

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TlGaSe₂ YARIİLETKEN-FERROELEKTRİK
KRİSTALİNİN ORANSIZ FAZINDAKİ (INC) YENİ
POLARİZE DURUMLAR VE HAFIZA ETKİSİ**

YASİN ŞAHİN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TlGaSe₂ YARIİLETKEN-FERROELEKTRİK
KRİSTALİNİN ORANSIZ FAZINDAKİ (INC) YENİ
POLARİZE DURUMLAR VE HAFIZA ETKİSİ**

YASİN ŞAHİN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. MİR HASAN SEYİTSOY

GEBZE

2012



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.06.2012 tarih ve 2012/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/07/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan **Yasin ŞAHİN'in** tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mir Hasan SEYİTSOY

Sevket

ÜYE

: Prof.Dr Rauf SÜLEYMANLI

Rauf

ÜYE

: Prof.Dr. Ferid SALEHLİ

Saleh

ÜYE

:Prof.Dr. Faik MİKAILZADE

Mikail

ÜYE

: Doç.Dr. Savaş BERBER

Savaş

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: TlGaSe_2 YARIİLETKEN-FERROELEKTRİK KRİSTALİNİN ORANSIZ FAZINDAKİ (INC) YENİ POLARİZE DURUMLAR VE HAFIZA ETKİSİ.

TEZİN YAZARI: YASİN ŞAHİN

Ferroelektrik yarıiletken özellik gösteren TlGaSe_2 kristalinin oransız fazda bekleme sıcaklığında (Tann) birkaç saat ısıtılma sonrasında yapısal, elektriksel ve ısıtılma özellikleri araştırılmıştır. Isıtılma bekleme işlemi sonrasında TlGaSe_2 kristalinin fiziksel parametrelerinde önemli ölçüde değişiklikler olduğu bulunmuştur. İyi bilinen hafıza etkisi yanında (INC) oransız fazda ısıtılma bekleme işleminin TlGaSe_2 kristalinde bu fazdan uzak daha farklı sıcaklıklarda kristalin fiziksel özelliklerinde önceden bilinmeyen anomalilere yol açmaktadır. Deneysel sonuçları açıklamak için ısıtılma bekleme sebep olduğu yeni bir polarize durumun kristallerdeki birçok fiziksel parametreye etki ettiği sanılmaktadır. TlGaSe_2 kristalindeki ısıtılma bekleme etkisinin bu özelliği 140-180K sıcaklık aralığında TlGaSe_2 kristalinde yer alan bazı yeni faz geçişlerini ortaya çıkarmamıza izin verir.

SUMMARY

THESIS TITLE: MEMORY EFFECT NEW POLARIZED STATE IN THE INCOMMENSURATE PHASE TlGaSe_2 FERROELECTRIC-SEMICONDUCTOR CRYSTAL.

THESIS AUTHOR: YASİN ŞAHİN.

