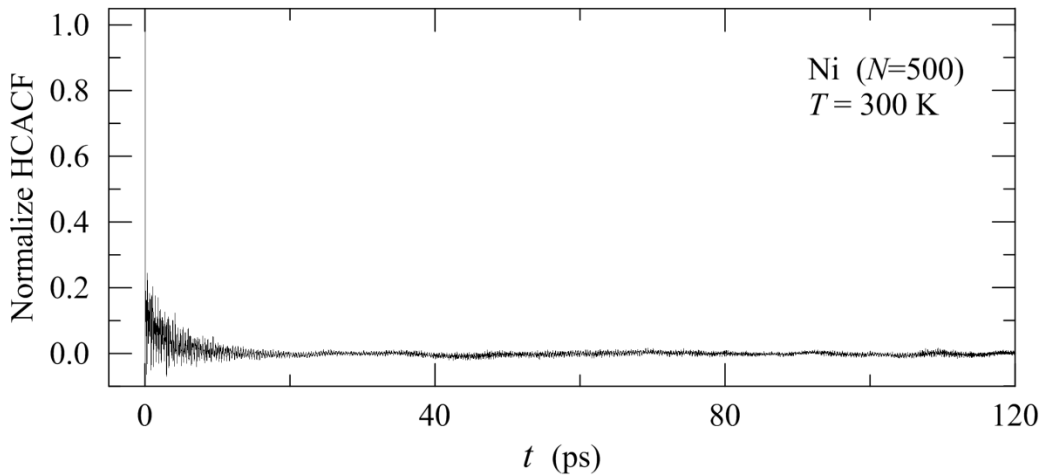
Şekil 4.3. 500 atomlu nikel hücresinin çeşitli sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri.



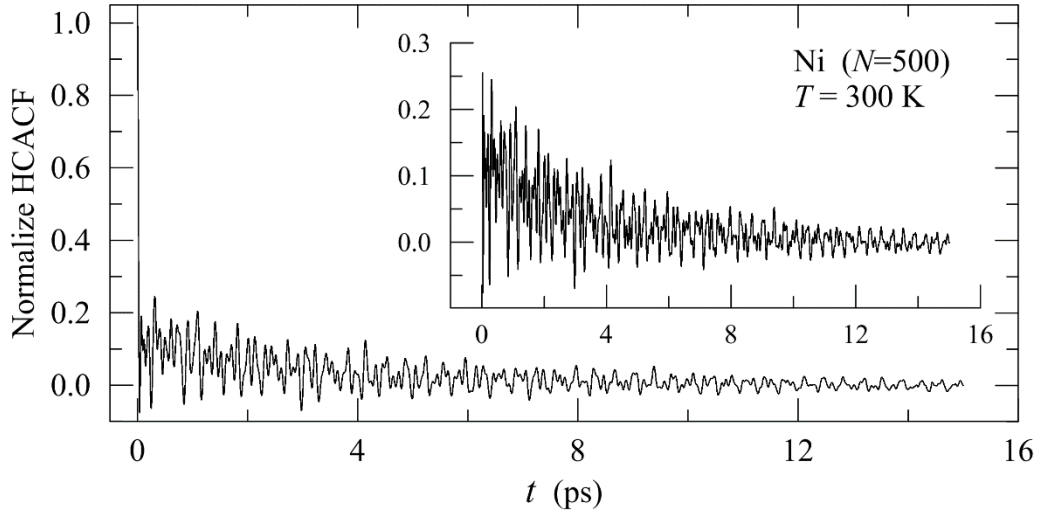
Şekil 4.4. 500 atomlu nikel hücresinin 300K sıcaklıkta elde edilen MSD değerlerinin MD adımı ile değişimi.

4.2. Isı Akımı Oto-Korelasyon Kararlılığı

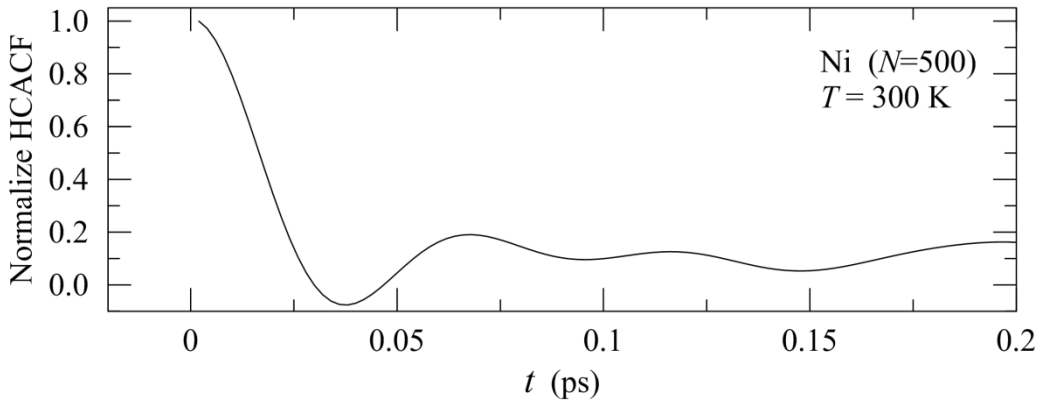
MD benzetim çalışmalarında ısı akımı, (3.19) - (3.21) Denklemleri ile her bir integrasyon adımında hesaplanır ve bir dosyada saklanır. Tüm MD adımları çalıştırıldıktan sonra Green-Kubo yaklaşımı çerçevesinde tanımlanan Denklem (3.22) yardımıyla ısı akımı oto-korelasyon (HCACF) değerleri hesaplanır. Bu şekilde hesaplanan ve dizideki en büyük değere oranlanmasıyla elde edilen normalize değerleri, sadece 500 atomlu nikel model sistemi için Şekil 4.5 de verilmiştir. Burada verilen değişimler tüm model sistemler için hesaplanmış olmakla birlikte sadelik açısından sadece 500 nikel sistemi için sunulmuştur. Şekil 4.5 de 120ps lik bir korelasyon görülmektedir. Oto-korelasyon değerlerinin sıfıra ulaşmasından sonraki kısmı anlamlı olmamaktadır [13]. Ancak sıfıra ulaştıktan sonraki kararlılığı göstermek amacıyla 120ps lik bir süreçte değişim verilmiştir. Değişimin anlamlı olduğu 16ps ye kadar olan bölümü Şekil 4.6 da görülmektedir. Bu bölgenin anlamlı olmasının nedeni akustik fonon bölgesi olmasından ileri gelir. 0,1ps ye kadar olan bölge ise optik bölge olarak bilinmektedir [7, 13, 26, 33] ve bu bölgeye ait değişimler Şekil 4.7 de görülmektedir. Optik bölge etkilerinden arındırılmış akustik değişim Şekil 4.6 de grafik içi çizimde bulunmaktadır. Hem akustik hem de optik bölge gerçekte üstel bir fonksiyonla gevşeme eğilimindedir. Ancak, her iki fonksiyonun gevşeme parametreleri bir birlerinden farklı olduğundan değişimler çift-üstel (double-exponential) bir fonksiyonla tanımlanmaktadır [13]. Bu tez çalışmasında ise her iki bölge ayrı ayrı fonksiyonlar ile gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 4.5. 500 atomlu nikel modeli için 300 K sıcaklıktaki normalize edilen HCACF'nin kararlılığı.

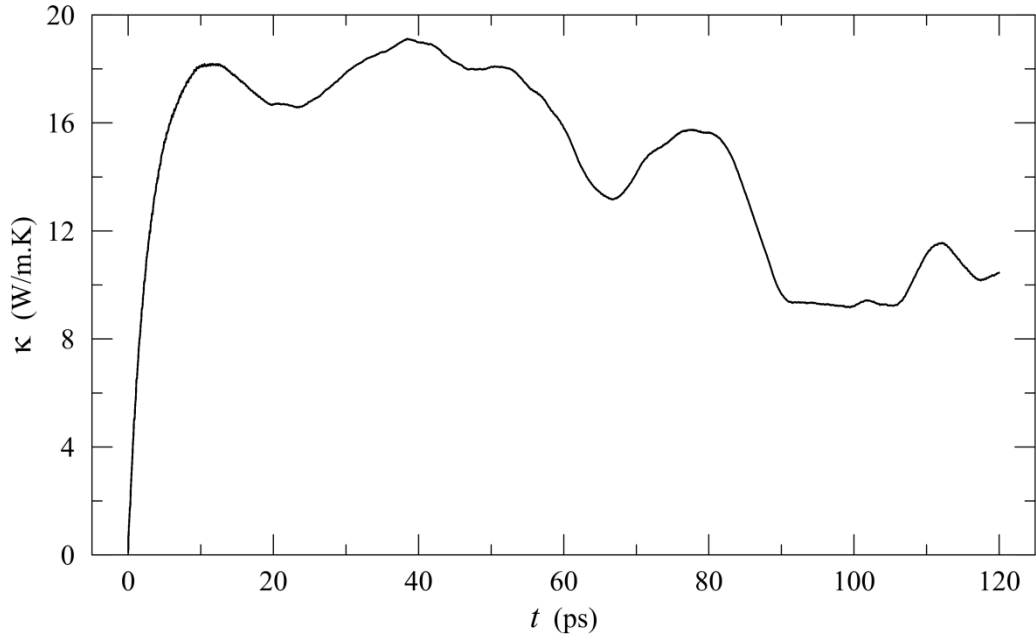


Şekil 4.6. 500 atomlu nikel modelinin 300 K de normalize edilen HCACF nun akustik fonon bölgesi.

