

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

FERROELEKTRİK TlInS_2 ve TlGaSe_2
KRİSTALLERİNDE DİELEKTRİK
RELAKSASYON ETKİLERİ

MÜBERRA GAZİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2004

ÖZET

TlInS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinde farklı özelliklere sahip birçok faz geçişinin mevcut olduğu bilinmektedir. Bu kristallerde faz geçişlerinin ardışıklığı, oransız faza sahip klasik ferroelektriklerden oldukça farklıdır. Bu farklılıklardan en önemlisi ferroelektrik fazda farklı kutuplaşmalara sahip fazların domenlerinin bir arada bulunmasıdır. Bu yüzden ferroelektrik fazların domen yapısının farklı frekanslı değişken elektrik alanlarına dielektrik yanıtını incelemekle bu yapı hakkında bilgi edinilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada TlInS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinin dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklık ve frekans bağıntıları 80K-300K sıcaklık ve 1kHz –15 MHz frekans aralıklarında ölçülmüştür. Faz geçiş sıcaklıkları tespit edilip, kristallerin dielektrik sabitinin ferroelektrik fazda relaksasyon etkileri ortaya çıkarılmıştır.

TlInS₂ kristalinde 215K, 205,6K, 204K, 202K, 199K, 196K, sıcaklıklarında faz değişimlerinin olduğu gözlenmiştir. Dielektrik sabitinin sanal kısmının sıcaklık bağıntılarından 204K, 202K, 199K ve 196K değişimlerinin kutupsal yani domen yapısının yapılanması ile bağlı olduğu görülmüştür. TlInS₂ kristalinde dielektrik sabitinin frekansa bağlı relaksasyon sergilediği gözlenmiştir. Sabit sıcaklıklarda reel ve sanal kısımların frekans bağıntılarının relaksasyon teorisine uygun olduğu saptanmıştır. Ayrıca TlInS₂ kristalinde en az iki tip farklı relaksatörün (domen yapısının) olduğu kanıtlanmıştır.

TlGaSe₂ kristalinde 242K, 115K ve 108K sıcaklıklarında faz geçişleri gözlenmiştir 242K deki faz geçişinin oransız karakterde olduğu ileri sürülmüştür. 115K ve 108K sıcaklıklarındaki faz değişimlerinin polar (kutupsal) olduğu kanıtlanmıştır. TlGaSe₂ kristaline dielektrik sabitinin faz geçişleri bölgesinde relaksasyon sergilediği görülmüştür. TlInS₂ kristalinde olduğu gibi bu bileşimde de farklı tip relaksatörlerin bir arada bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır.

SUMMARY

It is well known that TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals exhibit successive phase transitions, which possess different character. The successivity of the phase transitions in these crystals are different than other materials possessing incommensurate phase. The most important peculiarity is the coexistence of phases with different polarizations in the ferroelectric state. That is why the investigation of the dielectric response under alternating electric fields of various frequency is of great interest and it can lead to getting additional information about the domain structure in the ferroelectric state of these materials.

In this work the temperature and frequency dependencies of the real and imaginary parts of the dielectric constant of TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals in the temperature interval of 80K-300 K and at the frequencies between 1 KHz and 15 MHz have been measured. The phase transition temperatures were obtained. Relaxation effects of the dielectric constant in the ferroelectric state of these materials were observed.

Phase transitions were observed in TlInS_2 at the temperatures of 215K, 205,6K, 204K, 202K, 199K and 196K. A polar character of the phase transition at 204K, 202K, 199K ve 196K has been revealed low frequency relaxation of the dielektrik constant of TlInS_2 was observed. The presence of at least two relaxators in the ferroelektrik state of TlInS_2 has been determined.

Phase transitions were observed in TlGaSe_2 at the temperatures 242K, 115K and 108K. it has been revealed that the phase transition at 242K has been determined as incommensurate one, polar character of the phase transitions at 115K and 108K has been revealed.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı hazırlarken her konuda destek olan, değerli vaktini benim için harcayan, karakteri ve insanlara yaklaşımı ile her zaman örnek alacağım tez danışmanım Doç.Dr Faik Mikailov' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuarda çalışmalarım boyunca her konuda yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini paylaşan Dr.Erdoğan ŞENTÜRK'e ve Araş.Gör. Levent TÜMBEK'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar bana gösterdikleri anlayış ve sağladıkları destekten dolayı anneme, babama ve sevgili eşime teşekkür ederim.

MÜBERRA GAZİ

HAZİRAN 2004

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	İv
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	Vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	Vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	İx
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	2
2.1. Dielektriklerde Polarizabilite ve Dielektrik Sabiti	2
2.1.1 Dipol Momenti ve Polarizasyon	2
2.1.2 Depolarizasyon Alanı ve Dielektrik Sabiti	4
2.1.3 Yerel Elektrik Alanı (Lorentz Alanı)	5
2.1.4 İyonik Polarizabilite	8
2.2. Ferroelektrikler ve Yapısal Faz Geçişleri	13
2.2.1. Faz Geçişlerinin Landau Teorisi	14
2.2.1.1 İkinci Tür Faz Geçişleri	15
2.2.1.2 Birinci Tür Faz Geçişleri	18
2.2.2. Oransız Faz Geçişleri	21
2.3. Dielektrik Relaksasyon Etkileri	23
2.4. TlInS ₂ ve TlGaSe ₂ Kristallerinde Ferroelektrisite ve Faz Geçişleri	29
2.4.1. Kristal Yapı	29
2.4.2. Yapısal Ölçümler	30
2.4.3. Optik Ölçümler	31
2.4.4. Kalorimetrik Ölçümler	32
2.4.5. Esneklik Özelliklerinin İncelenmesi	32
2.4.6. Elektriksel ve Dielektrik Ölçümleri	33

	<u>Sayfa</u>
3. DENEY DÜZENEGİ	38
3.1. Kristallerin Deneye Hazırlanması	38
3.2. Dielektrik Spektroskopi	39
3.3. Kreostat, Sıcaklık Kontrolü, Yazılım	42
4. DENEY SONUÇLARI	45
4.1. TlInS_2 Kristalinde Dielektrik Sabitinin Farklı Frekanslarda Sıcaklık Bağlılıkları	45
4.2. TlInS_2 Kristalinde Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekans Bağlılıkları	48
4.3. TlInS_2 Kristalinde Cole-Cole Diyagramları	53
4.4. TlGaSe_2 Kristalinde Dielektrik Sabitinin Farklı Frekanslarda Sıcaklık Bağlılıkları	54
4.5. TlGaSe_2 Kristalinde Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekans Bağlılıkları	58
4.6. TlGaSe_2 Kristalinde Cole-Cole Diyagramları	61
5. SONUÇ	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Tl	: Talyum
In	: İndiyum
S	: Sülfür
Se	: Selenyum
Ga	: Galyum
ω	: Frekans
ϵ	: Dielektrik sabiti
ϵ_0	: Dielektrik sabitinin ilk değeri
ϵ_t	: Dielektrik sabitinin anlık değeri
ϵ_∞	: Dielektrik sabitinin minimumu
ϵ'	: Dielektrik sabitinin reel kısmı
ϵ''	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
T	: Sıcaklık
T_c	: Oranlı faz geçiş sıcaklığı
T_i	: Oransız faz geçiş sıcaklığı
K	: Kelvin
P	: Polarizasyon
C	: Kapasitans
δ	: Oransızlık parametresi
α	: Sıcaklığa bağlı katsayı
β	: Sıcaklığa bağlı katsayı
η	: Düzen parametresi
τ	: Durulma zamanı
Ps	: Kendiliğinden polarizasyon
E	: Dış elektrik alan
F_0	Landau serbest enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. $\vec{E}_0$ Alanının Elipsoitte Oluşturduğu Polarizasyon	4
2.2. Düzgün Polarize Olmuş Bir Ortam İçindeki Küresel Boşlukta Elektrik Alan Hesabı	6
2.3. İyonik kristallerde dielektrik sabitinin reel (a) ve sanal (b) kısımlarının frekans bağıntıları.	10
2.4. II. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi	17
2.5. II. Tür Faz Geçişinde Sıcaklık-Dielektrik Duygunluk Grafiği	18
2.6. I. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi	20
2.7. I. tür faz geçişinde sıcaklık-dielektrik duygunluk grafiği	21
2.8. Oranlı fazdan paraelektrik faza geçiş ve fazların ardışıklığı	21
2.9. Dalga boyu $\lambda=2a$ olan, periyodu temel periyodun iki katına eşit olan (donmuş) dalga	22
2.10. Oransız faz, periyodu temel periyodun tam katı olmayan dalga	23
2.11. Ferroelektrik kristalde dielektrik sabitinin reel (a) ve sanal (b) kısmının frekans bağıntıları	26
2.12. Bir durulma zamanı için Cole-Cole diyagramı	27
2.13. İki durulma zamanı için Cole-Cole diyagramı	28
2.14. TlInS_2 ve TlGaSe_2 'nin kristal yapısı	29
2.15. TlInS_2 kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	34
2.16. TlInS_2 kristalinin çok düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve polarizasyonun sıcaklıkla değişimi	35
2.17. TlGaSe_2 kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	36
2.18. TlGaSe_2 kristalinin çok düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve polarizasyonun sıcaklıkla değişimi	37
3.1. Bridgman metodu ile kristal büyütme sistemi	39
3.2. Paralel Tabakalı Düzlem Kapasitör ve Eşdeğer Devre Şeması	40
3.3. Ölçüm Sisteminin Genel Görünüşü	43
4.1. TlInS_2 kristalinin dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı.	45

4.2	TlInS ₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları.	46
4.3	TlInS ₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları	47
4.4.	TlInS ₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı sıcaklıklarda (160K-190K) frekans bağıntıları	49
4.5	TlInS ₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı sıcaklıklarda (197K-205K) frekans bağıntıları	50
4.6	TlInS ₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı sıcaklıklarda (160K-193K) frekans bağıntıları	51
4.7	TlInS ₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı sıcaklıklarda (196K-205K) frekans bağıntıları	52
4.8	TlInS ₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının reel kısma olan bağımlılığı.	53
4.9	TlGaSe ₂ kristalinin oransız fazda dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	54
4.10	TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklıkla değişimi	55
4.11	TlGaSe ₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları.	56
4.12	TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları.	57
4.13	TlGaSe ₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı sıcaklıklarda frekans bağıntıları.	59
4.14	TlGaSe ₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı sıcaklıklarda frekans bağıntıları.	60
4.15	TlGaSe ₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının reel kısma olan bağımlılığı.	61

1. GİRİŞ

Katılarda yapısal faz geçişlerinin araştırılması hem temel bilim hem de pratik açıdan büyük öneme sahiptir. Kalıcı polarizasyon oluşumu ile sonuçlanan ferroelektrik faz geçişleri ve ferroelektrik maddeler ilgi çekici özellikler bulundurmaktadır. Son 15 yıl içinde $A^3B^3C^6_2$ tipli katmanlı kristallerde seri ferroelektrik faz geçişlerinin bulunması büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle de bu kristallerde oransız fazın oluşumu, onlarda dış etkenlere (sıcaklık, optik ışınlar, elektrik alanı, basınç vb.) aşırı duyarlılık, termik ve elektrik hafıza, yarı kararlılık gibi özelliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

$TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde 100K-300K sıcaklıkları arasında oransız yapıli fazların oluşumu ve seri faz geçişlerinin bulunması ile ilgili olarak bu kristaller tüm diğer ferroelektrik maddelerden farklı özellikler bulundurmaktadır. Bu kristallerde görülen oransız yapı, kristal yapının belli olmaması ve oransız fazdaki kristallerin hiçbir simetri grubuna dahil edilemeyişi gibi bilinmezliklere sahiptir.

Düşük sıcaklıklarda bu kristallerin özelliklerinin sıcaklık, zaman ve dış elektrik alana bağıli değişimlerinin araştırılması, $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde yapısal faz geçişlerinin belirlenmesine, faz geçişlerinin mekanizma ve dinamiği hakkındaki bilgilerin açığa çıkmasına, benzer yapıli kristaller hakkındaki soruların cevaplanmasını sağlayacaktır.

Ferroelektrik malzemeler uygulama alanları itibarı ile çeşitlilik gösterirler. Bunlar, yüksek kapasiteli kondansatörler, ince film kapasitörleri, ferroelektrik hafızalar, piroelektrik algılayıcılar, piezoelektrik dönüştürücüler, elektrooptik aletler, tıbbi ultrases uygulamalarında, yazıcı kafalarında ve daha birçok alanda teknolojik uygulamaya sahiptirler.

Araştırmalar sonucunda ortaya çıkacak olan sonuçlar, yukarıda adı geçen kristallerde ferroelektrik faz domen yapısının özellikleri, relaksasyon etkileri, dış etkenlere bağımlılık oranı, kristal yapının saflığı hakkında çok önemli bilgiler edinmeye imkan verecektir. Konuyu incelemek için en iyi yöntemler olarak kapasitans ve empedans ölçümleri seçilebilir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Dielektriklerde Polarizabilite ve Dielektrik Sabiti

2.1.1. Dipol momenti ve polarizasyon

İletkenliği $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ den düşük maddeler dielektrikler olarak adlandırılır. Böyle malzemelerde serbest taşıyıcıların bulunmaması nedeni ile dışarıdan etkiyen herhangi elektrik alanı madde içine dahil olur. Başka deyimle, periyodik örgü potansiyeline dışarıdan etkiyen potansiyel eklenir. Bu durumda aşağıdaki problemler araştırılabilir:

- 1) Dış tepki olarak maddenin dielektrik sabitinin (ϵ) araştırılması önemlidir.
- 2) Yalıtkanın optik özellikleri ve A.C. değişken ω frekanslı elektrik alanına olan $\epsilon(\omega)$ tepkisi ve sonuçta $n = \sqrt{\epsilon}$ kırılma sabiti belirlenebilir.
- 3) Dış elektrik alanının bulunmaması halinde de iyonik kristallerde periyodik örgü potansiyeline ilave olarak iyonlar arasında uzun menzilli etkileşim alanları ortaya çıkabilir.

Bu meselelerin çözümünde çıkış noktası makroskopik Maxwell denklemleri ve elektrostastiktir. Bu konular üzerinde durulduğunda Maxwell denklemleri:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad \nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \text{ şeklindedir.}$$

Madde içinde makroskopik Maxwell denklemleri geçerlidir:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \vec{B} = \mu \vec{H}$$

Bu denklemlerde D -elektrik endüksiyonu, B -magnetik endüksiyon, ρ - serbest elektrik yük yoğunluğudur. Mikroskopik anlamda ρ , ve E - koordinatın keskin değişen fonksiyonlarıdır:

$$\nabla \cdot \vec{E}^{micro}(\vec{r}) = 4\pi\rho^{micro}(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Elektrik açıdan nötr olan yalıtkanda serbest yük yoktur. Mikroskopik Maxwell denklemlerini örgü birimi boyunca ortaladığımız zaman ortaya çıkan sonuç:

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}) = \rho_{serb} = 0 \quad (2.2)$$

Burada:

$$\vec{D}(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r}) + 4\pi\vec{P}(\vec{r})$$

Yani (2.1) formülünü ortaladığımız taktirde (2.2) formülünü çıkarabiliriz. Bunu yapmadan önce $\vec{P}(\vec{r})$ - i tanımlayalım. Bir dipolun momentini $p_d = d \cdot q$. Toplam dipol momentini:

$$\vec{p}_t = \sum_n q_n r_n \quad (2.3)$$

Polarizasyon ise birim hacmin ortalama dipol momentidir:

$$\vec{p}(r) = \frac{\vec{p}_t(r)}{V}$$

Sistem elektriksel olarak nötr olduğu için $\sum_n q_n = 0$, böylece, $\vec{p}_t$ -nin (2.3) formülü ile belirlenen değeri koordinat sistemine bağlı değildir. Dış alan uygulanmadığında dielektrik malzemedeki pozitif ve negatif yüklerin kütle merkezleri üst-üste düşer ve toplam dipol momentini 0 olur. Dış alan uygulandığında pozitif ve negatif kütle merkezleri ayrışır ve toplam dipol momentini ortaya çıkar. Çoğu zaman sistemin dipol momentini, eşit değerli ve farklı işaretli yük çiftlerinden oluşan ayrı-ayrı dipol momentlerinin toplamı olarak gösterilir.

2.1.2. Depolarizasyon Alanı ve Dielektrik Sabiti

Karşılaşılan problemlerin büyük bir kısmında cisim içindeki polarizasyon düzgün olup, makroskopik alana katkı E_0 (dış alan) ve E_1 (polarizasyon) alanından gelir.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 \quad (2.4)$$

Polarizasyonun makroskopik alana katkısını bulmak için, ortamdaki dipoller üzerinden toplama yapabiliriz. Ortamdaki düzgün bir polarizasyonun elektrik alanı, cisim yüzeyindeki σ kadar bir yüzey yük yoğunluğunun oluşturduğu elektrik alana eşdeğerdir. Bu yüklerin oluşturduğu $\vec{E}_1$ elektrik alanı, yüzeyden içerdeki noktalarda basit bir şekilde ifade edilir.

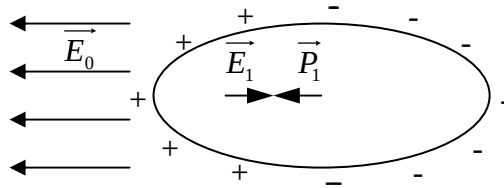
$$\vec{E}_1 = -4\pi\sigma = -4\pi\mathbf{P} \quad (\text{CGS})$$

$\vec{E}_1$ alanı cismin içinde ve dışındaki bölgelerde düzgün değişir ve makroskopik elektrik alanın sağladığı Maxwell denklemlerini de sağlar. Atomik ölçekte bakıldığında $\vec{E}_1$ 'nin düzgün değişiyor olması, örgüdeki p dipolleri yerine düzgün bir $\vec{P}$ polarizasyonu alınmasından kaynaklanır.

$\vec{E}_1$ alanına polarizasyon alanı denmesinin nedeni, uygulanan $\vec{E}_0$ alanına karşı koyucu yönde oluşundandır.

$$\vec{E}_1 = -N \cdot \vec{P} \quad (2.5)$$

Uygulanan düzgün bir $\vec{E}_0$ alanı bir elipsoitte düzgün bir polarizasyon oluşturur.



Şekil 2.1 $\vec{E}_0$ Alanının Elipsoitte Oluşturduğu Polarizasyon

Dielektrik duygunluk adında bir χ katsayısı şöyle tanımlanır:

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} \quad (2.6)$$

Makroskopik $\vec{E}$ alanı ile $\vec{P}$ polarizasyon arasındaki bağlantı χ katsayısı ile sağlanır.

$$\vec{P} = \chi \cdot (\vec{E}_0 - N\vec{P})$$

İzotropik veya kübik yapıdaki bir ortamın boşluğa göre dielektrik sabiti ϵ şöyle tanımlanır:

$$\epsilon = \frac{D}{E} = \frac{E + 4\pi P}{E} = 1 + 4\pi\chi$$

Duygunluk ile dielektrik sabiti arasındaki bağlantı:

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \quad (2.7)$$

Kübik olmayan bir kristalin dielektrik yanıtı için duygunluk tensörü veya dielektrik sabit tensörü kullanılır:

$$P_i = \chi_{ij} E_j; \quad \epsilon_{ij} = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}$$

2.1.3 Yerel Elektrik Alanı (Lorentz Alanı)

Kristal örgüde bir atomun çevresindeki yerel elektrik alan, makroskopik elektrik alandan oldukça farklıdır.

Küresel bir numunenin kübik örgüsündeki bir atom üzerindeki yerel elektrik alan uygulanan dış alana eşittir.

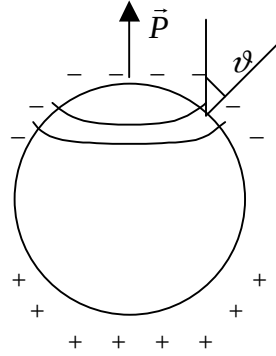
$$\vec{E}_{yer} = \vec{E}_0$$

Kübik olmayan genel bir örgüdeki yerel alan için,

$$\vec{E}_{yer} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (2.8)$$

Bir atomun bulunduğu yerdeki yerel alan dış kaynaklı $\vec{E}_0$ alanı ile kristal içindeki dipollerin alanının toplamıdır:

Burada $\vec{E}_0$ - cismin dışındaki sabit yüklerin alanı, $\vec{E}_1$ - cisim yüzeyinde $\vec{P} \cdot \hat{n}$ kadar bir yüzey yük yoğunluğunun alanı, $\vec{E}_2$ - küresel boşluk yüzeyindeki polarizasyon yüklerinin oluşturduğu alan (Lorentz alanı), $\vec{E}_3$ - boşluk içindeki dipollerin oluşturduğu alan.



