KATILARIN ELEKTRONİK YAPISININ BENZETİŞİMİ

Katıların Titreşimsel Özellikleri: Fononlar

Doç.Dr. Yeşim Moğulkoç

E-posta: mogulkoc@eng.ankara.edu.tr
Tel: 0312 2033550

GİRİŞ

Atomlar, mutlak sıcaklıkta olsa bile denge konumları civarında titreşirler. Bunu kuantum mekaniğinde harmanik osilatör probleminden biliriz.
Sonuç olarak enerjide süreklilik olmadığı ve enerji değerlerinin

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$$

bağıntısı ile verildiğini biliyoruz. (Bu ifadede n=0,1,2,..... gibi tam sayılardır.)

n=0 değerine karşılık gelen enerji, **sıfır nokta enerjisi (veya temel durum enerjisi)** olarak tanımlanır.

Sıcaklık yükseldikçe, atomların termal enerji kazanmalarından dolayı titreşim hareketinin genliği artar.

- **Kristal Dinamiği**; katılarda titreşim hareketleriyle ilgili fiziksel olayları inceler.

Titreşim olayları 2 grupta incelenir.

1- **Harmonik olaylar**, (Küçük genlikli titreşimler (Harmonik osilatör)

-Isı kapasitesi

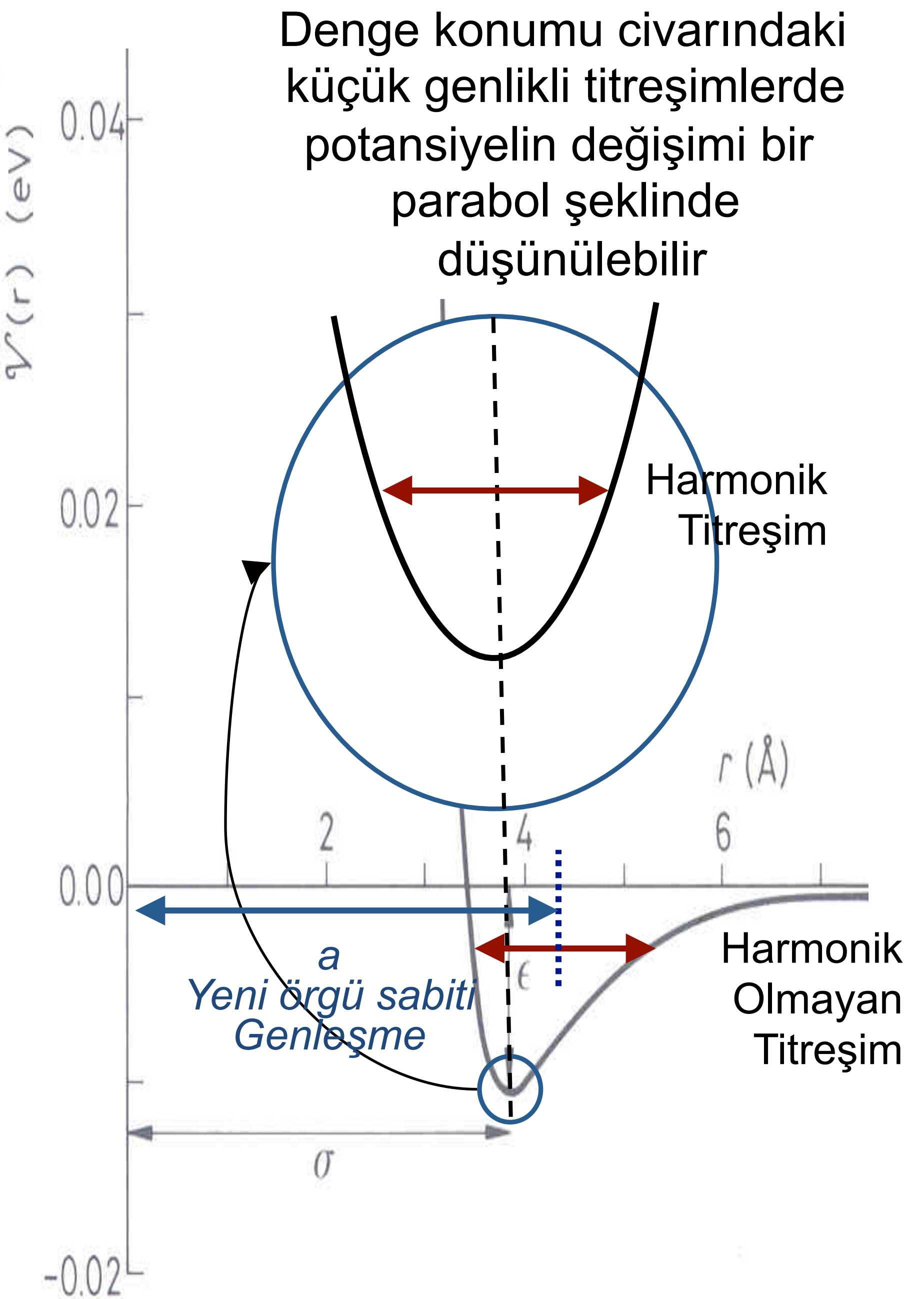
-Dispersiyon bağıntısı

2-**Harmonik Olmayan (Anharmonik) Olaylar**,

-Termal genleşme

- Fonon-fonon etkileşmesi

- Termal İletkenlik

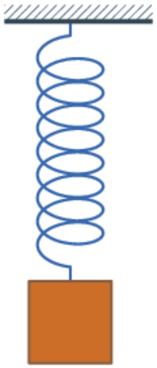


Harmonik ve harmonik olmayan olayların açıklanmasında Lennard-Jones potansiyelinin incelenmesi olayların anlaşılmasında yararlıdır.

Atomların titreşim hareketlerinde, denge konumundan uzaklaşmaları, atomlar üzerine etkiyen kuvvetler ile belirlenir.

Bu kuvvetlerin hesap edilebilmeleri için elektronların enerjilerinin ve dalga fonksiyonların bilinmesi gerekir.

Titreşim ve Dalgalar ile ilgili Hatırlatmalar



Klasik mekanikte «Harmonik osilatör» için hareket denklemi:

$m = kütle$

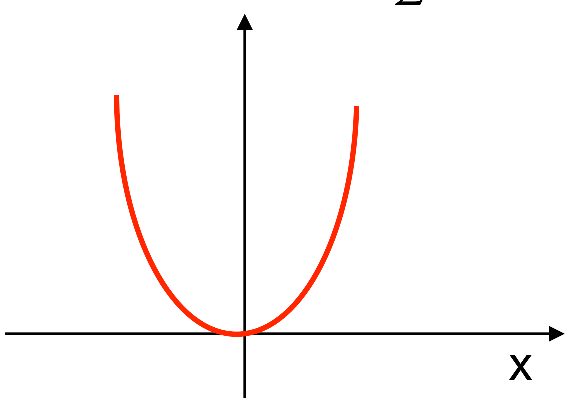
$K = Yay\ sabit$

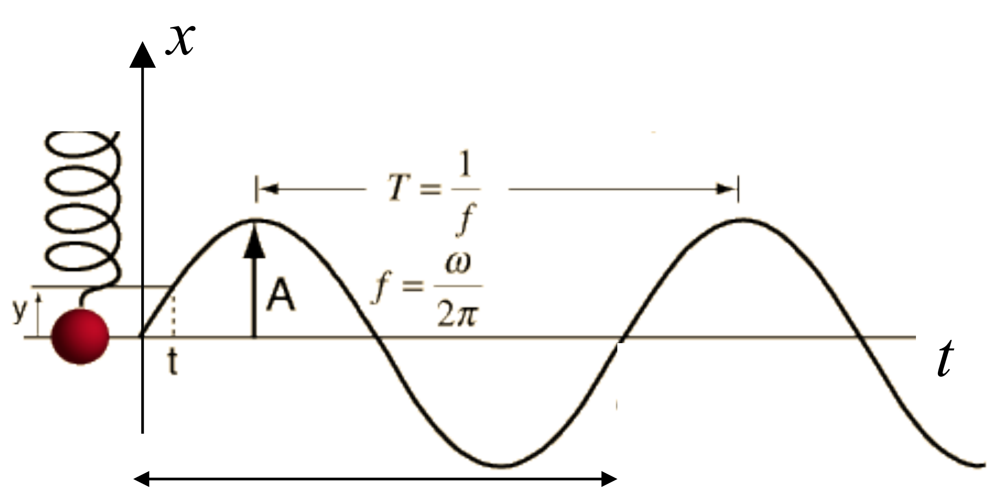
$$F = ma = m\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -Kx(t)$$

