

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATILARDA NEGATİF İSİSAL GENLEŞME

Yasin ŞALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATILARDA NEGATİF İSİSAL GENLEŞME

Yasin ŞALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

PROF.DR.RAUF SÜLEYMANLI

GEBZE

2009



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yasin ŞALE' nin tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF.DR.RAUF SÜLEYMANLI

ÜYE : PROF.DR. FAİK MİKAILZADE

ÜYE : DOÇ.DR. METİN USTA (MALZEME BİL. MÜH.)

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KATILARDA NEGATİF ISISAL GENLEŞME

YAZAR ADI: Yasin ŞALE

Elinizdeki çalışmada katılarda negatif ısısal genleşme fenomeni incelenmiştir. Bunun için evvela ısısal genleşmenin genel teorisi izah edilmiş, bu olayın meydana gelmesi için gerekli olan modeller ayrıntılı bir şekilde okuyucuya sunulmuştur.

Ayrıca Isısal Genleşme Katsayısı'nı (IGK) ölçmede kullanılan yaygın deneysel yöntemler verilmiş bunun yanında çalışmamızda kullanmış olduğumuz deneysel teknik olan Optik Girişim Yöntemi daha teferruatlı bir şekilde kaleme alınmıştır.

Nihayetinde de katmanlı bir yapıya sahip olan $TlGaSe_2$ kristalinin katmanlara paralel yönde lineer ısısal genleşme katsayısı ölçülmüştür. Bunun sonucunda ise IGK'nın negatif olduğu gözlenmiştir.

Üçlü yapıya sahip aynı ailedeki diğer kristallerin aksine numunemizde NIG' ye sebep olan mekanizmalar tartışılmış ve elektronik etkilere dayanan bir model önerilmiştir.

Elektronların katkısını göstermek için kristalin ışıık etkisi altındaki ölçümlerden de faydalanılmıştır. Bu ise elektronik etkilere dayalı varsayımımızı kuvvetlendirmiştir. Böyle bir mekanizmanın varlığı için gerekli şartlar da sıralanmıştır.

SUMMARY

THESIS TITLE: Negative thermal expansion of solids

AUTHOR: Yasin ŞALE

The thesis begins with an overview to the theory of thermal expansion. Besides, the mechanisms of negative linear thermal expansion is presented with well known experimental techniques which are common in use.

The optical interferometry method, the technique we have used in our work, is presented in detail.

Thermal expansion coefficient of ternary layered crystal $TlGaSe_2$ is measured parallel to the layers with the negative expansion result. The possible reasons of the negativity of linear thermal expansion coefficient (LEC) are investigated.

The interesting thing is that the other members of the same family – ternary layered crystals – do not manifest any negativity on LEC. We proposed an electronic model that supported by measurements under the influence of the light.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma boyunca bana tahammül etme nezaketini elden hiç bırakmayan danışman hocam Prof.Dr.Rauf SÜLEYMANLI' ya;

Sadece eğitim hayatım değil, doğumumdan bu yana bana tahammül eden ve bundan sonra da bu sabırlarını sürdüreceklerine inandığım aileme;

Oyuna yaklaşık beş ay önce dahil olan biricik eşime;

Bendelerine okulda bulunduğu şu süre zarfında muhabbet arkadaşlığı yapmış olan tüm dostlarıma;

Kendileri ile tanışma şerefine nail olup her daim hayır dualarını fakirden esirgemeyen branşım haricindeki hocalarıma, ustalarıma;

Ödemekle mükellefi olduğum kalbi teşekkürlerimi arz eder, hayatta onlarla daha nice mesut günler geçirmeyi Hak Teala' dan niyaz ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ÖZET (İNGİLİZCE)	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2.ISİSAL GENLEŞMENİN GENEL TEORİSİ	3
2.1 İzotropik Durum	3
2.1.1 Temel Tanımlar	3
2.1.2 Termodinamik Yaklaşım	5
2.1.2.1 Grüneisen Parametresi	7
2.1.3 Titreşim Mekanizmaları	10
2.1.3.1 Yarı-harmonik Yaklaşım	10
2.1.3.2 Potansiyel Çifti Mekanizmaları (Pair Potential Mechanism)	11
2.1.3.2.1 Bağ-Germe Etkisi (Bond-Streching Effect)	12
2.1.3.2.2 Gerilim Etkisi (Tension Effect)	13
2.1.3.2.3 Bağ-Dönme Etkisi (Bond-Rotation Effect)	14
2.1.3.3 Basit Yapılar	15
2.1.3.4 Karmaşık Yapılar	16
2.1.3.5 Ricit Bağlar ve İskelet Yapılar (Rigit Bonds and Framework Strctures)	17
2.1.3.6 Muhtelif Numuneler	18
2.2 Anizotropik Durum	24
2.2.1 Termodinamik Yaklaşım-Yarıharmonik Teori	25
2.2.2 Muhtelif Numuneler	31

2.3 Titreşim-dışı Etkiler	34
2.3.1 Elektronik Etkiler	35
2.3.1.1 İletim Elektronları	35
2.3.1.2 Elektron Konfigürasyonundaki Değişmeler	36
2.3.1.3 Manyetik Malzemeler	36
3.DENEYSEL YÖNTEMLER	38
3.1 Elektriksel Yöntemler	38
3.1.1 Kapasitans Dilatometri	38
3.1.2 İndüktans Dilatometrisi	40
3.2 Optik Yöntemler	40
3.2.1 Girişim Yöntemi	40
3.2.2 X-Işını Kırınımı Yöntemi	40
4.DENEY DÜZENEGİ VE DENEYİN YAPILIŞI	41
4.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar	41
4.1.1 Girişimölçer	41
4.1.2 Kreostat	41
4.1.3 He-Ne Lazer Kaynağı	42
4.1.4 Yarıgeçirgen Ayna ve Demet Genişletici	42
4.2 Deneyin Yapılışı	43
5. $TlGaSe_2$ KRİSTALİ İÇİN YAPILMIŞ ÖLÇÜMLER VE DEĞERLENDİRMELER	47
5.1 Kristalin Yapısı	47
5.2 Yapılan Ölçümler	48
5.3 Verilerin Analizi ve Önerilen Modeller	50
6.SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

IG: Isısal Genleşme

NIG: Negatif Isısal genleşme

IGK: Isısal Genleşme Katsayısı

PIG: Pozitif Isısal Genleşme

RUM: Rijit Unit Mode

QRUM: Quasi-Rijit Unit Mode

C: Karbon

Tl: Talyum

Ga: Galyum

Se: Selenyum

In: İndiyum

S: Kükürt

BN: Boron Nitrit

ZrW_2O_4 : Zirkonyum Tungstat

ω :Titreşim frekansı

ω_i : i moduna ait titreşim frekansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bağ-Germe etkisinin gösterimi	12
Şekil 2.2 Gerilim Etkisi	13
Şekil 2.3 Bağ-Dönme Etkisi	14
Şekil 2.4 Ricit Bağlı Molekülün Tیرهşimi	18
Şekil 2.5 Koordinasyon sayısı sırasıyla $Z = 2$ ve $Z = 3$ için bağlanma durumları	19
Şekil 2.6 $Z = 4$ olan durum için bağlanma durumları	19
Şekil 2.7 Florit yapının kristal halinin resmi	20
Şekil 2.8 Küprit yapının görünümü	21
Şekil 2.9 Dengede RUM yapısı	21
Şekil 2.10 Dengeden bir miktar kaymış RUM yapısı	22
Şekil 2.11 Enerjinin kayma açısı ile değışimi	22
Şekil 2.12 Kübik ZrW_2O_4 kristali ve örgü parametresi	23
Şekil 2.13 Grafit kristali	25
Şekil 2.14 Garfit kristali ve grafit ve BN için IGK eğrileri	32
Şekil 2.15 Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu	35
Şekil 3.1 Kapasitans Dilatometresi	38
Şekil 3.2 Kapasitans Dilatometresi üstten görünüm	39
Şekil 4.1 Girişimölçer	41
Şekil 4.2 Kreostat Şekil ve Fotoğraf	42
Şekil 4.3 Girişim oluşumu	44
Şekil 4.4 Girişimölçer boyutları	44
Şekil 5.1 $TlGaSe_2$ kristal yapısı	47
Şekil 5.2 $\alpha_{ }$ nın sıcaklıkla değışimi	48
Şekil 5.3 $\alpha_{ }$ nın sıcaklıkla değışimi ışık etkisi altında	49
Şekil 5.4 TSC ölçüm sonuçları	49
Şekil 5.5 $TlInS_2$ ve $TlGaS_2$ kristallerinin IGK ölçümleri	51
Şekil 5.6 GaS ve InSe kristallerinin IGK ölçümleri	52

RESİMLER DİZİNİ

Resim 4.1 He-Ne Lazer	42
Resim 4.2 Mercek takımı	43

1.GİRİŞ

Katıların çoğu ısıtılınca genleşirler. Katılar arasında sınırı tam olarak belli olmayan öyle bir sınıf vardır ki ısıtılmaya karşı büzüşerek karşılık verirler. İlk bakışta garip gibi gelen bu özellik günlük hayatımızda $0 - 4^{\circ}C$ derece arasında suyun gösterdiği tavır ile beynimizde hayatiyet kazanır. Zira su, bu sıcaklık aralığında azami hacme sahiptir. Aşılımışın dışında bir karakter sergileyen bu malzemeler nasıl yararlı, kullanılabilir bir hale getirilebilir ?

Bunun misalini yarıiletkenler ile vermeye çalışalım. Biliyoruz ki yarıiletken malzemeler ancak uygun şekilde katkılanabildikten sonra kullanılabilir hale gelmiş ve günümüz teknolojisinin temelini oluşturmuştur. Yani ilk paragrafta bahsettiğimiz idare, farklı ısısal genleşme katsayılı (IGK) malzemelerle oluşturulan bileşiklerle istenilen IGK-ye sahip malzemeler sentezlemekle mümkün hale gelebilir. Burada özellikle net "0" IG'li malzemeler özel bir yer tutar. Elektronik cihazlardaki ısınma problemi bu yolla aşılacak isteniyor. Böylece devrenin üzerinde yattığı levha ve elektronik elemanlar arası bir uyum sağlanacak ve bu sayede sıcaklık sebebiyle devrelerin tahrib olması önlenecektir.

Böyle malzemelerin sentezi teknolojik olarak yeni ufukların açılmasına sebep olabilir. Fakat teknolojik etkilerinin dışında Doğa Bilimleri açısından bu kadar klasik bir fenomenin ne gibi incelenmeye değer tarafları olabilir ki?

Bu soru IG fenomenine yakından baktıkça belli olur. Başta IG olmak üzere NIG' nin meydana gelebilmesi için gerekli koşullar ve modeller oldukça ilginç bakış açılarının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Sadece mekanik değil, elektronik ve hatta manyetik etkiler dahi modellere dahil olmuştur. Bu modeller tez dahilinde ayrıntıları ile açıklanacaktır.

Hasılı teknolojik etkilerinin dışında IG ve NIG fenomenleri bilimsel olarak dahi incelenmeye değer bir konudur.

Bir örnek daha vermek gerekirse: Bazı maddeler örgü titreşimlerinin etkisi haricinde başka amiller sebebiyle de negatif genleşme özelliği gösterebilirler. Bu

titreşim-dışı etkilerden biri de bir maddenin birden fazla elektron dizilimine sahip olmasıdır. Bu özellik –ki Karışık Valens (Mixed Valance) olarak literatürde yer alır- aynı zamanda Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği fenomeninde de kullanılan bir modeldir. Yani NIG ve Süperiletkenlik arasında bir bağ da kurulabilir.

2. ISISAL GENLEŞMENİN GENEL TEORİSİ

2.1 İzotropik Durum

Bu kısımda IG ve NIG fenomenlerinin mekanizmalarını oldukça açık bir şekilde ortaya koyacağız. Yapacağımız açıklamalar farklı bakış açılarından olacaktır. Termodinamik, mekanik, istatistik, vs gibi.

Teorik kısım asıl itibariyle iki bölümden oluşturulmuştur. Bunlardan ilki IG'nin izotropik durumunu, diğeri ise anizotropik durumu inceler. Konuların alt başlıklarında da çeşitli modeller ve örnek malzemeler verilmiştir. Bu numunelerde IG ve NIG'nin oluşum mekanizmaları ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

İlk kısımda temel bilgiler tazelenecek ve genleşme olayının oluşma sebepleri hatırlanarak asıl konuya kapı aralanacaktır.

2.1.1 Temel Tanımlar

Isısal genleşme kristal örgü titreşimlerinin anharmonikliğinden kaynaklanır. Bunu biraz açmanın faydası olacağına inanıyorum.

Kristal yapıyı modellerken örgünün birbirileriyle çiftlenmiş harmonik salınıcılardan oluştuğunu varsaymıştık. İlk yaklaşımda bu osilatörlerin Hooke Yasası'na uyduğu varsayılır. Bu durumu inceleyelim.

Hooke Yasası'na göre bağlı atomlara etki eden kuvvet –kolaylık olması için tek boyutta-

$$F = -kx \quad (2.1)$$

ile verilir. Potansiyel enerji ise kuvvetin çizgisel integralidir ve $V = \frac{1}{2}kx^2$ dir. Bu potansiyel altında atomların ortalama konumlarını hesabedelim:

Herhangi bir fiziksel büyüklüğün ortalama değerini hesabederken istatistiki olarak Boltzmann dağılımı kullanırız:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{kx^2}{2k_B T}} dx = 0 \quad (2.2)$$

bulunur. (Tek fonksiyonun integrali olduğundan kolayca hesabedilebilir)

O zaman bu modeli daha geliştirmemiz gerekecektir. Bu, potansiyele ihmal edilmiş terimlerin eklenmesiyle olur. Bir terim daha eklenirse artık ortalama mesafe 0 olmayıp sıcaklığın fonksiyonu olur. Yeri gelmişken termodinamik büyüklüklerden ısısal genleşme katsayısını (IGK) da tanımlayalım. Bu katsayı tek boyutta:

$$\alpha = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right) \quad (2.3)$$

şeklinde tanımlanır. Harmonik durumda α 'nın 0 olduğu aşıkardır. Yani IG yoktur.

IGK termodinamik potansiyeller aracılığıyla farklı şekillerde de tanımlanabilir. Genelde ise bağımsız değişkenlerin uygun olması sebebiyle F Helmholtz Serbest Enerjisi veya Gibbs Enerjisi kullanılır. Bu iki enerji şöyle tanımlanırlar:

$$F = E - TS \quad G = F + PV \quad (2.4)$$

E iç enerji, P basınç, V hacimdir. Bunların diferansiyelleri:

$$dE = TdS - PdV; dF = -SdT - PdV; dG = SdT + VdP \quad (2.5)$$

olarak karşımıza çıkarlar. Maxwell bağıntıları ile gerekli ifadeler türetilebilir. IGK da F veya G 'nin muhtelif türevlerine bağlanabilir tabiyatiyle. İleride bu ifadeleri göstereceğiz.

IG başka bir şekilde de izah edilebilir. O da örgü titreşimlerinin hacme bağlı olmasıdır. (Literatürde "strain dependence of lattice vibrations" diye geçer). Bu bağımlılık Grüneisen Parametresi (GP) ile belirlenir. Ayrıca bu parametre örgü

potansiyelinin anharmonikliğinin bir ölçüsünü de verir. Bu iki şey de zaten birbirine bağlıdır. Ayrıntısına ileride gireceğimiz bu parametrenin tanımı :

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right)_S \quad (2.6)$$

ile verilir. Şimdi NIG'nin izotropik olduğu durumu analiz edelim:

Katılar fiziksel özelliklerini herhangi bir yön seçmeden gösterebilirler. Bu durumda malzeme o özelliği izotropik olarak gösteriyor denir.

Daha çok termodinamik ve optik büyüklükler için kullanılan izotropi kavramı fiziğin temel kavramları içerisindedir. Mesela açıl momentumun korunumu uzayın izotropik olmasından kaynaklanır. Yani hareket yön seçmiyorsa bu durumda açıl momentum korunur.

Burada IGK'nın üç boyutta da negatif olduğu durumun tahlilini yapacağız. Bu durumda formalizma gayet sade ve alışılmış biçimdedir. İşe evvela termodinamik hesaplarla başlayalım.

2.1.2 Termodinamik Yaklaşım

Bu yaklaşımda, termodinamik olarak IGK'nı inceleyeceğiz ve gerekli yeni tanımları yapacağız.

Elimizdeki katı P_0 basıncına maruz kalırsa malzemenin hacmi V , Gibbs Enerjisi'ni minimum yapacak bir değer alır. Şimdi temel bilgilerden yola çıkalım. Hacimsel genleşme katsayısı β :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanır.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.8)$$

ifade V ile çarpılıp bölünürse $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \chi_T$ izotermal sıkıştırılabilirlik olmak üzere:

$$\beta = \chi_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.9)$$

elde edilir. Buna göre entropi hacme bağlı olmalıdır. Bu durumda $\chi_T > 0$ bir büyüklüktür. O halde şöyle demek mümkün müdür ?

“Isıtma ile hacim değişimi artan entropi yönünde olacaktır.” Evet,genelde.Fakat bu, $\beta < 0$ olduğu durumda değişir. Ayrıca böyle olması için de bir teorik kısıtlama yoktur. Bu ise malzeme sabit sıcaklık altında sıkıştırılırken entropinin artması demek. Mantığa ters gelen bir önerme gibi. Fakat NIG başlı başına acayip bir olaydır. Bir örnek olmak üzere β 'yı ideal gaz için hesaplayalım:

$$dE = TdS - PdV \quad (2.10)$$

$$PV = NkT \text{ ve } E = \frac{3}{2}NkT \quad (2.11)$$

ile dS' ye bakalım:

$$dS = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} \rightarrow S(T, V) = Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right] \text{ ve } \frac{\partial S}{\partial V} > 0 \rightarrow \beta > 0 \quad (2.12)$$

olur. O zaman NIG için parçacıklar arası etkileşmenin hesaba katılması gerekir. Entropi ve hacim ilişkisine bir örnekle göz atalım. Bildiğimiz gibi su NIG' nin en yaygın örneğidir. S , entropi, sıkıştırma ile (V 'nin azalması ile) artıyordu. Burada S' yi artıran şey moleküller arası Hidrojen bağlarının sıkıştırma sonucu kopması ve sistemin bu sebeple, nisbeten daha düzensiz bir faza geçmesidir. Peki 4°C üzerinde ne oluyor da S azalıyor ?

Yukarıda bahsedilen mekanizmanın etkisi sıcaklığın artması ile yerini titreşimsel etkilere bırakıyor.

Bilindiği gibi iki termodinamik büyüklüğün birbirine bağlılığı verilirse buradan hareketle tüm termodinamik hesapları yapmak mümkün olur.

$$\beta = \chi_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.13)$$

dır. Ayrıca Maxwell Bağintılarından da

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.14)$$

elde edilir.Bunlardan;

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.15)$$

olduğu görülür. Bu ifadeden NIG'yi iki aşamalı bir olay gibi düşünebiliriz.

