



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Co_nPd_m ve Co_nAu_m (n+m=100) Nanoalaşımlarının MgO(001) Yüzeyi Üzerindeki Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Songül TARAN ^{a,*}, Haydar ARSLAN ^b

^a Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^b Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: songultaran@duzce.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nAu_m(n+m=100) ve Co_nPd_m(n+m=100) ikili metal nanoalaşımlarda Co atom oranının %10 ile %90 arasında değiştirilmesi sonucu her bir kompozisyonun yapısal özellikleri incelenmiştir. İkili metal nanoalaşımların global minimum(GM) yapıları Basin-Hopping optimizasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Atomlar arası etkileşimleri inceleyebilmek için Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyonu yapılan Co_nAu_m ve Co_nPd_m ikili metal nanoalaşımların MgO(001) yüzeyi üzerindeki yapısal özelliklerinde Au ve Pd atomlarının sebep olduğu benzerlik ve farklılıklar incelenmiştir. Ayrıca, nanoalaşımların yüzey üzerindeki epitaksiyel yerleşimleri de ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: MgO(001), İkili metal, Nanoalaşım, Optimizasyon, Epitaksi

The Investigation of Structural Properties of Co_nPd_m and Co_nAu_m Metal Nanoalloys Supported on MgO(001) Surface

ABSTRACT

In this study, structural properties of all compositions of Co_nPd_m(n+m=100) and Co_nAu_m(n+m=100) bimetallic nanoalloys have been investigated in the range 10-90 at.%Co. Global minimum(GM) structures of bimetallic nanoalloys have been examined by Basin-Hopping optimization method. Gupta many body potential energy function has been used for investigation of interatomic interactions. The similarities and differences in the structural properties caused by Au and Pd atoms of optimized Co_nPd_m and Co_nAu_m bimetallic nanoalloys on the MgO(001) surface have been investigated. In addition, the epitaxial properties of nanoalloys on MgO(001) surface have been discussed.

Keywords: MgO(001), Bimetallic, Nanoalloy, Optimization, Epitaxy

I. GİRİŞ

Son yirmi yıldan beri, nano boyutlu malzemelerin hazırlanması ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmaktadır [1]. On yılı aşkın bir süredir ise nanoalaşım, kompozisyonları ve yapılarındaki çeşitlilikten dolayı artan bir şekilde araştırmacıların ilgisini çekmektedir [2-5]. Birkaç nanometre aralığındaki boyutlarda olan nanoalaşım, nano malzemelerin katalitik, elektriksel, manyetik, optik, termal ve mekanik özelliklerinin anlaşılması bakımından kullanışlıdır [6,7]. Nanoalaşım, bulk alaşımlara göre birçok özellik bakımından farklılık gösterir. Alaşımların nano boyutta iken kazandıkları yeni özelliklerin önemli farklılıklar içermesi, nanoalaşımların çalışılmasında büyük öneme sahiptir [8].

Monometalik nano atom yığınlarıyla kıyaslandığında, iki farklı tür metalin bir araya gelmesi düşük maliyette üretim gibi birçok olumlu etkilere sebep olduğundan dolayı iki farklı elementten oluşan bimetalik nanoalaşımlara daha büyük ilgi oluşmuştur [9]. İkili metal nanoalaşım başlıca katalizör olarak kullanılırlar, çünkü ikili metal nanoalaşım, tek metalli nanoparçacıklarla karşılaştırıldığında artan katalitik aktivite gösterirler [10]. Lima ve arkadaşlarının [11] alkaline ortamlardaki oksijen indirgenmesi için inceledikleri Ag-Co nanoalaşım ile Shin ve arkadaşlarının [12] oksijen indirgenmesi için ele aldıkları Ag-Cu atom yığınları tek metalli nanoparçacıklarına oranla daha etkili katalitik özellikler göstermişlerdir. Au-Pt nanoalaşımların ele alındığı birden fazla oksijen indirgenmesi reaksiyonlarında daha verimli katalitik sonuçlar elde edilirken [13-15], Pt-Ir nanoparçacıkların [16] ve Ni-Ag [17] nanoalaşımların ele alındığı iki farklı çalışmada da artan katalitik aktiviteler elde edilmiştir [18].

Metal oksit yüzeyler heterojen katalizi artırdığından dolayı ikili metal nanoalaşım yüzey üzerinde desteklenerek oluşturulabilirler [19]. MgO yüzeyi, yüksek erime sıcaklığına ve stabil bir yapıya sahip olduğundan dolayı en çok tercih edilen yüzeylerdendir [20]. Yaptığımız çalışmada destek yüzey olarak kullanılan MgO(001) yüzeyi, bir Mg ve bir O atomunun dama tahtası gibi ard arda dizilmesiyle oluşan kare bir taban olarak modellenmiştir. MgO(001) yüzeyinde metal atomlar oksijen atomlarıyla bağ yaparlar [21]. Paladyum, Altın ve Platin gibi metaller pahalı metallerdir. Deneysel çalışmalarda daha düşük maliyette üretim yapabilmek için genellikle daha uygun fiyatlarda olan Co, Ni, Ag ve Cu gibi elementlerle olan alaşımları kullanılmaktadır [22-24]. MgO(001) yüzeyinde gerçekleştirilen optimizasyonlar deneysel verilere daha gerçekçi bir yaklaşım yaptığımızdan dolayı bu çalışmada $Co_nAu_m(n+m=100)$ ve $Co_nPd_m(n+m=100)$ ikili metal nanoalaşımların optimizasyon işlemleri MgO(001) yüzeyi üzerinde ele alınmıştır.

Literatürdeki 34 ve 38 atomlu ikili metal Co-Pd nanoalaşımların tüm kompozisyonlarının yapısal özellikleri ve kimyasal düzenlerinin teorik olarak incelendiği çalışmamızda 34 atomlu nanoalaşım arasında en kararlı yapı $Co_{27}Pd_7$, 38 atomlu nanoalaşım arasında en kararlı yapı ise $Co_{12}Pd_{26}$ olarak elde edilmiştir. MgO(001) yüzeyi üzerindeki 34 ve 38 atomlu Co-Pd ikili nanoalaşımlar $Co_{çekirdek}Pd_{kabuk}$ yerleşimine sahip olmuşlardır [25]. Bu çalışmamızda ise MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen $Co_nPd_m(n+m=100)$ ikili metal nanoalaşımlardaki Co atom oranının %10 ile %90 arasında değişmesinin global minimum yapılar üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmaya ek olarak, Co ve Au atomlarından oluşan $Co_nAu_m(n+m=100)$ ikili metal nanoalaşımlarının en kararlı yapıları da Co atom oranının %10 ile %90 arasında değiştirilerek incelenmiştir. $Co_nAu_m(n+m=100)$ ve $Co_nPd_m(n+m=100)$ ikili metal nanoalaşımların yapısal özellikleri arasındaki benzerlik ve farklılıklar ayrıntılı olarak incelenmiştir.

II. YÖNTEM

A. POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU

Co-Pd ve Co-Au ikili metal nanoalaşımardaki atomlar arasında oluşan etkileşmelerin incelenebilmesi için Gupta [26,27] çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır.