Çözümü: $x(t) = A\cos(\omega t + \delta) = A\sin(\omega t)$

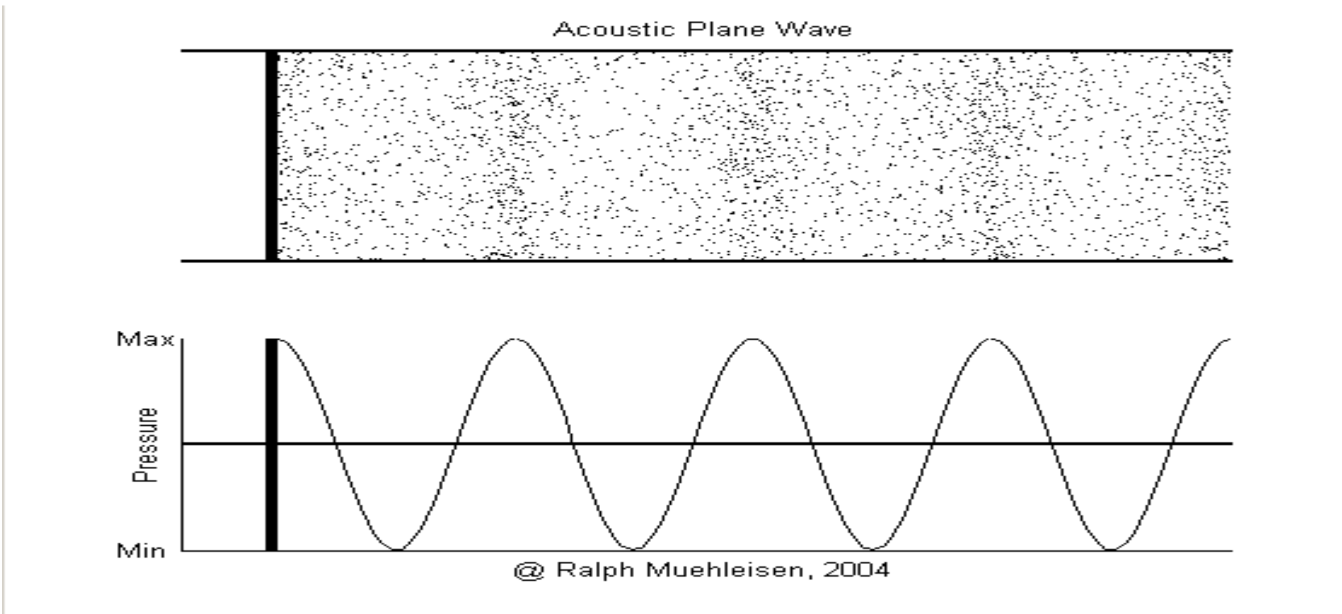
burada $\omega = \sqrt{\dfrac{K}{m}}$

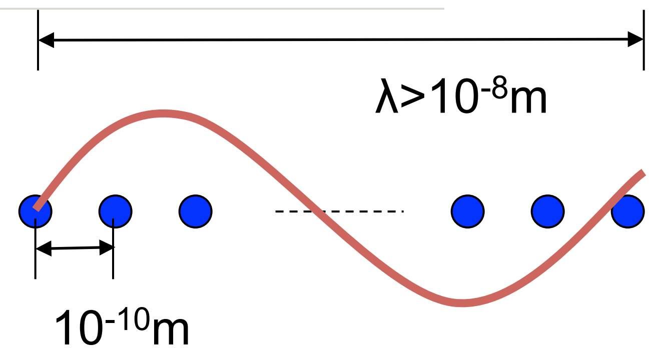
$$E_{pot} = \frac{1}{2}K\,x^2$$





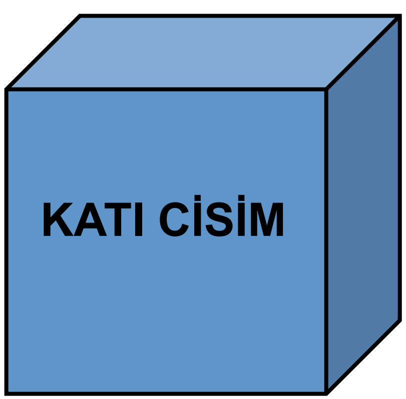
KRİSTALLERDE SES DALGALARI





Ses dalgaları uzun dalgaboylu dalgalardır.