- 1) $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$: Yani sıcaklık arttığında sabit hacimde basınç artıyor.
- 2) Daha sonra sabit sıcaklıkta malzemenin eski basınç değerine ulaşması için hacminin değişmesi

Tabi ki olay böyle kademeli olarak meydana gelmez. Sadece olayı iki basamaklı kabul etmek anlamayı kolaylaştırır.

IG ve NIG'yi kemmi ve keyfi olarak ifade etmek için farklı parametreler de bulunmuştur. Bunlardan biri ve en yaygını girişte de sözü geçen Grüneisen Parametresi (GP)'dir. Şimdi izotropik durum için Grüneisen parametrelerini inceleyelim.

2.1.2.1 Grüneisen Parametresi $\gamma(T, V)$

Grüneisen parametresi enerjinin hacim değişikliğindeki rolünü ortaya koyar. Bu ifade GP'nin tanı-mında da kendini gösterecektir. Eşdeğer tanımlarıyla beraber vereceğimiz GP kristalin titreşimsel yapısını ortaya koymak açısından mühim bir öneme sahiptir. Hatta daha da genel bir şekilde farklı serbestlik derecelerine -yani fiziksel özelliklere- ait GP' leri o özelliğin eldeki katı içinde ne kadar etkin olduğunu gösterir. Şimdi temel tanımlardan başlayıp gerekli açılımları yapmaya başlayalım.

Hacimsel IGK önceden de yazıldığı gibi

$$\beta = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(-\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right)_S$$

dir. Maxwell Bağlıntıları ile;

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \quad (2.17)$$

elde edilir. Zincir kuralı uygulanacak olursa:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \left(-\frac{\partial T}{\partial V}\right) \frac{V}{T} \frac{1}{V} \quad (2.18)$$

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \quad (2.19)$$

sabit hacimde özgül ısı katsayısı tanımlanırsa:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{c_V}{V} \left(-\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S \quad (2.20)$$

eşitliğin sağındaki parantezli ifade GP'nin tanımıdır. Yani kristali ısıttığımız zaman –diğer bir deyişle enerji verdiğimiz zaman- hacim nasıl değişiyor ? Bu sorunun cevabını veriyor GP.Başlığın altındaki ilk cümlelerin demek istediği şey de buydu. Ayrıca görüldüğü gibi γ 'nın işareti eksi de artı da olabilir. İşte bu işaretin durumu bize IG'nin hangi türde meydana geleceğini haber verir.

Bu parametrenin bir diğer tanımı da örgü titreşim frekanslarının hacim bağımlılığıdır:

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} \quad (2.21)$$

yani örgü titreşim frekansları değişince hacmin nasıl değişeceğini gösterir.

$$\beta = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(-\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T \quad (2.22)$$

ile

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{c_V}{V} \gamma \quad (2.23)$$

hatırlanırsa, ayrıca termodinamik

$$\chi_T c_V = \chi_S c_P \quad (2.24)$$

eşitliği kullanılırsa,

$$\gamma = \frac{\beta V}{\chi_T c_V} = \frac{\beta V}{\chi_S c_P} \quad (2.25)$$

bulunur. Bu ise GP'nin ölçülebilir büyüklükler cinsinden ifadesidir. Burada χ_T ve χ_S sırasıyla izotermal ve adyabatik sıkıştırılabilirliktir ve tanımı yukarıdaki satırlarda

yapılmıştır. Son türettiğimiz ifadede $\chi_T, c_V, \chi_S, c_P, V > 0$ olduğundan GP'nin değeri IGK'ya bağlıdır.

Şimdiye kadar GP'nin kalitatif özelliklerin inceledik. GP'nin sayısal değerinden bahsedecek olursak geniş bir sıcaklık aralığında 2 değerini alır. Bu ise başlangıçta bu parametrenin Grüneisen Sabiti olarak anılmasına sebep olmuştur.

Anizotropik durumda IGK ve GP malzemenin elastik katsayılarında olduğu gibi farklı bileşenlerine ayrılır. (Paralel, dik, vs gibi) Bu ise daha sonraki konumuzdur.

Şimdi GP'ye adyabatik yaklaşım altında titreşim ve titreşim dışı katkıların etkisini görelim. Adyabatik yaklaşımda GP sistemdeki tüm serbest derecelerinin ısı kapasitesi ile ağırlıklı ortalaması olarak kabul edilir. Yani farklı her etki ısı kapasitesi katıyla toplamsal olarak GP'ye katkıda bulunur:

$$\gamma = \frac{\sum_i \gamma_i c_i}{\sum_i c_i}, \quad c_V = \sum_i c_i \quad (2.26)$$

farklı etkilere ait ısı kapasiteleridir. Mesela elektronik serbestlik derecesi hesab edilirken elektronların ısı kapasitesine etkisi alınmalıdır. Bu farklı etkiler titreşim etkisi altındaki farklı titreşim modları da olabilir. Her bir ω_i salınım modunun GP'ye katkısı farklıdır. Onun için toplamdaki gamalara “Mod GP” denir. Yani ayrı ayrı modların GP'leri demektir bu. Bu bize GP'nin eşdeğer tanımını hatırlatmadı değil. O zaman

$$\gamma_i = - \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \quad (2.27)$$

şeklinde Mod GP'leri gösterebiliriz. Frekansların hacim bağımlılığı bağlamında olaya bakacak olursak, bu sözün anlamını kavrayabilmek için tek boyutta basit bir örnek verelim. [M.A. Black, 1972 Phys.Educ. 7 515]

Gerçi bunu anlamak için Yarı-harmonik Teori'den (YHT) bahsetmek gerekir. Fakat şimdilik anharmonik potansiyelden başlayalım:

$$V = ax^2 + bx^3 \quad (2.28)$$

kabul edelim. O zaman Hooke Yasası'nı hatırlayacak olursak :

$$F = -kx \quad (2.29)$$

böylece atomlara etki eden kuvvet

$$F = -\frac{dV}{dx} = -2ax - 3bx^2 = -(2a + 3bx)x \quad (2.30)$$

halini alır. Hooke Yasası'na benzetecek olursak,

$$k(x) = (2a + 3bx) \quad (2.31)$$

yay sabiti ve dolayısıyla titreşim frekansları x' e -3 boyutta hacme- bağlı olurlar.

$$\omega^2 = \frac{k}{m} = \frac{2a+3bx}{m} = \frac{2a}{m} \left(1 + \frac{3bx}{2a}\right) \rightarrow \omega \approx \sqrt{\frac{2a}{m}} \left(1 + \frac{3bx}{4a}\right) \quad (2.32)$$

bulunur.

Son basamakta Taylor Açılımı'nı kullandık. Parantez içindeki ikinci ifade potansiyelin asimetrisinin ya da başka deyişle anharmonikliğinin ölçüsünü verir. $b = 0$ durumu harmonik duruma dönmemizi sağlar. Şimdi YHT' den bahsedebiliriz. Yukarıdaki işlemlerde gördüğünüz gibi potansiyeli anharmonik almamıza rağmen Hooke Yasası'nı kullanmaya devam ettik. İşte YHT'nin temel mantığı budur. O ne tam anharmonik, ne de tam harmoniktir. (Bohr atom modelini hatırlayın). Bu ise titreşimlerin hacim bağımlılığını izah etmek için yeterli bir modeldir. Yazımızın geri kalan kısmında $\beta \rightarrow \alpha$ kullanılacaktır. (Çünkü izotropik durum için $\beta = 3\alpha$)

2.1.3 Titreşim Mekanizmaları

Katılarda ısısal genleşme büyük ölçüde örgü titreşimlerinin bir sonucu olarak meydana gelir. Bu hesaplarda atomlar arası etkileşimin en yakın komşular arasında olduğu kabul edilecektir. (The nearest neighbour interaction) Sunulan modeller yakın komşular arası potansiyelin tanımlanması ile belirlenir. Bunları modelleri incelerken göreceğiz. Şimdi yukarıda bahsettiğimiz YHT'yi izah edelim.

2.1.3.1 Yarı-harmonik Yaklaşım

Titreşim etkilerini izahta önemli rol oynayan bu yaklaşıma göre örgü titreşimleri hacme bağılırlar. ω_i frekansına karşılık örgü titreşimlerinin dağılımları gibi ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropi gibi büyüklükler de modlara göre ayrıştırılabilirler:

$$F = \sum_i f_i \quad \text{ve} \quad \sum_i s_i \quad (2.33)$$

gibi. Daha önce bahsettiğimiz mod gamalarını ve diğer tarifleri göz önüne alalım:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{c_V}{V} \gamma \equiv \frac{1}{V} \sum_i \gamma_i c_i \quad (2.34)$$

c_V ve γ çarpımının vektör çarpımına benzediğine dikkat ediniz. Bu farklı modların ortogonalliğinden kaynaklanır. c_i Einstein özgül ısı fonksiyonudur ve

$$c_i = k \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)^2 \left[\csc\left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right) \right]^2 = \frac{k \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1\right) \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}\right)} \quad (2.35)$$

burada $\hbar$ Planck, k Boltzmann sabitidir. $\csc(X) = \sin^{-1} X$ demektir.

Şimdi iki basamak üstteki formüle göre NTE şartını belirlemeye çalışalım. $\gamma_i < 0$ olsun.

O zaman ω_i sıcaklıkla arttığı zaman V de artar. Bu entropiye gelen katkının azalacağı manasına gelir. (2.27) denkleminde göre de IGK negatif olur. Demek ki NTE için $\gamma_i < 0$ modlarının daha baskın olması gerekir.

2.1.3.2 Potansiyel Çifti Mekanizmaları (Pair Potential Mechanisms)

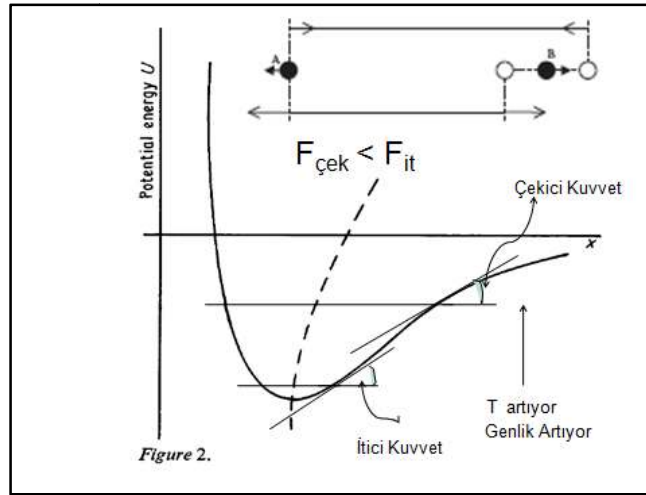
Mekanik modeller makroskopik modellerin mikroskopik ölçekte ne gibi değişikliklere tekabül ettiğinin anlaşılması sebebiyle önem arzeder. Mikroskopik modeller, ayrıca, yapısal özelliklerin etkilerinin görülebilmesi için de gayet önemlidir.

Bu bölümde IGK'nın işaretini ne gibi amillerin etkilediğini araştıracağız. Yukarıdaki paragraflarda bahsettiğimiz üzere titreşimsel hesaplamalarda en yakın komşu etkileşimi (nearest neighbour interaction) kullanılacak. Muhtemel mekanizmalar potansiyel çifti olarak adlandırılır ve örgü atomlarının titreşimlerine göre genişleme türü belli olur. Ya da başka deyişle fononların türü (TA-LA) genişlemenin çeşidini tesbit eder.

Şimdi bu mekanizmaları irdeleyelim:

2.1.3.2.1 Bağ-Germe Etkisi (Bond-Streching Effect)

Bu etki potansiyelin asimetrisinden kaynaklanır. Farklı dillerde aynı olayı izah etmek mümkündür. Evvela GP diliyle anlatalım. — modunu düşünelim. Bu mod atomları birleştiren bağ boyunca bileşene sahip sahiptir. Yani boyuna salınımlar mevcuttur. Şimdi sıcaklıkla ne olduğuna göz atalım. Sıcaklık ile titreşimlerin genliği artar ve böylece bağ boyunca gerilim artar. Bu durumda hacim artar ise doğal olarak bağ mesafesi de artar. Bağ mesafesinin artması ise yay sabiti azalır. (Yayı fazlaca germekten dolayı yay gevşedi). Bu ise titreşim frekanslarının düşmesine sebep olur neticede. Sonuçta hacim arttı fakat buna karşın frekanslar azaldı. Bu demektir, yani genleşme normal olarak gerçekleşti.



Şekil 2.1 Kristal potansiyelinin genel görünümü ve Bağ-Germe etkisinin gösterimi

Burada şaşılacak bir şey yoktur aslında. Yukarıdaki olaya bakacak olursak bunun Hamilton Prensipli ile alakalı olduğu görülür. Zaten başka da bir temel hareket noktamız yoktur. Şimdi buradan yola çıkarak tekrar mekanizmaya bakalım.

Kristale ısı verdik ve sistemin enerjisini artırdık. Kristal ise aldığı enerji sebebi ile neticede enerjisinin minimum olacağı konfigürasyonu seçecektir.

Yine farklı bir yönden yaklaşalım. — 'ye bakalım. Sabit hacimde atomlar arası mesafe sabittir. Sıcaklık artınca titreşim genlikleri artar; sabit olmasına rağmen, civarında yüksek genlikte salınır. Şimdi anharmonik potansiyeli hatırlayacak (Şekil

2.1) olursak itici kuvvet , ($r < r_0$) durumu, çekici kuvvetten, ($r > r_0$) durumu, fazladır. Bu durumda atomlar üzerinde net itici bir kuvvet hasil olur. Bu itici kuvvet basıncın artması manasına gelir. $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ifadesine pozitif bir katkı demektir bu.

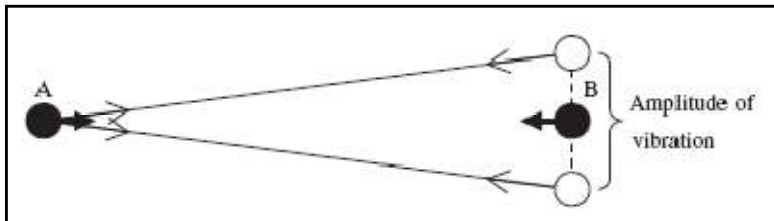
Görüldüğü gibi bu model normal IG'yi izah ediyor. Peki NIG için mekanizma nasıl olmalıdır ? Bunun cevabı aşağıdaki modelle açıklanabilir.

2.1.3.2.2 Gerilim Etkisi (Tension Effect)

Bu NTE' yi izah eden ilk ve en basit modellerdendir. Gerilim etkisine göre atomlar arası potansiyel anharmonik değil harmoniktir. Bu durumda Bağ-Germe Etkisi gözlenemez. Peki ne olacak ?

Yukarıdaki kabulün yanında bir de titreşimlerin boyuna olmadığı da ilave edilirse, gergin tel misalinde olduğu gibi, titreşim frekanslarını düşürmek için telin sabit noktaları arası mesafeyi azaltması gerekir.

Atomlar arası duruma bakacak olursak olay yukarıdaki model ile benzerlikler arz eder. Atomik bağlara göre dik titreşimler sonucu denge konumundan ayrılan atoma, genliğin minimum ve maksimum olduğu iki noktada da çekici bir kuvvet etki eder. Hareketi atom çiftinden birine göre ifade edecek olursak bu durumda hareket halindeki atom üzerine zaman ortalaması altında net çekici bir kuvvet etki ettiği görülür. İşte bu kuvvet atomların birbirilerine yaklaşmalarına sebep olur.



Şekil 2.2 A ve B atomları arasında A atomuna göre B atomu üzerine etkiyen net kuvveti gösterir. Beyaz daireler anlık, siyah daireler ise zaman üzere ortalama kuvveti temsil eder.

Yukarıdaki şekilde bu durum gösterilmektedir. Hareket A atomuna göre tasvir edilmiştir ve atomlara etki eden ortalama kuvvet kalın, anlık kuvvetler ise ince oklarla gösterilmiştir. Görülmektedir ki atomlar birbirilerini çekmeye temayül gösterir.

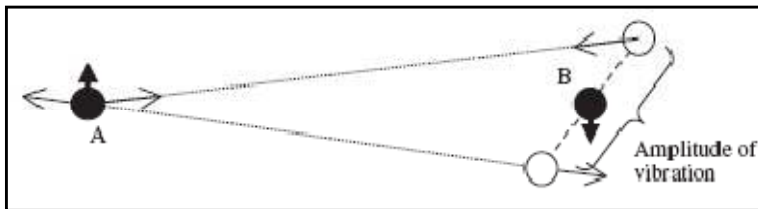
Tel benzetmesini iki boyutta zara dönüştürecek olursak NTE' nin katmanlı kristallerde de görülebileceğini tahmin etmek zor olmayacaktır. Fakat bu durumu şimdilik ileriye bırakalım.

Şimdi benzetmelerden sıyrılıp GP diline dönelim: Hacim artışı bağlardaki gerilimi artırır. Bu ise frekansları artırır. Bu ise GP tanımı uyarınca $\gamma_i < 0$ olur.

Benzer şekilde $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ifadesinden yola çıkarak da olayı izah edebiliriz: Kristal parametresi r_0 sabitken enine salınım hareketi zaman üzere ortalaması açısından uzanım $r > r_0$ halini alır. (Yukarıdaki şekle bakınız). Bu da ortalama çekim kuvveti demektir. Böylece $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 'ye pozitif bir katkı meydana gelir.

2.1.3.2.3 Bağ-Dönme Etkisi (Bond-Rotation)

Bu etki yukarıdaki iki olayın bileşimi olarak düşünülebilir. Yani atomlar arası izafi hareket bağın hem enine hem de boyuna bileşenlerine sahipse meydana gelir. Bu iki ayrı hareket türü sebebiyle atomlar üzerine bir tork bağın doğrultusunu döndürmeye meyleder. Aşağıdaki şekilde hareket A atomu referans sistemine göre tasvir edilmiştir. Kalın siyah oklar zaman üzere ortalama manasında atomlara etki eden kuvvetleri göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere bu iki kuvvet bağ üzerinde bir tork meydana getirir.



Şekil 2.3 Bağ-Dönme etkisi; Yine A atomuna göre B atomunun hareketi gösterilmiştir. (Yukarıdaki açıklama)

Fakat farklı modlar göz önüne alınacak olursa, o halde farklı yönlere dönme gerçekleşebilir. Ayrıca komşu atomların oluşan torka büyüklük olarak yakın, yön olarak ise ters yönde katkıda bulunabileceği göz önüne alınırsa bu etkinin önceki iki duruma nazaran daha az hissedilir bir etki yapacağı anlaşılabılır.

2.1.3.3 Basit Yapılar

Bağ-Germe ve Bağ-Dönme ve Gerilim Etkilerini inceledik. Peki ne oluyor da katı gerilim etkisi altında kalıyor ? Black bu soruya ilk cevap verenlerden biridir.