The structural, electrical, and thermal properties of the ferroelectric-semiconductor TlGaSe_2 have been investigated after the thermal annealing of crystals inside the incommensurate (INC) phase for a few hours at the annealing temperature (T_{ann}). It is found that all outlined physical parameters of TlGaSe_2 are significantly modified after the annealing process. Beside the well-known memory effect, thermal annealing within the INC phase leads to previously unknown anomalies of the different physical properties of TlGaSe_2 crystals at temperatures quite far from the INC-phase. To explain the experimental results it is supposed the annealing leads to the formation of a new polarized state that influences most of the physical parameters of the crystals. This outstanding feature of the annealing effect in TlGaSe_2 crystals allows us to reveal some new phase transitions that take place in TlGaSe_2 crystals in the 140-180K temperature range.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince hiçbir yardımını esirgemeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. M. Hasan Seyitsoy'a ve Prof. Dr. Rauf Süleymanlı'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik .Bölümü bünyesinde bütün bu çalışmaların yapılmasına olanak sağlayan bölüm başkanımız Prof. Dr. Bekir Aktaş'a, tez çalışmalarım sırasında maddi manevi destek olan çalışma arkadaşlarım Necmettin Kılınç,ve Sadullah Öztürk ve Mustafa Erkovan'a bununla birlikte daha ismini sayamadığım herkeze teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve her zaman bana destek olan aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar DİZİNİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2. TlGaSe ₂ KRİSTALİ	3
2.1. Üretim yöntemi	4
2.2. TlGaSe ₂ Kristalinin Yapısal Özellikleri	6
2.3. Faz Geçiş Özellikleri	10
2.3.1. Yerdeğişimli Geçişler	11
2.4. Ferroelektrik Kristaller	12
2.5. Simetrik (Paraelektrik) Faz	14
2.6. Yarıiletkenlik	15
2.7. Kristal Kusurları	17
2.7.1. Noktasal Kusurlar	17
2.7.2. Çizgisel Kusurlar (Dislokasyonlar)	17
2.7.3. Düzlemsel Kusurlar	18
2.8. Kusurların Etkileri	19
2.8.1. Donor veya Akseptör	19
2.8.2. Tuzak	19

2.8.3.	Rekombinasyon Merkezi	19
2.8.4.	Optik Yakalama Merkezi	20
2.8.5.	Saçılma Merkezi	21
2.9.	Katkıların Etkileri	21
3.	ORANSIZ FAZ	24
3.1.	TlGaSe ₂ Kristalinin Faz Geçişleri	30
3.2.	TlInS ₂ ve TlGaSe ₂ Kristallerindeki PT'lerin Fenomolojik Teorilerinin İncelenmesi	43
4.	HAFIZA OLAYI	48
4.1.	Hafıza Olayı Ölçümü	53
4.2.	Hafıza Olayının Zamana Bağlılığı:	53
4.3.	Hafıza Etkisinin Silinmesi	55
4.4.	TlGaSe ₂ Kristalinde Hafıza Olayı	55
5.	ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ	59
5.1.	Karanlık Akım Ölçümü	59
5.2.	Isıl Uyarılmış Akım	63
5.2.1.	IUA' ın Kinetikleri	64
5.3.	Pyroakım Ölçümü	69
5.4.	I-V Karakteristik Ve I-T Ölçümü	71
5.5.	X-ray Difraksiyon Ölçümü	72
6.	DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI	73
6.1.	Karanlık Akım ve Isıl Uyarılmış Akım	73
6.2.	I-V Karakteristiği	95
6.3.	Pyroelektrik Akım	103
6.4.	X-ray Kırınımı	104
7.	DEĞERLENDİRMELER	109
8.	SONUÇLAR	112
	KAYNAKLAR	114
	ÖZGEÇMİŞ	121

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

IUA	: Isıl Uyarılmış Akım
INC	: Oransız Faz
k_i	: Düzensiz faz için dalga vektörü
k_c	: Ferroelektrik faz için dalga vektörü
δ	: Oransızlık parametresi
T	: Sıcaklık
a	: Örgü parametresi
ED	: Donor enerji seviyesi
EA	: Akseptör enerji seviyesi
RC	: Rekombinasyon merkezi
E_c	: İletim bandının enerji seviyesi
E_v	: Yalıtım bandının enerji seviyesi
E_t	: Tuzak enerji seviyesi
E_F	: Fermi enerji seviyesi
N	: Tuzak yoğunluğu
St	: Tuzağın tesir kesiti
n	: Tuzaklardaki elektron yoğunluğu
v_e	: Elektronun ısı hızı
n_c	: Serbest elektron yoğunluğu
ν	: Kaçma teşebbüsü frekansı