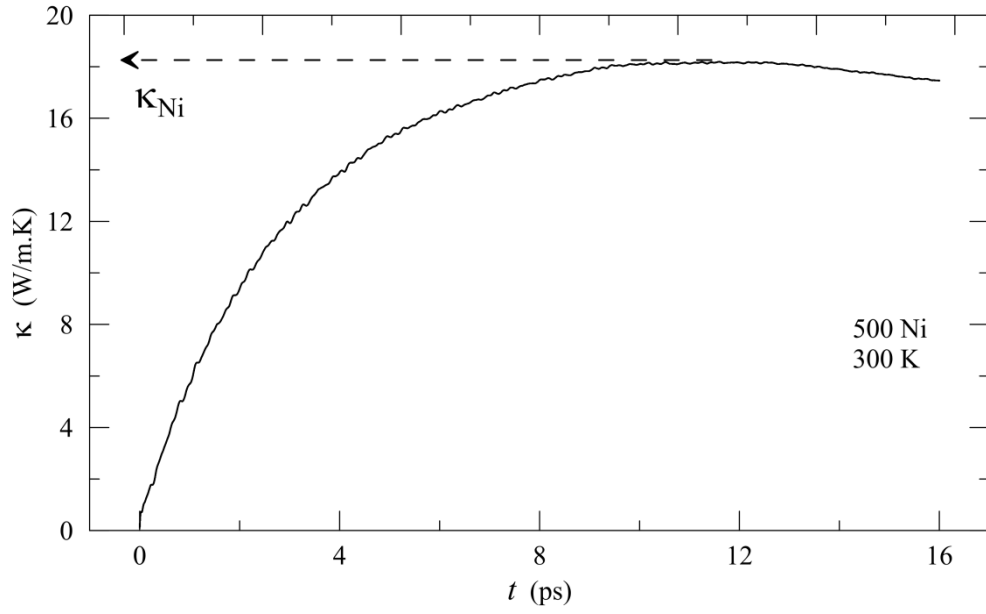


Şekil 4.7. 500 atomlu nikel modelinin 300 K de normalize edilen HCACF nun optik fonon bölgesi.

Isı akımı oto-korelasyon fonksiyonlarının Denklem (3.23) de tanımlandığı şekilde, kesikli değişkenler üzerinden integre edilmesi sonucu termal iletkenlik değerleri elde edilmektedir. Isı akımı oto-korelasyon değişimlerinin böyle bir integrasyon sonucunda elde edilen eğrileri ve bu integral değişimlerden termal iletkenliğin belirlenmesi Şekil 4.8 de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.8. Isı akımı oto-korelasyon değişimlerinin integral değişimleri. **(a)** 120 ps lik integral değişim ve **(b)** 16 ps lik integral değişim ve termal iletkenliğin belirlenmesi.

4.3. Düşük Sıcaklık Bölgesi Termal İletkenlikler

4.3.1. Nikel

Bu kısımda, düşük sıcaklık bölgesinde nikel için termal iletkenliğin nasıl değiştiği incelenmiştir. 0,1 K ile 4 K arası ve 4 K ile 80 K arası sıcaklıklarda termal iletkenlik değişimleri 6912 atomlu sistem için Şekil 4.9 da verilmiştir. Şekil incelendiğinde 4 K e kadar olan bölgede termal iletkenliğin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Daha önceden metallerde termal iletkenliğin elektriksel iletkenliğe bir oranda bağlı olduğu belirtilmişti. 0,1 K sıcaklıkta örgü titreşimi yok denecek kadar azdır. Sıcaklığın artması madde içerisindeki örgü titreşimlerini artırır. Böylece termal iletkenliğin elektriksel bileşenine ek olarak fonon bileşeni de artmaya başlar. Dolayısıyla toplam termal iletkenlik artar. Şekil 4.10 un ikinci kısmında ise termal iletkenliğin azaldığı görülür. Bu kısımda küçük daireler MD verilerini, kesik çizgi ise bu verilerin uygunlaştırılmış (fit) fonksiyon halini göstermektedir. Sıcaklığın artışıyla termal iletkenliğin azalması, yine örgü titreşimlerine bağlanabilir. Çünkü daha önce de bahsedildiği gibi sıcaklığın artması termal iletkenliğin azalmasına neden olan fonon saçılım süreçlerini artırır. Bu saçılım süreçlerinden biri de Umklapp etkisidir. Sıcaklığın artışı fononların dalga vektörlerinin büyümesine neden olur. Dalga vektörleri büyüyen iki fonon çarpıştığında oluşturacakları yeni fononun dalga vektörü birinci Brillouin bölgesinin dışına çıkar ve Bragg yansımaya uğrar. Bu nedenle sistemin toplam momentumu ve enerjisi korunmaz ve termal iletkenliğin azalmasına neden olur. D.L. Nika ve ark. [35] grafenin termal iletkenliğini teorik olarak inceledikleri çalışmada, tüm fonon saçılım süreçlerinin termal dirence katkıda bulunan ve termal dirence katkıda bulunmayan fakat fonon modlarının yeniden dağıtılması aracılığıyla termal iletkenliği etkileyen süreçler olarak ikiye bölünebileceğini ifade etmişlerdir.

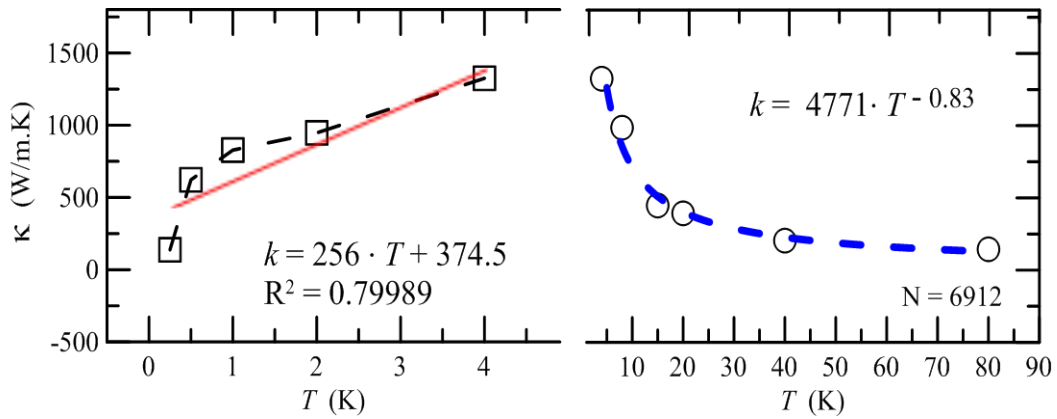
Şekil 4.10 Nikelin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi için deneysel verileri göstermektedir [36]. Bu veriler ile tez çalışmasından elde edilenler karşılaştırılırsa değişimin nitel açıdan benzediği görülür. Deneysel verilerde termal iletkenlik 20 K civarında, tez çalışması sonuçlarında ise 4 K civarında maksimum iletkenliğe ulaşmaktadır. Termal iletkenlik değişimi bu sıcaklıklardan sonraki sıcaklıklarda büyük benzerlik göstermektedir. Çalışmamızdaki değerlerin her sıcaklıkta deneysel değerlerden küçük olması ve değerlerdeki diğer uyumsuzlukların, MD hesaplamalarda termal iletkenliğin elektriksel bileşeninin dikkate alınmamasına bağlayabiliriz. Ayrıca burada yapılan

benzetim çalışmalarında safsızlıkların olmaması, çok fazla atomlu bir kristal yapı oluşturulamaması gibi faktörler de verilerin uyumsuzluğuna yol açmaktadır. Çalışmada elde edilen 6912 atomlu Nikel verilerinin 10 – 80 K sıcaklık aralığı için belirlenen termal iletkenlik denklemi,

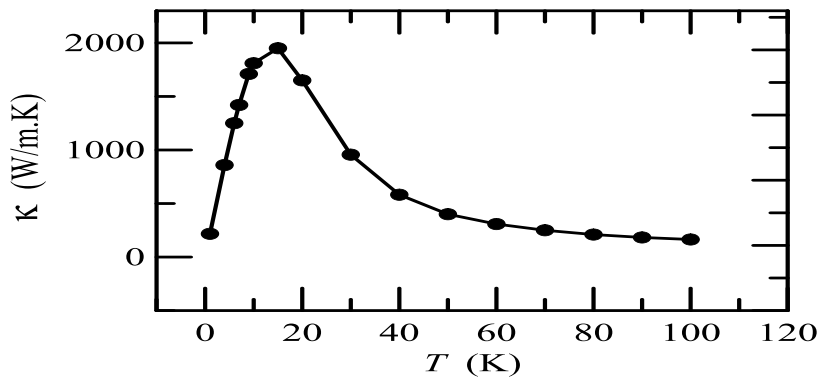
$$\kappa = 4771 \cdot T^{-0.83} \quad (4.5)$$

şeklindedir.