Yüzey üzerinde desteklenen metal atom yığınlarının enerjileri, sıkı bağlı ikinci moment yaklaşım potansiyel modeline (SMATB) dayanan metal-metal etkileşme enerjileri [28-31] ve metal-oksit yüzey etkileşme enerjilerinin [32,33] birleşimi ile elde edilir.

N atomlu bir atom yığınının MgO(001) yüzey üzerindeki bağlanma enerjisi (E), atomik katkılardan meydana gelen E_i enerjilerinin toplamı olarak ifade edilir.

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

E_i katkı enerjisi, metal – metal etkileşmesinden kaynaklanan E_i^{mm} ve metal –oksit etkileşmesinden kaynaklanan E_i^{mo} enerjilerinin toplamı olarak elde edilir.

$$E_i = E_i^{mm} + E_i^{mo} \quad (2)$$

E_i^{mm} metaller arası etkileşme enerjisi, Gupta ifadesinden türetilen itici çift bileşen ve çekici çok cisim bileşen terimlerinin toplamıdır.

$$E_i^{mm} = E_i^r + E_i^b \quad (3)$$

$$E_i^r = \sum_{j \neq i}^N A(a,b) \exp \left[-p(a,b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a,b)}{r_0(a,b)} \right) \right] \quad (4)$$

$$E_i^b = \left(\sum_{j \neq i}^N \xi^2(a,b) \exp \left[-2q(a,b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a,b)}{r_0(a,b)} \right) \right] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Gupta potansiyelinde a ve b , i ve j atomlarının türlerini, r_{ij} , i ve j atomlar arası uzaklığı, r_c kesim yarıçapını ve r_0 en yakın komşu mesafesini ifade eden parametrelerdir. A, ζ, p ve q parametreleri ise kohesif (bağlanma) enerji, örgü parametreleri ve referans bulk yapı için bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine fit edilerek belirlenmektedir.

Bu çalışmada ele alınan Co-Pd ikili metal nanoalaşımlara ait potansiyel enerji parametreleri Tablo 1 [34] ve Co-Au ikili metal nanoalaşımlara ait potansiyel enerji parametreleri Tablo 2 [35,36] ile verilmektedir.

Tablo 1. Co-Pd ikili metal nanoalaşımlara ait metal-metal potansiyel parametreleri.

	A (eV)	ξ (eV)	p	q	r₀ (Å)
Co-Co	0.1757	1.843	9.210	2.975	2.50
Pd-Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742	2.75
Co-Pd	0.1751	1.780	10.038	3.358	2.62

Tablo 2. Co-Au ikili metal nanoalaşımlara ait metal-metal potansiyel parametreleri.

	A (eV)	ξ (eV)	p	q	r₀ (Å)
Co-Co	0.189	1.907	8.80	2.960	3.620
Au-Au	0.210	1.818	10.35	4.178	4.073
Co-Au	0.141	1.614	10.66	3.113	3.850

E_i^{mo} metal- oksit etkileşme enerjisine ait fonksiyonel yapı Eşitlik 6'da verilmiştir.

$$E_i^{mo}(x_i, y_i, z_i, Z_i) = a_1(x_i, y_i, Z_i) \left\{ \begin{array}{l} \exp(-2a_2(x_i, y_i, Z_i)[z_i - a_3(x_i, y_i, Z_i)]) \\ - 2 \exp(-a_2(x_i, y_i, Z_i)[z_i - a_3(x_i, y_i, Z_i)]) \end{array} \right\} \quad (6)$$

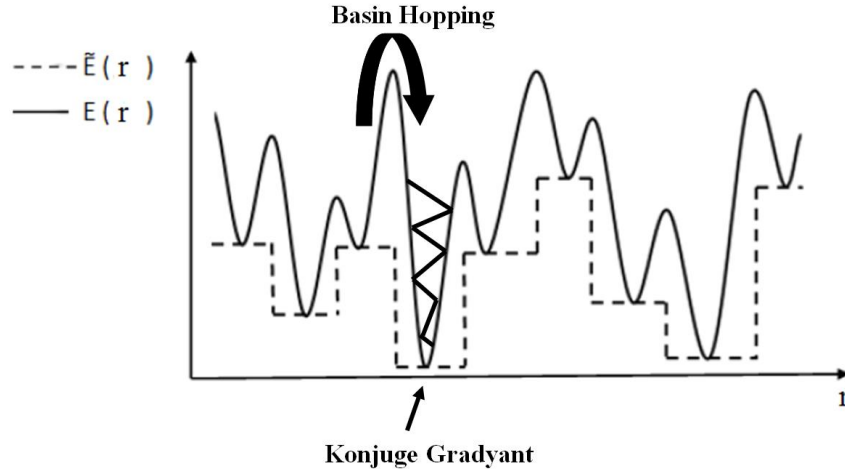
$$a_j(x_i, y_i, Z_i) = b_{j1}(x_i, y_i) + b_{j2}(x_i, y_i) \exp\left(\frac{Z_i}{b_{j3}(x_i, y_i)}\right) \quad (7)$$

$$b_j(x_i, y_i) = \left(\begin{array}{l} c_{jk1} + c_{jk2} \{ \cos(\chi x_i) + \cos(\chi x_i) \} \\ + c_{jk3} \{ \cos(\chi(x_i + y_i)) + \cos(\chi(x_i - y_i)) \} \end{array} \right) \quad (8)$$

Metal-oksit etkileşme enerjisine ait eşitlikte yer alan Z_i , i. atomun en yakın komşu metal atom sayısını ifade eder.

B. BASIN-HOPPING ALGORİTMASI

Optimizasyon, mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) en kararlı yapıların elde edilmesi işlemidir. En kararlı yapıların elde edilebilmesi için minimum enerjili durumlardan en düşük enerjili yapı olan global minimum yapıyı bulmak gerekir. Bu çalışmada, nano atom yığınlarının optimizasyonu için Basın Hopping(BH) [37] algoritması kullanılmıştır.



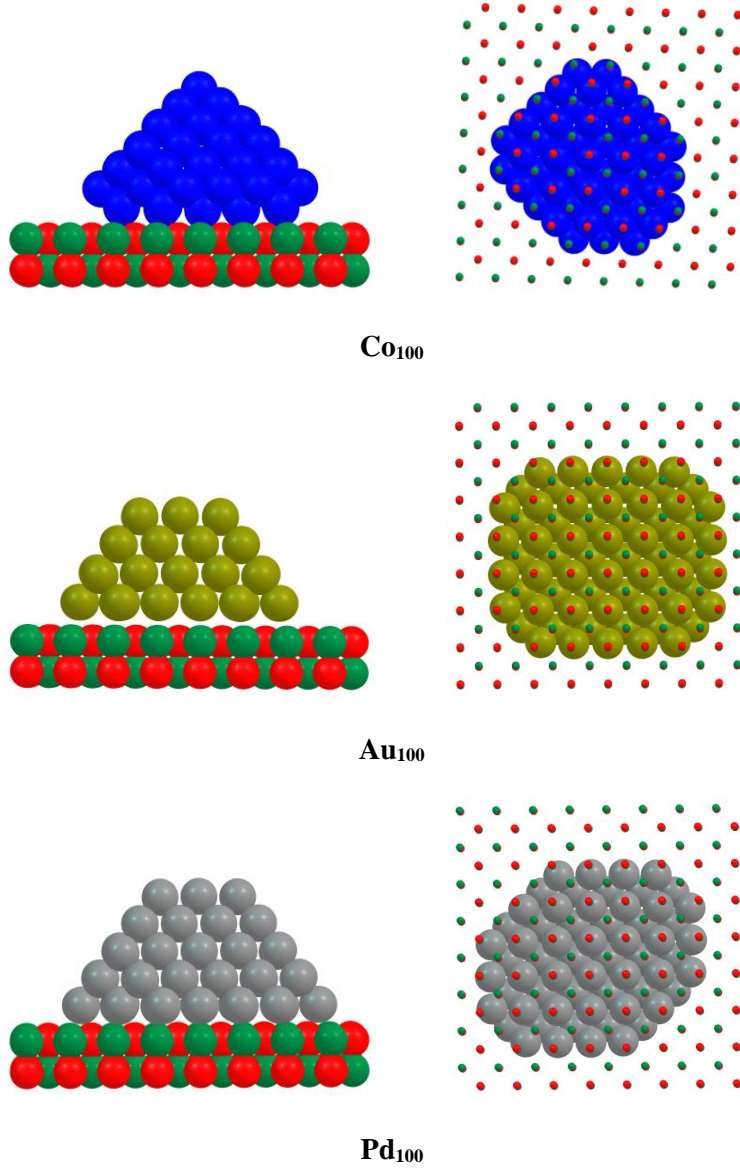
Şekil 1. Enerji geçişlerinin şematik diyagramı. Düz çizgiler orjinal enerjiyi ifade eder, kesikli çizgiler dönüştürülmüş enerjiyi ifade eder.