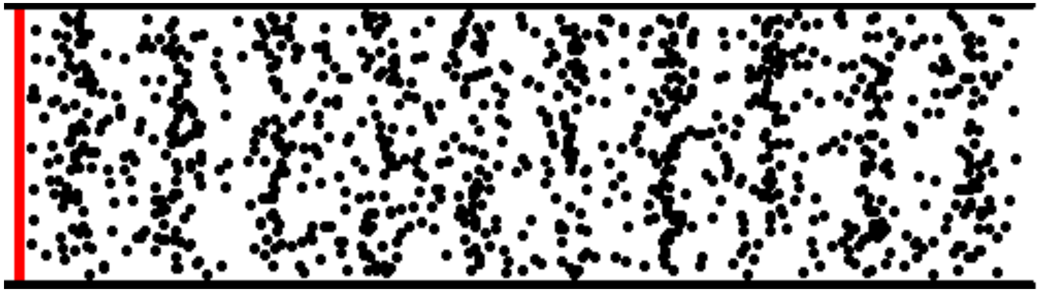
λ (= 20mm-20m) >> a $\Leftrightarrow$ $k = \dfrac{2\pi}{\lambda} \rightarrow 0$



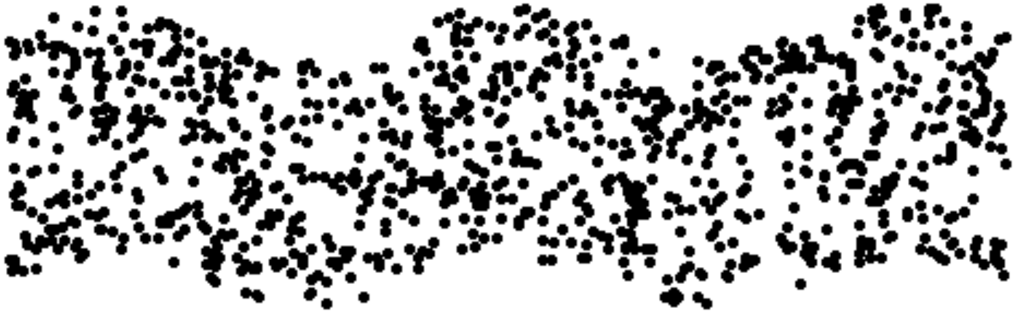
Bu koşul sağlandığında kristal yapının atomik detayları önemsizdir. Bu durumda makroskopik elastik özellikler göz önüne alınır

Dalga türleri

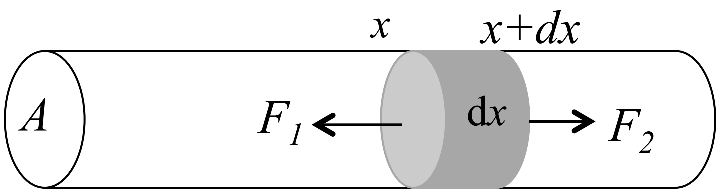
Boyuna dalga



Enine Dalga



ESNEK DALGALAR- DALGA DENKLEMİ



Sonsuz uzunlukta ve sürekli bir çubuk olduğunu farz edelim. Bu sürekli ve esnek olan ortamda bir dalganın çubuk boyunca ilerlediğini varsayalım. Çubuk üzerinde belli bir yerde yerdeğiştirme u(x,t) olsun. ***Birim uzunluk başına yer değiştirme*** Γ **(zorlanma)**:

$$\Gamma(x,t) = \frac{\partial u(x,t)}{\partial x}$$

C kristalin elastiklik modülü olmak üzere, birim yüzeye etki eden kuvvet (σ) yani **zor ile zorlanma aşağıdaki gibi ilişkilidir:**

$$\sigma = C\,\Gamma(x,t)$$

Esnek bir ortamda ilerleyen dalga denklemini elde edebilmek için *dx* kalınlığındaki kısmın hareket denklemi, ρ kristalin yoğunluğu A kesiti olmak üzere

$$\rho A dx \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = \left[\sigma(x+dx) - \sigma(x,t)\right]A$$

$$\left[\sigma(x+dx) - \sigma(x,t)\right] = \frac{\partial \sigma(x,t)}{\partial x}dx \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{C}{\rho}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

dx ince ise

KRİSTALLERDE SES DALGALARI

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{C}{\rho}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$ **Dalga denklemi** $$\boxed{v = (C/\rho)^{1/2}}$$