k	: Boltzman sabiti
ρ	: Özdirenç
NC	: İletim bandındaki etkin durum yoğunluğu
m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi
τ	: Yaşam ömrü
β	: Isıtma hızı
T_0	: Ölçüme başlanan sıcaklık
T_c	: Curie sıcaklığı
S	: Entropi
P	: Polarizasyon
σ	: Isıl uyarılmış iletkenlik
n_0	: Tuzaklardaki elektronların ilk yoğunluğu
μ	: Mobilite
n_t	: Elektronların toplam sayısı
P	: Kaçma olasılığı
Δn_c	: Serbest taşıyıcı yoğunluğunun değişimi
S_r	: Rekombinasyon merkezinin tesir kesiti
N_r	: Rekombinasyon merkezinin etkin durum yoğunluğu
T_m	: Akım pikinin maksimum olduğu sıcaklık değeri
Q	: IUA sonucu ortaya çıkan taşıyıcı yüklerin yük değeri
F	: Serbest enerji
Λ	: Dalga boyu
A	: Kristalin alanı

L	: Kristalin kalınlığı
G	: Fotoiletkenlik kazancı
I	: Akım
Th	: Pik şiddetinin yarıya düştüğü yüksek sıcaklık
Tl	: Pik şiddetinin yarıya düştüğü düşük sıcaklık
E	: Dielektrik sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2-1 Bridgman–Stockbarger tekniği	5
2-2 TlGaSe ₂ kristalinin üretim sonrası görünümü	6
2-3 Katmanlı yapıdaki TlGaSe ₂ kristali;– Tl iyonları, siyah çemberler – Ga tetrahedral Ga ₄ Se ₁₀ (In ₄ S ₁₀) kompleksleri	8
2-4 TlGaSe ₂ kristalinin birim hücre diyagramı ve [010] yöneliminde katmanların görüşü.	9
2-5 İki atomlu bir kristal için düzlemsel bir model	11
2-6 Modelin faz geçişi sonrası düzensiz yapıdaki durumu	11
2-7 İdeal ferroelektriklerde histerisiz grafiği	13
2-8 PZT kristalinin polarizasyon-elektrik alan eğrisi	14
2-9 Serbest enerji polarizasyonun bir fonksiyonu a) simetrik (paraelektrik) fazdaki materyal b) ferroelektrik fazdaki materyal	15
2-10 Donor katkılı yarıiletken kristalin enerji grafiği	21
2-11 Donor ve akseptör katkılı yarıiletken kristalin enerji grafiği	22
3-1 Faz değişimi sonucu oluşan yeni model ve yer değiştirme dalgası	25
3-2 . Oransız fazın bazı özelliklerini gösteren basit bir sistem. Sistem oranlı faz içinde (a), oransız faz durumu (b), ve (c) sistemin kaotik faza kitlendiği durum.	25
3-3 TlGaSe ₂ kristalinin oransız fazda 113K 5 saat ısı beklemesi öncesi ve sonrası ışıyla uyarılmış ısı akım grafiği	27
3-4 TlGaSe ₂ kristalinin oransız fazda ısı beklemesi öncesi ve sonrası ısı genleşme katsayısının sıcaklığa bağlılığı	28
3-5 TlGaSe ₂ kristalinin normal koşullarda ve ışık sonrası ısı genleşme katsayısının sıcaklığa bağlılığı	29
4-1 Tiyoüre de elektriksel geçirgenlik-sıcaklık ölçümünde gözlenen hafıza olayı	50
4-2 Hafıza olayında sıcaklığın zamanla değişimi	53
4-3 Bekleme sıcaklığında bekleme süresine göre dielektriksel değişim(Sn ₂ P ₂ Se ₂)	54