BH algoritması sistemin potansiyel enerji yüzeyini basamak fonksiyonu şeklinde tekrardan tanımlayarak enerjiyi dönüştüren bir algoritmadır. Dönüşüm sonucu oluşan basamaklar ve enerji geçişlerinin iki boyutlu şematik gösterimi Şekil 1 ile verilmiştir [38]. Dönüştürülmüş enerji sisteminde konjuge gradyant yöntemi ile havuzların içerisindeki minimumların bulunması sağlanır [39].

Monte Carlo hareketlerine dayalı bir algoritma olan BH algoritmasında GM yapı çalkalama hareketi (move shake) yöntemi ile araştırılmıştır. Optimizasyonu yapılan atom yığınları için 3000 K başlangıç sıcaklığında 200.000 basamak sayısı kullanılarak 10 defa Monte Carlo çalışması yapılmıştır.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

Co_nAu_m ($n+m=100$) ve Co_nPd_m ($n+m=100$) ikili metal nanoalaşımında Co atom oranının %10 ile %90 arasında değiştirilmesi sonucu her bir nanoalaşımın GM yapısı Basın Hopping Monte Carlo simülasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. İkili metal atom yığınlarını oluşturan atomların sayısı, türü ve bu atomların diziliş biçimleri GM yapı oluşumunu etkilemektedir. İkili metal nanoalaşımında iki metal arasındaki elementer farklılıklardan kaynaklı atomların kimyasal dizilişleri ve geometrik yapıları çeşitlilik gösterir. MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen atom yığınları için ise oksit yüzey ile bağ yapan ara yüzeydeki atomların sayısının yanı sıra bu atomların yüzey üzerindeki epitaksiyel yerleşimleri de GM yapı oluşumunu etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı, Co_nAu_m ve Co_nPd_m ikili metal nanoalaşımının tüm kompozisyonları katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları bakımından incelenmiştir. Atom yığınlarının kristal yapı ve sayıları Ovito programı [40] kullanılarak elde edilmiştir.

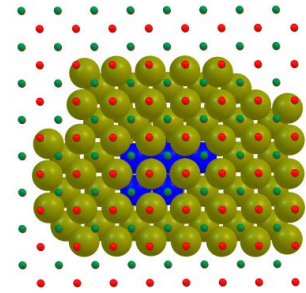
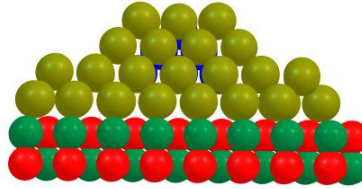
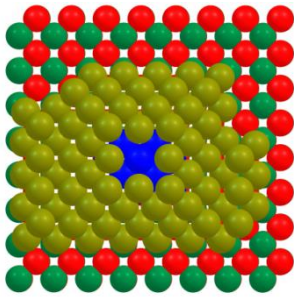


Şekil 2. N=100 olan Co, Au ve Pd atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki GM yapılarının yandan ve alttan görünüşleri.

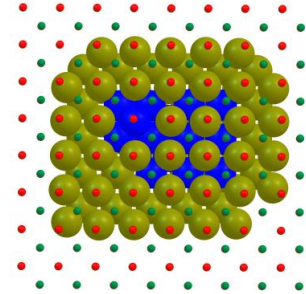
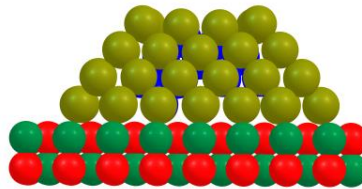
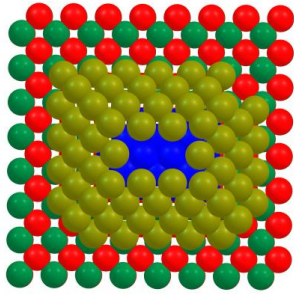
Co_nAu_m ve Co_nPd_m ikili metal nanoalaşımların GM yapılarından önce nanoalaşımları oluşturan N=100 olan Co, Au ve Pd metal atom yığınlarının yapısal özellikleri incelenmiştir. Co₁₀₀, Au₁₀₀ [38,41] ve Pd₁₀₀ [38,41] atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki GM yapılarının yandan ve alttan görünüşleri Şekil 2 ile verilmiştir. Şekil 2'deki alttan görünüşler için MgO(001) yüzeyini oluşturan Mg ve O atomları küçültülerek verilmiştir. Şekil 2 ile verilen GM yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları Tablo 3 ile verilmiştir. N=100 olan MgO(001) yüzeyinde desteklenen Au atom yığını 4 katmanlı, Pd atom yığını 5 katmanlı ve Co atom yığını 7 katmanlı GM yapıya sahiptir. Au ve Pd atomları, bulk yapıda FCC kristal yapıya sahiptir. MgO(001) yüzeyinde N=100 olan Au atom yığını ve Pd atom yığını da FCC kristal yapıya sahiptir. Co atomu bulk yapıda iken HCP kristal yapıya sahip iken, MgO(001) yüzeyinde N=100 olan Co atom yığını ise BCC kristal yapıya sahiptir.