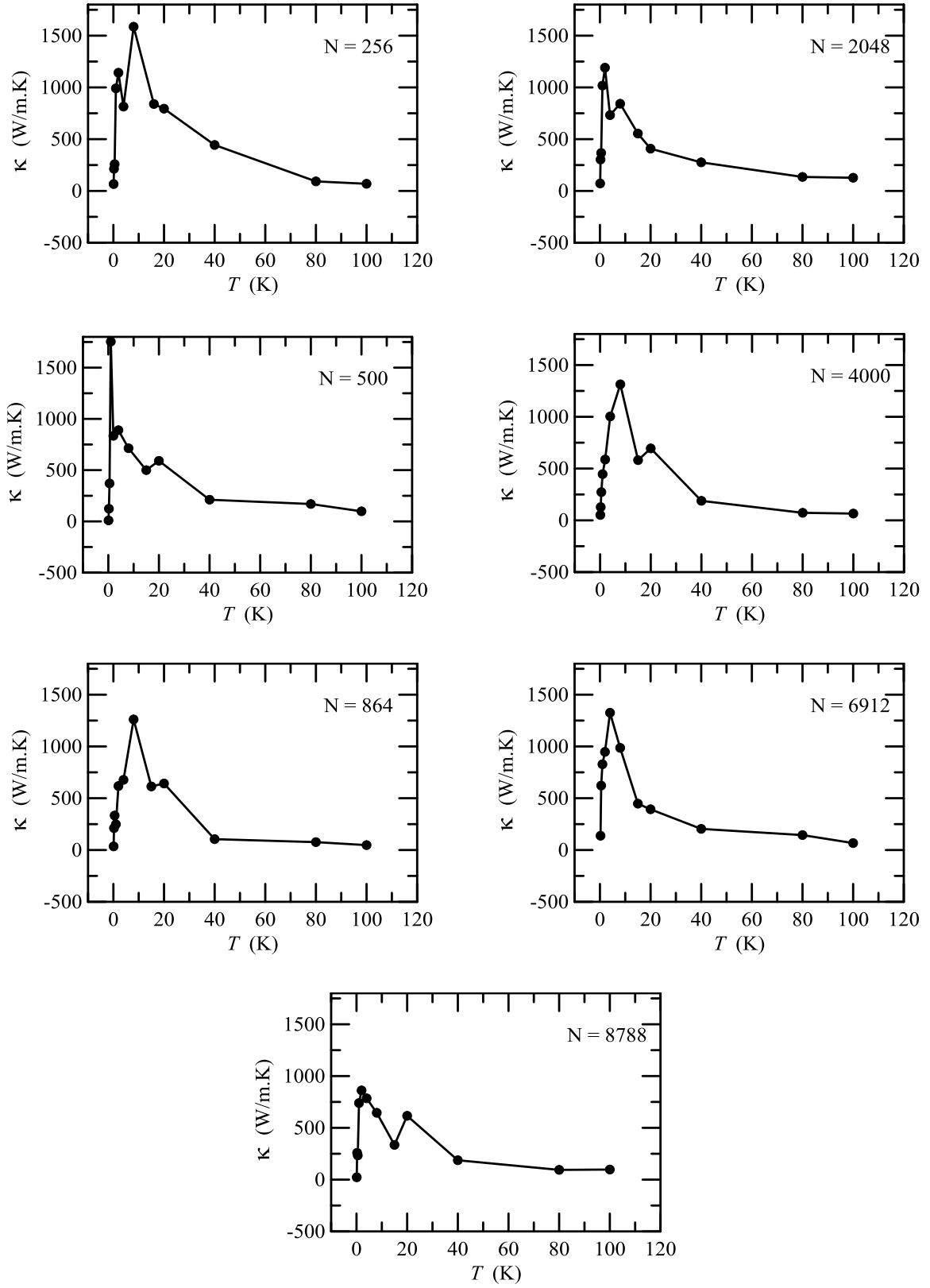
Çalışılan tüm nikel model sistemleri için elde edilen düşük sıcaklık termal iletkenlik değişim eğrileri Şekil 4.11 de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.9. Nikel 6912 atom için Düşük Sıcaklık Bölgesinde termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.10. Nikel düşük sıcaklıklarda termal iletkenliğin değişimi için deneysel veriler [36].



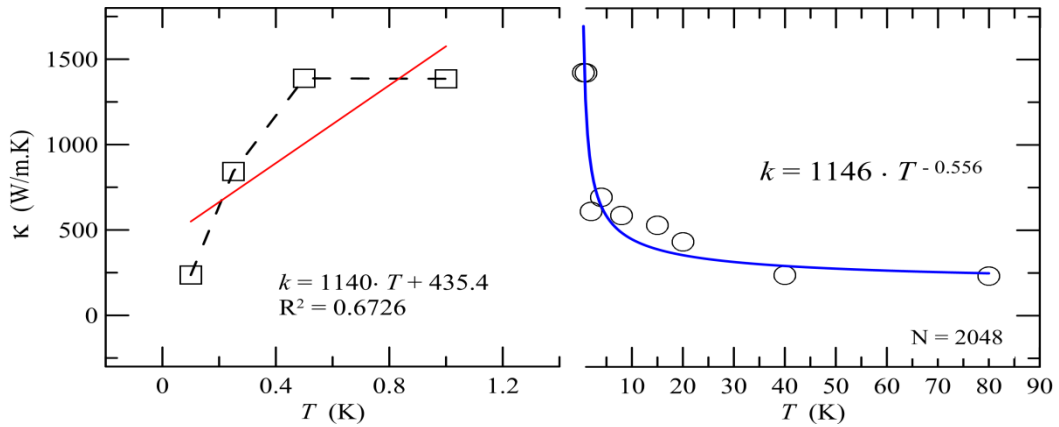
Şekil 4.11. Nikel 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atom sayıları için termal iletkenliğin düşük sıcaklık bölgesinde değişimi.

4.3.2. Bakır

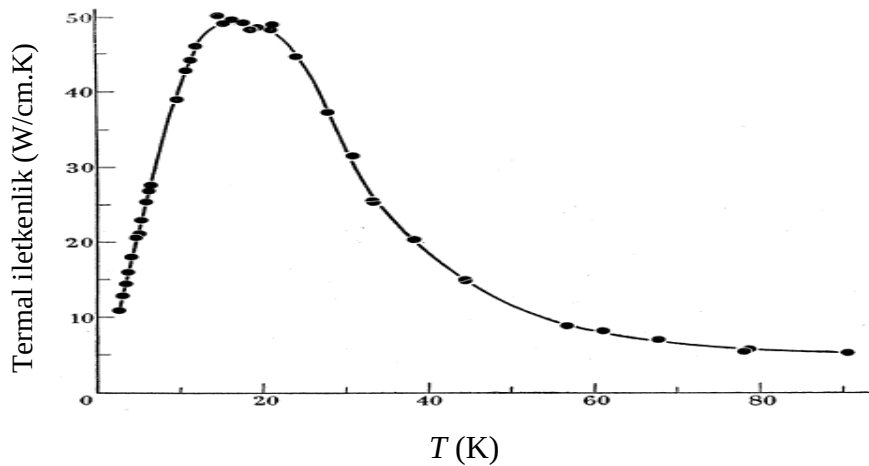
Bu kısımda Bakırın termal iletkenliğinin düşük sıcaklık bölgesinde nasıl değiştiği incelenmiştir. Yapılan çalışmada termal iletkenlik sıcaklık eğrisinin değişiminin en uygun olduğu 2048 atomlu çalışmanın değişimi Şekil 4.12 de görülmektedir. Bu çalışmada termal iletkenliğin maximum değerinin 0,5 ve 1 K de oluştuğunu, 1 K den hemen sonraki değerlerde ise nikel'e göre daha keskin bir düşüş olduğu gözlenmektedir. Bu fark önerilen

$$\kappa = 1146 * T^{-0.556} \quad (4.6)$$

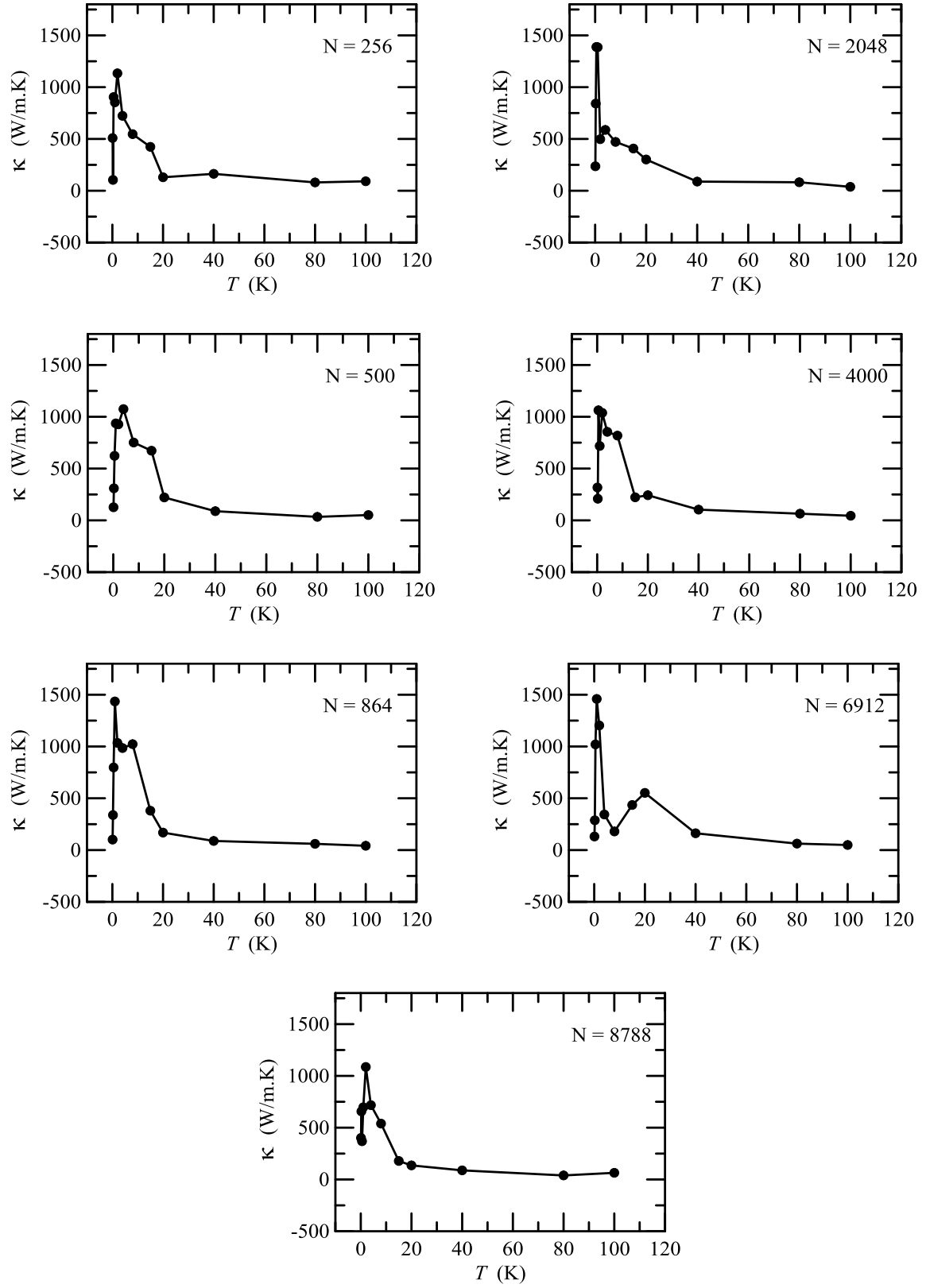
termal iletkenlik denklemi ile daha açık bir şekilde görülmektedir. Denklem (4.6) nikel için önerilen Denklem (4.5) ile karşılaştırılırsa, Denklem (4.5) nin çarpanının daha küçük olduğu görülebilir. Deneysel değişim eğrisi Şekil 4.13 de ve bütün atom sayıları için elde edilen değişimler Şekil 4.14 de verilmiştir.



