

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORANTISIZ YAPIYA SAHİP FERROELEKTRİK KRİSTALLERDE
FAZ GEÇİŞLERİ İÇİN İKİ ALT ÖRGÜ MODELİ

ARİFE ERDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE

EYLÜL 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORANTISIZ YAPIYA SAHİP FERROELEKTRİK KRİSTALLERDE
FAZ GEÇİŞLERİ İÇİN İKİ ALT ÖRGÜ MODELİ

ARİFE ERDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE

EYLÜL 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**A TWO SUBLATTICE MODEL FOR PHASE TRANSITIONS IN
FERROELECTRIC CRYSTALS IMPROPER WITH STRUCTURE**

ARİFE ERDOĞAN

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND
ENGINEERING**

ADVISOR: PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE

SEPTEMBER 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 05/08/2024 tarih ve 2024/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/09/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Arife ERDOĞAN'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE

ÜYE

: PROF. DR. SAİT EREN SAN

ÜYE

: DOÇ. DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Canım kızım

ÖZET

Bu çalışmada, TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristalinin dielektrik sabiti teorisi, Mikailzade ve diğerleri tarafından önerilen yeni bir yöntem kullanılarak incelenmiştir. Kristalin ferroelektrik faz geçişlerinin I.tür ve II.tür orantısız faz geçişleri olduğu belirlenmiştir. Bu geçişlerin T_{c1} ve T_{c2} sıcaklıklarında gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Ferroelektrik kristalin iki alt örgü polarizasyonunun serbest enerji yoğunluğu toplamı ele alınmıştır. I. tür orantısızlık için elde edilen serbest enerji yoğunluğu ifadesi, Landau serbest enerji serisinin Q değişkenine göre açılmasıyla elde edilmiştir. II. tür orantısızlık için de benzer bir modelleme süreci uygulanarak dielektrik alınganlık ifadeleri ayrı ayrı çıkartılmıştır.

Sonuçlar, sırasıyla TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini göstermektedir. Böylece, karmaşık materyallerin özelliklerini anlamak ve modellerini oluşturmak için matematiksel ve fiziksel temelleri sağlam bir şekilde ele almak mümkün olmaktadır.

Çalışma, ferroelektrik kristallerin faz geçişlerini anlamak ve bu geçişlerin dielektrik özelliklerine nasıl etki ettiğini analiz etmek için kapsamlı bir modelleme ve teorik yaklaşım sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ferroelektrik kristaller, Orantısızlık, Faz geçişleri, İki alt örgü

ABSTRACT

In this study, the dielectric constant of TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals has been investigated theoretically using a new method proposed by Mikailzade et al. It has been determined that the ferroelectric phase transitions of the crystals are of first-order and second-order incommensurate phase transitions. These transitions have been observed to occur at temperatures T_{C1} and T_{C2} , respectively.

The total free energy density of the two sublattice polarizations of the ferroelectric crystal has been considered. For the first-order incommensurability, the obtained free energy density expression was derived by expanding the Landau free energy series with respect to the Q variable. A similar modeling process was applied for the second-order incommensurability to separately derive the dielectric susceptibility expressions.

The results demonstrate how the dielectric constant of TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals changes with temperature. This allows for a thorough understanding of the properties of complex materials and the development of models based on solid mathematical and physical foundations.

The study presents a comprehensive modeling and theoretical approach to understanding ferroelectric crystal phase transitions and analyzing how these transitions affect dielectric properties.

Keywords: Ferroelectric crystals, incommensurateness, phase transitions, two sublattices

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Faik Mikailzade'ye, tez yazım sürecinde yardımlarından dolayı Araş. Gör. Dr. Yasin Şale'ye yoğun çalışmalarım sırasında sürekli çalışmama izin verdiği için küçük kızım Belinay'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti, Tezin Amacı, Katkısı Ve İçeriği	2
1.1.1. Literatür Özeti	2
1.1.2. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	5
2. FERROELEKTRİKLER VE YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ	7
2.1. Ferroelektrik Kristaller	7
2.2. Faz Geçişleri ve Yumuşak Modlar	8
2.3. Yapısal Faz Geçişlerinin Landau Teorisi	12
2.3.1. II Mertebeli Faz Geçişleri	14
2.3.2. I Mertebeli Faz Geçişleri	22
3. ANTİFERROELEKTRİKLERDE YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ	27
3.1. Antiferroelektrik Faz Geçişleri İçin Kittel Modeli	27
3.1.1. II Mertebeli Antiferroelektrik Faz Geçişleri	29
3.1.2. I Mertebeli Antiferroelektrik Faz Geçişleri	31
3.2. ANTİFERROELEKTRİKLERDE DİELEKTRİK ALINGANLIK	34
3.2.1. II Mertebeli Antiferroelektriklerde Dielektrik Alınganlık	34
3.2.2. I Mertebeli Antiferroelektriklerde Dielektrik Alınganlık	38
3.3. ANTİFERROELEKTRİKLERDE POLARİZASYON DÖNGÜSÜ	39
3.3.1. II Mertebeli Antiferroelektriklerde Polarizasyon Döngüsü	41
3.3.2. I Mertebeli Antiferroelektriklerde Polarizasyon Döngüsü	44
4. ORANTISIZ YAPILI FERROELEKTRİKLER	47
4.1. Orantısız Faz	47
4.2. I. ve II. Tip Orantısız Fazların Termodinamik Teorisi	54
4.2.1. TlInS ₂ Dielektrik Sabiti Sıcaklık Bağımlı Modeli	56
4.2.2. I. Tip Orantısızlık	58
4.2.3. II. Tip Orantısızlık	64
4.2.4. TlInS ₂ ve TlGaSe ₂ Orantısız Yapılı Ferroelektriklerde Faz Geçişleri	67
5. ORANTISIZ YAPILI FERROELEKTRİKLER İÇİN İKİ ALT ÖRGÜ MODELİ	70
5.1. Orantısız Yapılarda İki Bağımsız Alt Örgü Modeli	70
5.1.1. I. Tip Orantısızlık	71
5.1.2. II. Tip Orantısızlık	76
5.2. TlInS ₂ ve TlGaSe ₂ Orantısız Yapılı Ferroelektriklere İki	79

Alt Örgü Modelinin Uygulanması	
6. SONUÇ	84
KAYNAKÇA	85
ÖZGEÇMİŞ	88
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	89

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<i>K</i>	: Kelvin
<i>D</i>	: Yer değiştirme vektörü
<i>E</i>	: Elektrik alan vektörü
<i>ε</i>	: Dielektrik sabiti
<i>P</i>	: Polarizasyon
<i>e</i>	: Elektron yükü
<i>q</i>	: Yük
<i>ω</i>	: Açısal frekans
sn	: Saniye
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1:	PbTiO ₃ kristalinin ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki yapıları.	12
Şekil 2.2:	II. tür faz geçişlerinde ters dielektrik alınganlığın sıcaklıkla değişimi.	14
Şekil 2.3:	II. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi.	16
Şekil 2.4:	II. tür faz geçişlerinde piroelektrik katsayısının sıcaklıkla sürekli değişimi.	17
Şekil 2.5:	II. tür faz geçişlerinde $F-F_0$ 'ın P_s bağımlı değişimi.	18
Şekil 2.6:	II. tür faz geçişlerinde yüksek dereceden hesaplanmış $F-F_0$ 'ın P_s bağımlı değişimi.	19
Şekil 2.7:	Üç farklı elektrik alan için dielektrik alınganlığın tersi - sıcaklık eğrileri (E_2 'nin şiddeti E_1 'den büyüktür ve $E_0=0$ 'dır.).	21
Şekil 2.8:	Kristalin serbest enerjisinin polarizasyon ile değişiminin faz geçişleriyle olan durumunun grafiği.	22
Şekil 2.9:	I. tür faz geçişlerinde ters dielektrik alınganlığın sıcaklıkla değişimi.	23
Şekil 2.10:	I. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla değişimi.	25
Şekil 3.1:	$T < T_c$ için tipik bir AFE malzemesinin çift histerezis döngülerinin şematik diyagramı. Çift histerezis eğrisindeki anahtar durumlar O-F olarak işaretlenmiştir. Turuncu oklar alt örgü polarizasyonlarını temsil eder.	40
Şekil 4.1:	Sıcaklığa göre ferroelektrik kristallerde oluşan genel kapsamlı faz geçişleri.	47
Şekil 4.2:	i) Paraelektrik faz, ii) Siyah noktalı atomların merkezden çıkarak yer değiştirmesiyle oluşan faz.	47
Şekil 4.3:	i) Periyodu faz geçişi öncesi periyodunun iki katı olan orantılı süper yapıllı faz geçişi, ii) Orantısız faz geçişi (önceki periyot ile bir ilişkisi olmayan tür).	48
Şekil 4.4:	$\omega^2(k)$ karakteristik ifadenin dalga vektörüyle değişimi	49
Şekil 4.5:	Dalga vektörünün sıcaklıkla orantısız fazdan orantılı faza geçişi.	50
Şekil 4.6:	Dalga fazının x 'e göre davranışı ($a=0.0$ ve $a=0.9995$ için).	54
Şekil 4.7:	I. tip ferroelektrik kristalin dielektrik sabiti fonksiyonu üzerine sıcaklık etkisi.	64
Şekil 4.8:	II. tip orantısız-orantılı ferroelektrik faz geçişi varlığında dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.	67

Şekil 5.1: İmproper ve proper faz geçişlerinin a) TlInS₂ ve b) TlGaSe₂ ferroelektrik kristalin hesaplanan $\epsilon(T)$ dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği. 79

Şekil 5.2: İmproper ve proper faz geçişlerinin a) TlInS₂ ve b) TlGaSe₂ ferroelektrik kristalin ölçülen $\epsilon(T)$ dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği [18]. 83

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1: PE, AFE, FE ve FI faz durumları.

Sayfa
28

1. GİRİŞ

$\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)4\text{H}_2\text{O}$ (Rochelle tuzu) kristalinin yeni bir özelliği 1921'de keşfedilmiştir. Genellikle dielektrik malzemelerin dielektrik geçirgenliği yaklaşık olarak $\epsilon_r \approx 10$ civarlarındayken, Rochelle tuzunun dielektrik geçirgenliğinin $\epsilon_r \approx 106$ olduğu açıklanmıştır. Bu malzeme uzun süre bilinen tek ferroelektrik malzeme olduğu için üzerinde birçok kapsamlı incelemeler yapılmıştır. Bu incelemeler sonucu yapısının çok karışık kristal şeklinde olduğu ve dielektrik geçirgenliğinin büyük olmasındaki neden H_2O (su)'daki dipol-dipol kuvvetleri ile olan ilişkisi araştırılmıştır. KH_2PO_4 vb. yapılarda ferroelektrik özellikler 1935 yıllarında tespit edilmiştir. KH_2PO_4 önemli özelliği ferroelektrik faz geçiş sıcaklık noktasının üzerinde bir sıcaklığa sahipken tetragonal bir tipte olmasıdır. Daha da önemlisi bu bileşenin tıpkı Rochelle tuzu gibi T_c Curie sıcaklığı yakınlarında anomalilere sahip olmasıdır. Bu anomaliler ferroelektrikle bağlantısı olmayan diğer yollarla anlaşılmaya çalışılmıştır fakat o yıllarda kesin bir sonuca ulaşamamıştır [1].

BaTiO_3 bileşeni ilk bilinen tek basit yapıli ferroelektrik kristal olması bakımından önem taşımaktadır. Bu kristalde anomalilerin açıklanmasında kullanılan H bağları bulunmadığı için ferroelektrik kristallerde anomalilerin açıklanmasında önemli yere sahip olmuştur. Bununla beraber, ferroelektrik kristallerdeki faz geçişlerine sahip bir bileşendir. Bu ferroelektrik malzemenin birim hacmi $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$, dipol momenti $\mu = 5 \times 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}$ ve $P_s = 8 \times 10^4 \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$ dir.

Ferroelektrik faz geçişleri kristallerdeki yapının değişimi sonucu meydana gelmektedir. Isı sığası, dielektrik alınganlık, termal genleşme gibi özelliklerin kullanılmasıyla faz geçişleri incelenmeye çalışılmıştır. İncelenen bu durumlar faz geçişlerinde değişime uğradığı için mikroskobik durumlar için inceleme başlarda yapılamadı/zor yapıldı. Fakat makroskobik durumlarda faz geçişlerinin olması bazı durumlarda avantaj yaratmaktaydı. Örneğin bir malzemenin ısısı, dielektrik alınganlık katsayısı, genleşme katsayısı ferroelektrik malzemelerin faz geçişlerindeki makroskobik durumlar aracılığıyla tespit edilebildi. Ferroelektrik malzemelerin faz geçişlerinin mikroskobik durumunun aydınlatılması zor olsa da faz geçiş sıcaklığı

etrafında çalışmalar geliştirildi [2]. Orantısız faz geçişleri olarak adlandırılan durumun açıklığa kavuşmasıyla ve ferroelektrik kristallerin değişik fiziksel özellikleri bulundurması sebebiyle popülerleşmeye başladı.

TlInS₂ ve TlGaSe₂ katmanlı kristaller ilk defa 1963'te elde edilmiştir [3]. Dielektrik geçirgenlik durumu ise 1983'ten sonra incelenmiştir.

Günümüzden yakın geçmişe gidersek ferroelektrik kristaller bazı sıcaklık bantlarında ferroelektrik faz geçişlerini barındırmaktadır. Buna rağmen halen, ferroelektrik kristallerin bilinmeyen birçok özelliği bulunmaktadır.

1.1. Literatür Özeti, Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Faz geçişlerinin analizleri Landau'nun bulduğu teori kullanılarak yapılmıştır. Faz geçişleri konusu genel termodinamik bakış açısından incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, bu tür geçişlerin kristal kafesinin simetrisi değiştiğinde meydana gelebileceği anlaşılmıştır. İki olası geçiş türü tespit edilmiştir: Curie noktaları, spesifik ısıda bir süreksizlik ile karakterize edilen bu noktalar, basınç-sıcaklık (p, T) diyagramında bir eğri üzerinde bulunurlar. Yalıtılmış noktalar, bu geçişler, p, T diyagramında belirli noktalarda meydana gelir ve normal faz geçiş eğrilerinin kesişim noktalarında yer alırlar.

1.1.1. Literatür Özeti

Landau'nun çalışması [4] faz geçişlerinin anlaşılmasını sağlamaktadır ve bu tür geçişlerin kristal yapıların termodinamik özellikleri üzerindeki etkilerini açıklamaktadır. Özellikle Curie noktaları ve yalıtılmış noktaların konumlarının belirlenmesi, faz geçişlerinin öngörülmesi ve kontrol edilmesi açısından önemlidir.

Ishibashi ve Shiba'nın çalışmasında [6], prototip fazdan uyumsuz faza ve ardından uyumlu faza ardışık faz geçişleri incelenmiştir. Bu incelemeler, tek boyutlu bir temsilin kararsızlığının varsayıldığı model bir termodinamik potansiyel temelinde yapılmıştır. Model, uyumlu fazlarında ferroelektrik özellikler gösteren SC(NH₂)₂ ve NaNO₂'daki faz geçişlerinin birleşik bir tanımını sağlamaktadır. Ayrıca, modelin uyumsuz durumları ve dielektrik özellikleri harmonikler dikkate alınarak analiz

edilmiştir. Sonuç olarak, bu modelin $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ve NaNO_2 'da gözlemlenen geçişleri tatmin edici bir şekilde yeniden üretebildiği bulunmuştur.

Dış elektrik alanının orantısız-orantılı faz geçişleri gösteren ferroelektrikler üzerindeki etkisi, Landau teorisi ve sabit-genlik yaklaşımıyla incelenmiştir. Modülasyon periyodu, polarizasyon ve dielektrik duyarlılığın sıcaklıkla değişimi hesaplanmıştır. Sonuçlar, sonlu alanların geçiş karakterini koruduğunu, ancak geçiş sıcaklığında bir kayma yarattığını göstermektedir. Rb_2ZnCl_4 üzerindeki deneysel verilerle karşılaştırılarak alan kaynaklı Lifshitz noktasının olasılığı tartışılmıştır [7].

Allakhverdiev vd. çalışmasında [8], katmanlı TlInS ve TlGaSe gibi ferroelektrik-yarıiletken malzemelerde zayıf ferroelektriklik gözlemlenmiştir. Bu gözlemlenen faz geçişi, izomorfik bir faz geçişi olarak tanımlanmaktadır.

Antiferroelektrik durum, kristaldeki iyon hatlarının zıt yönlerde polarize olduğu bir durumdur ve basit kübik kafeslerde ferroelektrik durumdan daha karardır. Kittel'in meşhur çalışmasında [5] Curie noktasının üzerindeki ve altındaki dielektrik sabiti, birinci ve ikinci dereceden geçişler için incelenmiştir. İkinci derece geçişlerde, ϵ Curie noktası boyunca sürekli olduğu görülmüştür. Antiferroelektrik durum piezoelektrik değildir ve termal anomali ferroelektriklerle benzerdir. $C/(T+p)$ duyarlılık değişimi antiferroelektrikliği göstermediği bulunmuştur.

Lum vd. çalışmasında [9] Kittel'in antiferroelektriklik modeli üzerine odaklanılmıştır. Çalışmada, antiferroelektriklerin (AFE) faz geçişleri, histerezis döngüleri ve elektroklorik etkileri (ECE) incelenmiştir. PbZrO_3 (PZO) örneği üzerinden yapılan analitik ve sayısal çalışmalar, karmaşık bir sıcaklık - elektrik alan faz diyagramı oluşturmuş ve deneysel bulgularla uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Literatürde ilk olarak Dvorak ve Ishibashi'nin çalışmasında [11], iki farklı alt örgü polarizasyonun dielektrik özellikleri incelenmiştir. Model, polarizasyonların antiparalel hizalanmasını sağlayan güçlü bir bağlantı temel alınarak ferroelektrik geçişlerin birim hücre hacminde değişiklik olmaksızın yeni özelliklerini açıklamaktadır. Çalışma, para-ferroelektrik geçişlerin ve izomorfik faz geçişlerin tanımlanmasına olanak sağlar.

Allakhverdiev vd. çalışmasında [13], TlGaS_2 tabaka kristallerinin polarize Raman saçılma spektrumu 8.5 ile 295 K arasındaki sıcaklık değişiminde incelenmiştir.

Yumuşak mod davranışı bulgusuna rastlanmamıştır. 250 K civarında düşük frekanslı ve yaklaşık 180 K civarında yüksek frekanslı fonon modlarının sıcaklık bağımlılığındaki anormallikler, faz geçişleriyle açıklanmıştır. Faz geçişlerinin, yapısal komplekslerin deformasyonu olan GaS_4 'ten kaynaklandığı düşünülmüş, bu, diğer TlBX_2 tabaka bileşiklerinde görülen düşük sıcaklık ferroelektrik faz geçişlerinden farklı bir mekanizmayla açıklanmıştır. Allakhverdiev ve diğerleri tarafından yapılan diğer bir çalışmada [10], TlInS_2 kristallerinde $T'_i = 206$ K ve $T_{tr} = 79$ K'de iki ek inkomensürat faz geçişi gözlemlenmiştir. Dielektrik özelliklerin sıcaklığa bağlı davranışı ve dielektrik döngülerin özellikleri, $T_{c1} = 204$ K ve $T_{c2} = 201$ K'deki geçişlerin tamamlanmamış kilitlenme geçişleri olarak kabul edilmesine yol açmıştır. $T \sim 195$ K'deki geçiş ise son kilitlenme geçişinin bir sıcaklık aralığı olarak yorumlanmıştır. $T_{tr} = 79$ K'deki geçiş ise izomorf bir geçiş olarak tanımlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda elde edilen ikinci harmonik nesil sinyali de bu bulguları desteklemektedir.

Salaev ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada [14], TlInS_2 kristallerinde ferroelektrik geçişten önce antiferroelektrik tip histerezis fazı gözlemlendi. Dielektrik çalışmaları, geniş sıcaklık aralığında ferroelektrik ve Tc-Ta fazlarının polar bölgelerinin ve alanlarının birlikte varlığının mümkün olduğunu önerdi. Termosiklamanın sırasında permittivitenin metastabil davranışı, ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı altında kaotik bir durumun varlığıyla açıklandı. Çalışma, TlInS_2 'deki faz birlikteliği bölgesinde iki alt örgü modeli sunarak inceledi.

Ozdemir vd., TlInS_2 ferroelektrik-yarıiletken kristalinin ortak ve uyumsuz fazları arasındaki sıcaklık bağımlılığını inceledi. Uyumsuz fazda, farklı sıcaklıklardan soğutma işlemlerinden sonra yapılan ısınma sırasında kilitlenme geçiş noktasının belirgin bir şekilde daha düşük sıcaklıklara kaydığını gözlemlediler. Bu gözlemin, kristalin katmanlı yapısındaki hareketli kusurların modülasyonunun sabitlenmesiyle açıklandığını ve bir tür hafıza etkisine işaret ettiğini belirttiler [15].

Dvorak-Ishibashi modeli ve orantısız ferroelektrik faz geçişini tanımlayan modeller incelenmiştir. Modeller, ferroelektrik sistemlerde polarizasyon üzerinden seri şekilde eklenen yeni enerji terimleri ile güncellenmiştir. Bu modifikasyonlarla paraelektrik-ferroelektrik ve izomorfik faz geçişleri için polarizasyon ve sıcaklık bağımlılığı

türetilmiştir. Literatürde verilen bazı ferroelektrik kristaller için modellerin uyumluluğu deneysel verilerle doğrulanmıştır [12].

Mikailov ve arkadaşları, TlInS_2 kristalinin dielektrik sabitini dış bias elektrik alanı altında inceledi [16]. Farklı sıcaklıklarda, orantısız ve orantılı faz geçişlerinde dielektrik sabitindeki değişimleri ölçtü. Bulguları, C_1 ve C_2 faz geçiş noktalarında maksimumların daha yüksek sıcaklıklara kaydığını gösterdi. IC_2 geçiş noktasındaki anormalliğin dış elektrik alanı uygulandığında daha düşük sıcaklıklara kaydığını belirttiler. Ayrıca, TlInS_2 içindeki iki düzen parametresi ve iki polar alt kafesin varlığını içeren yeni bir teorik model önerdiler. Diğer yıl yayınladıkları çalışmada [17], TlInS_2 'nin uygun ferroelektrik faz altında farklı sıcaklıklarda dielektrik sabit zaman bağımlılıklarının ölçümlerinin sonuçlarını sundular. Çalışma, 194-200 K arasındaki sıcaklık aralığında farklı ferroelektrik faz yapılarının birlikte varlığını gösteren kaotik bir durumun varlığını ortaya koydu. Tahmini rahatlama zaman sabitleri yaklaşık 10^4 s olarak belirlendi ve 195 K'deki dielektrik anomalisi, uygunsuz ferroelektrik polarizasyonun etkisi altında yok olma olarak yorumlandı. Aynı ekibe birkaç araştırmacı eklenerek TlInS_2 'nin orantısız-orantılı faz aralığındaki dielektrik duyarlılığının sıcaklık davranışını teorik olarak incelemişlerdir. Çalışmada, TlInS_2 'deki faz geçişlerinin iki-alt kafesli modeli kullanılarak, uygunsuz ve uygun ferroelektrikliğin bir arada varlığı ve tip I ve tip II orantısızlıkların varlığı hipotezine dayanılmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar, deneysel verilerle uyumlu bulunmuştur [18]. Aynı ekip tekrar bir çalışmaya yayınlayarak, TlGaSe_2 'nin dielektrik sabitinin farklı rejimlerde, özellikle orantısız fazda örneği belirli bir sıcaklıkta ısıl işlem gördükten sonra ölçülen sonuçlarını sunmuşlardır. Çalışma, örnek öncesi geçmişin TlGaSe_2 'nin dielektrik davranışı üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermiştir. 108 K ve 115 K sıcaklıklarındaki yapısal faz geçişlerine karşılık gelen dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığındaki anomaliler, sırasıyla 120 K ve 242 K'de görünen orantısız yapıların ardışık kilitlenmiş orantılı geçişler olarak yorumlanabilir [19].

1.1.2. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışma, TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerinin dielektrik sabitlerini araştırarak ferroelektrik faz geçişlerini derinlemesine incelemeyi hedeflemektedir. Ferroelektrik

kristaller, elektrik alan altında polarizasyonlarını değiştirme yeteneği ile çeşitli teknolojik uygulamalarda önemli rol oynamaktadır. Bu alışma, özellikle TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerindeki ferroelektrik faz geçişlerinin varlığını ve bu geçişlerin belirli sıcaklık noktalarında gerçekleştiğini göstermeyi hedeflemektedir.

Çalışma, Kristalin ferroelektrik faz geçişlerinin türlerini ve bu geçişlerin sıcaklık T_{c1} ve T_{c2} noktalarında gerçekleştiğini belirlemek amacıyla Mikailzade ve diğerleri tarafından önerilen bir yöntem kullanılmaktadır. Bu geçişler, kristallerin düşük sıcaklıkta kararlı hale geldiği noktaları ifade eder ve dielektrik sabit üzerinde belirgin değişikliklere yol açar. Tez, bu geçişlerin fiziksel süreçlerini ve matematiksel modellerini detaylı bir şekilde incelemektedir.

Aynı zamanda bu tezde, ferroelektrik kristallerdeki iki alt örgü polarizasyonunun serbest enerji yoğunluğu toplamı ele alınmaktadır. I. tür orantısızlık için elde edilen serbest enerji yoğunluğu ifadesi, Q değişkenine göre Landau serbest enerji serisinin açılmasıyla elde edilerek benzer şekilde, II. tür orantısızlık için de aynı türde bir modelleme süreci uygulanarak dielektrik alınganlık ifadelerinin ayrı ayrı çıkarılması amaçlanmıştır.

Bu tez çalışması, karmaşık materyallerin özelliklerini anlamak ve modellemek için matematiksel modeller sunmaktadır. Ferroelektrik kristallerin faz geçişlerini derinlemesine inceleyerek, bu çalışma, bilimsel araştırmalara ve teknolojik gelişmelere katkıda bulunmayı hedeflemektedir.