Tablo 3. $N=100$ olan Co, Au ve Pd atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki GM yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

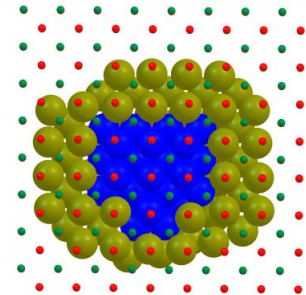
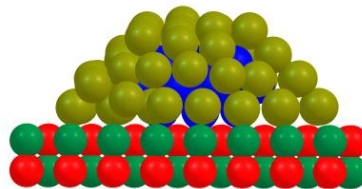
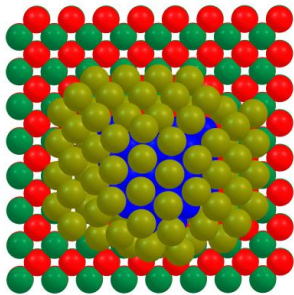
Atom yığını	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Kristal Yapı ve Yapı Sayısı		
			FCC	HCP	BCC
Co ₁₀₀	7	22	-	-	14
Au ₁₀₀	4	38	18	-	-
Pd ₁₀₀	5	34	20	-	-



Co₁₀Au₉₀



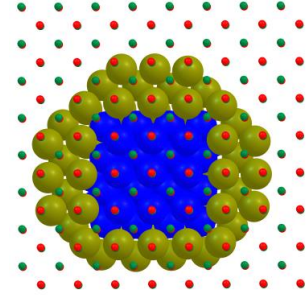
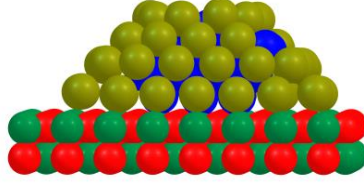
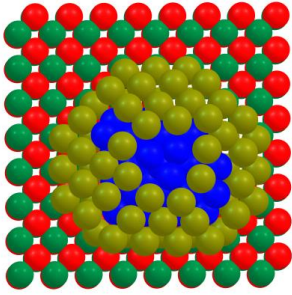
Co₂₀Au₈₀



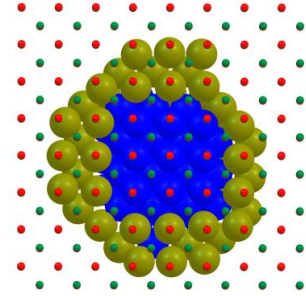
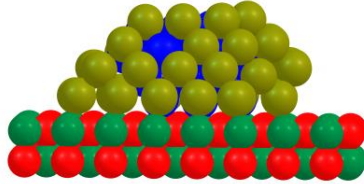
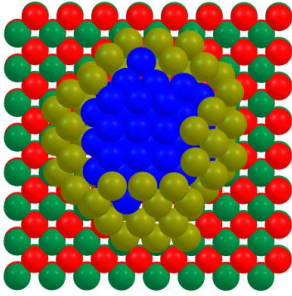
Co₃₀Au₇₀

Şekil 3. MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nAu_m($n+m=100$) nanoalaşımlarına ait GM yapılarının üstten, yandan ve alttan görünüşleri.

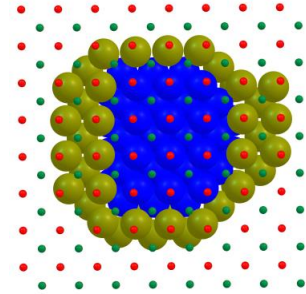
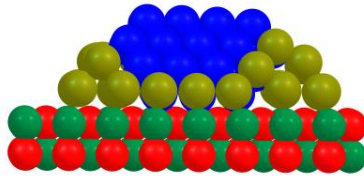
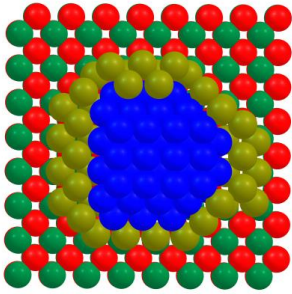
Şekil 3 (devamı) MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen $Co_nAu_m(n+m=100)$ nanoalaşımına ait GM yapıların üstten, yandan ve alttan görünüşleri.



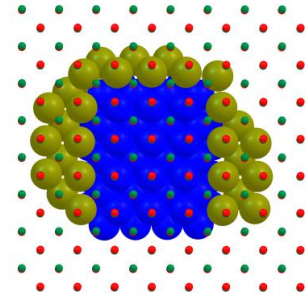
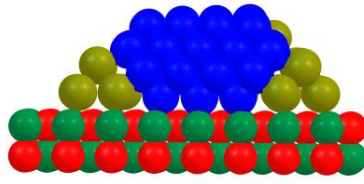
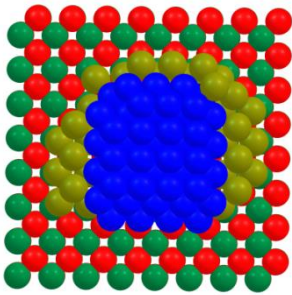
Co₄₀Au₆₀



Co₅₀Au₅₀

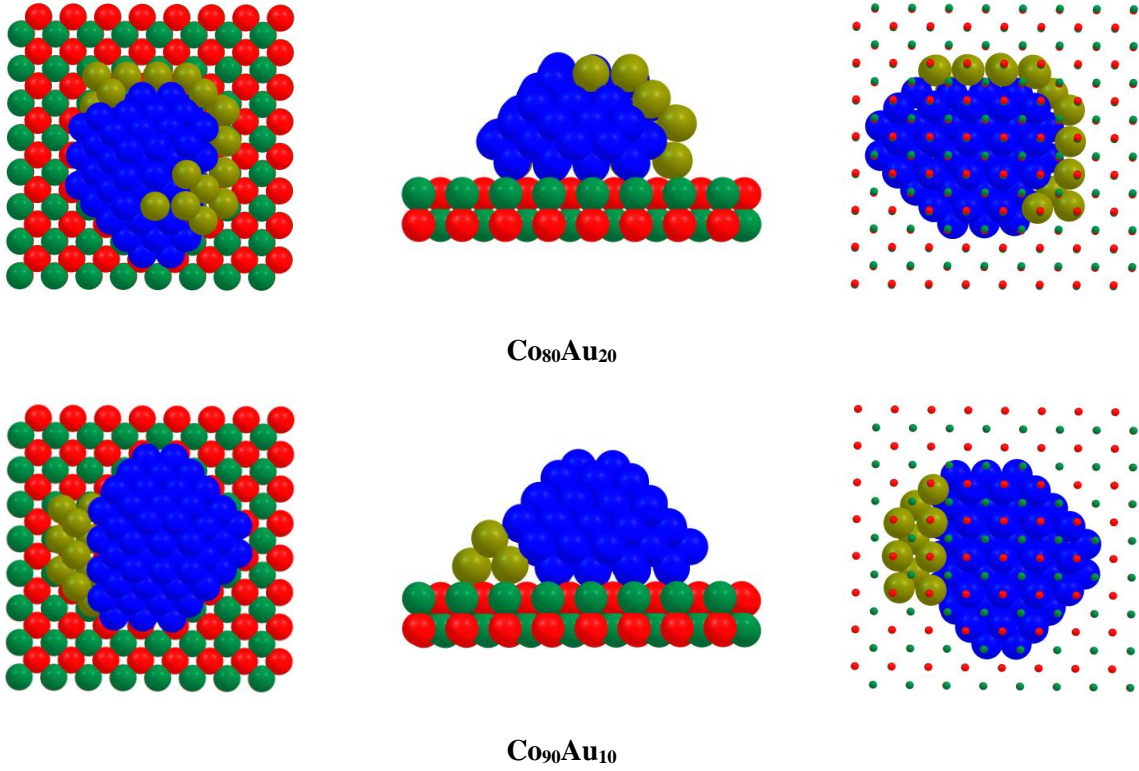


Co₆₀Au₄₀



Co₇₀Au₃₀

Şekil 3 (devamı) MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen $Co_nAu_m(n+m=100)$ nanoalaşımına ait GM yapıların üstten, yandan ve alttan görünüşleri.