Şekil 2.2 Düzgün Polarize Olmuş Bir Ortam İçindeki Küresel Boşlukta Elektrik Alan Hesabı

Boşluğun iç yüzeyindeki polarizasyon yüklerinin $\vec{E}_2$ alanı Lorentz tarafından hesaplandığı için Lorentz alanı adını almıştır. Şekilde gösterilen a yarıçaplı yüzey parçasının oluşturduğu alan:

$$dE = \frac{dq}{a^2} \cos \vartheta$$

Yüzey yükü:

$$dq = \sigma \cdot ds$$

Boşluk üzerindeki yüzeysel yük yoğunluğu:

$$\sigma = P \cdot \cos \vartheta$$

Parçanın yüzey alanı ise:

$$ds = (2\pi a \sin \vartheta) \cdot (a d\vartheta)$$

O zaman toplam alan:

$$\vec{E}_2 = \int_0^\pi \frac{(2\pi a \sin \vartheta)(ad \vartheta)(P \cos \vartheta)(\cos \vartheta)}{a^2} = \frac{4\pi}{3} \vec{P}$$

Bu değer polarize olmuş bir küredeki polarizasyon alanı $\vec{E}_1$ in negatifidir. O halde küre için $\vec{E}_1 + \vec{E}_2 = 0$ olur.

Küresel bir boşluk içinde kalan dipollerin alanı $\vec{E}_3$, kristal yapısına bağlı olan tek terimdir.

Kübik yapı için genel alan ,

$$\vec{E}_{yer} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \frac{4\pi}{3} \vec{P} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (2.9)$$

Bu, Lorentz bağıntısıdır.

Kübik bir örgü noktasındaki atoma etkiyen alan $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$ makroskopik alanı ile kristaldeki diğer dipollerin $4\pi\vec{P}/3$ alanının toplamına eşittir. Kübik iyonik kristallerde yapılan ölçümler Lorentz bağıntısının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Bir atomun polarizabilitesi o atomun çevresindeki yerel elektrik alan cinsinden tanımlanır.

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{yer} \quad (2.10)$$

Polarizabilite atomun bir özelliğidir, ancak dielektrik sabiti bu atomların kristal içinde nasıl yerleştiğine bağlıdır. Küresel olmayan bir atom için polarizabilite tensörel bir büyüklük olur.

Bir kristalin polarizasyonu atomların polarizabilitesi ile yerel elektrik alanın çarpımı olarak yazılabilir.

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{yer}^j \quad (2.11)$$

burada sayısal atom yoğunluğu N_j , j atomunun bulunduğu yerdeki yerel alan E_{yer}^j , j türü atomların polarizabilitesi α_j ile gösterilmiştir.

$$\vec{P} = \chi \vec{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E}$$

$$\vec{E}_{yer} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{E} \quad (2.12)$$

Dielektrik sabit ile polarizabilite arasındaki bağlantıya bakılarak yerel alan için Lorentz bağıntısı yazılırsa,

$$\vec{P} = \sum_i N_i \alpha_i \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \right)$$

O zaman duygunluk: $\chi = \frac{\vec{P}}{\vec{E}} = \frac{\sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i}$ (2.13)

$\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ olduğunu dikkate alırsak, o zaman;

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (2.14)$$

yazılabilir. Bu, Clausius-Mossotti bağıntısı olarak adlandırılır.

Bu ifade dielektrik sabitine elektronik polarizabilite cinsinden, ancak sadece Lorentz bağıntısının uygulanabildiği kristal yapılar için verir.

2.1.4. İyonik Polarizabilite

İyonik kristallerde pozitif ve negatif iyonlar A.C. elektrik alanının etkisi ile titreşim hareketleri yapabilirler. Bu olaya bir çift + ve – iyondan oluşan dipollerin titreşim hareketi olarak yaklaşmak gerekir. Bu yaklaşım - Lorentz salıncı modeli olarak da tanımlanır.

Pozitif ve negatif iyonların hareket denklemleri,

$$\left. \begin{aligned} m_+ \frac{d^2 \vec{r}_+}{dt^2} &= -k(\vec{r}_+ - \vec{r}_-) + e\vec{E}_{yer} \\ m_- \frac{d^2 \vec{r}_-}{dt^2} &= -k(\vec{r}_- - \vec{r}_+) - e\vec{E}_{yer} \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

Nispi yerdeğiştirme $\vec{u} = \vec{r}_+ - \vec{r}_-$ -gibi tanımlanır. Bu denklemlerden,

$$\frac{d^2 \vec{u}}{du^2} = \frac{e}{M} \vec{E}_{yer} - \frac{k}{M} \vec{u}$$

Burada: $M^{-1} = m_+^{-1} + m_-^{-1}$ -sistemin etkin kütlesidir.

$$\vec{E}_{yer} = \vec{E}_0 e^{-i\alpha t}$$

Denklemin çözümü;

$$\vec{u} = \frac{(e \vec{E}_0 / M) \cdot e^{-i\alpha t}}{\bar{\omega}^2 - \omega^2}; \quad \bar{\omega}^2 = \frac{k}{M}$$

Sönüm sabitini dahil edersek,

$$\frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{e}{M} \vec{E}_{yer} - \frac{k}{M} \vec{u}$$

Bu denklemin çözümü,

$$\vec{u} = \frac{e \vec{E} / M}{\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

$$\vec{p} = \frac{e^2 \vec{E} / M}{\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \vec{p}_0 e^{-i\alpha t} \quad (2.16)$$

Burada,

$$\vec{p}_0 = \frac{e^2 \vec{E}_0 / M}{\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Ve sonuçta iyonik polarizabilite,

$$\alpha^i = \frac{\vec{p}_0}{\vec{E}_0} = \frac{e^2 / M}{\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad . \quad (2.17)$$

şeklinde yazılabilir

Polarizasyonun ifadesi yazılırsa,

$$\vec{P} = q\vec{u} \cdot \frac{N}{V} = \frac{(e^2 N/mV)\vec{E}}{\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \chi\vec{E} = (\chi_1 + i\chi_2)\vec{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\vec{E}$$

Buradan dielektrik sabiti:

$$\varepsilon = 1 + \left(\frac{4\pi e^2 N}{mV} \right) \frac{1}{\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = 1 + \left(\frac{4\pi e^2 N}{mV} \right) \frac{(\bar{\omega}^2 - \omega^2) + i\gamma\omega}{(\bar{\omega}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

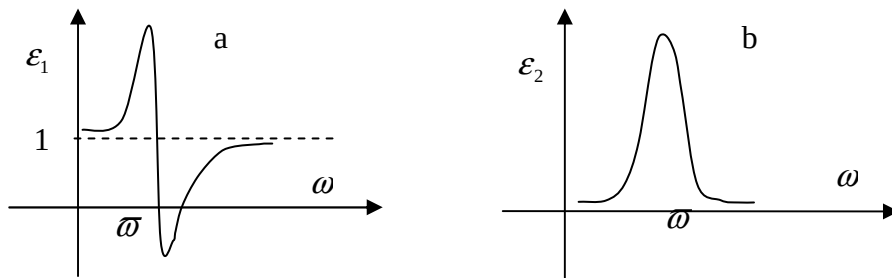
O zaman;

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \left(\frac{4\pi e^2 N}{mV} \right) \frac{\bar{\omega}^2 - \omega^2}{(\bar{\omega}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{4\pi e^2 N}{mV} \right) \frac{\gamma\omega}{(\bar{\omega}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.19)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$ bağıntıları Şekil 2.3 te gösterilmiştir. Şekilden $\omega = \bar{\omega}$ frekansında rezonans olduğu görülebilir.



Şekil 2.3 İyonik kristallerde dielektrik sabitinin reel (a) ve sanal (b) kısımlarının frekans bağıntıları.

Bu sonuca $E = E_{yer}$ kabul etmekle ulaşılmıştır. Ancak yerel alan için Lorentz bağıntısını dikkate alırsak, o zaman Clausius-Mossotti bağıntısı kullanılacaktır:

$$\alpha = \alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (2.20)$$

$$\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+2} = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} + \alpha^+ + \alpha^- \right\} \quad (2.21)$$

Frekans $\omega = 0$ olduğunda statik dielektrik sabiti:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M\bar{\omega}^2} \right) \quad (2.22)$$

Yüksek frekanslardaki ($\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_0$) dinamik dielektrik sabiti:

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi N}{3} (\alpha^+ + \alpha^-) \quad (2.23)$$

Son iki denklemden ($\gamma = 0$ kabul ederek) aşağıdaki denklem elde edilmiş olur,

$$\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+2} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \frac{1}{1 - (\omega^2/\bar{\omega}^2)} \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right)$$

Buradan $\varepsilon(\omega)$ - i hesap edersek:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{(\omega^2/\omega_T^2) - 1}$$

Burada:

$$\omega_T^2 = \bar{\omega}^2 \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2} \right) = \bar{\omega}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + 2} \right)$$

Dielektrik kayıpları dikkate alınarak son bağıntı aşağıdaki şekilde yazılır,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega_T^2}{(\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.24)$$

Kristal örgü içinde elektromanyetik dalga yayılımı araştırıldığında, Maxwell denklemlerine göre:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}; \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$$

Aynı zamanda;

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \times (-\vec{\nabla} \phi) = 0$$

İzotrop kristalda $\vec{D} \parallel \vec{E}$ ve:

$$\begin{Bmatrix} \vec{D} \\ \vec{E} \\ \vec{P} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \vec{D}_0 \\ \vec{E}_0 \\ \vec{P}_0 \end{Bmatrix} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Bu durumda $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{D}_0 = 0 \Rightarrow \vec{D} = 0$ veya $\vec{E}, \vec{D}, \vec{P} \perp \vec{k}$

Diğer yandan $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 \Rightarrow \vec{k} \times \vec{E}_0 = 0 \Rightarrow \vec{E} = 0$, veya; $\vec{E}, \vec{D}, \vec{P} \parallel \vec{k}$

Boyuna optik modlarda $\vec{P} \parallel \vec{k}$. Bu nedenle boyuna modlar için $\vec{D} = 0$ ve $\vec{E} = -4\pi\vec{P}$, bu durumda $\varepsilon = 0$. Buradan,

$$\varepsilon(\omega_L) = 0 = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{(\omega_L^2/\omega_T^2) - 1}$$

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \quad (2.25)$$

Burada ω_L ve ω_T sırası ile enine ve boyuna optik titreşim mod frekansları olup bu ifade, Lyddane-Sachs Teller bağıntısıdır. ε_0 ve ε_∞ statik ve dinamik dielektrik sabitleridir. Yukarıdaki bağıntı kristal içerisindeki enine ve boyuna optik modları makroskopik bir parametre olan dielektrik sabiti ile belirlenmesini sağlar. Bu sebeple dielektrik spektroskopide önem taşıyan bir ifadedir.

2.2. Ferroelektrikler ve Yapısal Faz Geçişleri

Kristallerin sıcaklık veya basınçları değıştikçe bir kristal yapısından diğesine geçiş yapmaları oldukça yaygındır. Bu geçişin meydana geldiği $T=T_c$ sıcaklığında kararlı yapı kristalin F ile gösterilen serbest enerjisinin minimumu ile ifade edilir. A yapısından B yapısına geçişin meydana geldiği bu sıcaklık noktasında $F_A(T_c)=F_B(T_c)$ olmalıdır. Burada T_c sıcaklığı yüksek sıcaklıktaki polarize olmayan durumdan düşük sıcaklıktaki polarize duruma geçiş sıcaklığı olarak ta bilinen Curie sıcaklığıdır.

Ferroelektrik faz geçişi kristalde kalıcı polarizasyonun oluşumu ile sonuçlanır. Bu sebeple ferroelektrik kristaller bir dış elektrik alan olmadığında bile elektrik dipol momenti gösterir. Ferroelektrik durumdaki kristalde pozitif ve negatif yük merkezleri çakışık değildir.

Ferroelektrik geçişler yapısal faz geçişlerinin bir alt grubunu oluştururlar. Bu alt grup kristalde kendiliğinden polarizasyonun oluşması ile göze çarpar. Ferroelektrik malzemeler teknolojik açıdan önemlidirler, bunun sebebi dielektrik sabitlerinin sıcaklığa aşırı ve anormal bir şekilde bağlı olmalarıdır.

Ferroelektrik kristaller ortaya koydukları faz geçişleri bakımından yer değışimli ve düzenli-düzensiz geçişli olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Yer değışimli faz geçişlerinde atomların yüksek sıcaklıklardaki konumlarına nazaran düşük sıcaklıklarda yer değıştirme miktarı en yakın komşu atomları arasındaki mesafeye göre çok küçüktür. Düzenli-düzensiz faz geçişlerinde ise T_c sıcaklığının altında yer değıştirmeler atomlar arası mesafe mertebesinde dir.

Faz geçiş sıcaklığından geçen kristal soğutulurken, kristal bölgeleri birbirinden yeteri kadar uzakta ve bağımsız olarak domenler meydana gelir [Strukov et al., 1998]. Böylece ferroelektrik kristaller, ferroelektrik domen denilen uniform polarizasyonlu bölgelere sahip olur. İki domen arasındaki bölge ise domen duvarı olarak bilinir. Domen içerisinde tüm elektrik dipoller aynı yönde yönelmişlerdir. Bir kristalde domen duvarı denilen yüzeyler ile ayrılmış bir çok domen olabilir. Bir ferroelektrik tek kristal bir çok domene sahip olabilir. Çok domenli bir kristale uygun elektrik alanın uygulanması ile hareket eden domen duvarların sayesinde tek domenli olabilir.

Zıt olarak yönlenmiş polarizasyonlu domen bölgeleri 180° , dik olarak yönlenmiş polarizasyon bölgeleri 90° duvarlı olarak isimlendirilir.

Bir ferroelektrik kristaldeki ferroelektrik domenler depolarize alanın elektriksel enerjisini minimize edecek şekilde biçimlenirler. Faz geçiş sıcaklığındaki polarizasyonun başlangıcı yüzey yüklerinin oluşmasına sebep olur. Bu yüzey yükleri bir elektrik alan meydana getirir. Bu alan depolarizasyon alanı olarak bilinir ve kristalde meydana gelen polarizasyon ile zıt yönlüdür.

Domenler arası düzen parametresi bir domenden diğerine yavaş yavaş değişir ve tabi doğal olarak bir kristalografik düzlem boyunca domen duvarlarının düzeni itibariyle enerjide buna uygundur. Bir çok durumda, faz geçişinin bir sonucu olarak kristalde termodinamik potansiyelin minimumuna karşılık gelen domen duvarlarının ve domenlerin bir kesin oluşumu meydana gelir.

2.2.1. Faz Geçişlerinin Landau Teorisi

Faz geçişlerinde termodinamik yaklaşımı incelemek için dielektrik kristal ile ilgili temel tanımları yapalım. Kristale etkiyen dış gerilim bileşeni X_i , bunun sonucunda oluşan deformasyon dx_i ise, yapılan mekanik iş $dW_m = X_i dx_i$ olur. Elektrik alan etkidiğinde yapılan iş ise $dW_E = \vec{E} d\vec{D}$. Bu durumda termodinamiğin birinci kanunu yazılacak olursa;

$$dU = dQ + dW = TdS + X_i dx_i + E_i dD_i$$

Burada U iç enerjidir. Helmholtz serbest enerjisi, $F = U - TS$, diferansiyel alınarak dU ifadesi yerine yazılırsa;

$$dF = -SdT + X_i dx_i + E_i dD_i$$

elde edilir. Genelde dielektrik kristalde yapısal faz geçişleri ya kalıcı polarizasyonun (P_s), ya da kalıcı deformasyonun (x_s) ortaya çıkması ile sonuçlanır. Şimdi faz geçişi civarında serbest enerjiyi Taylor serisine açarsak;

$$F = F_0 + \frac{\partial F}{\partial x_i} x_i + \frac{\partial F}{\partial D_i} D_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial D_i \partial D_j} D_i D_j + \dots (2.26)$$

elde edilir. Landau teorisinin esas prensibi, serbest enerjiyi minimum edebilecek polarizasyonun değerini bulmak ve dielektrik duygunluğun sıcaklık ve dış etkene bağımlılığını belirlemektir. Buna göre yukarıdaki ifade edilen Taylor serisi daha açık ve basit olması açısından $x_i = 0$, $X_i = 0$, $E_i = 0$ ve $D_i = 4\pi P_i$ alınır ve P_i için P_s yazılırsa;

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots$$

denklemini elde edilir. Faz geçişlerinin Landau teorisi istatistik bir temel üzerine düzen parametresi (η) baz alınmak suretiyle kurulur. Düzen parametresi; faz geçişi esnasında kristalde meydana gelen değişimi karakterize eden fiziksel bir parametre olarak ortaya çıkar. Bu parametre faz geçişi anında ortaya çıktığı için geçiş sıcaklığının üzerinde yani paraelektrik fazda düzen parametresi sıfırdır. Mesela; faz geçişi sonucu kristalde kalıcı polarizasyon ortaya çıkmış ise düzen parametresi yukarıda olduğu gibi polarizasyon olur. Şimdi daha genel olması açısından enerji düzen parametresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olacak şekilde:

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \dots \quad (2.27)$$

formunda yazılabilir. Termodinamik potansiyeldeki α parametresi sıcaklığa $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ şeklinde bağlıdır. Burada α_0 ve β sabitlerdir. I. veya II. tür geçişler termodinamik potansiyeldeki β sabitinin işaretine göre belirlenir. Kristalin fiziksel özelliklerini karakterize eden $F(T, \eta)$ potansiyeli $\eta \rightarrow -\eta$ dönüşümü altında değişmez kalması gerekliliğinden seri açılımındaki tek kuvvetli terimler seriye dahil edilmemiştir. Şimdi I. ve II. tür faz geçişlerinin teorisini inceleyelim.

2.2.1.1. İkinci Tür Faz Geçişleri

II. tür faz geçişlerinde geçiş düzen parametresinin sürekli bir değişimi ile meydana gelir. II. tür faz geçişleri için kristalin termodinamik potansiyeli polarizasyonun fonksiyonu şeklinde seriye açılırsa [Kittel, 1996];

$$F(T, P) = F_0(T) + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4$$

olarak ifade edilir. Termodinamik potansiyelin polarizasyonun bir serisi şeklinde seriye açılmasının sebebi, faz geçişi ile ortaya çıkan yeni bir fiziksel parametre olan ve düzen parametresi denilen yeni bir fiziksel parametre olmasından kaynaklanır. Bu seride yer alan $F_0(T)$ terimi ise paraelektrik fazdaki serbest enerjiyi ifade eder. İkinci terim içindeki α parametresi $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ formunda sıcaklığa bağlı bir terimdir

Sistemlerin doğasındaki en düşük enerjili halde bulunma isteği sebebiyle, faz geçiş noktasında kararlı olan yapı serbest enerjinin minimumuyla karakterize olur. Çok temel bir fiziksel düşünce tarzına göre faz geçiş sıcaklığı için paraelektrik ve ferroelektrik fazların serbest enerjileri için $F_{\text{ferroelektrik}} = F_{\text{paraelektrik}}$ olur. Bu şartlar altında düzen parametresinin faz geçiş noktasındaki değeri için termodinamik potansiyelin minimizasyonu şartı yazılırsa:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (2.28)$$

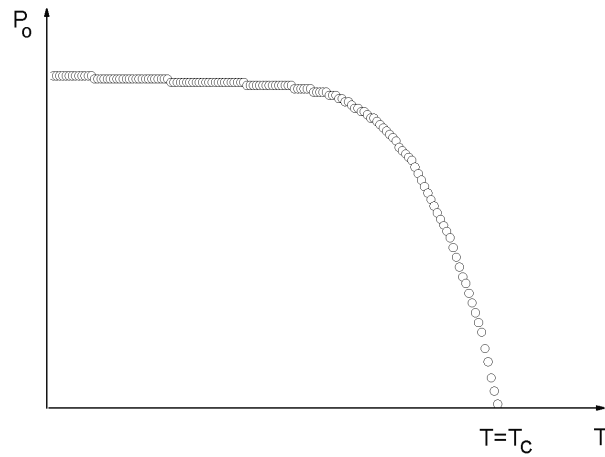
elde edilir. Birinci şartın uygulanmasıyla;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = \alpha P_s + \beta P_s^3 = 0 \quad (2.29)$$

paraelektrik faz ($T > T_c$) için polarizasyon olmadığından $P_s = 0$ ve ferroelektrik fazda ise ($T < T_c$) kristalin polarizasyonu için (2.29) ifadesinin çözümünden;

$$P_0^2 = -\frac{\alpha(T - T_c)}{\beta}$$

şeklinde elde edilir. Bu denklem II. tür faz geçişlerinde düzen parametresini sıcaklığın bir fonksiyonu olacak sürekli bir değişim gösteren ve faz geçiş sıcaklığından ortaya çıktığını açıkça ifade etmektedir.



Şekil 2.4 II. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi

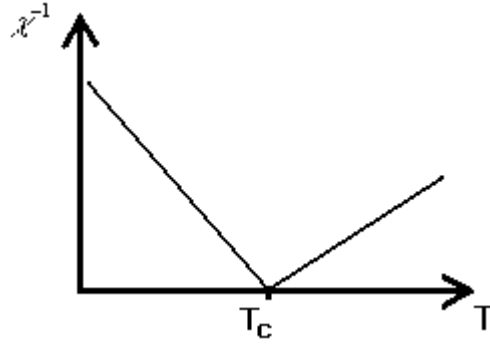
Şekil 2.4'den görüldüğü gibi faz geçişi ile birlikte kristalde kendiliğinden bir polarizasyon oluşmaya başlar ve sıcaklığın daha da azalması ile doyuma uğrar.