Şekil 4.12. Bakır 2048 atom için düşük sıcaklık bölgesinde termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.13. Bakır deneysel termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi [37].



Şekil 4.14. Bakır 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atom sayıları için termal iletkenliğin düşük sıcaklık bölgesinde değişimi.

4.4. Yüksek Sıcaklık Bölgesinde Termal İletkenlikler

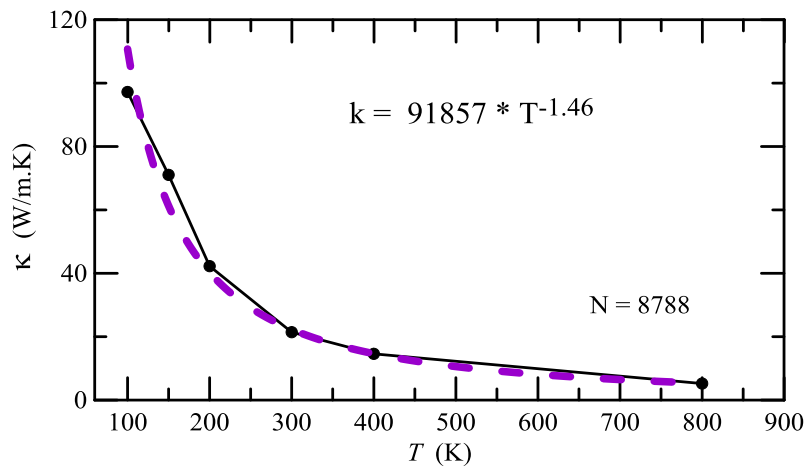
4.4.1. Nikel

Bu kısımda Nikelin termal iletkenliğinin yüksek sıcaklık bölgesinde nasıl değiştiği incelenmiştir. 8788 atomlu nikel modelinin sıcaklıkla termal iletkenlik değerlerinin değişimi Şekil 4.15 da görülmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde gözlemlenen keskin düşüşlerin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür. Bu bölgede termal iletkenlik düşük sıcaklık bölgesine göre oldukça azdır. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça termal iletkenliğe negatif etkisi olan fonon saçılım olaylarının artmasıdır. Bu bölge için eğri uygunlaştırma (fit) ile elde edilen denklem

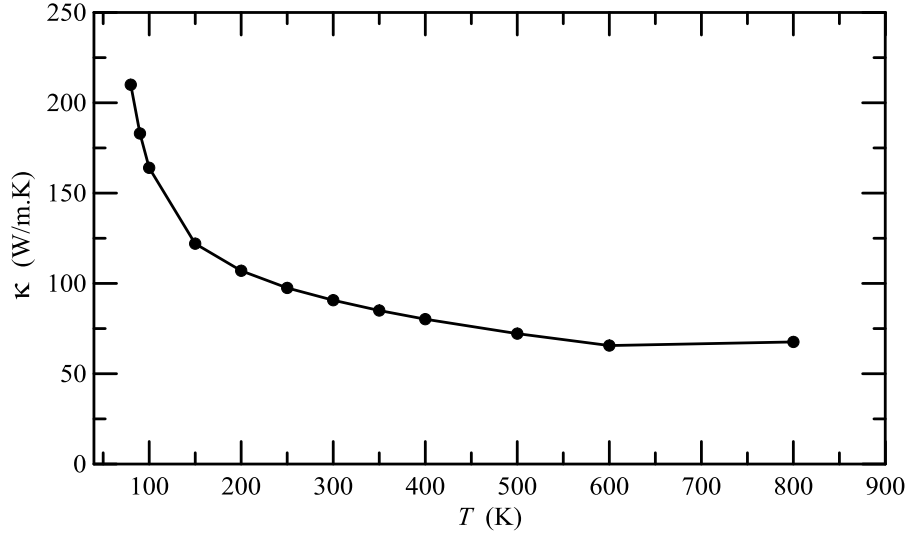
$$\kappa = 91857 * T^{-1.46} \quad (4.7)$$

şeklindedir. Denklem (4.5) ile verilen düşük sıcaklık denkleminde sıcaklık (T) üs değeri -0,83 iken burada -1,46 olarak bulunmuştur. Sıcaklık kuvvetleri negatif olduğu için termal iletkenliği azaltıcı bir etkiye sahiptir. Bu nedenle yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığın kuvvetinin daha büyük olması termal iletkenliği oldukça azaltmıştır.

Şekil 4.16 de yüksek sıcaklıklarda nikelin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişiminin deneysel sonuçları görülmektedir. Nicel olarak farklılıklar bulunmakla birlikte nitel açıdan benzer sonuçlar elde edilmiştir. MD hesaplamalarında elde edilen sayısal değerlerin deneysel değerlerden düşük olması, daha önce belirtildiği gibi elektronik iletim mekanizmalarının burada dikkate alınmaması gösterilebilir.

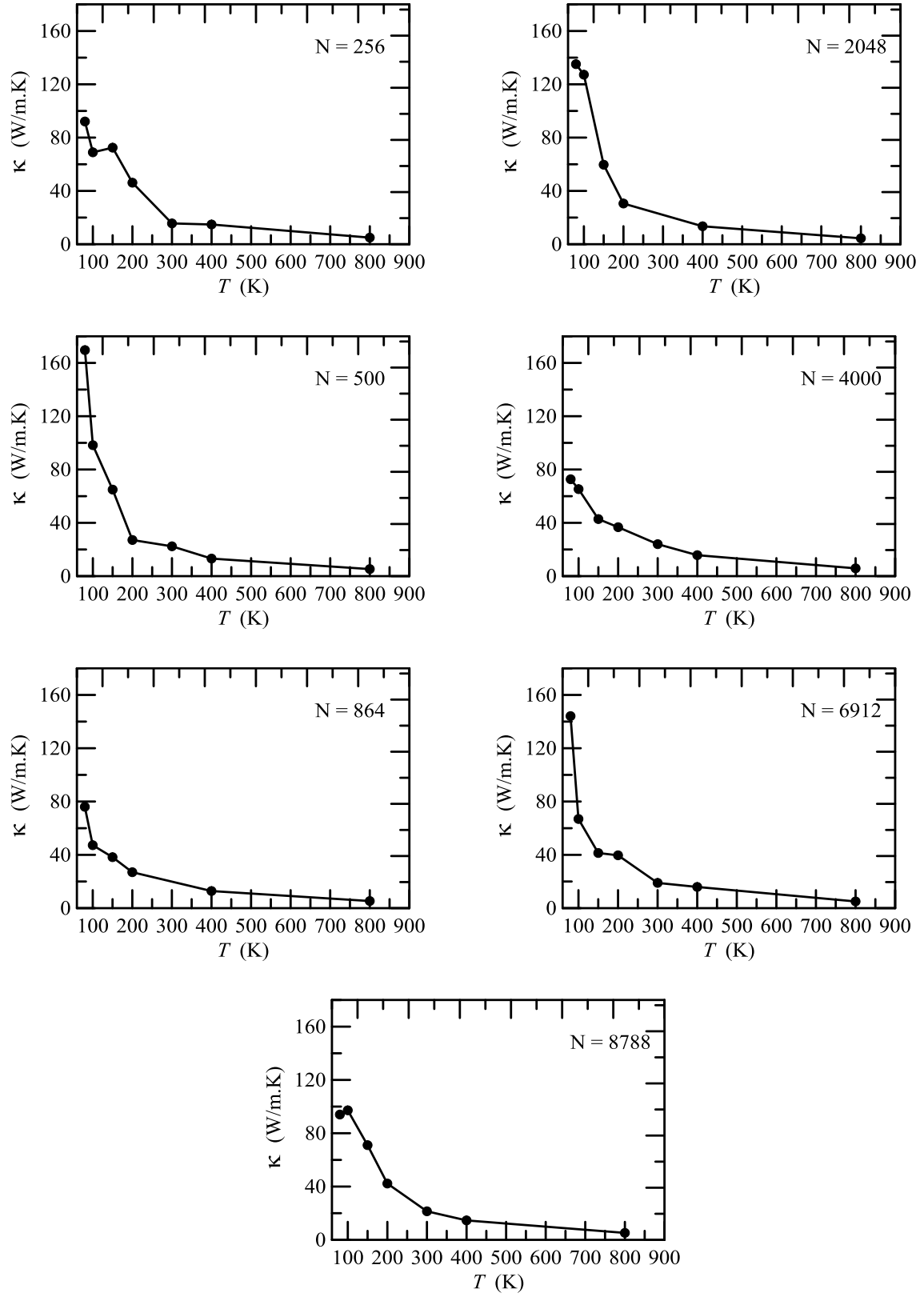


Şekil 4.15. Nikel 8788 atom için Yüksek Sıcaklık Bölgesinde termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.16. Nikel yüksek sıcaklıklarda termal iletkenliğin deneysel değişimi [36].