NIG kapalı yapılardan ziyade açık olanlarda kendini gösterir. Bu da malzemeyi meydana getiren elemanlar arasındaki koordinasyonun zayıf olması gerektiği manasına gelir. Fakat bu yeterli değildir NIG' nin oluşması için. Bunun yanında kayma modülü de diğer elastik sabitlerine göre küçük olmalıdır. Bu satırları açmaya çalışalım.

PIG' ye sebep olan Bağ-Germe etkisinin az olması için bağ doğrultusuna dik salınım modlarının olmaması (veya çok zayıf olması) gerekmektedir. Kapalı yapılarda ise bunun mümkünatı atomlar arası koordinasyonun yüksek olması sebebiyle yoktur.

Yukarıda anlatılanın aksine boyuna titreşimler Bağ-Germe kuvvet sabitlerini işe dahil eder. ("Elastiklik tensörünün farklı bir bileşeni" de diyebiliriz). Bahsi geçen salınımlar, türü itibarıyla düşük frekanslıdır. Bu tür fononların uyarılmaları için düşük sıcaklıklar gereklidir. Fakat bu beklentinin tersine Bağ-Germe etkisi yüksek sıcaklıklarda gözlenmiştir. Düşünsel olarak böyle bir şey her ne kadar mümkün de olsa PIG fenomeninin yüksek sıcaklıklarda malzemelerin çok genel bir davranışı olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Mefhum-u muhalifinden nazar edecek olursak da NIG' ye bir cevap bulmuş oluruz. Düşük sıcaklıklarda γ yeteri kadar düşer ve genleşme böylece negatif olur.

Düşük sıcaklık limitinde doğal olarak sadece uzun dalgaboylu modlar uyarılır. Sebebi ise sistemin enerjisinin, atomları düşük dalgaboyunda hareket ettirecek kadar yüksek olmamasıdır. Yani sistemimiz taban durumundadır. Düşük kayma modülü de buna karşılık düşük frekanslı enine titreşimleri içerir. Kayma modülünün düşüklüğü sisteme verilen enerjinin büyük kısmının genleşmeye – kaymaya değil ! - gitmesiyle doğrudan alakası vardır. Malzemenin ekonomik davranması da diyebiliriz buna.

Yukarıda geçen mülahazaları en-yakın komşu etkileşimine uygulayalım. Böyle bir yapının kararlı olabilmesi için ya yakın menzilli merkezi “olmayan” kuvvetler etki etmeli ya da en-yakın komşu etkileşimi kaldırılıp uzak komşularla etkileşim şansı da verilmelidir. Fakat bu gerekli etkileşimler enine titreşimleri engeller ve şiddetlerini azaltırlar. O halde NIG için bu gibi kuvvetlerin olmaması gerektiği görülür. Sistemin kararlılığı için bu kuvvetlere ihtiyacımız olduğunu da unutmayalım. Yani ortada NIG- nin meydana gelmesi ve kararlılık arasında bir optimum durumu vardır. Daha keskin bir ifade ile, NIG’ nin malzemenin kararsızlık sınırında meydana geldiğini söyleyebiliriz. Ayrıca Sikka (2004) NIG’ nin basınç bağımlılığını incelediği makalesinde çoğu NIG özellikli malzemenin basınç sebebiyle amorf yapıya dönüştüğünü ortaya koymuştur. (Negative thermal expansion and its relation to high pressures, Sikka 2004). Yani basınca göre kristal –amorf faz geçişi meydana gelir. Bu fenomene Basınç Sebepli Amorfizasyon (Pressure induced amorphisation) adı verilir ve yukarıda sözü geçen açık-kapalı yapılarla yakından alakalıdır.İleride sunacağımız numunelerde koordinasyon, açık-kapalı yapılar, amorflik ile NIG bağlantısını daha da anlaşılır hale getirmeye çalışacağız.

Bu satırlarda kapalı yapılarda, durumun kararlı olmasına karşın NIG gözlenmesi ikilemi ortaya çıkmıştır. Bu problemin çözümü ise kararlılıktan uzak, görece serbest açık yapıların, amorfa yakın durumların NIG’ ye daha meyilli oldukları şeklinde verilmiştir.

2.1.3.4 Karmaşık Yapılar

Kristal yapı karmaşılaştıkça işler de daha zorlaşır ve modeller de dallanmaya yüz tutar. Böyle katılarda farklı titreşim mekanizmaları olabilmektedir. Ayrıca birden fazla bağımsız mesafe parametresi, yine birden fazla en-yakın komşu bağı bulunabilir. Bunlar önceki modellerde görmediğimiz şeylerdi. Bu gibi katılarda sağlam teorik altyapı olmadan tahminlerde bulunmak güçtür.

Karmaşık yapıları biraz açmakta fayda var. Bu tür yapılar “kristal-olmayan” (non-crystalline) şeklinde adlandırılırlar ve bu düzensiz yapılarından dolayı da özelliklerini tesbit etmek gayet zordur. Bu tip yapılarda malzemenin topolojik özellikleri kısa mesafelidir, yani düzgün kristallerde olduğu gibi malzemenin her yerinde simetri sebebiyle geçerli değildir. Bu kısa menzilli düzenli yapılaşma elektronik ve titreşimsel

etkilerin ortaya çıkmasına sebep olur. Bunu bazı örneklerle anlamak mümkündür. Mesela amorf yarıiletkenlerin elektronik durum yoğunluğu fonksiyonu aynı kristal fazdaki gibi kesiklilik içermesi (Band Gap-Yasak Bant) ya da titreşim spektrumlarının benzerliği gibi.

Bu sonuçlar altında amorf ve kristal yapının o kadar da alakasız olmadığı görülebilir. Şöyle bir yaklaşımla amorf-karmaşık yapılara uygun modeller uydurulabilir.

Eğer amorf ve kristal yapıların elektronik ve titreşimsel durumlarında böyle bir benzerlik varsa amorf maddelerde mutlak bir düzensizliğin olduğunu söylemek yanlış olur. O zaman model olarak çevresini düzensizliğin sarmış olduğu bir birim hücreyi almak az miktarda düzen, çok miktarda düzensizlik içermesi sebebiyle kullanılabilir. (Yani fazlaca kusurlu bir ortam).

Bu sayede teorik yapılar kurulabilir ve ilk paragrafta bahsedilen tahminler bu sayede yapılabilir. Ge ve Si bu şekilde bulunurlar. Bu hale “amorf metastabil durum” denir. Fakat bu maddelerin aksine karbon bu şekilde bulunmaz.

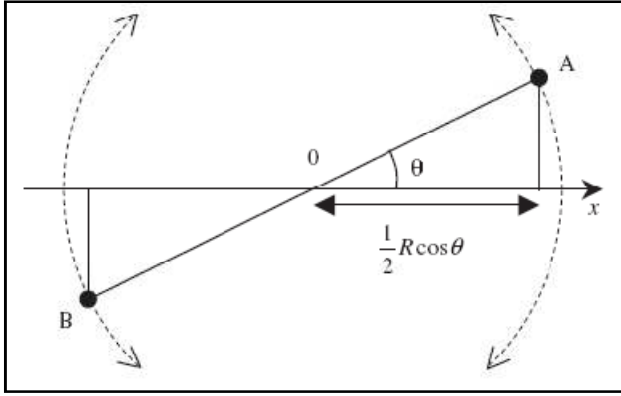
2.1.3.5 Ricit Bağlar ve İskelet Yapılar (Framework Structures)

Şimdi yukarıdaki karmaşayı azaltalım. Elbette bu tamamıyla olmayacak. Fakat baskın olan mekanizma sayısı ne kadar az olursa sistemi incelemek o kadar kolay olur. Mesela bazı moleküllerdeki atomlar birbirine oldukça sağlam bağlanmış olabilirler. Bu durum onların enine salınmalarını önler. Yani NIG için uygun bir ortamdan bahsediyoruz demektir.

Aşağıdaki şekilde R uzunluğunda ricit bir bağın O noktası etrafındaki hareketi tasvir edilmiştir. A-B atomların ortalama konumları termal olarak hesap edilecek olursa :

$$\langle x \rangle_T = \mp \frac{1}{2} R \langle \cos \theta \rangle_T \sim \mp \frac{1}{2} R \left(1 - \frac{1}{2} \langle \theta^2 \rangle_T \right) \quad (2.36)$$

bulunur.



Şekil 2.4 A ve B atomları birbirilerine sıkıca bağlilar ve titreşim hareketi O eksenini etrafında cereyan ediyor. Bağ ricit bir yapıya sahip, herhangi bir esneme yok.

Burada şunu vurgulamamız gerekir. Gerçek bağ mesafesi (true bond length) değişmese bile, görünen bağ mesafesi (apparent bond length) küçülebilir. Bu mekanizma bazı zincir yapıdaki polimerlerde görülür.

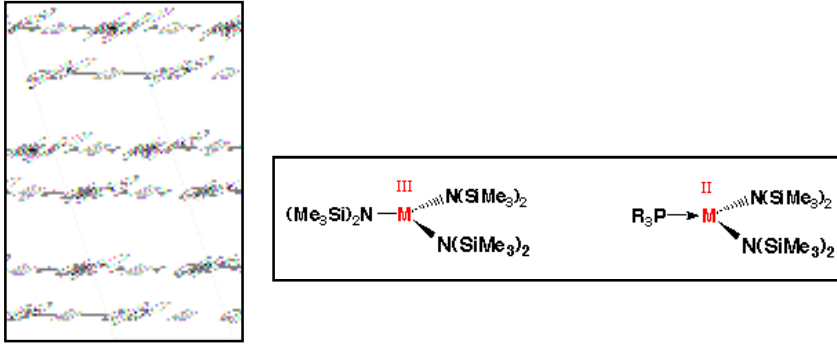
Önce atomlar arası bağlarda kullanılmış olan bu model daha sonra iskelet yapılara da uygulanmıştır. İskelet yapılarda birden fazla ricit merkez bulunur ve bunlar genelde birbirlerine köprü oksijenleri vasıtasıyla bağlanırlar. Bu ricit merkezlerin köprü oksijenlerinin enine titreşimi sonucu dönmeleri NIG'ye sebep olur.

2.1.3.6 Muhtelif Numuneler

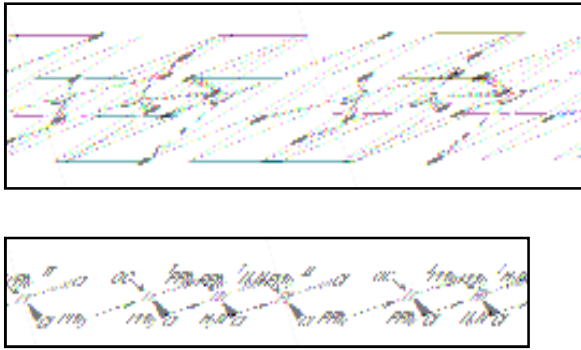
Şimdi ilk bölümde izah edilen modellere örnekler getirelim. Aşağıda malzemelerin hangi sıcaklık aralıklarında NIG özelliklerini gösterdiğini yapılmış olan deney sonuçlarına göre izah edeceğiz. Örnek olarak verilen malzeme grupları içerisinde yeri geldikçe istisnai durumlardan da söz edilecektir.

Alkali-Halojenler-AH (Alkali Halides): Bu malzemeler 1A ve 7A grubu elementlerinin oluşturduğu bileşiklerdir. Yukarıda NIG' nin Gerilim Etkisi sebebiyle olduğunu izah etmiştik. Bu sebeple de NIG koordinasyon sayısı, Z, küçük olan açık yapılarda daha yaygın görülür. Koordinasyon sayısı Z geometrik bir parametre olup en yakın komşu sayısını belirtir. Herhangi bir bağ türüne özgü değildir. Aşağıdaki şekillerde bu kavram daha iyi anlaşılır hale getirilmiştir.

Bu şekillerde $Z=2$ dir. Kırmızı elementlere ikişer grup bileşmiştir. Merkezde bulunan atomların Bakır grubundan olması rastlantısal değildir.



Şekil 2.5 Koordinasyon sayısı sırasıyla $Z=2$ ve $Z=3$ için bağlanma durumları



Şekil 2.6 $Z=4$ olan durum için bağlanma durumları

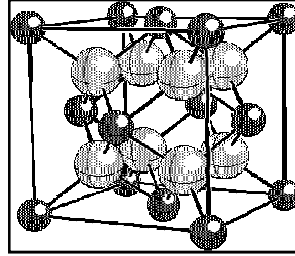
Z azaldıkça yapı tabiatıyla karmaşıklaşır ve amorf faza doğru yaklaşır. Verilen örneklerde bir ortak özellik görmek zordur. Yani her birinin kendine özgü bir davranışı ve yine her birine özgü bir model bulunabilir. Mesela bu yapıdaki bileşikler için $Z = 6$ dır. (Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi). Daha yüksek sayılı alkali halojen yapılarda NIG gözlenmez. ($Z=12$ Sıkı paket, $Z=8$ BCC).

AH'lerde GP yüksek sıcaklıkta $1.5 > 0$ civarındadır. Buna yüksek sıcaklık limit değeri γ_{∞} diyebiliriz. Sıcaklık düştükçe dört gruba ayrılırlar.

Li^+ iyonu için γ çok az değişim gösterir. Diğer alkali metallerde ise düşer. Bu değer Na^+ için 0.1, P^+ için 0.35 ve Rb^+ için de -0.1 değerini alır. Görüldüğü üzere sadece $\gamma_{Rb^+} < 0$ dır. Rb^+ ise sadece I ve Br ile bileştiğinde NIG özelliği gösterir o da 8 K civarında.

NIG sıkı iyonik bağ sebebiyle Sezyum Klorit yapıda görülmez. (Bu kristal sofratuzuna benzer yapıdadır.) Benzer şekilde sıkı iyonik bağlanma sebebiyle kapalı yapı olması hasebiyle, kaya tuzu yapılı MgO , $PbSe$ gibi malzemelerde de NIG görülmez. Yani AH yapı yeterli değildir NIG'nin vukuu için. Bunun yanında yeterince açık bir yapı da olmalı.

Tetrahedral Bağlı Yapılar-Florit Yapılar: Bu yapıda anyon $Z = 4$ ve $Z = 8$ katyondur. Aşağıdaki şekilde açık renkli küreler en yakın komşu sayısı 4 olan F atomunu gösterir. GP önceki durumda olduğu gibi pozitifdir. Düşük sıcaklık limitinde dahi. Yani bu durumda NIG gözlenmez. Genleşmenin negatif olması için iki iyonun da elmas, vurtit gibi tetragonal yapıda olması gerekir.

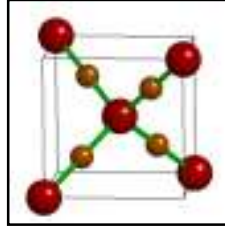


Şekil 2.7 Florit yapının kristal halinin resmi: Açık renkli küreler F atomlarını gösterir.

NIG yüklerin ayık olduğu ve iyonik karakterin fazla olduğu durumda geçerlidir. Örnek olarak $CuCl$ gösterilebilir. Bu bileşiğin hacimsel genleşme katsayısı $\beta_{CuCl} = -8 \times 10^{-6} 1/K$ 'dır ve bu negatiflik 100 K'e kadar devam eder.

Küprit Yapılar: Küprit, karakteristik malzeme olan Cu_2O şeklindeki oksit yapıların genel adıdır. Bunun yanında bilimsel çalışmalarda kullanılmış bir diğer küprit de Ag_2O 'dır.

Küpritte sanki iki yapı iç içe girmiş gibidir. Bu durumda Cu , oksijenler arasında bağlantı kurar. Yandaki şekilde küçük küreler Cu , büyük küreler ise O 'dur. Ayrıca O ve Cu atomların ayrı ayrı birer tetrahedral yapı oluşturduğu görülür. Her tetrahedral yapı elmas yapı oluşturacak şekilde Cu atomları ile bağlanmışlardır.

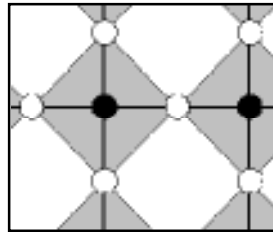


Şekil 2.8 Küprit yapının görünümü; iri küreler O atomları, küçükler ise Cu atomlarıdır.

Bu durumda $Z_{Cu} = 2$ ve $Z_O = 4$ olur. β ise $75 K'$ 'de en düşük değeri $-3 \times 10^{-6} 1/K$ olmakla beraber $200 K'$ de de negatiftir. Yüksek sıcaklıkta NIG'nin meydana gelmesi, bu iki farklı yapının etkileşmesi sebebiyle meydana gelmiş olabilir.

Aynı yapıya sahip Ag_2O 'da NIG $450 K'$ 'ya kadar görülür. X-ışını kırınımı ölçümleri Gerilim etkisinin varlığını göstermiştir. Sıcaklığın artmasıyla Ag ve O arasındaki mesafe artmasına rağmen en-yakın komşu olan $Ag - Ag$ mesafesi azalır. Küprit yapılarında NIG'nin oluşmasına bu azalma sebep olur.

Köprü Oksijenleri (RUM-QRUM Mekanizmaları): Yukarıdaki yapılarda NIG istisnai bir durum olarak karşımıza çıkar. Şimdi bahsedeceğimiz yapı ise NIG'nin en yaygın görüldüğü sistemdir. Bu sistemde $M - O - M$ köprüleri bulunur ve oksijenlerin enine salınımları sebebiyle meydana gelen gerilim etkisi NIG'ye sebep olur.



Şekil 2.9 Ricit birimlerin denge durumundaki konumu; Kareler ricit birimler (M), beyaz daireler ise köprü vazifesi gören O atomlarıdır.

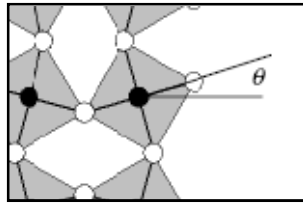
Tabii ki NIG'nin oluşumu o kadar da kolay değildir. Bu sadece $M - O - M$ bağlarına değil, çevredeki yapıya da bağlıdır.

Kimi yapılarda birden fazla $\gamma_i < 0$ modu olmasına rağmen kimisinde hiç bulunmayabilir. $M - O - M$ yapısı aslında daha çok M yerine tetrahedral veya oktahedral birimlerin oksijen köprüleriyle bağlandığı yapılarda meydana gelir.

Yukarıdaki şekilde beyaz daireler köprü oksijenlerini tasvir eder. Kareler ise M merkezlerini gösterir. Böylece bağlanmış her kareye “ricit merkez” adı verilir.