Tablo 4. $Co_nAu_m(n+m=100)$ nanoalaşımının MgO(001) yüzeyi üzerindeki GM yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı		
			Co	Au	FCC	HCP	BCC
Co₁₀Au₉₀	4	43	-	43	18	6	-
Co₂₀Au₈₀	4	39	1	38	19	-	-
Co₃₀Au₇₀	4	37	7	30	4	1	-
Co₄₀Au₆₀	4	34	9	25	5	-	-
Co₅₀Au₅₀	4	33	9	24	4	-	-
Co₆₀Au₄₀	4	35	12	23	2	1	-
Co₇₀Au₃₀	4	31	12	19	4	-	2
Co₈₀Au₂₀	5	21	18	9	1	-	2
Co₉₀Au₁₀	5	25	18	7	-	-	2

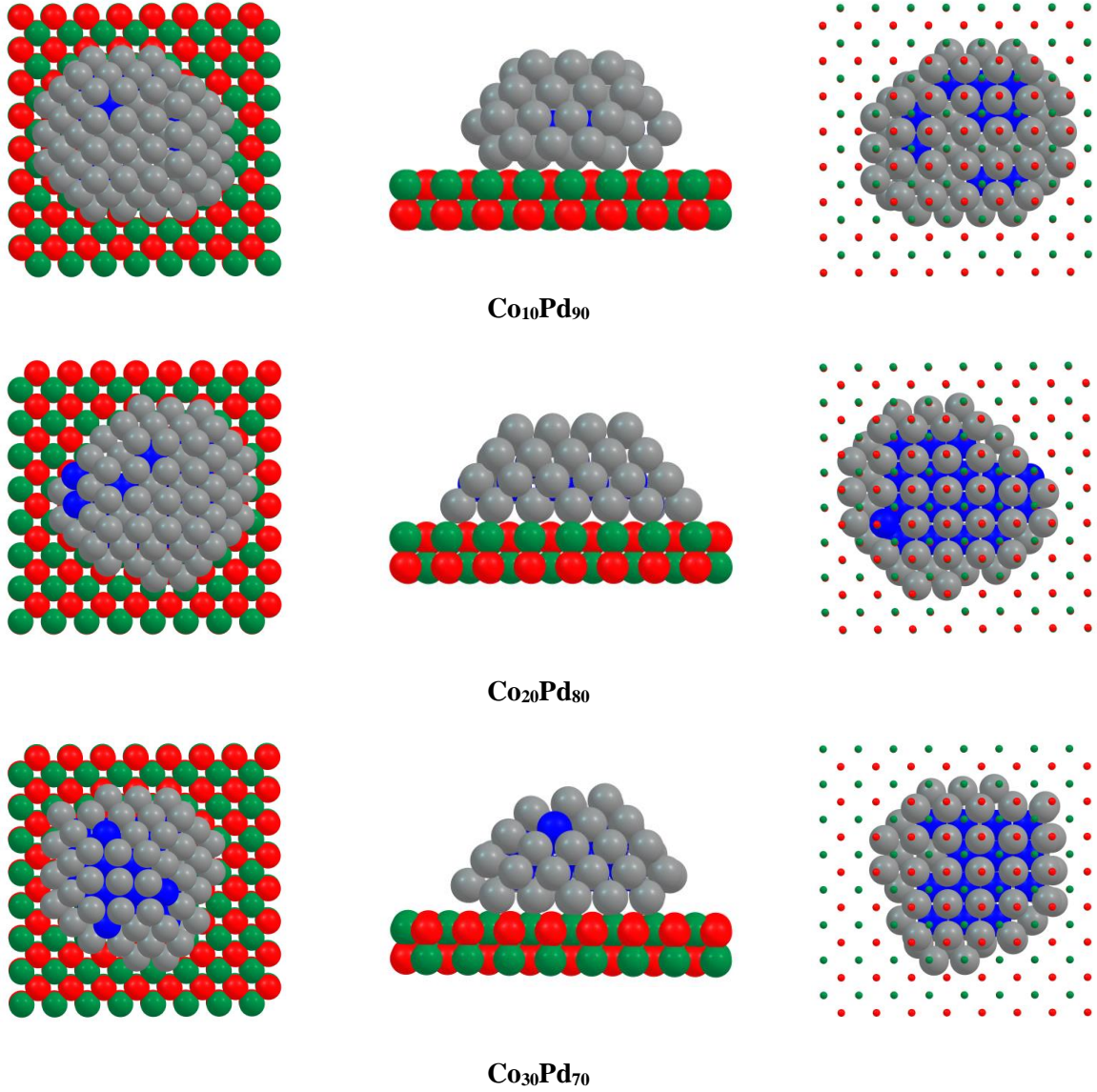
MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen $\text{Co}_n\text{Au}_m(n+m=100)$ nanoalaşımına ait GM yapıların üstten, yandan ve alttan görünüşleri Şekil 3 ile verilmiştir. Tablo 4’de ise Şekil 3 ile verilen GM yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları verilmiştir. $\text{Co}_{10}\text{Au}_{90}$ ile $\text{Co}_{70}\text{Au}_{30}$ arasındaki tüm nanoalaşımın GM yapıları 4 katmanlı iken, $\text{Co}_{80}\text{Au}_{20}$ ve $\text{Co}_{90}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımını 5 katmanlı GM yapıya sahiptir. $\text{Co}_{10}\text{Au}_{90}$ nanoalaşımına ait ara yüzey sadece Au atomlarından oluşurken, artan Co atom sayısı ile birlikte ara yüzeylerdeki Au atom sayısı azalma, Co atomları artış göstermiştir. $\text{Co}_{10}\text{Au}_{90}$ nanoalaşımı FCC ve HCP kristal yapılardan oluşurken, $\text{Co}_{20}\text{Au}_{80}$ nanoalaşımı sadece FCC yapıdan oluşmuştur. $\text{Co}_{30}\text{Au}_{70}$ nanoalaşımı FCC kristal yapı bakımından azalma göstermiş olup 1 tane HCP yapıya sahiptir. $\text{Co}_{40}\text{Au}_{60}$ ve $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$ nanoalaşımını ise sadece FCC yapıya sahiptir. $\text{Co}_{60}\text{Au}_{40}$ nanoalaşımı için FCC yapı sayısı azalmış olsa da 1 tane BCC yapıya sahiptir. $\text{Co}_{70}\text{Au}_{30}$ ve $\text{Co}_{80}\text{Au}_{20}$ nanoalaşımını FCC yapının yanı sıra 2 tane BCC kristal yapıya sahiptir. $\text{Co}_{90}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımı ise sadece BCC yapıya sahiptir. Yüzey üzerinde desteklenen atom yığınlarının kristal yapısının, yüzeyin kristal yapısı ile belirlenmesi sonucu epitaksiyel yerleşim oluşur. MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen $\text{Co}_n\text{Au}_m(n+m=100)$ nanoalaşımını oksit yüzeye uygun olarak (001) epitaksi ile yerleşmiştir.