Sıcaklık azalırken aynı zamanda bir dış elektrik alanın da uygulanması kristalin faz geçiş sıcaklığının yeri, dielektrik sabit pikinin şiddeti veya kendiliğinden polarizasyonun büyüklüğü gibi fiziksel özelliklerini de değiştirir. Şimdi bu durumu inceleyelim. Bu halde elektrik alan ile ilgili terim termodinamik potansiyele eklenmek suretiyle kristalin denge konumu için türev alınırsa;

$$\alpha_0(T - T_c)P_0 + 3\beta P_0^3 - E = 0 \quad (2.30)$$

denklemini elde edilir. Buradan E çekilmek suretiyle denge konumu polarizasyonu için elde edilen denklem yardımıyla kristalin dielektrik alınganlığının sıcaklık bağımlı ifadesi $\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P_0}$ ile hesap edilir. Buradan kristalin dielektrik alınganlığı için;

$$\chi^{-1} = \begin{cases} \alpha_0(T - T_c) & T > T_c \\ -2\alpha_0(T - T_c) & T < T_c \end{cases} \quad (2.31)$$



Şekil 2.5 İkinci Tür Faz Geçişinde Sıcaklık-Dielektrik Duygunluk Grafiği

Landau serisindeki $\beta > 0$ ise γ ihmal edilebilir. Bunun sonucunda χ duygunluğu, yani F nin ikinci türevi kesintiye uğramıyor, buna ikinci derece faz geçişleri denir.

2.2.1.2. Birinci Tür Faz Geçişleri

Birinci tür faz geçişini suyun buhar haline geçerken ortaya koymuş olduğu davranışı baz almak sureti ile açıklamak uygun olur. Isıtılan su 100°C sıcaklığına geldiğinde buhar hale buhar gizli ısı denilen ısıyı almak suretiyle geçiş yapar. Bu sebeple faz geçişinin bir gizli ısının alınması ile gerçekleşen faz geçişleri I. tür faz geçişleri olarak bilinir. Bu tip geçişlerde hacimde bir değişim meydana gelir.

I. tür faz geçişleri II. tür geçişlerin aksine faz geçişinde düzen parametresinin sıçramalı bir tarzda meydana geldiği faz geçişleridir. Çünkü II. tür faz geçişlerinin aksine I. tür faz geçişlerinde bir gizli ısı gerekmez. Bu sebeple geçiş ani olarak meydana gelir. Böylece faz geçişini karakterize eden fiziksel parametre geçiş sırasında bir sıçrama ortaya koymaz.

Termodinamik potansiyelde eğer β sabiti negatif ise kristalin minimum enerjiye sahip olduğu durum bozulur. Bu sebeple termodinamik potansiyele altıncı derece terimi de eklemek gerekir. Bu durumda I. tür faz geçişleri için termodinamik potansiyel;

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} |\beta| P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 \quad (2.32)$$

olarak yazılabilir [Kittel, 1996]. Termodinamik potansiyelin faz geçiş noktası için düzen parametresine göre minimum şartından;

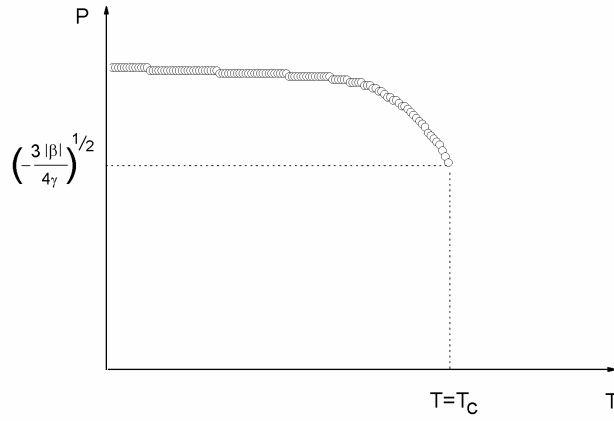
(2.28) in uygulanması ile;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = (\alpha + |\beta| P_s^2 + \gamma P_s^4) P_s = 0 \quad (2.33)$$

elde edilir. Faz geçiş sıcaklığında bu iki terim için çözümünden sırasıyla α , β ve γ çekilir ve termodinamik potansiyel iki farklı değişken cinsinden yazılır ve bu potansiyelin minimum şartı yeniden uygulanırsa faz geçiş sıcaklığı için kendiliğinden polarizasyon ifadesi;

$$(P_s^2)_{T=T_c} = -\frac{3|\beta|}{4\gamma} \quad (2.34)$$

olarak elde edilir. Bu sonuç faz geçiş sıcaklığında kristalin kendiliğinden polarizasyon değerinin II. tip faz geçişlerinin aksine sıfır olmadığını belli bir değerden itibaren sıcaklıkla arttığını ifade eder. Bu sonuç ayrıca bu sıcaklık noktasında süreksiz bir geçiş meydana geldiği anlamını da taşır.



Şekil 2.6 I. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi

Termodinamik potansiyelin minimizasyonu denge durumu polarizasyonunu verir. Böylece $T=T_c$ için bu polarizasyonun değeri yukarıdaki denklemde yerine yazılırsa I. tür faz geçişlerinde faz geçiş sıcaklığı için ;

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\gamma} \quad (2.35)$$

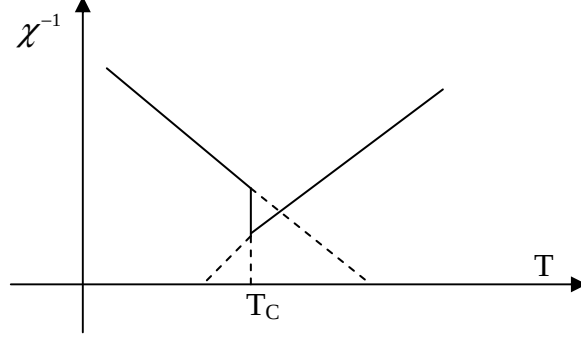
ifadesi elde edilir [Strukov et al., 1998].

II. tür faz geçişlerine benzer şekilde dielektrik alınganlık yine bir elektrik alan ile ilgili terim termodinamik potansiyele eklenmek suretiyle bulunur.

$$\alpha(T - T_c)P_0 + 3\beta P_0^3 + 5\gamma P_0^5 - E = 0 \quad (2.36)$$

denklemini elde edilir. Diğer kısımlardaki ($T < T_c$) polarizasyon ise yukarıdaki beşinci dereceden denklemin çözümünden hesaplanır. Buradan E çekilmek suretiyle denge konumu polarizasyonu için elde edilen denklem yardımıyla kristalin dielektrik alınganlığının sıcaklık bağımlı ifadesi $\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P_0}$ ile hesap edilir. Bu hesaplamalar yapılırsa kristalin dielektrik duygunluğu;

$$\chi^{-1} = \begin{cases} \frac{3\beta^2}{4\gamma} + 4\alpha_0(T_c - T) & T > T_c \\ \frac{3\beta^2}{4\gamma} & T < T_c \end{cases} \quad (2.37)$$

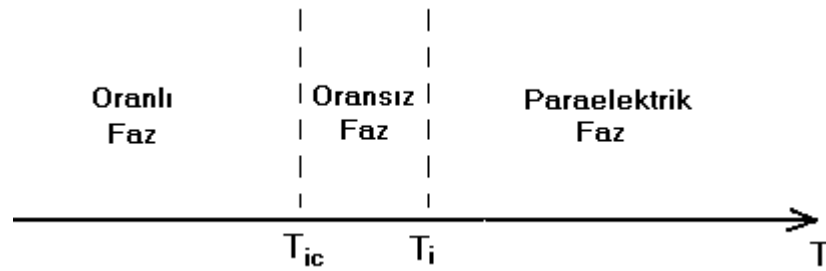


Şekil 2.7 Birinci tür faz geçişinde sıcaklık-dielektrik duygunluk grafiği

Şekil 2.7 da görüldüğü gibi II. tür faz geçişlerinde kristalin dielektrik duygunluğun faz geçiş noktasındaki sıçramalı davranışı ortaya çıkar.

2.2.2. Oransız Faz Geçişleri

Bir çok ferroelektrik kristalde paraelektrik (simetrik) fazdan oranlı(polar) faza geçiş, arasında oransız faz denilen bir faz geçişi gözlenmektedir. Sıcaklık düşerken, bu tür kristallerde ardı ardına ve sırasıyla şu faz geçişleri gözlenir: paraelektrik faz, oransız faz ve oranlı faz. Bu geçişi aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz.

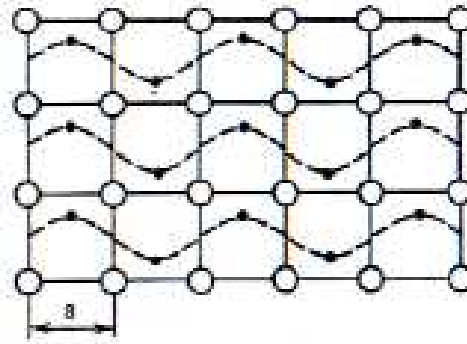


Şekil 2.8 Oranlı fazdan paraelektrik faza geçiş ve fazların ardışıklığı

Oransız fazın veya oransız süper yapılı bir fazın ne olduğunu anlamaya çalışalım. Oransız faza geçiş esnasında bir kristalin simetrisinde değişim meydana geldiğinde ortaya çıkan süper yapı ile ilgilenmeliyiz. Örneğin birim hücredeki atom

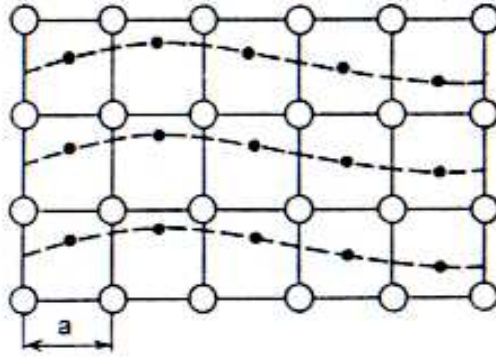
sayılarının artmasına bakılabilir. Atomik yer değiştirmelere dik yönde birim hücrenin hacminin iki katına çıkmasına karşılık gelen faz geçişlerine bakalım.

Kesikli çizgilerin işaret ettiği bu özel durum simetrik fazın iki katı büyüklüğünde bir periyotla yer değişimlerin donmuş fazından bahsedebiliriz. Bu olay geçiş öncesi periyoda göre iki kat büyük periyotlu bir süper yapının oluşumu manasına gelir. Bu da bizim bildiğimiz oranlı fazdır.



şekil 2.9 Dalga boyu $\lambda=2a$ olan, periyodu temel periyodun iki katına eşit olan (donmuş) dalga

Faz geçişi öncesi temel örgü periyodu ile hiçbir şekilde uyuşmayan donmuş dalga düşünelim. Donmuş dalganın λ dalga boyunun birim hücrenin parametresine oranı irrasyonel bile olsa herhangi bir sayı olabilir. Bu gibi durumlarda, süper yapının periyodu temel periyotla oransız olur. Bu bize oransız fazın oluştuğunu anlatır. Oransız fazdaki kristalin ilk karakteristik özelliği değişim simetrisine uymamasıdır. Yani oransız fazdaki kristal hiçbir simetri gurubuna dahil edilemez. Sinüsel modülasyon X ışını, nötron ve elektron difraksiyonu deneylerinde ekstra piklerin ortaya çıkmasına sebep olur. Bu pikler oransız yapı varlığının bir sonucudur.



Şekil 2.10 Oransız faz, periyodu temel periyodun tam katı olmayan dalga

2.3. Dielektrik Relaksasyon Etkileri

Düzenli bir kristale $E_0 e^{-i\omega t}$ şeklinde düzenli bir salınımlı alan uygulandığında, q dalga vektörü belirsiz olmasına rağmen, iç alana karşın $D_0 e^{i(qr - \omega t)}$ şeklinde bir dielektrik cevap alınacağını göz önünde bulundurmak gerekir. Bu durumda $\chi_q(\omega) = \chi(\omega) e^{iqr}$ cevap fonksiyonunun, dalga vektörüne bağımlı olan ve ancak q da bu bağımlılığın önemsiz olduğu Fourier dönüşümüne dağıtılabilir. Bu doğrultuda, etkili olan $\chi_q(\omega)$, uygulanmış olan düzenli $E_0 e^{i\omega t}$ alanına bir cevap olarak değerlendirilebilir. T_c nin yakınındaki düzenli değişkenlerin davranışlarına anlam veren, bu şekildeki lineer bir cevap ancak sistemde kayda değer lineersizlik olmaması durumunda doğru kabul edilebilir. Probleme bir de bu şekildeki $q(t)$ de dalga vektörü olmak üzere lineersizliği düzensizlik (pertürbasyon) olarak değerlendirerek, Fourier dönüşümünün lineer cevabi olarak yaklaşabiliriz.

Bu yaklaşımda $r_q(t)$ hareket denklemi aşağıdaki gibi verilir.

$$m \left(\frac{d^2 r_q}{dt^2} + \gamma \frac{dr_q}{dt} + \omega^2 r_q \right) = e E_0 \exp(-i\omega t)$$

Denklemden m ve e etkin kütle ve yük, γ sönüm sabitidir. Burada ω , $\omega^2 = \frac{k}{m}$

denklemindeki salınım hareketinin karakteristik frekansı, k ise geri döndürücü kuvvet sabitidir.

Bu gibi salınım durumlarında kararlı çözüm elde etmek için $r_q = r_{q0} e^{i\omega t}$ olmasına izin verildiğinde ,rezonant seklin cevap fonksiyonunu elde ederiz.

$$\chi_q(\omega) \propto \frac{r_{q0}}{E_0} = \frac{e/m}{[-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2]} \quad (2.38)$$

Bu denklemde $\omega = \omega_0$ olursa fonksiyon maksimum değerini alır.

Diğer yandan, büyük m değerleri için kinetik enerji uygulanan dış salınım alanını yeterince yüksek hızda takip etmiyor ise, hareketin relaksasyon sönüm kuvvetinin etkisi altında olduğu şeklinde ifade edilir. Bu durumda hareket denklemi şu şekilde yazılır,

$$\gamma \frac{dr_q}{dt} + kr_q = \frac{e}{m} E_0 \exp(-i\omega t), \quad (2.39)$$

Burada k ise geri döndürücü kuvvet sabiti ve kararlı durum çözümü cevap fonksiyonunu verir.

$$\chi_q(\omega) \propto \frac{e}{k - i\omega\gamma} = \frac{e/mk}{1 - i\omega\tau}, \quad (2.40)$$

(2.40) in duygunluğu Debye relaksasyon olarak bilinen, karakteristik zaman sabiti $\tau = \frac{\gamma}{k}$ olmak üzere relaksasyonel bozunma sergiler. $\chi_q(\omega)$ ye karşılık olarak, dielektrik fonksiyon şu şekilde verilir,

$$\varepsilon_q(\omega) = \varepsilon_0(1 + \alpha) + \frac{(e/mk)\varepsilon_0}{1 - i\omega\tau} \quad (2.41)$$

Burada α - iyonik polarizabilite anlamında kullanılmıştır. Dikkat edilmelidir ki, LST relaksasyon için kullanılan salınım modu, (2.38) teki denklemden böyle bir eşdeğer relaksator elde edilebilmesine rağmen bu denklem relaksasyon hareketi için kullanılamaz. Dikkat edilmelidir ki, (2.41) da ki $\varepsilon_q(\omega)$ kompleks fonksiyonun,

$i\omega_p\tau=1$ olduğunda $\omega=\omega_p$ de bir kutbu var. Salınım moduna benzer olarak $\varepsilon_q(\omega)$ 0 için, ∞ ve 0 da denklem uyarınca özel değerler tanımlayabiliriz.

$$\varepsilon_q(\omega)=\varepsilon_0(1+\alpha) \quad \text{ve} \quad \varepsilon_q(0)=\varepsilon_q(\infty)+\left(\frac{e}{mk}\right)\varepsilon_0$$

$\varepsilon_q(\omega)=0$ olmasına izin verildiğinde, özel bir $\omega=\omega_1$ frekansı da çözüm olarak tanımlanabilir. Bu çözümden aşağıdaki bağıntı türetilir,

$$i\omega_1\tau=\frac{\varepsilon_q(0)}{\varepsilon_q(\infty)}$$

ω_1 frekansı ile ω_p kutbu karşılaştırıldığında aşağıdaki bağıntıyı elde ederiz

$$\frac{\omega_L}{\omega_p}=\frac{\varepsilon_q(0)}{\varepsilon_q(\infty)}, \quad (2.42)$$

Bu bağıntı salınım modundaki LST relaksasyona karşılık gelmektedir. Cure-Weiss $\varepsilon_q(0)\propto(T-T_c)^{-1}$ kanunu uyarınca (2.42) denklemini ferroelektrik faz transformuna uygulayarak, sıcaklığa bağlı relaksasyon zamanını elde edebiliriz.

$$\tau\propto(T-T_c)^{-1}$$

Bu denklem kritik azalma denklemi olarak bilinir ve geçiş sıcaklığı yakınlarındaki relaksasyon modunu karakterize etmek için kullanılır.

$\omega=0$ ve ∞ daki dielektrik sabitleri kullanılarak, (2.41) ifadesi Debye relaksasyon için aşağıdaki formda yazılabilir.

$$\varepsilon(\omega)-\varepsilon(\infty)=\frac{\{\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)\}}{1-i\omega\tau} \quad (2.43)$$

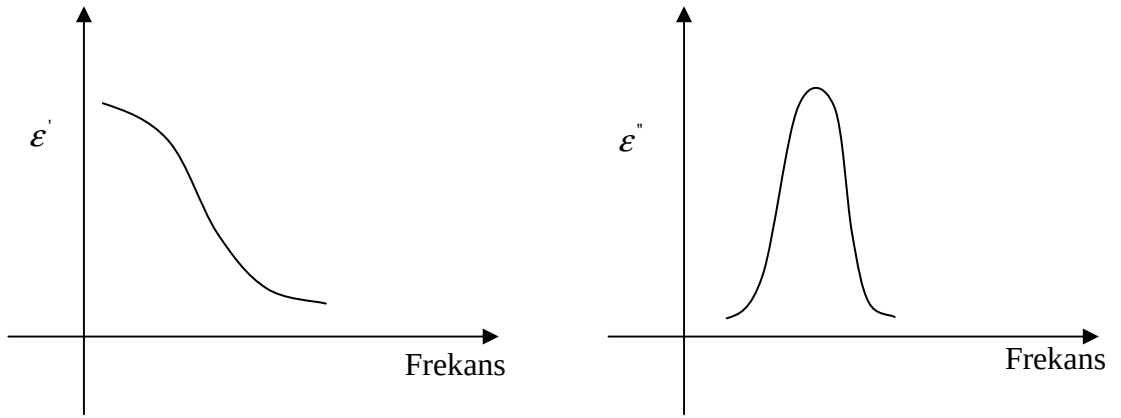
Burada q kısaltma amacıyla ihmal edilmiştir. Pratikte dielektrik ölçümler için, (2.39) kompleks dielektrik fonksiyonun gerçekte ve sanal kısımları olarak ifade edilebilir.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

Buradan,

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{ve} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.44)$$

Bağıntılarının grafikleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Ferroelektrik kristalde dielektrik sabitinin reel (a) ve sanal (b) kısmının frekans bağıntıları

ω_τ bu kısımlardan ihmal edilerek, aşağıdaki ifade elde edilir

$$[\varepsilon'(\omega) - \frac{1}{2}\{\varepsilon(0) + \varepsilon(\infty)\}]^2 + \varepsilon''(\omega)^2 = \frac{1}{4}\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\}^2 \quad (2.45)$$

Denklem $\varepsilon' - \varepsilon''$ düzleminde, yarıçapı $r = \frac{1}{2}\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\}$, merkez noktası

$A(\frac{1}{2}\{\varepsilon(0) + \varepsilon(\infty)\}, 0)$ olan bir yarı çember tanımlamaktadır. (2.45) daki eğri pratikte

merkezi A noktasının ε' ekseninin hafif altında bulunmasına rağmen, Debye modu için karakterize edilmiş tek τ relaksasyon zamanlı Cole-cole yarı çember denklemi olarak bilinmektedir. Relaksasyon zamanı τ nun, $\omega_p \tau = 1$ olduğu P noktasına karşılık gelen ve ε'' nin maksimum noktası kullanılarak tanımlanması faydalı

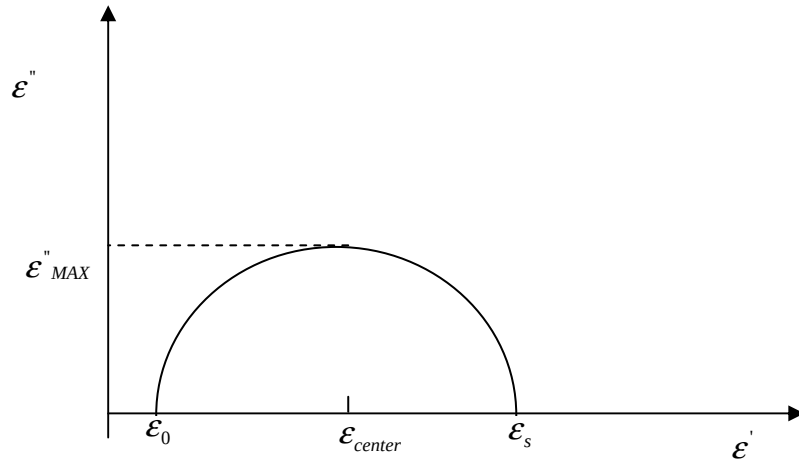
olacaktır. $\omega_p = \tau^{-1}$ şeklindeki karakteristik frekans, genelde relaksasyon frekansına karşılık gelmektedir.