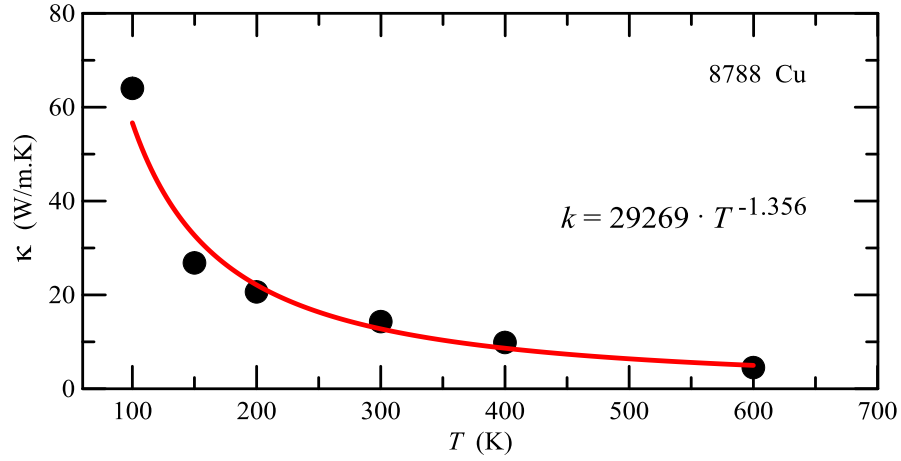
Hesaplamalarda kullanılan diğer atom sayıları için elde edilen termal iletkenlik değişimleri Şekil 4.17 de verilmiştir. Bu şekilden, en yüksek termal iletkenlik değerinin 80 K için 500 atomlu sistemden 170 W/mK civarında olduğu görülmektedir. En düşük değer ise 75 W/mK değeri ile 4000 atomlu sisteme aittir.



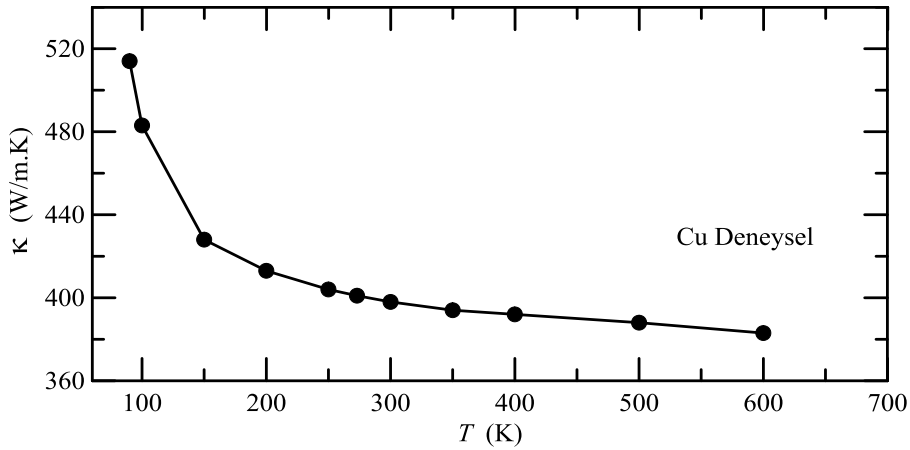
Şekil 4.17. Nikel 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atom sayıları için termal iletkenliğin yüksek sıcaklık bölgesinde değişimi

4.4.2. Bakır

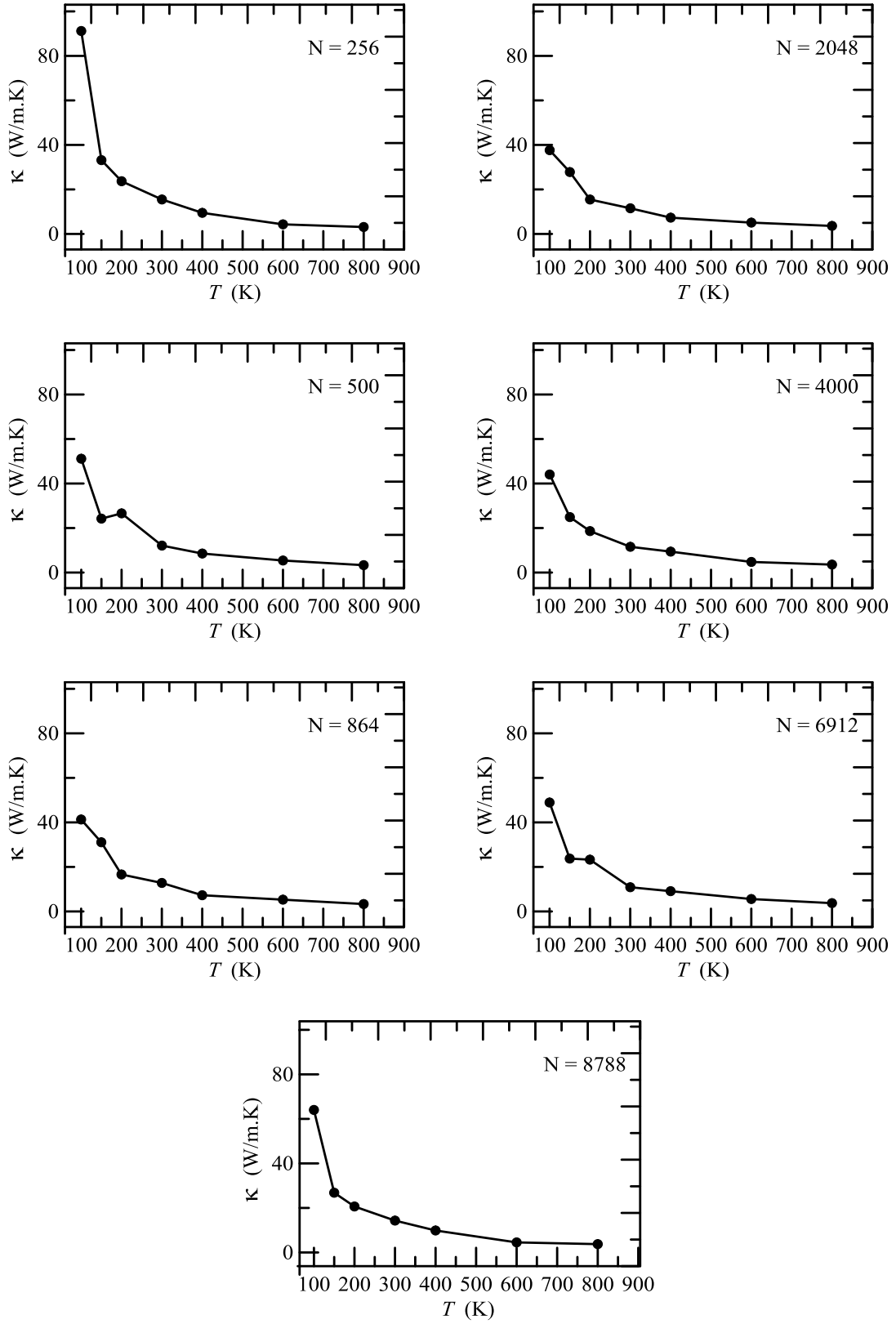
Bakırın yüksek sıcaklık bölgesinde termal iletkenliğinin değişimi bu bölümde verilmiştir. 8788 atomlu bakır modelinin sonuçları Şekil 4.18'de dır. 256 atomlu çalışma hariç tüm atom sayılarında termal iletkenlik değişimleri büyük benzerlik göstermektedir. MD sonuçları ile deneysel veriler arasında termal iletkenliğin değeri açısından büyük farklılık bulunmakla birlikte nitel olarak benzerdir (Şekil 4.19). Bu durum yapılan tez çalışmasında kullanılan model sistemin ideal bir yapıya sahip olmasından, atomlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için kullanılan PEF fonksiyonlarından ve hesaplamamamızda elektronik katkıların dikkate alınmamasından kaynaklanabilir. Diğer model sistemlerden elde edilen sıcaklık değişimleri Şekil 4.20'de görülmektedir.



Şekil 4.18. 8788 atomlu bakır için yüksek sıcaklık bölgesinde termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.19. Bakırın yüksek sıcaklıklarda termal iletkenliğin deneysel değişimi [38].