Dalga denklemi lineer, sürekli ve homojen bir denklem olup, dalga denkleminin çözümü olarak düzlem dalga kullanılır:

$$u(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$$

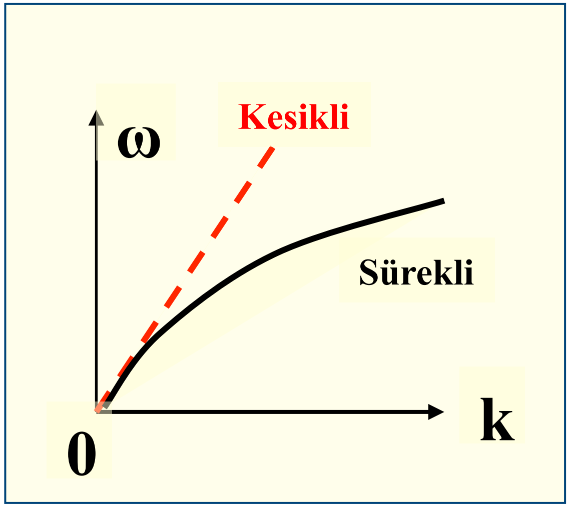
Düzlem dalga ifadesi dalga denklemine yerleştirildiğinde:

$$\boxed{\omega^2 = \frac{C}{\rho}k^2 \quad \Rightarrow \quad \omega = vk}$$ *DİSPERSİYON BAĞINTISI*

$$v = (C/\rho)^{1/2}$$

- ω açısal frekansı sonsuz uzunluktaki homojen ve sürekli bir ortamda hız sabit olduğundan *k*'ya bağlı değişir.
- *k* sürekli değerler aldığı için izinli ω değerlerini ***izinli modlar*** sonsuz sayıdadır.
- Esnek dalganın ($\lambda >> a$) dispersiyon bağıntısının eğimi ortamda yayılan ses hızının büyüklüğünü verir.

KRİSTALLERDE SES DALGALARI



- Kısa dalgaboyu λ k → ∞ (saçılmalar oluşur)
- Uzun dalgaboylarında λ k → 0 (saçılma yok)

- k arttığında hız azalır. k daha da artarsa saçılma artar çünkü dalgaboyunun azalmasıyla saçılma şiddeti artar ve hız daha da azalır.

KRİSTALLERDE ESNEK DALGALAR

Bu yaklaşım, *dx* nin büyüklüğünün ***ses dalgalarının dalgaboyları ile kıyaslandığında yeteri kadar küçük olması ve dalgaboyunun da atomlararası mesafe ile kıyaslandığında yeterince büyük olması*** durumunda geçerlidir.

Sürekli ortamdaki dalgalar **ESNEK DALGALAR**'dır. Bu nedenle bu yaklaşım katı cismi makroskopik olarak ele alan ve sürekli olduğunu farz eden bir yaklaşımdır.

Bu yaklaşım katı cisimler için önemli sonuçlar içerir:

- Katılarda tipik ses hızı havadakinden birkaç kat – *katı cismin yoğunluğu ve elastikliğine bağlı olarak* - daha büyüktür.
- Lineer dispersiyon bağıntısı (sabit hız) kısa dalga boylarında farklılık gösterir. Çünkü dalgaboyu kısaldıkça atomlar dalgayı saçmaya başlar ve dispersiyon bağıntısı lineerlikten sapar ve hız sabit olmaz.

Kesikli Ortamda Dalgalar
BİR BOYUTLU KRİSTALLERİN ÖRGÜ TİTREŞİMLERİ

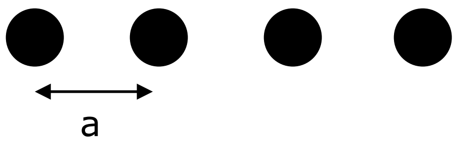
- Kristal örgünün kesikli yapısı kristal içindeki dalganın dalgaboyu kısaldıkça önemli hale gelir. Kısa dalgaboylarına gidildikçe atomlardan dalganın saçılması ile dalganın hızı değişeceğinden esnek dalgalar için elde edilmiş olan lineer dispersiyon bağıntısından sapma gözlenir. $k \rightarrow 0$'a karşılık gelen durum uzun dalgaboyları olup, bu durumda lineer dispersiyon bağıntısı geçerliliğini korur, çünkü dalga kesikli yapıyı fark etmez.

- Kristalde yayılan dalgaların dispersiyon ilişkisinin bulunması için öncelikle tek tip baz atomuna sahip olan bir kristal tek boyutlu olarak düşünülecektir.
- Harmonik yaklaşıklık kullanılacaktır.

Özdeş Atomlardan Oluşmuş Zincir

- Daha kısa dalgaboylarının kristalde yayılmalarını incelemek için N atomdan olusmus olduğunu
- Atomlar arası uzaklığın a olduğunu
- M kütleli özdeş atomların birbirlerine yaylarla bağlı olduğunu
- Etkileşmenin en yakın komşular arasında olduğunu
- Atomlararası potansiyel Lennard-Jones potansiyeli şeklinde olduğunu düşünüyoruz.