Tablo 5. $\text{Co}_n\text{Au}_m(n+m=100)$ nanoalaşımının MgO(001) yüzeyi üzerindeki GM yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı		
			Co	Pd	FCC	HCP	BCC
$\text{Co}_{10}\text{Pd}_{90}$	4	31	-	31	8	-	-
$\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$	4	31	1	30	6	-	-
$\text{Co}_{30}\text{Pd}_{70}$	4	28	-	28	-	-	-
$\text{Co}_{40}\text{Pd}_{60}$	5	29	4	25	3	-	-
$\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$	5	25	9	16	3	-	-
$\text{Co}_{60}\text{Pd}_{40}$	5	27	12	15	1	-	-
$\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$	5	26	16	10	1	-	-
$\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$	5	26	17	9	-	-	1
$\text{Co}_{90}\text{Pd}_{10}$	5	24	20	4	-	-	2

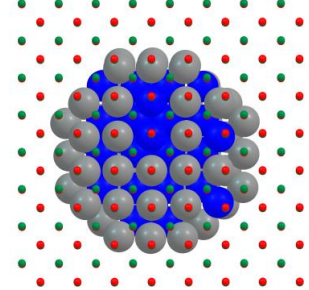
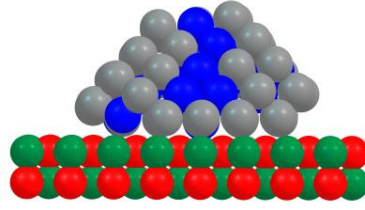
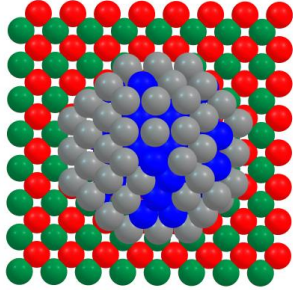
MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen $\text{Co}_n\text{Pd}_m(n+m=100)$ nanoalaşımına ait GM yapıların üstten, yandan ve alttan görünüşleri de Şekil 4 ile verilmiştir. Şekil 4 ile verilen GM yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları da Tablo 5 ile verilmiştir. İncelenen $\text{Co}_n\text{Pd}_m(n+m=100)$ nanoalaşımından $\text{Co}_{10}\text{Pd}_{90}$, $\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$ ve $\text{Co}_{30}\text{Pd}_{70}$ kompozisyonları 4 katmanlı GM yapıya, $\text{Co}_{40}\text{Pd}_{60}$ ile $\text{Co}_{90}\text{Pd}_{10}$ dahil olmak üzere arasındaki tüm kompozisyonlar 5 katmanlı GM yapıya sahiptir. $\text{Co}_{10}\text{Au}_{90}$ kompozisyonunun ara yüzeyinin sadece Au atomlarından oluşmasına benzer olarak $\text{Co}_{10}\text{Pd}_{90}$ kompozisyonunun ara yüzeyi de sadece Pd atomlarından oluşmaktadır. $\text{Co}_{20}\text{Au}_{80}$ ve $\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$ kompozisyonlarına ait ara yüzeylerde Au ve Pd atom sayıları farklılık göstermiş olsa da 1 tane Co atomu

bulunması benzerdir. $\text{Co}_{30}\text{Pd}_{70}$ kompozisyonu için ara yüzey tamamen Pd atomlarından oluşmuştur. $\text{Co}_{40}\text{Pd}_{60}$ ile $\text{Co}_{90}\text{Pd}_{10}$ arasındaki 5 katmanlı kompozisyonlardaki Co atom sayısı arttıkça, yapıların ara yüzeylerindeki Pd atom sayısı azalma, Co atom sayısı artış göstermiştir. Artan Co atom oranı ile Co_nAu_m nanoalaşımına ait ara yüzeylerdeki Au atom sayısı ve Co_nPd_m nanoalaşımına ait ara yüzeylerde ise Pd atom sayısı azalmıştır.

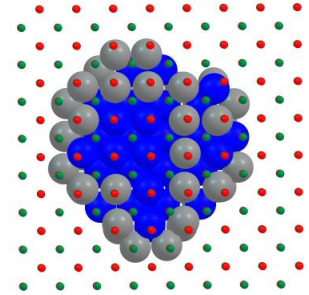
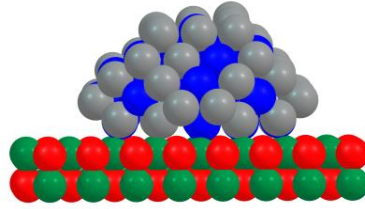
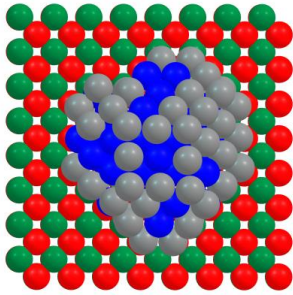


Şekil 4. MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=100$) nanoalaşımına ait GM yapıların üstten, yandan ve alttan görünüşleri.

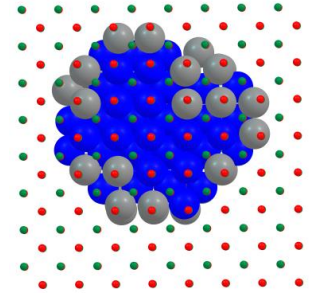
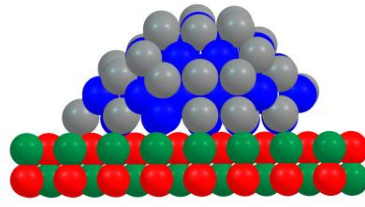
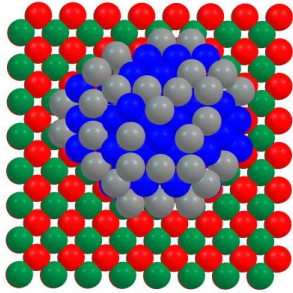
Şekil 4 (devamı) MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=100$) nanoalaşımına ait GM yapıların üstten, yandan ve alttan görünüşleri.



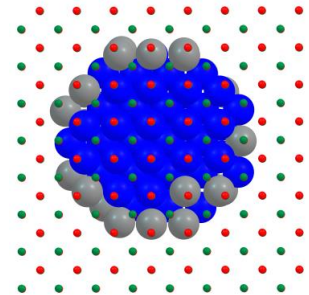
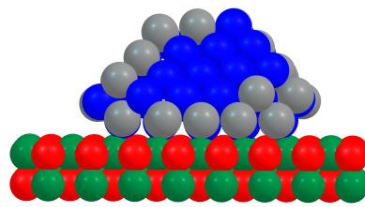
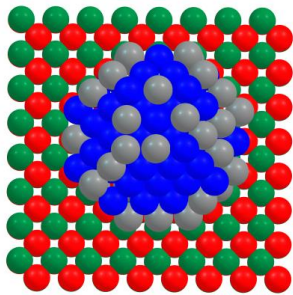
Co₄₀Pd₆₀