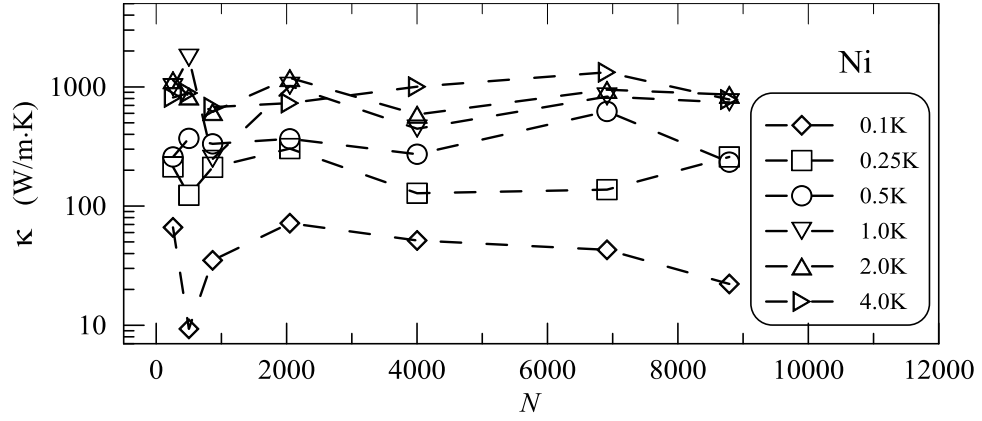
Şekil 4.20. 256, 500, 864, 2048, 4000, 6912, 8788 atomlu bakır modelleri için termal iletkenliğin yüksek sıcaklık bölgesinde değişimi.

4.5. Atom Sayısına Bağıllık

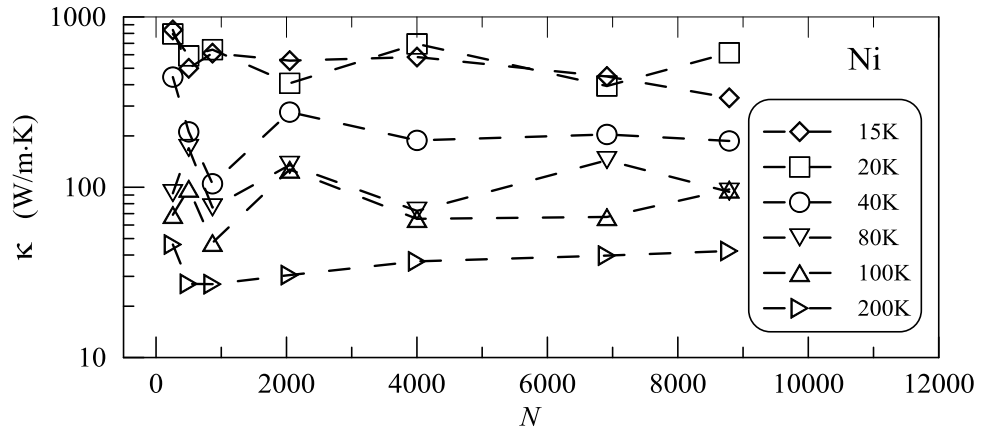
Kısım 2.1 de verilen kinetik teoriye göre termal iletkenlik; fonon serbest yolu (l), akustik dalga hızı (v , madde içinde ses hızı) ve maddenin ısı kapasitesi ile doğru orantılı değişmektedir. Denklem 2.17 de, nikel verileri $v = 4970$ m/s, $C = 26.07$ J/molK ve $k = 90.9$ W/mK [39, 40, 41] kullanılarak fonon serbest yolu için 4.9 nm (49 Å) değerinde fonon serbest yolu elde edilmektedir [39]. Buna göre, 8788 atomlu nikel sistemi olan en büyük model dikkate alınırsa MD hücresinin bir kenar uzunluğu ($13 \times 13 \times 13 = 8788$) $13 \times 3,52 = 45,76$ Å değerindedir. Bu değer fonon serbest yolundan daha küçüktür. Bu nedenle, bu tez çalışmasında fonon-fonon etkileşmelerinin termal iletkenlik üzerindeki etkilerini görmek mümkün görünmemektedir. Bu durum fononların balistik hareketi olarak değerlendirilmektedir [27, 42]. Balistik hareket sürecinde fononlar hiçbir etkileşmeye uğramadan sadece madde sınırlarından saçılmaktadır. Buradaki hesaplamalarda madde sınırı MD hücre sınırı olarak düşünülebilir. Ancak, MD hücresinin her üç temel eksenini boyunca PBC uygulanmaktadır. PBC uygulanması, sonlu MD hücre boyutlarını suni olarak sonsuz bir kristale dönüştürmektedir. Fakat bu durumda, MD hücre boyutları ile orantılı fonon dalga boylarının duran dalgalar oluşturarak (hücre sınırlarından esnek yansımalar yapmak suretiyle) enerji taşınmasını engellemesi mümkündür.

Hücre büyüklüğüne bağlı termal iletkenlik değişimini görmek amacıyla nikel için Şekil 4.21 de ve bakır için Şekil 4.22 de termal iletkenliğin atom sayısı ile değişim eğrileri verilmiştir. Bu değişimlerden anlamlı bir sonuç çıkartılamamıştır. Sadece 200 K sıcaklık değerinde anlamlı değişimler elde edilmiştir (Şekil 4.23). MD hücre kenar uzunluklarının artırılması halinde fonon-fonon etkileşmelerinin daha açık şekilde gözlemlenebileceği düşünülmektedir. Bu tez çalışmasında hesaplamalar için ayrılan zamanın kısıtlı olması nedeniyle daha büyük MD hücreleri üzerinden hesaplamalar yapılamamıştır. Burada ileri çalışmalara konu olabilecek bir açık problem bulunmaktadır.

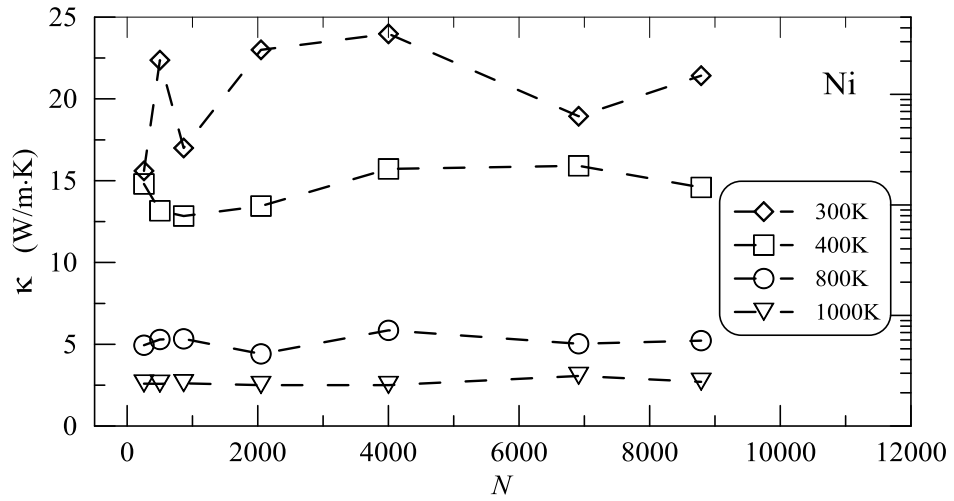
Termal iletkenliğin atom sayısı ile değişiminin beklenen davranışı, MD hücre boyutlarının artması ile birlikte termal iletkenliğin de üstel bir süreçle artması yönündedir [13, 31, 39]. Bunun nedeni olarak, özellikle uzun dalga boylu fononlarla taşınan enerjinin, MD hücre boyutlarındaki artışla birlikte artması ve belirli bir MD hücre büyüklüğünden itibaren bu kez fonon-fonon etkileşmelerinin artarak termal iletkenlik değerini kararlı bir sabit değere yerleştirmesi düşünülmektedir [39, 42, 43].



(a)

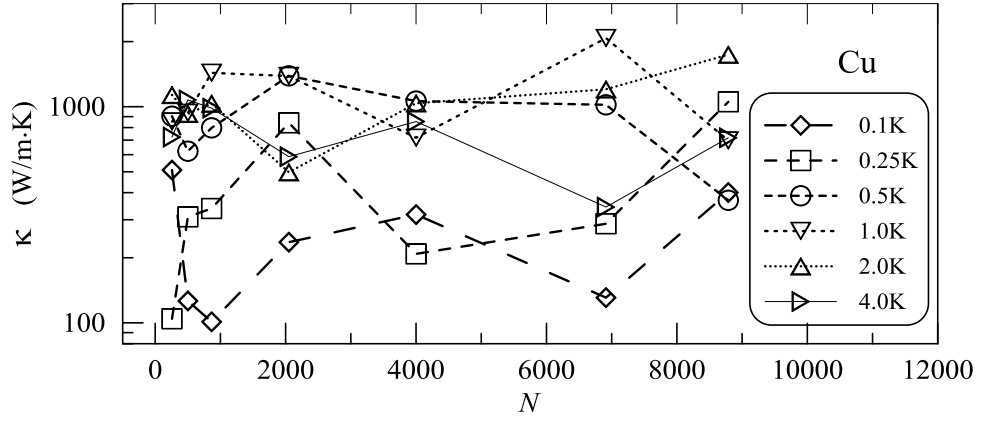


(b)