Kesikli Ortamda Dalgalar
BİR BOYUTLU KRİSTALLERİN ÖRGÜ TİTREŞİMLERİ



Özdeş atomlu a örgü sabitli tek boyutlu atomik zincir

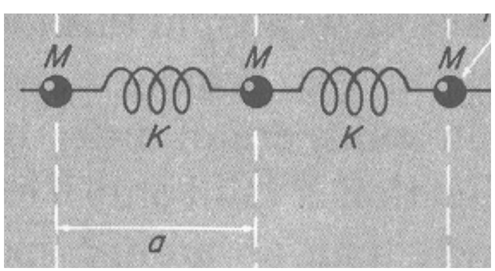
Aralarındaki uzaklık r olan en yakın komşular arasındaki V(r) etkileşmesi, *a* denge durumundan **küçük** bir sapma için r = a civarında V(r) Taylor serisine açılabilir:

ihmal (harmonik yaklaşıklık)

$$V(r) = V(a) + \frac{(r-a)^2}{2}\left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=a} \cancel{+\ldots}$$

$$\boxed{K = \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=a}}$$

Yay sabiti K ile elastiklik modülü C arasındaki bağıntı

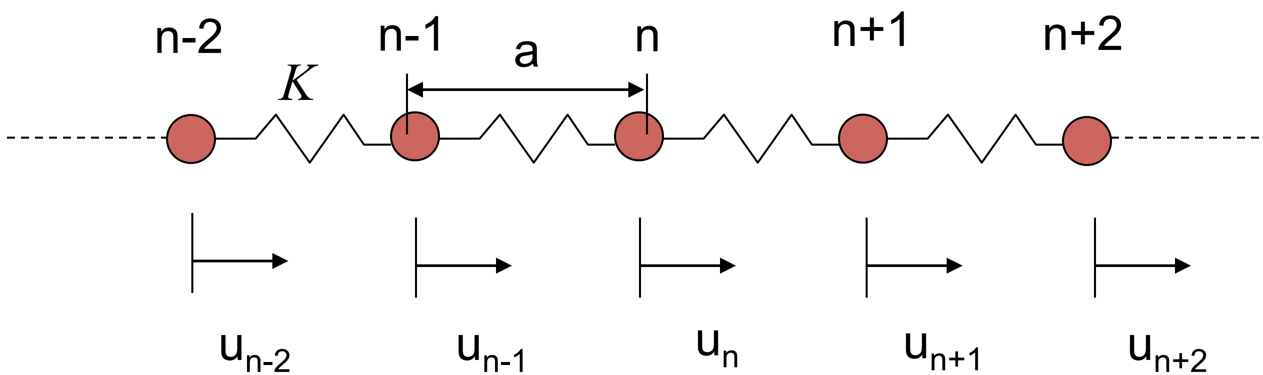


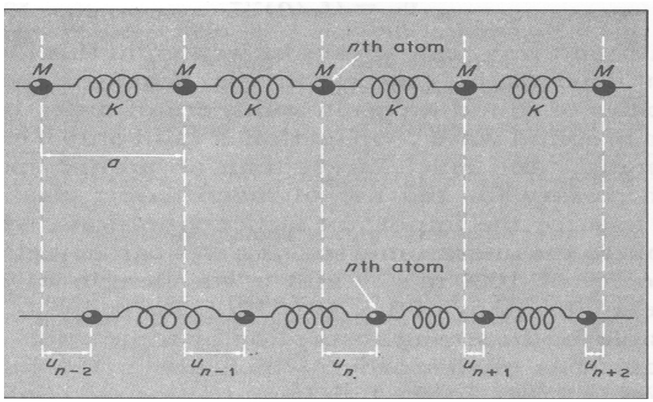
Atomlararası mesafeyi *a*'dan *r*'ye artırmak için gerekli olan kuvvet gözönüne alınarak, *K* ile *C* arasındaki ilişki belirlenebilir:

$$F = C \times \text{Gerilme} = F = C\,\frac{(r-a)}{a} = K\,(r-a)$$

$$\boxed{C = Ka}$$

Örgü Titreşimlerinin frekans bağlılığının belirlenmesi





Denge durumu

Dengeden uzaklaşma durumu

Boyuna dalga

Bu durumda n. atom üzerine etki eden kuvvet;

$F_{sağ} = K(U_{n+1} - U_n)$ $F_{sol} = K(U_n - U_{n-1})$

$$F_{net} = F_{sağ} - F_{sol} \Rightarrow F_{net} = K(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1})$$

Hareket Denklemi

$$F_{net} = F_{sağ} - F_{sol} \Rightarrow F_{net} = K\left(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}\right) = M\frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2}$$