Sekil**Sayfa**

4-4 Hafıza olayı silme prosedürü	55
4-5 TlGaSe ₂ kristalinin a) 106K sıcaklıkta 5 saat b) 108K sıcaklıkta 3 saat ısı beklemeye tabi tutulduğu dielektrik sabitin reel kısmının sıcaklığa bağlılığı	57
4-6 a) TlGaSe ₂ kristalinin oransız fazda ısı beklemesi öncesi ve 113K sıcaklıkta 5 saat ısı beklemesi yapılarak katmanlara dik olarak elde edilen ısı genleşme katsayısının sıcaklığa bağlılığı. b) aynı ölçümün katmanlara paralel olarak elde edilmesi. c) orans	58
5-1 2'li kontak siyah kısımlar altın veya gümüş ile kaplanmış	59
5-2 Karanlık akım ölçüm sistemi	60
5-3 Omik kontakın I-V karakteristiği	61
5-4 Yarıiletkenler için akımın sıcaklığa balılığı	62
5-5 Tek seviyeli bir sistemin enerji bant grafiği	65
5-6 Pyro akım oluşum şeması	70
5-7 Pyro akım ölçüm sistemi	71
5-8 I-V ve I-T karakteristiği ölçüm sistemi	72
6-1 Bekleme öncesi karanlık akım grafiği	73
6-2 Karanlık akım grafiğinde akımın logaritması sıcaklığın 1000/T olarak alınan değerlerin grafiği	74
6-3 Bekleme sonrası karanlık akım grafiği	75
6-4 Bekleme sonrası karanlık akım. Akımın logaritması sıcaklık 1000/T olarak alınarak kurulmuştur. (Arrhenius grafiği)	76
6-5 113K'de 5 saat bekleme sonrası farklı ısıtma hızlarından karanlık akım grafikleri: 1. eğri 1 Kmin-1 ısıtma hızıyla, 2. eğri ise 5 Kmin-1 ısıtma hızıyla elde edilmiştir	77
6-6 Işıkla uyarılma sonrası elde edilen grafik	78
6-7 IUA grafiği	78
6-8 Deneysel TlGaSe ₂ kristalinde eğim ayarlama yöntemi sonucu ortaya çıkan 5 ayrı pik. İçi boş daireler deneysel değerleri, sürekli çizgi ayarlama sonucu ulaşılan değerleri, kesikli çizgiler ise ayırık pikleri göstermektedir	79

Sekil**Sayfa**

6-9 Düzensiz fazda bekleme sonrasında alınan grafik için eğim ayarlamayöntemi sonucu ortaya çıkan 5 ayrı pik. İçi boş daireler deneysel değerleri, sürekli çizgi ayarlama sonucu ulaşılan değerleri, kesikli çizgiler ise ayırık pikleri göstermektedir	80
6-10 Bekleme öncesi ve bekleme sonrası ısıt uyarılmış akım grafikleri	81
6-11 Bekleme sonrası IUA grafiği için İlk artış metodu sonucu bulunan grafik. Eğim $-E/k$ değerine eşittir	82
6-12 Şekil (6.4) daki karanlık akım grafiğinin Arrhenius grafiği. İçerdeki ise TlGaSe2 kristalinin hafıza etkisini gösteren dielektrik sıcaklık davranışı	86
6-13 TlGaSe2 kristalinin katman yüzeylerine dik yönde ısıt uyarılmış akımın sıcaklığa bağlılığı	87
6-14 TlGaSe2 kristalinin farklı ısıtma hızlarında karanlık akımın sıcaklığa bağlılığının Arrhenius eğrileri. Isıtma hızları 1-8K/min, 2-10K/min, 3-15K/min ve 4-20K/min	88
6-15 TlGaSe2 kristalinin farklı ısıtma hızlarında ısıt uyarılmış akımın sıcaklığa bağlılığı. Isıtma hızları 1-8K/min, 2-10K/min, 3-15K/min ve 4-20K/min	89
6-16 $\ln(T_2m/\beta)$ ye karşılık $1000/T_m$ grafiğinde TlGaSe2 kristalinin farklı ısıtma hızlarında karanlık akımdan 3 maksimum (dolu sembol) ve ısıt uyarılmış akımın sıcaklığa bağlılığı. Sığ donör durumları için uygun aktivasyon enerjileri gösterilmektedir	90
6-17 Karanlık akımın sıcaklığa bağlılığı. Katman yüzeylerine dik yönde 1K/min ısıtma hızı ile elde edildi. İçerdeki şeklin aynı eğrinin Arrhenius görüntüsü	91
6-18 113K de 5 saat ısıt bekleme sonrası 5 K / min ısıtma hızı ve 10V voltaj ile elde edilen I(T) grafiği	92
6-19 TlGaSe2 kristalinin “kontaksız” karanlık akımın sıcaklığa balılığı. Isıtma hızı 5K/min. İçteki gösterim 145K-170K sıcaklık aralığındaki akım osilasyonları	94
6-20 TlGaSe2 kristalinin yüzeylerinde normal şartlarda eklenen kontaklar ile 5K/min ısıtma hızında karanlık akımın sıcaklığa bağlılığı.	95
6-21 TlGaSe2 kristalinin 113K ısıt bekleme yapılmadan 0-100V voltaj Aralığında 1V/s lik voltaj değişimi ile elde edilen I-V karakteristiği.	96