2. FERROELEKTRİKLER VE YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ

2.1. Ferroelektrik Kristaller

Kristaller belirli sıcaklık değişimlerinde bir kristal türünden başka bir kristal türüne dönüştükleri iyi bilinmektedir. Bu dönüşümün meydana geldiği sıcaklık $T = T_c$ 'dir. Bu sıcaklıkta kristalin kararlı yapısının F serbest enerjisinin türevinin sıfıra götürülmesiyle bulunur. Diğer bir ifadeyle F 'nin minimum olduğu sıcaklıktır. Bir yapıdan diğer bir yapıya dönüşümün olduğu bu sıcaklıkta $F_1 = F_2$ sürekliliği sağlanmalıdır. T_c polarize olmayan durumdan polarize olan duruma dönüşümdür ve bu dönüşüm yüksek sıcaklıktan alçak sıcaklığa doğrudur.

Ferroelektrik faz geçişinden sonra kalıcı polarizasyon denilen kristal yapı oluşur. Buna bağlı olarak bir fizikçi ferroelektrik malzemenin kalıcı polarizasyona sahip olabilmesi bakımından dışarıdan bir kaynak etki etmediği durum dahil tıpkı mıknatısların manyetik dipolü özelliği göstermesi gibi elektrik dipolü davranışı gösterir. Manyetik durumun aksine ferroelektrik kristallerde elektrik dipolünün kutupları çakışık değildir.

Genel anlamda anlaşılan faz geçişlerinin daha özel bir durumu olan ferroelektrik faz geçişleri ferroelektrik kristallerde dışarıdan bir etki olmadan kalıcı polarizasyonun olmasıyla farkını ortaya koyar. Ferroelektrik kristallerin dielektrik sabitlerinin sıcaklığa aşırı bağımlı olması sebebiyle teknolojik uygulamalarda çok önemli bir yere sahiptir.

Ferroelektrik faz geçişleri yer değişimli geçişli ve düzenli-düzensiz geçişli olarak daha özel durumlara ayrılabilirler. Yer değişimli faz geçişli olan türde düşük sıcaklıklarda atomların yer değiştirme miktarı atomlar arasında mesafe olmasına rağmen atomlar arasındaki mesafeye göre küçüktür. Diğer tür olan düzenli-düzensiz faz geçişlerinde T_c 'nin altında yer değiştirme durumu atomlar arasında mesafeye orantılıdır.

2.2. Faz Geçişleri ve Yumuşak Modlar

İyonlaşmış kristallerdeki pozitif ve negatif yükler alternatif akım (AC) ile oluşturulan elektrik alanların etkisi altında titreşme hareketinde bulunurlar. Pozitif ve negatif

yükleri + ve - ile gösterdiğimizi varsayarsak sonlu bir elektrik dipolünün bir ucunun + diğer ucunun - olduğu koşulunda titreşme olayını tanımlamak daha kolaylaşır. Bu tanım Lorentz sallanma olayı ile bilinmektedir. Newton'un klasik hareket denkleminde ivme yerine pozitif ve negatif yüklerin konumlarının zamanda ikinci türevlendirilmesiyle yüklerin hareket denklemleri

$$m_+ \frac{d^2 \mathbf{r}_+}{dt^2} = -k(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) + e \mathbf{E}_{yer} \quad (2.1)$$

$$m_- \frac{d^2 \mathbf{r}_-}{dt^2} = k(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) - e \mathbf{E}_{yer} \quad (2.2)$$

yazılabilir. Kalın ile ifade edilenler vektörü temsil etmektedir. $\mathbf{r}$ yer değiştirme vektörünü gösterirken + ve - alt indisler pozitif ve negatif yükleri temsil etmektedirler. m kütleyi, k titreşim katsayısını, e elektronun yük sayısını ve $\mathbf{E}_{yer}$ ise yer değiştirme üzerine etkiyen vektöre elektriksel alanı ifade etmektedir. $\mathbf{u} = \mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-$ ve $M^{-1} = m_+^{-1} + m_-^{-1}$ (M sistemin etkin kütlesini göstermektedir.) ifadeleri tanımlanırsa ($\mathbf{E}_{yer} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ kompleks notasyonla zaman uzayına geçiş denklemi kullanılarak)

$$\mathbf{u} = \frac{(e \mathbf{E}_0 / M) e^{-i\omega t}}{\bar{\omega}^2 - \omega^2} \quad (2.3)$$

$\bar{\omega}^2 = k/M$ 'dir. Buradan polarizasyon ifadesi

$$\mathbf{p} = \frac{e^2 \mathbf{E} / M}{\bar{\omega}^2 - \omega^2} = \mathbf{p}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.4)$$

olur. Polarizasyon genliğinin $\mathbf{p}_0$ elektrik alanın genliğine $\mathbf{E}_0$ bölünmesiyle iyonlaşma polarizebilitesi α elde edilebilir. Böylece iyonlaşma polarizebilitesi

$$\alpha^i = \frac{\mathbf{p}_0}{\mathbf{E}_0} = \frac{e^2 / M}{\bar{\omega}^2 - \omega^2} \quad (2.5)$$

yazılır. Böylece polarizasyon tekrar düzenlenirse

$$\mathbf{P} = q\mathbf{u} \cdot \frac{N}{V} = \frac{\left(\frac{e^2 N}{mV}\right)}{\bar{\omega}^2 - \omega^2} \mathbf{E} = \chi \mathbf{E} = (\chi_1 + i\chi_2) \mathbf{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E} \quad (2.6)$$

ifadesi elde edilir. Fakat Lorentz salınım koşulu düşünüldüğünde, Clausius-Mossotti bağlantısı gerekmektedir. Bu nedenle

$$\alpha = \alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \quad (2.7)$$

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left[\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \right] \quad (2.8)$$

denklemleri dielektrik alınganlığın hem açısal frekansa bağlı olması durumunda hem de statik durumda ($\omega = 0$) geçerlidir. Statik durum için $\varepsilon(\omega = 0) = \varepsilon_0$ boş uzaydaki dielektrik alınganlığa eşit olacağından yukarıdaki denklem

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left[\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \right] \quad (2.9)$$

haline dönüşür. Tam tersi durumda (çok yüksek frekanslarda; $\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_0$) dielektrik alınganlık sabiti $\varepsilon(\omega = \infty) = \varepsilon_\infty$ olur ve binaen

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi N}{3} [\alpha^+ + \alpha^-] \quad (2.10)$$

elde edilir. $\omega = 0$ ve $\omega = \infty$ durumlarındaki denklemler dikkate alındığında bazı matematiksel işlemler sonucu

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \frac{1}{1 - (\omega^2/\bar{\omega}^2)} \left[\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right] \quad (2.11)$$

adımında $\varepsilon(\omega)$ 'nın ifadesi daha sade ve kompakt bir hal ile

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{(\omega^2/\omega_T^2) - 1} \quad (2.12)$$

sonucuna ulaşılır. ω_T^2 ifadesi

$$\omega_T^2 = \bar{\omega}^2 \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2} \right) = \bar{\omega}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + 2} \right) \quad (2.13)$$

olduğundan dielektrik alınganlığın tam frekansa bağımlı hali

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (2.14)$$

şeklindedir.

Dielektrik alınganlığın tam ifadesi bilindiğine göre, yer değiştirmeye etki eden elektrik alanın ve yüklerin varlığında ferroelektrik kristallerdeki elektromanyetik dalganın yayılım özellikleri Maxwell denklemlerinin yardımıyla oluşturulabilir. Maxwell denklemleri izotropik basit bir ortam için

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$$

(2.15)

$$\nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times (-\nabla \varphi) = 0$$

ise konumsal kompleks notasyon dönüşümüyle

$$\begin{bmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{E} \\ \mathbf{P} \end{bmatrix} = \text{Re} \left\{ \begin{bmatrix} \mathbf{D}_0 \\ \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{P}_0 \end{bmatrix} \right\} e^{ikr} \quad (2.16)$$

e^{ikr} terimi eklenir ve reel operatörü uygulanır. Buradan

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = 0 \Rightarrow \mathbf{D} = 0 \Rightarrow \mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{P} \perp \mathbf{k} \quad (2.17)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \Rightarrow \mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = 0 \Rightarrow \mathbf{E} = 0 \Rightarrow \mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{P} // \mathbf{k}$$

sonucuna ulaşılır. Paralel/boyuna (longitudinal) modlar için $\mathbf{P} // \mathbf{k}$, $\mathbf{D} = 0$ ve $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}$ olduğundan $\varepsilon = 0$ olması gerektiği görülmektedir. Buradan

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \Rightarrow \frac{\omega_L}{\omega_T} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} \quad (2.18)$$

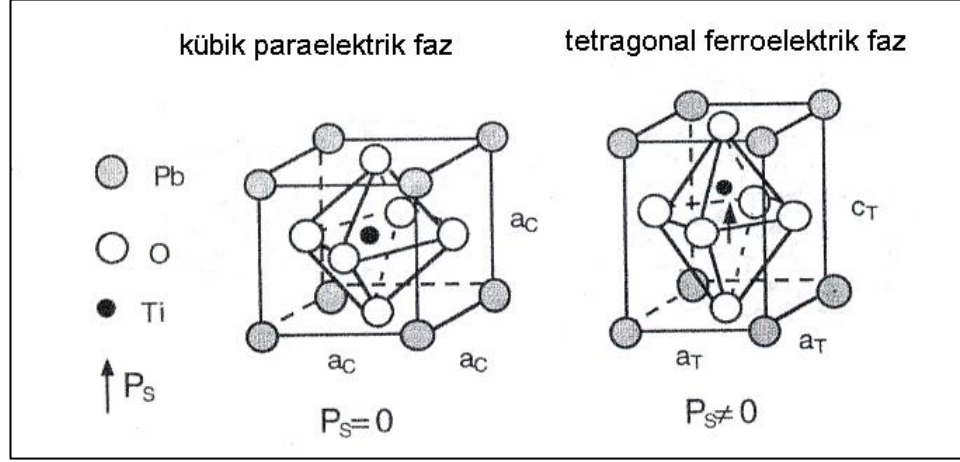
olarak özel durumu için bulunur. L ve T alt indisleri sırasıyla boyuna (longitudinal) ve enine (transverse) modları gösterirken ω_L ve ω_T ise boyuna ve enine açısız frekansları (titreşme mod frekansları) göstermektedir. Bu boyuna ve enine titreşme mod frekanslarının karelerinin oranları ifadesi Lydannes-Sacs-Teller (LST) kanunu ile kanıtlanmıştır. Couchran isimli bir bilim insanı 1959'da LST bağlantısı ile örgü modeli ve faz geçişleri arasındaki bağlantıyı sağladı. Limit durumlarının incelenmesiyle

$$\lim_{\omega_T \rightarrow 0} \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \infty \Rightarrow \varepsilon_0 = \infty \quad (2.19)$$

ferroelektrik durumun öne çıktığı karakter özelliği ortaya çıkmaktadır. Kristaldeki sıcaklık değişimi veya dışarıdan bir etki etmesi sonucunda eğer enine titreşme frekansı sıfıra yaklaşıyorsa dielektrik alınganlık bu durumda bir sıçrama yaparak maksimum değere ulaşmaktadır. Bu titreşme mod frekansında kristalin mod yumuşamasına uğrayarak ferroelektrikte bir faz geçişine sebep olmaktadır. Bu nedenle nötron saçılması olaylarında mod yumuşaması üzerine yapılan incelemeyle Brillouin alanında hangi bölgede mod yumuşamasının gerçekleştiği ve faz geçişlerinin bölgesi ve özellikleri üzerine yorum yapılması mümkün olmaktadır.

Brillouin alanındaki bir q_s noktasında titreşme mod frekansının yoğunlaşması sonucu paraelektrik-orantısız faz geçişi olayı oluşmaktadır. Şekil 2.1'de gösterildiği üzere nötron saçılması sonucu titreşme mod frekansı etrafında özel bir q_s noktasında sıfır

olmaktadır ve bu durum yumuşama olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta ferroelektrik kristal orantısız bir faz geçişi yaşamaktadır.



Şekil 2.1: PbTiO₃ kristalinin ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki yapıları.

2.3. Yapısal Faz Geçişlerinin Landau Teorisi

Kristale etkiyen dış gerilim bileşeni X_i , deformasyon dx_i ise yapılan mekanik iş $dW_m = X_i dx_i$ olur. Elektrik alan etkidiğinde yapılan iş $dW_E = \vec{E} \cdot d\vec{D}$. Bu durumda termodinamiğin birinci kanunu

$$dU = dQ + dW = \overbrace{TdS}^{dQ} + \overbrace{X_i dx_i + E_i dD_i}^{dW} \quad (2.20)$$

ile verilir (U iç enerji). $F = U - TS$ biçiminde Helmholtz serbest enerjisinin differensiyali alınıp yerine konulursa

$$dF = dU - TdS - SdT \Rightarrow dF = TdS + X_i dx_i + E_i dD_i - TdS - SdT \quad (2.21)$$

olur. TdS ifadesi sadeleşirse

$$dF = X_i dx_i + E_i dD_i - SdT \quad (2.22)$$

elde edilir.

Dielektrik kristalde yapısal faz geçişleri, kalıcı polarizasyonun (P_s) veya kalıcı deformasyonun (x_s) ortaya çıkması ile sonuçlanır. Faz geçişi etrafında serbest enerjiyi Taylor serisine açarsak

$$F = F_0 + \frac{\partial F}{\partial x_i} x_i + \frac{\partial F}{\partial D_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial D_i \partial D_j} D_i D_j + \dots \quad (2.23)$$

bulunur. Landau teorisi kritik olarak, serbest enerjiyi minimum edecek polarizasyon değerini bulur ve dielektrik duygunluğun sıcaklık ve dış etkene bağımlılığını belirler.

Yukarıdaki seri açılımında $x_i = 0$, $X_i = \frac{\partial F}{\partial x_i} = 0$, $E_i = \frac{\partial F}{\partial D_i} = 0$, $D_i = 4\pi P_i$ ve $P_i = P_s$ seçilirse seri

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots \quad (2.24)$$

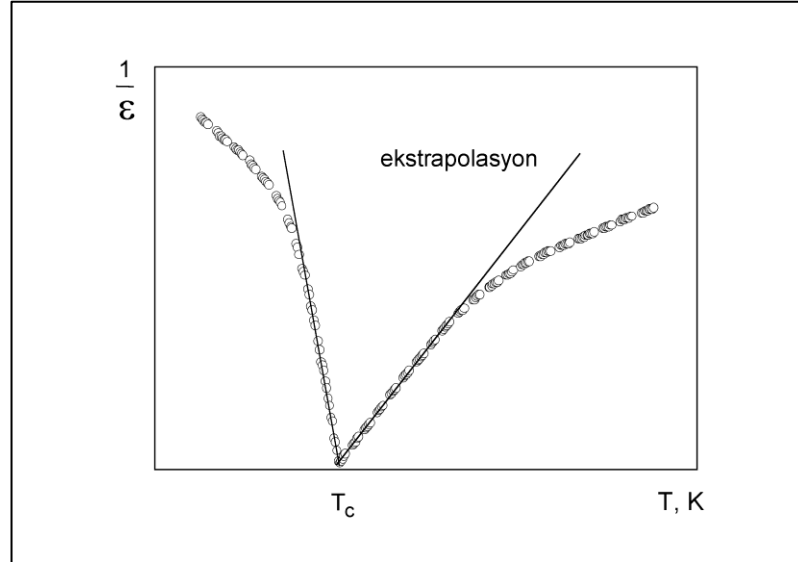
halini alır. Buradaki α katsayısı $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ olacak biçimde sıcaklığa bağlıdır. α_0 ve β sabit katsayılardır, sıcaklıkla değişmezler. Ferroelektrik kristallerde $P_s \Rightarrow -P_s$ dönüşümünde seri aynı kalması zorunluluğu nedeniyle seriye serinin tek kuvvetlerinin katsayıları sıfır olacak şekilde seçilmiştir. Faz geçişlerinin ferroelektrik kristaller için iki tür olduğu bilinmektedir. Bunlar I. tür faz geçişleri ve II. tür faz geçişleri olarak adlandırılmışlardır. Bu tür faz geçişlerinin incelenmesi polarizasyon yerine düzen parametresi denilen η ile gösterilen parametreyle yapılır. Yukarıdaki seride polarizasyon yerine η düzen parametresi yazılması sonucu

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\gamma}{6} \eta^6 + \dots \quad (2.25)$$

serisi elde edilir.

2.3.1. II Mertebeli Faz Geçişleri

Düzen parametresinin değişiminin sürekli olmasıyla II. tür faz geişı meydana gelir. Burada faz geçişinin olduğu sıcaklığı tespit etmek için sıcaklığa bağımlı dielektrik sabitinin sıcaklıkla olan değişimi çizilebilir. Literatürde daha kompakt olması bakımından ϵ yerine ϵ^{-1} çizilerek tespit yapılmaktadır. Bu geçiş sıcaklığına T_c Curie sıcaklığı denir. ϵ^{-1} 'in sıcaklıkla değişiminin yüksek sıcaklık bölgesi ekstrapolasyonla ters tekillik oluşturur. Bu ters tekillik noktası T_c sıcaklığına tekabül eder. Eğer ϵ^{-1} 'in ekstrapolasyonunun kritik noktası ile T_c aynı olursa bu tür faz geçişlerine II. Tür faz geişı denir. Şekil 3.3.1'de görüldüğü üzere $\epsilon \Rightarrow \infty$ için okunan sıcaklık değeri T_c 'dir. Bu tür davranışa sahip malzemeler II. Tür faz geçişli malzemelerdir [1], [20].



Şekil 2.2: II. tür faz geçişlerinde ters dielektrik alınganlığın sıcaklıkla değişimi.

(3.2.10) denklemine geri dönersek, bu denklemdeki $F_0 = F_0(T)$ terimi paraelektrik fazdaki serbest enerjidir ve sıcaklıkla değişim gösterir [21].

Herhangi bir sistemin en az enerjiyle çalışma isteği prensibiyle faz geçiş bölgesi de en düşük enerji kullanımı prensibine göre bulunur. Bu duruma bakılırsa paraelektrik ve ferroelektriklerin serbest enerjilerinin kararlı bölgede eşit olacağını tahmin edebiliriz,

böylece $F_{paraelektrik} = F_{ferroelektrik}$ 'tir. Polarizasyonun en düşük olduğu nokta için potansiyelin polarizasyona göre differensiyali

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_s} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (2.26)$$

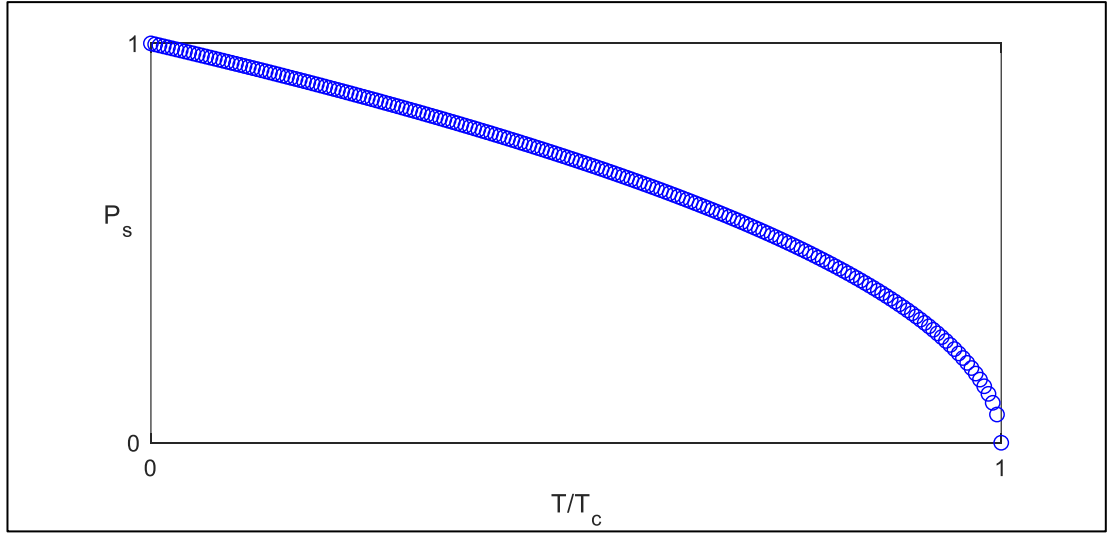
bulunur. (3.2.10)'un polarizasyona göre differensiyali alınır

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_s} = \alpha P_s + \beta P_s^3 + \gamma P_s^5 = 0 \quad (2.27)$$

olur. γ 'lı terimin alınmadığı hata terimiyle (ikinci dereceden yaklaşım kullanılarak) ferroelektrik faz ($T < T_c$) için

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_s} = \alpha P_s + \beta P_s^3 = 0 \quad \Rightarrow \quad P_s^2 = -\frac{\alpha_0(T - T_c)}{\beta} \quad (2.28)$$

bulunur. Paraelektrik faz ($T > T_c$) için polarizasyon $P_s = 0$ olduğu için herhangi bir koşul bulunamaz. (2.28) ifadesi polarizasyonun sıcaklığın kareköküyle orantılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, $T = T_c$ 'de bir en düşük noktasının oluştuğunu yani bir II. tür faz geçişinin olduğunu göstermektedir.

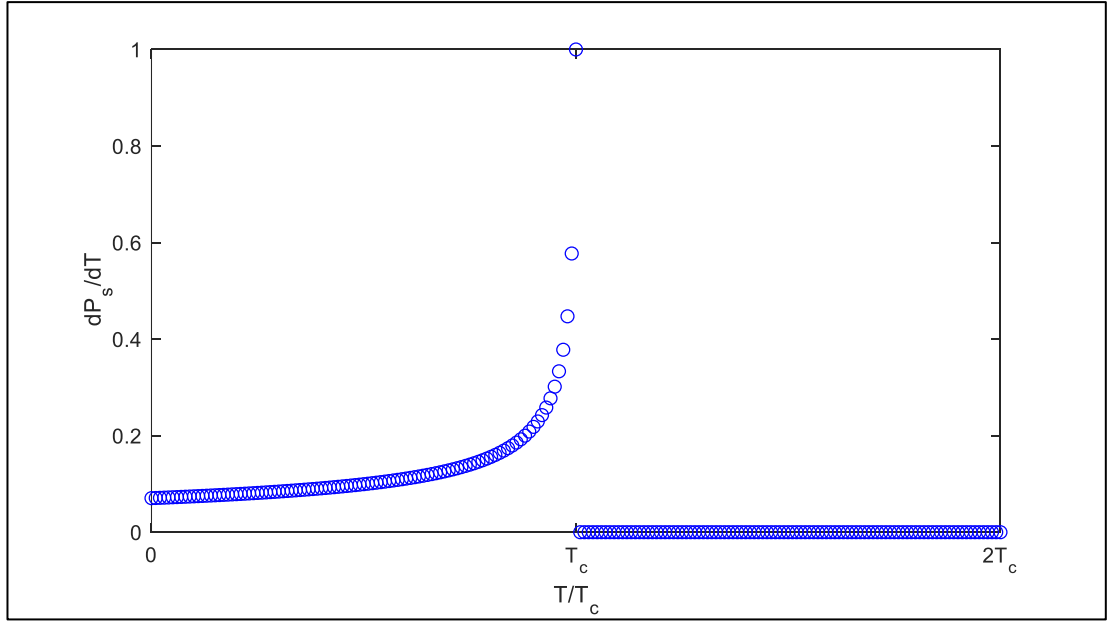


Şekil 2.3: II. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi.

Şekil 2.3’de açıkça görülür ki, sistem $T = T_c$ ’de saturasyona uğramıştır ve en düşük noktasına ulaşmıştır. Bu şekilde ters tekillik görülmektedir. Halbuki piroelektrik katsayısını tanımlarsak

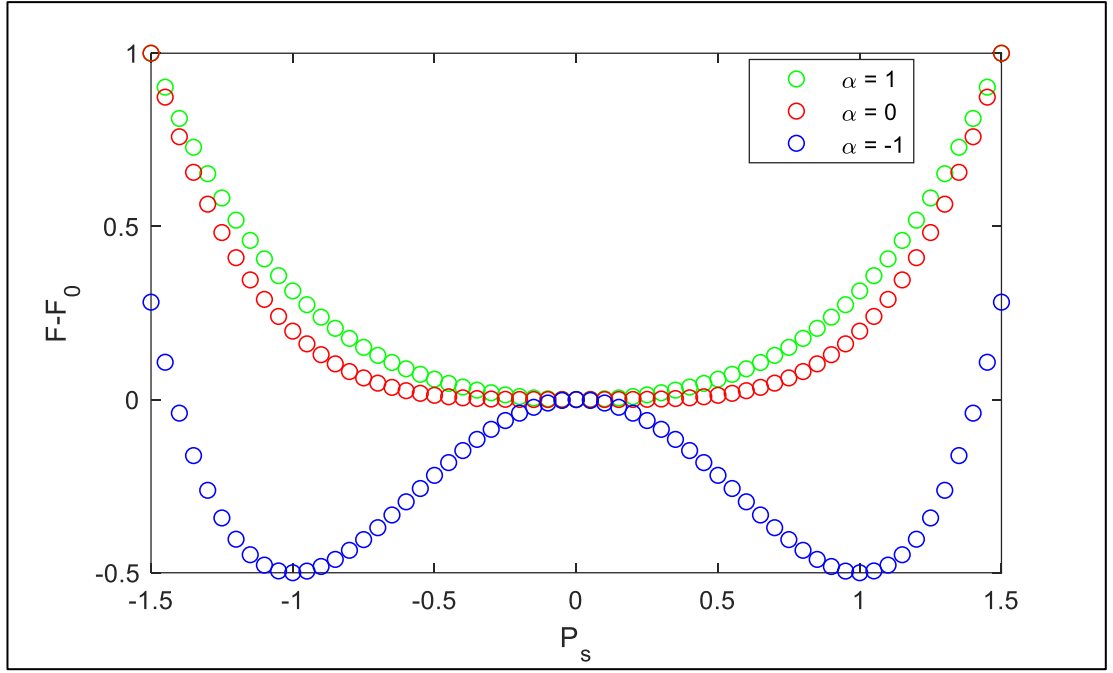
$$\frac{\partial P_s}{\partial T} = \frac{1}{2} \sqrt{-\frac{\alpha_0}{\beta(T - T_c)}} \quad (2.29)$$

olur. Şekil 2.4’te piroelektrik katsayısının sıcaklığa göre çizimi görülmektedir. Ters tekillik yerini burada tekilliğe bırakmıştır ki $T = T_c$ ’de sonsuza gitme eğilimi göstermektedir. Piroelektrik katsayısının formülünde $T > T_c$ olursa fiziksel bir sonuç oluşamaz ve bu durum için polarizasyon yoktur [20].