Hareket bir titreşim hareketi olduğundan çozümün bir düzlem dalga şeklinde olduğunu düşünebiliriz. Bu durumda çozüm,

$U_n = Ae^{i\left(kx_n^0 - \omega t\right)}$ $\quad x_n = na$ $\quad$ alınıp, türevleri alınarak yerine konululursa;

$$K\left(Ae^{i\left(kx_{n+1}^0 - \omega t\right)} - 2Ae^{i\left(kx_n^0 - \omega t\right)} + Ae^{i\left(kx_{n-1}^0 - \omega t\right)}\right) = -\omega^2 MAe^{i\left(kx_n^0 - \omega t\right)}$$

elde edilir. Gerekli düzenlemelerden sonra,

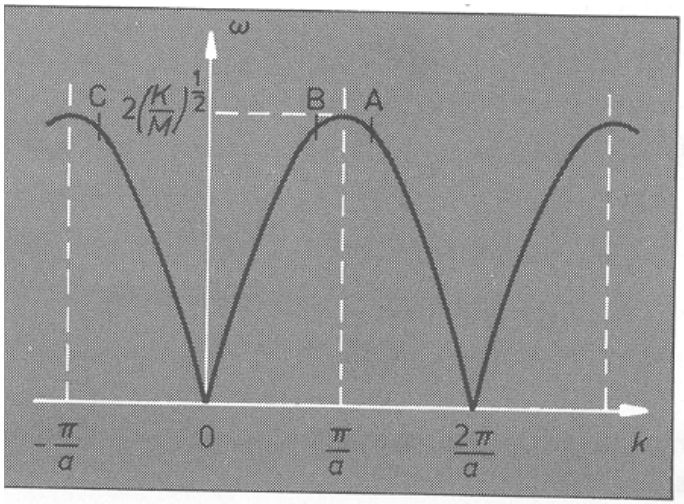
$$-\omega^2 M = K\left(e^{ika} - 2 + e^{-ika}\right) = 2K\left[\cos(ka) \pm 1\right]$$

veya

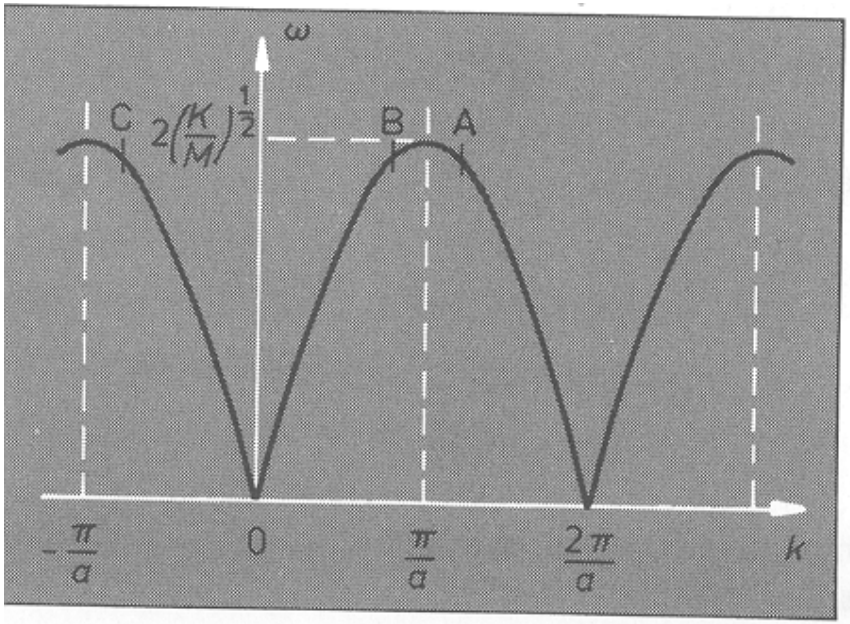
$$\boxed{\omega^2 M = 4K\sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right)}$$

bulunur.

Dispersiyon ifadesi



ω-k değişimin bazı k değerlerinde incelenmesi



-k değerleri sola doğru, *+k* değerleri sağa doğru ilerleyen dalgayı temsil eder.

- Dispersiyon bağıntısı

$$k = \pm \frac{\pi}{a}$$

değerlerinde en yüksek açısal frekans değerini alır, bu frekans **kesme frekansı** olarak adlandırılır. Her k değerine karşılık 1 frekans değeri vardır ve dispersiyon bağıntısı her **2π/a peryotta** kendini yineler.