Cole kardeşler tarafından teklif edilmiş olan cole-cole diyagramları durulma zamanının incelenmesi için büyük önem taşımaktadır. Cole-cole diyagramlarında ε'' nün ε' ye bağlı grafikleri kurulmaktadır. Bir durulma zamanı durumunda bu diyagram yarı daire şeklinde olmaktadır.

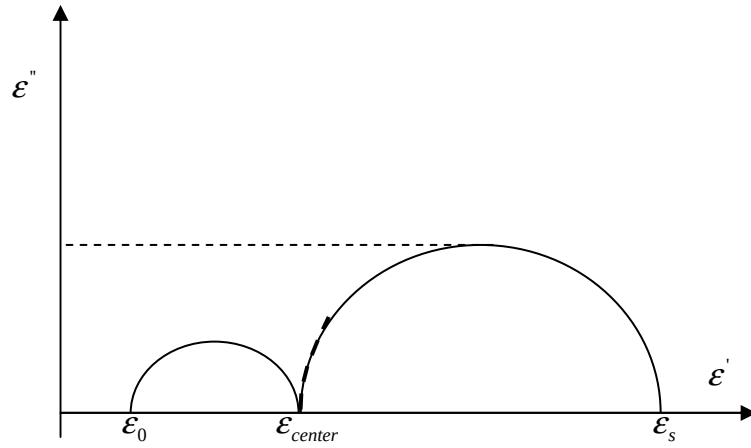
$$R = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_0) \quad (2.46)$$

Eşitliği ile hesaplanmakta ve yarı dairenin merkezi ε' ekseninde bulunmaktadır. Koordinat ekseninin “0” noktasından yarı dairenin merkez konumunu ifade eden durum (2.47) eşitliği ile ifade edilmektedir.

$$\varepsilon'_{center} = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_0) \quad (2.47)$$



Şekil 2.12 Bir durulma zamanı için Cole-Cole diyagramı



Şekil 2.13 İki durulma zamanı için Cole-Cole diyagramı

$\omega\tau = 0 \Rightarrow \varepsilon' = \varepsilon_s, \varepsilon'' = 0$ dir. Böylelikle ε' eksenindeki nokta tespit edilmektedir.

$$\omega\tau = \infty \Rightarrow \varepsilon' = \varepsilon_0, \varepsilon'' = 0 \text{ dir.}$$

$$\omega\tau = 1 \Rightarrow \varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_0) \quad (2.48)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{Max} = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_0) \quad (2.49)$$

Cole-cole diyagramları daire denklemi şeklinde yazılabilmektedir.

$$(\varepsilon' - \varepsilon'_{center})^2 + (\varepsilon'')^2 = R^2 \quad (2.50)$$

(2.48) denkleminde (2.44) bağıntılarını yerleştirdiğimizde dairesel denklem Cole-cole denklemini sağlamaktadır. Eğer sistemde birkaç durulma zamanı mevcutsa Cole-cole diyagramı daha karmaşık şekil almaktadır. Örneğin iki durulma zamanı olayında Cole-cole diyagramında iki yarı daire yer almaktadır. (Şekil 2.12)

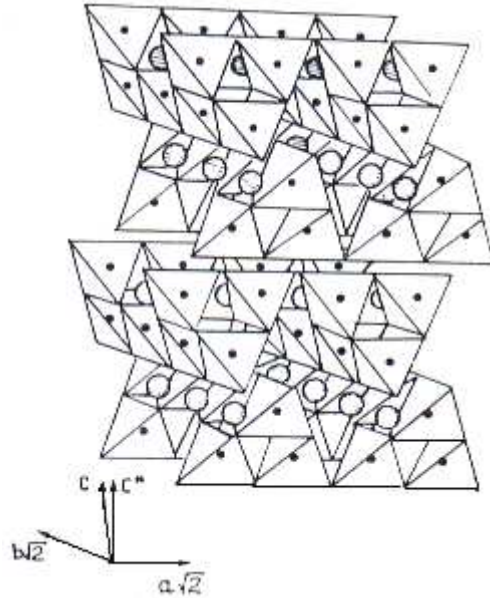
2.4. TlInS₂ ve TlGaSe₂ Kristallerinde Ferroelektrisite ve Faz Geçişleri

2.4.1 Kristal Yapı

Genel formülü Tl(AB₂) (A = In veya Ga, B = S veya Se) ile ifade edilen kristaller ferroelektrik özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir. TlInS₂ ilk defa 1963 yılında sentezlendikten sonra uzun yıllar yarıiletken özellikleri incelenmiş ve 1980'li yılların başında itibaren ise ferroelektrik özelliğinin keşfedilmesiyle üzerinde bu yönüyle daha çok durulan bir kristal olmuştur.

Tablo 2.1. TlInS₂ ve TlGaSe₂ ferroelektrik kristalinin örgü sabitleri ve eksenler arasındaki açılar

<i>Kristal</i>	Kristal yapısı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
TlInS ₂	Monoklinik	10.90	10.94	15.18	100.21°
TlGaSe ₂	Monoklinik	10.772	10.771	15.636	100.06°



Şekil 2.14. TlInS₂ ve TlGaSe₂'nin kristal yapısı

TlInS₂ açık veya koyu turuncu renklerde, saydam özellikte, katmanlı, çok sert ve kırılğan bir kristal yapıya sahiptir. TlInS₂ kristali oda sıcaklığında C_{2h}^6 simetrisine sahip monoklinik yapıdadır [Henkel et al., 1982]. Kristal In₄S₁₀ tetrahedralerinden oluşur. Bu tetrahedrales köşelerine bağı metal-kaljojen S atomları ve üçgen kaviterler içinde Tl atomları ile tamamlanır. Yan yana gelen ardışık tetrahedralerin köşelerindeki atomlar komşu tetrahedrales için de ortaktır. Ardışık tetrahedral tabakalar birbirine diktirler [Salaev et al., 1992].

Birim hücre iki katmandan meydana gelir. Üstteki katman birim hücrenin çeyreğı kadar [110] ve [$\bar{1}10$] yönleri boyunca kaymıştır. Kristalin örgü sabitleri ve eksenler arasındaki açılar aşağıdaki tabloda verilmiştir [Kashida et al., 1999].

TlGaSe₂ kristali daha koyu kırmızı renkte, saydam, çok sert, kırılğan ve katmanlı bir yapıya sahiptir. TlGaSe₂ kristali de oda sıcaklığında C_{2h}^6 simetrisine sahip monoklinik yapıya sahiptir [Banys et al., 1990]. Kristal; köşelerine metal-kaljojen tipi atomların bağı olduğı Ga₄Se₁₀ tetrahedralerinden oluşur. Yan yana gelen ardışık tetrahedralerin köşelerindeki Se atomları ortaktır. Tl atomları üçgen kaviterler içinde yerleşmiştir [Gasany et al., 1993]. Ardışık tetrahedral tabakalar birbirine diktirler. Kristali meydana getiren atomlar arası mesafe 3.45 Å⁰ (Tl-Se), 3.92 Å⁰ (Se-Se) ve 3.42 Å⁰ (Tl,Tl) [Mustafaeva et al., 1998].

2.4.2 Yapısal Ölçümler

Yapısal X-ışını ve nötron saçılması deneyleri TlInS₂ katmanlı kristali için 204 K'deki düşük sıcaklık ferroelektrik fazının dört katlı oranlı yapıya sahip olduğunu $q_c=(0,0,0.25)$ de gözlenen satellite yansımaları ile ortaya koydu [Vakhrushev et al., 1984, McMorro et al., 1990]. Ayrıca Vakhrushev ve arkadaşları 216 K'deki oransız yapının oransızlık parametresinin 0.0012 olduğunda ortaya koydular. Ancak TlInS₂ kristali ile ilgili olarak ardışık ve karışık faz geçişleri hakkındaki bir çalışmada 195 K'de bir omuz, 201 K'de 206 K'de ve 216 K'de dielektrik sabitin pikler gösterdiği açıklandı [Allakhverdiev et al., 1995].

TlGaSe₂ katmanlı kristali ile ilgili olarak yapılan yapısal çalışmalar oransız faza geçiş Brillouin bölgesinin $q_i(\delta,\delta,0.25)$ noktasında olduğ u ve δ oransızlık parametresinin 0.02 olduğ u ifade edildi. 107 K sıcaklığında meydana gelen

antiferroelektrik oranlı faz geçişinin Brillouin bölgesinin $q_c=(0,0,0.25)$ noktasında meydana geldiği ve birim hücrenin yine TlInS_2 katmanlı kristaline benzer şekilde dört kat ile ve katmanlar düzlemine dik yönde meydana geldiği açıklandı [McMorrow et al., 1990]

2.4.3 Optik Ölçümler

TlGaSe_2 katmanlı kristalinin Infrared spektrumu FIS 3 ($400\text{-}100\text{ cm}^{-1}$) ve FIS 720 ($100\text{-}20\text{ cm}^{-1}$) fourier spektrometreleri ile oda sıcaklığında ölçüldü [Allakhverdiev et al., 1982]. Yansıma spektrumu Kramers-Kronig bağıntıları ile analiz edildi. Boyuna ve enine optik kol frekansları tanımlandı. Ancak yapılan deneylerden elde edilen yansıma bandlarının sayısı ile teori arasına önemli sayılabilecek bir farklılık vardı. Bu tamamen zayıf osilatörlerin intensitelerinin gözlenememesine bağlandı.

TlGaSe_2 kristalinin hem Raman saçılması sonuçlarını hem de IR sonuçlarını içeren başka bir deneysel çalışma 1983 yılında yapıldı [Gasanly et al., 1983]. Oda sıcaklığında yapılan Raman bandlarının polarizasyon özellikleri kristalin tamamen doğal yarıma düzlemine dik yönde dördüncü dereceden simetrik bir tetragonal bir simetriye sahip olduğunu ortaya koydu. Bu kristalin oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda Raman saçılması deneyleri ise kristal yapının sıcaklıkla değiştiği sonucunu ortaya koydu [Agladze et al., 1981].

TlGaSe_2 kristalinin soğurma deneyleri ise $1.5\text{-}3.8\text{ eV}$ enerji aralığında ve $12\text{-}290\text{ K}$ sıcaklık aralığında yapıldı. Oda sıcaklığında yansıma katsayısında bir değişim olmadığı sadece 2 eV civarında zayıf bir basamak olduğu belirlendi. Soğurma spektrumundan bir çok optiksel geçiş gözlemlendi. 12 K sıcaklığında 2.39 , 2.48 ve 2.56 eV için iki sert pik ve 2.64 eV için yaygın bir yapı gözlemlendi. 200 K 'de 2.56 pikinin kaybolduğu diğer piklerin ise yaygınlaştığı belirlenmiştir [Kalomiros et al., 1995].

TlInS_2 kristalinin yansıma spektrumu MDR-2 monokromatörünün de içinde bulunduğu aparat sistemi ile ölçüldü. Ölçümler 300 , 100 ve 1.8 K sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Yansıma bandları soğutma ile daha yüksek enerjilere doğru kayar. Bununla beraber dispersiyon şiddetleri de soğutma ile artar ve daha keskin pikler gözlenir [Abutalybov et al., 1983].

TlInS₂ katmanlı kristalinin soğurma spektrumu oda sıcaklığı ile 40 K arasında gerçekleştirildi. Sıcaklık azaldıkça gittikçe artan ve keskinleşen pikler ile daha düşük sıcaklıklara doğru kayan bir spektruma sahiptir. Böylece TlInS₂ kristalini oransız ve oranlı faz içerisinde eksitonlara sahip olduğu ilk kez soğurma deneyleri sonucu belirlendi [Mamedov et al., 1997].

TlInS₂ kristalinin Raman spektrumu band sayısı, intensiteleri ve polarizasyon özellikleri bakımından TlGaSe₂ kristalininkine benzerdir [Gasanly et al., 1983].

2.4.4 Kalorimetrik Ölçümler

TlInS₂ kristalinin ısı sığası 4-300 K sıcaklık aralığında adyabatik kalorimetre ile ölçülmüştür [Mamedov et al., 1986]. 175-225 K sıcaklık aralığında ölçüm sonuçları 215 K, 211 K, 206 K ve 197 K sıcaklıklarından oluşan bir dizi anomali ortaya koymuştur. C_p eğrisinin düz kısmına nazaran 201 K civarında yaklaşık % 17'lik bir artış göstermektedir. Bu artış diğer kısımlarda daha az olmakla birlikte % 2 ile % 7 arasında değişmektedir. Kalorimetrik ölçümleri baz almak suretiyle 4-50 K aralığında karakteristik sıcaklık $\theta_D=92$ K olarak bulunmuştur [Mamedov et al., 1986].

TlGaSe₂ kristalinin ısı sığası ölçümleri 90 K-250 K sıcaklık aralığında adyabatik kalorimetre ünitesinde gerçekleştirildi. Kristalin ısı sığasının sıcaklık bağımlılığı dikkate değer değişimler ortaya koymuştur. Ayrıca T<10 K olan sıcaklıklarda kristalin ısı sığasının Debye'nin kübik kanunu uyduğu ve karakteristik Debye sıcaklığının $\Theta_D = 97\pm 2$ K civarında olduğu saptanmıştır [Aldzhanov et al., 1987].

2.4.5 Esneklik Özelliklerinin İncelenmesi

TlInS₂ kristaline ait elastik modülün teorik hesaplamaları [Gadzhiev et al., 1995] ve termal genleşme deneyleri katman düzlemine dik ve paralel yönde 20-250 K aralığında yapıldı [Abdullaev et al., 1985]. Katmanlara dik ve paralel yönde lineer genleşme sabitinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Katlara dik yöndeki genleşme sabiti için 200 K civarında $200 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gibi büyük bir değer alır. Bu değer katmanlı tip kristaller içinde genleşme katsayısı olarak en büyük değerdir. Katlara paralel yöndeki genleşme sabiti ise sıcaklık boyunca dikkate değer bir değişim

göstermemektedir. Bu olay kristalde faz geçişleri esnasında atomik hareketlerin katlara dik yönde olduğunun açık bir göstergesidir.

Katlara dik yöndeki genleşme katsayısının paralel yöndekine göre çok büyük olması şöyle açıklanır: katlara dik yöndeki genleşmeyi tanımlayan katlar arası zayıf kuvvetlerden dolayı bu yöndeki genleşme katsayısının değeri çok büyüktür. Faz geçişi meydana geldiğinde katmanlar arasındaki mesafede büyük artış katlar arasındaki etkileşim kuvvetinin azalmasına sebep olur. Bu nedenle dik yöndeki genleşme katsayısı paralel olana nazaran daha büyüktür.

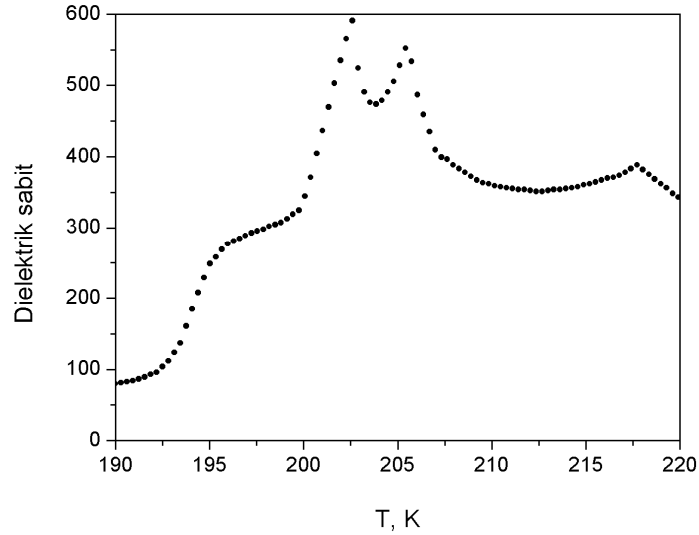
2.4.6 Elektriksel ve Dielektrik Ölçümleri

Kapalı devre Helyum soğutmalı kreostat ile 10-300 K arasında katlar boyunca (σ_a) ve katlara dik (σ_c) yönde yapılan elektriksel iletkenlik ölçümlerinde TlInS_2 ve TlGaSe_2 dikkate değer sonuçlar vermiştir. [Aliev et al., 1987]. TlGaSe_2 kristali için ise 110 K ve 116 K sıcaklık aralığında keskin bir pik elde edilmiştir. Bu pik geçiş civarındaki değerine nazaran % 34 kadar bir anomali ortaya koyar. TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerindeki bu davranış şöyle açıklanır [Aliev et al., 1987]. Yumuşayan bir titreşim kolu Lydannes-Sacs-Teller kanunu gereğince dielektrik sabitte bir artış meydana getirir. Bu ise etkin kütlede bir artışa sebep olur. Etkin kütlede artışın mobilitenin azalmasına sebep olacağından $\sigma(T)$ 'nin deneysel ölçüm sonuçlarında bir dip ortaya çıkar.

Katmanlı TlInS_2 kristali oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda ardışık faz geçişlerine uğrar. Bu faz geçişleri Şekil 2.15 de gösterilmiştir. Bunlardan ilki olan oransız faza geçiş $T_{11}=216$ K'de meydana gelir. Bu geçiş $q_i=(\delta,\delta,0.25)$ dalga vektörü ile karakterize edilen Brillouin bölgesindeki bir noktada bir soft modun yoğunlaşması sonucunda meydana gelir. Burada δ oransızlık parametresi olup değeri $\delta=0.012$ 'dir. Diğer oransız faz geçişi $T_{12}=206$ K'de meydana gelir [Salaev et al., 1992]. Bu faza geçişte oransızlığın değişimi henüz tespit edilememiştir.

$T_{c1}=204$ K'deki kilitlemeli (lock-in) faz geçişi olarak da bilinen antipolar düzendeki oransız fazdan $T_{c2}=201$ K'de polar düzendeki oranlı ferroelektrik faza geçiş takip eder. X ışını ve nötron saçılması çalışmaları 204 K'deki düşük sıcaklık

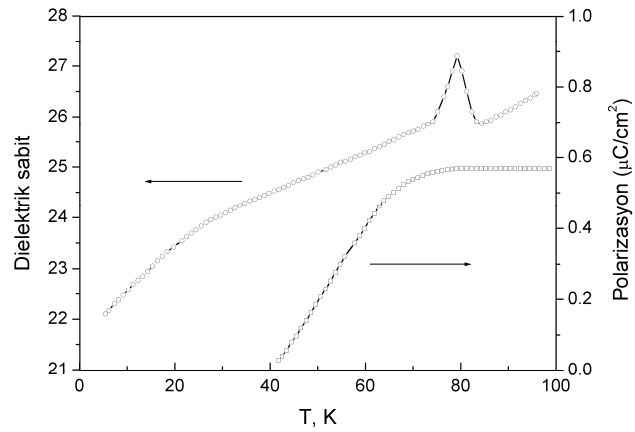
ferroelektrik fazın $q_c=(0,0,0.25)$ dalga vektörü ile meydana geldiğini ve birim hücrenin dört katı oranlı yapıya sahip olduğunu söyler. Kristalin monoklinik birim hücresinin merkezine yerleşmiş Tl ve In atomlarının bu örgü kararsızlıklarından sorumlu oldukları düşünülmektedir.



Şekil 2.15 TlInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi [Salaev et al., 1992]

195 K civarındaki omuz bölgesinde ise hem 201 K sıcaklığındaki hem de 204 K'deki yapının eş zamanlı olarak meydana geldiği söylenebilir. İki ayrı durulma zamanının bulunması bu bölgede aynı anda iki ayrı faz bölgesinin bulunduğunu ifade eder.

TlInS₂ son olarak 79 K civarında $\Delta\epsilon=1.5$ kadar küçük bir pikin karşılık geldiği bir faz geçişine daha ortaya koyar ve bu sıcaklıktan sonra dielektrik sabiti azalan bir davranış sergiler. Şekil 2.16'de gösterildiği gibi kristalin polarizasyonu ise nispeten daha sert bir düşüş göstererek 42 K sıcaklığında sıfır olur. Düşük sıcaklık noktasındaki bu faz geçişi davranışı zayıf ferroelektrik faza geçiş olarak bilinir [Allakhverdiev et al., 1992].