Co₅₀Pd₅₀

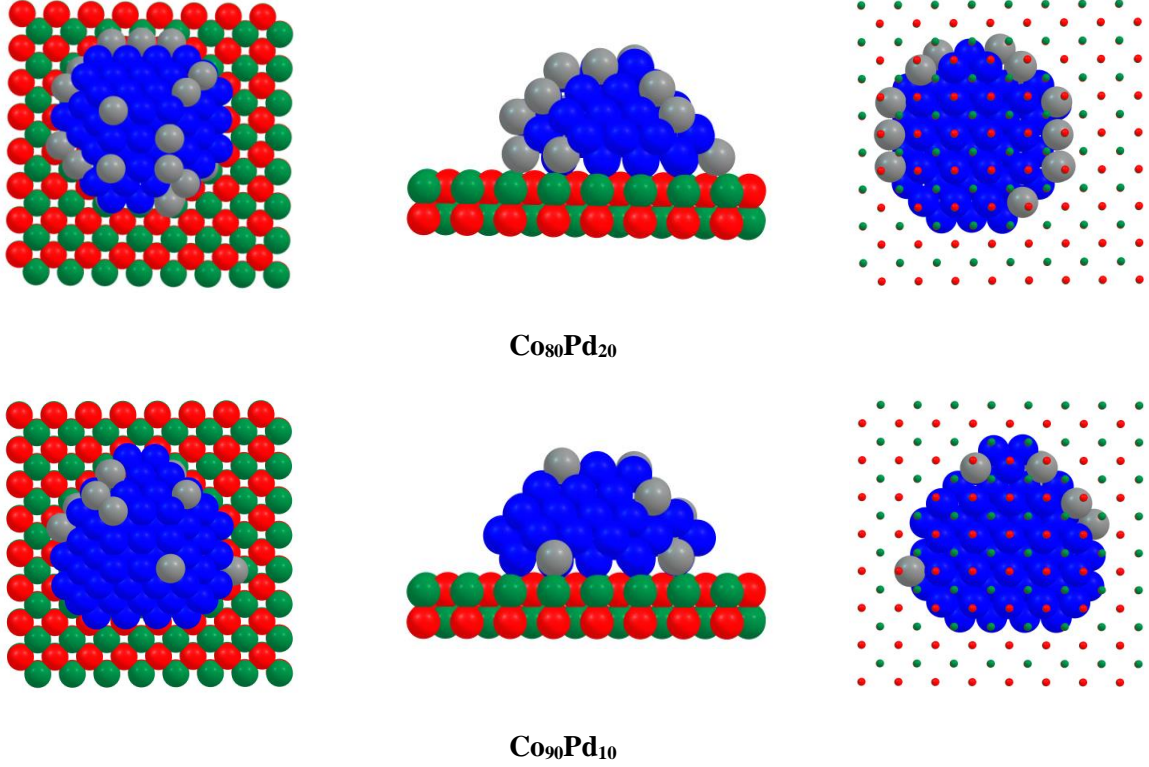


Co₆₀Pd₄₀



Co₇₀Pd₃₀

Şekil 4 (devamı) MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=100$) nanoalaşımına ait GM yapıların üstten, yandan ve alttan görünüşleri



Kristal yapı (FCC, BCC ve HCP) bakımından incelendiğinde ise $\text{Co}_{10}\text{Pd}_{90}$ ve $\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$ kompozisyonları sadece FCC yapıda iken $\text{Co}_{30}\text{Pd}_{70}$ kompozisyonuna ait en kararlı yapıda hiçbir FCC, BCC ve HCP düzgün kristal yapı yoktur. $\text{Co}_{40}\text{Pd}_{60}$ ile $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$ arasındaki tüm kompozisyonlar sadece FCC yapıdan oluşmuştur. $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ ve $\text{Co}_{90}\text{Pd}_{10}$ kompozisyonları sadece BCC yapıya sahiptir.

Atom sayısı $N=100$ olan Co atom yığını BCC kristal yapıdadır. Co_nAu_m nanoalaşımaları için %70 Co oranına sahip kompozisyon ve Co_nPd_m nanoalaşımaları için %80 Co oranına sahip kompozisyon ile birlikte BCC kristal yapı oluşmuştur. Co_nAu_m nanoalaşımalarına ait bazı kompozisyonlarda HCP kristal yapı bulunurken, Co_nPd_m nanoalaşımalarında HCP düzgün kristal yapı yoktur. MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m nanoalaşımaları, Co_nAu_m nanoalaşımalarında gözlenen epitaksiyel yerleşime benzer olup oksit yüzeye uygun olarak (001) epitaksi ile yerleşmiştir.

IV. SONUÇ

Bulk yapıda iken FCC kristal yapıya sahip olan Au ve Pd atomlarından oluşan toplam atom sayısı $N=100$ olan atom yığınları MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenerek optimize edildiğinde FCC kristal yapıya sahiptir. Bulk yapıda iken HCP kristal yapıya sahip Co atomlarından oluşan $N=100$ olan atom yığınları ise bulk yapıdan farklı olarak MgO(001) yüzeyinde BCC kristal yapıya sahiptir. Co_{100} , Au_{100} ve Pd_{100} atom yığınları MgO(001) yüzeyi üzerinde oksit yüzeye uygun olarak (001) epitaksi ile yerleşmiştir.

$Co_nAu_m(n+m=100)$ ve $Co_nPd_m(n+m=100)$ nanoalaşımından %10 oranında Co atomundan oluşan $Co_{10}Au_{90}$ ve $Co_{10}Pd_{90}$ nanoalaşımının ara yüzeylerinde Co atomu yoktur. Artan Co oranı ile birlikte ara yüzeylerdeki Co atom sayısı artış göstermiştir. MgO(001) yüzeyinde Co_{100} atom yığını BCC kristal yapıya sahip iken Co_mAu_n nanoalaşımaları için %70 Co oranına sahip kompozisyon ve Co_nPd_m nanoalaşımaları için %80 Co oranına sahip kompozisyon ile birlikte BCC kristal yapı oluşmuştur. Co_nAu_m nanoalaşımına ait bazı kompozisyonlarda HCP kristal yapı bulunurken, Co_nPd_m nanoalaşımında HCP düzgün kristal yapı yoktur. MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen %10-%90 Co oranına sahip $Co_nAu_m(n+m=100)$ ve $Co_nPd_m(n+m=100)$ kompozisyonlarının tümü oksit yüzeye uygun olarak (001) epitaksi ile yerleşmiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] M.L. Wu, L.B. Lai "Synthesis of Pt/Ag Bimetallic Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 244, no. (1-3), pp. 149-157, 2004.
- [2] J. Kaiser, "Structural and Catalytic Analysis of Gold-Palladium Composite Nanoalloys" PhD Thesis, Chemistry, Berlin Humboldt University, Berlin, Germany, 2012.
- [3] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, 1st ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 639.
- [4] C. Q. Sun, "Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 35, pp. 1-159, 2007.
- [5] E. Roduner, "Size matters: why nanomaterials are different," *Chemical Society Reviews*, vol. 35 pp. 583-592, 2006.
- [6] L. V. Redel, Y. Y. Gafner and S. L. Gafner, "Role Of Magic Numbers In Structure Formation In Small Silver Nanoclusters," *Physics of the Solid State*, vol. 57, no.10, pp. 2117-2125, 2015.
- [7] J. P. Wilcoxon and B. L. Abrams, "Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, pp. 1162-1194, 2006.
- [8] R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, "Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles," *Chemical Reviews*, vol.108, no. 3, pp. 846-910, 2008.
- [9] A. L. Gould, C. J. Heard, A. J. Logsdail and C. R. A. Catlow, "Segregation Effects On The Properties Of $(AuAg)_{147}$," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.16, pp. 21049-21061, 2014.