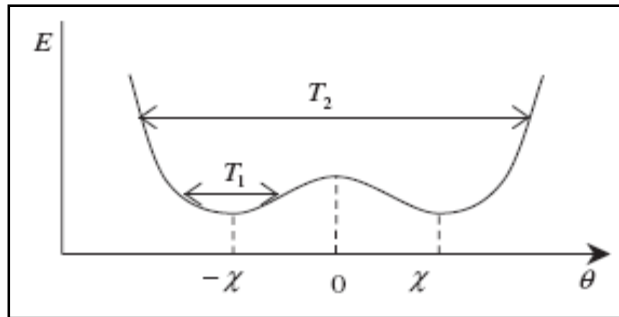
Oksijenlerin bu durumda yapmış olduğu yüksek genlikli ve düşük frekanslı titreşim moduna “ricit birim modu” ya da kısaca RBM denir. (Yabancı kaynaklarda RUM diye geçer). İzotropik NIG için gayet uygun bir modeldir.

Hücrelerin hareketi (yani dengeden θ kadar saptması) (2.36) denkleminde olduğu gibi örgü parametresini $(1 - \frac{1}{2}\langle\theta^2\rangle_T)$ faktörü kadar değiştirir.



Şekil 2.10 Ricit birimlerin denge durumundan θ kadar saptıkları durum (Yukarıdaki açıklama)

Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi oksijenlerin açı değişimi tesbit edilebilir. Bu açıların sıcaklık ile değişmelerinin nedeni oksijen atomlarının yerinin simetri ile belirlenememesidir. Şekil 2.10 denge durumunu göstermektedir. $\theta = \pm\chi$ açılarında enerji E minimum olacaktır. (Aşağıdaki şekle bakınız).



Şekil 2.11 Enerjinin θ koordinatına göre değişimini gösteren grafik: Küçük enerji değişimi karşılığında T_1 'den T_2 sıcaklığına çıkınca salınım genliği buna karşılık oldukça fazla artar.

T_1 sıcaklığında salınım $\theta = \chi$ civarında olurken $T_2 > T_1$ sıcaklığında ise $\theta = 0$ civarında bir salınım meydana gelir. Her sıcaklıkta salınım $\langle\theta\rangle_T \neq 0$ 'i durumunu sağlar. O zaman şöyle bir θ önerelim:

$$\theta = \langle \theta \rangle_T + \epsilon, \quad \langle \epsilon \rangle_T = 0 \quad (2.37)$$

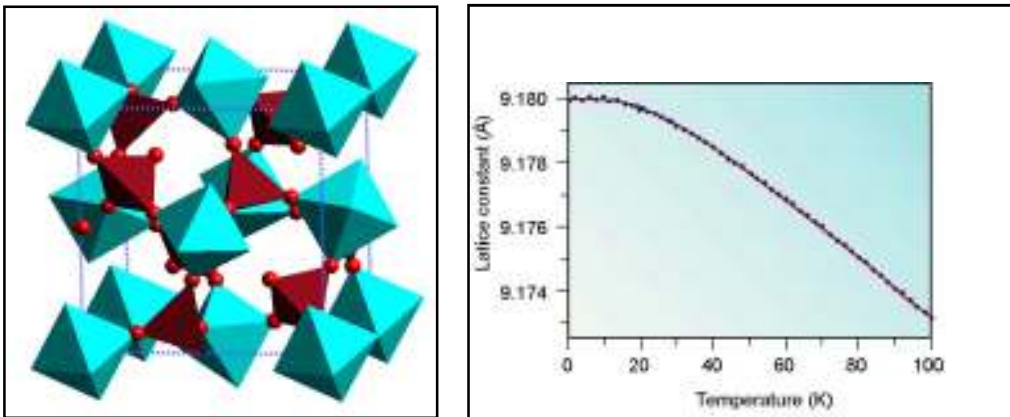
olacak şekilde. Önceki hesaplarda olduğu gibi örgü parametresi $\langle \cos \theta \rangle_T$ ile orantılıdır. O halde,

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle_T &= \langle \cos(\langle \theta \rangle_T + \epsilon) \rangle_T = \langle \cos \langle \theta \rangle_T \cos \epsilon - \sin \langle \theta \rangle_T \sin \epsilon \rangle_T \\ &\approx \cos \langle \theta \rangle_T \left[1 - \frac{1}{2} \langle \epsilon^2 \rangle_T \right] \end{aligned} \quad (2.38)$$

bulunur. Neticede ilk çarpan genleşme, ikinci faktör ise büzüşme faktörüdür. Bundan dolayı genleşme faktörü sıcaklık ile artınca bu pozitif bir genleşmeye sebep olur. Belli bir kritik sıcaklık değeri üzerinde ise faz geçişi meydana gelir. Bu durumda $\langle \theta \rangle_T \rightarrow 0$ olur ve sadece büzüşme etkisi altında NIG oluşur.

Tabii ki yapılar karışıkça bu tip yaklaşımlar yapmak zorlaşır. Bu yaptığımız en basit, sade modeldir.

Kübik ZrW_2O_8 ve benzer kristaller: Bu tür maddeler geniş sıcaklık aralığında yüksek NIG özelliği gösterir. Yapı WO_4 tetrahedrali ve ZrO_6 oktahedralinden meydana gelir. ZrO_6 'lar oksijenler vasıtası ile WO_4 'lere bağlanırlar. Fakat WO_4 tetrahedrali sadece üç köşesinden bağlıdır, tek oksijen boşta kalır böylece. Ricit birimleri bağlayan oksijenlerin yaptığı –daha doğrusu sadece yapabildiği – enine salınımlar gerilim etkisinin ve dolayısıyla NIG' nin ortaya çıkmasına sebep olurlar. Aşağıda ZrW_2O_8 birim hücresi ve sıcaklık ile hacmin sıcaklık ile bağlı değişim grafiği verilmiştir. O atomlarının ricit birimleri nasıl bağladığı görülmektedir.



Şekil 2.12 Kübik ZrW_2O_8 yapısı ve örgü parametresinin sıcaklık bağımlılığı: Eğimin negatif olduğuna dikkat ediniz. [David WIG, Evans JSO, Sleight AW, isis.rl.ac.uk (1997)]

Cam ve Cam Seramikler: Bu yapılarda genleşme malzemenin hazırlanışına bağlıdır. NIG yoğunluk arttırılarak veya ısı-ışınla ile azaltılabilir. Benzer etkiyi Na_2O ve K_2O da yapar. Bu yapılar ağ-doldurucu (network filler) olarak görev alırlar. TiO_2 ise ağ yedeği (network replacer) olarak düşük sıcaklıkta ve yüksek sıcaklıkta 0 IG' ye yol açar.

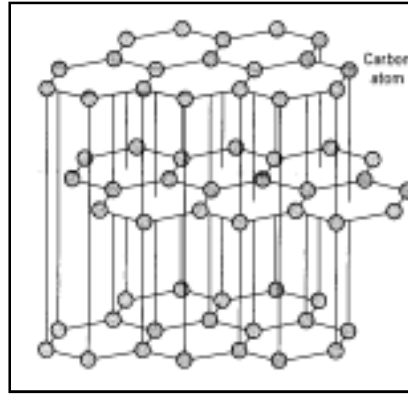
Cam yapıya sahip malzemelerde NIG basınca da oldukça bağlıdır. Bu ise yapının amorfliği ile alakalıdır. Sikka (2004) basınç ile NIG alakasını incelemiş ve NIG gözlenen malzemelerin basınç ile kristalden amorf doğru faz değiştirdiğini göstermiştir. Yine tetrahedral bağlı camda da düşük sıcaklıkta NIG gözlenir. Düşük sıcaklıklarda cam yapıların ısı kapasitesi Debye Teorisine uygun olarak T^3 şeklinde azalır. Fakat bu münasebet $1 - 2 K$ civarında bozulup sıcaklıkla doğrusal olarak değişecek hale gelir. Gerçi bu davranış böyle düşük sıcaklıklarda akım yöntemiyle ölçüm yapmayı neredeyse imkansız kılar.

Lineer sıcaklık bağımlılığının ileride titreşim-dışı etkilerde zikredeceğimiz tünelleme sebebiyle olduğu kabul edilir. Şu ana kadar izotropik NIG ile ilgilidir. Bu özellik iskelet yapılarda ve camlarda gözlenmiştir.

2.2 Anizotropik Durum

Bu bölümde IG'nin kristal yönelimine göre değiştiği durumları yani anizotropik durumları inceleyeceğiz. Anizotropik genleşmede doğal olarak tensör notasyonu kullanılır. Aslında yapacağımız şey önceki teorik elemanları anizotropik hale sokmaktan başka bir şey olmayacak.

β kübik olmayan kristallerde de negatif olabilir. Bu sağlanmasa dahi β' nın en az bir bileşeni negatif değer alabilir. Bu halde izotropik durumdakinden daha fazla kombinasyonlar olsa dahi temelde yatan fiziksel prensipler oldukça benzerdir.



Şekil 2.13 Grafit kristalinin görünümü: Altıgen örgülü düzlemler katmanlı şekilde dizilmişlerdir.

Anizotropik genişlemeye en iyi ve tanınan örnek Grafit Kristalidir. Grafit bilindiği gibi katmanlı yapıda altıgen örgüye sahip bir kristaldir. Karbon atomları düzlemde altıgen olarak sıkıca bağlanmış olmalarına rağmen düzlemlere dik doğrultularda ise bağlar zayıftır. Böylece katmanlar arası etkileşim ihmal edilebilir. Her katman bir zar gibi kabule edilirse o zaman Gerilim etkisi ile sıcaklık arttıkça katmanlara paralel yönde büzüşme (negatif genişleme) gerçekleşir. Aynı zamanda dik doğrultuda da genişleme normal olarak cereyan eder. Yani genişleme bir yönde pozitif iken diğer yönde negatif olur.

2.2.1 Termodinamik Yaklaşım-Yarıharmonik Teori

Hacim değişikliğinde olduğu gibi şekil değişikliğini tesbit etmek için stres ile zor (strain) bilinmelidir. Çünkü bunlar Genelleştirilmiş Hooke Yasası'nda sırasıyla "kuvvet" ve "deformasyona" karşılık gelirler. Bu sayede maddenin elastik sabiti bulunabilir:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.39)$$

Yukarıdaki ifadeye göz atacak olursak, sabit zor altında sıcaklık artırılırsa o zaman maddede anizotropik bir termal strese sebep olacaktır. Böylece maddenin genişmesi elastik katsayısı, aslında tensörü, yoluyla elde edilebilir.

Şimdi genel olarak anizotropik kristallerin teorisine göz atıp ortorombik kristal için de bir uygulama vereceğiz.

Termodinamik hesaplamalar referans konfigürasyonu sıcaklık (T) ve zor (ε) değişimine karşın aynı kabul edilirse kolayca yapılabilir. İç enerji (U) ve entropi (S) denge durumunda sistemi belirleyen “bir” ve “tek” fonksiyonlar olduklarından Helmholtz Enerjisi ($F = U - TS$) de T ve ε ‘un fonksiyonu olacaktır.

Burada yapacağımız şey termodinamikte olduğu gibi kısmi türev almaktır. Bu kolaylığın ise bir karşılığı vardır. O da hesapların ilk konfigürasyona bağlı olmasıdır !

ε_λ ‘ya eşlenik olan termal stres:

$$\sigma_i = \frac{1}{V^0} \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\varepsilon', T} \quad (2.40)$$

şeklinde tanımlanır. Parantez dışındaki ε' , ε_i dışındaki tüm zorlar türev alırken sabit tutuluyor demektir. V^0 referans konfigürasyonu hacmi demektir. Gibbs enerjisi de

$$G = F - V^0 \sum_i \sigma_i \varepsilon_i \quad (2.41)$$

şeklinde tanımlanır. O halde

$$dG = dF - V^0 \sum_i \varepsilon_i d\sigma_i \quad (2.42)$$

Gibbs enerjisinin diferansiyelidir . σ_i simetrik stres tensörü σ_{ij} tensörünün bağımsız elemanlarıdır. Referans konfigürasyonunda

$$\sigma_1^0 = \sigma_{11}^0 ; \sigma_2^0 = \sigma_{22}^0 ; \sigma_3^0 = \sigma_{33}^0 ; \sigma_4^0 = \sigma_{23}^0 ; \sigma_5^0 = \sigma_{31}^0 ; \sigma_6^0 = \sigma_{12}^0 \quad (2.43)$$

şeklinde tanımlanırlar. Bu notasyon tensörün sahip olduğu simetri sebebiyle fazla indis kullanmaktan bizi korur. Ayrıca deformasyon ve stresi tensör değil, 6 boyutlu bir vektör olarak ele almamızı sağlar. Bu Voigt Notasyonu’ dur.

Bu tanımlamalar ışığında IGK’yı

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} \right)_\sigma \quad (2.44)$$

şeklinde tanımlarız. Bir maddenin elastik özellikleri ise C_{ij} ve S_{ij} tensörleri ile belirlenir. İzotermal sertlik C_{ij}^T , sabit sıcaklıkta j numaralı zorun değişimine karşın i numaralı stresin değişimi olarak verilir:

$$C_{ij}^T = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{\varepsilon', T} = \frac{1}{V^0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_{\varepsilon', T} \quad (2.45)$$

Tersine yumuşaklık da

$$S_{ij}^T = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \sigma_j} \right)_{\sigma', T} = -\frac{1}{V^0} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)_{\sigma', T} \quad (2.46)$$

şeklinde sertliğe benzer olarak tarif edilir. Bu iki büyüklük birbirine eşleniktir:

$$\sum_j C_{ij}^T S_{jk}^T = \sum_j C_{ij}^S S_{jk}^S = \delta_{ik} \quad (2.47)$$

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq k \end{cases}$$

Krönecker sembolüdür. Bu son eşitlikleri kullanarak IGK şöyle de tanımlanabilir:

$$\alpha_i = -\sum_{j=1}^6 S_{ij}^T \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial T} \right)_{\varepsilon} \quad i = 1, \dots, 6 \quad (2.48)$$

6 adet eşitlik elde edilir. Termodinamik Grüneisen Fonksiyonu'nu, tanımladığımız yeni büyüklükler üzerinden tanımlayalım. Yine 6 adet GF bileşeni gelecek karşımıza:

$$g_i(\varepsilon, T) = -\left[\partial \sigma_i / \partial \left(\frac{U}{V^0} \right) \right]_{\varepsilon} \quad i = 1, \dots, 6 \quad (2.49)$$

g_i elemanları da yine σ_i da olduğu gibi simetrik tensörün elemanlarıdır. Son iki ifade birleştirilip ısı sığası hatırlanırsa:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\varepsilon-\sigma} = C_{\varepsilon-\sigma} \quad (2.50)$$

(sırasıyla C_V ve C_P ye karşılık gelir)

$$\alpha_i = -\frac{C_{\varepsilon}}{V^0} \sum_{j=1}^6 S_{ij}^T g_j = -\frac{C_{\sigma}}{V^0} \sum_{j=1}^6 S_{ij}^S g_j \quad i = 1, \dots, 6 \quad (2.51)$$

Şeklinde IGK ve GF birbirine bağlanır. Bu bağıntılar

$$\beta = \frac{\gamma_X T C_V}{V} = \frac{\gamma_X S C_P}{V} \quad (2.52)$$

bağıntıları ile denktir. Eşlenik kavramı yardımı ile ifadeler şu şekilde yazılabilir:

$$g_i = \frac{V^0}{C_\varepsilon} \sum_{j=1}^6 C_{ij}^T \alpha_j = \frac{V^0}{C_\sigma} \sum_{j=1}^6 C_{ij}^S \alpha_j \quad i = 1, \dots, 6 \quad (2.53)$$

Yukarıdaki (1.51) denklemindeki α_i ifadesi ve yine eşleniklik ile

$$g_i = -\frac{V^0}{C_\varepsilon} \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \right)_\varepsilon = \frac{1}{C_\sigma} \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\varepsilon', T} = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\varepsilon', S} \quad (2.54)$$

eşitlikleri elde edilir. Diğer eşitlikler de

$$\frac{C_\sigma}{C_\varepsilon} = 1 + \sum_i \alpha_i g_i T \quad (2.55)$$

$$C_{ij}^S = \sum_k C_{ik}^T (\delta_{kj} + \alpha_k g_j T) = C_{ij}^T + \frac{TC_\varepsilon}{V^0} g_i g_j \quad (2.56)$$

$$S_{ij}^T = \sum_k S_{ij}^S (\delta_{kj} + \alpha_j g_k T) = S_{ij}^S + \frac{TV^0}{C_\sigma} \alpha_i \alpha_j \quad (2.57)$$

Elde ettiğimiz formüllerin hidrostatik basınç altında farklı kristal simetrilerine uygulanışlarına bakalım. Kristal simetrileri tensör formundaki termoelastik büyüklüklerin kimi bileşenlerinin eşitliğini, yani bağımsız değişken eleman sayısını azaltır. Böylece eldeki kristalin termoelastik özellikleri daha az parametre ile tesbit edilmiş olur. Şimdi bazı uygulamalara bakalım:

Kübik Kristal: Bu en simetrik kristal yapısıdır ve sadece tek katsayı ile temsil olunur. Bu ise

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma; \quad \gamma_4 = \gamma_5 = \gamma_6 = 0 \quad (2.58)$$

değeridir. Bunu kullanarak formüller aşağıdaki hali alır:

$$\alpha_\perp = \frac{C_\varepsilon}{V} (3s_{11}^T) \gamma_\perp = \frac{C_\sigma}{V} (3s_{11}^S) \gamma_\perp = \alpha_\parallel \quad (2.59)$$

Eksenel Kristaller: Bu durumda bir eksene göre simetri vardır. O zaman bağımsız değişken sayısı iki olur:

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_\perp ; \quad \gamma_3 = \gamma_\parallel ; \quad \gamma_4 = \gamma_5 = \gamma_6 = 0 \quad (2.60)$$

Notasyonda da gösterildiği üzere bunların biri simetri düzlemine dik, diğeri ise paralel olur. Bunlar ışığında:

$$\gamma_{\perp} = \frac{1}{2C_{\epsilon}} \left(\frac{\partial S}{\partial \ln a} \right)_{cT} ; \quad \gamma_{\parallel} = \frac{1}{2C_{\epsilon}} \left(\frac{\partial S}{\partial \ln c} \right)_{aT} \quad (2.61)$$

ve böylece $\gamma_{\perp}$ ve $\gamma_{\parallel}$ 'ya benzer şekilde

$$\alpha_{\perp} = \frac{C_{\epsilon}}{V} [(s_{11}^T + s_{12}^T)\gamma_{\perp} + s_{13}^T\gamma_{\parallel}] = \frac{C_{\sigma}}{V} [(s_{11}^S + s_{12}^S)\gamma_{\perp} + s_{13}^S\gamma_{\parallel}] \quad (2.62)$$

$$\alpha_{\parallel} = \frac{C_{\epsilon}}{V} (2s_{13}^T\gamma_{\perp} + s_{33}^T\gamma_{\parallel}) = \frac{C_{\sigma}}{V} (2s_{13}^S\gamma_{\perp} + s_{33}^S\gamma_{\parallel}) \quad (2.63)$$

bulunur. s_{ij} 'ler ise

$$s_{11} + s_{12} = \frac{c_{33}}{D} ; s_{13} = -\frac{c_{13}}{D} ; s_{33} = \frac{c_{11}+c_{12}}{D} ; D = (c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2 \quad (2.64)$$

şeklinde belirlenir.

$$\chi_{\perp} = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) ; \quad \chi_{\parallel} = (2s_{13} + s_{33}) ; \quad \chi = 2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel} \quad (2.65)$$

sıkıştırılabilirlik bileşenleridir.

Ortorombik Kristaller:Bu kristal grubunda bağımsız üç eleman bulunur. Bunlar da kristal geometrisinden anlaşılacağı üzere üçtür:

$$\gamma_1 ; \quad \gamma_2 ; \quad \gamma_3 ; \quad \gamma_4 = \gamma_5 = \gamma_6 = 0 \quad (2.66)$$

Bu parametreler şöylece ifade edilirler:

$$\gamma_1 = \frac{1}{C_{\epsilon}} \left(\frac{\partial S}{\partial \ln a} \right)_{bcT} ; \quad \gamma_2 = \frac{1}{C_{\epsilon}} \left(\frac{\partial S}{\partial \ln b} \right)_{acT} ; \quad \gamma_3 = \frac{1}{C_{\epsilon}} \left(\frac{\partial S}{\partial \ln c} \right)_{abT} \quad (2.67)$$

IGK ise

$$\alpha_1 = \frac{C_{\epsilon}}{V} (s_{11}^T\gamma_1 + s_{12}^T\gamma_2 + s_{13}^T\gamma_3) = \frac{C_P}{V} (s_{11}^S\gamma_1 + s_{12}^S\gamma_2 + s_{13}^S\gamma_3) \quad (2.68)$$

$$\alpha_2 = \frac{C_{\epsilon}}{V} (s_{12}^T\gamma_1 + s_{22}^T\gamma_2 + s_{23}^T\gamma_3) = \frac{C_P}{V} (s_{12}^S\gamma_1 + s_{22}^S\gamma_2 + s_{23}^S\gamma_3) \quad (2.69)$$

$$\alpha_3 = \frac{C_{\epsilon}}{V} (s_{13}^T\gamma_1 + s_{32}^T\gamma_2 + s_{33}^T\gamma_3) = \frac{C_P}{V} (s_{13}^S\gamma_1 + s_{32}^S\gamma_2 + s_{33}^S\gamma_3) \quad (2.70)$$

Monoklinik Kristaller: Monoklinik yapıda dört farklı parametre bulunur. Bunlar:

$$\gamma_1 ; \gamma_2 ; \gamma_3 ; \gamma_5 ; \gamma_4 = \gamma_6 = 0 \quad (2.71)$$

Benzer şekilde IGK da tesbit edilebilir. Kaç farklı bağımsız tensör elemanı olduğunu nasıl bileceğiz ? Sanki hissi bir yaklaşım yapıyormuşuz gibi gelebilir. Fakat öyle değildir tabii ki. Bunun tesbitinin yolunu verelim:

Başta da söylediğimiz gibi termoelastik hesaplamalarda kullandığımız Helmholtz Serbest Enerjisi'ni göz önüne alalım. Yukarıda genelleştirilmiş halini verdiğimiz Hooke Yasası'ndan

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (2.72)$$

yazılır. (Yine lineer durumda formülün $\frac{1}{2} k x^2$ olduğunu hatırlayalım) Verilen bir kristal yapı için kaç adet bağımsız elemanın olduğunu bulmak için simetri operasyonları C_{ijkl} ye uygulanır. Sonuçta değişen elemanlar 0 olarak alınır. Sebebi ise tabii ki enerjinin simetri operasyonu altında değişmez kalması gerekliliğidir. Bunu kübik yapıya uygulayalım. Açık halde C_{ijkl} tensörünü yazalım.

$$C_{ijkl} \rightarrow C_{mn} \quad ij \rightarrow m ; kl \rightarrow n \quad m, n = 1,2,3,4,5,6 \quad i, j, k, l = 1,2,3 \quad (2.73)$$

$$C_{mn} = \begin{bmatrix} C_{11} & \cdots & C_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{61} & \cdots & C_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & \cdots & C_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{16} & \cdots & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.74)$$

son adımda simetriklik özelliği kullanıldı. Şimdi kübün z ekseninde 90 derece döndürelim. Bu durumda ,

$$x \rightarrow y ; y \rightarrow -x ; z \rightarrow z \quad (2.75)$$

olur, birim vektörler böylece dönüşür. Bu değişiklikleri $C_{ijkl} \rightarrow C_{mn}$ 'ya koyup bu dönüşüm altında değişen elemalar 0 alınır, diğerleri ise duruma göre eşit veya farklı olurlar. Bizim bağımsız dediğimiz elemanlar, böylece tesbit edilmiş olur. Yani temel prensip olarak simetri dönüşümü altında invariant kalan birbirinden farklı eleman sayısından bahsediyoruz. Devam edelim:

Bu koordinatlar ile indisler arasında şöyle bir bağlantı vardır:

$$x \rightarrow 1 ; y \rightarrow 2 ; z \rightarrow 3 \quad (2.76)$$

$$11 \rightarrow 1 ; 22 \rightarrow 2 ; 33 \rightarrow 3 ; 23 \rightarrow 4 ; 13 \rightarrow 5 ; 12 \rightarrow 6 \quad (2.77)$$

Böylece, mesela, C_{mn} ye yukarıdaki dönüşümü uygulayalım. Bu

$$1 \rightarrow 2 ; 2 \rightarrow -1 ; 3 \rightarrow 3 \quad (2.78)$$

dönüşümü yapılacak demektir. O zaman da dönüp C_{ijkl} 'ye dönüp bakmak gerekir. Çünkü C_{mn} gösterimden ibarettir.

$$C_{xxxx} \rightarrow C_{yyyy} \rightarrow C_{-x-x-x-x} \rightarrow C_{xxxx} \quad (2.79)$$

Yani değişmez !

$$C_{xxyy} \rightarrow C_{yy-x-x} \rightarrow C_{yyxx} \rightarrow C_{-x-xyy} \rightarrow C_{xxyy} \quad (2.80)$$

Yine değişmez!

$$C_{xyxy} \rightarrow C_{y-xy-x} \rightarrow C_{yxyx} \rightarrow C_{-xy-xy} \rightarrow C_{xyxy} \quad (2.81)$$

Ve yine değişmez! Kübik kristal için değişmeyenler bunlardır. Bir de değişeni görelim:

$$C_{xxyy} \rightarrow C_{yyy-x} \rightarrow C_{-x-x-xy} \rightarrow C_{-xxyy} \quad (2.82)$$

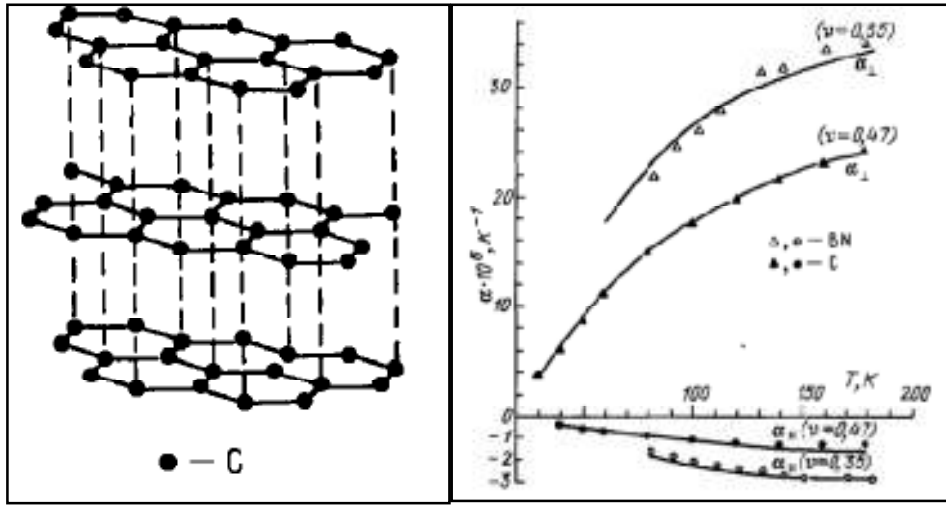
Tek sayıda x olduğundan değişti. Bu sebeple tek sayıda x veya y içeren terimler 0 alınır! Bu söylenen tabii ki bu dönüşüm için geçerlidir. Bu konuyu da izah ettikten sonra şimdi de örnek malzemelere geçelim.

2.2.2 Muhtelif Numuneler

Bu bölümde yukarıda teorik çerçevesi çizilmiş olan anizotropik malzemelerden örnekler vereceğiz. Sınıfların sayıları oldukça fazla olduğundan biz burada temel numuneleri göreceğiz. Burada deneysel olarak incelediğimiz numunelerin sınıfları yanı sıra başka malzeme sınıflarını da göz önüne aldık.

Katmanlı Yapılar: Evvela ideal bir katmanlı yapının tanımını verelim. Bu yapılar düzlemde sıkı sıkıya bağlı, buna karşılık da düzlemler birbirilerine nisbeten daha zayıf

bağlıdır. Yani elastiklik sabitlerinden s_{11} ve s_{13} , s_{33} 'den oldukça küçüktür. Daha önce de söylemiş olduğumuz gibi Grafit kristali bu şartları oldukça iyi sağlar.



Şekil 2.14 Solda Grafit Kristal yapısı, sağda ise Grafit ve Boron Nitrit için lineer ısısal genleşme eğrileri: Beyaz renkli işaretler BN, siyahlar ise C kristalidir. Siyah çizgiler teorik hesaplanmıştır. GK düzlemler dik doğrultuda pozitif, paralel doğrultuda ise negatiftir [17, 18].

Kristaldeki anizotropinin kuvveti ısısal genleşmenin karakterini de etkiler. Yüksek anizotropiye sahip kristallerin elastiklik sabitleri de bu özelliği yansıtırlar. Buradan da ısısal genleşme özelliklerine geçmek mümkündür. Yani elastik özellikler ısısal genleşme için bir ipucu vermektedir. Böyle yüksek anizotri önceki bölümlerde bahsettiğimiz Bağ-Germe etkisinin ortaya çıkmasına sebep olur. Buna benzer kristalleri ilk defa I.M. Lifschitz zar benzerliğini kullanarak açıkladı. Mevzu anlamak için bazı hesaplamalara ihtiyacımız var. Onun için fonon spektrumu ve elastiklik sabitlerini kullanacağız. Fononların dağılım bağıntısı

$$\rho \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (2.83)$$

hareket denkleminde ve

$$|C_{iklm}k_k k_l - \rho \omega^2 \delta_{im}| = 0 \quad (2.84)$$

determinantının çözülmesinden elde edilir. Burada k_j 'ler dalga vektörünün bileşenlerini gösterirler. Şimdi kristalimizi altıgen geometride kabul edelim. (Grafit

gibi). O zaman kristal $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{44}, C_{33}, C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ ile temsil edilirler. O halde (2.84) denklemi açıkça

$$\omega_1^2 = \frac{k^2}{\rho} (C_{66} \sin^2 \theta + C_{44} \cos^2 \theta) \quad (2.85)$$

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{k^2}{2\rho} [(C_{11} + C_{44}) \sin^2 \theta + (C_{33} + C_{44}) \cos^2 \theta \pm \{[(C_{11} - C_{44}) \sin^2 \theta + (C_{33} - C_{44}) \cos^2 \theta]^2 + 4(C_{44} + C_{13})^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta\}^{1/2}] \quad (2.86)$$

Burada θ dalga vektörü k ile kristalin simetri eksenindeki açıdır. Eğer yüksek anizotropiden bahsedecek olursak o zaman elastiklik katsayıları arasında

$$C_{13}, C_{33}, C_{44} \ll C_{11}, C_{12} \quad (2.87)$$

durumu sağlanmalıdır. Bu durum muvacehesinde dağınım bağıntıları

$$\omega_1^2 = \frac{(C_{11}-C_{12})}{2\rho} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{C_{44}}{\rho} k_z^2 \quad (2.88)$$

$$\omega_2^2 = \frac{C_{11}}{2\rho} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{C_{44}}{\rho} k_z^2 \quad (2.89)$$

$$\omega_3^2 = \frac{C_{44}}{\rho} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{C_{33}}{\rho} k_z^2 \quad (2.90)$$

halini alırlar. Bu kollardan her biri farklı bir yönelime, yer değiştirmeye karşılık gelir. Nitekim ilk iki ifade atomların düzlemler üzerindeki yer değişimlerine ve üçüncü kol ise düzlemler arası yer değişimlerine tekabül eder. Bulunan bu frekans değerlerinden ilk ikisi deneylerle uyuşmaktadır. Fakat (2.90) denklemi deneysel değerinden daha küçüktür. Bu problemi Lifschitz (2.90) denkleminde kuadratik bir terim ilavesiyle çözmüştür. Bu ilave paralel düzlemlerin bağımsız olarak dalgalanmalarından kaynaklanan bir düzeltmenin sonucudur. Elastiklik teorisince frekansa gelecek ilave terim ince bir levhanın salınımı probleminden mülhem:

$$\mu(k_x^2 + k_y^2)^2 \quad (2.91)$$

şeklindedir. μ bu salınımlara karşı sertliğin bir ölçüsüdür. Elastiklik teorisi ise böyle bir levha için düzeltme terimini

$$\omega^2 = \frac{Ed^2}{12\rho(1-\sigma^2)} k_{\parallel}^4 \quad (2.92)$$

verir. Burada E , levhanın Young modülü, σ Poisson oranı, d levhanın kalınlığı, $k_{\parallel}$ dalga vektörünün düzleme paralel bileşeni yani $(k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$ 'ye eşittir. Neticede düzlemlere dik yöndeki titreşim frekansı

$$\omega_3^2 = \frac{C_{44}}{\rho} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{C_{33}}{\rho} k_z^2 + \mu (k_x^2 + k_y^2)^2 \quad (2.93)$$

halini alır.

Ortorombik ZrW_2O_8 : İlk bölümdekinden farklı olarak bu malzemede genleşme, simetrisi sebebiyle anizotropik olarak meydana gelir. 2 GPa üzerinde kübik yapıdaki malzeme ortorombik yapıya dönüşür. Bu faz geçişi neticesinde birim hücrenin hacminde %5 -lik bir azalma olduğu tesbit edilmiştir. Bu durumda kübik yapıdan farklı olarak $Z = 1$ olan tüm O atomları $Z = 2$ olurlar ve basıncın kaldırılmasına rağmen bu etki kalıcı olur. Öyle ki bu sebeple Gerilim etkisi zayıflar böylece daha düşük mertebede NIG gözlenir. Sayısal örnekler vermek gerekirse 150 K altında genleşme neredeyse izotropiktir ve IGK, $\beta \approx -5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ civarındadır. Bu izotropi sıcaklık 350 K üzerinde iken yüksek anizotropiye dönüşür:

$$\alpha_a = 11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}; \alpha_b = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}; \alpha_c = -10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (2.94)$$

Negatif genleşmenin c yönünde olmasına sebep c yönündeki bağın 3 kat artmasıdır. Bu şekilde yapı ortorombik hal alır.

Oksitler: Negatif Isısal Genleşme özelliğine sahip aynı zamanda kübik olmayan oksitler genelde iskelet yapıya sahip kristallerdir. Önceden bahsettiğimiz üzere de bu yapılarda O atomları köprü rolü oynamaktadır. Çoğu iskelet yapıda simetri kübik yapıdan düşüktür. Bu da negatif genleşmeye sebebiyet verir.

2.3 Titreşim-dışı Etkiler

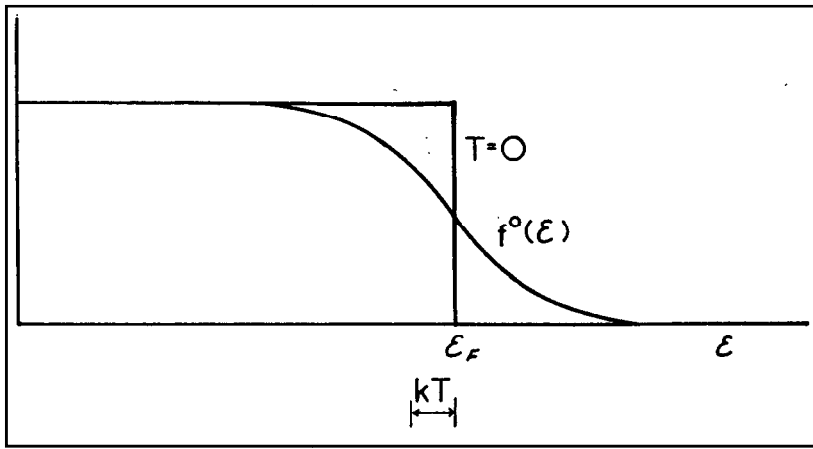
Düşük sıcaklık durumunda genleşmeye titreşimsel katkılar T^{-3} mertebesinde olur. Bu durumda titreşim etkilerinden farklı etkiler kendini belli etmeye başlar. Yani farklı serbestlik derecelerinden gelen katkılar titreşim katkısı mertebesinde veya daha yüksek mertebede olurlar. İşte bu gibi durumların incelenmesi için burada temel birkaç titreşim-dışı etkiyi göz önüne alacağız.

2.3.1 Elektronik Etkiler

2.3.1.1 İletim Elektronları

Temel katıhal bilgilerinden biliyoruz ki uyarılarak iletim bandına geçen elektronlar, yani serbest elektronlar ısı kapasitesi ve entropiye sıcaklık ile doğru orantılı olarak katkıda bulunurlar. Basitçe şöyle gösterelim:

Bir metal ısıtıldığı zaman ondaki tüm elektronlar değil sadece Fermi Enerjisi ϵ_F 'nin kadarlık enerji civarındaki elektronlar uyarılırlar.



Şekil 2.15 Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu: ϵ_F civarındaki elektronlar uyarılıyorlar ve böylece ilettime katkıda bulunuyorlar. Bunların tüm elektronların sayısına oranı ise

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_F} \quad (2.95)$$

kadardır. Bu oran elektron yoğunluğu n ile çarpılırsa

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_F} n \quad (2.96)$$

uyarılan elektronların sayısı bulunur. Bu da elektron başına düşen enerji ϵ_F ile çarpılırsa uyarılmış elektronların enerjisi

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_F} n \epsilon_F \quad (2.97)$$

olarak bulunur ve neticede iletim elektronlarının ısı kapasitesine katkısı

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_F} n \epsilon_F \quad (2.98)$$

şeklinde sıcaklık ile lineer bağlıdır. Görüldüğü üzere bu değer klasik örgü ısı kapasitesi $\frac{3}{2}nk$ 'dan $\frac{kT}{E_F}$ kat küçüktür. Bu da 100 katlık bir farka tekabül eder. Bu sonuç elektronların katkısının tesbiti için düşük sıcaklıkların neden gerekli olduğunu gösterir.

Bu modele göre serbest elektronun GP' si $\gamma_{el} = \frac{2}{3}$ 'tür. Çoğu metal için de bu büyüklük pozitifdir, tabii ki genleşme de. Stronsiyum metali burada $\gamma_{el} = -4.4$ ile müstesna bir yere sahiptir. Çinkoda ise $\gamma_{el}^{\parallel}$ ve $\gamma_{el}^{\perp}$ pozitif olmasına rağmen $\alpha_{\perp}$ 8 K altında negatif olmaktadır.

2.3.1.2 Elektron Konfigürasyonundaki Değişimler

Bu özelliğin Samaryum Füllerit bileşiğinde geçerli olduğu varsayılmaktadır. Sıvı Helyum sıcaklığından 32 K 'ye kadar bu bileşik ZrW_2O_8 'dan 40 kat kuvvetli bir NIG özelliği gösterir. Sıcaklık yükseldikçe IGK da işaret değiştirmekte ve diğer metal füllerit tuzları ile yakın IGK' ye sahip olmaktadır. Böyle bir durumun vukuu bu maddenin muhtemel iki farklı elektron dizilime sahip olması dolayısı iledir. Samaryum' un $4f^6d^0$ ve $4f^5d^1$ olmak üzere iki farklı elektron dizilimi vardır. d orbitalinin boş olduğu durum maddenin nisbeten büyük bir yarı çapa sahip olduğu dizilime karşılık gelir. Sıcaklığın artması sonucu bir elektronun d orbitaline geçmesi nedeniyle madde nisbeten küçük çaplı olan duruma geçer, sonuçta negatif genleşme gerçekleşmiş olur.

2.3.1.3 Manyetik Malzemeler

Yine düşük sıcaklıklarda gözlenen düşük NGK' yi farklı manyetik malzemeler için inceleyelim. Negatif genleşme bu durumda da hem izotropik hem de anizotropik olabilir. Mesela ortorombik bir kristal olan antiferromanyetik $CuCl_2 \cdot H_2O$ 'de faz geçiş sıcaklığı 4.4 K 'de α_b negatif olmaktadır. Buna karşın monoklinik perovskit olan MnF_3 - de ise her üç genleşme katsayısı bileşeni yine faz geçiş sıcaklığı 42 K altında negatif değerler alırlar. bu değerler 20 ila 42 K arasında $\beta \approx -120 \times 10^{-6} K^{-1}$ gibi büyük bir değer alır. Böyle büyük bir değer için yörünge sıralanması (orbital ordering) olduğunu varsayarsak, bunun için nisbeten yüksek sıcaklıklar gerektiği için bunun sebebini spin sıralanması olarak düşünebiliriz.

Burada NIG' ye sebep manyetosıkıştırırmadır (magnetostriction). Bu da şöyle etkisini gösterir; spinler düşük sıcaklıkta paralel olarak dururlar. Sıcaklığın artması neticesinde bu düzen bozulur. Yani sistem daha düzensiz bir duruma geçer, başka bir deyişle entropi artar. Denklem (2.7) ve (2.8)' den $\beta = -\frac{1}{V}(\frac{\partial S}{\partial P})_T$ olduğu hatırlanırsa sıcaklığın artması sonucu basınç artar ve böylece $\beta < 0$ olur. Sayısal örneklerde de verdiğimiz gibi bu yüksek NGK değeri titreşimsel etkileri de bastırıp düşük IG meydana gelmesini sağlar. Metallerde gördüğümüz bu düşük IGK özelliği sebebiyle "Sıfır Genleşme" ye sahip maddelerin sentezlenmesi hedeflenmektedir. Tabii ki bu metalden metale farklı yollarla gerçekleşir.

Mesela *YbGaGe* iletken bileşiğinde "0" GK gözlenmiştir. Bu malzemede fenomen serbest elektronların sıcaklık sebebiyle *Yb* atomundan *Ga* atomuna geçmesi ile meydana gelmektedir. Bu geçiş esnasında *Yb* atomu küçülür fakat *Ga* ihmal edilebilecek kadar küçülür. Bahis konusu numunede iki yöndeki IGK negatif olmasına rağmen diğer üçüncü yöndeki yüksek IGK birim hücre hacminin neredeyse sıfıra yakın miktarda artmasına sebebiyet verir. Burada gerçekleşen olay önceki bölümde bahsedilen elektron dizilimi modeline birçok yakınlıklar gösterir.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Isısal Genleşme Katsayısı' nın tanımından da anlaşılacağı üzere bu katsayının tesbiti için belli bir sıcaklık artışına karşılık gelen uzunluk değişimi ölçülmelidir. Ölçümün hassasiyeti problemi aşılmalıdır. Bu sıcaklık artış miktarına bağlıdır. Eğer sonlu büyüklükler cinsinden IGK yeniden yazılacak olursa

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3.1)$$

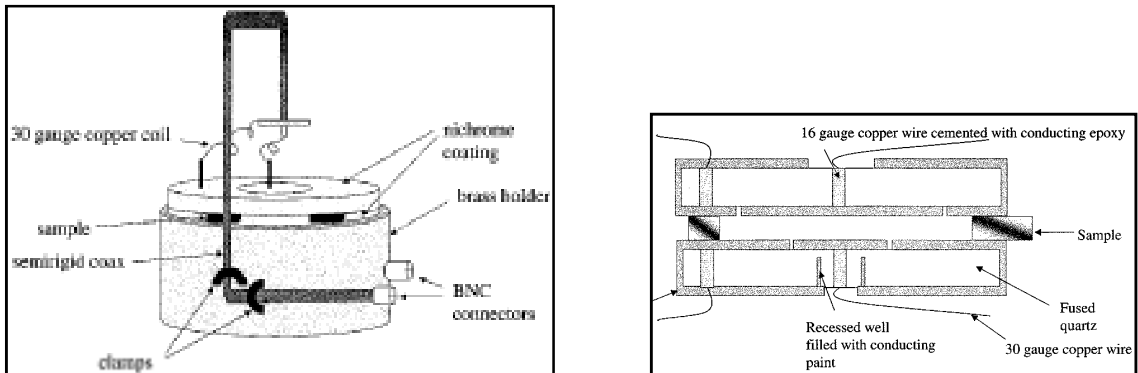
halini alır.

IGK' nin $10^{-5} K^{-1}$ mertebesinde olduğunu varsayalım. Eğer ölçümün %1 hata ile yapılmasını istiyorsak $\frac{\Delta L}{L} \sim 10^{-7}$ 'lik çözünürlük elde etmek için sıcaklık $1 K$ 'lik basamaklarla artmalıdır. Ayrıca çözünürlük faktörü numune boyuna da bir kısıtlama getirmektedir.

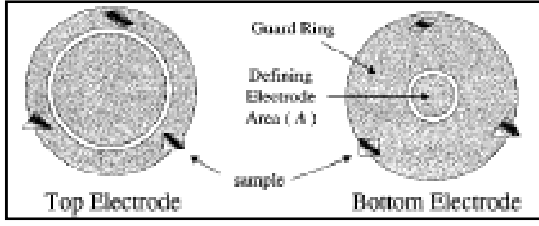
3.1 Elektriksel Yöntemler

3.1.1 Kapasitans Dilatometrisi

Bu ölçüm yöntemi genelde paralel levhalı kapasitörün levha aralığının sıcaklık ile değişimine bağlı olarak elektriksel sığa değerinin değişimine dayanır. Yöntemin ilk kullanıldığı zamanlar bu sığa değişimi bir LC rezonans devresinde rezonans frekansı değişimlerinden tesbit ediliyordu. Bu yöntem yaygınlık kazanamamıştır. Kapasitans yönteminde hala yaygınlığını sürdüren teknik "Üç kutuplu kapasitans" yöntemidir.



Şekil 3.1 Solda kapasitans hücresinin dıştan görünümü, sağda ise yandan görünüş



Şekil 3.2 Kapasitans hücresinin üstten görünüşü

Klasik bir kapasitör dilatometrede cihazın yapılmış olduğu referans malzemesi ve ölçümünü yaptığımız numune arasında uzunluk farkı, levhalar arasındaki boşluğu oluşturur. Bu uzunluklara sırasıyla L_{ref} ve L_{num} dersek

$$L_{ref} - L_{num} = g = \frac{\epsilon_0 A}{C} \quad (3.2)$$

ile verilir. Bilindiği üzere ϵ_0 boş uzayın dielektrik sabiti; A , C sığasına sahip levhaların alanıdır. Aradaki mesafenin değişimine bağlı olan hassasiyet

$$\frac{\Delta g}{L_{ref}} = \left(\frac{g}{L_{ref}} \right) \left(\frac{\Delta g}{g} \right) = - \left(\frac{g}{L_{ref}} \right) \left(\frac{\Delta C}{C} \right) = - \left(\frac{\epsilon_0 A}{L_{ref} C} \right) \left(\frac{\Delta C}{C} \right) \quad (3.3)$$

elde edilir. Bu ifadeden görülebileceği üzere 10^{-10} ya da daha yüksek hassasiyetler için, genelde $\frac{g}{L_{ref}} \sim 10^{-2}$ olduğu da göz önüne alınırsa, $\frac{\Delta C}{C}$ de 10^{-7} mertebesinde olmalıdır.

Tabii ki bu ölçümlerin sağlamlığını etkileyen ve yukarıda göz önüne almadığımız faktörler de olacaktır. Bunlar şöylece sıralanabilir: Levhalar arası elektrik alanının düzgün olmaması, levhaların tam paralel olamaması, ısısal genleşme sebebiyle levha alanlarının değişimi, vs.

Kısaca IGK ile bağlantıyı da kuralım:

$$L_{num} = L_{ref} - g \quad (3.4)$$

olduğunu biliyoruz. Buradan

$$\alpha_{num} = \left(\frac{L_{ref}}{L_{num}} \right) \alpha_{ref} - \left(\frac{1}{L_{num}} \right) \frac{dg}{dT} \quad (3.5)$$

α_{num} ve α_{ref} sırasıyla numune ve referans malzemesinin ısısal genleşme katsayılarıdır.

3.1.2 İndüktans Dilatometrisi

Bu yöntemde numune çiftlenmiş indüktörlerden ikincil olanına bağlanmıştır. Sıcaklık karşısında meydana gelen boyut değişimi böylece karşılıklı indüktansın değişmesine sebebiyet verir.

Mevzu bahis yöntem manyetik etkilere karşı hassa olması dolayısıyla yerini yukarıda da bahsetmiş olduğumuz kapasitans dilatometrisine bırakmıştır.

3.2 Optik Yöntemler

3.2.1 Girişim Yöntemi

Bu ölçüm yöntemi ölçüm yöntemi Fizeu' nun mineraller üzerindeki çalışmalarıyla (yıl 1860) başlamış ve şu anda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüze kadar farklı interferometrik yöntemler türemiştir. Bu konuyu 4. Bölümde ayrıntılı olarak ele alacağız.

3.2.2 X Işını Kırınımı Yöntemi

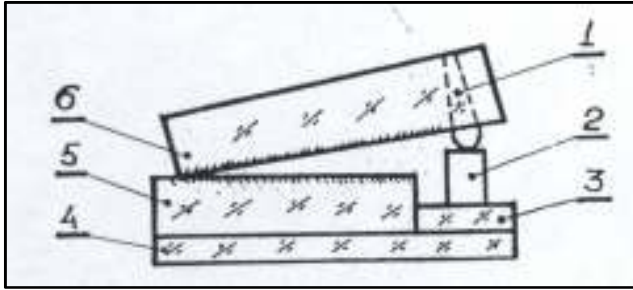
X –ışını kırınımı yöntemi normal sıcaklıklarda çoğu katı için kullanışlıdır. Ayrıca Debye-Scherrer toz yöntemi yardımıyla anizotropik genleşme ölçümleri de büyük numunelere ihtiyaç duyulmadan yapılabilir. Bu yöntem 100 K altında IGK ölçümleri için genelde kafi değildir. Ayrıca yöntemin yapısı itibarıyla direkt olarak IGK değil birim hücredeki atomların yer değiştirmesi ölçülmektedir. Bu sebeple sonuçlarda hata oranı artmaktadır.

4. DENEY DÜZENEĞİ VE DENEYİN YAPILIŞI

4.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar

4.1.1 Girişimölçer

Deney düzeneğinin en mühim parçası olan girişimölçer temel olarak birbirinden bağımsız iki adet kuvars camdan oluşur. Bu camların en büyük özellikleri neredeyse pürüzsüz bir yüzeye sahip olmaları ve IKG' larının oldukça düşük olmalarıdır. Bu sayede deneyde oluşabilecek hata da daha düşük olur.

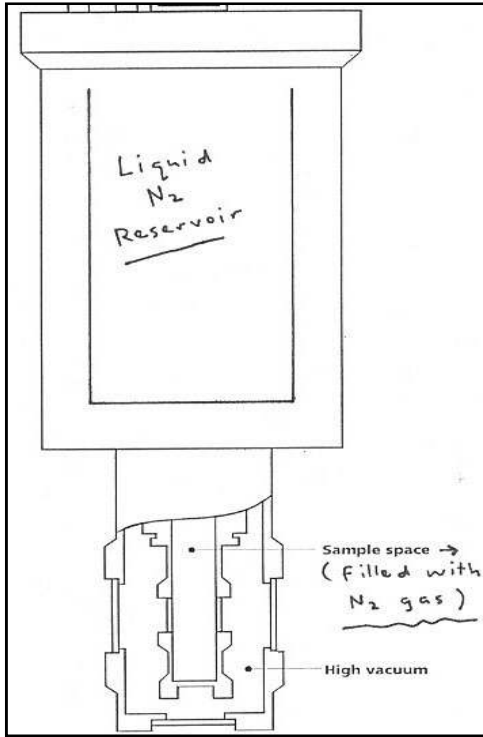


Şekil 4.1 Girişimölçer 1.Kuvarstan yapılmış destek ; 2.Numune; 3-4.Numunenin durduğu tutucu; 5-6.Kuvars camlar

Girişim, İki kuvars camın arasındaki hava kaması sayesinde meydana gelir ve desenler de bu kamadaki açının numunenin boyuna bağlı olarak değişmesi sonucu kayarlar. Bu kayma miktarının tesbiti bizi IKG' ya götürür.

4.1.2 Kreostat

Düşük sıcaklık deneylerinin olmazsa olmazı Kreostat ilk bakışta bir termosu andırır. Bir önceki bölümde anlattığımız girişimölçer kreostatın içinde bulunur. Ayrıca dışarıyla ısı alış verişini kesmek maksadıyla ortamın vakumlanması gerekmektedir. Bu sebeple numunenin bulunduğu düşük sıcaklık bölgesi ile kreostatın dış duvarı arasında bir hazne bulunmaktadır. Bunun dışında elektriksel aksam da bu hava boşluğunda bulunmaktadır. Bu sayede kabloların hava yoğunlaşması sebebiyle problem çıkarması mümkün olmaz. Sıcaklık kontrolü, ışık kaynağı, elektrik alan uygulamaları için gerekli edevat yine girişimölçerin bulunduğu hazneye bu vakumlu yerden bağlanır.



Şekil 4.2 Kreostatın Şematik Gösterimi ve Fotoğrafı

4.1.3 He-Ne Lazer Kaynağı

Deneyde girişim saçaklarının takip edilmesi gerektiğinden bahsetmiştik. Girişim desenlerini oluşması için tek renkli bir dalga kaynağına ihtiyaç vardır. He-Ne Gaz lazeri bu amaç için kullanılmaktadır. 632,8 nm dalgaboyunda Kırmızı ışık kaynağıdır. Ayrıca bu tip lazerin seçilmesinin bir nedeni de desenleri kaybetmeden gözleyebilmek için yeterli kararlılığa sahip olması gerekliliğidir.

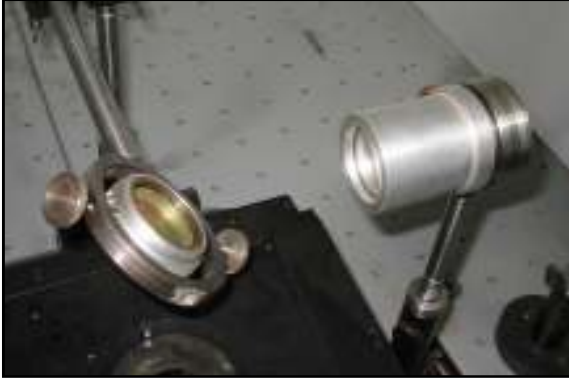


Resim 4.1 He-Ne Lazer Kaynağı

4.1.4 Yarı-geçirgen Ayna ve Demet Genişletici Mercek

Lazer demeti oldukça ince olduğundan dolayı gözlemin kolaylaşması için demetin genişletilmesi gerekmektedir. Bunun için de bir mercek kullanılmaktadır. Ayrıca oluşan

girişim saçaklarını gözlemek için görüntünün mikroskoba iletilmesi gerekmektedir. Bunun için de yarı-geçirgen ayna kullanılır.



Resim 4.2 Solda Yarı-geçirgen Ayna Sağda ise Genişletici Mercek

Tüm bunların haricinde gözlemi yapmaya yardımcı olarak bir kamera, mikroskop ve bilgisayar yazılımı da kullanılmıştır. Girişim desenleri bilgisayar ekranından gözlenmiş ve ölçümler de bu ekran üzerinden alınmıştır.

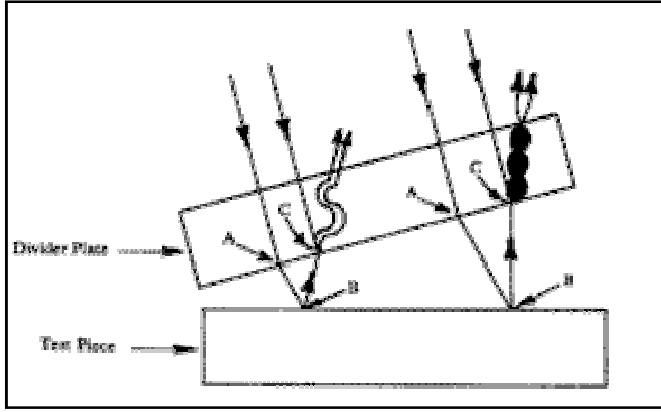
Kullanmış olduğumuz mikroskobun markası *Leica'* dır. Bunu yanında ayrıca aynı markaya ait yazılım da kullanılmıştır. Bu sayede hem mikroskoptan hem de bilgisayar ekranından görüntü almak mümkün olmaktadır.

Tüm bu cihazlara ilave olarak bir de sıcaklık kontrol cihazı kullanılmıştır. Cihazın markası *Lakeshore 340* dır. Bu cihaz vasıtasıyla sıcaklık istenen seviyeye istenen adımlarla ulaştırılabilmekte ve o sıcaklıkta beklenebilmektedir.

4.2 Deneyin Yapılışı

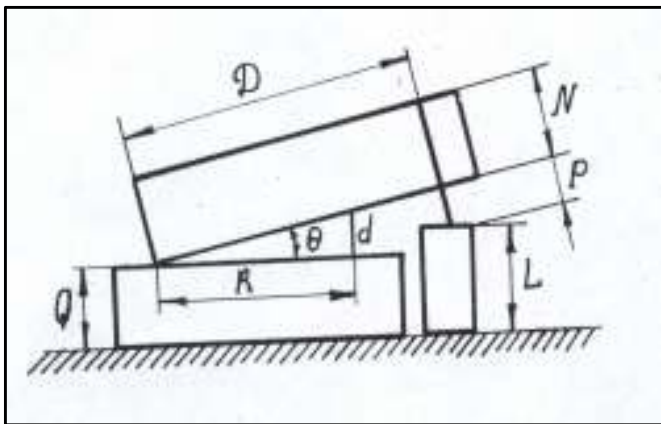
Daha önce de bahsettiğimiz gibi deney oluşturulmuş girişim saçaklarının hassas bir şekilde takip edilmesi ile gerçekleşir. Saçaklar da girişimölçer sayesinde meydana çıkmaktadırlar. O zaman bu oluşumu inceleyelim, daha sonra da deneysel verileri nasıl IGK' ye dönüştüreceğimize bakalım.

Kreostatin içinde uygun şartlarda bulunan girişimölçere kreostatin penceresinden lazer ışını ulaşır. Burada gerekli yansımalar meydana geldikten sonra üstteki kuvars camda girişim deseni oluşur. Aşağıdaki şekil bu yansımaları göstermektedir.



Şekil 4.3 Girişimölçere gelen ve yansıyan ışınlar. Burada girişimin çeşidi ABC yoluna bağlıdır. Bu yol lazerin dalgaboyunun tam katı ise yapıcı girişim, yarım katları kadar ise yıkıcı girişim olur.(Sırasıyla sağ ve soldaki şekiller)

Aradaki boşlukta bulunan numune sıcaklık değişimi neticesinde uzayacak ya da kışalacaktır. Bu ise yukarıdaki kuvars camı yukarı aşağı hareket ettirecektir. Bunu sonucunda da başlangıçta oluşturulmuş olan girişim desenleri hareket edecektir. İşte bu kayma miktarı ölçülmesi gereken büyüklüktür. Bu işlem burada bahsedildiği kadar kolay değildir. Bazı inceliklerden bahsedelim. Mesela başlangıçta net bir girişim deseni bulmamız gerekir. Sonra istenen sıcaklık değerine gelindiğinde sıcaklıktaki dalgalanmaların bitmesini beklemek gerekir. Ancak bunlardan sonra ölçüm sağlıklı olabilir. Her şeyin ideal bir şekilde gerçekleştiğini ve ölçümün alındığını varsayalım. Peki IGK nasıl bulunacak ? Şimdi bunu bir hesaplamaya çalışalım. Aşağıdaki şekilde girişimölçer ve numune boyutları ile verilmiştir.



Şekil 4.4 Girişimölçer ve numunenin konumu. Harfler parçaların boyutlarını simgelemektedir.

Şekilde $\tan \theta'$ iki farklı şekilde yazmak kabildir:

$$\tan \theta = \frac{d}{R} \quad (4.1)$$

ve

$$\tan \theta \approx \frac{L+P-Q}{D} \quad (4.2)$$

dir. Bunu yanında girişim için $d = m\lambda/2$ şartını da kullanırsak numunenin boyu L

$$L = \frac{m\lambda}{2R} D + Q - P \quad (4.3)$$

halini alır. Şimdi L sıcaklık ile nasıl değişiyor buna bakalım:

$$\frac{dL}{dT} = \frac{m\lambda D}{2} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{R} \right) + \frac{dQ}{dT} - \frac{dP}{dT} \quad (4.4)$$

Numune haricinde tüm aksam kuvarstan yapıldığı için

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dT} = \alpha_{KUV} \quad (4.5)$$

elde edilir. Denklem (4.4) L' ye bölünürse ve $Q \approx P + L$ kullanılırsa

$$\alpha = \frac{m\lambda D}{2L} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{R} \right) + \alpha_{KUV} \quad (4.6)$$

sonucu ile karşılaşıyoruz. Fakat toplamın ilk terimindeki türev problemlidir. Bu sorun sonlu büyüklüklere geçilerek halledilebilir:

$$\frac{m\lambda D}{2L} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{m\lambda D}{2L} \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R_m'} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad (4.7)$$

halini alır. Bunu düzenleyecek olursak

$$\frac{m\lambda D}{2L} \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R_m'} \right) \frac{1}{\Delta T} = \frac{m\lambda D}{2L} \frac{1}{R_m R_m'} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad , \Delta R = R_m' - R_m \quad (4.8)$$

Fakat burada deneysel olarak m ve R_m' sürekli olarak tesbit edilmesi zor büyüklüklerdir. Bunun için deneyin başında $\frac{R_m'}{m} = \delta_m$ şeklinde saçaklar arası mesafeyi tanımlarsak- bunun takibi kolaydır-

$$\alpha = \frac{\lambda D}{2L} \frac{1}{R_m \delta_m} \frac{\Delta R}{\Delta T} + \alpha_{KUV} \quad (4.9)$$

bulunur. Artık IGK tamamen ölçülebilen büyüklükler cinsinden ifade edilmiştir. Şimdi buradaki büyüklüklerden ve deneyin hassasiyetine katkılarından bahsedelim.

Saçaklar arası mesafe yaklaşık $60 - 70 \mu m$ dir. λ, D, L, R_m değerleri yerlerine konursa netice itibariyle IGK

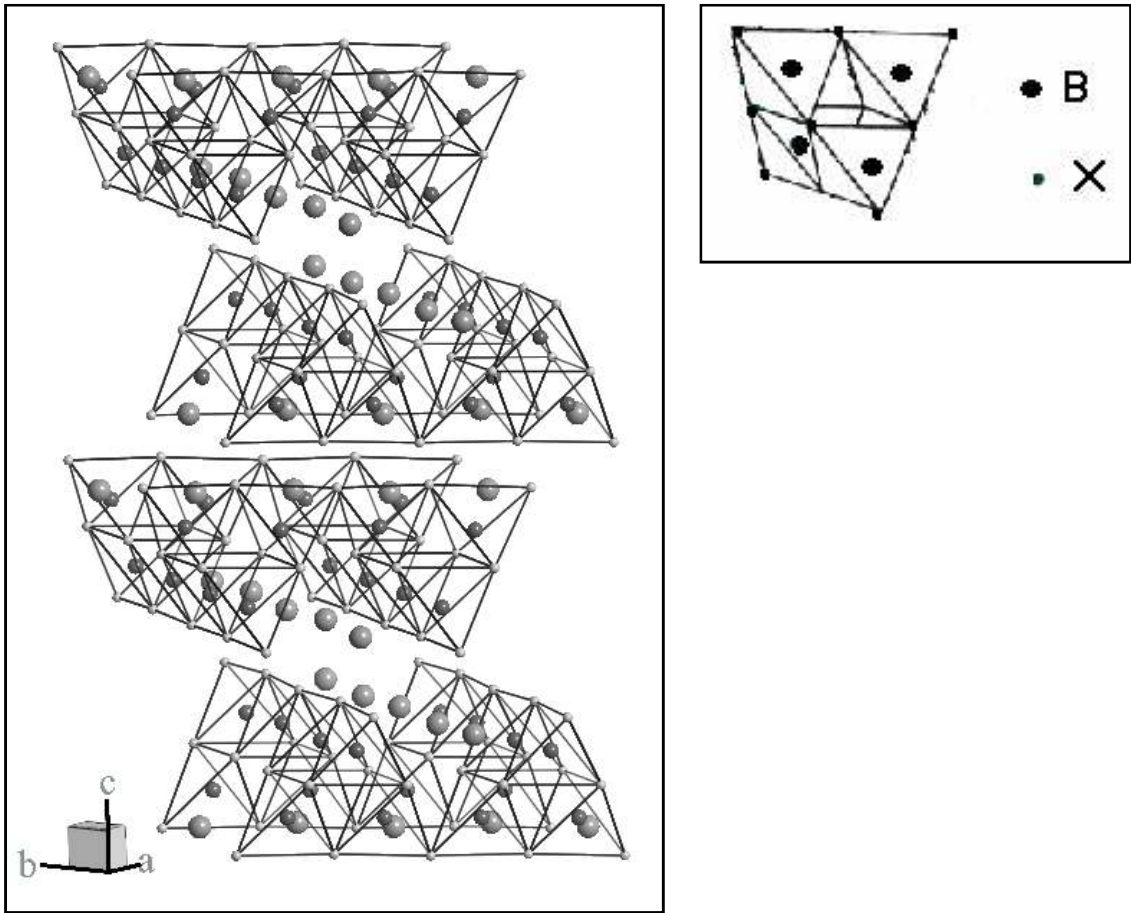
$$\alpha \approx 2 \times 10^{-6} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (4.10)$$

olarak bulunur. $\Delta R'$ yi şöyle bulabiliriz: Bir saçığın “hareket etmiş olduğunu” söyleyebilmek için onun en azından yarım saçak kalınlığı kadar kayması gerekir. Bu ise yaklaşık $30 - 40 \mu m$ 'dir. O halde hassasiyet hesaplarının yapılmasına bakalım. Mesela sıcaklığı $10'$ ar K artırsak bu durumda $10^{-6} K^{-1}$ mertebesindeki IGK' lar ölçülebilir. $1'$ er K artışlarla da $10^{-5} K^{-1}$ 'lık IGK' lar elde edilebilir. Ölçüm cetvelimizin hassasiyeti $\pm 5 \mu m$ olmasıyla beraber IGK' nın ölçümündeki hata %10 kadardır.

5. $TlGaSe_2$ KRİSTALİ İÇİN YAPILAN ÖLÇÜMLER VE DEĞERLENDİRMELER

5.1 Kristalin Yapısı

$TlGaSe_2$ kristali oda şartlarında monoklinik yapıya sahip bir kristaldir. Bu kristal Şekil 5.1 de de görüldüğü üzere B_4X_{10} yapısındaki hücrelerden oluşmuştur. Burada $B \rightarrow Ga$ ve $X \rightarrow Se$ olmaktadır. Tl^+ iyonları ise Ga_4Se_{10} hücrelerinin birleşmesi sonucu arada kalan boşluklara yerleşirler. Aşağıdaki şekilde kristalin katmanlı yapısı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.1 Solda $TlGaSe_2$ 'nin Kristal Örgüsü ve Sağda Temel Yapı Taşı.

$TlGaSe_2$ kristalinin bahsedilen monoklinik yapısı aslında tetragonal yapıya oldukça yakındır. Mesela örgü sabitleri Å cinsinden: $a = 10,772$; $b = 10,77$; $c = 15,636$ 'dır [Allakhverdiev et al., 1989]. Ayrıca önceki çalışmalarda bu kristalin elastik özelliklerinin

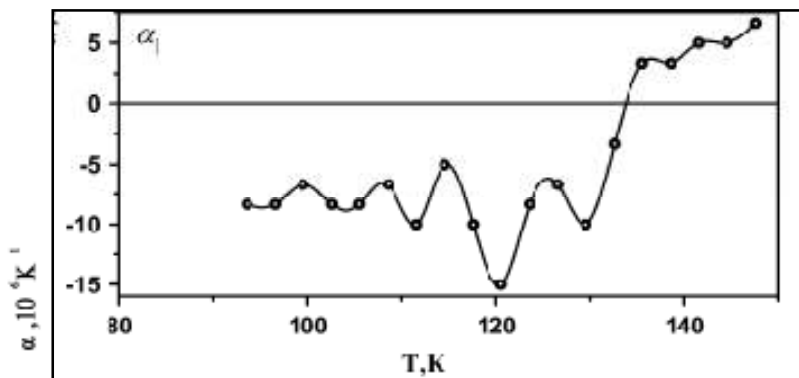
altıgen yapıda kabul edilerek hesap edilebileceği gösterilmiştir [R.A. Suleimanov, M.H. Yu. Seyidov, F.M. Salaev; Phys. Solid State **33** (1991) 1010]. Ölçüm sonuçlarına geçmeden evvel analizimizde gerekli olan kristalimizin faz geçiş noktalarına göz atalım.

TlGaSe₂ kristali soğutulurken $T \sim 120\text{ K}$ ' de ikinci türden bir faz geçişi meydana gelir. Bu geçiş paraelektrik fazdan oranlı (commensurate) faza doğrudur. Bundan sonra kristalin Curie sıcaklığı olan $T_C \sim 107\text{ K}$ ' de birinci tür bir faz geçişi cereyan eder. Burada oranlı ferroelektrik faza geçilir. Ayrıca $T \sim 101\text{ K}$ civarında da bir ferroelektrik oransız (incommensurate) faz geçişi mevcuttur. Bizim için 120 K ' deki geçiş önemli rol oynamaktadır. Bu noktada kristal ferroelektrik yapıya döner. Şimdi bu bilgiler ışığında deney sonuçlarına bakalım.

5.2 Yapılan Ölçümler

Ölçümler 4. Bölümde anlatıldığı üzere alınmıştır. Sıcaklık basamakları 3 K dir. Bu sayede 10^{-7} K^{-1} lik bir mertebede IGK tesbit edilebilir.

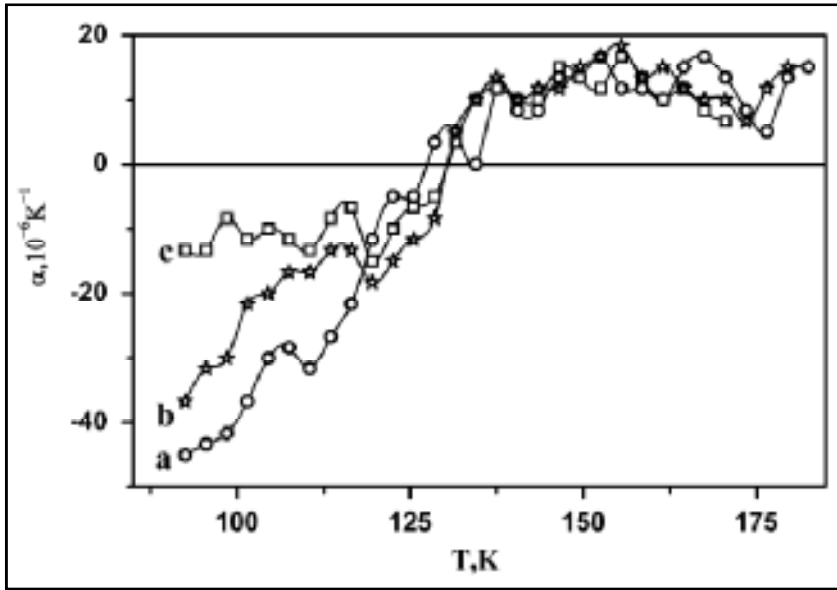
Aşağıdaki şekle bakacak olursak 80 K ' den yaklaşık 140 K ' e kadar $\alpha_{||}$ negatif değerler almıştır. Ayrıca dikkat edilirse yukarıdaki paragrafta bahsedilen faz geçiş noktasında IGK $-15 \times 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ değerini alıp oldukça kuvvetlenmektedir.



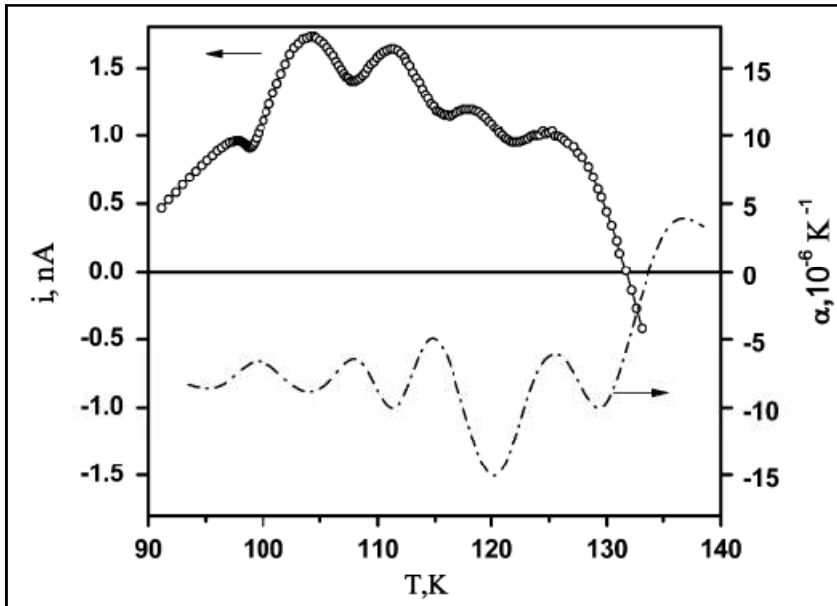
Şekil 5.2 TlGaSe₂ için düzlemlere paralel yönde ısısal genleşme katsayısı $\alpha_{||}$.

Bunun yanında TlGaSe₂ için negatif IGK' nin sebebini tesbit etmek yolunda aynı numune belli sıcaklık aralığında ışığa maruz bırakılmıştır. Aşağıdaki satırlarda bunu muhtemel sebeplerini tartışacağız.

Yine Şekil 5.3 de görüldüğü üzere $\alpha_{||}$ 140 K' e yakın değerlerden aşağıda , kristalin ferroelektrik faza geçtiği bölgeden itibaren negatif olmaktadır.



Şekil 5.3 Aynı kristal için $\alpha_{||}$ grafiği. a) Ölçüm öncesinde 90 K'da 15 dk bekletildi; b) Yine 90 K'da 15 dk bekletildi, sonra 125 K' ya çıkılıp tekrar 90 K' e dönüldü; c) 90 K'da 15 dk bekletildi, sonra 150 K' e çıkarıldı, sonra yine 90 K' e dönüldü ve ölçüm bundan sonra alındı. Bunun sebebi önceki (a) ölçümünün etkisini ortadan kaldırmaktır.



Şekil 5.4 TSC (Thermally Stimulated Current) ölçümleri ve IGK ölçümleri aynı ıskalada gösterilmiştir. Kesik çizgiler IGK ölçümüdür. İki grafiğin simetrik yapısı bu iki özellik arasında bir bağlantı olduğuna işaret etmektedir.

5.3 Verilerin Analizi ve Önerilen Modeller

Numunemizin analizini yaparken, geometrisini göz önünde bulundurarak eksenel simetriye uygun bağıntıları alacağız. Bunlar 2.62-63-64' de verilmiştir [Barron, Collins, White, Adv. Phys. 29 (1980) 609].

$$\alpha_{\parallel}(T) = \frac{C_V}{V} \left[\frac{C_{33}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} \gamma_{\parallel} - \frac{C_{13}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} \gamma_{\perp} \right] \quad (5.1)$$

$$\alpha_{\perp}(T) = \frac{C_V}{V} \left[\frac{C_{11}+C_{12}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} \gamma_{\perp} - \frac{C_{33}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} \gamma_{\parallel} \right] \quad (5.2)$$

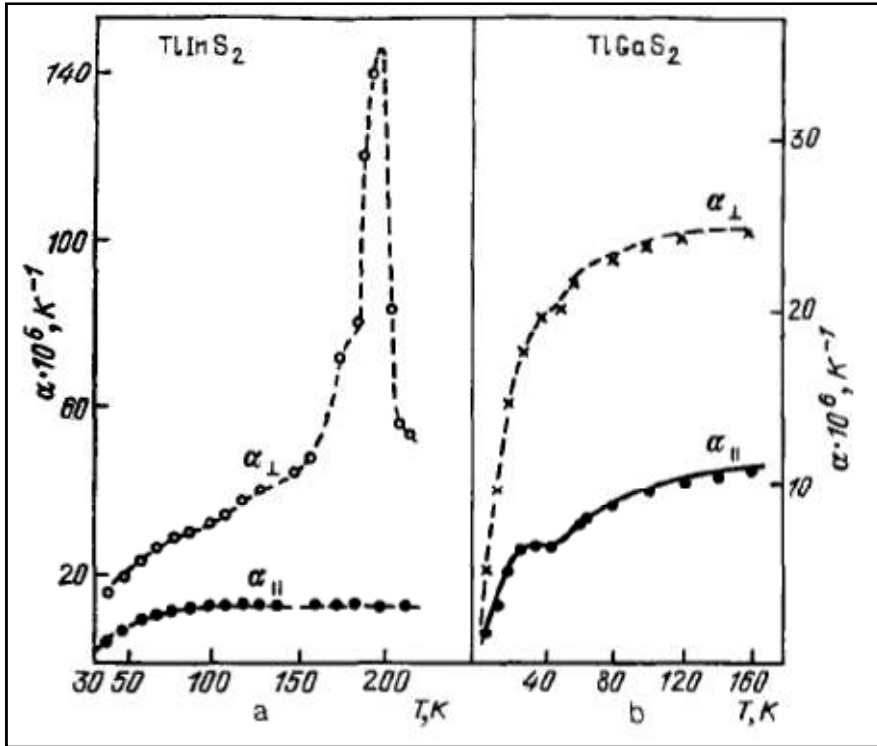
Bu ifadede C_V sabit hacimde ısı kapasitesi, V moleküler hacim ve C_{ik} sayıları da elastik sabitlerdir. Elastik sabitlerden C_{11} ve C_{12} katman içindeki etkileşimleri, C_{13} ve C_{33} de katmanlar arası etkileşimleri belirler. 5.1 ve 5.2 numaralı denklemler kombine edilecek olursa

$$\alpha_{\parallel}(T) = \frac{C_V}{V} \frac{1}{C_{11}+C_{12}} \gamma_{\parallel} - \frac{C_{13}}{C_{11}+C_{12}} \alpha_{\perp}(T)$$

elde edilir. Dikkat edilecek olursa bu ifade iki durumda negatif değer alabilir. Bunların tahlilini yapalım:

- $\gamma_{\parallel}$ 'nın negatif olması sebebiyle ilk terimin de negatif olması
- $\gamma_{\parallel}$ 'nın pozitif durumunda da kuvvetli Poisson katsayısının etkisi. Bu durumda yüksek değerdeki katmanlara dik IGK, Poisson sıkıştırması sebebiyle katman içerisinde dengelenir.

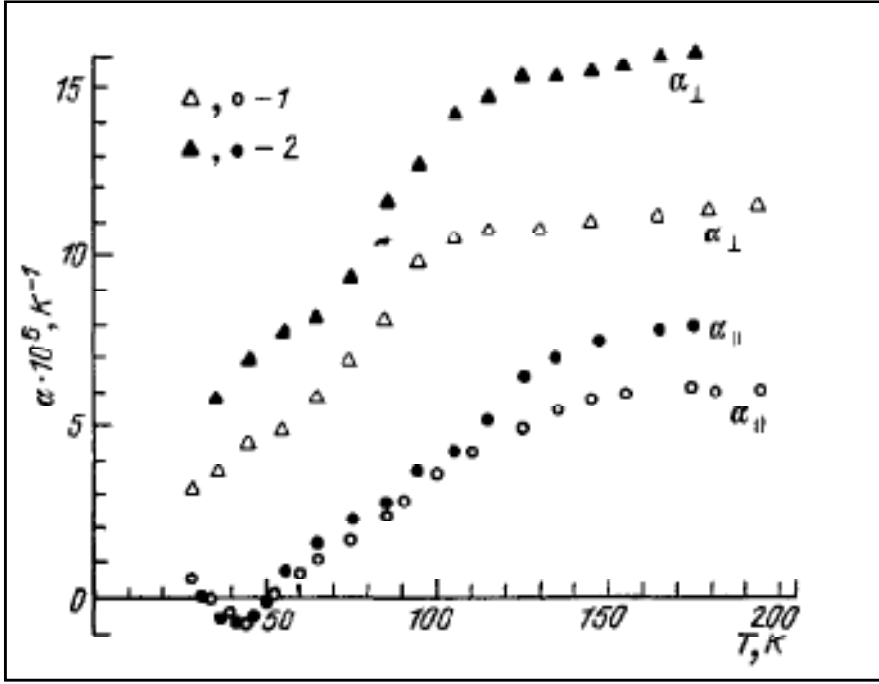
Söylediklerimize karşın 5.3 denkleminde negatif genişlemenin alınması için $\gamma_{\parallel}$ çok düşük hatta negatif değerler almalıdır. Burada problem, numunemizin $\gamma_{\parallel}$ Grüneisen Parametresinin aynı ailedeki diğer elemanların tersine özelliğe sahip olmasıdır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 TlInS₂ ve TlGaS₂ kristallerinin IGK ölçümleri. Negatif genleşme görülmemektedir [17]

Düşük ve negatif $\gamma_{\parallel}$ katmanlı kristallerin önemli bir özelliğidir. Bu ise katman içindeki titreşimlerin uyarılmasının zor olduğu manasına gelir ve aynı zamanda kuvvetli anizotropinin de sonucudur. Mesela C, BN, GaS, GaSe, InSe gibi numunelerde bunu görmek mümkündür. Lifschitz $\alpha_{\parallel}'$ nin negatif olmasına katmanlar üzerinde iletilen enine dalgaların sebep olduğunu göstermiştir [22].

Önceki bölümlerde de bahsetmiş olduğumuz gibi katmanlardaki gerilim sebebiyle frekansların artması $\gamma_{\parallel}'$ nin negatif olmasına yarar. Fakat bu etki bahsi geçen “zar etkisinin” baskın olduğu durumlar için geçerlidir. Böyle bir durum ise kuvvetli anizotropinin de varlığını gerektirir ve önemli olan kısmı da her katmanlı kristalin bu özelliği göstermemesidir. Mesela kuvvetli anizotropiye sahip Grafit kristali (ya da benzer şekilde BN- Boron Nitrit’ te), daha düşük anizotropili GaSe’ ye nispetle çok daha geniş aralıkta negatif değerler alır. Aşağıdaki şekli Şekil 2.14 ile (C ve BN grafikleri) kıyas etmek öğretici olabilir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 GaS ve InSe eğrileri. Yuvarlak eğriler $\alpha_{\parallel}$ değerlerini gösterir. Negatif değerler çok dar bir sıcaklık aralığında olduğu görülür [17, 18].

Mevzu bahis kristal ailesinin elastik özelliklerinin düşük anizotropiye sahip olduğu [19, 20, 21]' de belirtilmiştir. Ayrıca bu aile üyelerinde yapısal sebeplerle NIG gözlenmemesi de doğaldır (Şekil 5.5).

Elimizdeki kristalin eksenel bir kristal olduğunu hatırlarsak, ayrıca Grafit gibi tek atomlardan oluşmayıp üçlü bir yapıya sahip olduğunu göz önüne alırsak şöyle söylemek mümkün olur ki yapısal olarak bu kristalde NIG' nin baskın sebebi Lifschitz' in "zar etkisi" olamaz. Yani anizotropisi Şekil 2.15 deki gibi kuvvetli değildir. Bunu kristalin yapısından görmek mümkündür. Kristalimizin bir katmanı yedi katlı yapıdan oluşmaktadır (Seven-stage structure). Doğal olarak bu sebeple kristal katmanlarının enine salınımlar yapması yapısal olarak mümkün görünmemektedir; Ya da etkisi oldukça zayıftır. Bu çalışmayı ilginç kılan taraf da tam burası yani TlGaSe_2 nin NIG mekanizmasını tesbit etmek.

Ölçümlerimize göre (Şekil 5.2) IGK 120 K civarında $-15 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ değerine ulaşır. Klasik katmansal kristal Grafit' te ise bu değer geniş aralıkta $-1 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ mertebesinde olmaktadır (Şekil 2.14) [Belen'kii et al., Sov.Phys. Usp. **31** 5 (1988)]. O

zaman bu yüksek negatif genleşme katsayısının sebebi kristalin katmansal yapısında değil başka yerde aranmalıdır.

Önceki bölümlerde muhtelif modellerden bahsetmiştik. Elimizdeki numune yarıiletken bir kristaldir. Ondan dolayı muhtemel bir fikir bu sonuçların elektronik etkilere dayandırılabilceği hissini vermektedir. Bu yolda yapılmış farklı ölçümler de bulunmaktadır (Şekil 5.3). Elektronik etkilerin önde olmasına yol açan yoruma sebep, bahsedilen ölçümde ışığın etkisinin gözle görülür olmasıdır. Şekil 5.3(a)' da IGK yaklaşık $-40 \times 10^{-6} K^{-1}$ değerini dahi aşmıştır. Işık etkisiyle meydana gelen bu değişimin en kuvvetli sebebi ise doğal olarak elektronlardır.

Şekil 5.3' te ışığın etkisi altında yapılmış ölçümler görülmektedir. Şekil üç farklı ölçümü içermektedir. Bunların ilkinde (a) numune $90 K'$ de 15 dakika ışığa maruz bırakılmış ve sonra normal ölçümler alınmıştır. Daha sonra da (b) $90 K'$ de yine 15 dakika ışığa maruz bırakıldıktan sonra $120 K'$ e çıkarılmış ve daha sonra ölçümler alınmıştır. Sonuncu eğri de ise (c) numune yine ışık altında $90 K'$ de 15 dakika bekletilmiş ve $150 K'$ e çıkarılıp ölçümler alınmıştır. Burada ölçümlerin bu şekilde ardı ardına yapılmasındaki neden (b) ölçülürken (a) ölçümünün ve (c) ölçülürken de (a)-(b) ölçümlerinin etkisinin kaldırılmasıdır. Yani aynı şartları sağlamak için her seferinde numune $90 K$ de 15 dakika bekliyor fakat, ikinci ve üçüncü ölçümde, daha önce "ölçüme katılan" elektronların etkisini görmemek için ilk ölçümdeki elektronların bir kısmı – mesela yine numune $90 K$ de 15 dakika bekledikten sonra $120 K'$ ya çıkılması suretiyle - uyarılıyor.

Şekil 5.3' e bakılırsa genleşme sabitinin büyüklüğünün gittikçe azaldığı görülür. IGK- nin büyüklüğünün azalmasındaki sebep de - anlaşılacağı üzere - bu etkiyi oluşturmak için katılan elektronların sayılarının her bir farklı ölçüm için sıcaklığın uyarımı ile azaltılmasıdır bir bakıma. Çünkü her seferinde sıcaklık bir miktar arttırılarak yukarıda bahsedilen olay gerçekleştirilmiştir.

Bu teknik bizlere Isı ile Zorlanmış Akım ölçümlerine benzemektedir (TSC- Thermally Stimulated Current). Bu yöntem akımı sıcaklık etkisi ile oluşturmak prensibine dayanır ve bu sayede kristaldeki donör-akseptör seviyelerini belli etmeye yarar. Şekil 5.4 TSC ölçüm sonuçlarını ve bununla beraber IGK sonuçlarının bir kıyasını içermektedir. TSC

sonuçları bize bu özelliğin elektronlardan kaynaklandığını gösterir. Bunun yanında kristalimizin başka önemli bir özelliği de vardır.

Önceki yapılmış çalışmalardan bilindiği üzere TlGaSe_2 kristali “elektret seviyelerine” sahiptir [M.H.Yu Seyidov, et al. (2006)]. Elektretlerin özelliği dışarıdan bir elektrik alan uygulandığı zaman bunu uzun süre muhafaza etmeleridir. Bu alan yüklerin dış alan sebebiyle kutuplanması sonucu oluşur. Bu kutuplanmanın oluşması ve uzun süre yok olmaması için de kararlı bir seviyenin bulunması gereklidir. Bunun için ise ideal yapı, derin yani kuvvetli bir şekilde lokalize olmuş katkılar şeklinde tanımlanır. Böyle katkılar sayesinde yükler tutulur ve uzun süre burada kalırlar. Dışarıdan bir etki gelmedikçe de bu kutuplanma bozulmaz. Bu uyarılma sıcaklık, ışık, vs... olabilir. Bu ise genelde ve çalışmamızda olduğu gibi ışığın etkisidir (Şekil 5.3).

Şöyle basitleştirmek gerekirse, elektret seviyelerine tutunmuş olan elektronlar bu bölgede bir yerel elektrik alan oluşumuna sebebiyet verir. Oluşan yerel alanın uygulamış olduğu kuvvet sebebiyle de kristal deforme olur. Bu ise ters-piezoelektrik etkiyi hatırlatıyor bize –elektrik alan altında kristal örgü parametreleri değişiyor .

Yani TlGaSe_2 için fononlara dayalı mekanizmalar mümkün görülmemektedir. Bahsedilen model ise elektronik modeller sınıfına dahil olmaktadır. Netice itibarıyla atomlar-arası mesafe ile öne sürdüğümüz model arasında bir bağlantı olmalıdır. Bu ise şöylece ifade edilebilir:

Elektret seviyeleri sebebiyle oluşan yerel alan tabiidir ki elektronların dizilimine bağlı olarak değişecektir. Açıktır ki bu dizilim ışık etkisiyle değiştirilebilir. Yani iç elektrik alan değişir ve bununla beraber de atomlar-arası mesafe değişir.

Piezoelektrik ve ters-piezo elektrik etkinin de ferroelektrik kristallerin bir özelliği olduğu bilinmektedir. O zaman kristalin belli sıcaklıklardaki faz durumlarına göz atmak gereklidir.

Yukarıdaki satırlarda kristalin 130 K altında ferroelektrik faza geçtiğini zikretmiştik. O halde piezoelektrik etkiyi de mantıklı bir şekilde temellendirmek mümkün olacaktır. Çünkü bu etki ferroelektrik kristallerin daha genel bir sözle simetri ekseni olmayan kristallerin önemli özelliklerindendir.

Yani diğer katmanlı kristallerde olanın aksine bu kristalde negatif ısısal genleşme için iki şeyin bulunması gerekiyor:

1) Işıkla uyarılabilen Elektret Seviyeleri: Bu sayede kristal içerisinde lokal bir elektrik alanının oluşması mümkün olur. Aynı zamanda bu elektronların ışık etkisiyle dizilimleri değişir.

2) Ters Piezoelektrik Etki: Oluşan alan sebebiyle kristal deforme olur, kristal parametreleri değişir.

6.SONUÇLAR

Netice itibariyle $TlGaSe_2$ kristalinin negatif lineer ısısal genleşme özelliği için yapılan ölçümler sonucunda diğer üçlü ve katmanlı kristallerde olanın aksine titreşim-dışı bir model önerilmiştir. Bu model elektronik etkiler zümresine dahil edilebilir. Çünkü buna göre elektret seviyeleri ışık ile uyarılmakta, bu ise elektron dizilimini değiştirmektedir. Sonuç olarak da kristal parametreleri değişime maruz kalmaktadır.

Bu çalışma sonucu gelinmiş olan nokta son adım değildir. Bu modelin daha farklı deneylerle desteklenip doğruluğunun tam bir şekilde gösterilmesi gerekir.

Şu adımda söylenecek şey ise $TlGaSe_2$ kristalinin bu ailenin diğer elemanlarından farklı bir ısısal genleşme mekanizmasına sahip olduğudur. Yaptığımız deneyler sonucunda da yukarıdaki satırlardaki gibi bir mekanizmanın olması kuvvetle muhtemeldir.

KAYNAKLAR

- 1) Thermal Expansion of Solids, *R.E.Taylor* 1998
- 2) Negative Thermal Expansion, Barrera G. D, Bruno J. AO, Barron T.H.K.and Allan N L
Phys. Condens. Matter **17** (2005) R217–R252
- 3) Chaplot S.L., *Current Science*, VOL. 88, NO. 3, 10 FEB 2005
- 4) Sikka S K, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) S1033–S1039
- 5) Belen'kii G. L., Salaev E. Yu., and Suleimanov R. A., 1988 *Sov. Phys. Usp.* 31 434
- 6) Larsson S., *Phil. Trans. R. Soc. A* 2008 366, 47-54
- 7) Snyder R, Mopsik I.F., *IEEE Trans. on Ins. and Meas.*, VOL. 50, NO. 5, OCT 2001
- 8) Subrahmanyam H N and Subramanyam S V, *J. Phys.*, Vol. 27, No. 5, November 1986, pp. 647-660.
- 9) Theory of Elasticity, *Landau and Lifschitz*,
- 10) Electrons in Metals, *Ziman*
- 11) Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperature, *Barron T.H.K, White G.K, Springer* 1999
- 12) A One Dimensional Approach to Grüneisen's Constant, Black M.A
- 13) M.H.Yu Seyidov, R.A. Suleymanov, R. Khamoev; *Phys. Solid State* **48** (2006) 1346
- 14) M.H.Yu seyidov, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 2544-47
- 15) Bailey, Yates. *J.App.Phys.* **41**, 5088 (1970)
- 16) B.Yates, H.J. Overly, O.Pigron. *Philos. Mag.* **32**, 847 (1975)
- 17) G.L. Belenkii, N.A. Abdullayeva, Solodukhin, R.A. Suleymanov. *Solid State Commun.* **44**, 1613 (1982).
- 18) G.L. Belenkii, R.A. Suleymanov, N.A. Abdullayeva, V. Ya. Shteinshraiber. *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **26**, 3560 (1984).

- 19) R.A. Suleymanov, M.H.Yu Seyidov, F.M. Salaev. ; *Phys. Solid State* **33** 1010 (1991)
- 20) Yu.V. Ilislavski, V.M. Sternin, R.A. Suleymanov, F.M. Salaev, M.H.Yu Seyidov. *Phys. Solid State* **33** 57 (1991)
- 21) S.B.Vakhurshev, V.V.Zhdanova, B.E.Kvyatovski, N.M.Okuneva, K.R.Allakhverdiev, R.A.Aliev, R.M.Sardarly. *JETP Lett.* **39** 291 (1984).
- 22) I.M.Lifshitz. *Zh.Eksp.Teor.Fiz.* **22** 475 (1952).

ÖZGEÇMİŞ

Yasin ŞALE 1982 yılında İstanbul’ da doğmuş, ilk ve orta tahsilini yine bu şehirde ikmal etmiştir. Lisans eğitimini 2007 Haziran’ında GYTE Fizik Bölümü’ nde tamamladıktan sonra aynı okulda Yüksek Lisans eğitimi ile beraber Araştırma Görevliliğine de başlamıştır.