Şekil 2.4: II. tür faz geçişlerinde piroelektrik katsayısının sıcaklıkla sürekli değişimi.

Denklem (2.29) kullanılarak $\alpha > 0$, $\alpha = 0$ ve $\alpha < 0$ durumları için $F - F_0$ 'a P_s grafiği Şekil 2.5'te çizilmiştir. $\alpha > 0$ ve $\alpha = 0$ durumları için grafik sonucu pozitif taraftayken $\alpha < 0$ durumunda grafik sonucu polarizasyona bağlı olarak bazı kısımlarda negatif bölümdedir. Dördüncü dereceden bir denklemin davranışı açıktır.

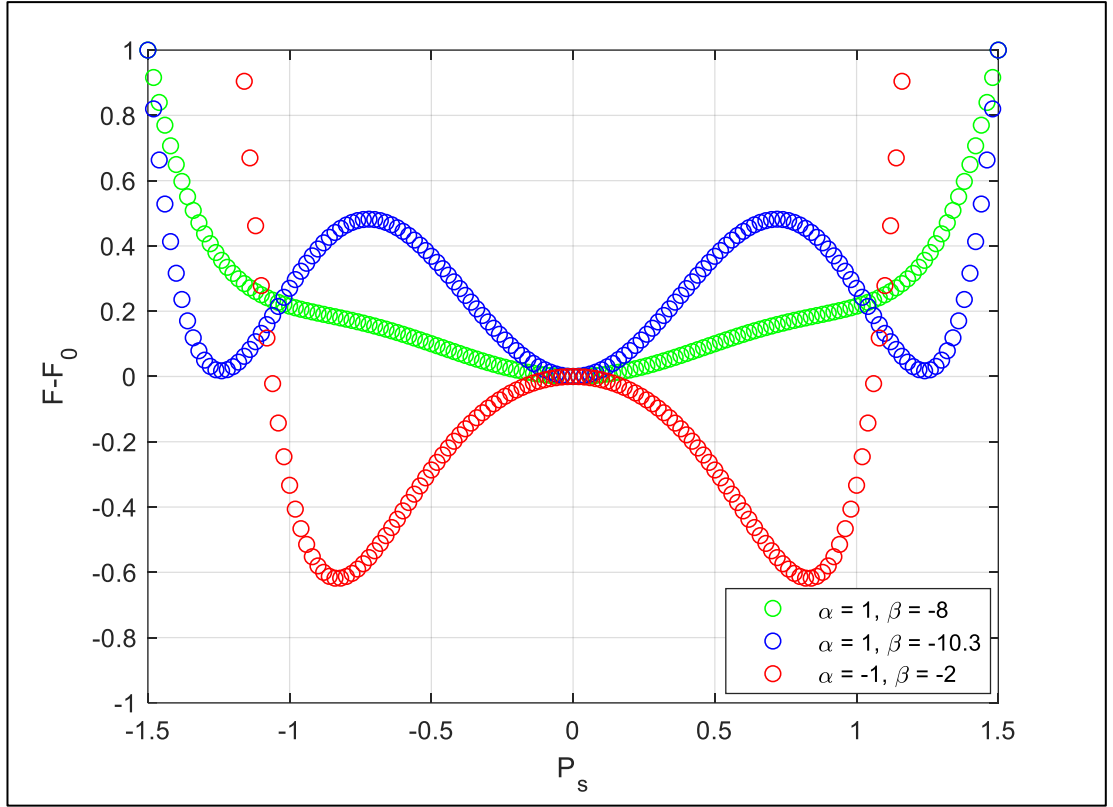


Şekil 2.5: II. tür faz geçişlerinde $F - F_0$ 'ın P_s bağımlı değişimi.

Yüksek doğrulukta çözüm için Landau-Devonshire iyileştirmesi yapılarak yüksek dereceden doğruluk elde edilebilir. Seriyi altıncı dereceden terimlere götürürsek

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots \quad (2.30)$$

serisi bulunur. Burada $\alpha \gg 0$ durumu için paraelektrik malzemeler bulunurken $\alpha \ll 0$ için ferroelektrik malzemeler bulunur. β terimi ise sadece geçişin türünü belirler. Örneğin $\gamma = 10$ için α ve β 'nin değişik değerler alması sonucu $F - F_0$ 'ın davranışı Şekil 2.6'te gösterilmiştir.



Şekil 2.6: II. tür faz geçişlerinde yüksek dereceden hesaplanmış $F-F_0$ 'ın P_s bağımlı değişimi.

Ferroelektrik kristallerin herhangi bir dışarıdan kaynak etkisi olmadan dahi elektrik dipolü özelliği gösterdiği iyi bilinmektedir. Bu duruma ek olarak ferroelektriklere dışarıdan bir kaynak etkisiyle polarizasyonunda değişim yaratılabilmektedir. Dışarıdan etki eden elektrik alanın $2\beta P_s^3$ olarak sisteme eklersek polarizasyon serisinin differensiyal alınmış hali

$$\alpha_0(T - T_c)P_s + 3\beta P_s^3 - E = 0 \quad (2.31)$$

biçimini alır. E elektrik alan etkisi çekilirse paraelektrik ve ferroelektrik kristallerin dielektrik alınganlığının tersi sıcaklıkla bağımlıdır ve $\chi^{-1} = \partial E / \partial P_s$ ile formülasyonu yapılır. Dielektrik alınganlığın tersi T_c sıcaklığının altında ve üstünde olacak şekilde ikiye ayrılır, böylece

$$\chi^{-1} = \begin{cases} \alpha_0(T - T_c), & T > T_c \\ -2\alpha_0(T - T_c), & T < T_c \end{cases} \quad (2.32)$$

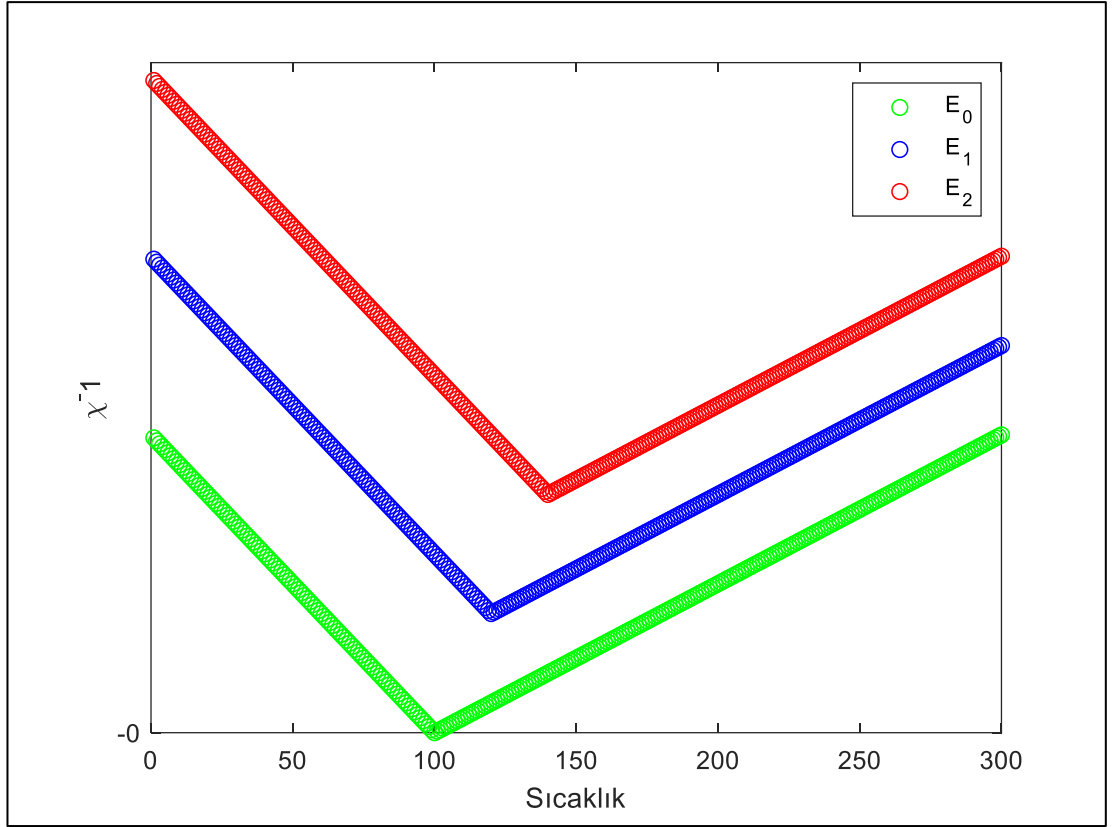
bulunur. Bu denklem ile paraelektrik ve ferroelektrik kristaller için II. tür faz geçişi öncesi ve sonrası durum için grafikler sıcaklığa bağımlı çizilebilirler. (2.31)'in ele alınmasıyla

$$P_s(E) = \frac{1}{6\beta}\kappa - \frac{2\alpha}{3\kappa} \quad (2.33)$$

denklemini elde edilir. P_s içindeki κ ifadesinin açık hali

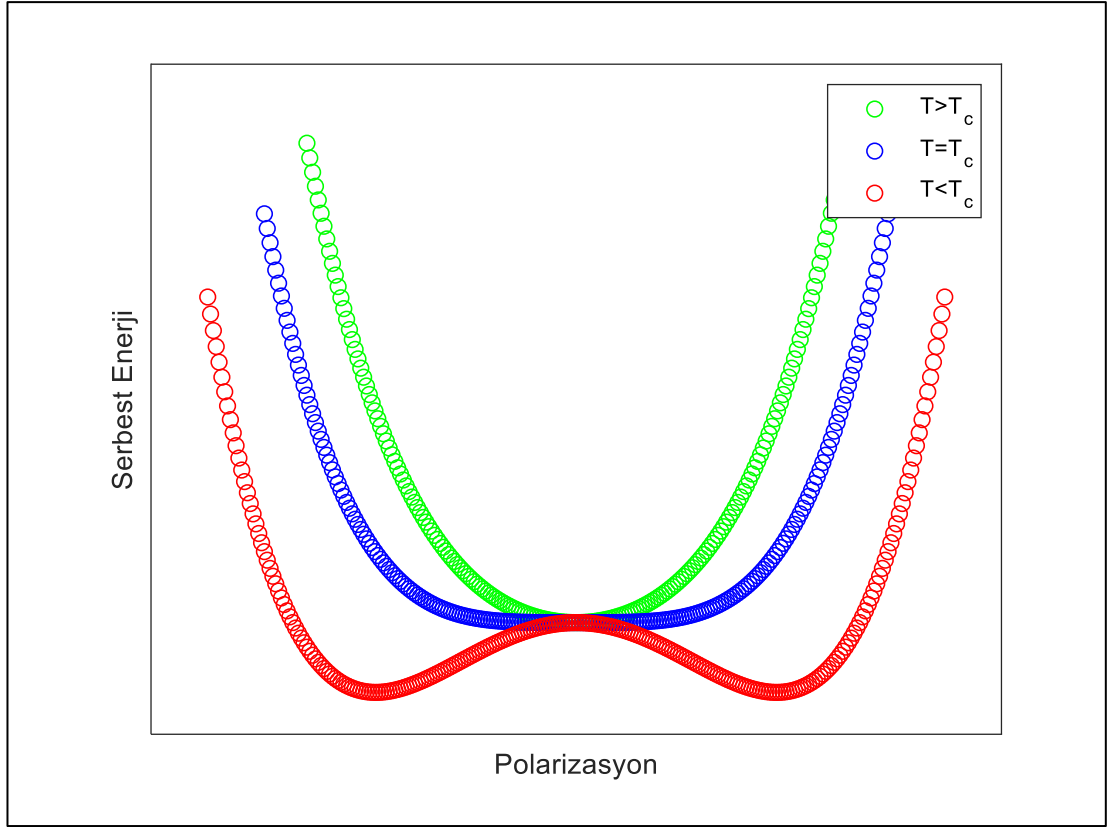
$$\kappa = \sqrt[3]{\left(36E + \sqrt[4]{\frac{4\alpha^3 + 81E^2\beta}{\beta}}\right)}\beta^2 \quad (2.34)$$

olarak verilmiştir. Bu ifade sıcaklığa yüksek oranda bağlıdır ve dış elektrik alan olması veya olmaması durumunda P_s sıcaklık bağıntısını tamamlar. Böylece dielektrik alınganlığın tersinin sıcaklıkla değişimi hesaplanabilir.



Şekil 2.7: Üç farklı elektrik alan için dielektrik alınganlığın tersi - sıcaklık eğrileri (E_2 'nin şiddeti E_1 'den büyüktür ve $E_0=0$ 'dır.).

Şekil 2.7'da dielektrik alınganlığın tersinin sıcaklıkla değişimi farklı üç farklı elektrik alan etkisiyle gösterilmiştir. Burada açıkça görüldüğü üzere elektrik alan şiddeti büyüdükçe dielektrik alınganlığın tersinin şiddeti de yükselmiştir. $T = T_c$ sıcaklığında sistem eşitlenmeye gelerek herhangi bir elektrik alanının olmadığı durumda sıfır şiddettedir. Dış elektrik alanının olduğu durumda $T = T_c$ için dahi dielektrik alınganlığın tersinin sıfır şiddetine ulaşmadığı gözlemlenmiştir (Başlangıç değeri mevcuttur). Özellikle dielektrik alınganlığın bütün durumlar için $T = T_c$ sıcaklığından sonsuza ıraksadığı çıkarımı yapılabilmektedir.



Şekil 2.8: Kristalin serbest enerjisinin polarizasyon ile değişiminin faz geçişleriyle olan durumunun grafiği.

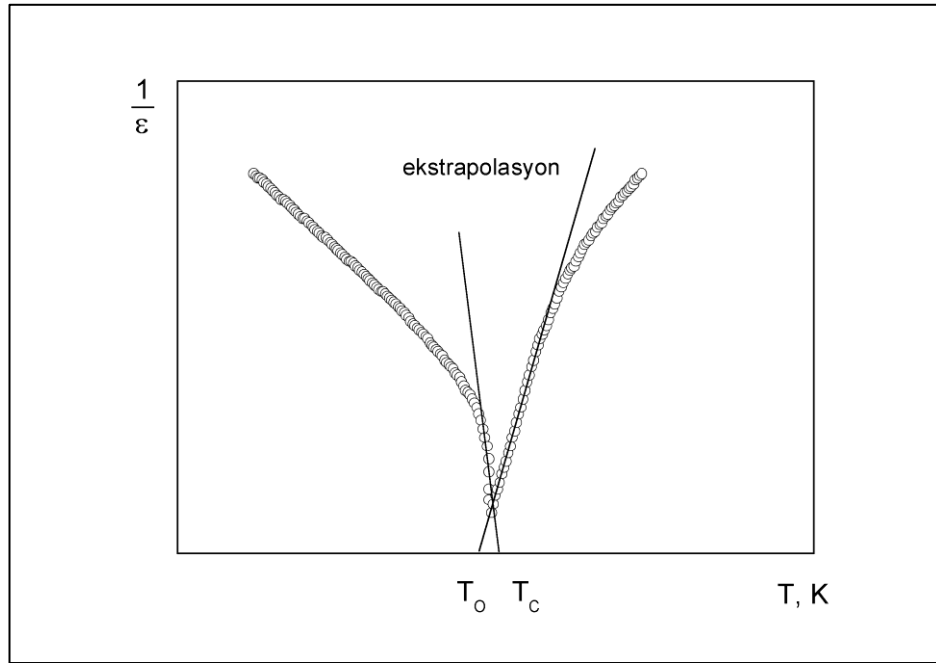
Şekil 2.8’de serbest enerjinin polarizasyon ile değişiminin faz geçişi olduğu ve olmadığı durumda nasıl bir davranış gösterdiği gösterilmiştir. Burada görüldüğü üzere II. tür faz geçişi için $T = T_c$ sıcaklığında serbest enerji pozitiften negatif bölgeye veya negatif bölgeden pozitif bölgeye geçiş davranışı göstermektedir.

2.3.2. I Mertebeli Faz Geçişleri

II. tür faz hariç I. tür faz geçişleri de önemlidir. I. tür faz geçişleri genel olarak su, sıvıdan buhara geçiş yaptığı anda yaptığı davranışlar sonucu oluşan faz geçişleridir. 100°C ’de buharlaştığı bilinmektedir. Su bu sıcaklığa geldiğinde gizli ısı denilen ısı değerini alarak buhar haline geçiş yapar. Eğer faz geçişi bir miktar ısının alınmasıyla gerçekleşiyorsa (sudan buharın oluşması gibi) bu faz geçişine I. tür faz geçişi denir. I. tür faz geçişinde ısı alışverişi olduğu için hacimde bir meydana gelir. Clausius-Clapeyron denklemi olarak adlandırılan denklem tam olarak bu olayı açıklar. Bu denklemin sıcaklıkla değişimi ve tepkisi ileride detaylı anlatılacaktır.

II. tür faz geçişlerinde herhangi bir ısı alışverişi olmadığı için II. tür faz geçişlerinin aksine I. tür faz geçişlerinde ani bir sıçrama oluşur. Bu sıçramadan dolayı ısı alışverişi olur ve geçiş çok ani gerçekleşir. Ama faz geçişini açıklayan fiziksel katsayıda herhangi bir sıçrama gerçekleşmez.

Dielektrik alınganlığın tersinin paralelektrik fazdaki ve ferroelektrik fazdaki tahmin etme olayı aynı yerde çakışmaz. Bunu Şekil 2.9’da görülen T_0 ve T_c sıcaklıklarıyla görebiliriz.



Şekil 2.9: I. tür faz geçişlerinde ters dielektrik alınganlığın sıcaklıkla değişimi.

I. tür faz geçişlerinin sıcaklığa bağlı analizi daha zordur. Çünkü β negatif olduğunda sıçrama gerçekleşir ve serbest enerjinin sıfır olduğu durum bozulur. Bu durumu telafi etmek için altıncı derece terimi seriye konmalıdır. Bu işlem sonucu

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}|\beta|P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots \quad (2.35)$$

serisi yazılabilir [20]. Potansiyelin polarizasyona göre minimum olma şartından

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_s} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (2.36)$$

şartları bulunur. Türevin sıfır olması gerektiği şartı ile

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_s} = (\alpha + |\beta|P_s^2 + \gamma P_s^4)P_s = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha + |\beta|P_s^2 + \gamma P_s^4 = 0 \quad (2.37)$$

bulunur. α , β ve γ 'nın denklemden çekilmesiyle ve potansiyelin minimum şartı sağlanırsa

$$P_s^2|_{T=T_c} = -\frac{3|\beta|}{4\gamma} \quad (2.38)$$

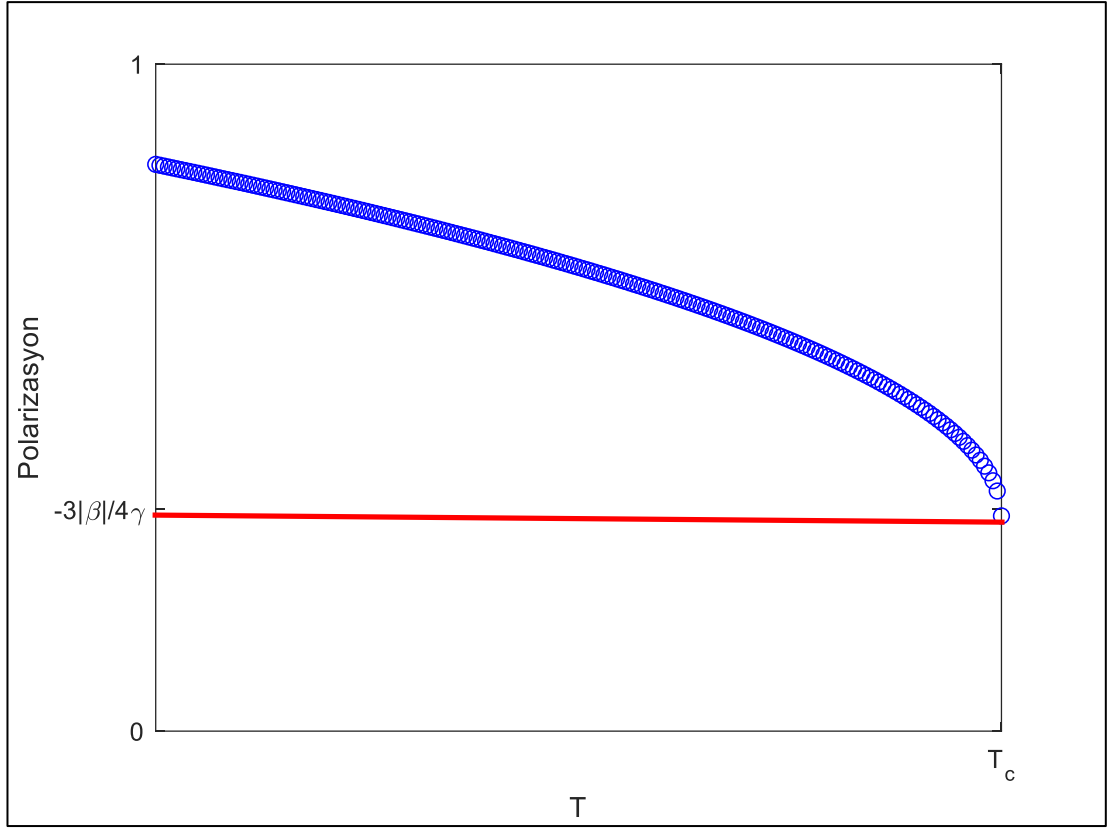
eşitliği elde edilir. Polarizasyon

$$\alpha = -(|\beta| + \gamma P^2)P^2 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \alpha_0(T - T_c) = -(|\beta| + \gamma P^2)P^2 \quad (2.39)$$

$$P_s^2 = \frac{\alpha_0(T - T_c)}{-(|\beta| + \gamma P^2)} \quad \Rightarrow \quad P_s^2 = \frac{\alpha_0(T - T_c)}{-\left(|\beta| - \gamma \frac{3|\beta|}{4\gamma}\right)} \quad (2.40)$$

$$P_s^2 = \frac{4\alpha_0(T - T_c)}{|\beta|} \quad (2.41)$$

olarak bulunur. Yukarıdaki denklemin kökünün alınmış hali polarizasyonu verir. Polarizasyonun sıcaklıkla değişimi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere II. tür faz geçiş polarizasyon türünden farklı olarak $T = T_c$ noktasında minimum şartını sağlamak için başlangıç veya sınır koşulu gibi bir koşula sahip olarak sıfırdan farklı bir değeri vardır.



Şekil 2.10: I. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla değişimi.

I. tür faz geçişlerinde $T = T_c$ için polarizasyonun değeri seri denkleminde yerine yazılırsa sıcaklık değeri

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\gamma} \quad (2.42)$$

olarak verilir [22]. II. tür faz geçişlerine benzer olarak dielektrik alınganlığın elektrik alan etkisi altında potansiyel terimi ekleyerek

$$\alpha(T - T_c)P_0 + 3\beta P_0^3 + 5\gamma P_0^5 - E = 0 \quad (2.43)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem $T > T_c$ için geçerliken $T < T_c$ için sağlanan denklem yukarıdaki beşinci kuvvete sahip eşitliğin çözülmesiyle elde edilir. E ifadesi sağ tarafa alınıp polarizasyonun dengedeyken dielektrik alınganlığın tersinin sıcaklıkla değişim ifadesi

$$\frac{\partial E}{\partial P_0} = \chi^{-1} \quad (2.44)$$

kullanılırsa kristalin dielektrik alınganlığının tersi

$$\frac{\partial E}{\partial P_0} = \chi^{-1} = \begin{cases} \frac{3\beta^2}{4\gamma} + 4\alpha_0(T_c - T), & T > T_c \\ \frac{3\beta^2}{4\gamma}, & T < T_c \end{cases} \quad (2.45)$$

bulunur. Bu durumda, ferroelektrik kristallerde serbest enerjinin T_c 'den büyük olduğunda serbest enerjinin minimumunun $P = 0$ 'da olduğu görülür. Fakat düşük sıcaklıklarda polarizasyonun minimumu belirlediği başka bir nokta daha çıkacaktır. Bunun nedeni altıncı derece terimin seriye eklenmesidir. Bu noktada serbest enerji T_c 'de olduğu gibi bu polarizasyon noktasında da sıfırdır. Daha da düşük sıcaklıklarda bu minimum noktası sıçrama yapar ve sıfırdan farklı bir değere sahip olur. Bu durum dielektrik alınganlığın tersinde de sıçrama yapmasına neden olur. Sonuç olarak kristalin serbest enerjisinde oluşan sıçrama yüksek dereceden terimlerin ve beşinci kuvvetten polarizasyona bağımlılıktan kaynaklanmaktadır.

Ferroelektriklerde soğuma ve ısınma oluşumlarından sonra faz geçişleri sıcaklığı farklı sıcaklıklarda olduğu için termal histerezis I. tür faz geçişi olarak meydana gelir. Bu termal histerezis sıcaklıkla değil de sıcaklığın değişimiyle bağlantılıdır. Bu da türevle ilişkilidir. Eğer hızlı bir değişim oluyorsa termal histerezis eğrisi yüksek bir değere sahiptir. Bu sebeple hızlı bir soğuma veya hızlı bir ısınma olursa sistemde bazı anomaliler oluşur. Küçük miktarda değişim oluyorsa buna paralel olarak termal histerezis eğrisinin değeri de küçük olur. Pratik olarak sonsuz hızda değişim veya sonsuz küçük hızlı değişim olmayacağından termal histerezis her zaman sonlu bir değer ortaya koyar. I. türün tam tersine II. tür faz geçişi olursa kristaller herhangi bir termal histerezis oluşturmazlar. Çünkü II. tür faz geçişinde sıçrama meydana gelmez.

3. ANTİFERROELEKTRİKLERDE YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ

Antiferroelektrik (AFE) malzemeler, komşu elektrik dipollerinin antiparalel yönelimi nedeniyle sıfır sonuçta ortaya çıkan makroskopik fiziksel polarizasyona sahip bir antipolar faz sergiler [23]. Ferroelektriğe (FE) benzer şekilde, AFE de polarizasyonun elektrik alanına bağımlılığını ancak çift histerezis döngüsü biçiminde gösterir [24]. AFE malzemelerinin termodinamik teorisi ilk olarak Kittel [5] tarafından Landau fenomenolojik teorisi kullanılarak önerildi. Kittel'in antiferroelektriklik modeli, eşdoğrusal (collinear) iki alt örgünün her birinin eşit büyüklükte ve zıt yönde bir alt örgü polarizasyonuna sahip olduğu, tek boyutlu iki alt örgü modelinin basit bir durumuna dayanmaktadır [9].