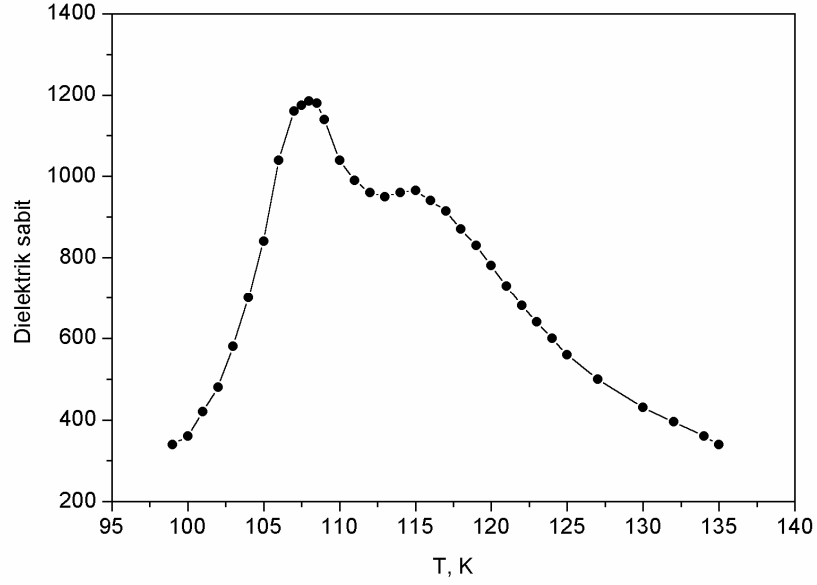


Şekil 2.16 TlInS₂ kristalinin çok düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti

ve polarizasyonun sıcaklıkla değişimi [Allakhverdiev et al., 1992]

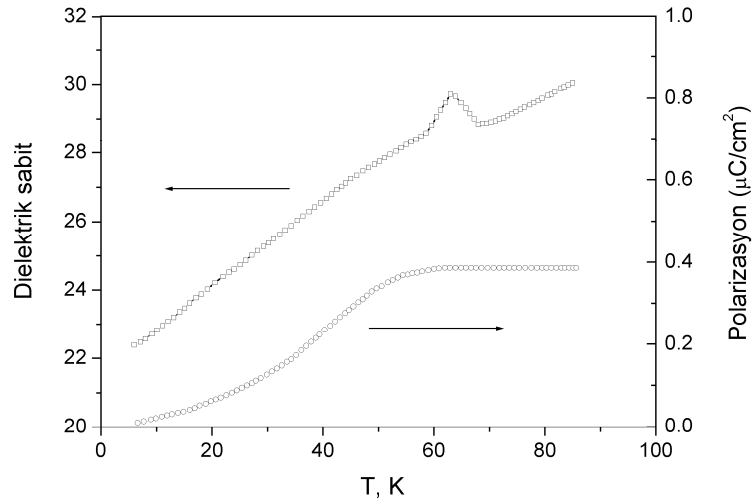
Bu geçiş 201 K ve 204 K deki geçişler gibi “eşit olmayan iki alt örgü” modeli ile açıklanır. Modele göre eşit olmayan atomik yer değiştirmelerden dolayı eşit olmayan iki alt örgünün oluşumu söz konusu olup, geniş bir sıcaklık aralığında eşit olmayan alt örgülerin etkileşiminden dolayı polarizasyon sıcaklığın daha da azalmasıyla ila sifıra doğru gider ve 42 K’de sifır olur. Bu sıcaklıkta iki alt örgünün polarizasyonları eşit ve zıt yönlü olur.

TlGaSe₂ kristali Soğutulurken $T_i \sim 120$ K civarında paraelektrik fazdan oransız faza II. tür faz geçişine uğrar. Daha sonra ise Curie sıcaklığı $T_c \sim 107$ K de I. tür faz geçişi ile oranlı ferroelektrik faz geçiş yapar. Bu faz geçişleri Şekil 2.17’de eğride görülmektedir [Aliev et al, 1984]. Yapısal incelemelere göre, oransız faza geçiş Brillouin bölgesindeki $q_i(\delta, \delta, 0.25)$ ile karakterize edilen yumuşak modun yumuşaması ile olur. Burada δ oransızlık parametresidir ($\delta=0.012$). $T_c \sim 107$ K deki oranlı antiferroelektrik faz geçişi soft modun $q_c(0,0,0.25)$ daki değerinde iken yumuşaması ile olur. Bu faz geçişinde birim hücre katmanlara dik yönde dört kat artar. Curie sabiti bu noktada 10^3 civarında olduğu saptanmıştır. Ferroelektrik fazın simetrisi henüz belirlenmemiştir.



Şekil 2.17 TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

TlInS₂ kristaline benzer olarak TlGaSe₂ kristalinde de düşük sıcaklıkta zayıf bir ferroelektrik faz geçişi gözlemlendi. Dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı analizi eğrinin 2.5 – 3 K gibi bir dar alalıktaki Curie-Weiss kanununa uyduğu ifade edildi [Allakhverdiev et al., 1992]. Düşük sıcaklık zayıf ferroelektrik faz geçişinin Şekil 2.16’de gösterildiği 65 K civarında meydana geldiği açıklandı [Allakhverdiev et al., 2000]. Bu faz geçişinde dielektrik sabiti sadece bir kaç birimlik bir artış göstermektedir. Polarizasyonun sıfıra gitmesi oldukça geniş bir sıcaklık aralığında kristalde alt örgülerin kuvvetli etkileşim içinde oldukları ve her iki örgünün polarizasyonlarının çok düşük sıcaklıklarda eşit olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.18 TlGaSe₂ kristalinin çok düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve polarizasyonun sıcaklıkla değişimi [Allakhverdiev et al., 1992]

Görüldüğü gibi TlInS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinde faz geçişlerinin çeşitli deneysel yöntemlerle incelenmesi sonucunda bu malzemelerde ardışık faz geçişlerinin ve ferroelektrik özelliklerinin mevcut olduğu kanıtlanmıştır. Faz geçişleri sayısının çokluğu düşük sıcaklıklardaki ferroelektrik durumun diğer malzemelerden daha farklı olacağına işaret ediyor. Ayrıca domen yapısının farklı frekanslı değişken elektrik alanlara tepkisi de önemli araştırma konusu olabilir.

Böylece, çalışmanın amacı farklı frekanslarda bu ferroelektrik kristallerin dielektrik sabitinin incelenmesi ve bunun sonucunda ferroelektrik fazın özelliklerinin belirlenmesi olmuştur.

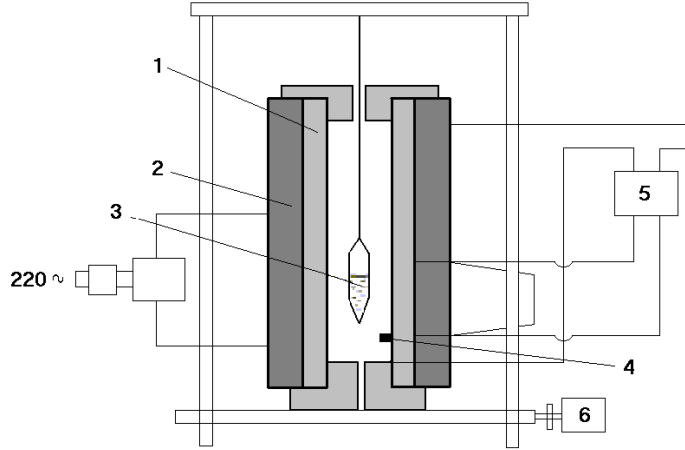
3. DENEY DÜZENİ

3.1 Kristallerin Deneye Hazırlanması

Tek kristallerin büyütülmesinde birçok yöntem vardır. Sıvı halden tek kristallerin büyütülmesi yönelmiş kristalleşme yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Yönelmiş kristalleşme yöntemleri:

- a) Madde ergimiş halden (ΔT) sıcaklık gradyenti altında kristalleşmesi (Bridgman Metodu)
- b) Madde ergimiş halde iken tek kristalin çekme yolu ile ergimiş halin kristalleşmesi (Chokhralsky Metodu)
- c) Bölgesel ergime metodu

İncelenen TlInS_2 ve TlGaSe_2 tek kristalleri Azerbaycan Ulusal Akademisi Fizik Enstitüsü Opto Elektronik laboratuvarında Bridgman Metoduyla büyütülmüştür. İncelenen tek kristaller yüksek saflıktaki elementlerden büyütülmektedir. Hammaddeler eşdeğer molekül oranlarında tartılıp temiz quartz ampullere konulmaktadır. Elementlerin oksitlenmemesi için ampuller vakumlanarak kapatılmaktadır. TlInS_2 kristalinin ergime sıcaklığı yaklaşık 900°C 'dir. Homojenliğin sağlanması için kristal (ΔT) sıcaklık alanından çekilmeden önce bu sıcaklığın üzerinde iki gün bekletilir. Quartz ampul yavaş ve sabit bir hızda çekilerek homojen bir kristal yapı oluşturması sağlanır. Kristalin çekme hızı 1.2 mm/saat olup, işlem 15 günde tamamlanır. Sıcaklık TlInS_2 için 950°C ile 1050°C civarında iken TlGaSe_2 için 850 K civarında olmaktadır. Bu kristaller benzer şekilde katmanlı bir yapıda büyür ve katlara paralel yönde ayrılımlar olması sebebiyle çok hassas yapıya sahiptirler.



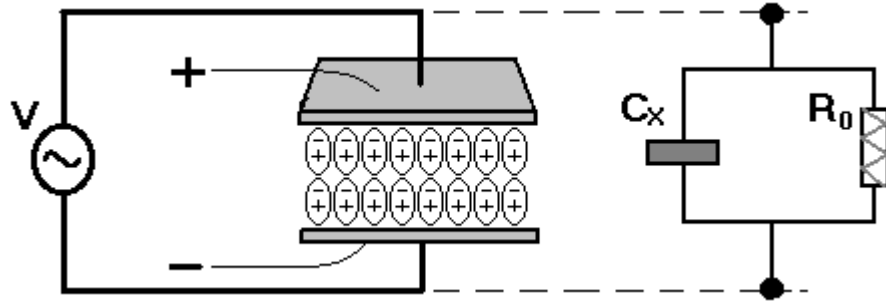
Şekil 3.1 Bridgman metodu ile kristal büyütme sistemi (1. Ana ısıtıcı 2. Ek ısıtıcı 3. Quartz tüp 4. Isı sensörü 5. Sıcaklık kontrol sistemi 6. Elektrometre)

Katmanlı yapısından dolayı kristali keserken dağılmasını önlemek amacıyla özel bir teknik uygulanır. Kalın bir cam plakanın yüzeyine katları paralel olacak şekilde yerleştirilen kristal, kendi ebatlarına yakın boyutlarda cam parçalarından oluşan küçük odacığa hapsedilir. Odacığın içersi %70 Çam Sakızı-%30 Parafin karışımı ile doldurulur. Karışım sıcakken sıvı halde uygulanır ve çok kısa sürede donarak kristali sabitler ve karışım kesilen kristalin yerinden oynayarak parçalanmasını önler. Kristal düzlem kapasitör yapmaya elverişli olacak şekilde, ölçümlere uygun olması açısından kalınlığı az, yüzey alanı büyük olacak şekilde kesildikten sonra yüzeylerine 1-30 mikron arasındaki büyüklüklerde granüler tozlar kullanılarak parlatma işlemi yapılır. Dikdörtgen şeklinde kesilen örneklerin boyutları yaklaşık $5 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ ölçülerindedir. Kristaller kesilerek parlatılmış ve iki yüzünü elektrot olarak gümüş pasta çekilmek suretiyle düzlem plakalı kapasitör haline getirilmiş olur.

3.2 Dielektrik Spektroskopi

Kristallerin dielektrik sabiti ve iletkenlik ölçümleri için dielektrik spektroskopi yöntemi uygun görülmüştür. Dielektrik ölçümler için malzemeye uygulanan bir EMD ve bu sinyale karşı verdiği cevap kapasitans köprüsü metoduyla değerlendirmek suretiyle elektriksel yük sığası ve iletkenliği aynı anda ölçülebilir.

Kristallerin paralel kenarları gümüş kaplıdır.



Şekil 3.2 Paralel Tabakalı Düzlem Kapasitör ve Eşdeğer Devre Şeması

C_x örneğin yük depolama kabiliyeti, R_x ısıya bağlı kayıp olmak üzere C_x ve R_x ölçülür ve şu şekilde malzemenin dielektrik bağıntısı kurulur;

$$\epsilon' = \frac{C_x}{C_0} \quad (3.1)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{R_x \omega C_0} \quad (3.2)$$

$$\tan \delta = \frac{1}{R_x C_x \omega} \quad (3.3)$$

$$C_0 = \frac{A \epsilon_0}{d} \quad (3.4)$$

Örneğin Kapasitans değeri oda sıcaklığında 5 kHz de 10 pF mertebesinde. Kapasitans çok düşük olduğu için her türlü dış faktörden etkilenmektedir. Bu nedenle tüm sistem için özel topraklama hattı kurulmuştur.

Kablolardaki ve sistemdeki magnetik alan ile elektrik alan kirliliği ayrıca kablolardaki kayıplar ölçümü olumsuz etkilemektedir. Ölçülen parametrenin çok küçük olmasından dolayı kreostat sistemi dış etkenlerden korunmalıdır. Bunların en başında kullanılan kablolama sisteminin uygunluğu ve sistemin topraklanması gelmektedir. Bu sebeple kreostat ve empedans analizörü arasındaki kablolama sisteminde kayıp faktörü düşük, dış kalınlığı mümkün olabildiğince ince olan (2-3 mm) koaksiyel kablolar kullanılmıştır. Kreostat içindeki düşük sıcaklıkta deforme olmaması açısından bu kabloların teflon kaplı olanı tercih edilmiştir. Kablo ek yerlerinde sistemin frekans etkilerinden arınması açısından ekranlama işlemine önem verilmiştir. Ayrıca tüm sistem ayrı bir topraklama ünitesine bağlanmıştır. Deney sisteminde kullanılan tüm cihazlarda alınan toprak uçları tek bir noktada birleştirilip toprağa verilmiştir. Kablonun kendi aralarındaki etkileşimin en aza indirilmesi için Dört Nokta Yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde empedans analizörünün Hc (High Current) ve Hp (High Potential) terminal çıkışlarından alınan uçlar örneğe yakın bir yerde birleştirilir. Diğer iki terminal çıkışlarından yani Lc (Low current) ve Lp (Low Potential) çıkışlarından alınan uçlar da örneğin diğer gümüş kontağına yakın yerde birleştirilir. Birleştirilen uçlar örneğin kontaklarına sabitlenir. Kabloların ekranlarında aynı işleme tabii tutulur

Kablolar arası parazitik etkiyi azaltmak için kablo mümkün olduğunca kısa tutulmuştur. Çünkü ölçüm frekansı arttıkça indüktansın (L) etkisi artar ve indüktansın varlığı ölçümde rezonans olarak görünür. Bu indüktans direnci de dielektrik ölçümü 15 MHz'de sınırlamaya zorlar

Dielektrik Spektroskopi yönteminde düzlem kapasitör şeklindeki örneğin kontak olarak kullanılacak paralel kenarları iyi iletken ve paslanmaz (uzun ömürlü) bir metalle kaplanması gereklidir. Bunun için altın en uygun iletkenidir. Altın kaplama işlemi için termal evoparasyon cihazı kullanılmıştır. Örnek kaplama işlemine tabi tutulmadan önce, kontak dışı yüzeylere altın kaplanmasını önlemek için alüminyum folyo maske yapılmıştır.

Örnek yüzeyindeki en ufak pürüzler dielektrik ölçümleri kötü etkiler. Bu pürüzlerin toplam polarizasyona katkılarının büyüklükleri farklı olur. Bu yüzden örneğin kontaklanacak paralel yüzeyleri parlatılıp temizlenmelidir.

3.3. Kreostat, Sıcaklık Kontrolü, Yazılım

Kullanılan Janis marka kreostat kapalı devre soğutucudur ve He gazıyla çalışmaktadır (Şekil 3.3). Helyum pompasındaki basınç altındaki sıvı helyum numunenin bulunduğu kısmın altındaki odacıkta gaz haline gelir ve ortamdan ısı alır. Tekrar pompa yardımıyla gaz sıvıya dönüştürülür ve soğutma sıvısına ısı enerjisi aktarılır.

Kreostat içersinde iki bağımsız bölüm vardır. Birinci kısım da kapalı döngü He gaz odası, ikinci kısım ise örneğin konulduğu havası alınmış oda. İki bölüm arasında ısı alışverişinin güçlü olabilmesi için bölme saf bakırdan yapılmış ve sertlik için titanyum kaplanmıştır.

Kreostat içinde örneğin bulunduğu odanın havası vakum pompası ile boşaltılmaktadır. Deney yapıldığı sırada basınç değeri 10^{-5} mbar civarındadır.

Kreostat Helyum gazı ile çalıştığından Azot gazı ile çalışan kreostatlara g öre daha düşük sıcaklıklara inebilmektedir. Azot kreostatları $80-90^{\circ}$ K kadar soğutmasına rağmen, mevcut sistemde 7.5° K civarına kadar soğutma yapılabilmektedir.

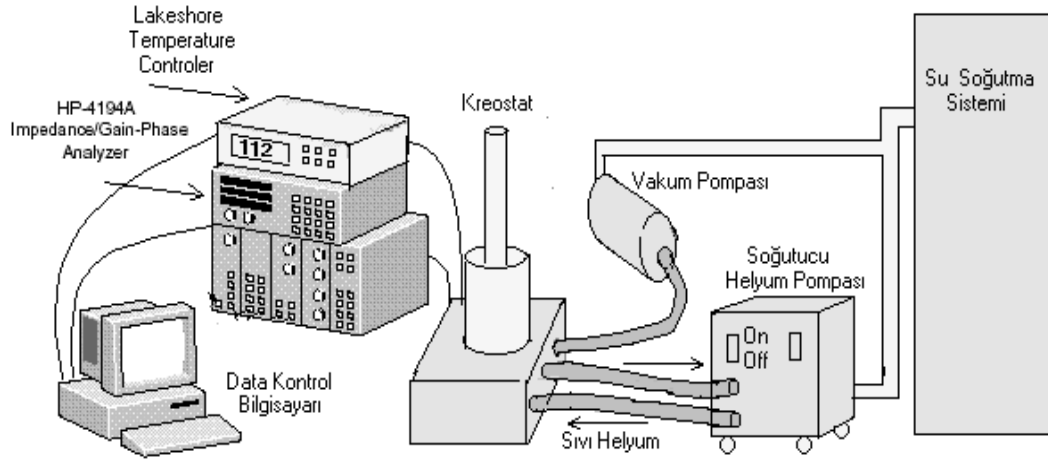
Kreostatın soğutma hızı yaklaşık 4° K/dk olup, ölçümlerimiz 1° K/dk ile yapıldığından sıcaklık kontrollü için ayrıca bir cihaza gerek duyulmuştur.

Lakeshore 340 modeli sıcaklık kontrol cihazında ısıtma ve soğutma hız kontrolü, istenen sıcaklığa set etme fonksiyonları bulunmaktadır.

GaAlAs diyot yardımı ile sabit akımda potansiyel ölçümü yapan sıcaklık kontrol cihazı, diyotun direnç değerindeki değişimlere karşılık gelen sıcaklık değerinin göstermektedir.

GaAlAs diyotu mümkün olduğunca örneğin yanına yerleştirilerek sıcaklığın en doğru ölçülmesi sağlanmıştır.

Ayrıca sıcaklığın kontrol edilmesi ve ısıtma-soğutma hızlarının kontrolü için iki adet rezistans, örneğin üzerinde bulunduğu bakır metali ısıtacak şekilde, yerleştirilir. Rezistanslar sıcaklık kontrol cihazına doğrudan bağlı olup, kontrolleri otomatik yapılmaktadır.



Şekil 3.3 Ölçüm Sisteminin Genel Görünüşü

Lee 488 Data kartı ile bilgisayar, Sıcaklık Kontrol ve Empedans Analizör cihazları arasında veri alışverişi sağlanmıştır.

Sıcaklığın kontrolü, Empedans Analizör cihazının kontrolü, veri alışverişi ve sonrasında grafiklerin elde edilmesi aşamalarında GYTE Fizik bölümünde geliştirilen programlardan yararlanılmıştır.

Bu programların, ölçüm sonuçlarını anında değerlendirip grafik olarak görülmek istenmesinden dolayı yazılım dili Borland Delphi 6.0 seçilmiştir. Programlarımızda Kapasitans, iletkenlik, sıcaklık, frekans değerleri kaydedilir.

Ölçümler için iki farklı program kullanılmıştır.

Sıcaklık değişimi altında belirli frekanslarda Kapasitans-İletkenlik ölçen ve çizen program; Aynı anda 4 farklı frekanstaki Kapasitans-İletkenlik değerlerini okuyup grafiğe çizebilmektedir. Sıcaklık değerini Sıcaklık Kontrol cihazından sık sık okuyup bir önceki ölçümü ile karşılaştırıp gerekli fark sağlandıysa, Empedans Analizör cihazından kapasitans-iletkenlik değerlerini okuyup kaydeder ve grafiğe ekler.