Sekil**Sayfa**

6-22 TlGaSe ₂ kristalinin 113K sıcaklıkta 5 saat ısı beklemeye tabi tutulmuş I-V karakteristiği	97
6-23 TlGaSe ₂ kristalinin 113K sıcaklıkta 5 saat ısı beklemeye tabi tutulmuş başlangıç kısa devre elektrodlar ile elde edilmiş I-V karakteristiği.	99
6-24 TlGaSe ₂ kristalinin çift taraftan mika ile kontaklanmış -100-100V voltaj aralığında 1V voltaj artışı ve azalması ile 77-300K sıcaklık bölgesinde elde edilen I-V karakteristiği	100
6-25 TlGaSe ₂ kristalinin 190K sıcaklıkta ışıksız ve ışık altında kristale çift taraflı mika kontağı yapılarak elde edilen I-V ölçüm sonucu.	101
6-26 TlGaSe ₂ kristalinin çift taraflı mika üzerine kontak alınarak farklı sıcaklık ve bu farklı sıcaklıklarda farklı gerilim değerleri uygulanarak elde edilen zamana bağlı akım grafikleri	102
6-27 TlGaSe ₂ kristalinin oransız fazda ısı beklemeye tabi tutulmadan önce ve sonrasında pyroelektrik akımın sıcaklığa bağlılığı.	104
6-28 TlGaSe ₂ kristalinin oda sıcaklığında elde edilmiş X-ray difraksiyon örnekleri	105
6-29 TlGaSe ₂ kristalinin oransız fazda ısı bekleme yapılmadan farklı sıcaklıklarda elde edilmiş x-ray difraksiyon grafiği	106
6-30 TlGaSe ₂ kristalinin oransız fazda ısı bekleme sonrası farklı sıcaklıklarda X-ray diffraktograms eğrisi	107

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2-1 TlGaSe ₂ kristalinin data değeri	9
2-2 TlGaSe ₂ kristalinin band yapısı hesaplama sonuçları	23
3-1 Farklı ölçüm metotları ile elde edilen TlGaSe ₂ kristalinin faz geçiş sıcaklıkları	43
6-1 Isıl uyarılmış akım eğrisi sonuçları	79
6-2 Bekleme Sonrası IUA Grafiğinin Sonuçları	82

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisindeki hızlı gelişmeler özellikle nano boyutlarda yapılmaya çalışılan cihazlar bünyesinde farklı fiziksel, kimyasal hatta biyoloji özellikler gösteren malzemelerin ihtiyacını gün be gün gerekli hale getirmektedir. Geliştirilen malzemeler tıp, bilişim, elektronik gibi sektörlerde kullanılmakta ve bu alanlardaki gelişimi hızlandırmaktadır. Bununla birlikte sadece malzemelerin elde edilmesi yanında kullanılabileceği alan göre içinde barındırdığı özelliklerin ortaya çıkarılması önemli bilimsel araştırmaların temelini oluşturmaktadır. Yapılan bu çalışmaların son yüzyıl içindeki teknolojik gelişmedeki yeri büyük önem arz etmektedir.