3.1. Antiferroelektrik Faz Geçişleri İçin Kittel Modeli

Kittel'in teorisine göre serbest enerji yoğunluk fonksiyonunu

$$f(P_a, P_b) = \frac{\alpha}{2}(P_a^2 + P_b^2) + \frac{\beta}{4}(P_a^4 + P_b^4) + \frac{\gamma}{6}(P_a^6 + P_b^6) + gP_aP_b - E(P_a + P_b) \quad (3.1)$$

olarak kabul edersek,

$$\alpha = g + \alpha_0(T - T_0) \quad (3.2)$$

biçiminde tanımlayabiliriz. α , α_0 , β ve γ Landau parametreleridir. P_a ve P_b başlıca iki alt örgü polarizasyon ifadeleridir. g ise herhangi bir elektrik alan uygulanması durumunda oluşan AFE kuplaj şiddetini gösterir ve pozitif olacağı açıktır. T ve T_0 sırasıyla sıcaklığı ve geçiş sıcaklığını temsil etmektedir.

Birinci dereceden geçişler için altıncı dereceden terim gerekirken ($\beta < 0$), ikinci dereceden geçişler için bu terim ihmal edilebilir duruma gelmektedir ($\beta > 0$).

Fiziksel ve aşamalı polarizasyonlar

$$P_{fiziksel} = P_a + P_b \quad ; \quad P_{aşamalı} = P_a - P_b \quad (3.3)$$

olarak sırasıyla tanımlanmıştır. Tablo 3.1’de fiziksel ve aşamalı polarizasyonların hangi durumda ne tür fazı gösterdiği gösterilmiştir.

Tablo 3.1: PE, AFE, FE ve FI faz durumları.

$P_{fiziksel} = P_{aşamalı} = 0$	PE faz
$P_{fiziksel} = 0, P_{aşamalı} \neq 0$	AFE faz
$P_{fiziksel} \neq 0, P_{aşamalı} = 0$	FE faz
$P_{fiziksel} \neq 0, P_{aşamalı} \neq 0$	FI faz

$P_{fiziksel} = P_p$ ve $P_{aşamalı} = P_s$ ifadelerini Kittel’in serbest enerji yoğunluğu formülüne koyarsak

$$f(P_p, P_s) = \frac{\alpha}{4}(P_p^2 + P_s^2) + \frac{\beta}{32}(P_p^4 + 6P_p^2 P_s^2 + P_s^4) + \frac{\gamma}{192}(P_p^6 + 15P_p^4 P_s^2 + 15P_p^2 P_s^4 + P_s^6) + \frac{g}{4}(P_p^2 - P_s^2) - EP_p \quad (3.4)$$

buluruz. P_p ve P_s ’ye göre sırasıyla türevleri

$$\frac{\partial f(P_p, P_s)}{\partial P_p} = \frac{1}{2}(\alpha + g)P_p + \frac{\beta}{8}(P_p^3 + 3P_p P_s^2) + \frac{\gamma}{32}(P_p^5 + 10P_p^3 P_s^2 + 5P_p P_s^4) - E \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial f(P_p, P_s)}{\partial P_s} = \frac{1}{2}(\alpha - g)P_s + \frac{\beta}{8}(3P_s P_p^2 + P_s^3) + \frac{\gamma}{32}(5P_s P_p^4 + 10P_p^2 P_s^3 + 5P_s^5) \quad (3.6)$$

olur. Bu denklemleri kullanarak bütün faz türlerinin serbest enerji yoğunluk fonksiyonlarını bulabiliriz.

3.1.1. II Mertebeli Antiferroelektrik Faz Geçişleri

İkinci dereceden geçişli durum için incelersek; P_p^6 , $P_p^4 P_s^2$, $P_p^2 P_s^4$ ve P_s^6 terimlerini ihmal edebiliriz. Türevleri buna göre düzenleyip minimum serbest enerji denklemlerini

$$\begin{aligned} P_p \left[\frac{\alpha + g}{2} + \frac{\beta}{8} (P_p^2 + 3P_s^2) \right] - E &= 0 \\ P_s \left[\frac{\alpha - g}{2} + \frac{\beta}{8} (3P_p^2 + P_s^2) \right] &= 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

şeklinde yazabiliriz. İkinci dereceden türevleri de incelediğimizde karşımıza dört farklı faz durumu çıkmaktadır. İkinci dereceden türev ifadesini

$$diff^2 = \frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} \frac{\partial^2 f}{\partial P_s^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial P_p \partial P_s} \right)^2 \quad (3.8)$$

şeklde yazarsak dört faz durumu

PE faz ($T > T_0$, $P_p = 0$ ve $P_s = 0$)

İkinci dereceden türev testini uyguladığımızda

$$diff^2 = -\frac{1}{4}g^2 + \frac{1}{4}\alpha^2, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} = \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2}g \quad (3.9)$$

bulunur. Fakat $f(P_p, P_s) = 0$ olacağı için sonuç anlamsızdır.

AFE faz ($T < T_0$, $P_p = 0$ ve $P_s = 2\sqrt{\frac{g-\alpha}{\beta}}$)

Burada,

$$diff^2 = 2g^2 - 3g\alpha + \alpha^2, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} = -\alpha + 2g \quad (3.10)$$

olur. $f(P_p, P_s) = -\frac{(g-\alpha)^2}{2\beta} < 0$ 'dir.

FE faz ($T < T_0 - \frac{3g}{\alpha_0}$, $P_p = 2\sqrt{\frac{-g-\alpha}{\beta}}$ ve $P_s = 0$)

$$diff^2 = 2g^2 + 3g\alpha + \alpha^2 \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} = -\alpha - g \quad (3.11)$$

olduğundan $f(P_p, P_s) = -\frac{(g+\alpha)^2}{2\beta} < 0$ elde edilir.

FI faz ($P_p = \sqrt{\frac{2g-\alpha}{\beta}}$ ve $P_s = 2\sqrt{\frac{-2g-\alpha}{\beta}}$)

Bu fazda bütün koşulları sağlayan sıcaklık ve geçiş sıcaklığı ilişkisi bulunmaz. İkinci dereceden türev testi

$$diff^2 = 2g^2 - \frac{1}{2}\alpha^2 \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} = -\frac{1}{4}\alpha + \frac{1}{2}g \quad (3.12)$$

ile $f(P_p, P_s) = \frac{-2g^2+\alpha^2}{4\beta} < 0$ bulunur. $E \neq 0$ olduğu durumun da ayrıca FE ve FI için incelenmesi gerekmektedir.

FE faz ($E \neq 0$)

$$P_p = \sqrt[3]{\frac{4E}{\beta} + \frac{4E}{\beta} \sqrt{1 + \frac{4(\alpha+g)^3}{27\beta E^2}}} + \sqrt[3]{\frac{4E}{\beta} - \frac{4E}{\beta} \sqrt{1 + \frac{4(\alpha+g)^3}{27\beta E^2}}} \quad (3.13)$$

$$P_s = 0$$

eşitlikleri ve ikinci dereceden türev testleri dahilinde

$$E^2 > \frac{-4(\alpha+g)^3}{27\beta} \quad (3.14)$$

bulunur.

FI faz ($E \neq 0$)

$$P_p = \sqrt[3]{-\frac{E}{2\beta} + \frac{E}{2\beta} \sqrt{1 + \frac{4(\alpha - 2g)^3}{27\beta E^2}}} + \sqrt[3]{-\frac{E}{2\beta} - \frac{E}{2\beta} \sqrt{1 + \frac{4(\alpha - 2g)^3}{27\beta E^2}}} \quad (3.15)$$

$$P_s = \sqrt{-3P_p^2 + \frac{4(g - \alpha)}{\beta}}$$

ile

$$E^2 > \frac{4(\alpha - 2g)^3}{27\beta} \quad (3.16)$$

elde edilmiştir.

3.1.2. I Mertebeli Antiferroelektrik Faz Geçişleri

Bu senaryo için ikinci dereceden geçişli AFE için yapılan ihmal etme işlemleri yapılamamaktadır. Diğer bir deyişle, P_p^6 , $P_p^4 P_s^2$, $P_p^2 P_s^4$ ve P_s^6 yüksek derece terimleri ihmal edilemez büyüklüktedir. Bu terimleri dahil ederek serbest enerji denklemini türev yöntemiyle sıfıra eşitlersek

$$\begin{aligned} \frac{\alpha + g}{2} P_p + \frac{\beta}{8} (P_p^3 + 3P_p P_s^2) + \frac{\gamma}{32} (P_p^5 + 10P_p^3 P_s^2 + 5P_p P_s^4) - E &= 0 \\ \frac{\alpha - g}{2} + \frac{\beta}{8} (P_s^2 + 3P_p^2) + \frac{\gamma}{32} (P_s^4 + 5P_p^4 + 10P_s^2 P_p^2) &= 0. \end{aligned} \quad (3.17)$$

$E = 0$ olduğu durumda, hem $P_p \neq 0$ hem de $P_s \neq 0$ (FI faz) için çözüm analitik bulunamamaktadır.

PE faz ($T > T_0$, $P_p = 0$ ve $P_s = 0$)

$$diff^2 = \frac{1}{4}(\alpha^2 - g^2) \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} = \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2}g \quad (3.18)$$

olduğundan, anlamsız bir çözüm

$$f(P_p, P_s) = 0 \quad (3.19)$$

ulaşılır.

$$\text{AFE faz } (T < T_0 + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma}, P_p = 0 \text{ ve } P_s = \sqrt{\frac{2|\beta| + 2\sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)}}{\gamma}})$$

$$\begin{aligned} diff^2 = & \left(\frac{\alpha - g}{2} + \frac{3\beta(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{4\gamma} \right. \\ & \left. + \frac{5(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{8\gamma} \right) \left(\frac{\alpha + g}{2} \right. \\ & \left. + \frac{3\beta(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{4\gamma} \right. \\ & \left. + \frac{5(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{8\gamma} \right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

ve

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} = & \frac{\alpha + g}{2} + \frac{3\beta(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{4\gamma} \\ & + \frac{5(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{8\gamma} \end{aligned} \quad (3.21)$$

buradan

$$\begin{aligned}
f(P_p, P_s) = & \frac{(\alpha - g)(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{2\gamma} \\
& + \frac{\beta(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})^2}{8\gamma^2} \\
& + \frac{(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})^3}{24\gamma^2}
\end{aligned} \tag{3.22}$$

olur.

$$\text{FE faz } (T > T_0 + \frac{\beta^2 - 20g\gamma}{8\alpha_0\gamma} + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{\beta^4 + 8g\beta^2\gamma}{\alpha_0^2\gamma^2}}, P_p = \sqrt{\frac{2|\beta| + 2\sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha + g)}}{\gamma}} \text{ ve } P_s = 0)$$

$$\begin{aligned}
diff^2 = & \left(\frac{\alpha - g}{2} + \frac{3\beta(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{4\gamma} \right. \\
& \left. + \frac{5(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{8\gamma} \right) \left(\frac{\alpha + g}{2} \right. \\
& \left. + \frac{3\beta(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{4\gamma} \right. \\
& \left. + \frac{5(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{8\gamma} \right)
\end{aligned} \tag{3.23}$$

ve

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} = & \frac{\alpha + g}{2} + \frac{3\beta(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{4\gamma} \\
& + \frac{5(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{8\gamma}
\end{aligned} \tag{3.24}$$

buradan

$$f(P_p, P_s) = \frac{(\alpha + g)(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})}{2\gamma} + \frac{\beta(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})^2}{8\gamma^2} + \frac{(|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)})^3}{24\gamma^2} \quad (3.25)$$

şeklinde bulunur.

FI faz ($E = 0$, $P_p \neq 0$ ve $P_s \neq 0$)

$$\begin{aligned} \frac{\alpha + g}{2} + \frac{\beta}{8}(P_p^2 + 3P_s^2) + \frac{\gamma}{32}(P_p^4 + 10P_p^2P_s^2 + 5P_s^4) &= 0 \\ \frac{\alpha - g}{2} + \frac{\beta}{8}(3P_p^2 + P_s^2) + \frac{\gamma}{32}(5P_p^4 + 10P_p^2P_s^2 + P_s^4) &= 0 \end{aligned} \quad (3.26)$$

denklemleri transandantal (yarı-analitik) yapıda oldukları için tamamen analitik olarak çözülemezler. Nümerik kök bulma algoritmaları ile bulunabilirler.

3.2. Antiferroelektriklerde Dielektrik Alınganlık

AFE'nin birinci ve ikinci dereceden geçişli durumları için dielektrik alınganlık denklemleri serbest enerji denklemlerinin türevli hallerinin tekrar diferansiyelinin alınmasıyla bulunabilirler. Bu diferansiyel E 'ye göre alınmalıdır.

3.2.1. II Mertebeli Antiferroelektriklerde Dielektrik Alınganlık

Elektrik alanın sıfır olduğu durum için χ 'yi bulmak istersek (PE faz $T > T_0$),

$$P_p \left[\frac{\alpha + g}{2} + \frac{\beta}{8}(P_p^2 + 3P_s^2) \right] - E = 0 \quad (3.27)$$

denkleminde $P_s = 0$ koyarak

$$\frac{\alpha + g}{2} P_p + \frac{\beta}{8} P_p^3 - E = 0 \quad (3.28)$$

elde edilir. Buradan E 'ye göre bir kez türevlendirilirse

$$\chi_{PE} = \left(\frac{\alpha_0(T - T_0)}{2} + g \right)^{-1} \quad (3.29)$$

bulunur. AFE faz ($T < T_0$) durumu için

$$P_s = 2 \sqrt{\frac{g - \alpha}{\beta}} \quad (3.30)$$

eşitliğini

$$P_p \left[\frac{\alpha + g}{2} + \frac{\beta}{8} (P_p^2 + 3P_s^2) \right] - E = 0 \quad (3.31)$$

içine koyup E 'ye göre bir kez türevi alındığında

$$\chi_{AFE} = (-\alpha_0(T - T_0) + g)^{-1} \quad (3.32)$$

şeklinde elde edilir. Aynı şekilde FE faz için

$$P_p \left[\frac{\alpha + g}{2} + \frac{\beta}{8} (P_p^2 + 3P_s^2) \right] - E = 0 \quad (3.33)$$

denkleminde $P_s = 0$ ve $P_p = 2 \sqrt{\frac{-g - \alpha}{\beta}}$ alıp bir defa türevlendirirsek

$$\frac{\alpha + g}{2}P_p + \frac{\beta}{8}P_p^3 - E = 0 \Rightarrow \frac{\alpha + g}{2}2\sqrt{\frac{-g - \alpha}{\beta}} + \frac{\beta}{8}8\sqrt{\frac{-g - \alpha}{\beta}}^3 - E = 0 \quad (3.34)$$

$$\frac{j2}{\sqrt{\beta}}\sqrt{\alpha + g}^3 = E \Rightarrow \chi_{FE} = -(\alpha_0(T - T_0) + 2g)^{-1}$$

olur. Eğer $E \neq 0$ olursa

$$P_p = \sqrt[3]{\frac{4E}{\beta} + \frac{4E}{\beta}\sqrt{1 + \frac{4(\alpha + g)^3}{27\beta E^2}}} + \sqrt[3]{\frac{4E}{\beta} - \frac{4E}{\beta}\sqrt{1 + \frac{4(\alpha + g)^3}{27\beta E^2}}} \quad (3.35)$$

$$P_s = 0$$

denklemlerini

$$P_p \left[\frac{\alpha + g}{2} + \frac{\beta}{8}(P_p^2 + 3P_s^2) \right] - E = 0 \quad (3.36)$$

içine yazıp türev alındığında

$$\chi_{FE}(E) = \frac{8}{\beta} \left\{ 3 \left(\sqrt[3]{\frac{4E}{\beta} + \frac{4E}{\beta}\sqrt{1 + \frac{4(\alpha + g)^3}{27\beta E^2}}} + \sqrt[3]{\frac{4E}{\beta} - \frac{4E}{\beta}\sqrt{1 + \frac{4(\alpha + g)^3}{27\beta E^2}}} \right)^2 + 4 \left(\frac{\alpha_0(T - T_0) + 2g}{\beta} \right)^{-1} \right\} \quad (3.37)$$

bulunmuştur. Aynıısı FI faz için $E \neq 0$ durumunda

$$P_p = \sqrt[3]{-\frac{E}{2\beta} + \frac{E}{2\beta} \sqrt{1 + \frac{4(\alpha - 2g)^3}{27\beta E^2}}} + \sqrt[3]{-\frac{E}{2\beta} - \frac{E}{2\beta} \sqrt{1 + \frac{4(\alpha - 2g)^3}{27\beta E^2}}} \quad (3.38)$$

$$P_s = \sqrt{-3P_p^2 + \frac{4(g - \alpha)}{\beta}}$$

denklemlerini

$$P_p \left[\frac{\alpha + g}{2} + \frac{\beta}{8} (P_p^2 + 3P_s^2) \right] - E = 0 \quad (3.39)$$

içine yazıp türev alındığında

$$\chi_{FE}(E) = -\frac{1}{\beta} \left\{ 3 \left(\sqrt[3]{-\frac{E}{2\beta} + \frac{E}{2\beta} \sqrt{1 + \frac{4(\alpha - g)^3}{27\beta E^2}}} + \sqrt[3]{-\frac{E}{2\beta} - \frac{E}{2\beta} \sqrt{1 + \frac{4(\alpha - g)^3}{27\beta E^2}}} \right)^2 + \left(\frac{\alpha_0(T - T_0) - 2g}{\beta} \right)^{-1} \right\} \quad (3.40)$$

elde edilir.

3.2.2. I Mertebeli Antiferroelektriklerde Dielektrik Alınganlık

Birinci dereceden geçişlerde dielektrik alınganlık hesabı

$$\frac{\alpha + g}{2} P_p + \frac{\beta}{8} (P_p^3 + 3P_p P_s^2) + \frac{\gamma}{32} (P_p^5 + 10P_p^3 P_s^2 + 5P_p P_s^4) - E = 0 \quad (3.41)$$

denklemine PE faz için $P_s = 0$ koyarsak ikinci derece geçişli durumun aynısını yeniden

$$\chi_{PE} = \left(\frac{\alpha_0(T - T_0)}{2} + g \right)^{-1} \quad (3.42)$$

şeklinde elde edebiliriz. AFE için ($E = 0$)

$$P_s = \sqrt{\frac{2|\beta| + 2\sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha - g)}}{\gamma}} \quad (3.43)$$

ifadesini

$$\frac{\alpha + g}{2} P_p + \frac{\beta}{8} (P_p^3 + 3P_p P_s^2) + \frac{\gamma}{32} (P_p^5 + 10P_p^3 P_s^2 + 5P_p P_s^4) - E = 0 \quad (3.44)$$

yerine yazarak diferansiyelini alırsak ($P_p = 0$)

$$\chi_{AFE} = \left(-2\alpha_0(T - T_0) + g + \frac{\beta^2}{2\gamma} + \frac{|\beta|}{2\gamma} \sqrt{\beta^2 - 4\alpha_0\gamma(T - T_0)} \right)^{-1} \quad (3.45)$$

olarak bulunur. FE faz için

$$P_p = \sqrt{\frac{2|\beta| + 2\sqrt{\beta^2 - 4\gamma(\alpha + g)}}{\gamma}} \quad (3.46)$$

ifadesini yerine koyup türev alırsak

$$\chi_{FE} = \left(-2\alpha_0(T - T_0) - 4g + \frac{\beta^2}{2\gamma} + \frac{|\beta|}{2\gamma} \sqrt{\beta^2 - 4\alpha_0\gamma(T - T_0) - 8g\gamma} \right)^{-1} \quad (3.47)$$

bulunur. Diğer durumlar için tam analitik veya yarı-analitik sonuçlar bulunmaz.

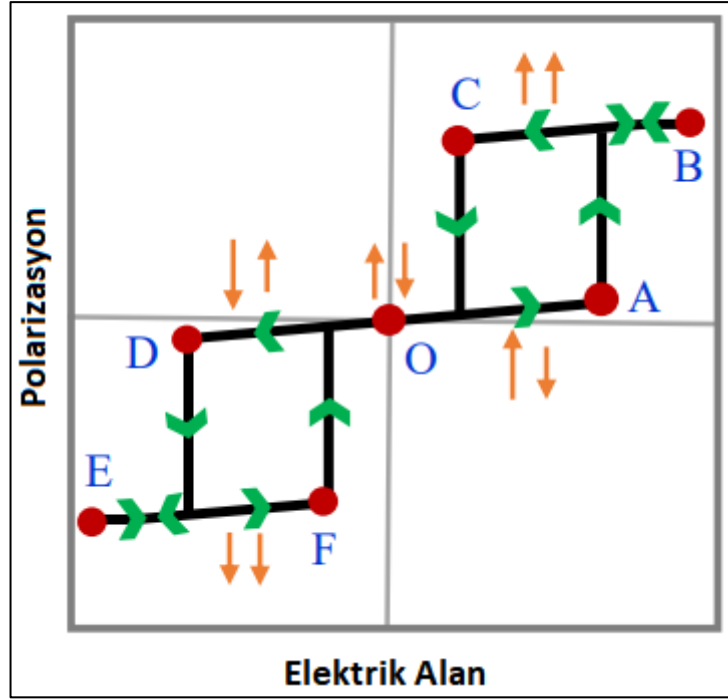
3.3. Antiferroelektriklerde Polarizasyon Döngüsü

Polar olmayan AFE dışarıdan bir elektrik alanının uygulanmasıyla kolayca polar bir FI veya FE fazına geçebilmektedir (Polar olmayan AFE ve polar FI veya FE fazı arasında çok az bir enerji farkı olduğu için). Bu davranış

$$f(P_p, P_s) = \frac{\alpha}{4}(P_p^2 + P_s^2) + \frac{\beta}{32}(P_p^4 + 6P_p^2P_s^2 + P_s^4) + \frac{\gamma}{192}(P_p^6 + 15P_p^4P_s^2 + 15P_p^2P_s^4 + P_s^6) + \frac{g}{4}(P_p^2 - P_s^2) - EP_p \quad (3.48)$$

denklemindeki $-EP_p$ küblaj terimiyle oluşur. Bilindiği üzere $P_p = P_{fiziksel}$ ölçülebilir bir büyüklük iken $P_s = P_{aşamalı}$ ölçülebilir değildir.

Tipik bir AFE'ye uygulanmış elektrik alanının polarizasyon ile davranışı çift histerezis döngüsü oluşturur ($T < T_c$). Bu döngü Şekil X'de gösterilmiştir [9].



Şekil 3.1: $T < T_c$ için tipik bir AFE malzemesinin çift histerezis döngülerinin şematik diyagramı. Çift histerezis eğrisindeki anahtar durumlar O-F olarak işaretlenmiştir. Turuncu oklar alt örgü polarizasyonlarını temsil eder.

Şekil 3.1’de tam O noktasında elektrik alan uygulanmadığından herhangi bir polarizasyon görülmez. Çünkü O noktasında alt örgü polarizasyonları birbirini yok ederler. Elektrik alan $E > 0$ olduğu andan itibaren elektrik alana paralel olan alt örgü polarizasyonu baskın çıkmaya başlar ve toplam net polarizasyon sıfırdan farklı olur. Böylece OA çizgisi ile FI faz oluşur. Eğer elektrik alan g AFE küblajını yenecek seviyede güçlenirse, alt örgü baskınlığı tersine döner ve elektrik alana paralel olmayan alt örgü baskınlığa başlayarak tam A noktasında polarizasyonu tersine döndürür. Bu durum FI fazdan FE faza geçişi $E = E_{FI \rightarrow FE}$ kritik elektrik alan ile sağlanır. Elektrik alan daha da artarsa ($E > E_{FI \rightarrow FE}$) polarizasyon B noktasında doymaya ulaşarak tamamlanır. Eğer elektrik alan azaltılırsa histerezis eğrisi BC’yi takip ederek FE durumuna devam eder. Elektrik alan azaltılmaya devam ederse C noktasına ulaşılır ve burada bu sefer $E = E_{FE \rightarrow FI}$ geçişi oluşur. Dikkat edilirse $E_{FI \rightarrow FE} = E_{FE \rightarrow FI}$ eşitliğine ulaşılsa, ikinci dereceden geçiş ikinci derece türevden sürekli değişim gösterir ($diff = \frac{\partial^2 f}{\partial P_p^2} \frac{\partial^2 f}{\partial P_s^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial P_p \partial P_s} \right)^2$). Eğer $E_{FI \rightarrow FE} \neq E_{FE \rightarrow FI}$ olursa FI fazdan FE faza geçiş olur (FI ikinci türevi sıfır olduğunda). FE ikinci türevi sıfır olup FI ikinci

türevi sıfırdan farklıysa FE fazdan FI faza geçiş olur. Bu FI fazdan FE faza veya FE fazdan FI faza geçişi çözebilmek için genel olarak iki yol izlenir:

$\frac{\partial f}{\partial P_s} = 0$ ifadesinden P_s çekilerek ikinci türev testinde sıfır olduğu P_p ifadesi çıkarılır.

Bulunan P_p ifadesi $\frac{\partial f}{\partial P_p} = 0$ eşitliğinde yerine konularak uygulanan elektrik alan için çözüm yapılır.

$\frac{\partial f}{\partial P_s} = 0$ ifadesinden P_s çekilerek $\frac{\partial f}{\partial P_p} = 0$ eşitliğinde yerine konulur. P_p ve E içeren denklem ikinci türev testinde sıfır olduğu yerine konularak uygulanan elektrik alan için çözüm yapılır.

3.3.1. II Mertebeli Antiferroelektriklerde Polarizasyon Döngüsü

$\text{diff}_{FE} = 0$ ifadesini $E_{FE \rightarrow FI}$ için uyguladığımızda ($P_s = 0, P_p \neq 0$)

$$\text{diff}_{FE} = \left[\frac{1}{2}(\alpha - g) + \frac{3\beta}{8}P_p^2 \right] \left[\frac{1}{2}(\alpha + g) + \frac{3\beta}{8}P_p^2 \right] = 0 \quad (3.49)$$

için

$$P_{p,1} = \pm \frac{2\sqrt{-(\alpha - g)}}{\sqrt{3\beta}} \quad , \quad P_{p,2} = \pm \frac{2\sqrt{-(\alpha + g)}}{\sqrt{3\beta}} \quad (3.50)$$

bulunur. Bunlar yerine yazıldığında

$$E = \frac{\alpha + g}{2}P_p + \frac{\beta}{8}P_p^3 \quad (3.51)$$

$$E_{FE \rightarrow FI} = \pm \frac{2(\alpha_0(T - T_0) + 3g)\sqrt{-\alpha_0(T - T_0)}}{3\sqrt{3\beta}} \quad (3.52)$$

reel kökleri elde ederiz. Diğer bir yaklaşımla

$$P_s^2 = -\frac{4(\alpha - g)}{\beta} - 3P_p^2 = 0 \quad (3.53)$$

ifadesini FE kararlılık sınırında kullanırsak

$$P_p = \pm \frac{2\sqrt{-(\alpha - g)}}{\sqrt{3\beta}} \quad (3.54)$$

elde ederiz ve buradan

$$E = \frac{\alpha + g}{2} P_p + \frac{\beta}{8} P_p^3 \quad (3.55)$$

$$E_{FE \rightarrow FI} = \pm \frac{2(\alpha_0(T - T_0) + 3g)\sqrt{-\alpha_0(T - T_0)}}{3\sqrt{3\beta}}$$

bulunur.

İkinci metodu kullanırsak $P_s = 0$ için $E = \frac{\alpha+g}{2} P_p + \frac{\beta}{8} P_p^3$ kübik denklemi elde edilir.

Bu denklemin kökleri ikinci türev testinde

$$diff_{FE} = \left[\frac{1}{2}(\alpha - g) + \frac{3\beta}{8} P_p^2 \right] \left[\frac{1}{2}(\alpha + g) + \frac{3\beta}{8} P_p^2 \right] = 0 \quad (3.56)$$

yerine yazılırsa

$$E_{FE \rightarrow FI} = \pm \frac{2(\alpha_0(T - T_0) + 3g)\sqrt{-\alpha_0(T - T_0)}}{3\sqrt{3\beta}} \quad (3.57)$$

kritik alanı bulunur.

Aynı işlemleri $diff_{FI} = 0$ için yaparsak $E_{FI \rightarrow FE}$ için

$$P_s = \sqrt{-3P_p^2 + \frac{4(g - \alpha)}{\beta}} \quad (3.58)$$

ifadesi

$$diff_{FI} = -\frac{1}{4}[-\alpha + 2g - 3\beta P_p^2][4(\alpha - g) + 3\beta P_p^2] = 0 \quad (3.59)$$

ikinci derece türev testinde yerine yazılırsa

$$P_{p,1} = \pm \frac{2\sqrt{-(\alpha - g)}}{\sqrt{3\beta}} \quad , \quad P_{p,2} = \pm \frac{2\sqrt{-(\alpha + g)}}{\sqrt{3\beta}} \quad (3.60)$$

şeklinde elde edilir. $P_{p,2}$ elektrik alanlı denklemde yerine yazılırsa, kritik elektrik alan

$$E_{FI \rightarrow FE} = \pm \frac{2(-\alpha_0(T - T_0) + g)\sqrt{-\alpha_0(T - T_0) + g}}{3\sqrt{3\beta}} \quad (3.61)$$

olarak bulunur. İkinci metod ile kritik elektrik alan bulunmak istenirse

$$P_s = \sqrt{-3P_p^2 + \frac{4(g - \alpha)}{\beta}} \quad (3.62)$$

ifadesi

$$P_p \left[\frac{\alpha + g}{2} + \frac{\beta}{8}(P_p^2 + 3P_s^2) \right] - E = 0 \quad (3.63)$$

denkleminde yerine yazılıp

$$\beta P_p^3 + (\alpha - 2g)P_p + E = 0 \quad (3.64)$$

kübik denklemi elde edilir. Bu denklemden elde edilen P_p kökleri ikinci derece türev ifadesi

$$diff_{FI} = -\frac{1}{4}[-\alpha + 2g - 3\beta P_p^2][4(\alpha - g) + 3\beta P_p^2] = 0 \quad (3.65)$$

içine yazılarak kritik elektrik alan ifadeleri aşağıdaki gibi elde edilir:

$$E_{FI \rightarrow FE} = \pm \frac{2(-\alpha_0(T - T_0) + g)\sqrt{-\alpha_0(T - T_0) + g}}{3\sqrt{3\beta}}. \quad (3.66)$$

3.3.2. I Mertebeli Antiferroelektriklerde Polarizasyon Döngüsü

$diff_{FE} = 0$ ve $P_s = 0$ ifadeleri birinci dereceden geçişli AFE için

$$diff_{FE} = \left[\frac{1}{2}(\alpha - g) + \frac{3\beta}{8}P_p^2 + \frac{5\gamma}{32}P_p^4 \right] \left[\frac{1}{2}(\alpha + g) + \frac{3\beta}{8}P_p^2 + \frac{5\gamma}{32}P_p^4 \right] = 0 \quad (3.67)$$

olur. Bu denklemi P_p 'yi çıkarmak için çözersek dört farklı ($\pm$ terimli toplam sekiz farklı)

$$\begin{aligned} P_{p,1} &= \pm \sqrt{\frac{-2(-3|\beta| + \sqrt{9\beta^2 - 20\gamma(\alpha - g)})}{5\gamma}} \\ P_{p,2} &= \pm \sqrt{\frac{-2(3|\beta| + \sqrt{9\beta^2 - 20\gamma(\alpha - g)})}{5\gamma}} \\ P_{p,3} &= \pm \sqrt{\frac{-2(-3|\beta| + \sqrt{9\beta^2 - 20\gamma(\alpha + g)})}{5\gamma}} \end{aligned} \quad (3.68)$$

$$P_{p,4} = \pm \sqrt{\frac{-2(3|\beta| + \sqrt{9\beta^2 - 20\gamma(\alpha + g)})}{5\gamma}}$$

P_p kökleri bulunur. Bu kökler

$$\frac{\alpha + g}{2} P_p + \frac{\beta}{8} (P_p^3 + 3P_p P_s^2) + \frac{\gamma}{32} (P_p^5 + 10P_p^3 P_s^2 + 5P_p P_s^4) - E = 0 \quad (3.69)$$

içine teker teker yazıldığında dört farklı analitik denklem

$$\begin{aligned} E_1 &= \sqrt{\frac{5}{2}} \left\{ \frac{3\beta^2 - 10(2\alpha + 3g)\gamma + \beta\sqrt{9\beta^2 - 20(\alpha - g)\gamma}}{25\sqrt{10}\gamma} \right\} P_{p,1} \\ E_2 &= -\sqrt{\frac{5}{2}} \left\{ \frac{3\beta^2 - 10(2\alpha + 3g)\gamma - \beta\sqrt{9\beta^2 - 20(\alpha - g)\gamma}}{25\sqrt{10}\gamma} \right\} P_{p,2} \\ E_3 &= \sqrt{\frac{5}{2}} \left\{ \frac{3\beta^2 - 20(\alpha + g)\gamma + \beta\sqrt{9\beta^2 - 20(\alpha + g)\gamma}}{25\sqrt{10}\gamma} \right\} P_{p,3} \\ E_4 &= -\sqrt{\frac{5}{2}} \left\{ \frac{3\beta^2 - 20(\alpha + g)\gamma - \beta\sqrt{9\beta^2 - 20(\alpha + g)\gamma}}{25\sqrt{10}\gamma} \right\} P_{p,4} \end{aligned} \quad (3.70)$$

elde edilmiştir. Birinci yöntem alternatif olarak

$$\frac{\alpha - g}{2} + \frac{\beta}{8} (P_s^2 + 3P_p^2) + \frac{\gamma}{32} (P_s^4 + 5P_p^4 + 10P_s^2 P_p^2) = 0. \quad (3.71)$$

denkleminde P_s^2 'yi çekip

$$P_s^2 = -5P_p^2 + \frac{2|\beta|}{\gamma} \pm 2 \sqrt{5P_p^4 - \frac{2|\beta|}{\gamma} P_p^2 + \frac{\beta^2 - 4\alpha_0(T - T_0)\gamma}{\gamma^2}} = 0 \quad (3.72)$$

P_p için çözersek iki farklı kök

$$\begin{aligned} P_{p,1} &= \pm \sqrt{\frac{-2(-3|\beta| + \sqrt{9\beta^2 - 20\gamma(\alpha - g)})}{5\gamma}} \\ P_{p,2} &= \pm \sqrt{\frac{-2(3|\beta| + \sqrt{9\beta^2 - 20\gamma(\alpha - g)})}{5\gamma}} \end{aligned} \quad (3.73)$$

elde ederiz ve bunları

$$\frac{\alpha + g}{2} P_p + \frac{\beta}{8} (P_p^3 + 3P_p P_s^2) + \frac{\gamma}{32} (P_p^5 + 10P_p^3 P_s^2 + 5P_p P_s^4) - E = 0 \quad (3.74)$$

ifadesinde yerine koyarak kritik elektrik alan

$$\begin{aligned} E_{FE \rightarrow FI,1} &= \pm \sqrt{\frac{3|\beta| + \sqrt{9\beta^2 - 20\alpha_0\gamma(T - T_0)}}{6250\gamma^3}} \left(3\beta^2 \right. \\ &\quad \left. - 10\gamma(2\alpha_0(T - T_0) + 5g) - |\beta|\sqrt{9\beta^2 - 20\alpha_0\gamma(T - T_0)} \right) \\ E_{FE \rightarrow FI,2} &= \pm \sqrt{\frac{3|\beta| + \sqrt{9\beta^2 - 20\alpha_0\gamma(T - T_0)}}{6250\gamma^3}} \left(-(3\beta^2 \right. \\ &\quad \left. - 10\gamma(2\alpha_0(T - T_0) + 5g)) - |\beta|\sqrt{9\beta^2 - 20\alpha_0\gamma(T - T_0)} \right) \end{aligned} \quad (3.75)$$

dört adet $E_{FE \rightarrow FI}$ kökleri bulunur. $E_{FI \rightarrow FE}$ için bu işlemler yapılırsa yarı veya tam kapalı formda bir analitik sonuca ulaşılamaz.

4. ORANTISIZ YAPILI FERROELEKTRİKLER

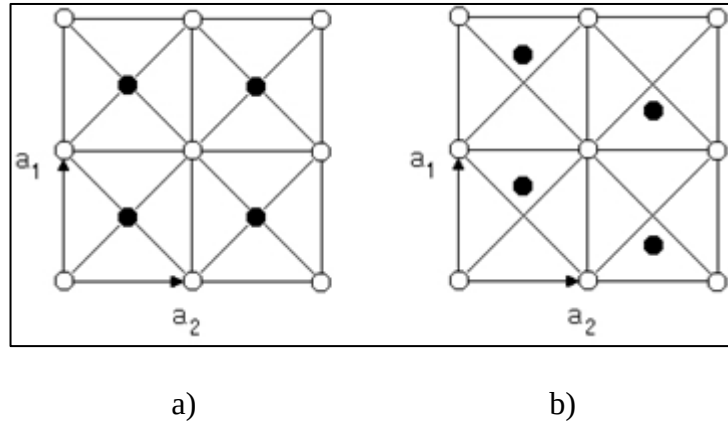
4.1. Orantısız Faz

Tunel vd. 1936'da AuTe_2 kristalinde daha önce görülmeyen yükselmeleri X ışını kaynak altında spektrum analizinde farkettiler [29]. Bunun açıklaması başka ferroelektrik kristallerde de denenerek polar faza geçişte orantısız faz olarak adlandırıldı [22]. Sıcaklığın düşmesiyle sırasıyla paraelektrik, orantısız ve orantılı fazlar olmak üzere faz geçişleri olur. Sıcaklığın artmasıyla bu sıranın tam tersinin olduğu gösterim Şekil 4.1'te verilmiştir.

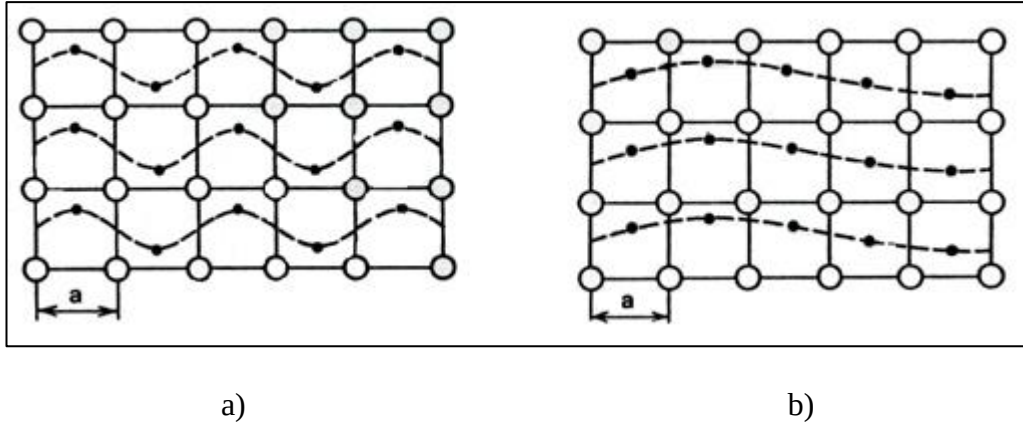


Şekil 4.1: Sıcaklığa göre ferroelektrik kristallerde oluşan genel kapsamlı faz geçişleri.

Orantısız faz durumu ekstradan orantısız süper yapıda faz olarak da meydana gelebilir. Örneğin Şekil 4.2'te verilen faz geçişini inceleyelim. Şekil 4.3a'da kesik kesik göste-



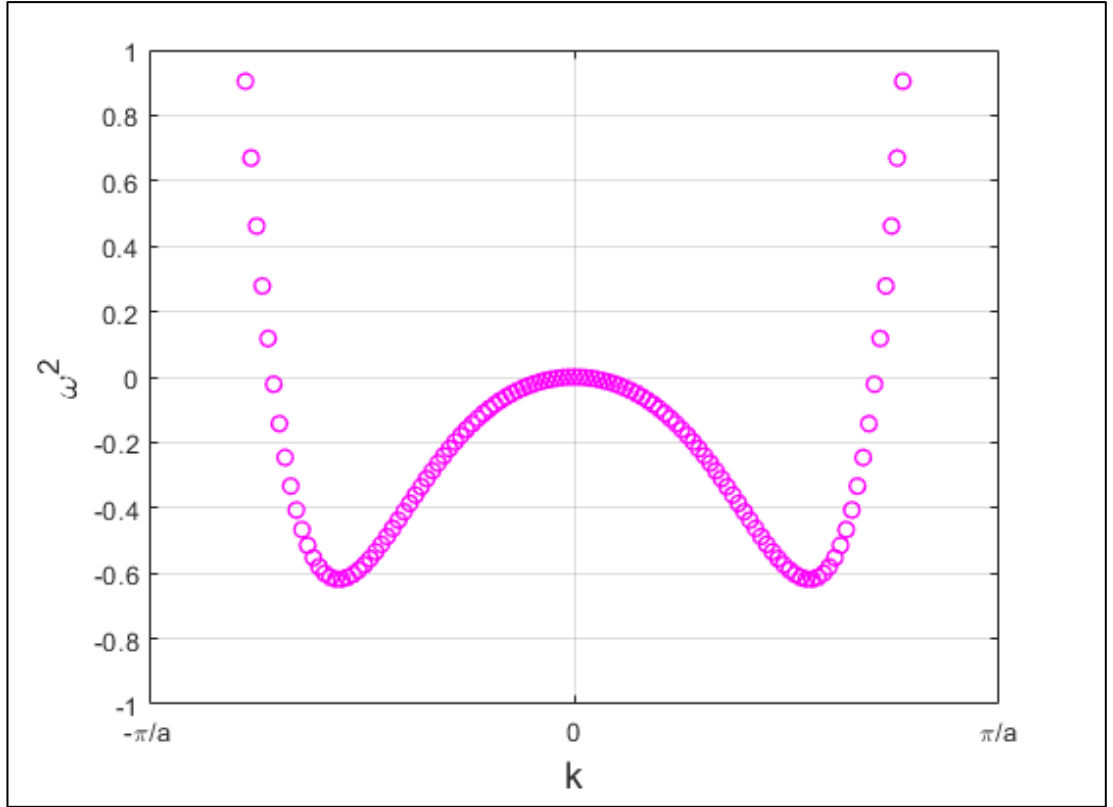
Şekil 4.2: a) Paraelektrik faz, b) Siyah noktalı atomların merkezden çıkarak yer değiştirmesiyle oluşan faz.



Şekil 4.3: i) Periyodu faz geçişi öncesi periyodunun iki katı olan orantılı süper yapı faz geçişi, ii) Orantısız faz geçişi (önceki periyot ile bir ilişkisi olmayan tür).

rilen çizgi paraelektrik fazdaki periyodunun iki katı bir periyoda sahip olmuş donmuş bir dalganın durumunu gösterir. Periyot iki kat büyüdüğü için bu olay süper yapı olarak adlandırılır. Ayrıca, faz geçişi böyle olursa orantılı faz geçişi olarak da söylenebilir. Faz geçişinden önceki periyot faz geçişi sonrası periyoduyla herhangi bir ilişki içinde olmazsa bu yapı orantısız faz geçişidir. Diğer bir deyişle, donmuş dalganın faz geçişi öncesindeki dalga boyu $\lambda_{\text{önce}}$ ile faz geçişi sonrası dalga boyuyla λ_{sonra} orantısız $\frac{\lambda_{\text{önce}}}{\lambda_{\text{sonra}}} = n$ ise (n sayısı integer değilse) orantısız süper yapı faz geçişi olur.

Şekil 4.4'den periyodunun orantısız olduğu frekansın karesiyle görülmektedir. Faz geçişi öncesi periyodu $T_{\text{önce}}$ ile faz geçişi sonrası periyodu T_{sonra} oranı $\frac{T_{\text{önce}}}{T_{\text{sonra}}}$ tam sayı olmuyorsa yani oranın sonucu noktadan sonra çok küçük bir fark ile oluşuyorsa bu duruma orantısız faz geçişi denir. Sayısal bir örnekle açıklamak gerekirse, TlInS_2 kristalindeki ilk faz geçişi 216 K'de olur. Tam bu sıcaklıkta $\left(\frac{T_{\text{önce}}}{T_{\text{sonra}}}\right)^{-1} = 4.0012$ de gerindedir. Tam sayı olan 4'ten 0.0012'lik fark orantısızlık farkıdır ve orantısızlığın



Şekil 4.4: $\omega^2(k)$ karakteristik ifadenin dalga vektörüyle değişimi.

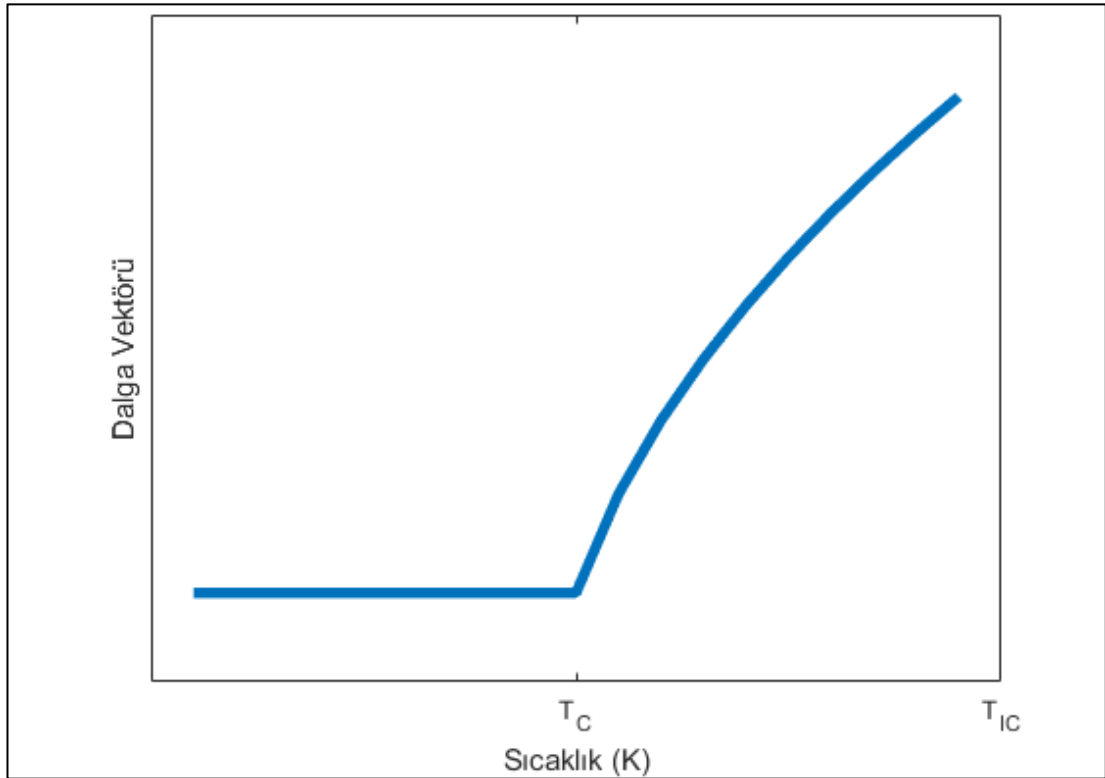
büyükliğini gösterir. Bu orantısızlık frekans spektrumunda beklenmeyen rezonans yükselmelerine neden olur. Bu yükselmeler orantısız faz geçişinin kanıtıdır.

Teoride orantısız yapının oluşması çok açıktır. Sıcaklık düştüğünde kristal modunun $k = 0$ dalga vektörüne tekabül ettiği yani bu noktada yumuşaması faz geçişini, diğer kısımlarda Brillouin alanının kenarlarına gelerek $k = \pm\pi/a$ kısımlarında yumuşamasıyla yine faz geçişini göstermektedir. Şekil 1.18'deki $\omega^2(k)$ şiddet çizgisi ile faz geçişlerinin $k = 0$ 'da ve $k = \pm\pi/a$ kısımlarında gerçekleştiği görülebilmektedir. Bu noktaların yanında başka noktalarda da bu tür oluşumların olup olmadığı $\omega^2(k)$ 'nin karakteristik denkleminin çözülmesiyle elde edilebilir. Denklemin çözülmesiyle Brillouin alanının herhangi bir kısmında faz geçiş noktası çıkabilir. Bu durumda faz geçiş sıcaklığı belli olmayan bir noktadadır. Bu belirsizlik durumu faz geçiş sıcaklığında donmuş dalgaya eş değerdir ve bu nedenle orantısız süper yapıdır diyebiliriz.

Ferroelektrik kristalde sıcaklık ve elektrik alan kaynağının (herhangi bir frekansta olabilir) değişimi ile periyot orantısız değişebilir ve böylece orantısız faz geçişi

meydana gelebilir. Elektrik alan kaynağının değişmesi faz geçişinin olduğu sıcaklık konumunu değiştirir. Bu değişim sonucunda oluşan yeni periyot elektrik alanın değişmesiyle orantısız da olabilir orantılı da olabilir.

Ferroelektrik kristalin sıcaklığı düşürüldüğünde paraelektrik fazdan orantısız faza T_{IC} sıcaklığında geçer. T_{IC} sıcaklığında dalga sinüsoidal bir yapıdadır. Daha doğrusu dalganın şekil biçimi modüle edilmiş birim genlik fonksiyonudur (herhangi bir taşıyıcı frekansıya modüle edilmiş kare dalga benzeri). Daha sonra T_{IC} 'den T_C 'ye kadar orantısız faz durumu devam eder. Bu durumun temsili davranışı Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Dalga vektörünün sıcaklıkla orantısız fazdan orantılı faza geçişi.

Orantısız fazlı kristaller aşağıdaki nedenlerden dolayı araştırılması önem kazanmıştır:

- Orantısız modülasyon herhangi bir simetri bölgesinde bulunmaz,
- modülasyon dalgası sinüsoidal davranıştan modüle edilmiş darbe türü davranışa geçerek bu davranışın Sine-Gordon denklemiyle açıklanması,
- orantısız fazın örgü yapısının normal kristallerden farklı olması.

Sıcaklık düştüğünde modülasyon sinüsoidal yapıdan soliton diye adlandırılan dar bir biçimde ayrılmış modüle edilmiş kare dalgaya dönüştüğü bilinmektedir. Soliton genişliği d_0 , iki soliton arası mesafe x_0 ve soliton yoğunluğu $n_s = \frac{d_0}{x_0}$ olur [34]. Sıcaklık düştükçe orantısız faz sıcaklığından orantılı faz sıcaklığına yaklaşıldığı için soliton genişliği d_0 azalır böylece iki soliton arası mesafe x_0 yükselir. d_0 'ın azalıp x_0 'ın artmasıyla soliton yoğunluğu n_s azalır ve sıfıra doğru yakınsar. $n_s = 0$ olduğunda orantılı faz geçişine ulaşılmış olur, sıcaklık $T = T_C$ 'ye gelir. Örneğin T_C sıcaklığı TlInS_2 için 204 K iken TlGaSe_2 yapısında 107 K'de oluşur.

Orantısız fazdan orantılı faza başarılı bir şekilde geçişi sağlayan teorilerden biri Landau teorisidir [29]. İlk olarak orantısız fazı belirleyen düzen parametresinin ne olacağının kararı verilmelidir. Faz geçişini dalga vektörü karakterize eder. Bu sebeple, $T = T_{IC}$ sıcaklığı $\omega^2(k)$ fonksiyonunun k ekseninde $k = k_0$ noktasına geldiği noktadır [22]. Şimdi, gelen noktanın normal örneğine η_k diyelim ve formülü

$$\eta_k = \frac{1}{V} \int \eta(r) e^{ikr} dr \quad (4.1)$$

konumsal Fourier transformu ile tanımlanır. r konum değişkeni ve V hacimdir. Simetri transformasyonu yardımı ile $r \rightarrow r + a$, a mesafesini alarak değiştirelim. $\eta(r) = \eta(r + a)$ 'ya dönüşeceğinden $\eta(r)$ ifadesi değişmezlik özelliğine uyar. Aynı zamanda bunun ispatını $\eta(r)$ 'yi e^{ika} ile çarparak yapabiliriz. Bu da $\eta(r) = \eta^*(r)$ eşitliğini ortaya çıkarır, yani $\eta(r)$ 'nin konjugesi kendisine eşittir. Termodinamik potansiyel Q için ve konjugesi Q^* için $Q = Q(k_0)$ ve $Q^* = Q^*(k_0)$ ifadeleri ile işlemlere devam edilecektir.

İkinci dereceden seriye açıldığı kabulüyle

$$\frac{1}{2} A Q Q^* + \frac{1}{4} B Q^2 Q^{*2} \quad (4.2)$$

ifadesi yazılır. $k \rightarrow -k$ invaryantlığından yararlanarak değişmezlik ile termodinamik potansiyeli incelersek

$$f(\rho) = f(\rho^2) = \frac{1}{2}A\rho^2 + \frac{1}{4}B\rho^4 \quad (4.3)$$

seri açılımına ulaşırız. $Q = \rho e^{i\varphi x}$ olduğunda, orantısız fazın serbest enerjisi $f(\rho)$ 'dur. Burada işlem kolaylığı açısından sabit genlik yaklaşımına gidilmiştir. $A = A'(T - T_i)$ ve B herhangi bir sabittir. Denklem (1.36) üniform şartında olduğundan eksiktir, burada üniform olmayan durumu incelemek daha genel olur. Böylece, ferroelektrik kristalini küçük parçalara ayrıldığını varsayalım. Bu küçük bölge bazında düşünürsek $\eta(r)$ ifadesinin ihmal edilebilir seviyede değişir olduğunu görebiliriz. Bu sebeple işlem kolaylığı açısından $\eta(r)$ 'ın değişmez olarak alınabilir. Bir bölgeyle diğer bölgeler arasındaki ilişki

$$|\eta(x_n) - \eta(x_{n+1})|^2 \quad (4.4)$$

ile verilir ve

$$\frac{1}{2}\kappa \left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2 \Rightarrow \frac{1}{2}\kappa \frac{\partial Q}{\partial x_i} \frac{\partial Q^*}{\partial x_k} \quad (4.5)$$

şeklindedir. κ rastgele bir sabitken Q ve Q^* 'ların eşitlerini koyarsak, komşu bölgelerin etkileşimlerini kolaylaştırabiliriz. Daha genel bir ifade ile bu terimi düzenlemek istersek, Green Teoremi'ne benzer bir hareketle

$$\frac{1}{2}\kappa \frac{\partial Q}{\partial x_i} \frac{\partial Q^*}{\partial x_k} \Rightarrow \frac{1}{2}i\sigma \left(Q^* \frac{\partial Q}{\partial x} - Q \frac{\partial Q^*}{\partial x} \right) \quad (4.6)$$

Liftshitz invaryantı oluşur. Burada σ yine rastgele bir sabittir. $\frac{1}{2}D(Q^p + Q^{*p})$ 'i eklersek ve $Q = \rho e^{i\varphi x}$ ile, orantısız fazın serbest enerjisi

$$f(\rho) = f(\rho^2) = \frac{1}{2}A\rho^2 + \frac{1}{4}B\rho^4 + D\rho^p \cos(p\varphi) - \sigma p^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{2}\kappa p^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 \quad (4.7)$$

bulunur. Euler-Lagrange denklemi

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \frac{d\varphi}{dx}} = 0 \quad (4.8)$$

kullanılarak $\varphi(x)$ 'in sağladığı diferansiyel denklem

$$\kappa p^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + Dp\rho^p \sin(p\varphi) = 0. \quad (4.9)$$

Sine-Gordon diferansiyel denklem olarak da adlandırılır ve çözümü literatürde iyi bilinmektedir. Bu denklemi x 'e göre integralinin alınıp $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ teriminin çekilmesi ile

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \sqrt{z - \frac{4D}{\kappa} \rho^{p-2} \sin^2\left(\frac{1}{2}p\varphi\right)} \quad (4.10)$$

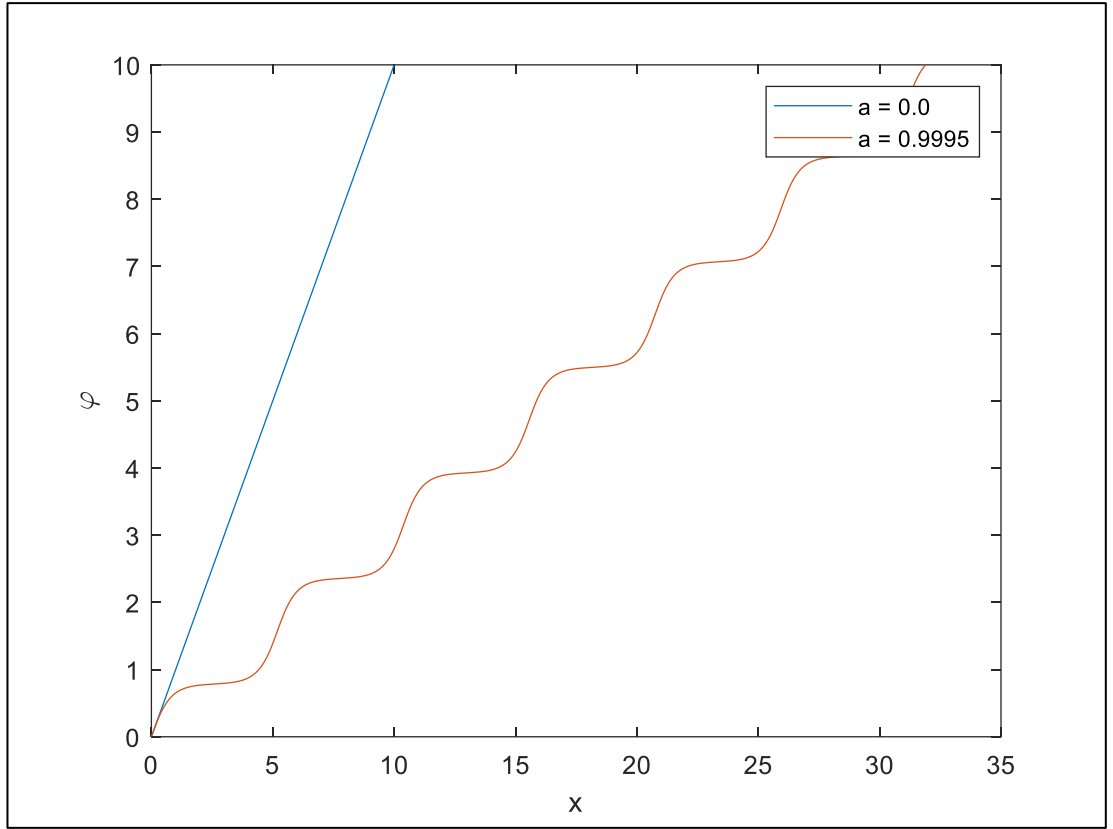
bulunur. z integral değişkenidir. Eliptik integrallerin yardımı sonucu x için

$$x = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^\varphi \frac{1}{\sqrt{1 - a \sin^2\left(\frac{1}{2}p\varphi\right)}} d\varphi \quad (4.11)$$

olur. Burada $a = \frac{4D}{\kappa z} \rho^{p-2}$ 'dir. Aynı zamanda φ 'nin ikinci türevinin sıfır olduğu yer $\sqrt{z}$ 'dir ve bu ancak ve ancak $\frac{1}{2}p\varphi = m\pi$ ($m = 1, 2, 3 \dots$) ile mümkündür. $\Delta\varphi = 2\pi/p$ ile (4.11) düzenlendiğinde

$$x = x_0 = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^{2\pi/p} \frac{1}{\sqrt{1 - a \sin^2\left(\frac{1}{2}p\varphi\right)}} d\varphi \quad (4.12)$$

biçimini alır. x_0 solitonların arasındaki uzaklıktır. Sıcaklıkla bu uzaklık değişir. Yani solitonların aynı mesafedeki sayıları artar. $p = 4$ ve $z = 1$ için $\varphi(x)$ ifadesi x 'e göre Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Dalga fazının x 'e göre davranışı ($a=0.0$ ve $a=0.9995$ için).

4.2. I. ve II. Tip Orantısız Fazların Termodinamik Teorisi

Ferroelektrikler, paraelektrik-orantısız ardışık faz geçişlerini deneyimler. Bu tip faz geçişleri genellikle optik modların Brillouin bölgesinde yumuşaklaşmasının bir sonucudur. Daha sonra bu orantısız faz geçişi, bir orantılı faz geçişi ile takip edilir. İlginç bir şekilde, her ferroelektrik malzeme, kendi özgün orantısız faz geçişini orantılı

bir faz geçişinden önce yaşar. Bu durumun nedeni, sinüs dalgası modülasyonunun fazın solitonik bir yapıya dönüşümüne dayanır ve bu, oldukça basit bir şekilde anlaşılabilir.

Ferroelektriklerde gözlemlenen iki tür orantısız-orantılı faz geçişi, termodinamik teoriye göre iki ayrı kategoriye ayrılabilir [25]. Orantısız fazlı ama öz olmayan ferroelektrik sistemlerine I. tip sistemler adı verilirken, orantısız fazlı ve özgün ferroelektriklere ise II. tip ferroelektrik sistemleri denir.

Termodinamik potansiyelde Lifshitz değişkeninin bulunmadığı durumlar II. tip orantısız-orantılı ferroelektrik faz geçişi olarak adlandırılır. Diğer taraftan, termodinamik açıdan Lifshitz değişkeninin termodinamik potansiyelde etkili olduğu durumlar I. tip orantısız-orantılı ferroelektrik faz geçişi olarak anılır [6]. Bunun nedeni, örgü içindeki komşu bölgeler arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan mod yumuşamasıdır. Brillouin bölgesinin belirli bir noktasında meydana gelen yumuşama, I. tip orantısız-orantılı sistemlerin karakteristiğini oluşturur. II. tip sistemlerde ise yumuşak modların dalga vektörü, I. tipin aksine Brillouin bölgesinin merkezine veya yakınına odaklanır. Bu da demek oluyor ki, II. tip orantısızlık içeren kristallerde orantısızlık miktarı genellikle daha düşüktür. Diğer yandan, I. tip ferroelektriklerde bu miktar, duruma bağlı olarak çok daha büyük olabilir. Bu iki tür arasındaki ayrım, sıcaklık orantısız fazdan orantılı faza geçiş sırasında belirginleşir. I. tip ferroelektrik sistemlerde, sinüzoidal yapıdaki orantısızlık, orantılı faza geçerken domen benzeri soliton yapıya dönüşerek bu geçiş oluşur. Soliton hali sıklıkla Lifshitz değişkeni kullanılarak açıklanır ve Lifshitz değişkeni, yapıdaki bu olayı etkiler. Ancak, Berezovsky ve Klepikov'un çalışmasına göre, bu durumun uymadığı bazı kristaller bulunmaktadır [25].

II. tip ferroelektriklerde, modülasyon dalga şeklinin kare tipinde olmadığı görülür ve orantısızlığın aynı türde bir modülasyon dalgası ile kilitleme geçişine kadar devam eder. Thiourea kristali üzerinde yapılan çalışmalar, yüksek dereceli harmoniklerin oldukça büyük bir etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Kristalin soliton türü A_2BX_4 familyası içindedir.

Kilitleme geçişi etrafında öz ferroelektrikler I. tip davranış gösterir. Nispeten düşük sıcaklıkta orantısız faz durumunda dielektrik sabiti zirve noktalarını bunlar oluşturur.

Domen gibi soliton yapısı teorik analizler sonucu bir bileşen içeren düzen parametrelili sistemler için olasıdır. Mod yumuşaması simetrik merkezde olduğundan tek düzen parametresi için olur. I. tip ferroelektriklerde II. tip ferroelektriklerin tersine mod yumuşaması Brillouin bölgesinde rastgele bir bölgede olabilir. Fakat, rastgele bir konumda olmasına rağmen simetriği bulunmalıdır. Böylece I. tip ferroelektriklerde orantısız faz geçişi düzen parametresi iki bileşenlidir.

4.2.1. TIInS_2 Dielektrik Sabiti Sıcaklık Bağımlı Modeli

Doğal olarak polarize olma yeteneği ve dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminin araştırılması TIInS_2 yapısı için yapılmıştır. Bu yapıda 200 K yakınlarında (216 K, 206 K, 204 K, 201 K ve 195 K) bozulmalar yani anomaliler olduğu keşfedildi. Teorik açılardan incelemeler bahsedilen anomalileri tanımlamak için yapıldı. Akademik bir çalışmaya göre orantısız-orantılı (IC-C) faz geçişleri $T_{C1} = 204 \text{ K}$ ve $T_{C2} = 201 \text{ K}$ 'de iki farklı sıcaklıkta IC-C faz geçişine neden olmuştur [27]. Buna göre, 206 K'de olan zirve noktası oluşumu orantısız yapının varlığını göstermektedir. Ayrıca, 195 K'deki davranış tıpkı 204 K ve 201 K'deki orantılı fazların polar bölgelerinin aynı anda oluşmasındandır.

Gadjiev ve arkadaşlarının aynı kristalde bulunduğu IC-IC faz geçişinin 204 K'de olduğunu söylemişlerdir. Detaylı bir şekilde, 216 K'de orantısız faza geçiş; 204-216 K (IC_1) arasında olur. 204 K'de ise 201-204 K arasında oluşan IC_2 faz geçişi meydana gelir. En son 201 K'de orantılı faza geçiş oluşur [28].

Orantısız-orantısız, orantısız-orantılı faz geçişleri yine Landau teorisiyle analiz edilebilir. TIInS_2 kristalinin sıcaklıkla değişen dielektrik alınganlık formülünün çıkarımı iki bölümden oluşmaktadır. Öz ve öz olmayan orantısız fazlar II. tip ve I. tip olduğundan ayrı ayrı faz geçişlerinin incelenmesi gerekir. 204 K'de hücrenin dört katına çıktığı öz olmayan (I. tip) faz geçişi gözlenir. Düzen parametresi bir bileşenli ve kendiliğinden polarize yeteneğine sahip olduğundan öz (II. tip) faz geçişidir.

I. tip ve II. tip orantısız ferroelektriklerin faz geçişleri ile P_p ve P_s iki alt örgü polarizasyonu tanımlanabilir. P_p ve P_s polarizasyonların serbest enerjilerini antiferroelektriklerin Kittel modelindeki gibi toplam formunda yazarsak

$$P_T = P_I + P_{II} \Rightarrow f_T(x) = f_I(x) + f_{II}(x) \quad (4.13)$$

olur. I. tip ve II. tip ferroelektrik için sırasıyla I ve II indisleriyle yazılmıştır. Bunlar açıkça

$$\begin{aligned} f_I(x) = & \frac{\alpha}{2} Q Q^* + \frac{\beta}{4} (Q Q^*)^2 + \frac{i\delta}{2} \left(Q \frac{dQ^*}{dx} - Q^* \frac{dQ}{dx} \right) + \frac{k}{2} \frac{dQ}{dx} \frac{dQ^*}{dx} \\ & + \frac{\gamma}{2} (Q^8 + Q^{*8}) + i\xi (Q^4 - Q^{*4}) P_I + \frac{\eta}{2} Q Q^* P_I^2 + \frac{1}{2\chi_0} P_I^2 \\ & - P_I E \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$f_{II}(x) = \frac{a}{2} P_{II}^2 + \frac{b}{4} P_{II}^4 + \frac{c}{2} \left(\frac{dP_{II}}{dx} \right)^2 + \frac{d}{2} \left(\frac{d^2 P_{II}}{dx^2} \right)^2 + \frac{f}{2} P_{II}^2 \left(\frac{dP_I}{dx} \right)^2 - P_{II} E$$

ve buradaki

$$\frac{\gamma}{2} (Q^8 + Q^{*8}) + i\xi (Q^4 - Q^{*4}) P_I \quad (4.15)$$

ilgili ifadeler kristalin simetrik kendini kilitleme enerjisidir. Alt örgü modeli uygulandığından dolayı termodinamik potansiyeller ayrılmış ve serbest enerjilerdeki α ve a ifadeleri

$$\alpha = \alpha_0(T - T_1) \quad , \quad a = a_0(T - T_2) \quad (4.16)$$

olur. Aynı şekilde dielektrik formülasyonlar da iki alt örgünün birleşmesiyle

$$\chi_T = \frac{dP_T}{dE} = \frac{dP_I}{dE} + \frac{dP_{II}}{dE} = \chi_I + \chi_{II} \quad (4.17)$$

$$\varepsilon_T = 1 + 4\pi\chi_T = \varepsilon_I + \varepsilon_{II}$$

şeklinde gösterilebilir. Detaylı bir şekilde açılırsa

$$\varepsilon_I = 1 + 4\pi\chi_I \quad , \quad \varepsilon_{II} = 1 + 4\pi\chi_{II} \quad (4.18)$$

χ_I ve χ_{II} dielektrik alınganlıkları sırasıyla I. tip ve II. tip ferroelektrikler içindir.

4.2.2. I. Tip Orantısızlık

Landau teorisine göre $Q = Q(x)$ düzen parametresi yazılır. Küresel koordinatlarda $Q = \rho e^{-i\phi}$ ve $Q^* = \rho e^{i\phi}$ sabit genlikli ifadelerdir (genliklerin değişmediği varsayımı). Serbest enerji yoğunluğu

$$f_I(x) = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2 \frac{d\phi}{dx} + \frac{k}{2}\rho^2 \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 + \frac{\gamma}{2}\rho^8 \cos(8\phi) \\ + 2P_I\xi\rho^4 \sin(4\phi) + \frac{\eta}{2}\rho^2 P_I^2 + \frac{1}{2\chi_0}P_I^2 - P_I E \quad (4.19)$$

biçimindedir. Birinci türev testini uygulayarak minimum olduğu serbest enerji yoğunluğundan P_I 'yi çekersek

$$\frac{df_I(x)}{dP_I} = 0 \quad \Rightarrow \quad P_I = \chi'(E - 2\rho^4\xi \sin(4\phi)) \quad (4.20)$$

dielektrik alınganlık

$$\chi' = \frac{1}{\chi_0^{-1} + \eta\rho^2} \quad (4.21)$$

ile verilir. Bulunan P_I 'nin $f_I(x)$ içinde yeniden yazılarak ve matematiksel manüpilasyonlar sonucu

$$f_I(x) = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2 \frac{d\phi}{dx} + \frac{k}{2}\rho^2 \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 + \frac{\gamma}{2}\rho^8 \cos(8\phi) \\ - \frac{\chi'}{2}(2\rho^4\xi \sin(4\phi) - E)^2 \quad (4.22)$$

daha yalın bir hali bulunmuş olur. $E = 0$ olduğu varsayımı altında hacim integrali kullanılarak serbest enerjinin tüm hacim üzerindeki etkisi

$$F = \frac{1}{V} \int f(x) dv \quad (4.23)$$

ile bulunur. Üstü kapalı bir biçimde $\phi(x)$ ile ilgilidir. Euler denklemini ϕ ile yazarsak

$$\frac{\partial F}{\partial \phi} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial \phi'} \right) = 0 \quad (4.24)$$

olur. Buradaki ϕ' ifadesi ϕ 'nin x 'e göre birinci dereceden türevini göstermektedir. F 'in buradan çekilmesiyle ikinci dereceden sine-Gordon denklemi elde edilir [29]. İkinci dereceden sine-Gordon denklemi

$$k\rho^2 \frac{d^2\phi}{dx^2} + 16\gamma'\rho^8 \sin(4\phi) \cos(4\phi) - 8\xi\chi'\rho E \cos(4\phi) = 0 \quad (4.25)$$

şeklinde yazılır. $\gamma' = \gamma + \chi'\xi^2$ olur. Zincir kuralını kullanarak $d/d\phi$ parantezine alırsak

$$\frac{d}{d\phi} \left(\frac{k}{2} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 - 2\xi\gamma'\rho^2 E \sin(4\phi) + 2\gamma'\rho^6 \sin^2(4\phi) \right) = 0 \quad (4.26)$$

olarak yazıldığında integral hareketiyle bir adım daha gidilebilir. 0'ın integrali z gibi bir sabite eşit olacağından denklemin yeni hali

$$\frac{k}{2} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = z + 2\xi\gamma'\rho^2 E \sin(4\phi) - 2\gamma'\rho^6 \sin^2(4\phi) \quad (4.27)$$

şeklini alır. Matematiksel operasyonlar sonucu x yalnız bırakılırsa

$$x = \sqrt{\frac{k}{32}} \int_0^{4\phi} \frac{du}{\sqrt{z - g(u)}} \quad (4.28)$$

olur. Burada

$$\begin{aligned} g(u) &= \Delta \sin^2(u) - \lambda \sin(u) \\ \Delta &= 2\gamma' \rho^6 \\ \lambda &= 2\xi \chi' \rho^2 E \end{aligned} \quad (4.29)$$

sabitler ve $g(u)$ fonksiyondur. $u = 4\phi$ ile orantısız faz için periyodu ϕ olan x_+ ve x_- pozitif ve negatif polarizasyon alanları ile solitonlar arası uzaklık integral ile aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir:

$$x_0 = \frac{1}{2} (x_+ + x_-) = \sqrt{\frac{k}{128}} \int_0^{2\pi} \frac{du}{\sqrt{z - g(u)}} \quad (4.30)$$

F 'in düzenlenmiş hali

$$F = \frac{1}{2x_0} \int_0^{2x_0} f(x) dx \quad (4.31)$$

ile gösterilir. $x_0 \rightarrow \infty$ limit durumunda $z = \Delta + |\lambda|$ için

$$T_c(E) - T_c(0) = \frac{\xi \chi' \beta}{6\gamma' a_0} \left(1 + \ln \left(\frac{8\gamma' \rho^4}{\xi \chi' |E|} \right) \right) |E| \quad (4.32)$$

şeklinde olur. Periyot içinde P_I polarizasyonunun ortalaması

$$\bar{P}_I = \frac{1}{2x_0} \int_0^{2x_0} P_I dx \quad (4.33)$$

biçimindedir.

$$P_I = \chi'(E - 2\rho^4 \xi \sin(4\phi)) \quad (4.34)$$

yardımıyla integralli ifade

$$\bar{P}_I = \chi'E - \frac{\chi'\xi\rho^4}{4x_0} \sqrt{\frac{k}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{\sin(u)}{\sqrt{z - g(u)}} du \quad (4.35)$$

olur. Bir periyot üzerinden ortalama I. tip polarizasyonun elektrik alana göre türevi dielektrik alınganlığı hesaplar. Dış elektrik alan sıfır olursa

$$\chi = \left. \frac{\partial \bar{P}_I}{\partial E} \right|_{E=0} = \chi' + \frac{\chi'^2 \xi^2}{\gamma'} \left(\frac{E(v)}{(1 - v^2)K(v)} - 1 \right) \quad (4.36)$$

halini alır. $K(v)$ ve $E(v)$ sırasıyla

$$K(v) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{d\phi}{\sqrt{1 - v^2 \sin^2(\phi)}} \quad (4.37)$$

$$E(v) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{1 - v^2 \sin^2(\phi)} d\phi$$

görünümündedir. $dF/dv = 0$ koşuluyla

$$\rho^3 = \frac{\pi}{4} \delta \frac{1}{\sqrt{k\gamma'}} \frac{v}{E(v)} \Rightarrow \frac{E(v)}{v} = \frac{\pi\delta}{4\rho^3 \sqrt{k\gamma'}} \quad (4.38)$$

biçiminde hesaplanır. Gashimzade ve arkadaşlarına göre dielektrik alınganlığın formülünü çıkarmak için $dF/d\rho = 0$ denklemi kullanılabilir. Böylece,

$$\rho^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{\alpha_0(T - T_1)}{\beta} \quad (4.39)$$

ile

$$\chi' = \frac{1}{\chi_0^{-1} + \eta\rho^2} \Rightarrow \chi'\chi_0^{-1} + \chi'\eta\rho^2 = 1 \quad (4.40)$$

eşitliğini kullanırsak

$$1 - \chi'\chi_0^{-1} + \chi'\eta\rho^2 = 0 \Rightarrow \frac{1}{\chi'} = \frac{1}{\chi_0} + \eta\rho^2 = \frac{1}{\chi_0} - \eta \frac{\alpha_0(T - T_1)}{\beta} \quad (4.41)$$

kolayca yazılır.

$$a = \frac{4\xi\sqrt{k\chi_0\alpha_0T_1}}{\pi\delta\beta^{3/2}}, \quad b = \frac{\alpha_0\chi_0\eta T_1}{\beta}, \quad c = \frac{\gamma}{\xi^2\chi_0} \quad (4.42)$$

ifadeleri tanımlanırsa

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + b\left(1 - \frac{T}{T_1}\right)} \quad (4.43)$$

dielektrik alınganlık formülü elde edilir. Daha kompakt olması açısından

$$\rho^3 = \frac{\pi}{4}\delta \frac{1}{\sqrt{k\gamma'}} \frac{v}{E(v)} \Rightarrow \frac{E(v)}{v} = \frac{\pi\delta}{4\rho^3\sqrt{k\gamma'}} \quad (4.44)$$

ifadesi için γ' 'yı çekersek

$$\gamma' = \chi_0 \xi^2 \left(c + \frac{1}{b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)} \right) \quad (4.45)$$

şeklinde yazılır. Sonuç olarak toplam $E(v)/v$ eşitliği

$$\frac{E(v)}{v} = \frac{1}{a \sqrt{c + \frac{1}{b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)} \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)^{3/2}}} \quad (4.46)$$

halini alır.

$$\chi = \left. \frac{\partial \bar{P}_I}{\partial E} \right|_{E=0} = \chi' + \frac{\chi'^2 \xi^2}{\gamma'} \left(\frac{E(v)}{(1-v^2)K(v)} - 1 \right) \quad (4.47)$$

kullanarak χ 'nin son hali aşağıdaki gibidir:

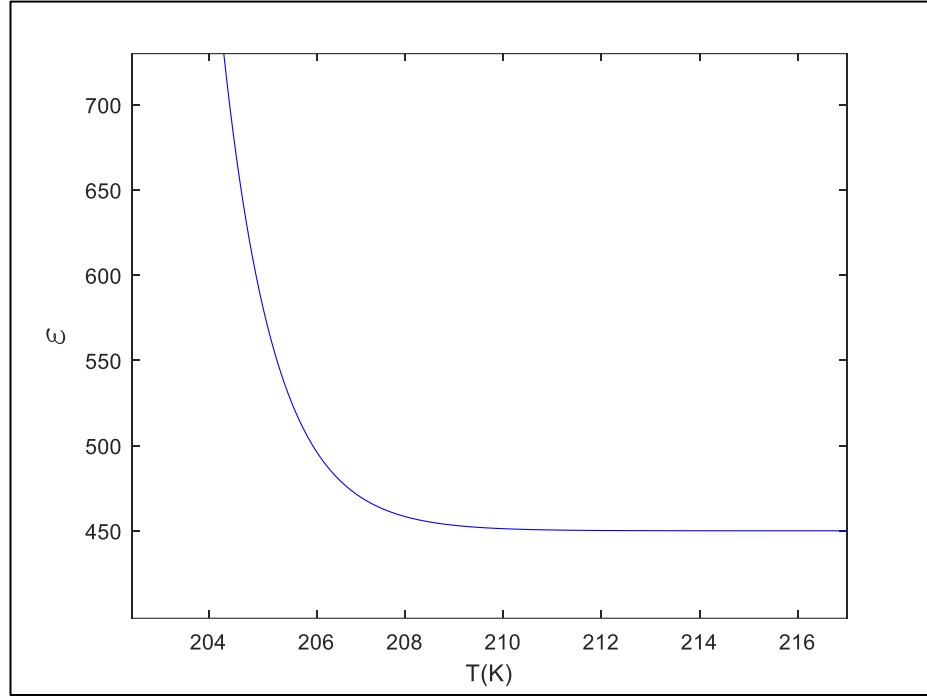
$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)} \left[1 + \frac{1}{c \left(1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right) \right) + 1} \left(\frac{E(v)}{(1-v^2)K(v)} - 1 \right) \right]. \quad (4.48)$$

Orantısız faz geçişinin olduğu aralıkta

$$\left(1 - \frac{T_{c1}}{T_1} \right)^3 \left(c + \frac{1}{1 + b \left(1 - \frac{T_{c1}}{T_1} \right)} \right) a^2 = 1 \quad (4.49)$$

şartı ile bilinmeyenler bulunabilmektedir. Bu $b = 0$ koşuluyla TiInS_2 için $T_{c1} = 204$ K, $T_1 = 216$ K ve $c = 0.1$ olursa $a = 4$ bulunur. Şekil 4.7'de, bulunan dielektrik alınganlık formülünün $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ formülü kapsamında sıcaklıkla çizdirilmiş hali gösterilmiştir. Şekil çizdirilirken [30]'deki değerler kullanılmıştır. Dielektrik sabiti

ifadesi sıcaklıkla belirli bir değere kadar ters exponansiyel biçiminde düşmeye uğramıştır.



Şekil 4.7: I. tip ferroelektrik kristalin dielektrik sabiti fonksiyonu üzerine sıcaklık etkisi.

4.2.3. II. Tip Orantısızlık

Orantısız-orantılı faz geçişi ferroelektrik kristalde 201 K’de Brillouin merkezinin daha yumuşak mod yoğunluğundan kaynaklanmaktadır [31]. Bu sıcaklıkta olan ferroelektrik faz geçişi II. tip (öz) orantısız-orantılı faz geçişidir. Faz geçişindeki orantısız yapı Lifshitz değişkeninin olmadığı ve düzen parametresinin bir bileşenli kendi kendine polarize olma yeteneğiyle söylenebilir [32], [33]. Serbest enerji seri açılımının

$$f_{II}(x) = \frac{a}{2}P_{II}^2 + \frac{b}{4}P_{II}^4 + \frac{c}{2}\left(\frac{dP_{II}}{dx}\right)^2 + \frac{d}{2}\left(\frac{d^2P_{II}}{dx^2}\right)^2 + \frac{f}{2}P_{II}^2\left(\frac{dP_I}{dx}\right)^2 - P_{II}E \quad (4.50)$$

Euler-Lagrange denklemi kapsamında

$$d \frac{d^4 P_{II}}{dx^4} - c \frac{d^2 P_{II}}{dx^2} - f \left[P_{II} \left(\frac{dP_{II}}{dx} \right)^2 + P_{II}^2 \frac{d^2 P_{II}}{dx^2} \right] + a P_{II} + b P_{II}^3 = 0 \quad (4.51)$$

yazılabilir. Seri açılımlarında yüksek mertebeli terimler ihmal edilerek O notasyonu yapılır. Bu yaklaşımda da yüksek mertebeli terimler ihmal edilerek P_{II} için tahmini bir model ileri sürülebilir.

$$P_{II} = \rho \cos(kx) \quad (4.52)$$

model tahmininin yerine yazılmasıyla

$$\begin{aligned} dk^4 \rho \cos(kx) + ck^2 \rho \cos(kx) \\ - f[\rho \cos(kx) k^2 \rho^2 \sin^2(kx) - \rho^2 \cos^2(kx) k^2 \rho \cos(kx)] \\ + a \rho \cos(kx) + b \rho^3 \cos^3(kx) = 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

$$dk^4 + ck^2 - f[k^2 \rho^2 \sin^2(kx) - \rho^2 \cos^2(kx) k^2] + a + b \rho^2 \cos^2(kx) = 0$$

$$dk^4 + ck^2 - f k^2 \rho^2 \sin^2(kx) + f k^2 \rho^2 \cos^2(kx) + a + b \rho^2 \cos^2(kx) = 0$$

$\cos(2kx) = \cos^2(kx) - \sin^2(kx)$ trigonometrik eşitliğin yardımıyla denklem biraz daha kompakt bir hale getirilebilir. Böylece,

$$f k^2 \rho^2 \cos(2kx) + dk^4 + ck^2 + b \rho^2 \cos^2(kx) + a = 0 \quad (4.54)$$

k ve ρ dahilinde diferansiyel alındığında katsayılarla ilgili bilgilere ulaşılabilir. Bunun sonucunda

$$k = \pm \sqrt{-\frac{c}{2d}} \quad , \quad \rho = 2 \sqrt{\frac{a' - a}{3b - fc/d}} \quad (4.55)$$

olur. Dolayısıyla k ve ρ ile ferroelektrik potansiyel

$$\begin{aligned}
P_{II} &= 2 \sqrt{\frac{a' - a}{3b - fc/d}} \cos\left(\pm \sqrt{-\frac{c}{2d}} x\right) \\
F_{II} &= \frac{1}{V} \int \frac{a}{2} P_{II} dv = \frac{1}{L} \int \frac{a^2}{4} 4 \left(\frac{a' - a}{3b - fc/d} \right) \cos^2\left(\pm \sqrt{-\frac{c}{2d}} x\right) dx \\
F_{II} &\cong -\frac{(a - a')^2}{2(3b - fc/d)}
\end{aligned} \tag{4.56}$$

biçimindedir. Dielektrik alınganlığın türev yardımıyla

$$\chi = \left. \frac{\partial \bar{P}_{II}}{\partial E} \right|_{E=0} \tag{4.57}$$

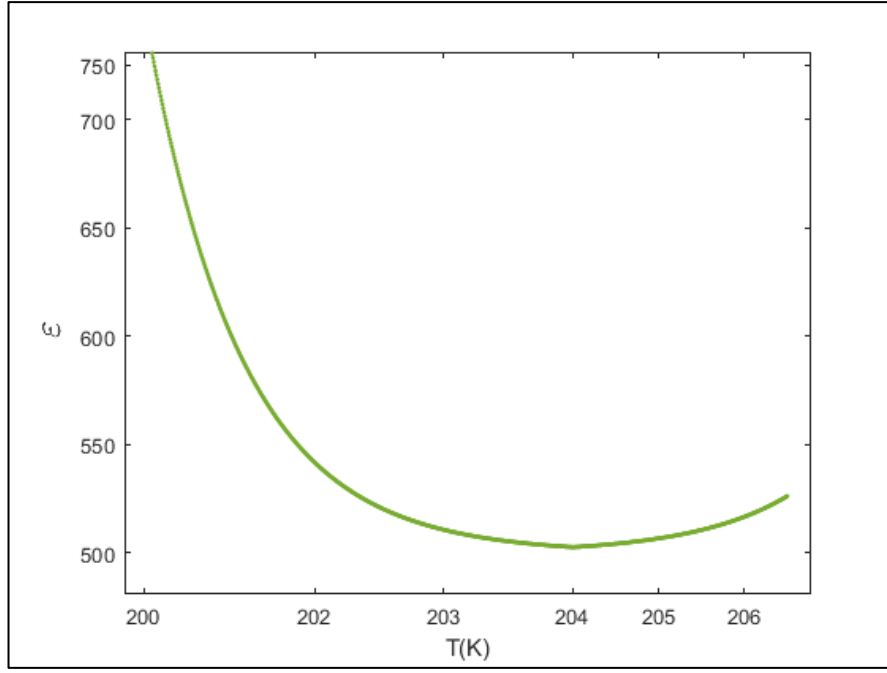
çözülmesi ve $\bar{P}_{II}$ ortalaması yardımıyla

$$\chi_{II} \cong \frac{1}{a - 2(a - a') \frac{1 - fc/6bd}{1 - fc/3bd}} \tag{4.58}$$

bulunur. $\eta = -fc/2bd$ kısaltmasıyla

$$\chi_{II} \cong \frac{1}{a - 2(a - a') \frac{1 - \eta/3}{1 - 2\eta/3}} \tag{4.59}$$

şeklinde olur. Basitlik açısından $\eta = 1$ alınırsa $T_{i2} = 206$ K ve $T_{c2} = 201$ K olması kapsamında dielektrik sabitinin sıcaklıkla olan değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. II. tip orantısız-orantılı ferroelektrik geçişindeki dielektrik sabitinin sıcaklık etkisi başarıyla tespit edilmiştir.



Şekil 4.8: II. tip orantısız-orantılı ferroelektrik faz geçişi varlığında dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.

4.2.4. TlInS₂ ve TlGaSe₂ Orantısız Yapılı Ferroelektriklerde Faz Geçişleri

I. tip ve II. tip orantısızlıkları birleştirmek için eşit olmayan iki alt örgü modelinin kullanıldığı [11] çalışması temel alınmalıdır. Önceki bölümlerde I. tip ve II. tip orantısızlığa sahip yapının dielektrik alınganlıkları ayrı ayrı çıkarılmıştı. Burada bu iki tip orantısızlığın toplamına $gP_I P_{II}$ eklenerek serbest enerji yoğunluğu formülü aşağıdaki gibi yazılmıştır [12]:

$$f(x) = \frac{\alpha_I}{2} P_I^2(x) + \frac{\beta}{4} P_I^4(x) + \frac{\delta}{6} P_I^6(x) + \frac{\alpha_{II}}{2} P_{II}^2(x) + gP_I(x)P_{II}(x). \quad (4.60)$$

P_I ve P_{II} 'nin aynı denklemde bulunması iki alt örgü modelinin eşit olmadığı durumu ifade etmektedir ($\alpha_I \neq \alpha_{II}$). Burada α_{II} sıcaklıktan bağımsız kabul edilmiştir fakat $\alpha_I = \alpha_0(T - T_0)$ olarak kullanılmıştır. P_I 'in P_{II} 'ye göre daha yüksek dereceden terimlerinin etki ettiği varsayımıyla P_{II} 'nin yüksek dereceden terimleri kolaylık açısından ihmal edilmiştir.

Sırasıyla P_I 'ye ve P_{II} 'ye göre maksimum değerini bulduğumuzda

$$\begin{aligned}\frac{\partial f(x)}{\partial P_I(x)} = 0 & \Rightarrow \alpha_I P_I + \beta P_I^3 + \delta P_I^5 + g P_{II} = 0 \\ \frac{\partial f(x)}{\partial P_{II}(x)} = 0 & \Rightarrow \alpha_{II} P_{II} + g P_I = 0 \Rightarrow P_{II} = -\frac{g}{\alpha_{II}} P_I\end{aligned}\quad (4.61)$$

elde edilen P_{II} bir önceki denklemde yerine yazılabilir ve böylece

$$\alpha_I + \frac{g^2}{\alpha_{II}} + \beta P_I^2 + \delta P_I^4 = 0 \quad (4.62)$$

olur. Klasik sağ yansız polinom çözümünden ($\alpha_I = \alpha_0(T - T_0)$)

$$\begin{aligned}P_I &= \sqrt{-\frac{\beta}{2\delta} \left(1 + \left(1 - \frac{4\delta}{\beta^2} \sqrt{\alpha_0(T - T_0) - \frac{g^2}{\alpha_{II}}} \right) \right)} \\ P_I &= i \sqrt{\frac{\beta}{2\delta} \left(1 + \left(1 - \frac{4\delta}{\beta^2} \sqrt{\alpha_0(T - T_0) - \frac{g^2}{\alpha_{II}}} \right) \right)}\end{aligned}\quad (4.63)$$

P_I bulunmuştur. $f = f(P_I, P_{II}, T)$ için

$$f(P_I, P_{II}, T) = f(0, 0, T) \quad (4.64)$$

eşitliği türetilerek $T = T_{tr}$ sıcaklığında işleme sokulursa $f(x)$ serbest enerji ifadesi ($P_{II} = -\frac{g}{\alpha_{II}} P_I$ kullanımı)

$$\begin{aligned}\frac{\alpha_I}{2} P_I^2 + \frac{\beta}{4} P_I^4 + \frac{\delta}{6} P_I^6 + \frac{\alpha_{II}}{2} P_{II}^2 - \frac{g^2}{\alpha_{II}} P_I^2 &= 0 \\ \alpha_I P_I^2 + \frac{\beta}{2} P_I^4 + \frac{\delta}{3} P_I^6 + \alpha_{II} \frac{g^2}{\alpha_{II}^2} P_I^2 - \frac{2g^2}{\alpha_{II}} P_I^2 &= 0\end{aligned}\quad (4.65)$$

$$\alpha_0(T_{tr} - T_0) - \frac{g^2}{\alpha_{II}} + \frac{\beta}{2}P_I^2 + \frac{\delta}{3}P_I^4 = 0$$

olarak P_I çözüldüğünde

$$P_I = \sqrt{-\frac{3\beta}{4\delta} \left(1 + \left(1 - \frac{16\delta}{3\beta^2} \sqrt{\alpha_0(T_{tr} - T_0) - \frac{g^2}{\alpha_{II}}} \right) \right)}$$

$$P_I = i \sqrt{\frac{3\beta}{4\delta} \left(1 + \left(1 - \frac{16\delta}{3\beta^2} \sqrt{\alpha_0(T_{tr} - T_0) - \frac{g^2}{\alpha_{II}}} \right) \right)}$$
(4.66)

olarak bulunur.

5. ORANTISIZ YAPILI FERROELEKTRİKLER İÇİN İKİ ALT ÖRGÜ MODELİ

5.1. Orantısız Yapılarda İki Bağımsız Alt Örgü Modeli

Orantısız fazların klasik Landau teorisinin faz geçişleri kapsamında açıklanabildiği daha önceki bölümlerden bilinmektedir. Mikailzade vd. önerdiği yeni bir yöntem ile T1InS₂ kristalinin katmanlı halinin dielektrik sabiti teorisi elde edilebilmiştir [16]. Bu model T1InS₂ kristalinin iki örgü kararsızlıklarının kullanılmasına dayanır. İki parametre kullanılarak $T = 204$ K ve $T = 201$ K'de oluşan ferroelektrik faz geçişlerinin I. tür ve II. tür orantısız faz geçişi olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara sırasıyla T_{c1} ve T_{c2} olarak adlandırsak iki alt örgü polarizasyonun serbest enerji yoğunluğunu toplam şeklinde

$$f(x) = f_i(x) + f_p(x) \quad (5.1)$$

yazılabilir. I. tür orantısızlık için

$$f_i(x) = \frac{\alpha}{2} QQ^* + \frac{\beta}{4} (QQ^*)^2 + i \frac{\delta}{2} \left(Q \frac{dQ^*}{dx} - Q^* \frac{dQ}{dx} \right) + \frac{k}{2} \frac{dQ}{dx} \frac{dQ^*}{dx} + \frac{\gamma}{2} (Q^8 + Q^{*8}) + i \xi P_i (Q^4 - Q^{*4}) + \frac{\eta}{2} QQ^* P_i^2 + \frac{1}{2\chi_0} P_i^2 - P_i E \quad (5.2)$$

olurken II. tür orantısızlık için

$$f_p(x) = \frac{a}{2} P_p^2 + \frac{b}{4} P_p^4 + \frac{c}{2} \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 + \frac{d}{2} \left(\frac{d^2 P_p}{dx^2} \right)^2 + \frac{f}{2} P_p^2 \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 - P_p E \quad (5.3)$$

olur. I. tür ve II. tür orantısızlıkların sıcaklık bağımlı katsayıları sırasıyla

$$\alpha = \alpha_0(T - T_1) \quad , \quad a = a_0(T - T_2) \quad (5.4)$$

biçimindedir. Toplam polarizasyon

$$P_s = P_i + P_p. \quad (5.5)$$

Toplam iki alt örgü polarizasyonun dielektrik alınganlığı ve sabiti

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{dP_s}{dE} = \frac{dP_i}{dE} + \frac{dP_p}{dE} = \chi_i + \chi_p \\ \varepsilon &= 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi\chi_i + 4\pi\chi_p \end{aligned} \quad (5.6)$$

şeklindedir. Bu bilgiler ışığında I. tür ve II. tür orantısız yapılı fazların dielektrik alınganlıkları ayrı ayrı hesaplanıp toplandığında TlInS₂ kristalinin iki alt örgülü toplam dielektrik sabiti sıcaklığa bağlı olarak bulunabilir.

5.1.1. I. Tip Orantısızlık

Landau serbest enerji serilerine açma yönteminde $Q = \rho e^{-i\varphi}$ varsayımı ile $f_i(x)$ ifadesi

$$\begin{aligned} f_i(x) &= \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dx}\right) + \frac{k}{2}\rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \gamma\rho^8 \cos 8\varphi \\ &\quad + 2\xi\rho^4 \sin 4\varphi P_i + \frac{\eta}{2}\rho^2 P_i^2 + \frac{1}{2\chi_0}P_i^2 - P_i E \end{aligned} \quad (5.7)$$

türüne evrilir. $f_i(x)$ 'nin P_i 'ye göre minimum olduğu yer incelenirse

$$\begin{aligned} \frac{df_i(x)}{dP_i} &= \frac{d}{dP_i} \left(2\xi\rho^4 \sin 4\varphi P_i + \frac{\eta}{2}\rho^2 P_i^2 + \frac{1}{2\chi_0}P_i^2 - P_i E \right) \\ &= 2\xi\rho^4 \sin 4\varphi + \eta\rho^2 P_i + \frac{1}{\chi_0}P_i - E \end{aligned} \quad (5.8)$$

bulunur. Bu ifadenin sıfıra eşitlenerek P_i 'nin çekilmesiyle

$$2\xi\rho^4 \sin 4\varphi + \eta\rho^2 P_i + \frac{1}{\chi_0}P_i - E = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{P_i = \frac{E - 2\xi\rho^4 \sin 4\varphi}{\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0}}} \quad (5.9)$$

elde edilir. Buradan

$$f_i(x) = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) + \frac{k}{2}\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \gamma\rho^8\cos 8\varphi + P_i(2\xi\rho^4\sin 4\varphi - E) + \frac{P_i^2}{2}\left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0}\right) \quad (5.10)$$

P_i yerine yazıldığında

$$\begin{aligned} f_i(x) &= \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) + \frac{k}{2}\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \gamma\rho^8\cos 8\varphi \\ &\quad + \frac{E - 2\xi\rho^4\sin 4\varphi}{\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0}}(2\xi\rho^4\sin 4\varphi - E) \\ &\quad + \frac{1}{2}\frac{(E - 2\xi\rho^4\sin 4\varphi)^2}{\left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0}\right)^2}\left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0}\right) \\ f_i(x) &= \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) + \frac{k}{2}\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \gamma\rho^8\cos 8\varphi \\ &\quad - \frac{(E - 2\xi\rho^4\sin 4\varphi)^2}{\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0}} + \frac{1}{2}\frac{(E - 2\xi\rho^4\sin 4\varphi)^2}{\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0}} \\ f_i(x) &= \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) + \frac{k}{2}\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \gamma\rho^8\cos 8\varphi \\ &\quad - \frac{1}{2}\frac{(E - 2\xi\rho^4\sin 4\varphi)^2}{\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0}} \end{aligned} \quad (5.11)$$

ortalama serbest enerji yoğunluğu bulunmuş olunur. Kısmi integraller yardımıyla serbest enerjinin minimum olduğu ifade

$$\frac{dF}{d\varphi(x)} = \frac{d}{d\varphi(x)} \int f(x)dx \Rightarrow \frac{dF}{d\varphi(x)} = 0 \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned}\frac{dF}{d\varphi(x)} &= k\rho^2 \frac{d^2\varphi}{dx^2} + 16 \left(\gamma + \left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^8 \sin 4\varphi \cos 4\varphi \\ &\quad - 8\xi \left(\gamma + \left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^4 E \cos 4\varphi = 0\end{aligned}$$

şeklindedir. Bir kez integral alınması sonucu

$$\begin{aligned}\frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 &= z - 2 \left(\gamma + \left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^6 \sin^2 4\varphi \\ &\quad + 2\xi \left(\gamma + \left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^2 E \sin 4\varphi\end{aligned}\tag{5.13}$$

bulunur. Burada $\varphi(x)$ 'in x 'deki çözümü

$$x = \sqrt{\frac{k}{32}} \times \int_0^{4\varphi} \frac{du}{\sqrt{z - 2 \left(\gamma + \left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^6 \sin^2 u - 2\xi \left(\gamma + \left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^2 E \sin u}}\tag{5.14}$$

ile elde edilebilir. Soliton mesafesi için

$$x_0 = \frac{1}{2} (x_+ + x_-) = \sqrt{\frac{k}{128}} \times \int_0^{2\pi} \frac{du}{\sqrt{z - 2 \left(\gamma + \left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^6 \sin^2 u - 2\xi \left(\gamma + \left(\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^2 E \sin u}}\tag{5.15}$$

serbest enerji F 'nin z 'ye göre minimize edilmesiyle aşağıdaki integral ifadesi elde edilir:

$$\int_0^{2\pi} \sqrt{z - 2 \left(\gamma + \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^6 \sin^2 u - 2 \xi \left(\gamma + \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^2 E \sin u} du \quad (5.16)$$

$$= \pi \delta \sqrt{2/k}.$$

2π 'lik periyotta ortalama polarizasyon

$$\bar{P}_i = \frac{1}{2x_0} \int_0^{2x_0} P_i dx = \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} E - \frac{\left(\gamma + \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \varsigma \rho^4}{4x_0} \sqrt{\frac{k}{2}} \times \quad (5.17)$$

$$\int_0^{2\pi} \frac{\sin u du}{\sqrt{z - 2 \left(\gamma + \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^6 \sin^2 u - 2 \xi \left(\gamma + \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right) \rho^2 E \sin u}}$$

$\chi_i = \frac{d\bar{P}_i}{dE}$ için

$$\chi_i = \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} + \frac{\left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \varsigma^2}{\gamma + \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2} \left(\frac{E(v)}{(1-v^2)K(v)} - 1 \right) \quad (5.18)$$

ve

$$K(v) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - v^2 \sin^2 \varphi}} \quad , \quad E(v) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{1 - v^2 \sin^2 \varphi} d\varphi \quad (5.19)$$

ile verilir. $dF/dv = 0$ sağladığı v değeri için

$$\frac{E(v)}{v} = \frac{\pi \delta}{4\rho^3 \sqrt{k \left(\gamma + \left(\eta \rho^2 + \frac{1}{\chi_0} \right)^{-1} \xi^2 \right)}} \quad (5.20)$$

yazılabilir. ρ ise aynı prosedür kullanılarak $dF/d\rho = 0$ ile ilk iki terimin alınmasıyla

$$\rho^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0(T_1 - T)}{\beta} \quad (5.21)$$

bulunur. ρ^2 yerine yazılmasıyla

$$\eta\rho^2 + \frac{1}{\chi_0} = \eta \frac{\alpha_0(T_1 - T)}{\beta} + \frac{1}{\chi_0} \quad (5.22)$$

olur. Basitlik açısından

$$a = \frac{4\zeta\sqrt{k\chi_0}(\alpha_0 T_1)^{1.5}}{\pi\delta\beta^{1.5}} \quad , \quad b = \frac{\alpha_0\chi_0\eta T_1}{\beta} \quad , \quad c = \gamma/\zeta^2\chi_0 \quad (5.23)$$

tanımlamaları kullanılarak

$$\frac{E(v)}{v} = \frac{1}{a \sqrt{c + \frac{1}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)} \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)^{1.5}}} \quad (5.24)$$

$$\chi_i = \frac{\chi_0}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)} \left(1 + \frac{\frac{E(v)}{(1 - v^2)K(v)} - 1}{c \left(1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)\right) + 1} \right)$$

sonucuna ulaşılır [30]; Gashimzade vd. bu formülleri

$$\left(1 - \frac{T_{c1}}{T_1}\right)^3 \left(c + \frac{1}{1 + b \left(1 - \frac{T_{c1}}{T_1}\right)} \right) a^2 = 1 \quad (5.25)$$

şartı altında incelemişlerdir. Buradan $T_{c1} = 204$ K ve $T_1 = 216$ K sıcaklıklarını T1InS₂ için kullanırsak ($b = 0$ durumu altında) $c = 0.1$, $a = 4$ bulunabilir. Dielektrik alınganlığı tekrar yazarsak

$$\chi_i = \frac{\chi_0}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)} \left(1 + \frac{\frac{\int_0^\pi (1 - v^2 \sin^2 \varphi) d\varphi}{1 - v^2} - 1}{c \left(1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)\right) + 1} \right) \quad (5.26)$$

$$\int_0^\pi (1 - v^2 \sin^2 \varphi) d\varphi = \frac{\pi}{2} (2 - v^2)$$

olduğundan

$$\chi_i = \frac{\chi_0}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)} \left(1 + \frac{\frac{\pi (2 - v^2)}{2} - 1}{c \left(1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)\right) + 1} \right) \quad (5.27)$$

$$\varepsilon_i = 1 + 4\pi\chi_i = 1 + 4\pi \frac{\chi_0}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)} \left(1 + \frac{\frac{\pi (2 - v^2)}{2} - 1}{c \left(1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)\right) + 1} \right)$$

olacak şekilde değerleri yerine yazarsak Şekil 4.7, ε_i 'nin 204 K ve 216 K arasında değerleri hesaplanarak çizdirilmiştir. Bir sonraki bölümde II. tür fazdaki ferroelektriğin ε_p dielektrik sabiti sıcaklığa bağımlı olarak çıkartılarak çizdirilecektir.

5.1.2. II. Tip Orantısızlık

II. tip orantısızlığa sahip ferroelektrik kristalde Lifshitz değişmezi olmadığından Landau serbest enerji yoğunluğu seri açılımı (5.2)'deki gibi yapılırsa

$$f_p(x) = \frac{a}{2} P_p^2 + \frac{b}{4} P_p^4 + \frac{c}{2} \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 + \frac{d}{2} \left(\frac{d^2 P_p}{dx^2} \right)^2 + \frac{f}{2} P_p^2 \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 - P_p E \quad (5.28)$$

olur. Burada $b > 0$, $c < 0$, $d > 0$ ve $f > 0$ kabulleriyle sıcaklık bağımlı tek katsayı

$$a = a_0(T - T_2) \quad (5.29)$$

biçimindedir. $f_p(x)$ 'deki birinci, üçüncü ve dördüncü terimler P_p 'ye göre harmonik türdeyken diğer ikinci terim harmonik olmayan türdedir. Toplam serbest enerji yoğunluğunun minimum olduğu yerde $df_p(x)/dP_p = 0$

$$\frac{df_p(x)}{dP_p} = aP_p + bP_p^3 - c \frac{d^2P_p}{dx^2} + d \frac{d^4P_p}{dx^4} - f \left(P_p \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 + P_p^2 \frac{d^2P_p}{dx^2} \right) - E = 0 \quad (5.30)$$

olarak bulunur. Burada yüksek sıcaklıklarda $P_p = 0$ olur ve II. tür faz geçişi gerçekleşmez. Bunun yerine daha düşük sıcaklıklarda $T = T_{i2}$ 'de II. tür orantısızlığa sahip faz geçişi

$$a_{i2} = a_0(T_{i2} - T_2) = \frac{c^2}{4d} \quad (5.31)$$

iken gerçekleşir. T_{i2} sıcaklığının altında P_p polarizasyonu konumda modüle edilmiş harmonik gibi

$$P_p = \rho \cos(kx) \quad (5.32)$$

olur. Buradaki harmoniği düzlem dalga yayılımı gibi düşünersek dalga numarası aşağıdaki gibidir:

$$k = \pm j \sqrt{\frac{c}{2d}} \quad (5.33)$$

Modüle edilmiş P_p harmonik önerisini serbest enerji yoğunluğunda yerine koyup minimum noktadaki ρ^2 'yi çekersek

$$\begin{aligned}
& a\rho \cos(kx) + b\rho^3 \cos^3(kx) + c\rho k^2 \cos(kx) + d\rho k^4 \cos(kx) \\
& - f(\rho \cos(kx) \rho^2 k^2 \sin^2(kx) - \rho^2 \cos^2(kx) \rho k^2 \cos(kx)) \\
& = 0
\end{aligned} \tag{5.34}$$

$$\rho^2 = \frac{4(a_0(T_{i2} - T_2) - a_0(T - T_2))}{3b - fc/d}$$

bulunur. Böylece II. tip orantısızlığın dielektrik alınganlığı T_{i2} sıcaklığı altında gerçeli olacak şekilde

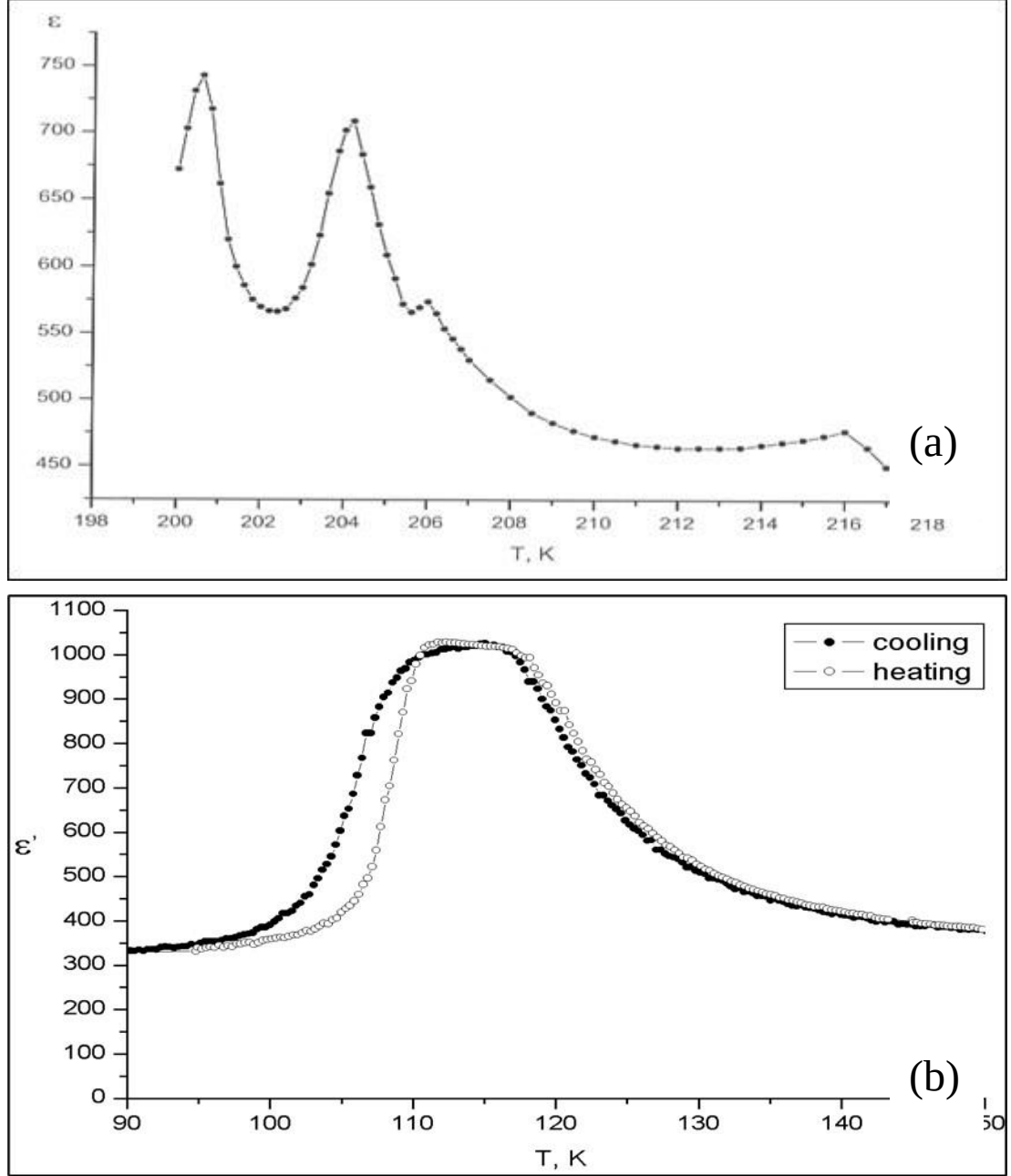
$$\chi_p \cong \frac{1}{a_0(T - T_2) - 2(a_0(T_{i2} - T_2) - a_0(T - T_2)) - fc/2db} \tag{5.35}$$

olarak elde edilmiştir. Burada $-fc/2bd = 1$ uydurma parametresi olarak seçilmesinin uygun olduğu belirtilmiştir [18].

$$\varepsilon_p = 4\pi\chi_p = 4\pi \frac{1}{a_0(T - T_2) - 2(a_0(T_{i2} - T_2) - a_0(T - T_2)) - fc/2db} \tag{5.36}$$

olacak şekilde değerleri yerine yazarsak Şekil 4.8, ε_p 'nin 204 K ve 216 K arasında değerleri hesaplanarak çizdirilmiştir.

5.2. TlInS_2 ve TlGaSe_2 Orantısız Yapılı Ferroelektriklere İki Alt Örgü Modelinin Uygulanması



Şekil 5.1: İmproper ve proper faz geçişlerinin a) TlInS_2 ve b) TlGaSe_2 ferroelektrik kristalin ölçülen $\epsilon(T)$ dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği [18].

İki alt örgü polarizasyonun serbest enerji yoğunluğu $f(x)$ ifadesi

$$\begin{aligned}
f(x) = & \frac{\alpha}{2} Q Q^* + \frac{\beta}{4} (Q Q^*)^2 + i \frac{\delta}{2} \left(Q \frac{dQ^*}{dx} - Q^* \frac{dQ}{dx} \right) + \frac{k}{2} \frac{dQ}{dx} \frac{dQ^*}{dx} \\
& + \frac{\gamma}{2} (Q^8 + Q^{*8}) + i \xi P_i (Q^4 - Q^{*4}) + \frac{\eta}{2} Q Q^* P_i^2 + \frac{1}{2\chi_0} P_i^2 \\
& - P_i E + \sigma P_i P_p + \frac{a}{2} P_p^2 - P_p E
\end{aligned} \quad (5.37)$$

olur.

$$Q = \rho e^{-i\varphi} \quad , \quad Q^* = \rho e^{+i\varphi} \quad (5.38)$$

biçiminde tanımlarsak serbest enerji yoğunluğu

$$\begin{aligned}
f(x) = & \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 - \delta \rho^2 \frac{d\varphi}{dx} + \frac{\kappa}{2} \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 + \gamma \rho^8 \cos 8\varphi \\
& + 2\xi \rho^4 \sin 4\varphi P_i + \frac{\xi}{2} \rho^2 P_i + \frac{1}{2\chi_0} P_i^2 - P_i E + \sigma P_i P_p + \frac{a}{2} P_p^2 \\
& - P_p E
\end{aligned} \quad (5.39)$$

şeklinde olur. P_i 'ye göre en küçük ifadesi şöyle bulunur ($E' = E - \sigma P_p$):

$$\begin{aligned}
\frac{df(x)}{dP_i} = & 2\xi \rho^4 \sin 4\varphi + \xi \rho^2 P_i + \frac{1}{\chi_0} P_i + \sigma P_p - E = 0 \\
\Rightarrow \quad P_i = & \frac{E' - 2\xi \rho^4 \sin 4\varphi}{\xi \rho^2 + \frac{1}{\chi_0}}.
\end{aligned} \quad (5.40)$$

$f(x)$ 'te P_i 'yi yerine yazarsak

$$\begin{aligned}
f(x) = & \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta}{4} \rho^4 - \delta \rho^2 \frac{d\varphi}{dx} + \frac{\kappa}{2} \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 + \gamma \rho^4 \cos 8\varphi \\
& + \frac{1}{2(\xi \rho^2 + 1/\chi_0)} (2\rho^4 \xi \sin 4\varphi - E')^2 + \frac{a}{2} P_p^2 - P_p E
\end{aligned} \quad (5.41)$$

elde edilir. Bu sefer $f(x)$ 'in x 'e göre en küçük olduğu ifade

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{df(x)}{d(d\varphi/dx)} \right) = \frac{df}{d\varphi} = 0 \quad (5.42)$$

$$\rho^2 \frac{d\varphi}{dx} + 16\gamma' \rho^8 \sin 4\varphi \cos 4\varphi - 8\xi \chi' \rho^4 E' \cos 4\varphi = 0$$

sonucuna ulaşılır. Burada $\chi' = \xi \rho^2 + 1/\chi_0$ ve $\gamma' = \gamma + \chi' \xi^2$ 'dir.

Serbest enerji yoğunluğunun x 'e göre integralinin alınmasıyla serbest enerji elde edilir:

$$F = \int f(x) dx = F_0 + \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{\rho^2}{4} \sqrt{\frac{\kappa}{2}} \sqrt{z - g(u)} - \delta \rho^2 \frac{1}{4} \right\} du. \quad (5.43)$$

Bu integral cevabı kullanılarak ortalama $\bar{P}_l$ ifadesi

$$\bar{P}_l = \frac{1}{2x_0} \int_0^{2x_0} P_l dx = \chi' E' - \chi' \sigma P_p - \frac{\chi' \xi \rho^4}{4\chi_0} \sqrt{\frac{\kappa}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{\sin u du}{\sqrt{z - g(u)}} \quad (5.44)$$

elde edilir.

Serbest enerjinin improper özellikli kısma F_i denilirse

$$F = F_i + \frac{a}{2} P_p^2 + \sigma P_i P_p - P_p E \quad (5.45)$$

şeklinde $dF/dP_p = 0$ olduğu yerdeki P_p çekildiğinde

$$P_p = \frac{1}{\alpha - \chi' \sigma^2} \left\{ E(1 - \chi' \sigma) + \frac{\chi' \xi \rho^4}{4\chi_0} \sqrt{\frac{\kappa}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{\sin u du}{\sqrt{z - g(u)}} \right\} \quad (5.46)$$

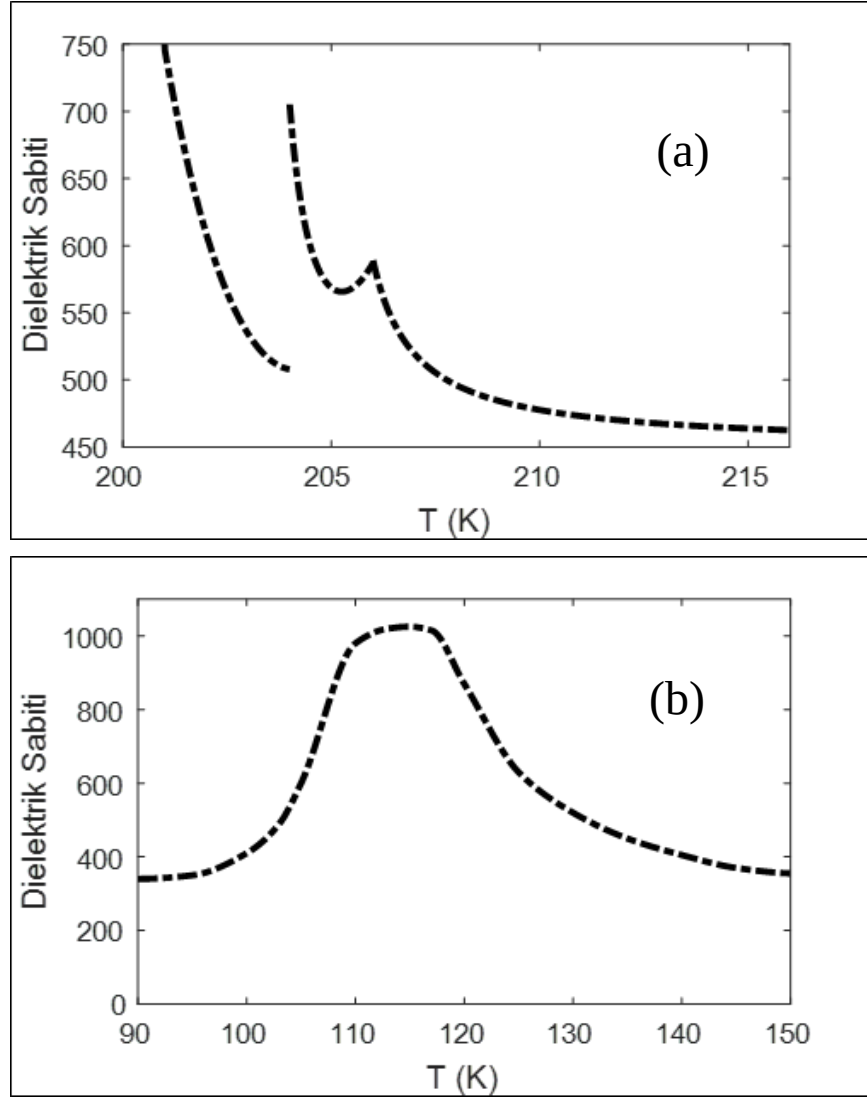
olur. elde edilir. $\bar{P}_l$ ve P_p ayrı ayrı elde ediliğinden toplamı $P = \bar{P}_l + P_p$

$$P = \chi' E + \frac{(1 - \chi' \sigma)^2}{\alpha - \chi' \sigma^2} E + \left(\frac{1 - \chi' \sigma}{\alpha - \chi' \sigma^2} - 1 \right) \frac{\chi' \xi \rho^4}{4\chi_0} \sqrt{\frac{\kappa}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{\sin u \, du}{\sqrt{z - g(u)}} \quad (5.47)$$

olur.

Toplam dielektrik sabiti $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ ($\chi = dP/dE$)

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dE} &= \chi' + \frac{(1 - \chi' \sigma)^2}{\alpha - \chi' \sigma^2} + \left(\frac{1 - \chi' \sigma}{\alpha - \chi' \sigma^2} - 1 \right) \frac{\chi'^2 \xi^2}{\gamma'} \left[\frac{E(v)}{(1 - v^2)K(v)} - 1 \right] \\ \varepsilon(T) &= 1 + 4\pi\chi' + 4\pi \frac{(1 - \chi' \sigma)^2}{\alpha - \chi' \sigma^2} \\ &\quad + 4\pi \left(\frac{1 - \chi' \sigma}{\alpha - \chi' \sigma^2} - 1 \right) \frac{\chi'^2 \xi^2}{\gamma'} \left[\frac{E(v)}{(1 - v^2)K(v)} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (5.48)$$



Şekil 5.2: İmproper ve proper faz geçişlerinin a) TlInS₂ ve b) TlGaSe₂ ferroelektrik kristalin hesaplanan $\epsilon(T)$ dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği

6. SONUÇ

İlk olarak, improper ve proper faz geçişine sahip bir ferroelektrik kristalin dielektrik sabiti $\varepsilon(T)$ üzerinde detaylı bir analiz yapılmıştır. Sıcaklıkla değişen dielektrik sabiti matematiksel modeller kullanılarak hesaplanmış ve grafikler halinde sunulmuştur.

Çalışmanın ana sonucu, ferroelektrikte improper ve proper özelliklerinin bir araya gelmesiyle toplam dielektrik sabitinin $\varepsilon(T)$ sıcaklığa bağlı bir şekilde ifade edilebileceğidir. Şekil 5.1’de $\varepsilon(T)$ ’yi ifade eden TlInS_2 ve TlGaSe_2 ferroelektrik kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini gösteren ölçüm sonuçları gösterilmiştir. Benzer olarak Şekil 5.2’de, $\varepsilon(T)$ ’yi ifade eden TlInS_2 ve TlGaSe_2 ferroelektrik kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini hesaplayarak gösteren grafikler sunulmuştur. Hesaplanan ve ölçülen sonuçları uyumludur ve ferroelektrik kristallerin karmaşık dielektrik özelliklerini anlamak ve modellerini oluşturmak için kritiktir.

Bu çalışma, ferroelektrik kristallerin dielektrik özelliklerindeki improper ve proper özelliklerinin birlikte ele alınmasıyla, bu kristallerin genel dielektrik davranışlarına daha derin bir anlayış sunmaktadır. Gelecekte, daha karmaşık yapılı kristallerin dielektrik sabiti ifadelerinin etkileşimli iki alt örgü modeli ile çıkartılarak sıcaklıkla nasıl değiştiğinin analizinin yapılması hedeflenmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Burns, G., (1990), “Solid State Physics”, 1st Edition, Academic Press, San Diego.
- [2] Cowley, R. A., (1981), “Structural Phase Transitions”, 1st Edition, Taylor and Francis Ltd, Great Britain.
- [3] Avcılar, Z., (1997), “Katmanlı TiInS_2 ’nin Faz Geçişleri Etrafında Durulma Özellikleri”, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [4] Landau, L. D., “On the theory of phase transitions”, *Ukr. J. Phys.* **2008**, 53, 25-35.
- [5] Kittel, C., “Theory of antiferroelectric crystals”, *Phys. Rev.* **1951**, 82, 729-732.
- [6] Ishibashi, Y., Shiba, H., “Successive phase transitions in ferroelectric NaNbO_3 and $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1978**, 45, 409-413.
- [7] Prelovsek P., “Finite electric field effects on the incommensurate-commensurate transition in ferroelectrics”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, 16, 3257.
- [8] Allakhverdiev, K. R., Salaev, F. M., Mikailov, F. A., Mamedov, T. S., “Weak ferroelectricity in layered $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2$ ferroelectric-semiconductor materials”, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1992**, 56, 3, 153-155.
- [9] Lum, C. Y., Lim, K.-G., Chew, K.-H., “Revisiting the Kittel's model of antiferroelectricity: phase diagrams, hysteresis loops and electrocaloric effect”, *J. Phys.: Condens. Matter* **2022**, 34, 415702.
- [10] Allakhverdiev, K. R., Türetken, N., Salaev, F. M., Mikailov, F. A., “Succession of the low temperature phase transitions in TiInS_2 crystals”, *Solid State Commun.* **1995**, 96, 11, 827-831.
- [11] Dvorák, V., Ishibashi, Y., “Two-sublattice model of ferroelectric phase transitions”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1976**, 41, 548-557.
- [12] Tokluoğlu M. M., (1996), “Ferroelektrik Faz Geçişinde İki Alt Örgü, Dvorak ve Levanyuk-Sannikov Modelleri ile Modifikasyonları”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [13] Aydınli, A., Ellialtıoğlu, R., Allakhverdiev, K. R., Ellialtıoğlu, S., Gasanly, N. M., “Two-sublattice model of ferroelectric phase transitions”, *Solid State Commun.* **1993**, 88, 5, 387-390.

- [14] Salaev, F. M., Allakhverdiev, K. R., Mikailov, F. A., “Dielectric properties and metastable states in ferroelectric TlInS_2 crystals”, *Ferroelectrics* **1992**, 131, 1, 163-167.
- [15] Özdemir, S., Süleymanov, R. A., Allakhverdiev, K. R., Mikailov, F. A., Civan, E., “Memory effect in layered semiconductor TlInS_2 with incommensurate phase”, *Solid State Commun.* **1995**, 96, 11, 821-826.
- [16] Mikailov, F. A., Basaran, E., Sentürk, E., “Improper and proper ferroelectric phase transitions in TlInS_2 layered crystal with incommensurate structure”, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, 727-733.
- [17] Mikailov, F. A., Basaran, E., Sentürk, E., “Time relaxation of metastable chaotic state in TlInS_2 ”, *Solid State Commun.* **2002**, 122, 3-4, 161-164.
- [18] Mikailov, F. A., Başaran, E., Mammadov, T. G., Seyidov, M. Yu., Şentürk, E., “Dielectric susceptibility behavior in the incommensurate phase of TlInS_2 ”, *Phys. B: Condens. Matter* **2003**, 334, 1-2, 13-20.
- [19] Mikailov, F. A., Başaran, E., Tümbek, L., Şentürk, E., Mammadov, T. G., “Thermal history and dielectric behavior in the incommensurate phase of TlGaSe_2 ”, *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 33-36, 2809-2812.
- [20] Kittel, C., (1996), “Introduction to Solid State Physics”, 7th Edition, New York, Wiley.
- [21] Hook, J. R., Hal, H. E., (1998), “Solid State Physics”, 1st Edition, John Wiley and Sons Ltd., West Sussex.
- [22] Strukov, B., Levanyuk, A. P., (1998), “Ferroelectric Phenomena in Crystals”, 1st Edition, Newyork, Springer-Verlag.
- [23] Lines, M. E., Glass, A. M., (1977), “Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials”, 1st Edition, Oxford: Clarendon.
- [24] Uchino, K., (2018), “Ferroelectric Devices”, 2nd Edition, Boca Raton, FL: CRC Press.
- [25] Berezovsky, S. V., Klepikov, V. F., “A possible origin of anomalous properties of proper uniaxial ferroelectrics near the lock-in transition” *J. Phys.: Condensed Matter* **2000**, 12, 311-322.
- [26] Ishibashi, Y., Shiba, H., “Successive phase transitions in ferroelectric NaNbO_3 and $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1978**, 45, 409-413.

- [27] Suleimanov, R. A., Seidov, M. Yu., Salaev, F. M., Mikailov F. A., “Model of a sequence of structural phase transitions in a layer TlInSe_2 crystal” *Fiz. Tverd. Tela* **1993**, 35, 348-354.
- [28] Gadjiev, B. R., Seidov, M. Yu., Abdurakhmanov, V. R., “Incommensurate-incommensurate phase transition in series of structural transformations in TlInS_2 layered crystal”, *Phys. Solid State* **1996** 38, 3-13.
- [29] Cummins, H. Z., “Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases”, *Phys. Rep.* **1990**, 185, 5, 211-409.
- [30] Gashimzade, F. M., Gadjiev, B. R., Alakhverdiev, K. R., Sardarly, R. M., Shteinshraiber, V. Ya., “Dielectric permeability of TiGaSe_2 in incommensurate phase”, *Phys. Solid State* **1985**, 27, 2287.
- [31] Volkov, A. A., Goncharov, Yu. G., Kozlov, G. V., Allakhverdiev, K. R., Sardarly, R. M., *Phys. Solid State* **1983**, 25, 2061.
- [32] Aliev, R. A., Allakhverdiev, K. R., Baranov, A. I., Ivanov, N. R., Sardarly, R. M., “Ferroelectricity and structural phase transitions in TlInS_2 type crystals”, *Phys. Solid State* **1984**, 26, 775.
- [33] Allakhverdiev, K. R., Babaev, S. S., Tagiev, M. M., Shirinov, M. M., *Phys. Stat. Sol.* **1989**, 151, 7.
- [34] Blinc, R., Prelovsek, P., Levstik, A., Flipic, C., “Metastable chaotic state and the soliton density in incommensurate Rb_2ZnCl_4 ”, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 1508.

ÖZGEÇMİŞ

İlkokulu, ortaokulu, liseyi Gebze’de okudum. 2010 yılında başladığım Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünü 2014 yılında tamamladım. 2014 yılında direkt Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans yapma hakkı kazandım. Bu süre içerisinde Milli Eğitim Bakanlığı’na bağlı çeşitli okullarda ücretli fizik öğretmenliği yaptıktan sonra Kocaeli Büyükşehir Belediyesi bünyesindeki Akademi Lisede Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktayım.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

[1] Erdoğan A., Mikailzade, F. A., (2024), “Orantısız yapıya sahip ferroelektrik kristallerde faz geçişleri için iki alt örgü modeli”, GTÜ 8. Graduate Research Symposium, Gebze, Kocaeli, TR, 30-31 May.