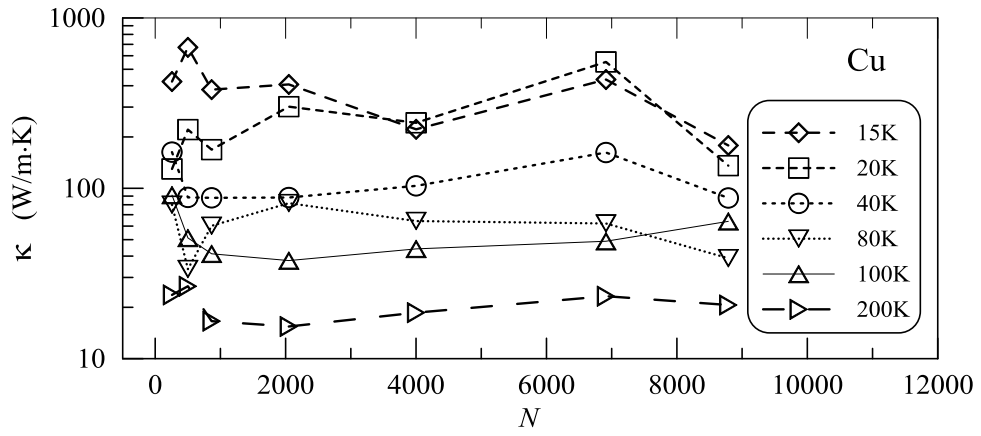


(c)

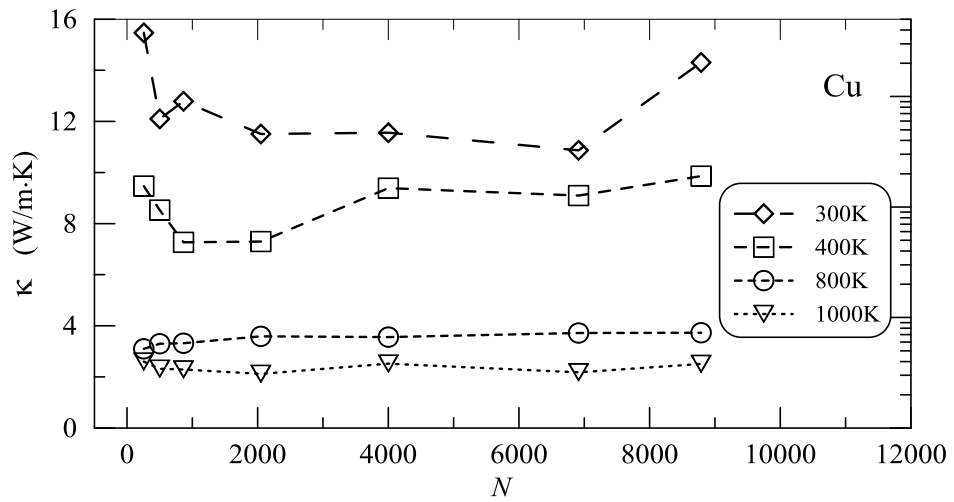
Şekil 4.21. Nikel model sistemleri için termal iletkenliğin atom sayısı ile değişimi. (a) 0,1-4K, (b) 15-200K ve (c) 300-1000K.



(a)

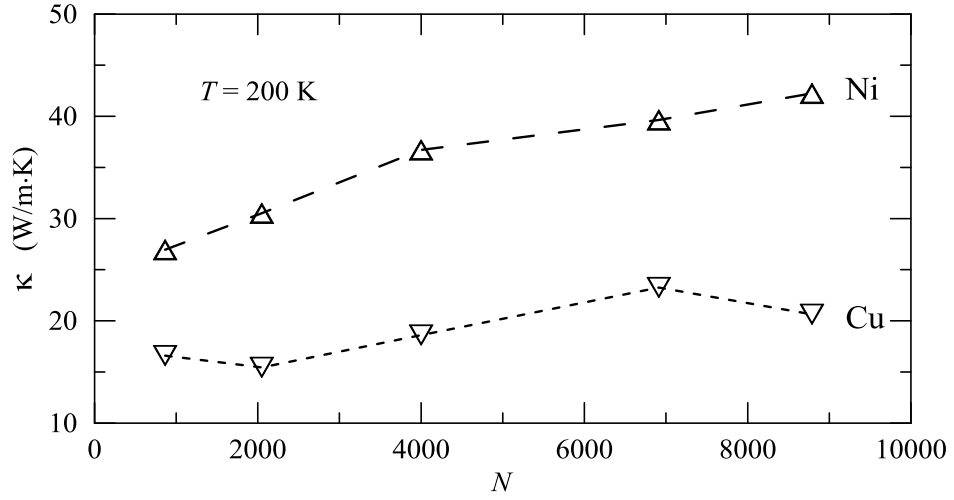


(b)



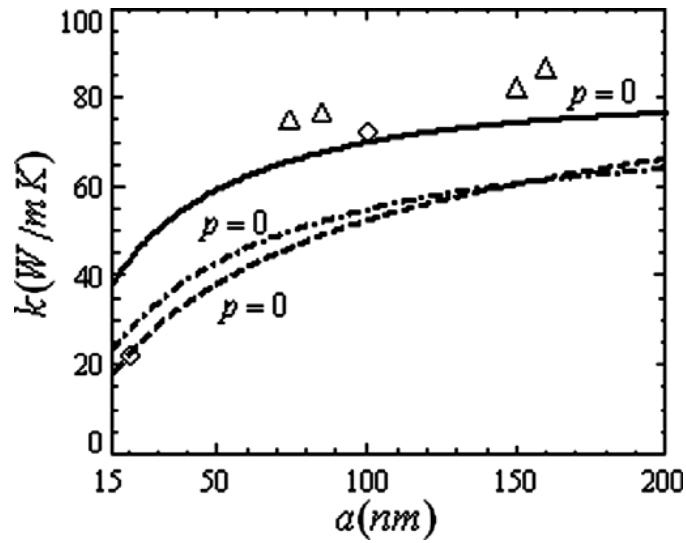
(c)

Şekil 4.22. Bakır model sistemleri için termal iletkenliğin atom sayısı ile değişimi. (a) 0,1-4K, (b) 15-200K ve (c) 300-1000K.



Şekil 4.23. 200 K sıcaklıkta 8788 atomlu nikel ve bakır modelleri için termal iletkenliğin atom sayısı ile değişimi.

Huang ve ark. [43] tarafından silisyum ince filmleri üzerinde yapılan bir MD çalışmasından elde edilen sonuçlar belirtilen açıklamaları doğrulamaktadır. Buna göre, 300 K sıcaklığında elde edilen termal iletkenliğin MD hücresi boyutları ile değişimini gösteren grafik Şekil 4.24 de görülmektedir.



Şekil 4.24. Silisyum ince filmlerinin 300 K de MD ile elde edilen termal iletkenliğinin MD hücre boyutları ile değişimi [43].

5. SONUÇ

Teknolojik malzemeler açısından oldukça önemli olan termal iletkenlik konusu deneysel olduğu kadar teorik olarak da ilgi çekmektedir. Özellikle mikro yapıli sistemlerde ve hatta moleküler düzeyde bu önemli madde parametresinin belirlenmesi için bilimsel çalışmalar devam etmektedir. Moleküler seviyede teorik olarak yapılan çalışmalarda moleküler dinamik yöntemi verimli olarak kullanılmaktadır.

Moleküler dinamik yöntemin, deneysel sonuçlara yakın sonuçlar üretmesi model sistemi oluşturmak için seçilen potansiyel enerji fonksiyonuna doğrudan bağlıdır. Uygulamada çeşitli potansiyel enerji fonksiyonları kullanılmaktadır ve bu fonksiyonların hangi malzemelerde ne ölçüde iyi sonuçlar verdiği halen araştırma konusudur. Bu açıdan bakıldığında, metalik sistemlerde ve metal alaşımlarında termal iletkenliğin araştırılmasına yönelik yapılacak pek çok çalışma yapılması gerekmektedir. Literatür değerlendirme çalışmalarından, çok düşük sıcaklıklarda ($T < 10$ K) MD hesaplamalarına çok az sayıda rastlanmıştır. Oysa bu bölgede termal iletkenlik çok önemli bir değişim göstermektedir.

Bu tez çalışmasında, nikel ve bakır için iki ayrı EAM yaklaşımı kullanılarak hem sıcaklığa bağlı hem de MD hücre büyüklüğüne bağlı termal iletkenlik katsayıları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, 256 - 8788 arasındaki çeşitli atom sayılarına sahip model sistemlerin 0,1 - 1000 K sıcaklık aralığında ısı akımları ve bunların oto-korelasyonları hesaplanmıştır. Isı akımı oto-korelasyon eğrilerinin zaman integral eğrilerinden termal iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Nikel ve bakır kristallerini modellemek için kullanılan EAM yaklaşımlarının; sistemleri doğru şekilde modelleyebildiği, hem yapısal hem de termodinamik değişkenlerin çalışılan sıcaklık aralığında kabul edilebilir sınırlar içinde kararlı kaldığı tespit edilmiştir. 300 K sıcaklıkta ve 8×10^5 integrasyon adımı çalışılan 500 atomlu nikel modeli için kohesif enerji $E_c = -1.078 \times 10^{-7} t - 4.4305$ (eV) şeklinde değişmektedir. Algoritmik kararsızlık 10^{-7} ile sınırlı kalmaktadır.