Malzemelerde ortaya çıkarılan iletkenlik, manyetik bunlara bağlı olarak optiksel özellikler birçok yeni cihaz geliştirmede temel referanslar olmuştur. Bu temel özelliklerin birden fazlasının aynı malzeme içinde olması yapılan cihazların hem küçülmesini hem de daha işlevsel olmasına olanak sağlamıştır. Günümüzde bu tip malzemelerin geliştirilmesi için farklı fiziksel özelliklere sahip malzemeler farklı yöntemler ile bir araya getirilmeye çalışılmakta ve bu sayede birçok fiziksel özelliği içinde barındıran malzemeler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Bu tip farklı fiziksel özellikleri bünyesinde barındıran üçlü talium dichalcogen $A^3B^3C^6_2$ katmanlı kristalleri otuz yıldan fazladır bilimsel araştırmalarda ilgi odağı olmuş ve üzerlerinde oldukça fazla çalışma yapılmış malzemelerdendir. Bu sınıftan olan $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ katmanlı kristalleri hem bu çalışmanın konusunu oluşturmakta hem de yapılan çalışmalarda büyük ilgi görmektedirler.

$TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ katmanlı kristalleri elektronik olarak düşük sıcaklıklarda ferroelektrik-yarıiletken özellik gösterirken yüksek sıcaklıklarda yarıiletken özellik göstermektedirler. Kristallerde aynı zamanda optik, elastik, dielektrik, iletkenlik gibi alanlarda yapılan deneysel gözlemlerde değişik fiziksel özelliklerin ortaya çıktığı literatürden görülmekle beraber üstünde çalışılmaya devam edilmektedir.

$TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristalleri yapısal faz geçişini de içinde barındıran özel malzemelerdir. Yapısal faz geçişleri ile kristalin hem yapısal hem de elektronik

formasyonunda değişiklikler olmaktadır. kristallerin faz geçişi ile ilgili çalışmalar yıllar boyunca yapılmasına rağmen halihazırda farklı ölçüm metotları ile farklı sonuçlar elde eden literatür sonuçları görölmektedir. Yapısal faz geçişleri esnasında yapılan araştırmalarda kristalde oransız faz bölgesi ortaya çıkarılmış ve bu bölgenin kristalde meydana getirdiği yapısal ve fiziksel değişiklikler ayrı bir araştırma konusu olarak araştırılmaya devam edilmektedir.

Faz geçişleri sırasında ve özellikle de oransız faz (INC) denen bölgede ortaya çıkan diğer özellikler; safsızlık ve kusur durumları ve onların faz geçişi üzerideki etkisi, termik hafıza olayı çeşitli örneklerdendir.

Bu alışmada TlGaSe_2 kristalinin karanlık akım, pyroakım, I-V karakteristiği, I-T yani sabit voltaj ve sıcaklık altında akımın zamana bağımlılığı, X-ray ölçümleri ve yapısal polarizasyon değişimleri farklı sıcaklık aralıklarında incelenmiş ve özellikle oransız fazda bekleme sonucu ortaya çıkan değişiklikler gözlemlenmiştir. Yapılan bu araştırmalar sonucu kristalde hafıza etkisi ve yeni polarize durumlar ortaya konmuştur.

Hafıza olayı kristali belli bir süre oransız faz içinde bekletilmesi ve kristalin sonraki elektriksel, optiksel ve yapısal ölçümlerinde oransızf fazda ısı beklemeye sıcaklık çevresinden meydana gelen anormallikler olarak tanımlanır.

Bununla birlikte yapılan araştırmalarda kristalin önceden faz geçişi olarak belirlenmiş sıcaklık aralıkları dışında farklı sıcaklık bölgelerinde faz geçiş olayının gerçekleşebileceğini gösteren veriler elde edilmiştir.

2. TlGaSe₂ KRİSTALİ

TlGaSe₂ ve TlInS₂ üçlü talyum bileşikleri kalgojen yarıiletken grubunda tanımlanan kristallerdir. Genel kimyasal formülü $Tl^+(Me^{3+}X_2^{2-})^-$ olarak verilmektedir. Verilen kimyasal formülde Me üçüncü grup metallerinin üç değerlikli kation iken X ise tek değerlikli kalgojen iyonlarıdır.

TlGaSe₂ ve TlInS₂ katmanlı kristalleri hava ortamında sabit bir şekilde kalabilir. Aynı zamanda kırılma sayısı yüksek olan kristallerdir. Katmanları yansıtıcı yüzey özelliği gösterir. Kristallerin renkleri TlGaSe₂ kristalinde bordo, TlInS₂ kristalinde ise turuncu yeşil gibidir.

TlGaSe₂ ve TlInS₂ kristalleri transparandır yani ışığı geçirebilirler. Yüksek sıcaklık bölgesinde piezoelektrik olayın gözlenmemesi ile karakterize edilir. Kristallerin yoğunluğu pyknometrik yöntem ile ölçülmüş ve TlGaSe₂ için 6.34 gr/sm³, TlInS₂ için ise 5.64 gr/sm³ olarak verilmektedir. [Isaacs T.D 1973]. İki bileşikte yarıiletken özellik göstermekte [Guseinov G.D. et al 1967] ve fotoiletkenlik özellikleri ortaya koymaktadır. [Offergeld G.R. 1963]

Oda sıcaklığında ortaya çıkan rezistans değerleri TlGaSe₂ için $\rho = 10^7 - 10^8$ 8 Ohm-cm iken TlInS₂ için bu değer $\rho = 5.7 \cdot 10^9$ 7 Ohm-cm dir. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri esas alındığından da kristallerin enerji bantları arasındaki seviye TlGaSe₂ için $E_g = 2.17$ eV / 10 /. TlInS₂ için ise $E_g \sim 2.1$ eV / 9 olarak verilmektedir.

TlGaSe₂ ve TlInS₂ katmanlı kristallerinin deneysel datalarının toplanması ile fiziko kimyasal özellikleri Kristal kimyasal karakterleri, elde etme yöntemleri, katkılama teknikleri ortaya çıkarılmıştır. Bu aile yarıiletken olmasından [Guseinov G D, Tamazanzade A N et al 1967], geniş sıcaklığa bağlı dielektrik sabite sahip olmasından [Aliev R A, Allakhverdiev K R et al 1984], yapısal faz geçişleri gerçirmesinden [Abdullaev G B, Allakhverdiev K R et al 1977] ve fotoiletkenliği olmasından [Offergeld G R 1963] dolayı ilginçtir. Bu ailenin üzerinde en çok çalışma yapılan kristalleri TlGaSe₂ ve TlInS₂ kristalleridir.