N atom için N titreşim modu vardır.

Kristalde ilerleyebilen dalgalar için *k* değeri yalnızca *k*'nın tam katları olanlardır. Kristalin boyutlarının büyük olduğu düşünüldüğünde *k değerleri sanki-sürekli* gibidir.

Her $2\pi/a$ değerinde k'nın izinli bir değeri vardır. Bu durumda $2\pi/a$ kadarlık bölgede yani $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ aralığında k'nın N tane mümkün değeri vardır. Yalnızca bu aralık N atoma ait N titreşim modu için yeterlidir. Bu aralığın dışında dispersiyon bağıntısı periyodik olarak yinelenmektedir. Aralık dışındaki bir k değerine $2\pi/a$ eklenmesi ya da çıkarılmasıyla atomların yerleri ya da grup hızları değişmez. Bu nedenle $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ aralığının dışındaki bölgenin fiziksel olarak anlamı yoktur.

$-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ aralığı I. Brillouin bölgesidir.

Katının her iki ucunun da aynı hareketi yapmaya zorlanması periyodik sınır şartlarının kullanılmasını gerektirir. Periyodik sınır şartları sağlanırsa, lineer zincir bir çembermiş gibi düşünülebilir. Bu sayede iki uç aynı hareketi yapacaktır.

Tek boyutlu zincir durumunda eğer iki uç birleştirilirse n. atom (n+N). atomla çakışacağı için her k değeri izinli olamaz yani **periyodik sınır koşulları** sağlanmalıdır:

$$U_n = U_{n+N}$$

Bu koşulun sağlanması için ; **halka uzunluğunun dalgaboyunun tam katları olması gerekmektedir.**

$$L = Na = p\lambda \Rightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{Na} \quad \text{(p tam sayı)}$$

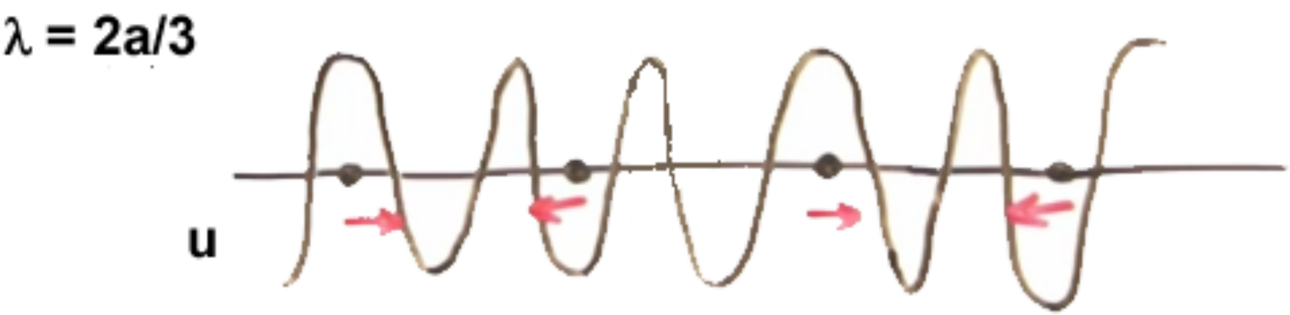
- $k = \pm \pi/a$

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = e^{ika} = \cos\pi + i\sin\pi = -1$$

Faz farkı 180° olup iki komşu atom zıt doğrultuda titreşir, dalga ne sağa ne de sola ilerler ve böylece duran dalga oluşur.

$$k = \frac{\pi}{a} \Rightarrow \lambda = 2a$$

$$k = \frac{3\pi}{a} \Rightarrow \lambda = \frac{2a}{3}$$



k ve *k* + 2π/a aynı fiziksel sonucu verir. Atomların yerdeğiştirmeleri iki dalgaboyu için de aynıdır.

- Uzun dalgaboyu sınırında, ka<<1, $\mathrm{Sin}\ \frac{ka}{2} = \frac{ka}{2}$ olacağından dispersiyon ifadesi

$$M\omega^2 = Kk^2a^2$$

şeklinde basitleşir. Bu bölgede grup hızı faz hızına eşittir ve

$$V_f = V_g = a(K/M)^{1/2}$$

şeklinde elde edilir.

Uzun dalgaboyu sınırı ortamın sürekli gibi davranacağı bölge olup, bu bölgede hız sabittir. Ses dalgalarının hız ifadesi, $C = Ka$ ve $\rho = M/a$ ifadelerinden yararlanılarak;

$$V_s = a(K/M)^{1/2} = V_f = V_g$$