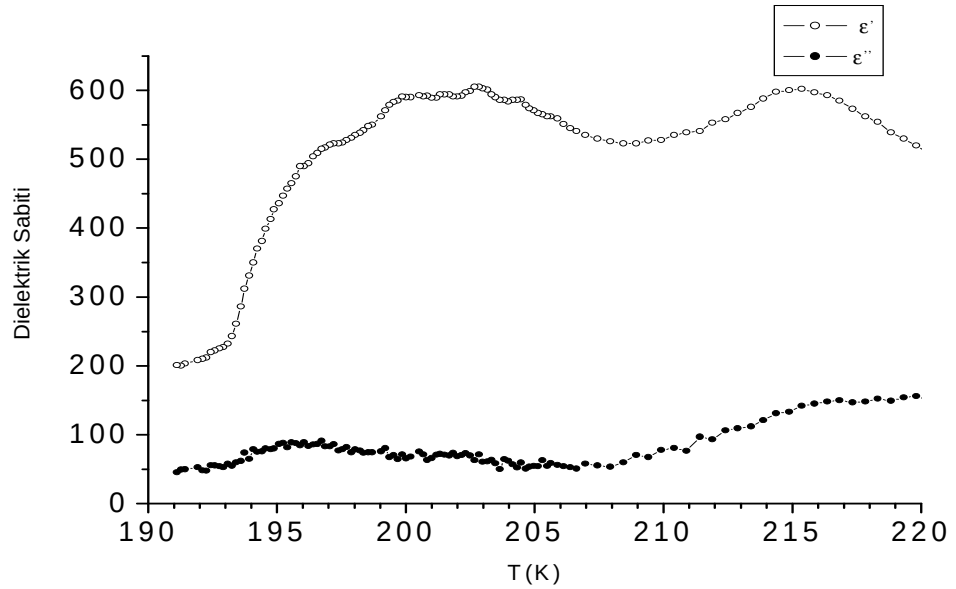
Sabit sıcaklık ve frekansta zamana karşılık Kapasitans-İletkenlik ölçen ve grafik çizen program; Sabit zaman aralıkları boyunca sabit bir frekanstaki Kapasitans-İletkenlik değerini okuyup grafiğe çizebilmektedir. Kendi bünyesindeki

zamana sayacına göre belli aralıklarla empedans analiz cihazından ölçüm sonuçlarını ve sıcaklık kontrol cihazından anlık sıcaklığı alıp zamana karşılık kapasitans grafiği çizmektedir.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1. TlInS₂ Kristalinde Dielektrik Sabitinin Farklı Frekanslarda Sıcaklık Bağıntıları

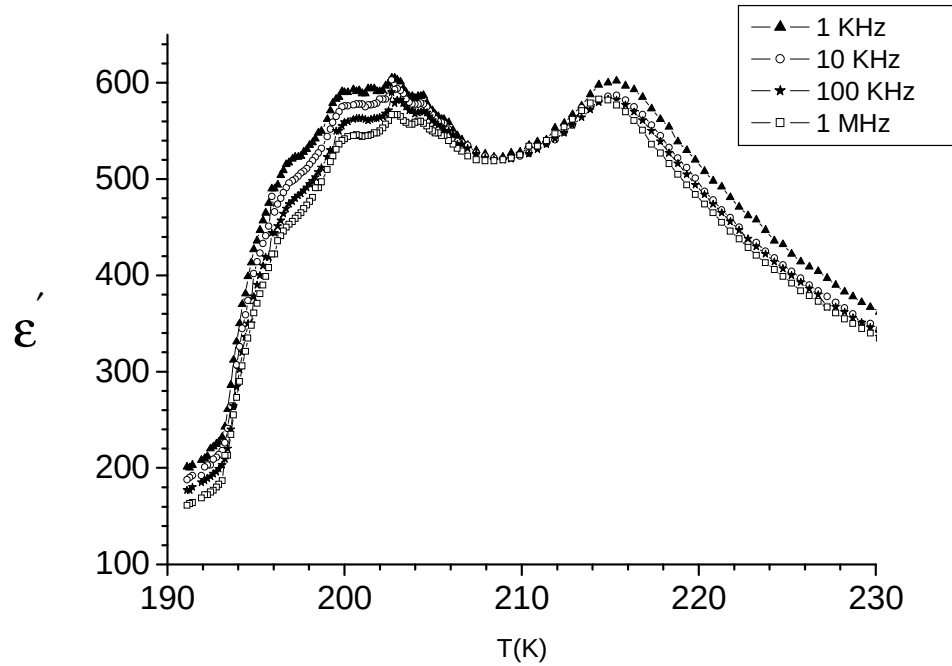
Katmanlı TlInS₂ kristalinin 1 kHz de dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklığa bağlı grafiği aşağıda görülmektedir. Görüldüğü gibi TlInS₂ oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda ardışık faz geçişlerine uğrar. Bunlardan ilki olan oransız faza geçiş $T_{i1}=215$ K de meydana gelir. Diğer oransız faz geçişi $T_{i2}=205.6$ K de meydana gelir. Bu faza geçişte oransızlığın değişimi henüz tespit edilememiştir. $T_{c1}=204$ K deki kilitlemeli (lock-in) faz geçişi olarak da bilinen antipolar düzendeki oransız fazdan $T_{c2}=202$ K de polar düzendeki oranlı ferroelektrik faza geçiş takip eder. X ışını ve nötron saçılması çalışmaları 204 K deki düşük sıcaklık ferroelektrik fazın $q_c=(0,0,0.25)$ dalge vektörü ile meydana geldiğini ve birim hücrenin dört katı oranlı yapıya sahip olduğunu söyler. Kristalin monoklinik birim hücresinin merkezine yerleşmiş Tl ve In atomlarının bu örgü kararsızlıklarına sorumlu olduğu düşünülmektedir. (Salaev et al., 1991)



Şekil 4.1 TlInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı.

199 K sıcaklığında ek bir pik ortaya çıkarıldı. Daha önce yapılmış çeşitli araştırmalarda da farklı örneklerde ek pikler görülmüştür. Bunun nedenleri hakkında çeşitli yorumlar yapılmaktadır. En yaygın olan kanı kristallerin katmanlı yapıda olmasından kaynaklanan aşırı defektli olma özelliğidir. Litaratürden bilindiği gibi, defektler kristalde lokal elektrik alan değişimlerine neden olabilir., bunun sonucunda alan etkisi ve faz geçişlerinin ortaya çıkmasına veya mevcut faz geçişlerinin bölünmesine yol açabilir.

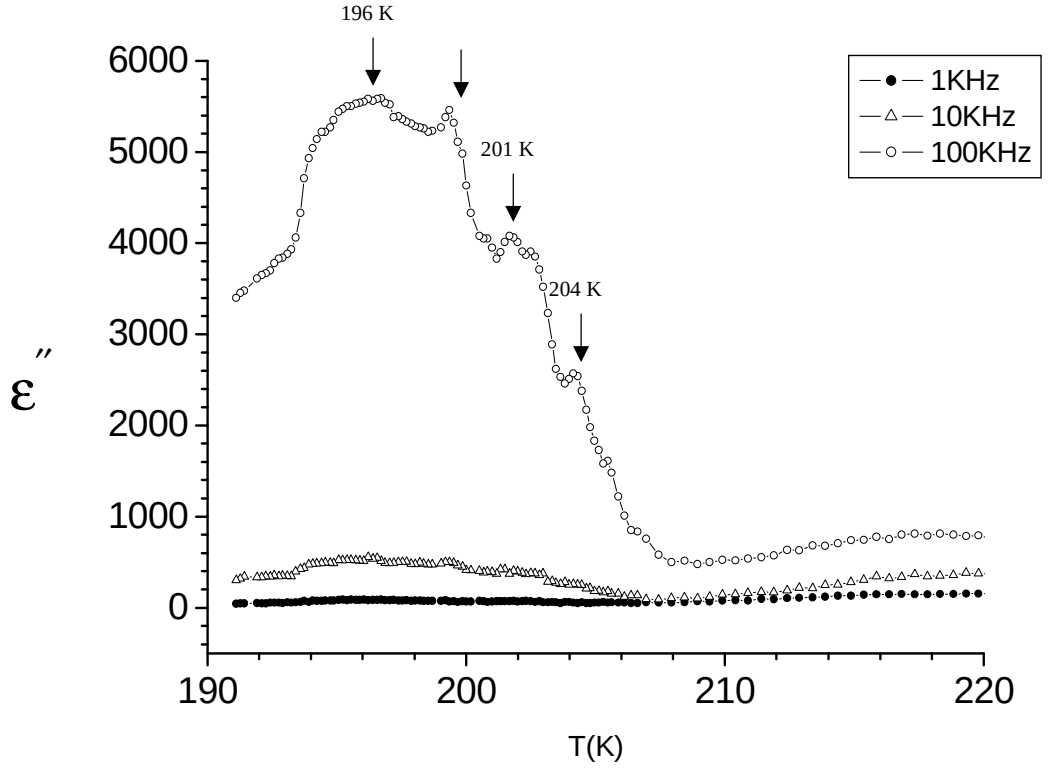
196 K civarındaki omuz bölgesinde ise hem 202 K sıcaklığındaki hem de 204 K deki yapının eş zamanlı olarak meydana geldiği söylenebilir. İki ayrı durulma zamanının bulunması bu bölgede aynı anda iki ayrı faz bölgesinin bulunduğunu ifade eder. (Mikailov et al., 2002)



Şekil 4.2 TIInS₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları.

TIInS₂ nin düşük frekanslardaki geçirgenlik anomalisi hakkında bilgi edinebilmek için 1kHz – 1MHz frekans aralığında dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları incelenmiştir. Şekil 4.2 den görüldüğü gibi dielektrik sabitinin sıcaklık

bağıntıları frekansa bağlı olarak belirgin şekilde bir dispersiyon ve relaksasyon açığa çıkarmaktadır. Özellikle 195K – 205 K arası sıcaklıklarda bu etki daha belirgindir. Bölüm 2.3'ten görüldüğü gibi ferroelektrik yapıdaki domen bölgeleri birer relaksatör olarak dış alana karşı yanıt verebilir ve bu yanıtın oranı frekans yükseldikçe düşmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar da bunu doğrulamaktadır. Diğer taraftan yukarıda adı geçen sıcaklık bölgesindeki aşırı dispersiyon belirlenmiş ardışık faz geçişleri sonucunda oluşan birkaç farklı çeşit domen türünün bir arada bulunması ile yorumlanabilir.



Şekil 4.3 TlInS₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları

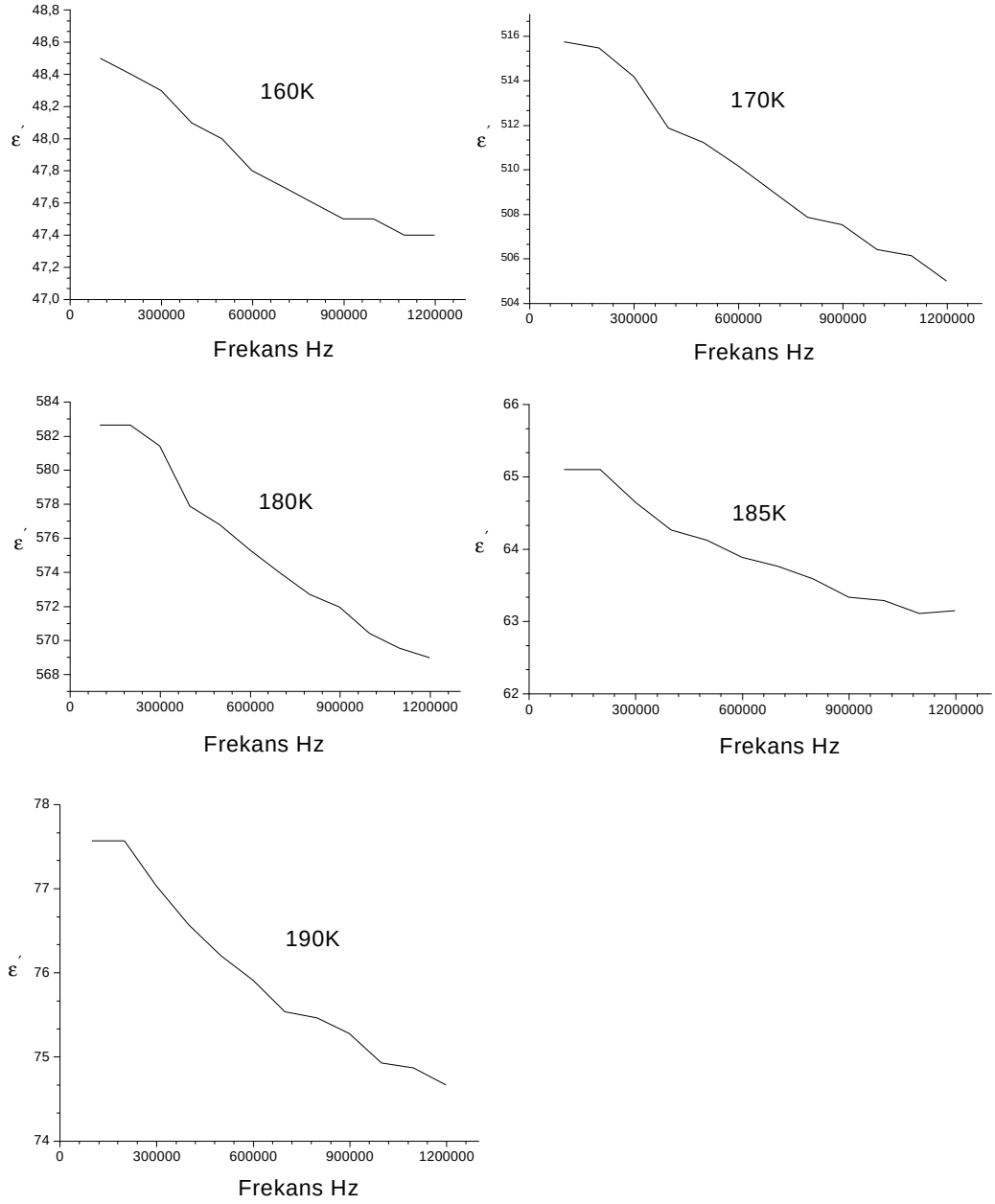
Belirlenen sıcaklıklar dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklık bağıntılarındaki T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} , T_{c4} sıcaklıklarına uymaktadır. Bilindiği gibi dielektrik sabitinin sanal kısmının sıcaklığa bağlı grafiklerindeki anomaliler faz geçişi zamanı polar (kutuplaşmış) durumların oluşumu veya yeniden yapılanması anlamına geliyor. Böylece dielektrik sabitinin sanal kısmının sıcaklığa bağlı grafiğindeki

maksimumlardan dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı grafiğindeki T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} , T_{c4} maksimumlarının uygun geldiği faz geçişlerinin polar (kutupsal) karakterde olması sonucuna varıyoruz.

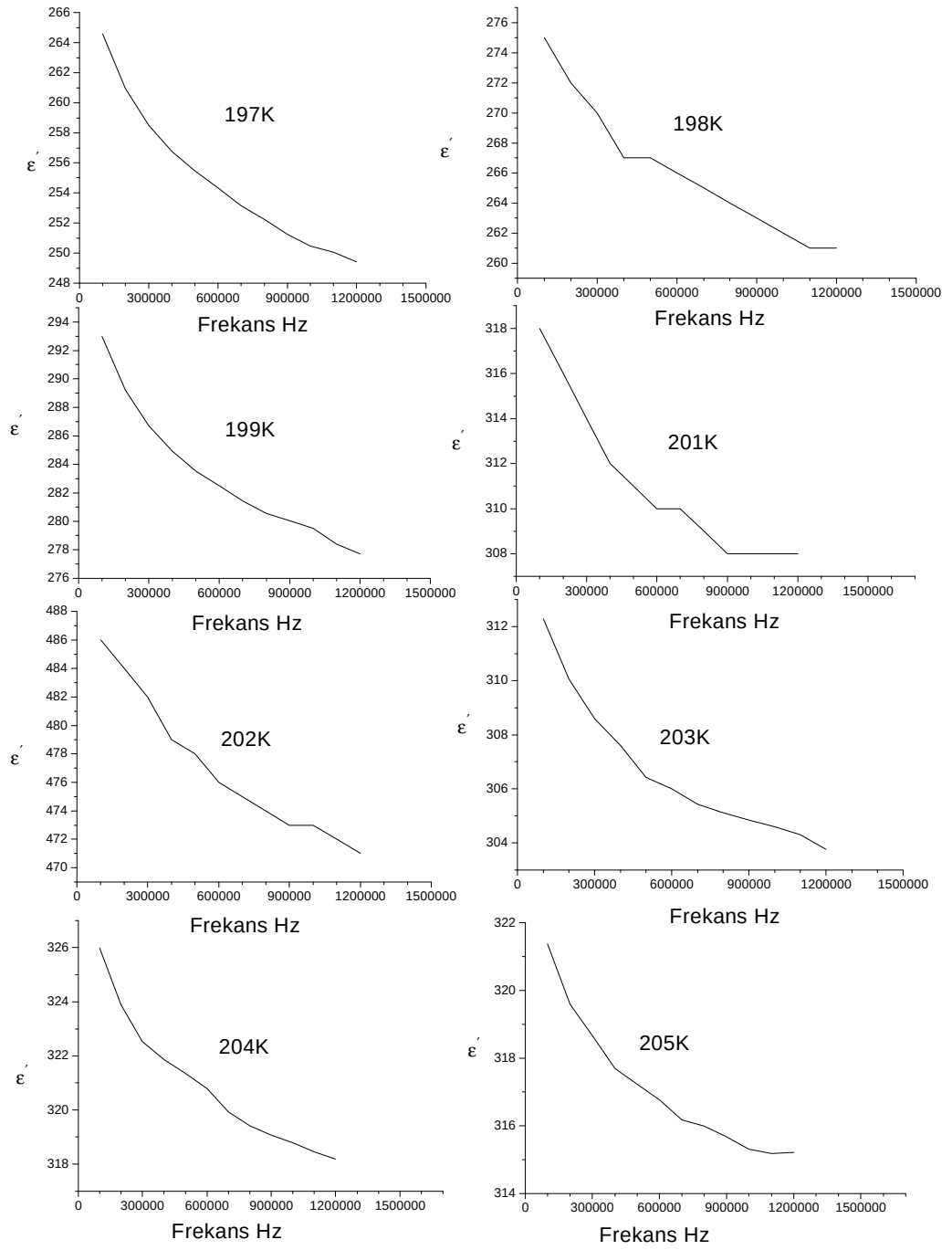
Farklı frekanslarda dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntılarından bu kristalde kayda değer relaksasyonun mevcut olduğu görülmektedir. Bu etkinin daha belirgin görülmesi için bir sonraki aşamada sabit sıcaklıklarda frekans taraması yapılmakla dielektrik sabiti ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.2. $TlInS_2$ Kristalinde Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekans Bağıntıları

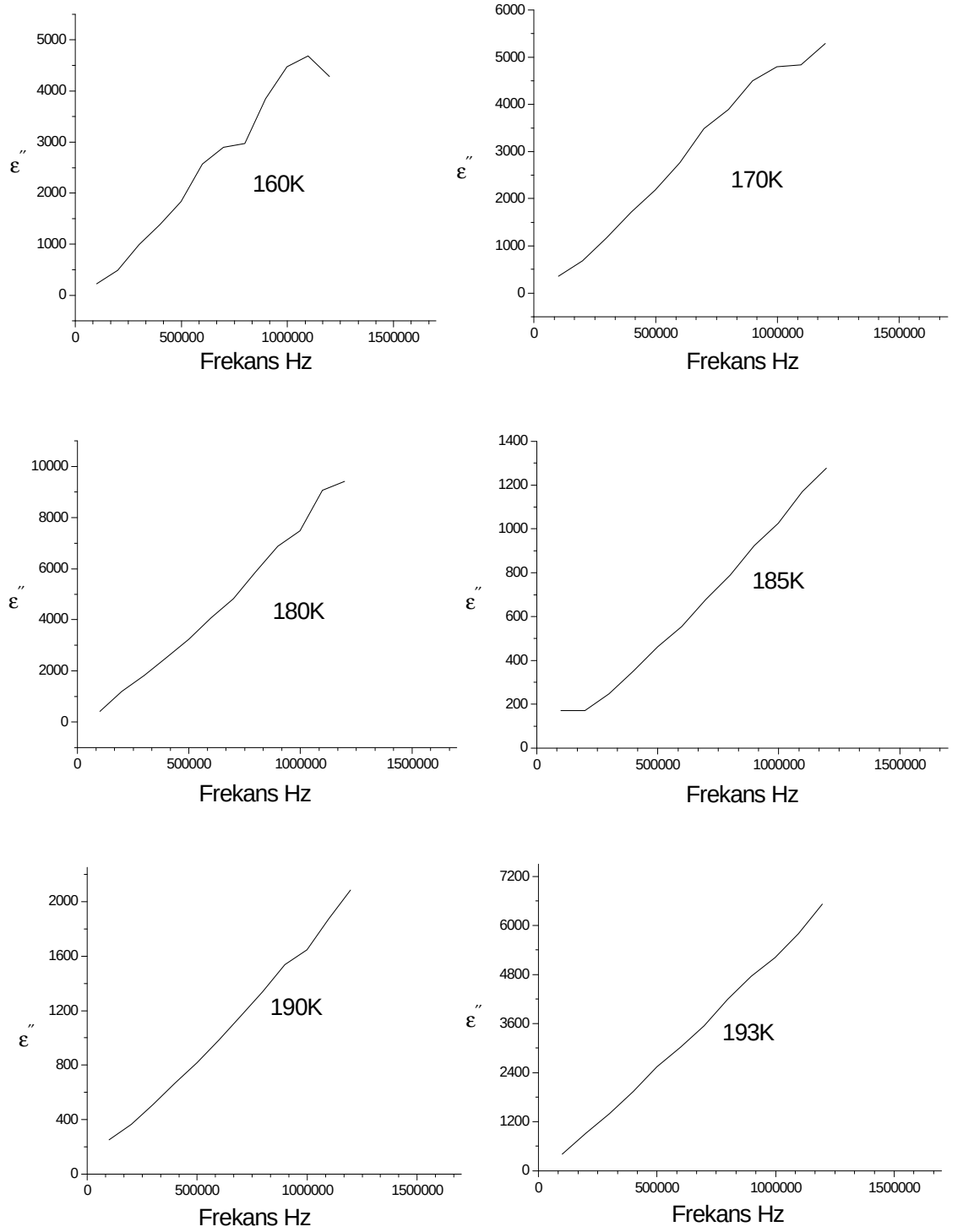
Çalışmanın sonraki aşamasında örnekleri çeşitli sabit sıcaklıklarda tutarak frekans taraması yapmakla dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının frekans bağıntıları incelendi $TlInS_2$ kristali için çeşitli sabit sıcaklıklarda dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa bağımlılığı şekil 4.4 ve 4.5 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa bağımlılığı (Şekil 4.4) Bölüm 2.3 deki teorik bilgilere uygundur. Ayrıca şekildeki eğrilerden $TlInS_2$ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa bağımlılığı grafiklerinde birkaç relaksasyon bölgesinin bir arada bulunduğu görülebilir. Bu durum kristalde en az iki kutuplaşmanın bir arada bulunduğuna işaret etmektedir.



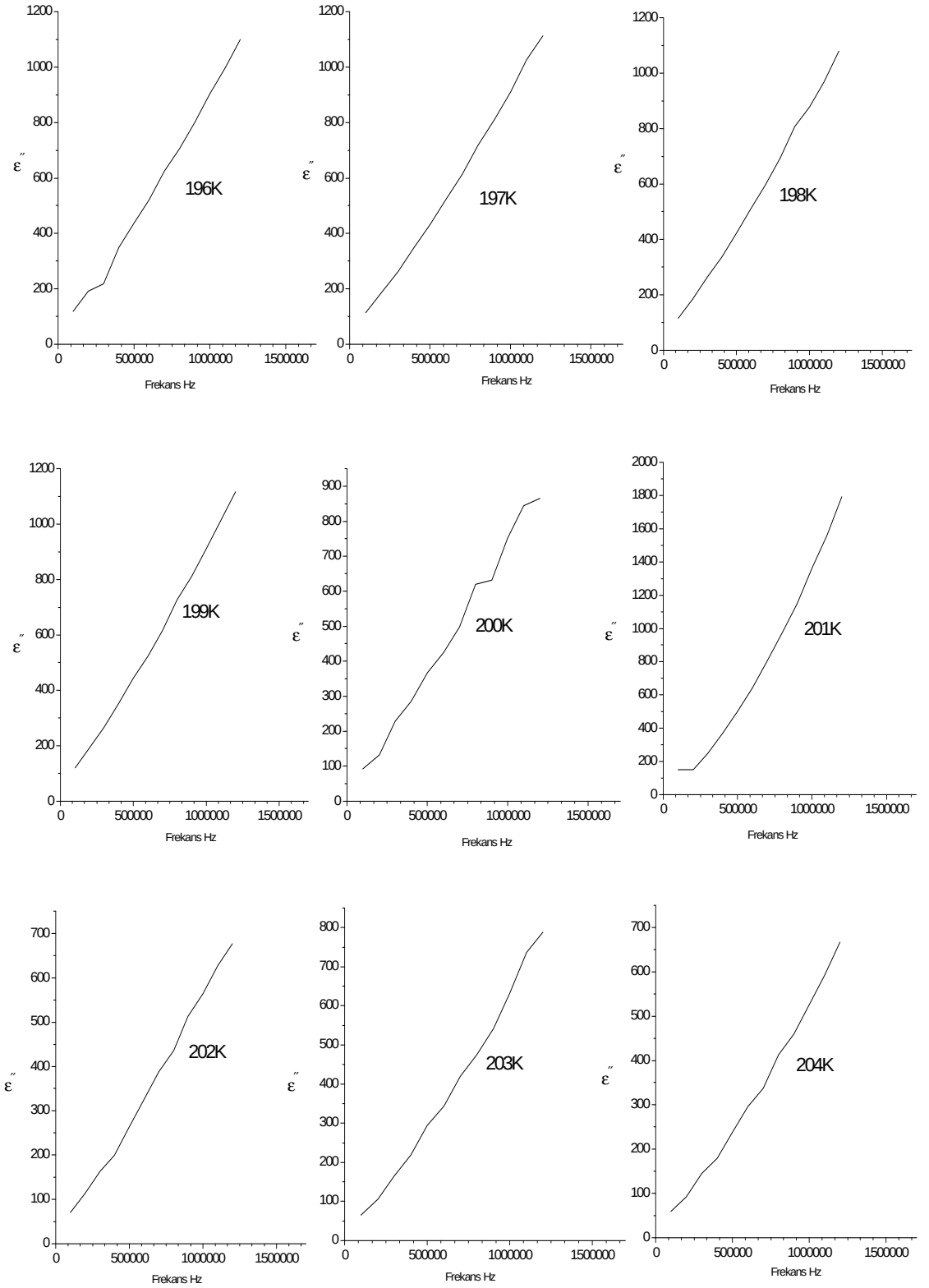
Şekil 4.4 TIInS₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı sıcaklıklarda (160K-190K) frekans bağıntıları



Şekil 4.5 TIInS₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı sıcaklıklarda (197K-205K) frekans bağıntıları



Şekil 4.6 TlInS₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı sıcaklıklarda (160K-193K) frekans bağıntıları

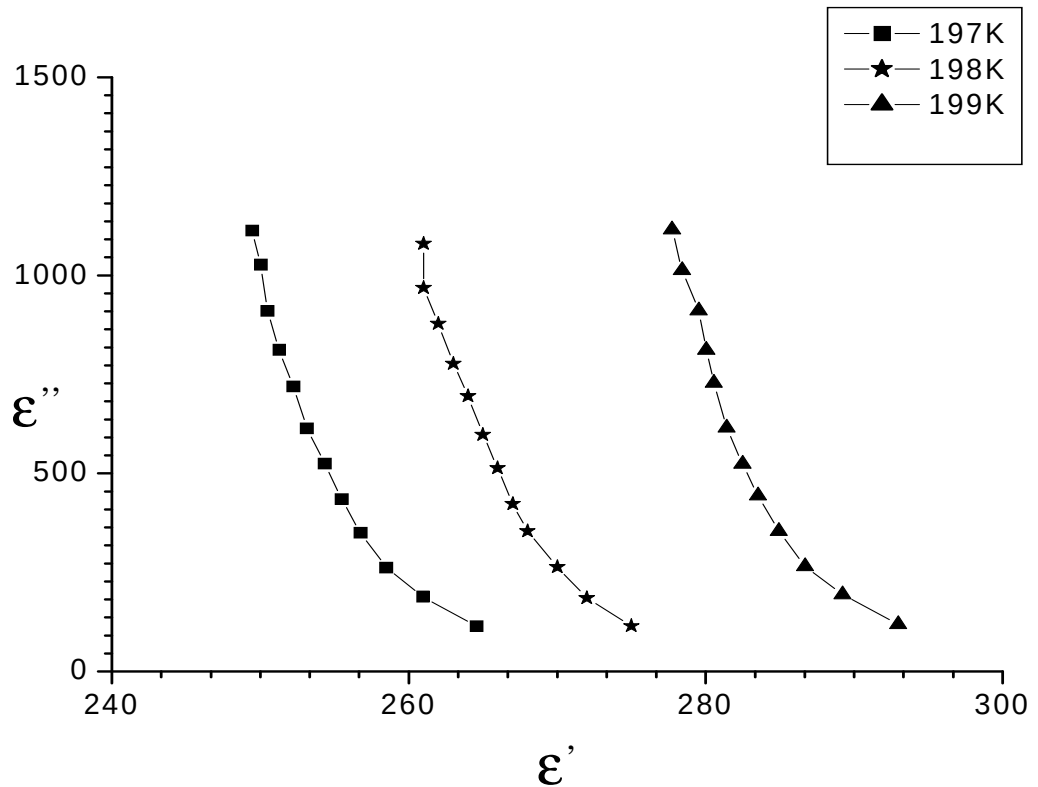


Şekil 4.7 TlInS₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı sıcaklıklarda (196K-205K) frekans bağıntıları

Dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağımlılığı şekil 4.6 ve 4.7 de gösterilmiştir. Bu tür eğriler Bölüm 2.3 deki Şekil 2.13 B deki teorik eğrinin başlangıç (sol) kısmına uygun gelmektedir. Teknik açıdan ulaşamadığımız daha yüksek frekanslarda (10MHz ve üstü) dielektrik sabitinin sanal kısmının frekans bağıntılarında teoriden beklenen maksimuma ulaşılabilir.

4.3. TlInS₂ Kristalinde Cole-Cole Diyagramları

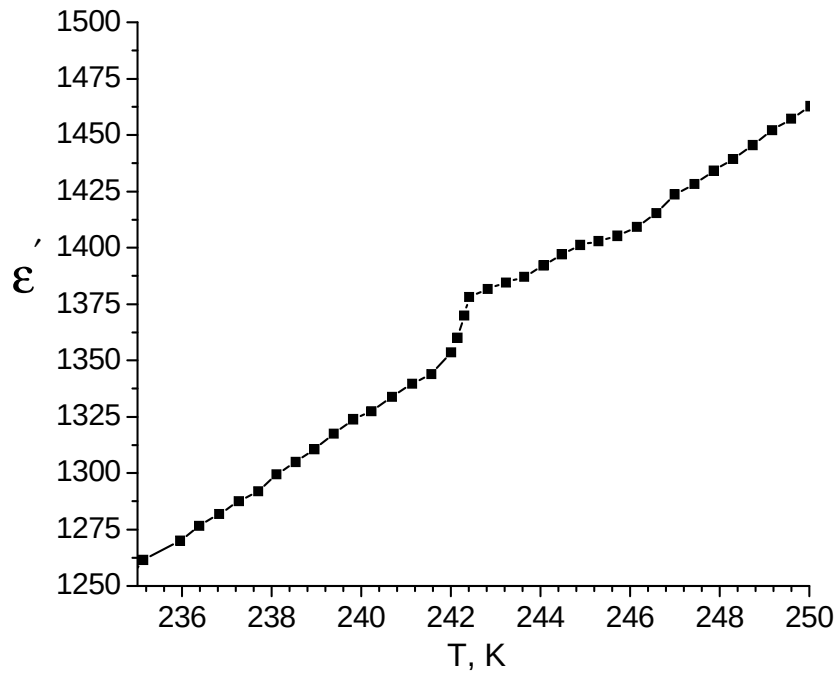
TlInS₂ kristali için dielektrik sabitinin sanal kısmının reel kısma olan bağımlılığında (Şekil 4.8) deneysel noktaların yarı daireler yörüngesi üzerinde yerleşmesi gerekirken ölçümlerimizin düşük frekanslarda yapılabilmesi sebebiyle “kuyruklar” tamamlanamamış şekilde çıkmaktadır. Düşük frekanslarda gözlenen “kuyruklar” TlInS₂ kristalinde durulma mekanizmasının varlığını göstermektedir.



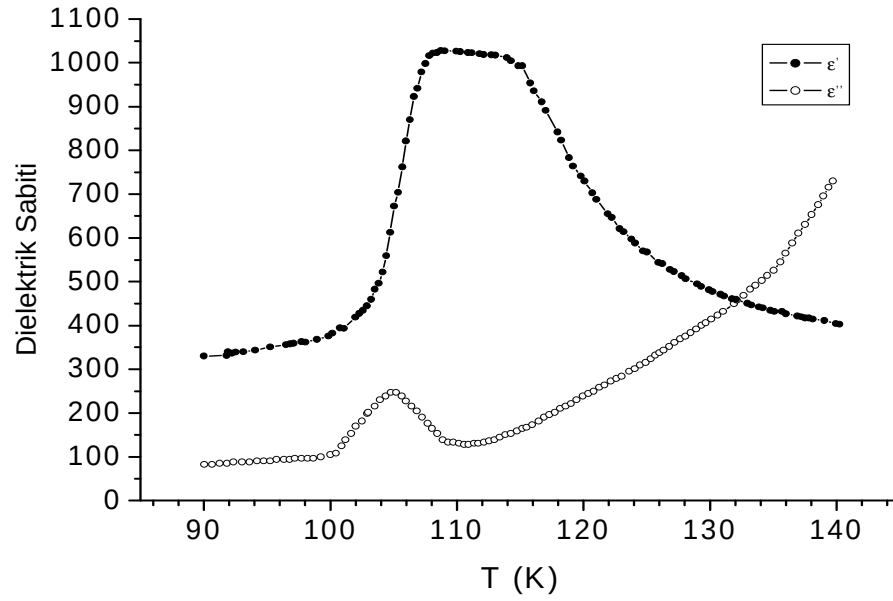
Şekil 4.8 TlInS₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının reel kısma olan bağımlılığı.

4.4. TlGaSe₂ Kristalinde Dielektrik Sabitinin Farklı Frekanslarda Sıcaklık Bağıntıları

Yapılan deneysel incelemelerde TlGaSe₂ kristali 5 kHz de soğutulurken $T_i = 242$ K civarında dielektrik anomali gözlenmiştir (şekil 4.9). Bu anomalinin farklı fiziksel metotlarla gözlenen paraelektrik fazdan oransız faza ikinci tür faz geçişi olduğu dielektrik spektroskopi yöntemi ile belirlendi. Ancak bu fazın meydana geldiği anda oransızlık parametresi ve bu fazın kristal simetrisi hakkında bir şey henüz bilinmemektedir.



Şekil 4.9 TlGaSe₂ kristalinin oransız fazda dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

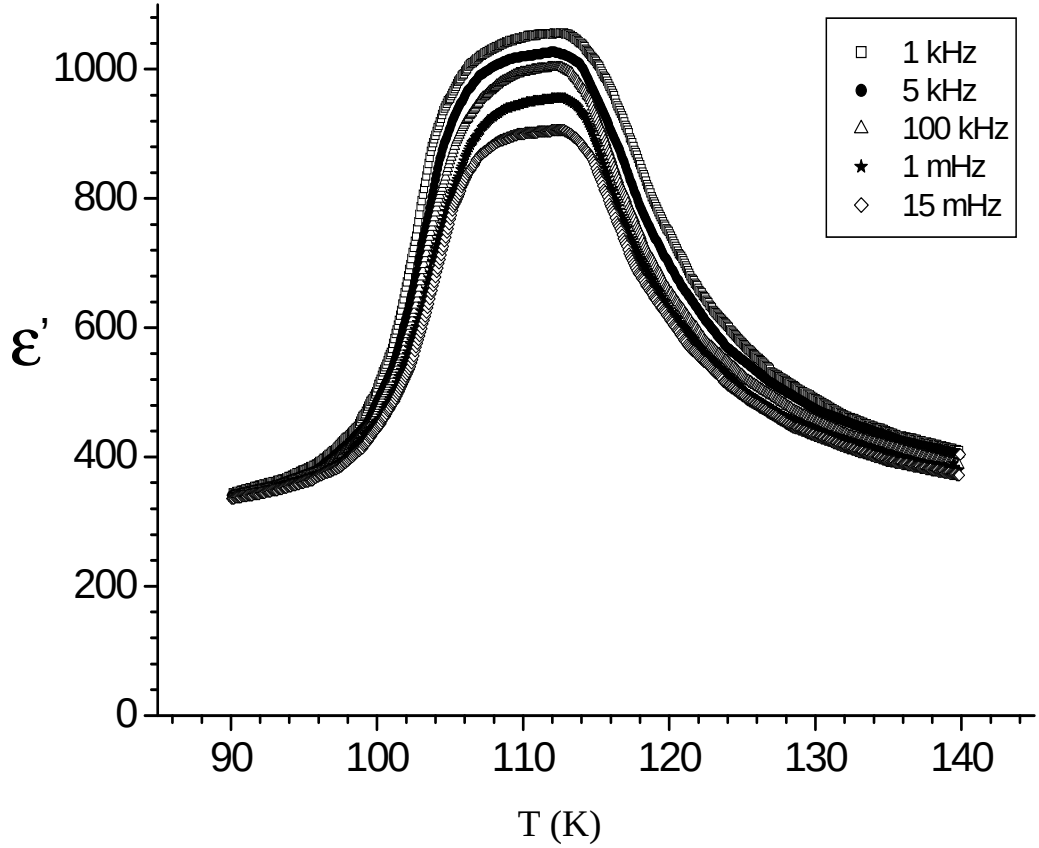


Şekil 4.10 TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklıkla değişimi

TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin 90K-140K sıcaklık aralığında yapılan incelemesi Şekil 4.10 da görülmektedir. $T_i = 116$ K civarında oransız fazdan oranlı faza geçiş yaptığı gözlenmiştir. $T_c = 108$ K de birinci tür faz geçişi ile oranlı faz geçişine uğradığı belirlendi. 108 K deki bu antiferroelektrik fazın simetrisi henüz belirlenememiştir. 108 K sıcaklığındaki faz geçişinin literatürdekinden farklı olacak şekilde şiddetli bir pik olarak ortaya çıkması örneğin büyütülme şartlarına bağlanmıştır.

Dielektrik sabitinin sanal kısmının reel kısım gibi sıcaklığa aşırı bir şekilde bağlı olduğu tespit edilmiştir. Sanal kısmın sıcaklık bağımlılığı faz geçişleri bölgesi civarında derin bir dip göstermiştir. Aynı zamanda faz geçişleri bölgesinden daha düşük sıcaklıklarda reel kısım gibi sıcaklığa çok fazla bağımlı olmadığı belirlenmiştir.

TlGaSe₂ kristalinin ardışık faz geçişleri ve 115 K in üzerindeki faz davranışları hakkında daha fazla bilgi edinmek için 1kHz ile 15 MHz arasındaki değişik frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağımlılığı ölçülmüştür. (Şekil 4.11)



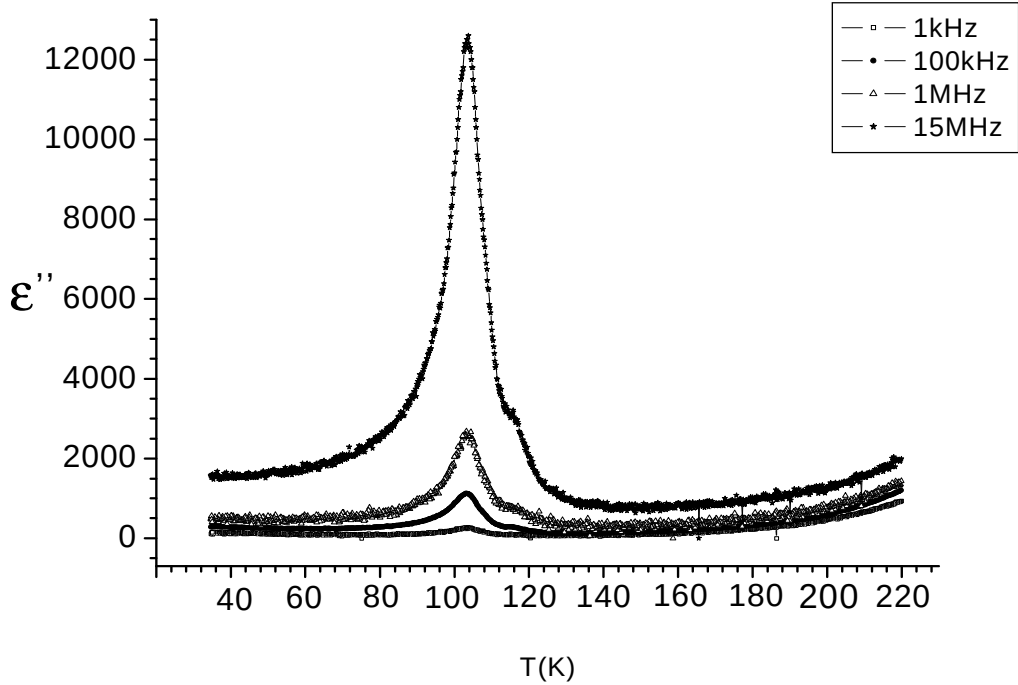
Şekil 4.11 TlGaSe₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları.