- [10] O. Lechner, "Spectroscopic Investigation of Zeolite Supported PdAg and PtAg Bimetallic Clusters," PhD Thesis, Chemistry, Stuttgart University, Stuttgart, Germany, 2012.
- [11] F. H. B. Lima, J. F. R. de Castro and E. A. Ticianelli, "Silver-cobalt bimetallic particles for oxygen reduction in alkaline media," *Journal of Power Sources*, vol.161, no. 2, pp. 806-812, 2006.
- [12] K. Shin, D. H. Kim, S. C. Yeo and H. M Lee, "Structural stability of Ag-Cu bimetallic nanoparticles and their application as a catalyst: a dft study," *Catalysis Today*, vol.185, no.1, pp.94-98, 2012.
- [13] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter and R.R. Adzic, "Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters," *Science*, vol. 315, no. 5809, pp. 220-222, 2007.
- [14] G. Selvarani, S. V. Selvaganesh, S. Krishnamurthy, G. V. M. Kiruthika, P. Sridhar, S. Pitchumani and A. K. Shuckla, "A methanol-tolerant carbon-supported Pt-Au alloy cathode catalyst for direct methanol fuel cells and its evaluation by DFT," *J. Phys. Chem. C*, vol.113, pp. 7461-7468, 2009.
- [15] B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, J. L. Bonde, T. F. Jaramillo and I. Chorkendorff, "Dynamics of surface exchange reactions between Au and Pt for her and hor," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 2, pp. B273-B282, 2009.
- [16] J. A. Toledo-Antonio, A. Chavez, M. A. Cortes- Jacome, I. Cuauhtemoc-Lopez, E. Lopez-Salinas, M. Perez-Luna and G. Ferrat-Torres, "Highly dispersed Pt-Ir nanoparticles on titania nanotubes," *Applied Catalysis A: General*, vol. 437-438, pp. 155-165, 2012.
- [17] Y. Mahara, H. Ishikawa, J. Ohyama, K. Sawabe, Y. Yamamoto, S. Arai and A. Satsuma, "Enhanced CO oxidation activity of Ni@Ag core-shell nanoparticles," *Chemistry Letters*, vol. 43, no. 6, pp. 910-912, 2014.
- [18] R. Ferrando, "Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, pp. 013003-013038, 2015.
- [19] L. Guzzi, "Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity," *Catalysis Today*, vol. 101, no. 2, pp. 53-64, 2005.
- [20] R. İsmail, R. Ferrando and R. L. Johnston, "Theoretical Study of the Structures and Chemical Ordering of Palladium-Gold Nanoalloys Supported on MgO(001)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp: 293-301, 2013.
- [21] R. Ferrando, G. Rossi, F. Nita, G. Barcaro and A. Fortunelli, "Interface-Stabilized Phases of Metal-on-Oxide Nanodots," *American Chemical Society Nano*, vol. 2, no. 9, pp. 849-1856, 2008.
- [22] G. Barcaro and A. Fortunelli, "A study of bimetallic Cu-Ag, Au-Ag and Pd-Ag clusters adsorbed on a double-vacancy-defected MgO(100) terrace," *Faraday Discussions*, vol. 138, pp. 37-47, 2008.
- [23] G. Barcaro, R. Ferrando, A. Fortunelli and G. Rossi, "Exotic Supported CoPt Nanostructures: From Clusters to Wires," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol.1, no.1, pp.111-115, 2010.
- [24] R. Ferrando, G. Rossi, A. C. Levi, Z. Kuntova, F. Nita, A. Jelea, C. Mottet, G. Barcaro, A. Fortunelli and J. Goniakowski, "Structures of metal nanoparticles adsorbed on MgO(001). I. Ag and Au," *Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 7, pp. 174702, 2009.
- [25] S. Taran, A. K. Garip and H. Arslan, "Theoretical study of the structures and chemical ordering of CoPd nanoalloys supported on MgO(001)," *International Journal of Modern Physics C*, vol. 27, no.

12, pp. 1650146(1-12), 2016.

[26] R. P. Gupta, "Lattice relaxation at a metal surface," *Physical Review B*, vol.23, pp. 6265-6270, 1981.

[27] F. Cleri and V. Rosato, "Tight-binding potentials for transition metals and alloys," *Physical Review B*, vol. 48, no. 1, pp. 22-33, 1993.

[28] R. P. Gupta, "Electronic-Structure Of Crystalline And Amorphous-Silicon Dioxide," *Physical Review B*, vol. 32, no.12, pp. 8278-8292, 1985.

[29] W. Vervisch, C. Mottet and J. Goniakowski, "Theoretical study of the atomic structure of Pd nanoclusters deposited on a MgO(100) surface," *Physical Review B*, vol. 65, no. 24, pp. 245411(1-12), 2002.

[30] F. Cyrot-Lackmann and F. Ducastelle, "Binding energies of transition-metal atoms adsorbed on a transition metal," *Physical Review B*, vol. 4, pp. 6265, 1971.

[31] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand, "Thermodynamic and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model," *Philosophical Magazine A*, vol. 59, no. 2, pp. 321-336, 1989.

[32] D. Bochiccio, R. Ferrando, E. Panizon and G. Rossi, "Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, pp. 064005-1 - 064005-13, 2016.

[33] F. R. Negreiros, G. Barcaro, Z. Kuntova, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, "Structures of AgPd nanoclusters adsorbed on MgO(100): A computational study," *Surface Science*, vol. 605, pp. 483-488, 2011.

[34] H. Arslan, A. K. Garip and R. L. Johnston, "Theoretical study of the structures and chemical ordering of cobalt-palladium nanoclusters," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.17, pp. 28311-28321, 2015.

[35] C. Goyhenex, H. Bulou, J.P. Deville, G. Treglia, "Pt/Co (0001) superstructures in the submonolayer range: A tight-binding quenched-molecular-dynamics study," *Physical Review B*, vol. 60, pp. 2781-2788, 1999.

[36] S. Rives, A. Catherinot, F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Videcoq and R. Ferrando, "Growth of Co isolated clusters in the gas phase: Experiment and molecular Dynamics simulations," *Physical Review B*, vol. 77, pp. 85407, 2008.

[37] H. G. Kim, S. K. Choi and H. M. Lee, "New algorithm in the basin hopping Monte Carlo to find the global minimum structure of unary and binary metallic nanoclusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol.128, no. 14, pp. 144702(1-4), 2008.

[38] S. Taran, "Metal nanoalaşımların MgO(001) yüzeyi üzerinde yapısal ve dinamik özelliklerinin simülasyon yöntemiyle incelenmesi," Doktora tezi, Fizik Bölümü, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye, 2017.

[39] T. Bingöl, "Lennard-Jones İkili Atom Yığımlarının Yapısal ve Termodinamik Özelliklerinin Monte Carlo Metoduyla İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye, 2008.

[40] A. Stukowski, "Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials," *Modelling and Simulation in Material Science and Engineering*, vol. 20, pp. 045021, 2012.

[41] S. Taran ve H. Arslan, "MgO(001) Yüzeyi Üzerinde Desteklenen Au_N, Pd_N ve 1:1 Oranına Sahip (AuPd)_N (N=50, 100, 150, 200) Nano Atom Yığınlarının Yapısal Özellikleri," *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, c.7, s. 2, ss. 476-484, 2017.