2. Hesaplanan ısı akımı oto-korelasyon eğrileri literatürle benzerdir. Fakat termal iletkenlik değerleri deneysel veriler ile tam olarak uyuşmamaktadır. Ancak, termal iletkenliği sıcaklıkla değişimi deneysel davranışa uygundur.
3. Yüksek sıcaklık bölgesi hesaplamaları için; 300 K de nikelin deneysel termal iletkenliği 90,9 W/mK iken MD çalışmalarından 22 W/mK gibi aşırı küçük bir değer elde edilmiştir. Hesaplanan termal iletkenlik değerleri sadece fonon iletkenliğini temsil etmekte olup elektronik iletimi içermemektedir. Metallerde özellikle yüksek sıcaklık bölgesinde termal iletkenliğin büyük bir bölümü elektronik iletimden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, sonuçların makul sınırlar içinde kaldığı düşünülebilir.
4. Düşük sıcaklık bölgesinde meydana gelen pik termal iletkenliğin deneysel değeri 2000 W/mK iken MD hesaplamalarından 1400 W/mK değeri elde edilmiştir. Bu sonuç yüksek sıcaklık termal iletkenliğinden daha iyi belirlenmiştir. Ayrıca, deneysel pik sıcaklığı 19 K civarında iken burada 8-10 K civarındadır.
5. Yüksek sıcaklıkta bakır için belirlenen termal iletkenlik 18 W/mK civarındadır. Oysa deneysel değer 400 W/mK dir. Düşük sıcaklıklarda belirlenen değer de deneysel değerden çok uzaktır.
6. Termal iletkenliğin atom sayısı ile değişiminin beklenen davranışı, MD hücre boyutlarının artması ile birlikte termal iletkenliğin de üstel bir değişimle artması yönündedir. Bu tip davranış hem nikel hem de bakır için sadece 200 K sıcaklığında elde edilmiştir. Atom sayısına bağlı davranışın beklenen şeklinin elde edilememesinin nedeni olarak, çalışmalarda kullanılan MD hücre boyutlarının yeterince büyük olmaması şeklinde yorumlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] A. Balandin, 2000. Thermal Properties of Semiconductor Low-Dimensional Structures, *Phys. Low-Dim. Structures*, **1/2** , 1-43.
- [2] J. Carrete, R.C. Longo, L.J. Gallego, 2011. Prediction of phonon thermal transport in thin GaAs, InAs and InP nanowires by molecular Dynamics simulations: influence of the interatomic potential, *Nanotechnology*, **22**, 185704: 1-6.
- [3] D. Terris, K. Joulain, D. Lemonnier, D. Lacroix, P. Chantrenne, 2009. Prediction of the thermal conductivity anisotropy of Si nanofilms. Results of several numerical methods, *International Journal of Thermal Sciences*, **48**, 1467–1476.
- [4] K. Termentzidis, P. Chantrenne, J.Y. Duquesne and A. Saci, 2010. Thermal conductivity of GaAs/AlAs superlattices and the puzzle of interfaces, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 1-6.
- [5] J. Zarebski , K. Gorecki, 2008. A method of the thermal resistance measurements of semiconductor devices with p–n junction, *Measurement*, **41**, 259–265.
- [6] H. Wang and R. B. Dinwiddie, 2000. Reliability of laser flash thermal diffusivity measurements of the thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, **9**, 210-214.
- [7] T.M. Tritt, 2004. *Thermal Conductivity, Theory, Properties, and Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.
- [8] M.J. Peet, H.S. Hasan and H.K.D.H. Bhadeshia, 2011. Prediction of thermal conductivity of steel, *I.J. of Heat and Mass Trans.*, **54**, 2602-2608.
- [9] K.V. Tretiakov, S. Scandolo, 2004. Thermal conductivity of solid argon from molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.*, **120**(8), 3765-3769.
- [10] P. Boolchand, 2000. *Insulating and Semiconducting Glasses, Series on Directions in Condensed Matters Physics*, **17**, World Scientific, New York.
- [11] C. Kittel, 1996. *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [12] Q.X. Liu, P.X. Jiang and H. Xiang, 2006. Molecular dynamics study of the thermal conductivity of nanoscale argon films, *Molecular Simulation*, **32**(8), 645–649.
- [13] J. Che, T. Çağın, W. Deng, and W.A. Goddard III, 2000. Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations, *J. Chemical Physics*, **113**(16), 6888-6900.

- [14] H. Kaburaki, J. Li, S. Yip, 1999. Thermal Conductivity of Solid Argon by Classical Molecular Dynamics, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **538**, 503-5011.
- [15] T. Kawamura, Y. Kangawa, K. Kakimoto, 2007. An investigation of thermal conductivity of nitride-semiconductor nanostructures by molecular dynamics simulation, *Journal of Crystal Growth*, **298**, 251–253.
- [16] Z. Xingli and S. Zhaowei, 2011. Effects of vacancy structural defects on the thermal conductivity of silicon thin films, *Journal of Semiconductors*, **32**, No. 5, 053002:1-4.
- [17] J.M. Haile, 1992. *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Kanada.
- [18] S. Özgen, 1997. Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz dönüşümlere uygulanması, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [19] M.W. Finnis and J.E. Sinclair, 1984. A Simple empirical N-body potential for transition metals, *Philos. Mag.*, **A, 50**(1), 45-55.
- [20] R.A. Johnson, 1988. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals, *Phys. Rev. B*, **37**, 3924.
- [21] A.F. Voter and S.P. Chen, 1987. Accurate interatomic potentials for Ni, Al and Ni₃Al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Eds.: Siegel, R. W., Weertman, J. R., and Sinclair, R., **MRS–82**, 175-180.
- [22] A.P. Sutton, J. Chen, 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Philos. Mag. Lett.*, **61**, 139-146.
- [23] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter and J. D. Kress, 2001. Structural stability and lattice defects in copper: *Ab initio*, tight-binding, and embedded-atom calculations, *Physical Rev. B*, **63**, 224106.
- [24] Y.H. Lee, R. Biswas, C.M. Soukoulis, C.Z. Wang, C.T. Chan and K.M. Ho, 1991. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon, *Physical Rev. B*, **43**, No. 8, 6573-6580.
- [25] O.C. Nwobi, L.N. Long, M.M. Micci. Molecular dynamics studies of transport properties of supercritical fluids, *AIAA Meeting Papers on Disc*, January 1997, 6-9.
- [26] P. Chantrenne, M. Raynaud, D. Baillis, J.L. Barrat, 2003. study of phonon heat transfer in metallic solids from molecular dynamic simulations, *Microscale Thermophysical Engineering*, **7**, 117–136.
- [27] M.N. Luckyanova, J. Garg, K. Esfarjani, 2012. Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices, *Science*, **338**, 936-939.

- [28] S. Berber, Y.K. Kwon and D. Tomanek, 2000. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, *Physical Rev. Lett.*, **84**, No. 20, 4613-4616.
- [29] S.M. Daw, M.I. Baskes, 1984. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals, *Physical Review B*, **29**, 6443-6453.
- [30] <http://xmd.sourceforge.net/eam.html>, Aralık, 2012.
- [31] S.P. Yuan and P.X. Jiang, 2006, Thermal Conductivity of Small Nickel Particles, *International Journal of Thermophysics*, **27**(2), 581-595.
- [32] Y. Wang, C.B. Harrison, K. Schulten, J.A. McCammon, 2011. Implementation of accelerated molecular dynamics in NAMD, *Computational Science & Discovery*, **4**, 015002, 1-10.
- [33] G. Cuéllar, D.B. Go and M. Sen, 2010. Evaluation of heat current formulations for equilibrium molecular dynamics calculations of thermal conductivity, *J. Chem., Phys.*, **132**, 104111:1-7.
- [34] D.C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge, Chambridge University Press, 1997, England.
- [35] D.L. Nika, E.P. Pokatilov, A.S. Askerov and A.A. Balandin, 2009. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering, *Phys. Rev. B*, **79**, 155413:1-12.
- [36] http://www.efunda.com/materials/elements/TC_Table.cfm?Element_ID=Ni, Aralık, 2012.
- [37] R. Berman and D.K.C. MacDonald, 1951. The Thermal and Electrical Conductivity of Copper at Low Temperatures, *Proc. R. Soc. Lond. A* 1952 211, 122-128.
- [38] J.R. Davis, *Copper and Copper Alloys*, ASM Handbook, 2001. USA.
- [39] P. Heino, E. Ristolainen, 2003. Thermal conduction at the nanoscale in some metals by MD, *Microelectronics Journal*, **34**, 773–777.
- [40] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>, Aralık, 2012.
- [41] A. Melikyan, H. Minassian, 2000, Phonon confinement in ultrathin nickel films, *Chemical Physics Letters*, **331**, 115-118.
- [42] B. Vermeersch, G. Pernot, Y.R Koh, P. Abumov, A. Shakouri, 2012. Ballistic Heat Transport and Associated Frequency Dependence of Thermal Conductivity in Semiconductor Alloys, *13th Ieee Itherm Conference Disc.*
- [43] M.J. Huang, T.M Chang, W.Y Chong, v.d., 2007, A new lattice thermal conductivity model of a thin-film semiconductor, *I. J. Heat and Mass Tran.*, **50**, 67–74.

ÖZGEÇMİŞ

İhsan CAN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Bölümü
23119, ELAZIĞ

Tel: 0 (422) 3364973, 0 (544) 3997368

e-mail: ihsncn@hotmail.com

Kişisel Bilgiler :

Doğum Tarihi : 25.08.1984

Doğum Yeri : Malatya

Uyruğu : T.C.

Medeni Hali : Bekar

Eğitim :

İlköğretim : 1991-1996 Yaşar Öncan İlkokulu, Malatya.

Ortaöğretim : 1996-1999 Yaşar Öncan İlkokulu, Malatya.

Lise : 1999-2002 Yeşiltepe Lisesi, Malatya.

Lisans : 2005-2009 İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya.