

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATILARDA ISIL GENLEŞMENİN
İNTERFEROMETRİK METODLARLA
ÖLÇÜMÜ**

**Doğan ERBAHAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2006**

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATILARDA ISIL GENLEŞMENİN
İNTERFEROMETRİK METODLARLA
ÖLÇÜMÜ

Doğan ERBAHAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

GEBZE
2006

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Katılarda ısı genleşmenin interferometrik metodlarla ölçümü
YAZAR ADI : Doğan ERBAHAR

Bu tez çalışmasında katılarda ısı genleşme fenomeninin genel teorisi gözden geçirilmiş, bu fenomeni açıklayan model ve yaklaşımlar özetlenmiş, ısı genleşmeyi ölçmek için en yaygın metodlar özellikleri ve hassasiyetleriyle beraber tanıtılmıştır.

Isı genleşme katsayısının sıcaklığa bağlılığını düşük sıcaklıklarda hassas bir şekilde ölçmek için optik girişim prensibiyle çalışan bir düzenek detaylı olarak tanıtılıp bunun bilinen diğer metodlarla kıyaslaması yapılmıştır.

Bu metodla katmanlı bir kristal olan $TlGaSe_2$ 'nin 80 K ile 200 K arasında katmanlara dik olan yönde lineer ısı genleşme katsayısı ölçülmüş ve çarpıcı sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar yorumlanırken aynı kristalde yapılan piroakım ölçümleri de dikkate alınmıştır.

SUMMARY

THESIS TITLE: Thermal expansion measurements of solids by interferometric methods

AUTHOR : Doğan ERBAHAR

This thesis begins with a review of general theory of thermal expansion of solids. The models and approximations explaining the phenomenon are summarised and the experimental methods for measuring the coefficient of linear expansion are discussed with their specific properties and accuracies.

An accurate experimental method for measuring the temperature dependence of coefficient of linear expansion at low temperatures is introduced. The principle of this method is to use an interferometer and measure the length change of the sample by observing the movements of interference fringes which form between the planes of interferometer. This method, its sensitivity and advantages are discussed in detail.

The coefficient of linear expansion of layered crystal TlGaSe_2 is measured between 80K and 200K in the direction perpendicular to the layers by this method and some interesting results are obtained. The results are discussed with the pyrocurrent data of the same crystal.

TEŞEKKÜR

Fiziğe derin ve kuşatıcı bakış açısı; engin deneysel tecrübesi; sınırsız bilgisi; paylaşımcı, esprili ve karizmatik kişiliği; sabırlı ve kusursuz öğreticiliği ile bana ilham veren, çok şey öğrendiğim ve çok şey borçlu olduğum muhterem hocam Prof. Dr. Rauf SÜLEYMANOV'a tarifsiz minnet duygularıyla teşekkürlerimi arz ederim.

Kaybettiğimi sandığım fizik heyecanını bana tekrar kazandıran, derin bilgisi, bakış açısı ile her konuda her konuşmada insana yeni bir şeyler katan; heyecan veren tarzı, çalışma şevkini kamçılaman hitabeti, ciddiyeti ile kendime bir bilim adamının ötesinde insan olarak da örnek aldığım; bana en baştan beri her konuda duyduğu güvene ve ettiği iltifatlara layık olmak için var gücümle çalıştığım aziz hocam, değerli hocam, muhterem hocam Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a minnet, bağlılık ve hürmet duygularıyla beraber teşekkürlerimi de arz ederim.

Laboratuvar disiplinini ve ciddiyetini bana aşılaman, her konudaki derin entelektüel bilgisi ve bakış açısıyla beni her zaman etkileyen, çok şey öğrendiğim ve borçlu olduğum muhterem hocam Doç. Dr. Mir Hasan SEYİDOV'a teşekkür ederim.

Bana hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, çok şey paylaştığım çalışma arkadaşım, arkadaşım Arş. Gör. Yasin ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Tecrübeleriyle bana bu çalışmada yardımlarını esirgemeyen meslektaşlarım Arş. Gör. Levent TÜMBEK'e, Arş. Gör. Erkan DEMİRCİ'ye, Arş. Gör. Necmettin KILINÇ'a ve arkadaşım Arş. Gör. Oğuz KÖYSAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman her konuda benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli anneme ve babama candan teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin yazımına doğrudan yardımının haricinde tecrübelerini de benden esirgemeyen, her konuda her şeyi benimle paylaşan, bana destek olan biricik kız kardeşim Didem ERBAHAR'a candan teşekkür ederim.

Bu tez çalışması vesilesi ile kendisiyle tanıştığım, bu teze ruh katan bir taneme bana veridiği maddi, manevi destek için tarifsiz duygularla teşekkür ederim.

Dualarıyla bana manevi destek veren aziz büyüklerime ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. ISIL GENLEŞMENİN GENEL TEORİSİ	4
2.1 Hacimsel Genleşme	4
2.2 Anizotropik Genleşme	9
2.3. Modeller ve Yaklaşımlar	16
2.3.1 Yarı Harmonik Titreşim Modelleri	16
2.3.2 Sürekli Yaklaşımlar ve Elastik Sınır	22
2.3.2.1 Sürekli Anizotropik Model	22
2.3.2.2 γ 'nın Elastik Verilerden Hesaplanması	26
2.3.3. İç Serbestlik Dereceleri	28
2.3.4. Moleküler Kristaller	29
3. DENEYSEL METODLAR	32
3.1. Ölçümler ve Dilatometreler	32
3.1.1 X-Işını Kırınımı	33
3.1.2 Optik Girişimölçerler	33
3.1.3 Optik Yükselteçler	34
3.1.4 Elektriksel Sığa	35
3.1.5 Elektriksel İndüktans	37
3.2 Verilerin Analizleri	37
4. DENEY SETİ VE DENEYİN YAPILIŞI	39
4.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar	39

4.1.1 Girişimölçer (İnterferometre)	39
4.1.2 Kreostat	41
4.1.3 He-Ne Lazer	42
4.1.4 Optik Düzenek	42
4.1.5 Mikroskop, Kamera ve Bilgisayar Yazılımı	43
4.1.6 Sıcaklık Kontrol Birimi	44
4.1.7 Bilgisayar	44
4.1.8 Vakum Pompası ve Basınç Göstergesi	45
4.2 Deneyin Yapılışı	46
4.3 ΔR ve ΔT 'den α 'nın hesaplanması	49
4.4 Deneyin Hassasiyeti	53
5. TIGaSe ₂ KRİSTALİ İÇİN $\alpha(T)$ ÖLÇÜMÜ	54
5.1 Kristal Yapı	54
5.2 TIGaSe ₂ Kristalinde Faz Geçişleri	55
5.3 TIGaSe ₂ için Literatürdeki $\alpha(T)$ Datası	57
5.4 TIGaSe ₂ 'nin Ölçülen $\alpha(T)$ Datası	59
5.5 TIGaSe ₂ için piroakım ölçümü	61
6. SONUÇLAR ve YORUMLAR	63
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Tl	: Talyum
Ga	: Galyum
Se	: Selenyum
ω	: Açısal frekans
ν	: Frekans
γ	: Grüneisen parametresi
F	: Helmholtz serbest enerjisi
B	: Hacim modülü
χ_T	: İzotermal Sıkıştırılabilirlik
χ_T	: Adyabatik Sıkıştırılabilirlik
Θ_D	: Debye sıcaklığı
T	: Sıcaklık
T_c	: Oranlı faz geçiş sıcaklığı
T_i	: Oransız faz geçiş sıcaklığı
K	: Kelvin
P	: Basınç
C	: Kapasitans
L	: İndüktans
R	: Direnç
C_V	: Sabit hacimde özısı
α	: Lineer ısı genleşme katsayısı
β	: Hacimsel ısı genleşme katsayısı
V	: Hacim
S	: Entropi
E	: Dış elektrik alan
l	: Uzunluk
η	: Gerilim parametresi
U	: İç enerji

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Girişimölçer	39
4.2 Girişimölçerin yandan görünüş şeması	39
4.3 Deney düzeneğinin şeması	46
4.4 Hava kamasında girişim oluşmasının prensibi	47
4.5 Monitörden görülen girişim saçakları ve kayma miktarının ölçümü	48
4.6 Girişimölçerin yandan görünüşünün şeması	49
5.1 B_4X_{10} çokyüzlüsü	54
5.2 Kristal örgü	55
5.3 Fazlar ve faz geçişleri ile sıcaklık arasındaki ilişki	56
5.4 $TlGaSe_2$ kristali için 40 K ile 300 K arasında düzlemlere dik ve paralel yönde ölçülmüş $\alpha(T)$ grafikleri [Abdullaev et al. 2001]	58
5.5 $TlGaSe_2$ kristali için 3 K sıcaklık aralıklarıyla ölçülmüş $\alpha(T)$ grafiği	59
5.6 $TlGaSe_2$ kristali için 5 K sıcaklık aralıklarıyla ölçülmüş $\alpha(T)$ grafiği	60
5.7 62V altında 250K'den 92K'e soğutulmuş $TlGaSe_2$ kristalinin 20K/dakika hızla ısıtılırken düzlemlere dik yönde piroakım ölçümü	62
5.8 Düzlemlere uygulanmış 62V altında 250K'den 93K'e soğutulmuş $TlGaSe_2$ kristalinin 20K/dakika hızla ısıtılırken düzlemlere dik yönde piroakım ölçümü	62

RESİMLER DİZİNİ

<u>Resim</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Deney setinin genel görünüşü	39
4.2 Kreostat	41
4.3 Optik düzenek ve kreostat	42
4.4 Mikroskop, kreostat ve optik düzenek	43
4.5 Lakeshore Sıcaklık Kontrol Birimi	44
4.6 Vakum Pompası ve Basınç Göstergesi	45

TABLULAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 TlGaSe ₂ İçin Kristalografik Verilerin Listesi	55

1. GİRİŞ

Isıl genişleme terimi bir katının örgüsel ve boyutsal yapısını belirleyen geometrik parametrelerin sıcaklıkla değişimini ifade eder. Basit genişleme veya büzüşme, kristalografik hücre yapısındaki değişimler (bu değişimler kristal kusurlarından dolayı büyük ölçekteki genişlemelerle aynı olmayabilir) ve atomların birim hücredeki ortalama konumlarını veren parametrelerdeki değişimler bu terimin ifade ettiği anlama dahildir.

Hacimsel genişleme katsayısı $\beta = (\partial \ln V / \partial T)_p$ (1.1) kübik ve izotropik katılar için lineer genişleme katsayısına $\beta = 3\alpha = 3(\partial \ln l / \partial T)_p$ bağıntısıyla bağlı olup bu bağıllık anizotropik katılarda daha genel olarak makroskopik gerilim parametreleri (η_α) cinsinden $\alpha_\lambda = (\partial \eta_\lambda / \partial T)_p$ olarak yazılabilir.

Boyut değişimleri temel olarak serbest enerjiyi minimize etmek içindir. Bu serbest enerjiye katkılar statik örgü, örgü titreşimleri, gezici elektronlar, elektrik dipolleri, manyetik iyonlar, nükleer spinler vs. den gelir. Bu nedenle ısı genişleme fenomeni genel olarak esneklik, kızılötesi ve Raman spektrası, Fermi yüzeyi, elektriksel ve manyetik sınırlamalar, faz geçişleri, ısı iletkenlik vb gibi özellikler ile ilişkilendirilir ve teknik ölçümlere ek olarak maddenin temel özelliklerinin incelenmesinde ısı genişleme dadasının önemi büyüktür.

Isıl genişlemenin mikroskopik teorisinin kökleri Mie (1903) ve Grüneisen tarafından atılmıştır. Grüneisen 1912'de yeni bir ufuk açan makalesinde merkezi atomlar arası kuvvetlerden türettiği v frekansı tarafından karakterize edilen bir kuantum Einstein modelini benimsemiştir.

$$\beta V / \chi_T C_V = \beta V / \chi_S C_P$$

birimsiz bağıntısı (χ_T, χ_S izotermal ve adyabatik sıkıştırılabilirlik ve C_V, C_P sabit hacimde ve basınçta özısılardır) $\gamma = -d \ln v / d \ln V$ parametresine eşit bulundu (bu da anharmonisitenin kristal potansiyelindeki önemli rolünü yansıtmaktadır) ve sıcaklıktan bağımsız olduğu anlaşıldı – bu sonuç Grüneisen kuralı olarak bilinir.

“Grüneisen gamaları” bundan sonraki teorik çalışmalarda ve deneysel araştırmaların sunumunda (orijinal modelin uygulanamaz olduğu malzemelerde bile) çok yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır.

Daha evvelki çalışmalar Born (1923) ve Gruneisen (1926) tarafından yazılan iki belirleyici makalede gözden geçirilmişti. Anizotropik malzemeler Grüneisen ve Goens (1924) tarafından gözlemlenmiştir ve gözlenen karmaşık sıcaklık bağılılığı aynı bilim adamları tarafından anizotropik ısı basıncı ile anizotropik esnekliğin karşılıklı etkileşimi olarak açıklanmıştır.

Deneysel çalışmalar 1930’larda Adenstedt, Erfling, Hignert ve diğerleri tarafından devam ettirildi fakat $T > \theta_D / 10$ ile sınırlanmıştı. Pikometre mertebesindeki değişimler 1950’lerde optik terazilerin ve elektriksel sığa metotlarının geliştirilmesi ile ölçülmeye başlandı ve bu sayede $\alpha(T)$ ’yi $T \sim \theta_D / 100$ ’e kadar ölçüp örgüsel, elektriksel ve manyetik katkıları ayırmak mümkün oldu. $\theta_D / 10$ ’un altında alınıp biriken datalar ve bunlara ilişkin teoriler 1964 yılında Collins ve White tarafından gözden geçirildi. Dataları ve ortaya çıkan analizleri sunan sonraki bir monograf ise Yates (1972) tarafından yazıldı.

Bu zamandan itibaren farklı sınıftaki katıların (alkali halidler, çinko cevheri yapısındaki kristaller, floritler, nadir gaz katılları, kübik ve anizotropik metalik elementler) davranış motiflerinden ortaya açık bir deneysel resim çıkmış oldu.

Bu tez çalışmasında ısı genleşmenin genel termodinamik teorisi gözden geçirilmiş olup bu fenomen için literatürdeki modeller ve yaklaşımlar özet olarak verilmiştir. Çalışmamızda esas olarak katılarda ısı genleşmeyi optik girişimden faydalanarak hassas bir biçimde ölçülebilen bir düzenek tanıtılmıştır. Diğer metotlar ve düzeneklerin prensipleri ve hassasiyetleri de özet olarak bu çalışmada yer almaktadır.

Yeni kurulan düzeneğin denemesi TlGaSe_2 kristalinin ısı genleşme katsayısı 80 K ile 180 K arasında ölçülmesiyle yapılmıştır. Bu kristal Abdullaev (2001) tarafından 40K – 300K sıcaklıklarında aynı metot ile ölçülmüştür ancak bulunan sonuçlar bu çalışmadaki ölçümlerle biraz farklılık göstermektedir. Temel farklılık 120 K in üzerindeki sıcaklıklarında literatürde olmayan yeni pikler gözlemlenmiş

olmasıdır. Aynı kristalde piroakım ölçümlerinde yakın sıcaklıklarda bazı anormal davranışlar gözlemlenmiştir. Burada sunulan ısıl genleşme datası kristal üzerine yürütülen tartışmalara katkıda bulunacak niteliktedir.

2. ISIL GENLEŞMENİN GENEL TEORİSİ

2.1 Hacimsel Genleşme

Hacimsel genleşme katsayısı denklem (1) de tanımlanmış olup $G(P,T)$ Gibbs serbest enerjisinin türevlerine basitçe

$$\beta = (\partial \ln V / \partial T)_P = (\partial^2 G / \partial P \partial T) / V = (\partial^2 G / \partial P \partial T) / (\partial G / \partial P)_T \quad (2.1)$$

bağıntısı ile bağlıdır. Bununla beraber bir çok pratik amaç için β 'yı Helmholtz serbest enerjisi $F(V,T)$ ile ilişkilendirmek daha yararlıdır. Standart termodinamik dönüşümler bize

$$\beta = -(\partial \ln V / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V = \chi_T (\partial P / \partial T)_V, \quad (2.2)$$

$$= -\chi_T (\partial^2 F / \partial V \partial T) = \chi_T (\partial S / \partial V)_T \quad (2.3)$$

Bağıntılarını verir ki burada S entropi, χ_T izotermal sıkıştırılabilirliktir. İzotermal hacim modülü,

$$B_T = -(\partial P / \partial \ln V)_T = V (\partial^2 F / \partial V^2)_T \quad (2.4)$$

ile tanımlanmış olup χ_T , B_T nin çarpmaya göre tersi olduğu için (2.3) nolu denklem bize

$$\beta B_T = -\partial^2 F / \partial V \partial T \quad (2.5)$$

ifadesini verir. F 'in ikinci mertebeden kısmi türev üçlülere sabit hacimdeki özgül ısının tanımlanması ile tamamlanabilir.

$$C_V = -T (\partial^2 F / \partial T^2)_V \quad (2.6)$$

(2.2) ve (2.3) denklemleri basit bir fiziksel öneme sahiptir. (2.2) denkleminde ısı genleşmeye iki safhada gerçekleşen bir durum olarak bakabiliriz: Hacmi sabit tutup sıcaklığı arttırdığımızda değişen basınç ve cismin yüksek sıcaklıkta dış P_0 basıncına serbest gevşeyerek hacmini değiştirmesi. (2.3) nolu denklemden ısı genleşmenin sınırlandırılmış Gibbs serbest enerjisinin her sıcaklıkta minimize edilmesiyle belirlendiğini söyleyebiliriz. Bu fonksiyonun minimumu sadece entropi hacme bağımlı ise değişir. Hacim değişimi her zaman artan entropi yönünde olur ve χ_T çarpanı yüksek sıkıştırılabilirliğe sahip maddelerin daha yüksek ısı genleşmeye sahip olacağına işaret eder. Sıcaklık sıfıra yaklaştığında sıkıştırılabilirlik sonlu kalır ve ısı genleşmenin sıcaklık bağıllığı esas olarak $(\partial S / \partial V)_T$ ifadesine bağımlı hale gelir.

Adyabatik prensibin sınırları altında, Helmholtz serbest enerjisi sistemin farklı “bileşenlerinden” kaynaklanan terimlerin toplamı olarak ifade edilebilir. (örnek: iyonik örgü, iletkenlik elektronları, spinler, safsızlık dipolleri vs.) Bu ayrımın geçerli olabilmesi için sistemin farklı bileşenlerinin durulma zamanlarının birbirlerinden yeterli ölçüde farklı olması lazımdır; öyle ki birinin enerji seviyesi için hesaplanan durulma zamanında ötekilerin enerji seviyesi anlık veya ortalama konfigürasyon için “donmuş” kabul edilebilsin. Bu durumda bağımsız eklenebilen katkılar F fonksiyonunun türevleri için elde edilebilir (entropi, özısı, hacim modülü, vs) ancak türevlerin oranı olan ısı genleşme için elde edilemez. Bununla beraber, (düşük sıcaklıklarda statik örgü enerjisi tarafından kontrol edildiği ve sıcaklıkla az değiştiği için) hacim modülüne yapılan katkıları ayırmak uygun değildir.

$$\text{Böylece } \beta = \sum_r \beta_r \text{ (2.7), formülünü yazarken } \beta = \sum_r \beta_r = \chi_T \sum_r \left(\frac{\partial S_r}{\partial V} \right)_T$$

(2.8) ifadesini akılda tutmamız gerekir.

β_r 'lerin büyüklükleri böylece hacim artışı veya gerilim değişimlerine serbest enerjinin katkılarının hassasiyetine bağlıdır. (Farklı bir bakış açısı Fletcher (1978)'de bulunabilir.) Farklı bileşenler, ısı genleşme deneysel ölçümlerinden, bilinen tiplerinin sıcaklık bağımlılığından yola çıkılarak tanımlanır. Örneğin, düşük sıcaklıklarda genleşmeye örgü titreşim katkısı, T^3 ve T 'nin daha yüksek tek üslerine

bağlıken, elektronik ve manyetik katkılar T ile değişir. Ayrıca, Schottky kusuru T^{-2} ile değişen yüksek sıcaklık kuyruğu ile bir tümsek oluşturur.

Bir yerde elektronların, manyetik spinlerin ya da elektrik dipollerinin birlikte etkileşimine bağlı termodinamik dönüşüm olursa, düzende; dolayısıyla entropide belirgin bir değişiklik beklenir. Bu olay geçiş sıcaklığındaki özısı ve ısı genleşmede değişim şeklinde gözlemlenir. Yine bu anormallikler, geçişin üstünde ve altındaki sıcaklıklarda karakteristik sıcaklık bağımlılığıyla tanımlanabilir. C_v ve β olan göreceli büyüklükteki anormallikler hacim ve etkileşim enerjisinin gerilim hassasiyetiyle ya da tanımlanabilinen düzenleme sıcaklığıyla belirlenir. Örnek olarak 1. tip süperiletkenlerde birim kütle başına Gibbs serbest enerjisi faz sınırına eşitlenirse, sıfır manyetik alan için meşhur Ehrenfest bağıntısı bulunur.

$$d \ln T / dP = V \Delta \beta / \Delta C_p \quad (2.9)$$

Bu bağıntı hacimsel genleşmedeki ve özısıdaki süreksizliğin, süperiletken geçiş ısısındaki basınç bağımlılığına oranıdır.

Termodinamik Grüneisen fonksiyonları ısı genleşme datası analizi ve yorumları için yararlıdır. dV ve dT değerlerindeki değişimlerden kaynaklanan entropinin diferansiyel değişimi aşağıdaki gibi formüle edilir.

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \quad (2.10)$$

$$= C_v d \ln T + \beta B_T V d \ln V \quad (2.11)$$

Dolayısıyla sabit entropide;

$$\beta B_T V / C_v = -(\partial \ln T / \partial \ln V)_S \equiv \gamma(T, V) \quad (2.12)$$

boyutsuz Grüneisen fonksiyonu bulunur. Bu fonksiyon iki şiddetle sıcaklığa bağlı β ve C_v terimlerini birbirine bağlar fakat kendisi sıcaklığa az bağımlıdır.

γ 'nın daha farklı kullanışlı ifadesi termodinamik dönüşümlerden elde edilir. γ 'nın deneysel değerleri çoğunlukla değişik ölçülen niceliklerin kombinasyonundan elde edilir.

$$\partial(T, V) = \beta V / X_s C_v = \beta V / X_s C_p \quad (2.13)$$

Bu denklemde X_s adyabatik sıkıştırılabilirlikken C_p , sabit basınçtaki özısıdır. Daha doğrudan bir ölçüm γ 'nın sabit hacimde virialin enerji türevi olarak ifade edilmesidir. Bununla beraber bu yöntem sıvılara katılardan daha çok uyabilir. 2.2'den gelen denklemle;

$$\partial(T, V) = \frac{V(\partial P / \partial T)_V}{C_v} = (\partial(PV) / \partial U)_V \quad (2.14)$$

elde edilir. U iç enerjidir.

Teorik modellerdeki hesaplamada γ genellikle Helmholtz serbest enerjisinin türevinden elde edilir. Denklem (2.3) ve (2.6)'dan aşağıdaki denkleme ulaşılır.

$$\gamma(T, V) = \frac{(\partial S / \partial \ln V)_T}{C_v} = V(\partial^2 F / \partial V \partial T) / T(\partial^2 F / \partial T^2)_V \quad (2.15)$$

Dengede bulunan farklı fazlarda denklem (2.13)'deki bölümler belirsiz hale gelirken $\gamma \equiv -(\partial \ln T / \partial \ln V)_S$ hala tanımlanabilir. (2.14) ile (2.15) denklemleri hala geçerlidir.

Cismin kuantum durumları E_t enerjisine sahipse, istatistiksel mekanik aşağıdaki denklemleri verir.

$$C_v = \frac{\langle E_i (E_i - \langle E_i \rangle) \rangle}{kT^2} \quad (2.16)$$

$$(\partial S / \partial V)_T = -\frac{\langle E'_i (E_i - \langle E_i \rangle) \rangle}{kT^2}. \quad (2.17)$$

Grüneisen fonksiyonları aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\gamma(T, V) = -\frac{V \langle E'_i (E_i - \langle E_i \rangle) \rangle}{\langle E_i (E_i - \langle E_i \rangle) \rangle}. \quad (2.18)$$

Böylelikle bu denklem cismin enerji seviyelerinin hacim bağımlılığıyla ilgili bilgi verir. Bu bağımlılık bütün sıcaklık değer aralığında tipik olarak birim mertebesindedir.

Eğer enerji seviyelerinin hacim bağımlılığı tek bir karakteristik enerji $\varepsilon(V)$ ile tanımlanabilirse,

$$\gamma = -d \ln \varepsilon / d \ln V \quad (2.19)$$

formülü yazılabilir ve bu formül sıcaklıktan bağımsızdır. Katıların titreşimi ile ilgili daha önceden öne sürülen modeller (Einstein ve Debye'nin modelleri gibi) benzer bir karakteristik enerjiye sahiptir (bakınız Grüneisen 1926, Davies 1952). Bu nedenden ve kısmen gerçek katıların γ değerinin oldukça yaygın sıcaklık değer aralığında genellikle yaklaşık olarak sabit bulunmasından dolayı, γ genellikle Grüneisen sabiti olarak adlandırılır. Buna rağmen özellikle düşük sıcaklıklarda farklı katılar termodinamik özelliklere egemen olduğu için γ sıcaklıkla önemli miktarda değişebilir.

Eğer entropi farklı katkıların bir toplamı olarak ifade edilirse (örgü, elektronik, spin, manyetik, vb.) $S = \sum_r S_r$, aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_v = \sum_r (\partial S_r / \partial \ln T)_V = \sum_r C_r. \quad (2.20)$$

Grüneisen fonksiyonları her katkı için tanımlanabilir.

$$\gamma_r = (\partial S_r / \partial \ln V)_T / C_r . \quad (2.21)$$

(2.13) denkleminde tanımlanmış “ölçülen” γ , γ_r 'nin bağıl özısılar tarafından ağırlıklanmış ortalamasıdır.

$$\gamma = \sum_r \gamma_r C_r / \sum_r C_r . \quad (2.22)$$

2.2 Anizotropik Genleşme

Anizotropik katılarda şekil gibi hacim de sıcaklıkla birlikte değişir ve ısı genleşme, genleşme tensörü α cinsinden ifade edilmelidir. Hacimsel genleşme ile ilgili önceki tartışmalar sadece izotropik stres koşullarında geçerliliğini korur. Daha genel olarak, sabit stresteki anizotropik genleşme katsayıları aşağıdaki denklemlerle tanımlanabilir.

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha_{\beta\alpha} = (\partial \eta_{\alpha\beta} / \partial T)_t . \quad (2.23)$$

Denkleminde yer alan $\eta_{\alpha\beta}$ Lagrange sınırlı gerilim koordinatı referans konfigürasyonları olarak seçilen bazı durumlarından cismin deformasyonunu tarif eder. $t_{\alpha\beta}$, $\eta_{\alpha\beta}$ 'nin eşlenik stresidir.

$$t_{\alpha\beta} = t_{\beta\alpha} = V^{-1} (\partial F / \partial \eta_{\alpha\beta})_{T, \eta'} . \quad (2.24)$$

Alt simge η' diğer bütün gerilim koordinatlarının sabit tutulduğunu gösterir; V referans konfigürasyonun hacmidir burada cismin sıfır stresteki anlık hacmi olarak kabul edilir. Stres sıfır olmadığı zaman ortaya çıkan güçlükler ölçünler stres altında yapıldığı zaman göz önünde bulundurulmalıdır. (örneğin Thurston 1964, Wallace 1970 b; Baron ve Munn 1970).

Bir simetrik tensörün sadece altı elemanı bağımsız olduğundan dolayı genellikle Voigt'in kısaltılmış notasyonunu kullanmak en basit yoldur. Altı gerilim koordinatları aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

$$\eta_1 = \eta_{11}, \text{ vs; } \eta_4 = 2\eta_{23} = 2\eta_{32} \text{ vs.}, \quad (2.25)$$

Burada diyagonal dışı terimlerin başlarında 2 çarpanı vardır. Benzer şekilde ısı genleşme terimleri de

$$\alpha_1 = \alpha_{11}, \text{ vs; } \alpha_4 = 2\alpha_{23} = 2\alpha_{32}, \text{ vs.} \quad (2.25a)$$

Bununla beraber, stres koordinatları ve gerilime göre türevi alınarak elde edilen diğer niceliklerin başında iki faktörü yoktur.

$$t_1 = t_{11}, \text{ vs; } t_4 = t_{23} = t_{32}, \text{ vs.} \quad (2.26)$$

Denklem 2.23 ve 2.24 $\lambda = 1 - 6$ ile birlikte aşağıdaki hale gelir;

$$\alpha_\lambda = (\partial \eta_\lambda / \partial T)_t, \quad (2.23a)$$

$$t_\lambda = V^{-1} (\partial F / \partial \eta_\lambda)_{T, \eta'}, \quad (2.24a)$$

Hacim modülü ve sıkıştırılabilirlik, elastik sertlik ve “uyumluluk” vermesi için genellenir.

$$c_{\lambda\mu}^T = \left(\frac{\partial t_\lambda}{\partial \eta_\mu} \right)_{\eta', T}, \quad s_{\lambda\mu}^T = \left(\frac{\partial \eta_\lambda}{\partial t_\mu} \right)_{t', T}, \quad (2.27)$$

Adyabatik elastik sabitler için de benzer tanımlar vardır. Uyumluluk $s_{\lambda\mu}$ kendisine karşılık gelen $c_{\lambda\mu}$ 'nün çarpmaya göre tersi değildir. Çarpmaya göre tersi özelliği sadece bütün matrislere uygulanabilir:

$$\sum_v c_{\lambda V} s_{v\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \quad (2.28)$$

Denklemdaki $\delta_{\lambda\mu}$ Kronecker deltasıdır (eğer $\lambda = \eta$ ise 1, diğer türlü 0'dır)

Termodinamik bağıntılar genellikle kısmi türevleri kullanarak kurulurlar fakat ikiden fazla bağımsız değişken için genellenirler. (2.2) ve (2.3) denklemlerinin genelleştirilmesinden

$$\alpha_\lambda = \sum_\mu s_{\lambda\mu}^T (\partial S / \partial \eta_\mu)_{\eta', T} / V = - \sum_\mu s_{\lambda\mu}^T (\partial t_\mu / \partial T)_\eta. \quad (2.29)$$

eşitliği elde edilir.

Grüneisen fonksiyonları (2.15) denklemini genelleştirerek tanımlanmıştır.

$$\gamma_\lambda = (\partial S / \partial \eta_\lambda)_{\eta', T} / C_\eta, \quad (2.30)$$

Denklemden yer alan C_η sabit gerilimdeki özısıdır. Denklem (2.12) ve (2.14)'e uygun olarak

$$\gamma_\lambda = -(\partial \ln T / \partial \eta_\lambda)_{\eta', S} = -V (\partial t_\lambda / \partial U)_\eta \quad (2.31)$$

denklemini elde edilir.

Eşitlik 2.30 ve 2.31, karşılık gelen tensörün

$$\gamma_{11} = \gamma_1 \text{ vs; } \gamma_{23} = \gamma_{32} = \gamma_4, \text{ vs} \quad (2.32)$$

olduğunu gösterir. Eğer $S = \sum_r S_r$, alt sistemlerden gelen katkıların toplamı ise ayrı

Grüneisen fonksiyonları aşağıdaki denklemlerle tanımlanır.

$$\gamma_{\lambda,r} = (\partial S_r / \partial \eta_\lambda)_{\eta,T} / C_{\eta,r}. \quad (2.33)$$

Böylelikle

$$\gamma_\lambda = \sum_r \gamma_{\lambda,r} C_{\eta,r} / C_\eta \quad (2.34)$$

denklemini elde edilir.

γ_λ 'nın ısı genleşmeyle bağıntısı denklem (2.13)'ün genelleştirilmesiyle verilir.

$$\gamma_\lambda(T, \eta) = V \sum_\mu c_{\lambda\mu}^T \alpha_\mu / C_\eta = V \sum_\mu c_{\lambda\mu}^S \alpha_\mu / C_P \quad (2.35)$$

$$\alpha_\lambda = C_\eta \sum_\mu s_{\lambda\mu}^T \gamma_\mu / V = C_P \sum_\mu s_{\lambda\mu}^S \gamma_\mu / V \quad (2.36)$$

Böylelikle hacim genleşmesi katsayısı;

$$\beta = \sum_{\lambda=1}^3 \alpha_\lambda = \frac{C_\eta \sum_{\mu=1}^6 X_\mu^T \gamma_\mu}{V} = \frac{C_P \sum_{\mu=1}^6 X_\mu^S \gamma_\mu}{V}, \quad (2.37)$$

olarak belirlenir. Denklemdaki X_μ^T ve X_μ^S genelleştirilmiş sıkıştırılabilirliktir.

Örneğin;

$$X_\mu^S = -(\partial \eta_\mu / \partial P)_S = \sum_{\lambda=1}^3 s_{\mu\lambda}^S = (\partial \ln V / \partial t_\mu)_{S,t}, \quad (2.38)$$

Anizotropik kristaller için bir hacimsel Grüneisen fonksiyonu aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir. (farklı tanımlar Baron ve Munn tarafından tartışılmıştır 1967 a,1968)

$$\gamma = -(\partial \ln T / \partial \ln V)_{S, \text{izotropikstres}} = \beta V / X_S C_P, \quad (2.39)$$

$$= \sum_{\mu=1}^6 X_{\mu}^S \gamma_{\mu} / \sum_{\mu=1}^3 X_{\mu}^S. \quad (2.40)$$

Çoğu uygulamalarda kristal simetrisi kullanılarak ve genişleme tensörü esas eksene dayandırılarak bu denklemler basitleştirilebilir.

Eksensel kristaller (tetragonal, hexagonal ve trigonal) anizotropik genişleme için en basit örnekleri sunar. Genleşmenin iki başlıca katsayısı vardır.

$$\alpha_{\perp} = \alpha_2 = \alpha_{\perp} = (\partial \ln a / \partial T)_p; \quad \alpha_{\parallel} = \alpha_3 = \alpha_{\parallel} = (\partial \ln c / \partial T)_p, \quad (2.41)$$

Buradaki denklemlerde a ve c, ana kristal eksene dik ve paralel uzunlukları belirtir. Başlıca Grüneisen fonksiyonları

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{\perp} &= \frac{1}{2} \frac{(\partial S / \partial \ln a)_{c,T}}{C_{\kappa}} = V \{ (c_{11}^S + c_{12}^S) \alpha_{\perp} + c_{13}^S \alpha_{\parallel} \}, \\ \gamma_{\parallel} &= (\partial S / \partial \ln c)_{a,T} / C_{\eta} = V \{ 2c_{13}^S \alpha_{\perp} + c_{33}^S \alpha_{\parallel} \} / C_P, \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

a kristal boyutlarından 2 tanesini belirttiği için denklemlerdeki 1/2 katsayısı ortaya çıkar. Bu denklemler temel Grüneisen fonksiyonları cinsinden (bakınız denklemler 2.36) başlıca genişleme katsayılarını yazmak için tersine çevrilebilir.

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\perp} &= \{ (s_{11}^S + s_{12}^S) \gamma_{\perp} + s_{13}^S \gamma_{\parallel} \} C_P / V, \\ \alpha_{\parallel} &= \{ 2s_{13}^S \gamma_{\perp} + s_{33}^S \gamma_{\parallel} \} C_P / V. \end{aligned} \right\} \quad (2.43)$$

Uyumluluk $s_{\lambda\mu}$ ve sertlik $c_{\lambda\mu}$ birbirlerine aşağıdaki denklemlerle ilişkilendirilmiştir.

$$\left. \begin{aligned} s_{11} + s_{12} &= c_{33} / D, & s_{33} &= (c_{11} + c_{12}) / D \\ s_{13} &= -c_{13} / D, & D &= (c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2 \end{aligned} \right\} \quad (2.44)$$

Çapraz uyumluluk s_{13} genelde negatiftir. Sonuç olarak Grüneisen fonksiyonlarının ve ısı genleşmedeki elastik özelliklerin karşılıklı etkileşimi, eksenlerde kübik katılardan daha fazla çeşitlilik gösterir (bakınız örnek olarak Munn 1972).

Genleşmenin hacim katsayısı böylelikle genleşme tensörü ve başlıca katsayıların toplamı olarak verilebilir.

$$\begin{aligned} \beta &= 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel} = \left\{ 2(s_{11}^S + s_{12}^S + s_{13}^S)\gamma_{\perp} + (2s_{13}^S + s_{33}^S)\gamma_{\parallel} \right\} C_P / V \\ &= (2X_{\perp}^S \gamma_{\perp}^S + X_{\parallel}^S \gamma_{\parallel}^S) C_P / V, \end{aligned} \quad (2.45)$$

Bu denklemde temel lineer adyabatik sıkıştırılabilirlik katsayıları X_{\perp}^S ve X_{\parallel}^S verilmiştir. Grüneisen parametresi γ hacim genleşmesi için γ_{\perp} ve γ_{\parallel} 'nin (lineer sıkıştırılabilirlik tarafından ağırlıklanmış) lineer kombinasyonudur.

$$\gamma = (2X_{\perp}^S \gamma_{\perp} + X_{\parallel}^S \gamma_{\parallel}) / X_S. \quad (2.46)$$

c eksenine ile arasında φ açısı bulunan l yönünde lineer ısı genleşme katsayısı α_l bu yöndeki ısı genleşme kuadratiği çözümlenerek elde edilebilir.

$$\begin{aligned} \alpha_l &= \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} l_{\alpha} l_{\beta} \\ &= \alpha_{\perp} \sin^2 \varphi + \alpha_{\parallel} \cos^2 \varphi. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Ortorombik kristallerin üç ana genleşme katsayıları vardır.

$$\alpha_1 = (\partial \ln a / \partial T)_P, \alpha_2 = (\partial \ln b / \partial T)_P, \alpha_3 = (\partial \ln c / \partial T)_P$$

Bu denklemde yer alan a,b ve c, 3 birbirlerine karşılıklı dik iki katlı eksenler boyunca uzunluklardır. Temel Grüneisen fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= (c_{11}^S \alpha_1 + c_{12}^S \alpha_2 + c_{13}^S \alpha_3) V / C_P, \\ \gamma_2 &= (c_{12}^S \alpha_1 + c_{22}^S \alpha_2 + c_{23}^S \alpha_3) V / C_P, \\ \gamma_3 &= (c_{13}^S \alpha_1 + c_{23}^S \alpha_2 + c_{33}^S \alpha_3) V / C_P, \end{aligned} \right\} \quad (2.49)$$

Bu denklemler tersine çevrilip aşağıdaki denklemi verebilir.

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= (s_{11}^S \gamma_1 + s_{12}^S \gamma_2 + s_{13}^S \gamma_3) C_P / V, \\ \alpha_2 &= (s_{12}^S \gamma_1 + s_{22}^S \gamma_2 + s_{23}^S \gamma_3) C_P / V, \\ \alpha_3 &= (s_{13}^S \gamma_1 + s_{23}^S \gamma_2 + s_{33}^S \gamma_3) C_P / V, \end{aligned} \right\} \quad (2.50)$$

Genleşmenin hacim katsayısı β , toplamdır.

$$\begin{aligned} \beta &= \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = \left\{ (s_{11}^S + s_{12}^S + s_{13}^S) \gamma_1 + (s_{12}^S + s_{22}^S + s_{23}^S) \gamma_2 + (s_{13}^S + s_{23}^S + s_{33}^S) \gamma_3 \right\} C_P / V \\ &= (X_1^S \gamma_1 + X_2^S \gamma_2 + X_3^S \gamma_3) C_P / V, \end{aligned} \quad (2.51)$$

Bu denklemde X_λ^S , $\lambda=1, 2, 3$ lineer sıkıştırılabilirliktir. Benzer olarak hacim Grüneisen parametresi aşağıdaki şekilde verilir.

$$\gamma = (X_1^S \gamma_1 + X_2^S \gamma_2 + X_3^S \gamma_3) / X_S \quad (2.52)$$

c ve l eksenlerine (ψ, ϕ) kutupsal açılarına sahip l yönündeki α_l ısıl genleşme katsayısı aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\alpha_l = \alpha_1 \sin^2 \varphi \cos^2 \phi + \alpha_2 \sin^2 \varphi \sin^2 \phi + \alpha_3 \cos^2 \varphi. \quad (2.53)$$

2.3 Modeller ve Yaklaşımlar

2.3.1 Yarı-Harmonik Titreşim Modelleri

Saf bir titreşim modelinde titreşimler diğer serbestlik dereceleriyle etkileşmezler (elektronik, vs) ve sadece atomların konumlarına bağlı olan bir potansiyel enerji fonksiyonu tarafından yönetilirler. Harmonik bir modelde potansiyel enerji fonksiyonu atomların konumlarına bağlılık açısından ikinci mertebenin üzerinde terim içermez. Böylelikle titreşimler bağımsız harmonik titreşimlerin üst üste gelmesi olarak yazılabilir ki, bunların simetrisi ısı genleşmeye izin vermez. İkinci mertebeden katsayılar ve buna bağlı mod frekansları dış kuvvetler tarafından değiştirilmez böylelikle hacimden bağımsızdır.

Titreşimsel ısı genleşme bu sebeplerden dolayı sadece anharmonik modellerde olabilir. Anharmonisitenin olduğu durumlarda ikinci mertebeye katsayıları hacme bağımlıdır ve birincil yaklaşımda (zayıf anharmonik titreşimler için) ısı genleşme genişçe kullanılan yarı harmonik teoriye göre verilir (Leibfried ve Ludwig, 1961). Bu teorinin titreşimlere yaklaşımı harmonik fakat kabul edilen hacim bağımlı frekanslardır. $\omega_j(V)$. Bu yaklaşımda örgü titreşimsel entropisi S_l ayrı katkıların toplamından gelir.

$$S_l = \sum_j S_j = \sum_j S(h\omega_j / kT) \quad (2.3.1)$$

$S(x)$ harmonik bir salıncının entropi fonksiyonu olarak verilirse

$$S(x) = k \left[\frac{x}{\exp(x) - 1} - \ln \{1 - \exp(-x)\} \right] \quad (2.3.2)$$

(2.3.1) formülünü kullanarak

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial \ln \omega_j} \right)_T = - \left(\frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_V = \gamma_j C_j \quad (2.3.3)$$

Burada

$$\gamma_j = -d \ln \omega_j / d \ln V \quad (2.3.4)$$

C_j j numaralı moda C_V katkısını gösterir. Böylelikle 2.21 ve 2.22 denklemlerinden makroskopik örgü frekansının Grüneisen fonksiyonunu (γ_l) her bir mod için Grüneisen parametrelerine (γ_j) bağlayan denklemi elde ederiz.

$$\gamma_l(V, T) = \sum_j \gamma_j(V) C_j / C_V \quad (2.3.5)$$

Kristalik bir katı için her bir mod (\mathbf{q}, j) ile etiketlenebilir. Burada \mathbf{q} dalga vektörünü j de polarizasyonu gösterir. Böylelikle 3.4 ve 3.5 denklemleri

$$\gamma(\mathbf{q}, j) = -d \ln \omega(\mathbf{q}, j) / d \ln V, \quad (2.3.4a)$$

$$\gamma_l(V, T) = \int \left\{ \sum_j \gamma(q, j) C(q, j) \right\} dq / C_V \quad (2.3.5a)$$

haline dönüşür. Buradaki integrasyon birinci Brillouin bölgesi üzerinden alınır ve standart nümerik metotlar kullanılarak yapılabilir.

Denklem (2.3.5) $\gamma_l(V, T)$ 'yi mod parametrelerinin (γ_j) -sıcaklığa bağlı C_j ağırlık çarpanlarıyla- ortalaması olarak verir. Grüneisen “kuralı” şudur ki, $\gamma_l(V, T)$ sıcaklığa açık olarak bağlı olmamalıdır ve ya (sabit basınç altında hacmin sıcaklıkla değişimi küçük olduğu için) ölçülen γ sıcaklıkla değişmemelidir. Böylelikle genel olarak Grüneisen kuralı için gerekli koşul γ_j 'nin sonsuz küçük frekans aralıklarında bütün frekanslar üzerinden alınan *ortalamasının*, $\bar{\gamma}(\omega)$ sabit olmasıdır. Bu koşul sağlandığında γ_j 'nin spektrumun farklı dallarındaki farklılıkları birbirlerini dengeler (Blackman, 1957). MgO gibi titreşim spektrumları bütün sıcaklık değer aralıkları üzerinden yaklaşık olarak sabit γ_l gösteren gerçek katılar bu duruma bir

yaklaştırmadır. Bununla beraber çoğu katıda γ_l sıcaklıkla değişim gösterir ki bu da $\bar{\gamma}(\omega)$ 'nin frekansla değiştiğini gösterir.

Çok düşük sıcaklıklarda sadece uzun akustik dalgalar uyarılır ve entropi şu şekilde yazılabilir:

$$S_l = \frac{1}{3}BT^3 + \frac{1}{5}CT^5 + \dots \quad (2.3.6)$$

Eğer entropiye başka katkı yoksa ısıl genleşme katsayısı da benzer bir formda yazılabilir.

$$\beta = bT^3 + cT^5 + \dots \quad (2.3.7)$$

(2.15) ve (2.3.6)'dan γ_l 'yi T^2 'nin bir kuvvet serisi olarak yazılabilir.

$$\gamma_l = \frac{1}{3} \frac{d \ln B}{d \ln V} + \frac{C}{B} T^2 \left[\frac{1}{5} \frac{d \ln C}{d \ln V} - \frac{1}{3} \frac{d \ln B}{d \ln V} \right] + \dots \quad (2.3.8)$$

Böylece alt sıcaklık limiti ($\gamma_0 T \rightarrow 0$) iken γ_l 'yi ifade eder.

$$\gamma_0 = \frac{1}{3} d \ln B / d \ln V = -d \ln \Theta_0^C / d \ln V, \quad (2.3.9)$$

Burada Θ_0^C titreşimsel özısı için Debye sıcaklığının $T \rightarrow 0$ eş değeridir. Θ_0^C yoğunluktan ve sıfır sıcaklıktaki ikinci mertebe elastik sabitlerden ($c_{\lambda\mu}$) kullanılarak hesaplanabilir. Bununla beraber eğer $c_{\lambda\mu}$ 'nin hacme bağılılığı bilinirse γ_0 'da hesaplanabilir. Elastik ölçümlerden türetilen deneysel değerler çoğu zaman Θ_0^{el} ve γ_0^{el} ile gösterilirken ısıl ölçümlerden alınan değerler Θ_0^{th} ve γ_0^{th} ile gösterilir. β düşük sıcaklıklarda çok küçük olduğundan γ_0^{th} için doğru değerler ancak çok hassas ölçümlerle elde edilebilir.

Yüksek sıcaklıklarda denklem (2.3.5)'deki C_j 'lerin hepsi aynı limite yönelir (bu limit k Boltzmann sabitidir) ve γ_l 'nin sınır değeri γ_j lerin ortalamasına eşittir.

$$\gamma_\infty = \overline{\gamma_j}. \quad (2.3.10)$$

Bu limite $T \sim 0.4 \Theta_D$ olduğu zaman yaklaşılr ve daha yüksek sıcaklıklarda Grüneisen kuralı güzel bir yaklaşırmadır. Bu sıcaklıklarda ısıl genleşme nispeten büyüktür ve β için %1 hassasiyetindeki deneysel ölçümler kolayca elde edilebilir. Bununla beraber yarı harmonik limit γ_∞ için doğru tahminler çok kolay elde edilemezler çünkü yüksek mertebeli anharmonik etkiler için bazı düzeltmeler yapmak gerekir.

$0.2 \Theta_D$ sıcaklığına kadar $\gamma_l T^{-2}$ 'nin bir kuvvet serisi olarak ifade edilebilir. Bunun ötesinde sıcaklık bağılılığı üzerine genel bir ifade yoktur. Farklı katılar γ_l 'nin değerlerinde, γ_0 / γ_∞ oranının verdiği değerlerde ve bu limitler arasındaki davranışlarda çok geniş bir farklılık gösterir. Deneysel datanın detaylı yorumlaması frekans dağılımının *momentlerini* ve bunların hacme bağımlılıklarını hesaba katmayı gerektirir. Bu momentler

$$\langle \omega^n \rangle = \sum_j \omega_j^n / 3N, \quad n > -3, \quad (2.3.11)$$

Şeklinde tanımlanır. N atomların sayısını, $3N$ ise titreşimsel serbestlik derecesi sayısını gösterir. Bunların kullanışlı bir şekilde karşılaştırılması Debye frekanslarını $\omega_D(n)$ tanımlamakla mümkün olabilir. Bu kesme (cut-off) sınırıyla beraber Debye dağılımı gerçek dağılımın N 'inci momentini verir.

$$\omega_D(n) = \left\{ \frac{1}{3} (n+3) \langle \omega^n \rangle \right\}^{1/n}, \quad n > -3 \text{ için } n \neq 0$$

$$\omega_D(0) = \lim_{n \rightarrow 0} \omega_D(n), \quad \omega_D(-3) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \omega_D(-3 + \varepsilon), \quad (2.3.12)$$

Böylelikle eşdeğer sıcaklık fonksiyonu

$$\Theta_D(n) = h\omega_D(n)/k, \quad (2.3.13)$$

Birçok kristal özellikleri arasında bağıntı kurar. O noktasındaki titreşimsel enerji

$$U_z = (9/8)Nk\Theta_D(1) \quad (2.3.14)$$

Şeklinde verilirken, düşük ve yüksek sıcaklıklarda özısı için Debye sıcaklıkları aşağıdaki şekli alır.

$$\Theta_0^C = \Theta_0^S = \Theta_D(-3), \quad \Theta_\infty^C = \Theta_D(2), \quad \Theta_\infty^S = \Theta_D(0) \quad (2.3.15)$$

Debye-Waller etkisi için sınır Debye sıcaklıkları

$$\Theta_o^M = \Theta_D(-1), \quad \Theta_\infty^M = \Theta_D(-2) \quad (2.3.16)$$

Şeklinde verilir. Bu niceliklerin hacim türevleri Grüneisen parametreleri tarafından açıklanır.

$$\gamma(n) = -d \ln \Theta_D(n) / d \ln V = \sum_j \omega_j^n \gamma_j / \sum_j \omega_j^n \quad (2.3.17)$$

$$\gamma(-3) = \gamma_0 \text{ ve } \gamma(0) = \gamma_\infty. \quad (2.3.18)$$

Çift pozitif momentlerin $\langle \omega^2 \rangle, \langle \omega^4 \rangle, \dots$ teorik değerleri ve bunlara karşılık gelen gamalar $(\gamma_2), (\gamma_4), \dots$ kolaylıkla dinamik matrislerden analitik olarak türetilbilir ve bu değerler özellikle nümerik hesaplamaların kontrolleri için yararlıdır. Momentler ve $\gamma(n)$ için deneysel değerler termodinamik datanın analizinden anlaşılabilir. Pratikte

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{k^n}{h^n} \frac{1}{\Gamma(2-n)\zeta(1-n)} \frac{1}{3Nk} \int_0^\infty \frac{C_V}{T^{1-n}} dT, \quad (-3 < n < 0), \quad (2.3.19)$$

Burada $\zeta(X)$ Riemann zeta fonksiyonu $\Gamma(x)$ ise gama fonksiyonudur.

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} \exp(-t) dt, \text{ ve } \gamma(n) = \int_0^{\infty} \frac{\gamma(T)C_V}{T^{1-n}} dT \bigg/ \int_0^{\infty} \frac{C_V}{T^{1-n}} dT, \quad (-3 < n < 0). \quad (2.3.20)$$

$\langle \omega^n \rangle$ ortalaması ve $\gamma(n)$ bu şekilde bulunurken $C_V(T)$ ve $\gamma(T)$ sabit hacme düzeltilip düşük ve yüksek sıcaklıklardaki değerleri tipik yarı harmonik davranışa göre ekstrapolasyon yöntemi ile bulunmalıdır. $n=-2$ ve $n=-1$ için integraller sıcaklık aralıkları tarafından domine edilirlerken diğer anharmonik etkiler küçüktür ve deneysel doğruluk yüksektir.

Deneysel olarak türetilmiş $\Theta_D(n)$ ve $\gamma(n)$ değerleri deneysel datanın yorumu için kullanılabilir. Bunun yanında belirli sabit kuvvet modellerine başvurmadan farklı deneysel özellikleri ilişkilendirmede kullanılabilir (Örneğin 0-nokta enerjisi ve $\Theta_D(1)$ ve $\gamma(1)$ 'den elde edilen hacim türevlerinin doğru kestirilmesinde). $\Theta_D(-1)$ $\gamma(-1)$ ve $\Theta_D(-2)$, $\gamma(-2)$ değerleri Debye-Waller etkisi ve hacim düzeltmelerinde kullanılan gamalar hakkında doğru bilgiler verir.

Kübik olmayan kristallerin anizotropik genişmesinin yarı harmonik teorisi yukarıdaki teorinin doğrudan bir genişlemesidir. Mod parametreleri gerilim koordinatlarına göre tanımlanır.

$$\gamma_{\lambda,j} = -(\partial \ln \omega_j / \partial \eta_{\lambda})_{\eta'}. \quad (2.3.21)$$

(2.33) ve (2.34) denklemleri bize

$$\gamma_{\lambda}(T) = \sum_j \gamma_{\lambda,j} C_j / C_{\eta} \quad (2.3.22)$$

Denklemini verir. Grüneisen parametreleri momentler için de benzer olarak tanımlanabilir.

$$\gamma_{\lambda}(n) = -(\partial \ln \Theta_D(n) / \partial \eta_{\lambda})_{\eta'} = \frac{\sum_j \gamma_{\lambda,j} \omega_j^n}{\sum_j \omega_j^n} \quad (2.3.23)$$

$\gamma(n)$ gibi bunlarda termodinamik datanın analizinden elde edilip sonuçların yorumlanmasında ve Debye-Waller faktörleri hakkında bilgi edinilmesinde kullanılabilir. Aksiyal kristaller için

$$\gamma_{\perp} = \sum_j \gamma_{\perp,j} C_j / C_{\eta} \quad (2.3.24)$$

ile beraber

$$\gamma_{\perp,j} = -1/2(\partial \ln \omega_j / \partial \ln a)_c, \quad \gamma_{\parallel,j} = -(\partial \ln \omega_j / \partial \ln c)_a. \quad (2.3.25)$$

Ortorombik kristallere uygulaması benzer şekilde yapılır. Isıl genişleme katsayılarının açık ifadeleri γ_{μ} 'yu 2.36 denkleminde γ_{\perp} ve γ_{\parallel} 'i 2.43 denkleminde yerine koyarak türetilebilir.

Örnek

$$\alpha_{\lambda} = \sum_j \left(\sum_{\mu} s_{\lambda\mu}^T \gamma_{\mu,j} \right) C_j / V. \quad (2.3.26)$$

Genleşme etkilerini daha detaylı incelemek için örgü titreşimlerinin sabit kuvvet modellerini ele almak gerekir. Ancak bundan önce sürekli yaklaşımlardan neler öğrenilebileceğine bakmamız gerekir.

2.3.2 Sürekli Yaklaşımlar ve Elastik Sınır

2.3.2.1 Sürekli Anizotropik Model

Isıl genişlemenin çok düşük sıcaklıklarda hesaplanmasında sürekli modellere kayda değer bir önem verilmiştir. Bu modeller titreşimsel mod sayılarının atom sayıları tarafından belirlendiği ve örgü yapısının ihmal edildiği Debye tipi modellerdir. Bu tipteki modellerin erken ve kaba bir örneği Slater tarafından 1939'da izotropik bir Debye modeli kullanılıp Poisson oranını hacimden bağımsız

varsayılmasıyla ortaya konmuştur. Enine ve boyuna dalgaların ikisi de aynı Grüneisen parametresine sahiptir, (Slater gaması)

$$\gamma^s = -\frac{1}{6} + \frac{1}{2}(dB/dP), (2.3.27)$$

Buradaki B hacim modülüdür. Alkali halojenürler için kendi izotermal datasını, metaller için Bridgman'inkini kullanan Slater γ^s için değerler elde etti ve bu değerler çalışılan katılarda oda sıcaklığında $\gamma(T)$ ile uyum gösteriyordu. Bu tipteki başka bir model enine ve boyuna dalgalar için farklı gamalar kullanarak Bijl ve Pullan tarafından 1954'te ortaya atıldı.

Sürekli anizotropik model (ilk defa Sheard (1958) tarafından ele alındı) Slater'ın modelinden farklı olarak kristal esnekliğini tamamıyla hesaba katar. Bu sebeple özısı ve ısıl genleşmeyi $T \rightarrow 0$ iken doğru açıklayabilmesi gerekir. Yüksek sıcaklıklarda model doğruluğunu kaybeder çünkü örgü titreşimlerinin, hızları $v_j(\Omega)$ sadece hareket yönüne ve polarizasyona ve kutuplanmaya bağlı olan dağınımsız elastik dalgalar olduğunu kabul etmiştir. Böylelikle frekanslar

$$\omega(q, j) = qv_j(\Omega) \quad (2.3.28)$$

Burada q dalga sayısıdır. Adyabatik elastik modülü $c_j(\Omega)$ her yön ve kutuplanma için

$$\rho \{v_j(\Omega)\}^2 = c_j(\Omega) \quad (2.3.29)$$

Şeklinde tanımlanabilir; burada ρ yoğunluğu gösterir ve $c_j(\Omega)$ elastik sertlikten $c_{\lambda\mu}$ türetilir. Modların Grüneisen parametreleri

$$\begin{aligned} \gamma_j(\Omega) &= -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \left[\partial \ln c_j(\Omega) / \partial \ln V \right]_{\Omega} \\ &= -\frac{1}{6} + \frac{1}{2} B \left[\partial \ln c_j(\Omega) / \partial P \right]_{\Omega} \end{aligned} \quad (2.3.30)$$

olur ve $-1/6$ terimi ρ 'nun ve q 'nun belirlenen bir modda hacim bağılıklarından kaynaklanır. $\gamma(T)$ 'yi elde etmek için (2.3.5) denklemindeki \sum_j işaretini

$$\int d\Omega \int_0^{q_m} q^2 dq \sum_{j=1}^3$$

ile değiştirmek gerekir ki burada q_m Debye küresinin yarıçapıdır ve v_a , atom başına düşen ortalama hacme bağlıdır.

$$q_m = (6\pi^2 / v_a)^{1/3} \quad (2.3.31)$$

q üzerinden alınan integral bize

$$\gamma(T) = \frac{\int \sum_{j=1}^3 \gamma_j(\Omega) \{\Theta_j(\Omega)\}^{-3} J_4(\Theta_j(\Omega)/T) d\Omega}{\int \sum_{j=1}^3 \{\Theta_j(\Omega)\}^{-3} J_4(\Theta_j(\Omega)/T) d\Omega} \quad (2.3.32)$$

Burada

$$\Theta_j(\Omega) = hq_m v_j(\Omega) / k, \quad (2.3.33)$$

Ω yönünde ilerleyen modların j 'inci dalı için Debye sıcaklığıdır. \mathcal{J}_4 bunun Debye teorisindeki bir integral benzeridir.

$$\mathcal{J}_4(x) = \int_0^x u^4 \exp(u) [\exp(u) - 1]^{-2} du \quad (2.3.34)$$

$T \rightarrow 0$ $\mathcal{J}_4(\Theta/T) \rightarrow 4\pi^4 / 15$ bize

$$\gamma(T \rightarrow 0) = \gamma_0^{el} \equiv \frac{\int \sum_j \gamma_j(\Omega) \{c_j(\Omega)\}^{-3/2} d\Omega}{\int \sum_j \{c_j(\Omega)\}^{-3/2} d\Omega} \quad (2.3.35)$$

Benzer şekilde bu sınırdaki Debye sıcaklığı

$$\Theta^C(T \rightarrow 0) = \Theta_0^{el} \equiv (h/k\rho^{1/2}) \left\{ \frac{v_a}{9} \int \sum_j \sum_j \{c_j(\Omega)\}^{-3/2} d\Omega \right\}^{-1/3} \quad (2.3.36)$$

Şeklinde verilir. (Moleküler kristallerde bazen Debye spektrumunda daha az serbestlik derecesi almak uygun olur. Eğer böyle yapılırsa $v_a/9$ çarpanı $v_c/3f_c$ ile değiştirilmelidir; burada v_c ilkel hücrenin hacmi iken f_c hücre başına serbestlik derecesi sayısıdır.) γ_0^{el} 'yi veren (2.3.35) denkleminin (2.3.36)'nın logaritmik bir hacim türevidir. Örnek

$$\gamma_0^{el} = -(\partial \ln \Theta_0^{el} / \partial \ln V)_T, \quad (2.3.37)$$

Böylelikle (2.19)'da aldığımız basit sonucu (entropinin sadece bir parametreye $\Theta_0^{el}(V)$ bağlı olması) tekrar kazanmış oluruz.

Sürekli model yüksek sıcaklıklarda da kullanılabilir ancak doğrulanmaya ihtiyacı vardır. $\mathcal{L}_4(\chi \rightarrow 0) = 1/3x^3$ olduğu sürece model bize

$$\gamma(T \geq \Theta) \cong \gamma_\infty^{el} = \frac{1}{12\pi} \int \sum_{j=1}^3 \gamma_j(\Omega) d\Omega \quad (2.3.38)$$

Sonucunu verir ki, bu elastik mod gamalarının katı açısı üzerinden basit bir ortalamasıdır.

Sheard'ın (2.3.35) ve (2.3.38) denklemlerinden γ_0^{el} ve γ_∞^{el} 'in türetimini izleyen Daniels γ_0^{el} 'in denklem (2.3.37)'den ve de Launay'ın Θ_0^{el} ve hacim türevini hesapladığı tabloları kullanarak kolay ve doğru şekilde elde edilebileceğini gösterdi.

$(\partial c_{\lambda\mu}^S / \partial P)_T$ 'in oda sıcaklığındaki ulaşılabilir değerlerini kullanan Sheard, Collins ve Schuele ve Smith γ_0^{th} ve γ_∞^{th} değerleri için genel olarak deneye uyan sonuçlar elde ettiler. γ_∞ 'daki uyuşma şaşırtıcı ve muhtemelen şans eseri idi çünkü model mod gamalarının dalga numarasına bağlılığını ihmal ediyordu ve optik modları akustik spektrumun üzerinde olduğunu ima ediyordu.

Collins (1963) ayrıca genel denklem (2.3.32)'yi kullanarak $\gamma(T)$ 'nin yüksek ve düşük sıcaklık limitlerinde çeşitli metaller, alkali halojenürler ve yarıiletkenler için davranışlarını tahmin etti (Bunların deneyle uyumluluğu nispeten iyi, orta ve yetersiz). Son durum (Si,Ge) modelin çinko cevheri/elmas yapısının $T/\Theta \sim 0.1$ yakınında $\gamma(T)$ 'nin derin minimumunu açıklamada yersizliğini gösterdi (bu yetersizlik mod gamalarındaki dağılımından kaynaklanıyordu).

Dağılımın başka bir biçimi modele Sharma ve Joshi (1964) ve daha sonra Brugger ve Fritz (1967) tarafından $\omega(q, j)$ 'nin q ile sinüsel bir değişim gösterdiği varsayılarak sokuldu. Sonuçlar ara sıcaklıklar hariç olmak üzere ($T/\Theta \sim 0.1$) Collins'inkinden biraz farklıydı. (Bu sıcaklıklarda modaların değişikliğe uğramış hali $\gamma(T)$ 'de dağılımsız modele göre daha keskin bir düşüşe neden oluyordu.

Brugger ve Fritz (1967) de kübik olmayan kristalleri ele aldılar. α — kuvars'ın üçgen eksenine dik ve paralel yöndeki davranışını incelediler. Deneyle uyuşma –optik modların ihmal ve dağılımın yetersiz ele alınışı sebebiyle- zayıftı.

2.3.2.2 γ_0^{el} 'in Elastik Verilerden Hesaplanması

Örgüsel dinamik teori ve sonlu gerilim teorisi kullanılarak γ_0 'ın önemi ve kimliği Blackman (1964) tarafından detaylı olarak gösterilmişti. Böylece teorik modeller için türetilen Θ_0^{el} ve γ_0^{el} değerleri örgü dinamiksel hesapları kontrol etmek için kullanılabilir; eğer integrasyon için ters uzay üzerinden çok kaba bir ağ seçilirse $\Theta^C(T)$ ve $\gamma(T)$ elastik limitler içinde $T \rightarrow 0$ iken yakınsamayacaktır. Daha da önemli bir uygulama γ_0^{el} ile γ_0^{th} ampirik değerlerini kıyaslamaktır. Bu kıyaslama

Θ_0^{el} ve Θ_0^C 'nin varlığından dolayı yüksek mertebeli anharmonik etkilerden etkilenmez.

Helyum sıcaklığının ulaşamadığı durumlarda γ_0^{el} için tahminler oda sıcaklığındaki basınç türevlerinden yapılabilir. Bu durumda Θ_0^{el} ve Θ_0^{th} arasında yaklaşık uyumlar beklenmelidir. Deneysel basınç türevleri sıcaklığa bağlılık gösterir ancak çoğu zaman oda sıcaklığı altında ölçülen değerlerdeki saçılma görünür sıcaklık değişiminden daha fazladır. $(\partial c_{\lambda\mu}^S / \partial P)_T$ 'nin oda sıcaklığı ile sıvı azot arasındaki sıcaklığa bağlılığı su götürmez şekilde kurulduğu zaman Bartels ve Schuele'nin ekstrapolasyon önerisini kullanmak tabii bir yol olur. Basınç türevlerinin değerleri hidrostatik basınç altında doğrudan deneyden türetilbileceği gibi eşdeğer olarak üçüncü mertebe elastik sabit ölçümlerinden de türetilbilir. Tecrübe göstermiştir ki hidrostatik ölçümlerden alınan datalar daha kesindir. Bunun yanında elastik sabitlerin gerilim altındaki kristallerde tutarlı tanımlarını verebilmeye dikkat gösterilmelidir.

(2.3.29)'dan (2.3.36) denklemlerine kadar olan $C_j(\Omega)$ klasik elastisitenin Christoffel denklemlerinden elde edilen seküler determinantın kökleridir. Kübik simetrinin olduğu durumlarda bu denklemler $[100]$, $[110]$ ve $[111]$ yönlerinde kolayca çarpanlara ayrılıp saf enine ve boyuna dalgalar verirler. Enine çözümler düşük sıcaklık özelliklerinde ayrı ayrı ana bükülme modülünün, c_{44} ve $c' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ önemini vurgularlar. Bükülme modülünün düşük değerleri (2.3.35) ve (2.3.36) denkleminde integrallenen terimlerin ağırlık kazanmasına yol açar ve düşük ve ya negatif dc_{44}/dP değerleriyle çiftlendiği zaman düşük sıcaklıklarda $\gamma(T)$ terimine baskın çıkar. Anizotropik bir kristalde γ_0^{el} 'yi hesaplamak için $T=0$ 'da $c_{\lambda\mu}$ ve $(\partial c_{\lambda\mu} / \partial P)_T$ değerlerinin hepsine ihtiyaç vardır. Böylelikle $\Theta_0^{el}(P)$ denklem (2.3.36) dan hesaplanabilir ve γ_0^{el} denklem (2.3.35) deki mod gamalarını türevleyerek veya $\Theta_0^{el}(P)$ 'nin sayısal türevlenmesinden elde edilebilir. Bu işlem birçok aksiyal kristale uygulanmıştır (Mg ve Cd'a Collins tarafından(1965), α -kuvars'a Brugger ve Fritz tarafından (1967)ve tekrar Mg, Cd ve CdS'e Gerlich tarafından (1969))

Aksiyal sistemlerde $\gamma_{\perp,0}^{el}$ ve $\gamma_{\parallel,0}^{el}$ 'nin ayrı ayrı bileşenlerinin hesabı $c_{\lambda\mu}$ 'nun (diğerlerini sabit tutarak) a ve c örgü parametrelerine bağlılığını bilmeyi gerektirir. Bunu bulmak için hidrostatik gerilim ölçümleri yerine tek eksenli ölçümler tercih edilmelidir, böylece üçüncü mertebeden elastik modülünün alt kümeleri elde edilebilir. Θ_0^{el} 'yi elastik sabitlerin fonksiyonu olarak hesaplamak için gerekli tablolar altıgen simetriye sahip kristaller için (Wolcott 1959) tarafından verilmiş olup Daniel'in kübik kristaller için metodu için bir modifikasyon olarak kullanılabilir. Diğer türlü $\gamma_{\perp,0}^{el}$ ve $\gamma_{\parallel,0}^{el}$ elastik dalgaların farklı yönlerdeki ilerlemeleri üzerinden sayısal integrasyon yapılarak hesaplanabilir. Sayısal integrasyon daha düşük simetriye sahip kristaller için daima gereklidir çünkü Θ_0^{el} için yayınlanmış tablolar mevcut değildir.

2.3.3 İç Serbestlik Dereceleri

Kristal simetrisinin iç gerilimin sıcaklıkla değişmesine izin verdiği durumlarda makroskopik ısıl genişleme üzerinde etkisi olabilir. Buna en iyi örnek α ve β kuvarslar arasındaki ısıl genişleme farkıdır (Wright, 1976). Kuvarsın çok açık yapısı en azından düşük sıcaklıklarda ısıl genişlemenin negatif beklenmesine sebep olur. Ancak bu sadece yüksek sıcaklıklarda β fazında doğrudur. α — kuvars'ta yarı katı SiO_4 dörtyüzlüsü aynı anda öyle bir dönebilir ki, β fazının simetrik düzenine ulaşıncaya kadar hem a hem c yönünde genişlemeye sebep olabilir (Megaw, 1973; Grimm ve Dorner, 1975).

Sabit kuvvet modellerinde iç gerilimi ilgili iç koordinatları $\varepsilon_k, \eta_\lambda$ ile aynı zeminde ele alarak hesaba katabiliriz. Bu düzendeki Grüneisen mod parametreleri

$$\Gamma_{k,j} = -(\partial \ln \omega_j / \partial \varepsilon_k)_{\eta, \varepsilon'} ; \quad \Gamma_{k,j} = -(\partial \ln \omega_j / \partial \eta_\lambda)_{\eta', \varepsilon'} \quad (2.3.42)$$

ile tanımlanır ve bunların bir örgü dinamik modelinden hesaplanması açıkça yapılabilir. İç ve dış genişleme katsayıları böylelikle (2.3.26)'ya benzer bir denklem ile verilebilir. Makroskopik mod parametreleri $\gamma_{\lambda,j}$ ve fonksiyonları $\gamma_\lambda(T)$

böylelikle $\Gamma_{k,j}, \Gamma_{\lambda,j}$ 'den ve genişletilmiş elastik katılıktan hesaplanabilir (Gibbons, 1973).

2.3.4 Moleküler Kristaller

İdeal bir moleküler kristalde moleküller içindeki atomlar birbirlerine moleküllerin birbirine bağlanmasından çok daha sıkı bir şekilde bağlıdır. Böylelikle basit bir teori moleküllere katı, üçü öteleme üçü dönme olmak üzere altı serbestlik derecesi ile yaklaşır (lineer moleküller için iki dönme serbestlik derecesi vardır). Bunun ötesinde eğer moleküller arası kuvvetlerin yeterli derecede güçlü olduğu varsayıp hareketleri denge pozisyonu etrafında küçük salınımlara indirgenirse yarı harmonik yaklaşımlar kullanılabilir. En basit örnekler her molekülün birim hücredeki pozisyon ve yöneliminin simetri tarafından belirlendiği kristallerdir; bu durumda iç gerilim yoktur. Bu tip bir yarı harmonik hesaplama Gibbons ve Klein tarafından CO₂ için farklı moleküllerin atomları arasında merkezi kuvvet potansiyeline sahip modeller kullanılarak yapılmıştır. Fakat hesaplanan $\gamma(T)$ eğrileri 25 K'nın altına erişmez. Benzer bir model Huler ve Zunger (1975) tarafından α -N₂'nin mod Grüneisen parametrelerinin dağılım eğrilerini hesaplamak için kullanılmıştır; fakat bunlar ısıl genişmeyi türetmek için kullanılmamıştır. Bunun yerine örgü parametresi a serbest enerjiyi minimize ederek sıcaklığın bir fonksiyonu olarak türetilmiştir. Çok açıktır ki bu metotlar genişleme katsayısını düşük sıcaklıkta vermek için çok yetersizdir. Çünkü T'ye karşı hesaplanan a/a_0 eğrisi $T \rightarrow 0$ 'a giderken sonlu bir eğime sahiptir. Bölge merkezli Fononlar için mod Grüneisen parametreleri spektroskopik verilerle karşılaştırılma amacıyla birçok başka moleküler kristaller için türetilmiştir. Fakat bunların hiçbiri $\gamma(T)$ ve ya ısıl genişmeyi hesaplamak amacını gütmemiştir.

Yüksek sıcaklıklarda titreşimler o kadar anharmonik hale gelebilir ki yarı harmonik yaklaşırma geçerliliğini yitirir ve başka teknikleri kullanmak gerekir. Mesela Gibbons ve Klein CO₂ 'i 150 K üzerinde modellerken Monte Carlo ve hücre modeli tekniklerini kullanmışlardır.

Moleküler yönelim ve pozisyonların kristal simetrisi tarafından belirlenmediği (antrasen gibi; Williams, 1972) veya moleküller arası çiftlenimin ve titreşimlerin kuvvetli olup moleküllere katı gibi davranılmayacağı durumlarda (Munn, 1975) iç gerilim gözlenir. Çoğu zaman görülen zayıf çiftlenim durumunda iç moleküler frekanslar serbest moleküler değerlerinden çok az kayarlar ve makroskopik gerilimle çok az değişirler. Netice olarak çok küçük mod Grüneisen parametrelerine sahiptirler (Zallen, 1974). Bu tip sistemlerin de düşük sıcaklıklardaki ısıl genleşmeleri hakkında yapılan hesaplamalar (eğer varsa) çok az sayıdadır.

“Plastik kristallerde” moleküller arasındaki kuvvetler o kadar zayıftır ki dönme hareketi belli bir yöne sınırlandırılmış değildir. 0 noktası enerjisinden dolayı bu durum düşük sıcaklıklarda bile görülebilir (özellikle CH₄ gibi düşük eylemsizlik momentine sahip moleküllerde). Gerçekten de katı metan izotopları ve izotoplarıyla beraber karışımlarında özel olarak anlaşılması güç bir durum ortaya koyar ve yoğun olarak araştırılmaktadır. Metan için 20 K'nın altındaki kararlı faz “faz II”dir”. Bu durumda moleküller yüzey merkezli kübik örgü üzerinde öyle yerleşmişlerdir ki her dört konumdan üçünde moleküller düzenli bir yönelim etrafında titreşim yaparken dördüncü konumda molekül engelli bir dönmeye maruz kalır. Eğer her molekülün dönme hareketinin bağımsız olarak düşünüldüğü bir ortalama alan yaklaştırması kullanılırsa bu iki konumun kristal alanları D_{2d} ($\bar{4}2m$) ve O_h (m3m) simetrisi ile verilir. Bu da farklı enerji seviye kümelerinin oluşmasına sebebiyet verir: D_{2d} konumlarındaki moleküller genişçe aralanmış titreşimsel seviyelere sahiptir (farklı yönelimler arasındaki kuantum tünellemesi dolayısıyla en düşük enerji seviyesi küçük yarılmalara maruzdur (~1 K)); O_h konumundaki moleküller serbest metan molekülüne benzer seviyelere sahiptir (ayrım ~10 K). Bu dönme ve tünelleme seviyelerinin her biri farklı nükleer spin durumlarıyla ilişkilidir; bu durumların kendi aralarındaki dönüşümler safsızlıkların kolaylaştırılmasına uğramadığı sürece yavaştır. Seviyeler arasındaki aralıklar kristal potansiyeli tarafından yönetilir ve dolayısıyla hacme bağımlıdır. Yamamoto (1977) iç dönüşümlerin termodinamik dengeyi sağlayacak kadar hızlı olduğunu varsayarak ve moleküller arası potansiyel parametreleri hakkında özel kabuller yaparak Aleksandrovskii'nin (1976) deneysel ısıl genleşme ölçümlerine uyan bir teorik model üretti. Bu modelde 10 K'nın altındaki güçlü negatif genleşme de yer alıyordu. Bunun yanında Heberlein ve Adams'ın (1970) ölçümlerinin bu sonuçtan sapmasının sebebinin onların kullandığı

daha saf numunenin spin türlerinin hızlı iç dönüşümlere izin vermemesi olarak açıkladı. Öteki metan izotopları ve izotropik karışımları düşük sıcaklıklarda farklı bir kararlı fazda bulunurlar (Faz III); bu fazda moleküllerin dönme durumları hala tartışma konusu olup bu türdeki metan izotopları için yeni teorilere ihtiyaç vardır.

Uzun zincir polimerleri ve katmanlı kristaller moleküler kristallere benzerler; öyle ki, hepsi kendi birimleri içinde birbirine sıkıca bağlıken, birimler birbirlerine daha zayıf bağlarla bağlıdır fakat bu sıkı bağlanma kristalin en az bir boyutu boyunca yayılır. Böyle sistemlerin düşük sıcaklıkta ısıl genleşmesi üzerine çok az teorik çalışma yapılmıştır. Polimerlerde mod Grüneisen parametreleri için birçok hesaplama yapılmıştır. Bunlardan bir kısmı ısıl genleşme hakkında kaba teoriler içerirler; konu Gibbons (1974) tarafından gözden geçirilmiştir.

3. DENEYSEL METODLAR

3.1 Ölçümler ve Dilatometreler

Lineer ısı genleşme katsayısı çoğu zaman belli bir sıcaklık artışına karşılık gelen boy değişimini ölçüp bu aralık için ortalama değer elde etme yöntemiyle yapılır. α 'nın $10^{-5} K^{-1}$ olduğu sıcaklıklar civarında ($\Delta T \sim 1K$ olduğunda) $\Delta l/l \sim 10^{-7}$ mertebesindeki bir çözünürlük α yı %1 lik hata payı içerisinde bulmak için yeterlidir. Eğer $l \sim 10mm$ veya daha fazla ise $\Delta l > 1$ nm hassasiyeti yeterli olacaktır ki bu da girişim ölçme sınırları içerisindedir. Eğer sıcaklık aralıklarını daha yüksek tutarsak bu kesinliği daha az çözünürlük ile de elde edebiliriz. ($\Delta T \leq 0.05T$ genel olarak kabul edilmiş aralıktır)

Düşük sıcaklıklarda α çok daha düşüktür ve ölçümde daha fazla hassasiyet gerektirir. Çoğu katılarda $T \sim \Theta_D / 20$ civarında $\alpha \sim 10^{-7} K^{-1}$ civarındadır ve α için %1 doğruluk yakalayabilmek $\Delta l/l \sim 10^{-9}$ olmalıdır. ($l = 10mm$ uzunluğundaki bir örnek için $\Delta l = 10$ pm olmalıdır) Sıcaklık $T \sim \Theta_D/40$ olduğunda $\alpha \sim 10^{-8} K^{-1}$ olur ve 50mm boyundaki bir örnek için bile 5 pm mertebesinde hassasiyet gerektirir.

0,1 Angstrom mertebesindeki bu tespit mertebeleri atomlar arası ortalama mesafeden çok daha düşüktür ve bir katını yüzeyindeki pürüzlülüğünden çok çok daha düşüktür. En iyi cilalama teknikleri ile yüzey birkaç nanometreye kadar cilalanabilir (>10 A^o) Pikometre mertebesinde ölçülebilecek hassasiyete sahip bazı dilatometri tekniklerini kullanırken cisimlerin yüzeylerine ve farklı cisimlerin yüzeyleri arasındaki münasebetlere bağlı olan bu etkiler göz ardı edilmemelidir. Termal döngü içerisinde bunlar “boy” karakteristiklerini pikometre mertebesinde yeniden üretmede muhtemelen başarısız olacaklardır ve hatalar görünen hassasiyet sınırlarını aşacaktır.

Yüksek sıcaklıklarda α 'yı ölçmedeki zorluk temel olarak termometrinin koyduğu sınırlar tarafından belirlenirken düşük sıcaklıklarda Δl 'nin ölçümü problem yaratmaktadır. Düzgün kalibre edilmiş germanyum, rodyum-demir veya platin termometreler kullanarak $\Delta T \sim 1K$ mertebesinde $< \%0,2$ hata ile ölçülebilmesi

lazımdır. Sıcaklık kontrolü veya küçük sıcaklık farklılıklarını ölçmedeki zorluklar kalorimetridekilere benzerdir ve temel olarak ısı kaçakları ve sıcaklık cetvelindeki düzensizliklerden kaynaklanmaktadır.

Dilatometreler detaylı olarak Mezzeti (1964) ve Yates (1972) tarafından gözden geçirilmiştir. Aşağıda bu tekniklerin kısa özetleri ve sınırları verilmiştir.

3.1.1 X-Işını Kırınımı

Örgü parametresindeki değişimlerin tabii çözünürlüğü $\Delta a/a \sim 10^{-5}$ iken Batchelder ve Simmons (1965) ile beraber Schuele ve Smith (1964) tarafından geri yansıma teknikleri ile $\sim 5 \times 10^{-6}$ değerini elde edebilmişlerdir. Açık olarak bunlar α' 'yı $T < \Theta_D/10$ sıcaklıklarında ölçmek için yeterli hassasiyete sahip değildir. Yerdeğiştirmeye uğramayan mükemmel kristallerden faydalanan üç-kristal spektrometresi daha yüksek hassasiyete sahiptir ancak sadece Silisyum gibi kusursuz örgülere uygulanabilir.

3.1.2 Optik Girişimölçerler

Fizeau girişimölçeri genleşmeyi ölçmede uzun ve seçkin bir tarihe sahiptir. Numune genelde oyuk bir silindir veya eş uzunluklu üç çubuktan oluşur. Bu üç çubuk öyle yerleştirilir ki iki etalon düzlemi arası mesafe numunenin genişip büzülmesine göre değişir. Pratik optik limitler bir saçağın 10^{-2} ve 10^{-3} 'ü mertebesinde olup $\Delta l/l$ için 10^{-7} ve 10^{-8} değerlerine karşılık gelir. Hatalar numune ve optik düzlemin yüzeyleri arasındaki mekanik temastan da kaynaklanabilir. Çoğu gözlemci datalarında 10^{-7} K^{-1} 'den daha az olmayan sapmalardan bahsetmelerine rağmen Rubin'in (1954) Cu için α' 'yı 20 K ile 300 K arasında $5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ 'lik hassasiyetli ölçümü kayda değerdir.

Daha yüksek kesinlikler bir Fabry-Perot çoklu ışın sistemi kullanılarak kararlı bir lazer yardımıyla ölçülebilir. Böyle bir sistemde silindirik hücrenin ucundaki plakalar ile numunenin ısıl genişleme katsayısı ile eşleşmiş olmaları lazımdır. Kesinlik 10^{-9} mertebesinde olup lazerin kararlılığı ile sınırlandırılmıştır. Plakalardaki

deformasyonlar da ciddi hatalara sebebiyet verebilir. Arizona Üniversitesi (Jacobs 1972) ile Corning Glass Works (Plummer 1972) arasında çok düşük genleşmeye sahip katıların ölçülmesine dair yapılan yarışta oda sıcaklığı civarında 10^{-8} K^{-1} mertebesinde uyuşma elde edilmiştir. Benzer şekilde bu iki laboratuarda optik ölçümlerde, Iowa State Üniversitesinde sığa dilatometresi yöntemiyle Silikon için de benzer uyuşma sağlanmıştır.

Piezoelektrik etkilerdeki gibi düzgün değişen değişimleri ölçmek için küresel Fabry-Perot girişimölçerinin hassasiyeti kalibre edilmiş kenetli yükselteçler (lock-in amplifiers) kullanıp sinyal-gürültü oranını düşürerek geliştirilebilir. Bruins (1975) 0.04 pm ölçüsündeki salınan değişimleri gözlemeyi başarmıştır.

Kutuplayıcı girişimölçerler yüksek hassasiyete sahip cihaz türlerinden bir tanesidir. Roberts (1975), Dyson'ın (1968) fikirleri üzerine yaptığı bir cihazda eğilme etkilerinden kurtularak ve stabilize edilmiş bir lazer yardımıyla bir saçağın iki binde birini görmeyi başarmıştır. İçi boş silindirik bir numune aynı malzemeden yapılmış düz bir diske optik olarak temas ettirilir ve yarılmış iki ışın arasında girişim oluşur: ışının biri diskten yansırken öbür ışın numunenin diğer tarafındaki omuzlardan yansır. Roberts bu metodu oda sıcaklığının üzerinde (1200 K'e kadar) $\pm 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ mertebesindeki sapmalarla (bunlar temelde termometriden kaynaklanan hatalardır) α 'yı ölçmüştür.

3.1.3. Optik Yükselteçler

Johns ve arkadaşları (1961) optik kaldıraçlar ve yükselticilerin değişik cinslerini gözden geçirerek açısal hareketi 10^{-10} radyan ve yer değiştirmeyi 1 pm'den düşük olarak gözlemlemeyi başardılar. Andres (1961,1964) bunların bir versiyonunun kullanarak (bir optik şebeke yükselticisi) $\alpha(T)$ 'yi birçok metal için 0,1 nm'den daha düşük bir çözünürlükle ölçmeyi başardı. Bu çözünürlük α için sıvı helyum sıcaklıklarında yaklaşık 10^{-9} mertebesinde bir hassasiyete karşılık gelmektedir. Dezavantajlar, sürüklenme miktarı ve ısı çevrimden kaynaklanan histerezistir ki bunlar büyük ihtimalle numunenin şebekeye mekanik bağlantısının çiftleniminden kaynaklanır. Daha sonraki çalışmasında Andres üç terminalli sığa dilatometresini kullanmıştır.

Bunton ve Weintroub (1968) hassasiyeti 0,1 nm olan başka bir optik terazi ve şebeke sistemi kullanarak bakır için $\alpha(T)$ 'yi 10K'den 200 K'e kadar $10^{-7} K^{-1}$ mertebesinde hassasiyetle ölçtü. Bu veriler günümüzde standart referans datası olarak kabul edilir.

Shapiro (1964) ve Periera (1970) Toronto Üniversitesinde çift bükülmüş Ayrton şeriti üzerine inşa edilmiş bir optik terazi geliştirerek 1 pm hassasiyet elde ettiler. Her bakır numunesi için elde ettikleri α , $10^{-9} K^{-1}$ mertebesinde bir saçılma gösteriyordu ancak numuneler arasında çok daha büyük bir fark vardı. Bunun sebebi mekanik bağlantı olabileceği gibi bakırdaki temel farklılıklardan da kaynaklanabilir.

3.1.4. Elektriksel Sığa

Uzunluk değişimleri, bir paralel plakalı kondansatörün plaka açıklığını ve ya etkin alanını değiştirmek suretiyle elektriksel olarak da ölçülebilir. Alan değiştirmenin lineerlik özelliği ön plandayken plaka açıklığı çok daha hassas hale getirilebilir. Jones ve Richards (1973) sığa dönüştürücülerinin ve devrelerinin dizaynını ve uygulamasını gözden geçirdi.

İlk değişken aralıklı dilatometreler bir LC devresindeki iki kutuplu kondansatörlerden faydalandı. Ölçülen şey rezonans frekansındaki değişimdi. Bu devreler öncü sığa içeriyorlardı ve ölçümler $\Delta l/l > 10^{-7}$ sınırlarına sahipti (Bijl ve Pullan, 1955; Dher ve Surange, 1958). Daha sonra tünel diyot osilatörlerinin girişimiyle bütün bir LC devresi düşük sıcaklıklarda yerleştirilip kararsız öncü sığadan kurtulmak mümkün olmuştur.

Tolkachev (1975) katılaştırılmış gazları ölçmek için 2 K ile 25 K arasında çalışan ve 20 pm çözünürlüğe sahip bir dilatometre önerdi. Bunun rezonans odacığına sahip bir mikrodalga versiyonu Pudalov ve Khaikin (1969) tarafından piezoelektrik ve manyetik olarak kısıtlanmış boy değişmelerini 10^{-2} pm hassasiyetiyle ölçmek için kullanıldı. Ancak bu hassasiyetin genleşme ölçümleri için ısıl döngü esnasında fark edilmesi şüphe götürüyordu. Keyston (1959), Morse ve Lawson (1967) mikrodalga odacıklı dilatometreler kullandılar ve $\Delta l/l$ cinsinden hassasiyet seviyeleri 10^{-7} mertebesindeydi.

Birçok modern sığa dilatometresi 3 kutuplu kondansatörler kullanır ve sığayı Thompson (1958) tarafından geliştirilen bir teknik ile ilişkilendirilmiş oran dönüştürücü köprüler kullanarak ölçerler. Denge koşulları öncü sığalaradan etkilenmez ve bugün ticari olarak ulaşılabilir köprüler 10^{-6} pF mertebesinde hassasiyetleri sahiptir. 10 pF sığalı, 0,1 mm açıklıklı paralel plakalı bir kondansatörle 10 pm boyundaki değişimler tespit edilebilir. 10^{-7} pF çözünürlüğe sahip daha iyi köprülerle 1 pm'lik hassasiyetler elde edilmiştir (White ve Collins, 1972; Kroeger ve Swenson, 1977).

White tarafından ilk kullanılışlarından itibaren üç kutuplu kondansatörlerle çalışan birçok dilatometre tarif edilmiştir. Aşağıdaki ölçümleri yapmak için geliştirilmiş hücre örnekleri

- a. Işımaya maruz kalmanın Germanyum üzerine etkisi (North ve Buschert, 1969)
- b. Manyetik kısıtlamanın geçiş metallerinin genişmesi üzerine etkisi (Fawcett, 1970)
- c. Optik malzemeler (Browder ve Ballard, 1969)
- d. Nadir gaz katılları (Tilford ve Swenson, 1972)
- e. Enine ve boyuna uzunluk değişmelerini ölçen çift yönlü cihaz (Brandli ve Griessen, 1973)
- f. Küçük kristaller (2 mm uzunluğunda) (Schafer, 1975)

Sığa dilatometreleri lineer olmayan cihazlardır çünkü hassasiyet açıklığın karesiyle ters orantılı olarak değişir. Bu da yüksek hassasiyet için çok küçük aralıklar kullanılmasını gerektirir. Eğer yüksek hassasiyet yerine lineerlik tercih edilirse Wolfendale (1968) lineer değişişken bir kondansatör üretti. Bu sistemle bir tüp bir diğer tüpün içersinde hareket ederek aralık yerine etkin sığa alanını değiştiriyordu. Yüksek kaliteli bir oran dönüştürücü köprü kullanarak 10 nm'lik çözünürlük elde ediliyordu.

3.1.5 Elektriksel İndüktans

Bir elektriksel indüktans dilatometresinde numunenin eksensel genişmesi karşılıklı indüktansa sahip bir sistemin iç bobinine aktarılır ve indüktans yer değiştirmeye lineer olarak değişir. μm 'den daha büyük hassasiyete sahip lineer değişken dönüştürücüler yıllardır ticari olarak erişilebilir konumdadır. Çok daha hassas bir versiyon Carr ve Swenson (1964) tarafından yapılarak Sparks ve Swanson (1967) tarafından geliştirilmiştir ve 2 μm 'lik hassasiyete sahiptir. Bu dilatometrede numune çubukları (~100 mm uzunluğunda) boşluk içinde silindirik bir çerçeve ile safir eklemlerle tutturulmuştur. Numuneyi ısıtmak için bobini silikon bir itme çubuğuna doğru hareket ettiriyordu. Bobinlerin hepsi kreojenik ortamda bulunup titreşimlerden ve ferromanyetik safsızlıklardan olabildiğince yalıtılmıştı. Iowa State Üniversitesinin daha sonra sığa dilatometresini tercih etmesi çok hassas indüktans ölçümlerinde karşılaşılan manyetik zorluklara işaret etmektedir.

3.2. Verilerin Analizleri

Dilatometreler genelde sıcaklık değişimine karşı boy değişimlerini veren bir dizi değer verirler. Sürüklenme için gerekli düzeltmeleri yaptıktan sonra peş peşe gelen ölçüm çiftleri için ortalama α 'yı hesaplayabilir.

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

Eğer ΔT T'nin %5'inden daha büyükse ölçülen sıcaklık aralığının sonluluğu için bir düzeltme gerekebilir (Hahn 1970).

Buna alternatif olarak T'ye karşılık l'deki değişimler küçük aralıklarda T'nin kuvvetleri olarak yazılan basit bir polinoma okunan sıcaklıklardaki α değerlerini verecek şekilde uydurulabilir (Smith ve White 1975).

Elde edilen α değerleri düzgün seçilmiş ağırlıkla teknik uygunluk ve ya ısı genleşmeye farklı katkıları ayırmak gibi sebeplerle bir polinom şeklinde yazılabilir.

İkinci durumda verilen bir sıcaklık değer aralığında fiziksel anlam taşıyan T terimlerini seçerken dikkat edilmelidir; zira (düşük sıcaklıklarda nispeten büyük olabilen) deneysel hataların bilgisayar tarafından ayrıştırılamaması problem yaratabilir. $T < \Theta_D / 25$ sıcaklıklarında normal bir metal için

$$\alpha = aT + bT^3 + cT^5 + \dots \quad (3.2)$$

bağıntısı beklenir. İlk iki terim elektronik ve sınırlayıcı (uzun dalga Debye) örgü katkıları olarak tanımlanır. T^5 terimi frekans spektrumunda $O(\omega^4)$ yüksek mertebeli dağılım terimlerinden kaynaklanır. Eğer $O(T^5)$ terimleri ihmal edilebilirse hesaplanan çözümlerle α/T ye karşı T^2 grafiğinden elde edilen grafik analizi beraber kullanılmalıdır ki T sıfıra yaklaşırken gelen en az doğruluğa sahip verilerin uygun olarak ağırlıklandırılması kontrol edilebilsin. Dielektrik bir kristalde α/T^3 e karşı T^2 grafiği bize b ve c'yi verir.

$$\alpha = aT + bT^3 + cT^5 \text{ ve } C_v = \Gamma T + BT^3 + CT^5 \quad (3.3)$$

$$\gamma_e = 3aV / \chi\Gamma \quad (3.4) \text{ ve } \gamma_0 = 3bV / \chi B \quad (3.5)$$

Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklardaki datanın analizi Baron(1964) ve Yates(1972) tarafından tartışılmış olup Barron ve Munn(1967) tarafından anizotropik kristallere genişletilmiştir.

Anizotropik kristallerde ana eksenler haricindeki yönlerde $\alpha_{||}$ ve α_{\perp} 'i elde ederken

$$\alpha_{\Psi} = \alpha_{||} \cos^2 \Psi + \alpha_{\perp} \sin^2 \Psi \quad (3.6)$$

Eşitliğini kullanmak gerekebilir. Burada α_{Ψ} simetri eksenine Ψ açısı yapan yöndeki ısıl genleşme katsayısıdır. Eksensel bir kristalde Ψ 'nin belirgin iki farklı değerinde aynı T sıcaklığında alınacak data $\alpha_{||}$, α_{\perp} ve $\beta = \alpha_{||} + 2\alpha_{\perp}$ değerlerini bulmak için yeterlidir.

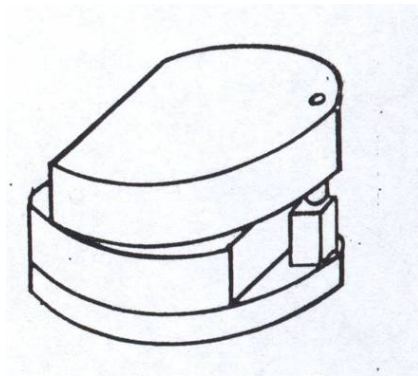
4. DENEY SETİ ve DENEYİN YAPILIŞI

4.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar

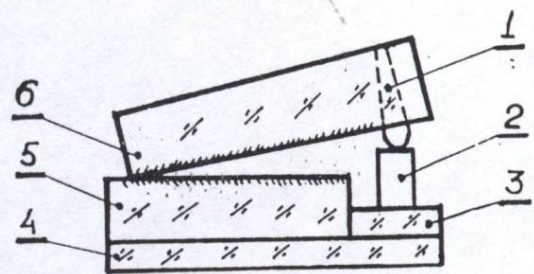


Resim 4.1 Deney setinin genel görünüşü

4.1.1 Girişimölçer (İnterferometre)



Şekil 4.1 Girişimölçer



Şekil 4.2 Girişimölçerin yandan görünüş şeması

Girişimölçer bu deneyde kullanılan en önemli alet olup özenle işlenmiş iki parça kuvars camdan ibarettir. Girişim saçakları bu iki parçanın oluşturduğu hava kaması sayesinde oluşur. Kuvarslardan altta olanının üst yüzeyi altın ile kaplanmış olup tam yansıtıcılık özelliği gösterir. Üstte olan parçanın yüzeyi ise yarı geçirgen bir film ile kaplanmıştır. Bu kaplama alt ve üst yüzeyden yansıyan ışığın uygun oranda birleşip girişim saçaklarının temiz bir biçimde görülmesine yardımcı olur. Kuvars camların en önemli özelliği yüzeylerinin yüksek derecede pürüzsüzlüğe sahip olmasıdır. Bu, hava kaması prensibiyle işleyen düzenekte hayati öneme sahiptir zira yüzeyde (lazerin yaydığı ışığın dalgaboyu mertebesi olan) 10^2 nm mertebesindeki girinti ve çıkıntılar girişim saçaklarının olması gereken yerlerinden farklı yerlerde görülmesine sebebiyet verebilir ki bu durum ölçüm hassasiyetini çok büyük oranda etkiler.

Numune alttaki kuvars camın üzerine yerleştirilir ve üstteki camın bir ucu alttaki camın arka tarafına öteki ucundaki çıkıntı ise numunenin üzerine yerleştirilir. Düzenek bu haliyle sarsıntılara karşı hassas durumdadır. Deney esnasında istenmeyen sarsıntılardan kaçınmak için bütün önlemler alınmalıdır. Numunenin boyundaki değişimler iki kuvars arasındaki açıyı değiştirir; böylece girişim saçaklarının konumları değişmiş olur. Deney, bu değişimlerin kontrollü olarak gözlemlenmesinden ibarettir ve diğer tüm parçalar bu prosesin hassas ve kusursuz biçimde işlemlerinden sorumludur.

4.1.2 Kreostat



Resim 4.2 Kreostat

Çok düşük sıcaklıklarda kontrollü deney yapmak için özel olarak tasarlanmış bir sıcaklık kabıdır. Temel olarak vakum odası ve bu odanın içine yerleştirilmiş azot odası olmak üzere iki bölüme ayrılabilir. Girişimölçer (ve arasına yerleştirilmiş numune), girişimölçerin üzerinde bulunduğu tutucu, tutucunun içine yerleştirilmiş sıcaklık algılayıcısı (sensör) ve tutucunun üzerine sarılmış ısıtıcı tel vakum odasında yer alır. Bu bölme deney esnasında vakumlanmış olacağı için dışarıyla ısı olarak teması kesilmiştir. Tutucu, kreostata azot odasının dış tarafından sabitlenerek sıkıca temas ettirilir (gerekirse ısı iletimini artırıcı veya azaltıcı maddeler kullanılabilir) ve bu odaya tamamıyla ayrı bir borudan dökülen sıvı azot, prensipte tutucunun sıcaklığını iletim yoluyla azotun kaynama sıcaklığı olan 77 K'e kadar düşürebilir. Sıcaklık kontrolü özel bir birim ile ısıtıcının akımını artırıp azaltarak yapılır.

Kreostat bu iki ana bölüm haricinde ısıtıcı ve algılayıcının sıcaklık kontrol birimi ile bağlantısı için lazım olan kablolardan, fişlerden ve kapağı sıkıştırmaya

yarayan kelepçelerden oluşur. Kapalı ve vakumlanmaya hazır halde dışardan çekilmiş bir fotoğrafı şekilde gösterilmiştir.

4.1.3 He-Ne Lazer

Girişim saçaklarının oluşması ve bunların konumları üzerinden hesap yapılabilmesi için kullanılan ışığın tek renkli ve dalgaboyu bilinen bir ışık kaynağı olması şarttır. Deneyde kullanılan lazer küçük bir gaz lazeri türü olan He-Ne lazeridir. Görünür spektrumdaki dalgaboyu 632,8 nanometredir.

4.1.4 Optik Düzenek



Resim 4.3 Optik düzenek ve kreostat

Deneyde kullanılan optik düzenek iki parçadan ibarettir. Bunlardan birincisi lazerden çıkan ışının çapını genişletmeye yarayan özel bir mercek takımıdır. Girişimölçer üzerine düşecek olan ışığın geniş bir yüzeye düşmesi saçakların daha

geniş bir yüzeyde gözlemlenebilmesi kaliteli görüntünün kolay aranıp bulunabilmesi ve takibinin kolaylığı açısından faydalıdır. İkinci parça özel bir kaplamayla kaplanmış yarıgeçirgen camdır. Girişimölçerden geri gelen ışığın bir kısmını mikroskop üzerine düşürmek için kullanılır.

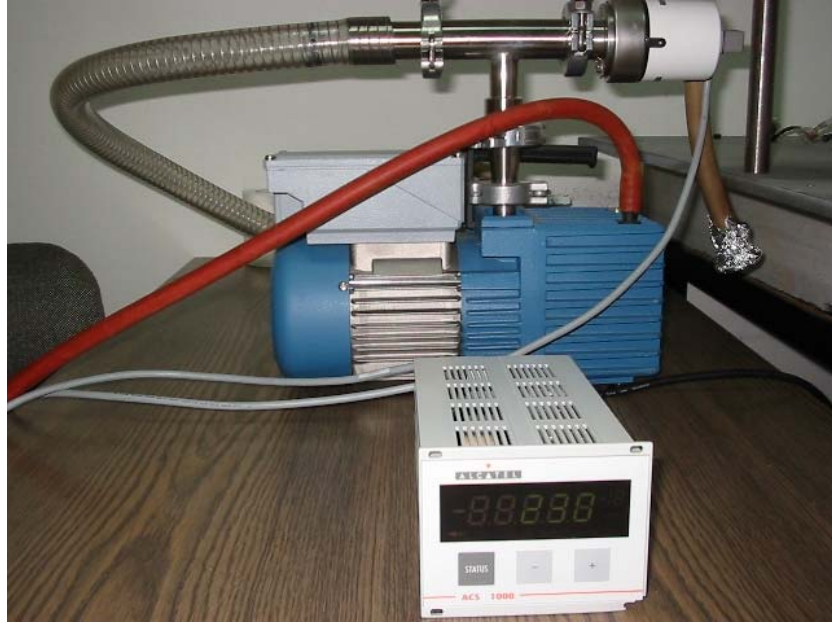
4.1.5 Mikroskop, Kamera Ve Bilgisayar Yazılımı



Resim 4.4 Mikroskop, kreostat ve optik düzenek

Girişimölçerin optimum çalışma büyüklüğündeki numune boyları (5,05mm) için saçaklar arasındaki mesafe yaklaşık $10^1 - 10^2 \mu\text{m}$ mertebesinde olup bunların gözlenebilmesi ancak bir mikroskop yardımıyla mümkün olabilir. Deneyde Leica marka mikroskop kullanılmıştır. Ancak deney esnasında çizgilerin mikroskoptan sürekli gözle takip edilmesi kolaylık açısından uygun değildir. Bu yüzden mikroskoba eklenmiş bir kamera yardımı ile ve mikroskopla beraber gelen özel Leica yazılımı ile saçaklar bilgisayar monitöründen gerçek zamanlıya yakın bir yenilenme hızıyla takip edilebilir.

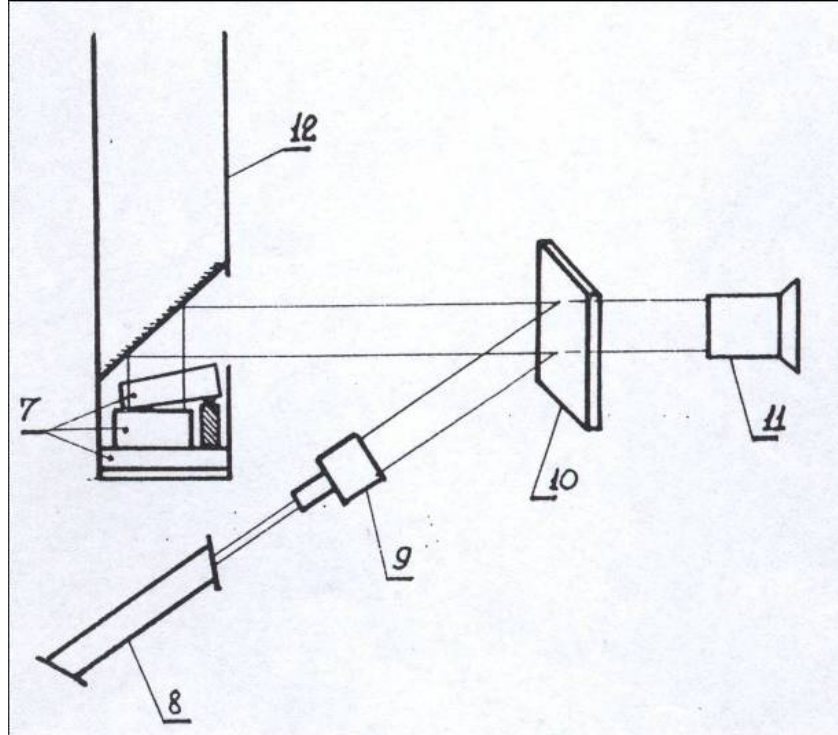
4.1.8 Vakum Pompası ve Basınç Göstergesi



Resim 4.6 Vakum Pompası ve Basınç Göstergesi

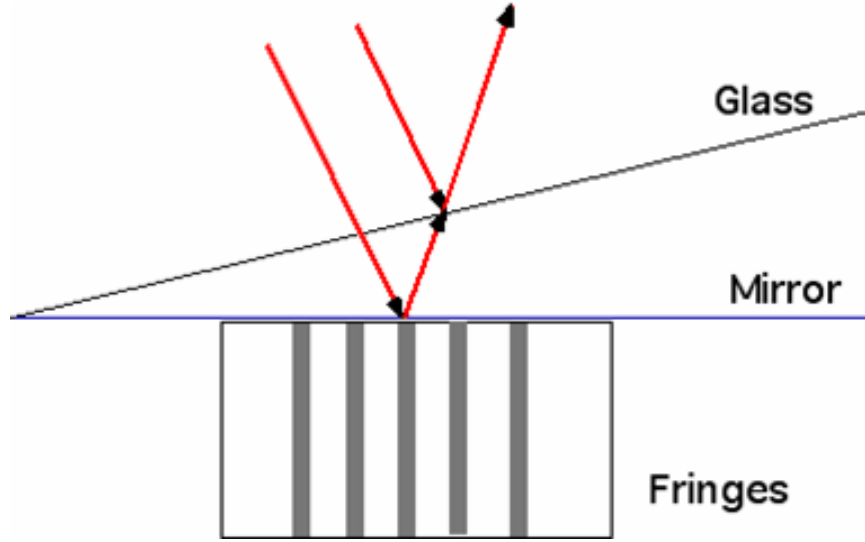
Kreostatın içersindeki havayı vakumlamak için kullanılır. Vakum odasındaki havanın basıncının düşük olması ısı izolasyonu ve kreostatın azotu uzun süre saklayabilmesi için önemlidir. (Girişim saçaklarının konumları sarsıntılara karşı hassas olduğundan deney esnasında azot ilave etmek pratik değildir). Azotu kreostata koymadan önce vakum yapılmalıdır çünkü 77 K'e kadar düşebilen azot odasının duvarları havadaki su buharının kreostatın bağlantı noktaları veya camı gibi hassas bölgeler üzerinde yoğunlaşmasına hatta donmasına sebep olabilir. Vakum odasındaki havanın basıncı pompaya bağlanmış Alcatel marka ACS 1000 model basınç sensörü ile kontrol edilir. Azotu dökmeden önce oda sıcaklığında basıncın 10^{-2} milibar mertebesine düşmesi beklenir.

4.2 Deney Yapılışı



Şekil 4.3 Deney düzeneğinin şeması

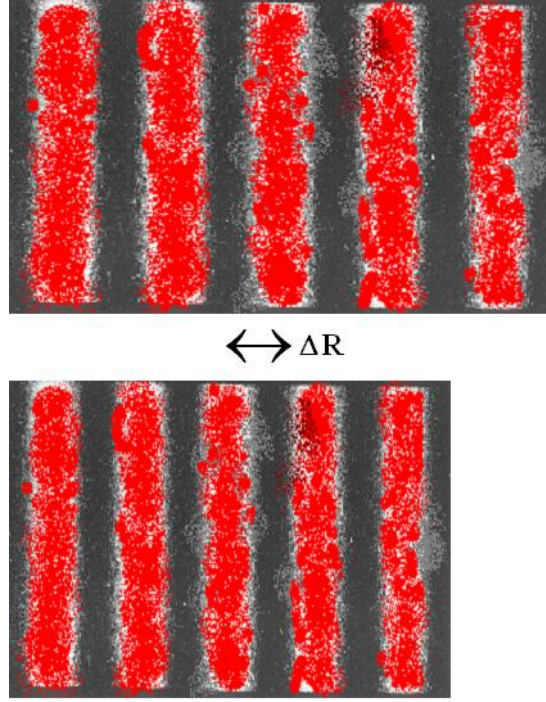
Deney düzeneğinin şeması yukarıda gösterildiği gibidir. He-Ne lazerinden çıkan ışın optik düzenekten geçip çapı genişledikten sonra yarı aynadan geçerek kreostatın camından içeri girer ve tutucunun üst tarafına yerleştirilmiş düz aynadan yansır. Girişimölçerin üzerine düşer. Girişimölçerin iki düzlemi birbiri ile açılı durduğundan dolayı alt düzlemden geri yansıyan ışık ile üst düzlemden yansıyan ışık girişim oluşturur ve bu girişimin yapıcı olduğu bölgeler (bu tamamıyla o bölgede iki düzlem arasındaki mesafeye bağlıdır) aydınlık, yıkıcı olduğu kısımlar karanlık görünür. Işının geldiği yoldan geri dönen girişim deseni kreostattan çıktıktan sonra yarı aynadan mikroskopun üzerine düşürülür. Deneye başlayabilmek için net ve geniş bir desen bulunmalıdır.



Şekil 4.4 Hava kamasında girişim oluşmasının prensibi

Bundan sonra vakum pompası çalıştırılır; basıncın 10^{-2} milibara düşmesi yaklaşık bir saat sürer. Bu basınca ulaşıldığı zaman azot dökme işlemine başlanır. Azot dökmeye başlama anından itibaren kontrol biriminden okunan sıcaklık düşmeye, monitörden görülebilen girişim saçakları da hareket etmeye başlar. Deney, sıcaklıkla birlikte girişim saçaklarının hareketinin kontrollü olarak gözlenip kaydedilmesinden ibarettir.

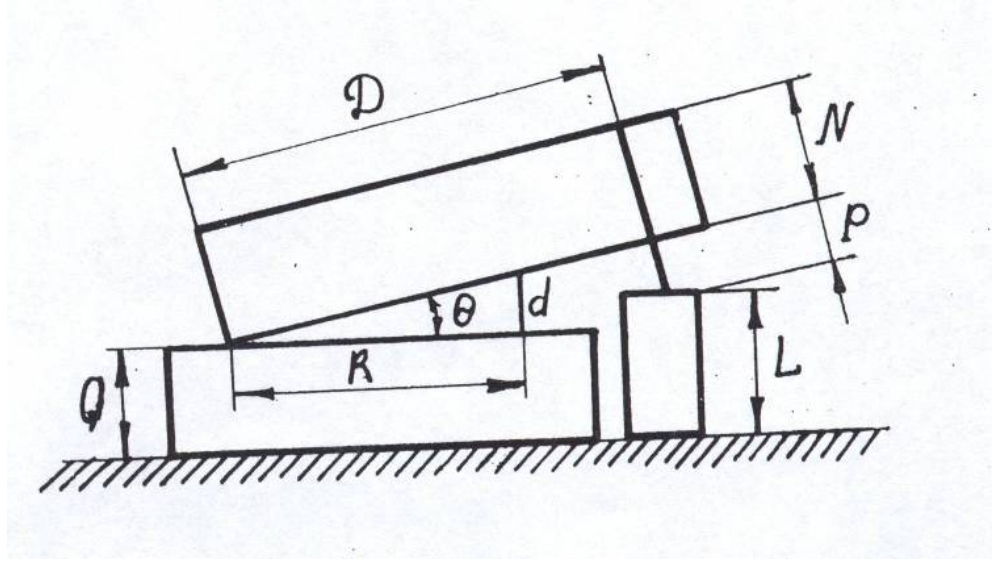
Deneyde sıcaklık ölçümü sıcaklık kontrol birimi tarafından tutucunun içine yerleştirilen Pt-100 sıcaklık algılayıcısının direncinden hesaplanarak yapılır. Dolayısıyla okunan sıcaklık tutucunun sıcaklığıdır. Sağlıklı bir ölçüm için tutucu ile numunenin ısıl dengede olduğundan emin olmak gerekir. Bunun için deney, sıcaklığı ΔT kadar değiştirip saçakların hareketi durana kadar son sıcaklıkta beklemek (bu süre yaklaşık 10–15 dakika kadardır) ve saçaklardaki kayma miktarını (ΔR) kaydedip bu işlemi tekrarlamak sureti ile yapılır. ΔR 'nin ölçümü mikroskobun üzerine yerleştirilmiş mikroskobik boyutta çizgilere sahip bir cetvel kullanarak gözle okunur.



Şekil 4.5 Monitörden görülen girişim saçakları ve kayma miktarının ölçümü

Lineer ısı genleşme katsayısı ölçümlerinde çoğunlukla kullanılan yaklaşım sıcaklığı ΔT kadar değiştirip ΔL boy değişimini gözlemektir. α 'yı hesaplayabilmek için numunenin L boyu da bilinmelidir. (Bu verinin α için ölçülen sıcaklık aralığındaki ortalama değeri vereceği unutulmamalıdır). Bu deneyde ΔL dolaylı bir yoldan; saçakların kayma miktarı olan ΔR 'den hesaplanarak ölçülmektedir. Aşağıda ayrıntıları verilen hesap vasıtasıyla deneyden ölçülen ΔR ve ΔT datasından α lineer ısı genleşme katsayısı hesaplanabilir.

4.3 ΔR ve ΔT 'den α 'nın Hesaplanması



Şekil 4.6 Girişimölçerin yandan görünüşünün şeması

Yukarıda gösterilen girişimölçerin şemasında:

Q: Girişimölçerin alttaki kuvars camının yüksekliği

D: Girişimölçerin üstteki kuvars camının çapını

N: Girişimölçerin üstteki kuvars camının yüksekliğini

P: Girişimölçerin üstteki kuvars camında numuneye temas ettirilen kuvars çıkıntısının boyunu

L: Numunenin ısı genleşmeye uğraması beklenen boyunu

θ : Girişimölçerin iki düzlemi arasındaki açıyı

R: Seçilen herhangi bir girişim saçığının üstteki düzlemin destek noktasına olan uzaklığı

d : R mesafesinde iki düzlem arasındaki mesafeyi göstermektedir.

Şekildeki hava kamasında alt düzlemden yansıyan ışıkla üst düzlemden yansıyan ışığın yapıcı veya yıkıcı girişim oluşturması sadece d mesafesine bağlıdır. Eğer bu mesafe

$$d = \frac{m\lambda}{2}$$

koşulunu sağlıyorsa oluşan girişim yapıcı girişimdir. Burada λ ışığın dalgaboyunu m ise (desteğe en yakın girişim çizgisine 1 dersek) destekten itibaren kaçınıcı girişim çizgisi olduğunu ifade eder.

Takip etmek için kendimize m numaralı girişim çizgisini seçelim ve bunun desteğe olan uzaklığına yukarıda gösterildiği gibi R diyelim. İki düzlem arasındaki θ açısının tanjantı yaklaşık olarak interferometrenin ve numunenin geometrik parametreleri cinsinden yazılabilir.

$$\tan \theta = \frac{d}{R} \approx \frac{L + P - Q}{D}$$

d yerine girişim koşulundan $m\lambda/2$ olarak yerine koyulursa

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

ifadesi elde edilir. Burada bizim ilgilendiğimiz numunenin boyundaki değişim olduğu için L yi çekmemiz gerekir ki bu da bize

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

ifadesini verir. Burada iki tarafın da sıcaklığa göre türevini alırsak

$$\frac{dL}{dT} = \frac{m\lambda}{2} \left[\frac{1}{R} \frac{dD}{dT} + D \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{R} \right) \right] - \frac{dP}{dT} + \frac{dQ}{dT} \quad (4.1)$$

eşitliğini elde ederiz. Burada D, P ve Q kuvars camın geometrik parametreleri olup bunların sıcaklıkla değişimi

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \alpha_q \quad (4.2)$$

eşitliğince α_q kuvarsın lineer ısıl genişleme katsayısına bağlıdır. (denklem) denkleminin iki tarafını L ile bölüp (4.2) eşitliğinden türetebileceğimiz terimleri (denklem)de yerine yerleştirip α_q çarpanına sahip terimleri ortak paranteze alırsak α numunenin lineer ısıl genişleme katsayısını veren eşitliği türetmiş oluruz.

$$\alpha = \frac{m\lambda D}{2L} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{R} \right) + \alpha_q \left(\frac{m\lambda D}{2RL} + \frac{Q-P}{L} \right)$$

Girişimölçer şemasından görülebileceği gibi $Q \approx P + L$ olarak yazılabilir. (Şemadaki Θ açısı kolay görülebilsin diye gerçekte olduğundan çok daha büyük çizilmiştir. Dolayısıyla bu kabullenmeyi rahatça yapabiliriz.) Bu durumda α_q parantezindeki terimin ikinci kısmı 1'e eşit kabul edilebilir. Birinci kısmı ise 1'den çok daha küçük olup bu terimin yanında ihmal edilebilir. Sonuçta elde edilen denklem

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

şeklini alır. Kuvarsın genişleme katsayısı (α_q) yaklaşık olarak 6.10^{-7} kadardır ve (aşağıda tartışılan) deney düzeneğinin en verimli çalışabildiği α değerlerinin yanında ihmal edilebilir (Girişimölçerin imalatında kuvars kullanılmasının başlıca sebeplerinden biri de budur.).

Elde ettiğimiz ifade diferansiyel formundadır ancak deneyden elde edilen veriler sonlu büyüklükte bir ΔT sıcaklık değişimi için sonlu büyüklükte bir ΔR saçak yerdeğiştirmesi ölçülerek alınır. Bu durumda daha önce belirtildiği gibi α 'nın sürekli değerli yerine belli sıcaklık aralıklarındaki ortalama değerleri ölçülmüş olur. Dolayısıyla formülümüzü sonlu değişimler üzerinden yazacak olursak

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

ifadesini elde etmiş oluruz. Burada R_m bize m numaralı saçığın belli bir T sıcaklıkta destekten olan uzaklığını gösterirken R'_m aynı saçığın sıcaklık ΔT kadar değiştirildiğinde destekten olan uzaklığını ifade eder. Formülü düzenleyecek olursak

$$\alpha = \frac{m\lambda D}{2L} \frac{1}{R_m R'_m} \frac{\Delta R}{\Delta T}$$

şekline gelir ve bu da deneyde ölçülen parametreler cinsinden α 'yı verir. Burada λ (lazerin dalgaboyu), D (girişimölçerin çapı) ve L (numunenin boyu) sayısal değeri kolayca yerine yazılabilecek ifadelerdir. Ancak m ve R_m yi kestirmek kolay olmayabilir. Deneye başlamadan önce bulunacak olan girişim deseni girişimölçerin ucuna yakın bir yerden seçilerek R kestirilebilir. (Bunun başka ve önemli bir avantajı da bu bölgedeki yerdeğiştirmelerin diğer bölgelere göre en büyük olmasıdır.) m 'den kurtulmanın en akıllıca yolu onu paydadaki R_m 'ye bölerek paydada bir $R_m/m = \delta R$ terimi tanımlamaktır. Kolayca anlaşılacağı gibi δR komşu iki saçak arasındaki mesafeyi ifade eder ve bu da deney esnasında rahatça takip edilebilecek niceliklerden biridir. (Düşük sıcaklık değişimleri için δR çok fazla değişmez ancak sıcaklık farkları çok büyüdüğünde δR için de verileri kaydetmek deneyin hassasiyetinin bozulmaması açısından önemlidir.) Sonuç olarak ısı genleşme katsayısını deneyde ölçülen parametreler cinsinden veren ifade

$$\alpha = \frac{\lambda D}{2L} \frac{1}{R_m (\delta R)} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (4.3)$$

olarak bulunur.

4.4 Deneyin Hassasiyeti

(formül) formülündeki λ , D , L , R_m , ve δR değerleri deneyden ölçülüp (veya yuvarlanıp) yerine yazıldığı zaman

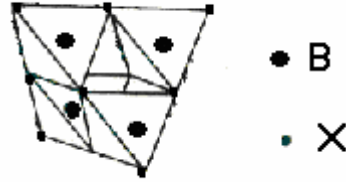
$$\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6} \frac{\Delta R}{\Delta T}$$

basit ifadesi elde edilir ki buradaki hesaplamalarda bu formül kullanılmıştır. α 'daki belirsizlik formüldeki parametrelerin belirsizliklerine bağlıdır ancak yüzde olarak kıyaslama yapacak olursak en büyük belirsizlik ΔR 'den gelmektedir. Girişim saçaklarının konumları mikroskobik bir cetvelle ölçülmektedir. Deneyde kullanılan mikroskobik cetvelin belirsizliği $\pm 5 \mu m$ dir. Ancak göz önünde bulundurulması gereken bir diğer önemli nokta da girişim saçaklarının genişliği ve kalitesidir. Saçaklar arası mesafe (δr) yaklaşık olarak $60-70 \mu m$ 'dir. Ancak girişimölçerin yüzeyi her yerde kaliteli girişim veremeyebileceğinden bir saçığın kaydığından emin olarak data almak için en az yarım saçak mesafesi kadar ($\sim 30 \mu m$) kayması beklenir. Sonuç olarak bu deney düzeneğini kullanarak $10^{-6} K^{-1}$ mertebesindeki ısı genleşme katsayıları 10 'ar derecelik aralıklarla ölçmek mümkündür. $10^{-5} K^{-1}$ katsayıya sahip malzemeler için ise neredeyse sürekli eğriler elde edilebilir. 10^{-7} ve daha düşük α 'ya sahip maddeler için ΔT 'nin 10^2 mertebesinde olması gerekir ve çok sınırlı sayıda data almaya imkan sağlar.

5. TlGaSe₂ KRİSTALİ İÇİN $\alpha(T)$ ÖLÇÜMÜ

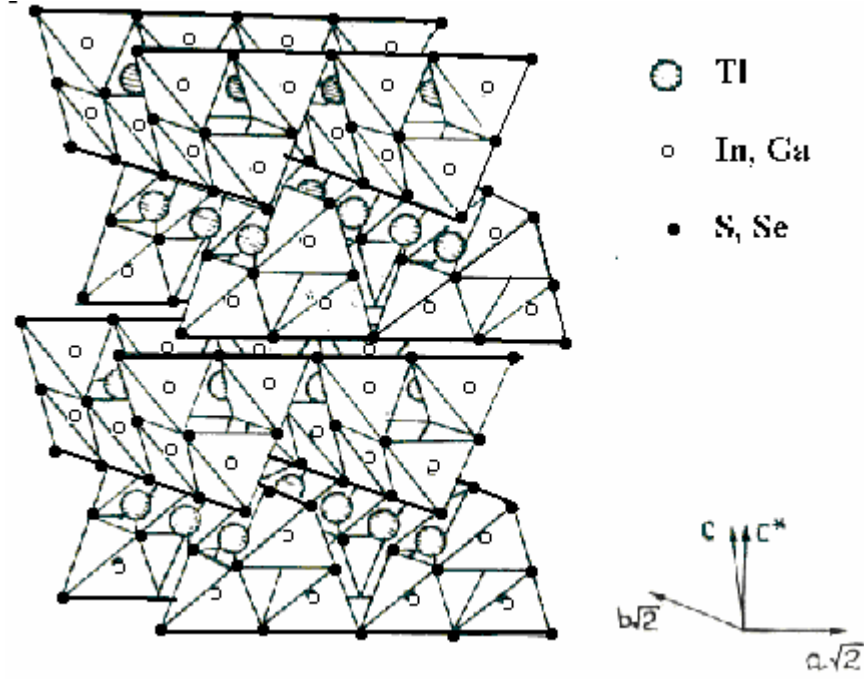
5.1 Kristal Yapı

TlGaSe₂ kristali oda sıcaklığında monoklinik yapıya ve C_{2h}^6 simetrisine sahiptir. Kristalin temelini B₄X₁₀ çokyüzlüler oluşturur (Şekil 2.16). B₄X₁₀ çokyüzlü ortak köşeli 4 tane BX₄ dörtyüzlülerin bir araya gelmesi ile oluşur. Çokyüzlüler de ortak köşelerinden dört komşu çokyüzlü ile bağlanır.



Şekil 5.1 B₄X₁₀ Çokyüzlüsü

Ardışık tabakalar üçgensel prizmatik boşluklar oluşturacak şekilde birbirlerine 90 derece dönüktür. Tl⁺ iyonları paralel düz çizgiler üzerine düzenlenen tabakalar arasına, üçgensel prizmatik boşluklara yerleşirler (Şekil 2.17) [Henkel et al.,1982]



Şekil 5.2 Kristal örgü

Tablo 5.1 TlGaSe₂ İçin Kristalografik Verilerin Listesi

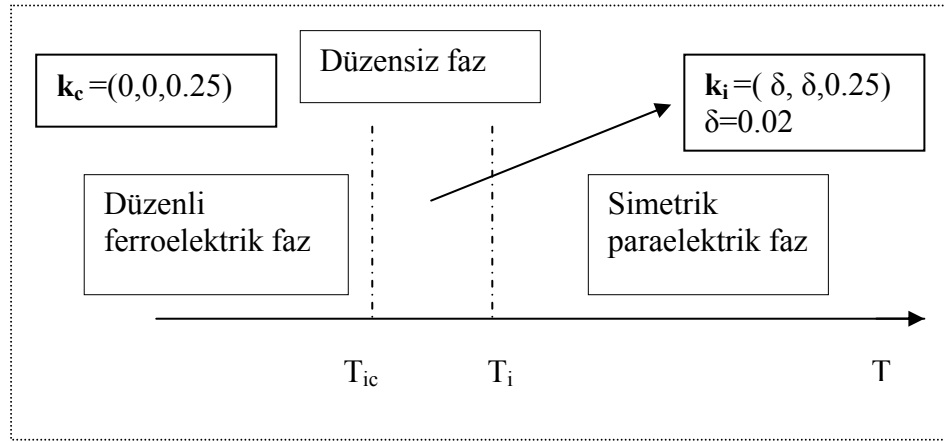
Bileşik	Yapı	Uzay Grup	Kafes sabitleri			C/A	Z	Referans
			a(A°)	b(A°)	c(A)			
TlGaSe ₂	Monoklinik	C _{2h} ⁶	10.772	10.77	15.636	100.06°	16	Allahkverdiev et al.,1989

5.2 TlGaSe₂ Kristalinde Faz Geçişleri

Oda sıcaklığında TlGaSe₂ bileşiği, monoklinik kristal yapısında ve C_{2h}⁶ uzay simetri grubuna dahildir. TlGaSe₂ kristalinin yapısı; köşelerinde kalgojen atomu bulunan 4 elemanlı GaSe₄ dörtyüzlülerinin birleşiminden meydana gelen, metal kalgonejen tabakalı Ga₄Se₁₀ çokyüzlü kompleksin yapısıyla karakterize olur. Tek değerlikli Tl iyonları metal kalgonejen tabakalar arasındaki üçgen odacık (cavity) içine yerleşir.

Optik ölçüm sonuçlarına göre[Aliev et al.,1984] TlGaSe₂ kristali soğuturken, ~120 K'de paraelektrik fazdan oranlı faza olmak üzere ikinci tür faz geçişine uğrar ve

kristalin Curie sıcaklığı olan ~ 107 K'de oranlı faza olmak üzere birinci tür faz geçişi yapar.



Şekil 5.3 Fazlar ve faz geçişleri ile sıcaklık arasındaki ilişki

Dielektrik ölçüm sonuçlarına [Allakhverdiev et al.,2000] göre ise paraelektrik fazdan oransız faza geçiş sıcaklığı 115 K olarak bulunmuştur.

Yapısal araştırmalara göre [McMorrow et al.,1990] oranlı faza geçiş, δ oransızlık parametresi ($\delta=0.012$) olmak kaydıyla, $\mathbf{q}_i(\delta,\delta,0.25)$ ile karakterize edilen Brillouin bölgesindeki bir noktada yumuşak modun yoğunlaşmasıyla bağlantılıdır.

$T_c \sim 107$ K'de oranlı ferroelektrik faza geçiş, katmanlara dikey doğrultusundaki birim hücrenin hacminin 4 kat artmasıyla ve yumuşak modun yoğunlaşmasıyla ($\mathbf{q}_c(0,0,0.25)$) gerçekleşir.

Ayrıca, dielektrik sabiti ve milimetre-altı spektra ölçümleri sonucunda; Curie sıcaklığı ~ 107 K civarında ve Curie sabitinin 10^3 alınarak, soft modun varlığı saptanmıştır [Volkov et al.,1984]. Ferroelektrik fazın kendiliğinden polarizasyon vektörü katmanlar düzlemine uzanır. Ferroelektrik faz simetrisi halen bulunamamıştır.

Yakın zamanda, yukarıda tanımlanan ardışık faz geçişlerine ek olarak zayıf ferroelektrik faza geçiş gözlenmiştir [Allakhverdiev et al.,1992]. Yazarlara göre bu

olay, Dvorak ve İshabishi 'nin 1972da önerdiği, eşit olmayan iki alt örgü modeli kullanarak açıklanmıştır.

Besleme elektrik alan altındaki TlGaSe₂ kristalinin sıcaklık bağımlı dielektrik sabiti ölçümleri sonrasında [Allakhverdiev et al., 2000], oransız faza geçiş sıcaklığı antiferroelektrik fazdaki davranışa benzer nadir bir durum sergiler.

Aynı zaman da TlGaSe₂ bileşiminde, 101-103 K ve 146-253 K sıcaklıkları arasında iki tane faz geçişinin varlığı hakkında elimizde yeterli bilgi vardır. Bu bilgiler optik soğurma [Allakhverdiev et al., 1986], ısı kapasitesi [Aldzanov et al.,1987] ve akustik emisyon [Gololobov et al., 1992] deneyleri sonucunda elde edilmiştir.

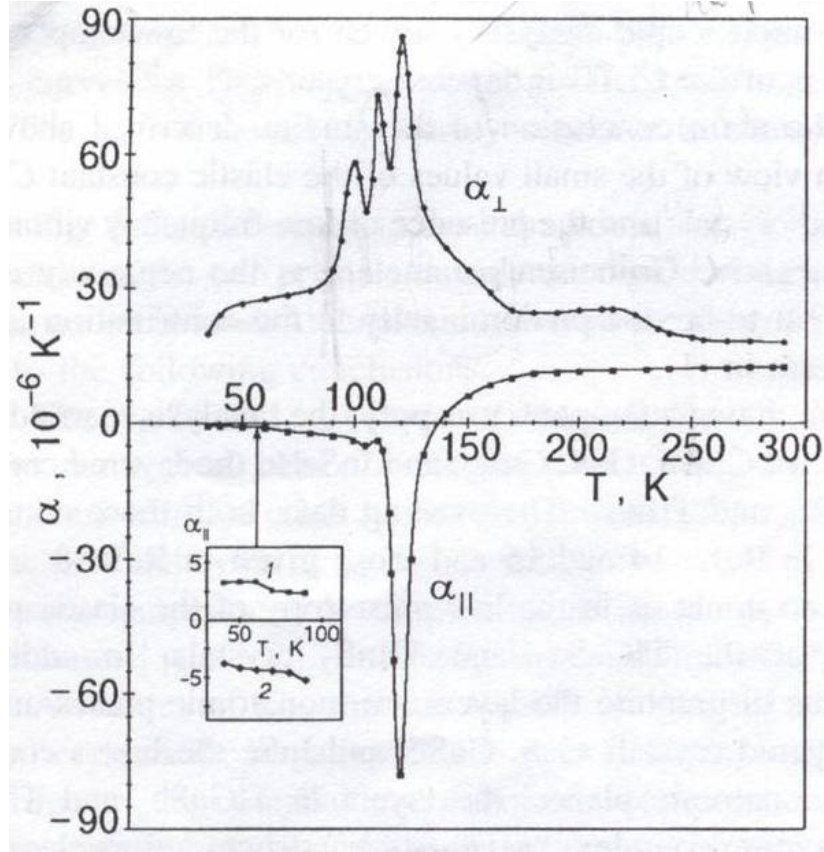
Gololobov'a göre ~246 K'deki faz geçişi, ~101 K'de görülen ferroelektrik-oransız faz geçişine özgü davranış sergileyerek oransız faza gerçekleşir.

Bütün bu deneylere rağmen günümüzde faz geçişlerinin ardışıklığı hakkında tam bir açıklama getirilememiştir.

Aynı zamanda 120 K ile 250 K sıcaklıkları arasında TlGaSe₂ kristalinin fiziksel özellikleri değişimi, hem oransız yapının doğrudan gözlenmesi, hem de oransız modülasyonun etkisi hakkında hiçbir bilgi yoktur.

5.3 TlGaSe₂ için Literatürdeki $\alpha(T)$ Datası

TlGaSe₂ kristalinin lineer ısı genleşme katsayısının sıcaklığa bağıllığı 2001 yılında Abdullaev et al. tarafından ölçülmüş olup bu bağıllığın grafiği aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.4 TlGaSe₂ kristali için 40 K ile 300 K arasında düzlemlere dik ve paralel yönde ölçülmüş $\alpha(T)$ grafikleri [Abdullaev et al. 2001]

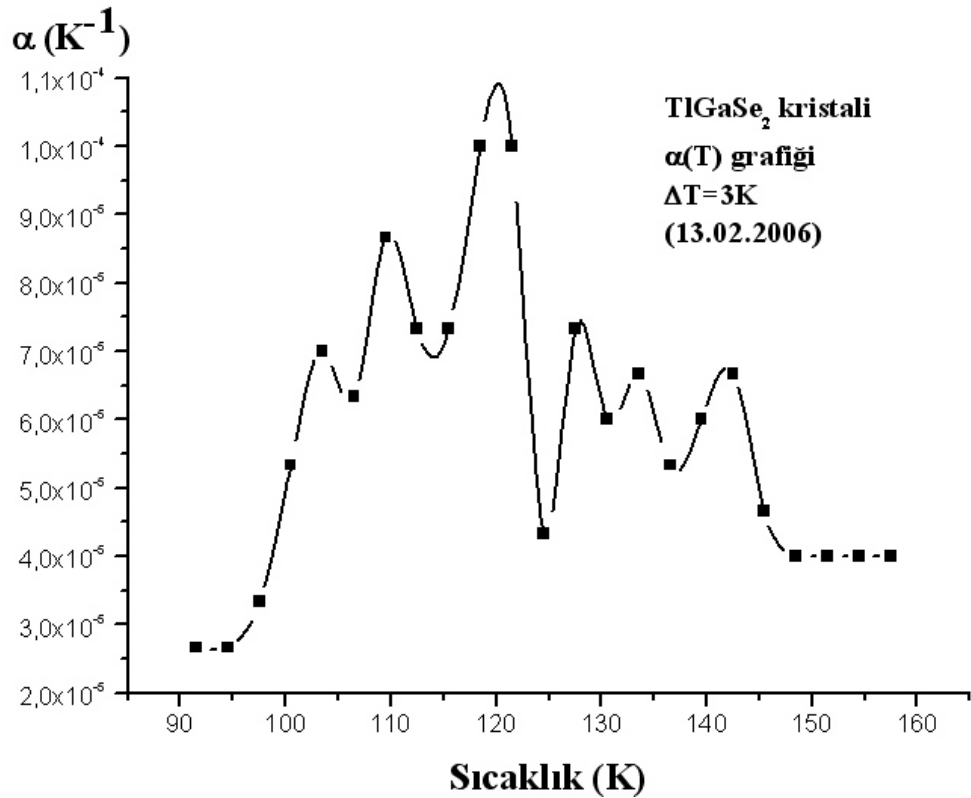
Burada yukarıdaki grafik katmanlara dik yönünde ölçülmüş olan lineer ısı genleşme katsayısını göstermektedir. Kristalin faz geçiş sıcaklıkları olan 110 K ve 117 K civarındaki pikler açıkça görülebilmektedir.

Abdullaev'in ölçümü bu çalışmada tekrarlanmıştır. Bunun iki sebebi vardır. Birinci sebep yeni kurulan düzeneğin kabul edilmiş sonuçları tekrarlayabileceğini görerek düzgün çalıştığından emin olmaktır. İkinci sebep ise 120 K ile 170 K arasında yeni pikler aramaktır. Zira yukarıdaki grafikte bu sıcaklık aralıklarında lineere benzer bir azalma görülmektedir. Ancak alınan noktalara baktığımızda araştırmacıların neredeyse 10'ar derece atlayarak veri aldıkları görülmektedir. Isıl genleşme sabiti daha önce de belirtildiği gibi belli sıcaklık aralıklarında ortalama olarak ölçüldüğü için aradaki pikleri kaçırma ihtimali mevcuttur. Grafikteki noktalardan anlaşılabilceği gibi araştırmacılar faz geçişleri civarını küçük ΔT 'lerle hassas taramışlar ancak geri kalan yerlerde büyük aralıklarla çalışmışlardır. 120K ile

170 K arasında gizli kalmış piklerden şüphelenmek için bir önceki bölümde belirtildiği gibi sayısız başka sebepler de vardır.

5.4 TlGaSe₂'nin Ölçülen $\alpha(T)$ Datası

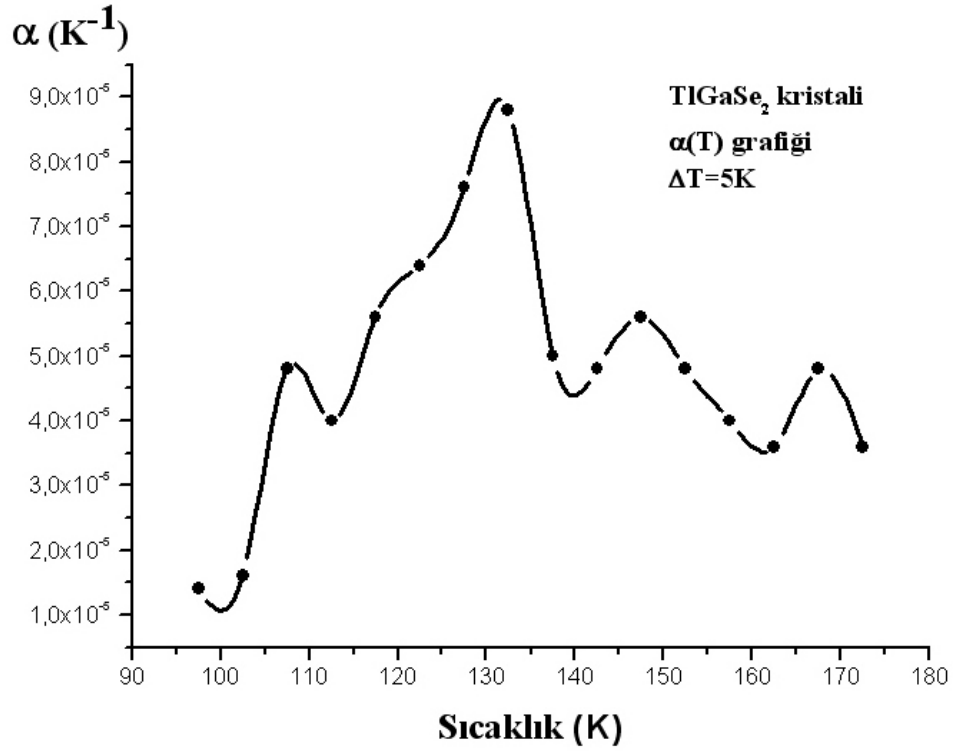
TlGaSe₂ kristalinin $\alpha(T)$ karakteristiği farklı ΔT aralıklarıyla ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarını gösteren grafikler aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.5 TlGaSe₂ kristali için 3 K sıcaklık aralıklarıyla ölçülmüş $\alpha(T)$ grafiği

Grafikte gözlenen 103K, 109K, ve 120 K sıcaklıklarındaki pikler ve bunların birbirine nispi oranları Abdullaev'in bulgularıyla tam bir uyum içerisindedir. Ancak 120K'den sonra da 3 K aralıklarla taranmaya devam edilip 127K, 133K ve 142K sıcaklıklarında yeni pikler gözlenmiştir.

Aşağıdaki grafik aynı kristalin aynı sıcaklık aralığında 5K sıcaklık aralığında ölçülmüş değerleridir.



Şekil 5.6 TI GaSe₂ kristali için 5 K sıcaklık aralıklarıyla ölçülmüş $\alpha(T)$ grafiği

İki grafik arasındaki belirgin fark sadece ΔT 'lerde olup bu tip ölçümlerde piklerin civarında “yavaş” ilerlemenin önemini bizlere vurgulaması açısından önemlidir.

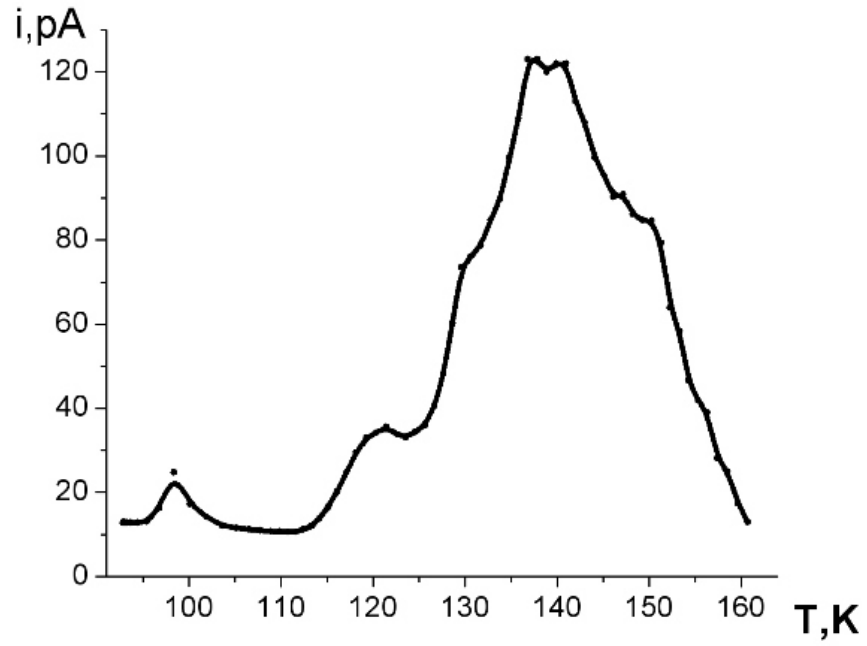
Yukarıdaki grafiklerden açıkça görülmektedir ki TI GaSe₂ kristalinin ısı genleşmesi 120 K'in üzerinde başka birçok fiziksel özelliklerinde olduğu gibi olağandışı davranışlar sergilemektedir. Literatürde araştırmacıların çoğu bu sıcaklıklardaki anormallikleri faz geçişi ile izah etmek taraftarı olup bu görüşler X-ışını kırınımı teknikleriyle doğrulanmadığı için tartışılmaya devam etmektedir. Bu tartışmaya girmeden kendi datamız üzerinden ısı genleşmeye katkıların nereden kaynaklanabileceğini düşünme yolunu izlersek TI GaSe₂ gibi ferroelektrik ve paraelektrik faza sahip bir kristalde kristal içindeki dipollerin, polarizasyon durumlarının ısı genleşmeye önemli katkılar yapacağını düşünmek hiç de mantıksız olmaz. Bu düşünceyi sınamanın en pratik yollarından birisi bu kristalden alınacak bir numunenin piroakımını ölçmektir.

Piroakım ölçümleri bir numuneyi (genellikle sabit bir elektrik alan altında) soğuttuktan sonra hiç voltaj uygulamadan sadece sıcaklığı arttırıp akım ölçerek yapılır. Voltaj uygulanmadığı için oluşacak olan akım sadece kristalin içindeki elektrik alandan, bu alanın değişiminden, (faz geçişi, dipollerin hareket etmesi, polarizasyon durumunun değişmesi gibi) bu alanı değiştirebilecek faktörlerden kaynaklanabilir. Piroakım özellikle ferroelektrik kristallerin yapısını incelerken önemli sonuçlar verebilecek olan bir ölçüm olduğu için bu numunenin bahsi geçen sıcaklıklarda piroakım karakteristiğine bakılması ilginç olabilir.

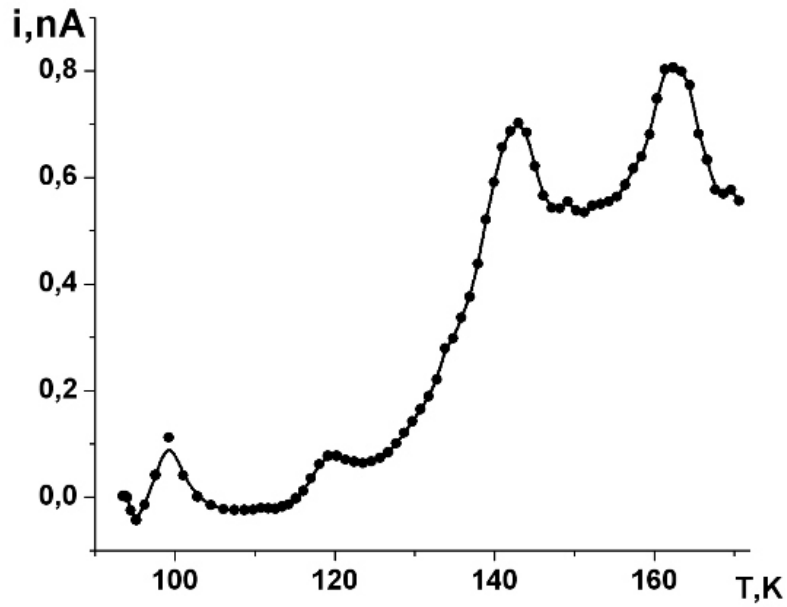
5.5 TlGaSe₂ İçin Piroakım Ölçümü.

Aynı kristalin farklı iki numunesinde piroakım ölçümleri 120 K'in üzerindeki sıcaklıklar için ilginç sonuçlar vermektedirler. İlk grafikte 137 K ve 140 K sıcaklıklarında çok belirgin iki pik görülmektedir. İkinci grafik başka bir TlGaSe₂ numunesine ait olup 142K ve 162 K civarında belirgin pikler görülmektedir.

Sebeplerini detaylı olarak tartışmadan şu söylenebilir ki bu sıcaklıklarda kristalin içindeki elektriksel alanda dramatik değişimler olmaktadır ve bu piklerin ısıl genişmede görülen piklerle yakın sıcaklıklarda olması ısıl genişmedeki anormalliğin piroakımdaki anormallik ile aynı sebebe sahip olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 5.7 62V altında 250K'den 92K'e soğutulmuş TlGaSe₂ kristalinin 20K/dakika hızla ısıtılırken düzlemlere dik yönde piroakım ölçümü



Şekil 5.8 Düzlemlere uygulanmış 62V altında 250K'den 93K'e soğutulmuş TlGaSe₂ kristalinin 20K/dakika hızla ısıtılırken düzlemlere dik yönde piroakım ölçümü

6. SONUÇ ve YORUMLAR

Optoelektronik laboratuvarında girişim ölçme prensibiyle çalışan ısı genleşme düzeneği kurulmuştur ve kalibrasyon çalışmalarının tamamlanmasından sonra düzeneğin denenmesi için TlGaSe₂ kristali seçilmiştir.

Deney setinin en önemli avantajı klasik dilatometrelerden farklı olarak çok küçük boydaki numunelerle çalışmanın mümkün olmasıdır. Optimum numune boyu 5,05 mm olup özellikle büyütmesi zor olan nadir kristallerin ölçülmesi için uygundur. Düzeneğin hassasiyeti $10^{-7} K^{-1}$ olup birçok malzemeye yukarıda verilen sıcaklık aralıklarında alınacak datalar için uygundur. Bunun haricinde prensibinin basit olması, karmaşık elektronik cihazlara gerek duyulmaması ekstra avantajlar olarak sunulabilir.

Geçen yıllardan beri, yapısal faz geçişine uğraması dışında, ferroelektrik ve yarı iletken özelliklerin bir arada bulunmasından dolayı üç tabakalı TlGaSe₂ kristaline olan ilgi artmıştır. Bu kristalin ısı uyarılmış akım, piroakım, karanlık akım gibi başka parametreleri de optoelektronik laboratuvarında incelenmekte olup görülen bazı anormal davranışlar üzerinde tartışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada sunulan ısı genleşme datasının diğer ölçümleri doğrulayıcı ve tamamlayıcı bir özelliği vardır. Yeni görülen pikler hakkında faz geçişi iddiaları olmasına rağmen bunun klasik anlamda bir faz geçişi ile açıklamak çok kolay değildir. Zira X-ışını saçılması deneyleri bu iddiaları desteklememektedir.

Eldeki bulgulara (özellikle piroakım ölçümlerinin aynı sıcaklıklarda pikler vermesine) bakılarak yapılabilecek makul ve basit açıklamalardan biri bu yeni pikler civarındaki sıcaklıklarda ısı genleşmenin kristalin içinde oluşan yerel elektriksel alanlardan etkileniyor olabileceğidir. Kristal üzerinde çalışılmaya devam etmektedir. Tavlama (annealing), dış elektrik alan etkisi, ışık etkisi altında ölçümler tamamlandıktan sonra sonuçların genişçe tartışılarak yayımlanması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. ABDULLAEV, N. A., MAMEDOV, T. G. ve SULEYMANOV, R.A, 2001 *Low Temp. Phys Vol. 27, Num8*
2. ADENSTEDT, H., 1936, *Ann. Phys.*, 26, 69
3. BARRON, T.H.K., Collins, J.G and White, G.K., 1980, *Adv. Phys.*MIE, G., 1903, *Ann. Phys.*, 11,657
4. BARRON, T. H. K., and MUNN, R. W., 1967 a, *Phil. Mag.*, 15, 85; 1967 b, *Acta. crystallogr.*, 22, 170; 1968, *J. Phys. C*, 1, 1; 1970, *Pure appl. Chem.*, 22, 527
5. BLACKMAN, M., 1957, *Proc. phys.Soe. B*, 70, 827; 1958, *Phil. Mag.*, 3, 381; 1959, *Proc. phys. Soc.*, 74, 17; 1964, *Ibid.*, 84, 371
7. BATCHELDER, D. N., and SIMMONS, R. O., 1965, *J. appl. Phys.*, 35, 2864; 1964, *J. chem. Phys.* 41, 2324
8. COLLINS, J. G., and WHITE, G. K., 1964, *Proff. low Temp. Phys.*, 4, 450; (I).
9. DAVIES, R. O., 1952, *Phil. Mag.*, 43, 472
10. ERFLING, H. O., 1939, *Ann. Phys.*, 34, 136; 1942, *Ibid.*, 41,467.
11. FLETCHER, G..C., 1978, *Physica, B*, 93, 149
12. GIBBONS, T. G., and KI,EIN, M. L., 1974, *J. chem. Phys.*, 60, 112.
13. GRÜNEISEN, E., 1912, *Ann. Phys.*, 39, 257; 1926, *Handb. Phys.*, 10, 1
14. GRÜNEISEN, E., ve GOENS, E., 1924, *Z. Phys.*, 29, 141

15. HEBERLEIN, D. C., and ADAMS, E. D.; 1970, *J. low-temp. Phys.*, 3, 115
16. HULER, E, and ZUNGER, A., 1975, *Phys. Rev. B*, 12, 5878.
17. MEZZETTI, E., 1964, *Ricerca scient. I*, 4, 473
18. MUNN, R. W., 1969 a, *Adv. Phys.*, 18,515; 1969 b, *Phys. Rev.*, 178, 677; 1969 c, *Physics Lett. A*,
19. 29, 395; 1972, *J. Phys. C*, 5, 535; 1975, *Phys. Rev. B*, 12, 3491
20. SHEARD, F. W., 1958, *Phil. Mag.*, 3, 1381; 1969, *Physics Lett. A*, 30, 156;
1972, *A.I.P. Conf*
21. *Proc.*, No. 3; (New York: Am. Inst. Phys.), p. 155.
22. THURSTON, R N., 1964, *Physical Acoustics*, Vol. 1A, edited by W. P. Mason
(New York:Academic Press), p. 1.
23. WALLACE, D. C., 1968, *Phys. Rev.*, 176, 832; 1970 a, *J. appl. Phys.*, 41,5055;
1970 b, *SolidSt.*
24. *Phys.*, 25, 301; 1972, *Thermodynamics of Crystals* (New York: John Wiley)
25. WOLCOTT, N. M., 1959, *J. chem. Phys.*, 31,536.
26. WRIGHT, A. F., 1976, *Fourth Int. Conf. Phys. Non-Crystalline Solids*, p. 598.
27. WILLIAMS, D. E., 1972; *Acta crystallogr. A*, 28, 84.
28. YAMAMOTO, T., KATAOKA, Y., and OKADA, K., 1977, *J. chem. Phys.*, 66,
2701.
29. YATES, B., 1972, *Thermal Expansion* (London: Plenum)

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul'da doğan Doğan Erbahar ilk ve orta tahsilini bu şehirde tamamlamıştır. 2003 yılında Bođaziçi Üniversitesi'nin Fizik Bölümünden mezun olup aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde halen devam ettiği yüksek lisans eğitime başlamıştır. Aynı kurumda araştırma görevlisi olarak görev yapmakta olup katıhal fiziği üzerine çalışmaktadır.