Burada dielektrik sabitinin artan frekanslara karşılık dielektrik cevabı azalmaktadır. Bu durum tamamen kristal sisteminin frekans arttıkça dielektrik sabite katkı veren bileşenlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

TlGaSe₂ kristali için tüm ölçümler soğutma esnasında yapılmıştır. Şekil 4.11 dan görüldüğü gibi kullanılan frekans aralığındaki dielektrik dispersiyonlar 90 K – 144 K sıcaklık aralığında yer almaktadır. McMillian (1976) a göre, sıcaklık IC-C faz geçiş sıcaklıklarına yaklaştıkça, kristal domen benzeri yapıya dönüşür ve

oransızlıklar arasındaki mesafe artar. Sonuç olarak, oransızlıkların domen benzeri yapıya dönüşümünün yavaşlatılması Şekil 4.11 da görüldüğü gibi relaksasyon zamanının kritik bir şekilde düşmesinde ve kristalin düşük frekanslı dispersiyon sergilemesinde rol oynar. Bu açıklamayı dikkate alarak bulunan sonuçlar TlGaSe_2 kristalinin 115 K üzerinde domen benzeri yapının muhtemel çözüm varlığını belirtir.

Yukarıda açıklanan dielektrik ölçümler baz alınarak TlGaSe_2 kristalinin yaklaşık 242K ve 115 K sıcaklıklarında iki adet ardışık oransız faz geçişinin varlığı hakkında fikir yürütülebilir. Aynı zamanda kristalde kutupsal alt örgülerin oluşmasına yol açan iki örgü düzensizliğinin bir arada bulunduğu hakkında da fikir yürütülebilir. Böylece bu olay Dvorak ve Ishabashi (1976) tarafından önerilen ikili alt örgü modelinin, Mikailov (2003) tarafından benzer yapıya TlInS_2 kristaline uygulanabildiğine bir doğrulama olacaktır. Yakın geçmişte TlGaSe_2 kristalinin antiferroelektrik özellikleri Allakhverdiev (2000) tarafından gözlenmiş ve 65 K sıcaklığındaki faz Allakhverdiev tarafından rapor edilmiştir. Sonuç olarak bu olay güçlü iletişimde iki kutupsal alt örgü modeli ile başarılı bir şekilde açıklanabilir.

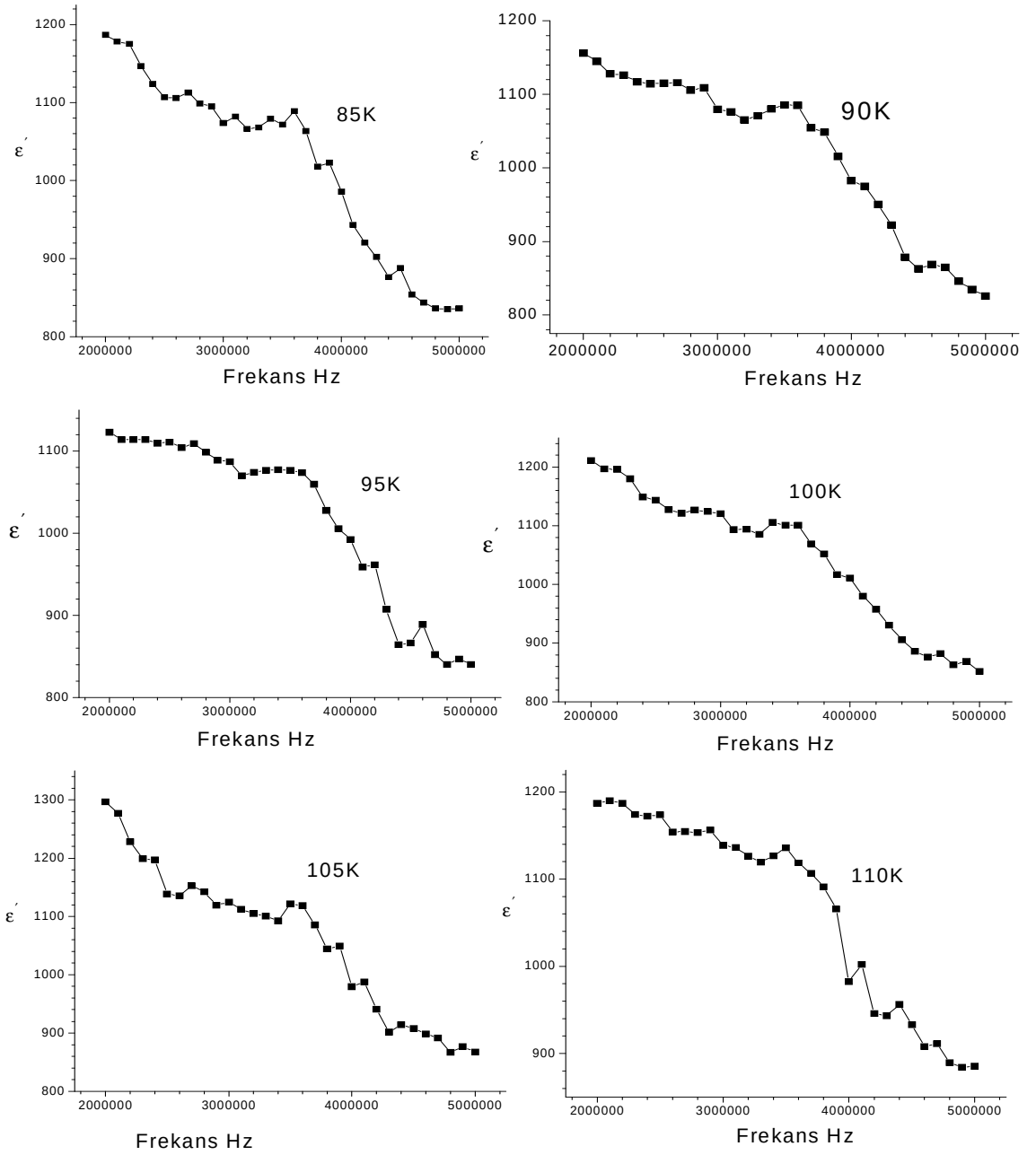


Şekil 4.12 TlGaSe_2 kristalinin dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları.

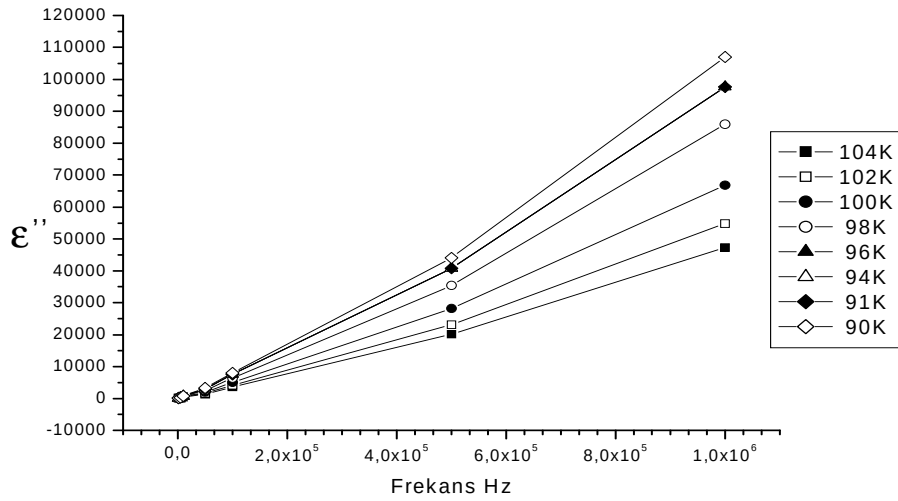
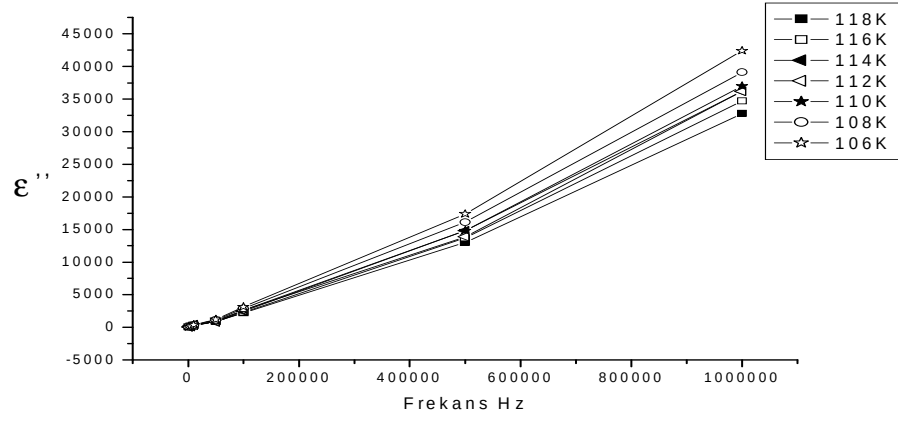
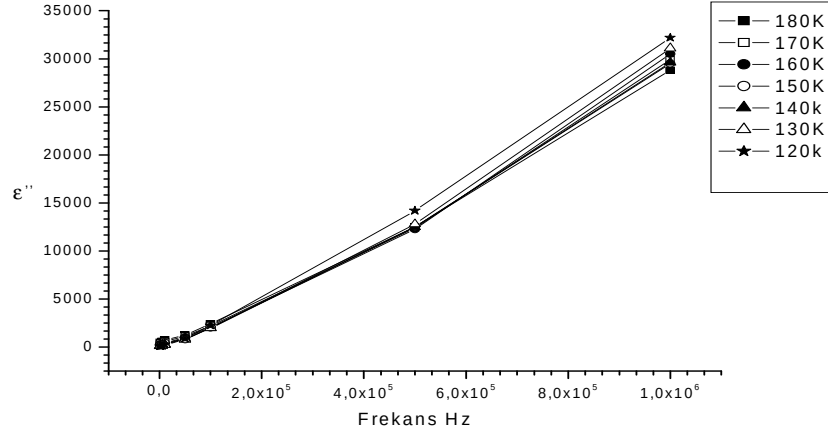
TlGaSe₂ kristali için dielektrik sabitinin sanal kısmının 1kHz-15MHz arası farklı frekanslarda sıcaklık bağıntıları şekil 4.12 de görülmektedir. Buna göre TlInS₂ kristalinden farklı olarak, TlGaSe₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının frekans bağıntısı eğrisinde tek bir maksimum (105K de) bulunuyor. Bulunan bu maksimumun dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklık bağıntısındaki 108K ve 115K sıcaklıklarındaki geçişler sonucu tek bir antiferroelektrik yapının oluşumu ile bağlantılı olduğu söylenebilir. Yine de TlInS₂ kristalinde olduğu gibi frekans yükseldikçe dielektrik sabitinin sanal kısmının büyüdüğü görülmektedir.

4.5. TlGaSe₂ Kristalinde Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekans Bağıntıları

Bu bölümde ise TlGaSe₂ kristalini 85K-110K arasında çeşitli sabit sıcaklıklarda tutarak frekans taraması yaparak dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının frekans bağıntıları incelendi(Şekil 4.13.). Görüldüğü gibi dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa bağımlılığı Bölüm 2.3 deki teorik bilgilere uygundur. Ayrıca şekildeki eğrilerden TlGaSe₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa bağımlılığı grafiklerinde birkaç relaksasyon bölgesinin bir arada bulunduğu görülebilir. Bu durum kristalde en az iki kutuplaşmanın bir arada bulunduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.13 TlGaSe₂ kristalinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı sıcaklıklarda frekans bağıntıları.

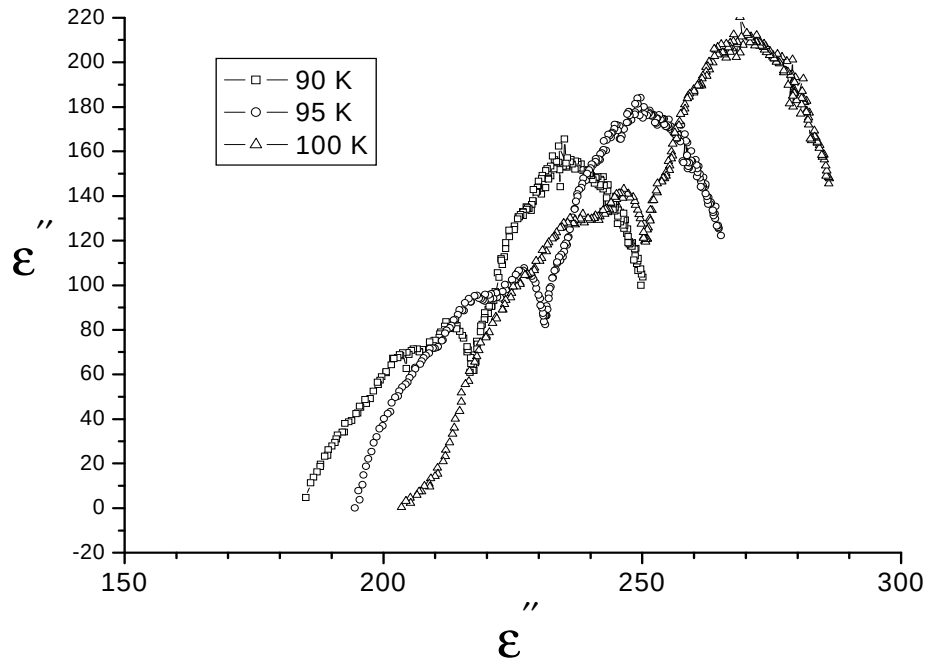


Şekil 4.14 TiGaSe_2 kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının farklı sıcaklıklarda frekans bağıntıları.

Dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağımlılığı şekil 4.14 de gösterilmiştir. Bu tür eğriler Bölüm 2.3 deki Şekil 2.11 B deki teorik eğrinin başlangıç (sol) kısmına uygun gelmektedir. Teknik açıdan ulaşamadığımız daha yüksek frekanslarda (10MHz ve üstü) dielektrik sabitinin sanal kısmının frekans bağıntılarında teoriden beklenen maksimuma ulaşılabilir.

4.6. TlGaSe₂ Kristalinde Cole-Cole Diyagramları

TlGaSe₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının reel kısma olan bağımlılığı Şekil 4.15 de görülmektedir. Şekilde görülen iki yarı çember TlGaSe₂ kristalindeki iki durulma zamanını ifade etmektedir. Buna göre en az iki farklı tip relaksatörün bir arada bulunduğu söylenebilir.



Şekil 4.15 TlGaSe₂ kristalinde dielektrik sabitinin sanal kısmının reel kısma olan bağımlılığı.

5. SONUÇ

- TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristallerinin dielektrik özellikleri geniş sıcaklık ve frekans aralıklarında incelendi. Bunun sonucunda;

- TlInS_2 kristalinde 215K, 205,6K, 204K, 202K, 199K, 196K, sıcaklıklarında faz değişimlerinin olduğu gözlemlendi. Dielektrik sabitinin sanal kısmının sıcaklık bağıntılarından 204K, 202K, 199K ve 196K değişimlerinin kutupsal yani domen yapısının yapılanması ile bağlı olduğu görüldü.

- TlInS_2 kristalinde dielektrik sabitinin frekansa bağlı relaksasyon sergilediği gözlemlendi. Sabit sıcaklıklarda reel ve sanal kısımların frekans bağıntılarının relaksasyon teorisine uygun olduğu saptandı. Ayrıca TlInS_2 kristalinde en az iki tip farklı relaksatörün (domen yapısının) olduğu kanıtlandı.

- TlGaSe_2 kristalinde 242K, 115K ve 108K sıcaklıklarında faz geçişleri gözlemlendi 242K daki faz geçişinin oransız karakterde olduğu ileri sürüldü. 115K ve 108K sıcaklıklarındaki faz değişimlerinin polar (kutupsal) olduğu kanıtlandı

- TlGaSe_2 kristaline dielektrik sabitinin faz geçişleri bölgesinde relaksasyon sergilediği görüldü. TlInS_2 kristalinde olduğu gibi bu bileşimde de farklı tip relaksatörlerin bir arada bulunduğu sonucuna ulaşıldı.

KAYNAKLAR

1. Aliev,R.A., Allakhverdiev,K.R., Baranov, A.I., Ivanov,N.R., Sardarly,R.M., Sov. Phys. Solid State 26, 775 (1984)
2. Aliev,R.A., Bagırzade,E.F., Gasanov, N.Z. ve Guseinov,G.D. Phys. Stat. Sol. (a) 102. K109, 1987
3. Allakhverdiev, K.R., Turetken, N., Salaev, F.M., Mikailov, F.A., Solid State Comm. 96, 827 (1995)
4. Allakhverdiev,K.R., Salaev,F.M.,..Mikailov,F.A ve Mamedov,T.S. JETP Lett. 56, 14 Allakverdiev,K.R., Godzhaev,M.M.,. Nadzhafov,A.I ve Sardarly, R.M., Fiz. Tverd. Tela 22, 2533-2536, 19829 (1992)
5. Allakhverdiev,K.R., Akhmed-zade,N.D., Mamedov,T.G. Mamedov,T.S. Seidov,M.Y. *Low Temp.Physics*, 26, 56 (2000)
6. Abutalybov,G.I, Aliev,A.A., Larionkina, L.S, Neiman-zade,I.K. ve Salaev, E.Y., Fiz. Tvers. Tela, 26,846-848, 1983
7. Agladze,G.B., Antonyuk, B.P., Burlakov, V.M., Vinogradov,E.A ve Zhizhin, G.N. Fiz. Tverd. Tela, 23, 3289,1981
8. Aldzhanov,M.A., Guseinov,N.G., ve Mamedov,Z.N., Phys. Stat. Sol., (a) 100, K1 45, 1987
9. Abdullaev,N.A., Alakhverdiev,K.R., Belenskii,G.L., Mamedov,T.G., Suleimanov ve Sherifov,Y.N. Sol. State Comn. Vol 53, No 7, pp. 601-602, 1985
10. Bruce,A.D., Cowley, R.A. ve Murray,A.F., Phys. J., Solid State Phys. 11, 3591 (1978)
11. Banyas,J., Brilingas, A. ve Grigas, J. Phase transitions, Vol. 20, pp. 211-219, 1990

12. Dvorak, V. ve Ishibashi, Y. J. Phys. Soc. Japan 41, 548 (1976) Müller, D. ve Hahn, H. Z. anorg. allg. Chem., 438, 258 (1978)
13. Gasanly, N.M., Goncharov, A.F., Melnik, N.N., Ragimov, A.S. ve Tagirov, V.I. Phys. Stat. Sol. (b) 116, 427, 1983
14. Gasanly, N.M., Özkan, H. ve Çulfaz, A., Phys. Stat. Sol. 140, K1, 1993
15. Kashida, S. ve Koboyashi, Y., J. Phys., Cond. Matt. 11, 1027-1035, 1999
16. Mikailov, F.A., Başaran, E. ve Şentürk, E. Solid State Communications 122 (2000) 161-164
17. Mikailov, F.A., Başaran, E., Şentürk, E., Journal of Physics: Condensed Matter 13, 727 (2001)
18. Mamedov, N. S., Iida, Matsumoto, T., Uchiki, H. ve Tanaka, Y., 11th Int. Conf. On Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11, Salford, 8-12 September 1997, Inst. Phys. Conf. Ser. No 152, page 899
19. Mamedov, K.K., Abdullaev, A.M. ve Kerimova, E.M. Phys. Stat. Sol., (a) 94, 115, 1986
20. McMorro, D.F., Cowley, R.A. Hatton, P.D. ve J. Banys, J. Phys.: Cond. Matt., 2, 3699 (1990)
21. Mustafaeva, S.N., Aliev, V.A. ve Asadov, M.M. Fiz. Tverd. Tela, 40, 48-51, 1998
22. Henkel, W., Hochheimer, H.D., Carlone, C., Werner, A., Ves, S., ve Schnering, H.G.V., Phys. Rev. B 26, 3211 (1982)
23. Strukov, B.A. ve Levanyuk, A.P., Ferroelectric Phenomena in Crystals, Springer Press, 1997
24. Salaev, F.M., Allahverdiev, K.R. ve Mikailov, F.A., Ferroelectrics 131, 163 (1992)

25. Vakhrushev, S.B., Zhdanova, V.V., Kvyatkovsky, B.E., Okuneva, V.N., Allakhverdiev, K.R., Aliev, R.A., ve Sardarly, R.M., JETP Lett. 39, 292 (1984)

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Karabük'te doğdu. Karabük Demir Çelik Lisesini 1992 yılında bitirip aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi. 1994 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümüne yatay geçiş yaptı. 1997 yılında buradan mezun olduktan sonra aynı yıl Kocaeli'de özel bir dershanede Fizik Öğretmeni olarak göreve başladı. 1998 yılında Diyarbakır Ergani Anadolu Öğretmen Lisesine Fizik Öğretmeni olarak atandı. Burada 2 yıl çalıştıktan sonra 2000 yılında Hereke Nuh Çimento Teknik ve Endüstri Meslek Lisesine atandı. Aynı yıl G.Y.T.E Fizik Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen Hereke Nuh Çimento Teknik ve Endüstri Meslek Lisesinde Fizik Öğretmeni olarak görevine devam etmektedir. Evli ve 1 kız çocuğu annesidir.