2.1. Üretim yöntemi

TlGaSe₂ kristali ismini Harvard ve MIT de fizikçiler olan Percy Williams Bridgman ve Donald C. Stockbarger'den alan Bridgman–Stockbarger tekniği ile üretilmiştir. Üretim yöntemi şekil.1 de gösterilen Bridgman–Stockbarger tekniği malzemenin özel tüpler içinde malzemenin erime noktasına kadar sıcaklığın çıkartılması ve çok yavaş hızlarda soğutularak kristalin elde edilmesine dayanır. Bunun için gerekli elementler eşdeğer molekül oranında tartılarak kuartz ampul içine yerleştirilir. Bu ampulün uç kısmı oldukça ince ve orta kısım ise boğumludur. Kristalleşme uç kısımdan başlar. Ampul difüzyon pompası yardımı ile 10⁻⁵,10⁻⁶ Atm. basınca kadar havası boşaltılıp vakum haline getirilir. Ampul içinde, önce yaklaşık 950 °C altında bir ön sentez yapılarak polikristal malzeme şekli oluşması sağlanır. Ön sentezden sonra ampul değişken (gradyent) sıcaklık alanına sahip fırına yerleştirilir. Fırın, yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa doğru sıralanmış üç bölgeden oluşmaktadır. İlk olarak ampul yüksek sıcaklık bölgesine yerleştirilerek maddelerin erimesi sağlanır ve bu bölgede bir veya iki gün bekletilir. Daha sonra fırın özel mekanizma aracılığıyla saatte 1-2 mm hızla hareket ettirilerek ampul daha düşük sıcaklıktaki 2. bölgeye geçirilir. Kristalleşme ilk olarak 2. bölgeye giren ampulün sivri olan ucunda başlar ve böylece bir kristalizasyon merkezi oluşur. Ampul sürekli olarak soğuk bölgeye geçtiğinde kristalleşme bütün hacme yayılır. Ampul bir sonraki bölme olan daha düşük sıcaklığa sahip üçüncü bölmeye geçtiğinde büyütülmüş kristal basamaklı olarak tavlanmaktadır. Böylece kristal büyütme sürecinin tamamı yaklaşık 5-6 gün sürmektedir [Yakup Bakış Dok. Tez 2011].

TlGaSe₂ ve TlInS₂ izotropik kristallerinin üretim teknolojisi farklı yayınlarla ortaya konmuştur 1-4. Bu üretim tekniklerinde yapılan uygulamalarda çok büyük zorluklar olmamaktadır. En iyi kalitedeki kristaller elde edilebilmektedir. Bunun için kristal sentezi ve büyütme prosesleri tek bir teknolojik çevirimde gerçekleşmektedir. Kristal üretiminde kullanılan maddelerin saflık derecesi 99,999% saflık altında değildir. Bu metot da havası alınmış kuartz tüpler içine yerleştirilen malzemeler sabit sıcaklıklı fırında parçalı imersiyon yöntemi ile elde edilir.

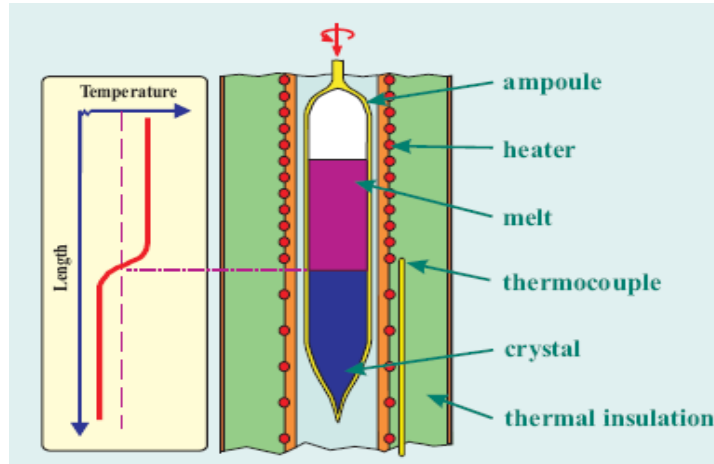
Normal olarak bileşiklerin 40gr sentezi 6-8 saat sürmektedir. TlGaSe₂ için bileşiğin elde edilecek sıcaklığı 780 °C iken TlInS₂ kristali için bu sıcaklık 760 °C

olmaktadır. iki bileşimin titreşim ile erimesi reaksiyona giren maddelerin homojenlik ve yoğunluk kazanmasını sağlar ve bileşim yavaşça soğutularak 2-3 saatlik hafif ıslak durumda bekletildikten sonra oda sıcaklığına getirilir.

İki bileşimin polykristal yapısı kristal yapısına indirgenme maksadı ile koni şeklinde özel kuartz tüplerde bulunur. İlk başta havası alınmış bu tüplere kuru ve temiz argon 0.8 atm verilir. [Hahn H. Et al 1967], [Gottlieb M. Et al 1974]. Sonrasında kristalin büyümesi için verilen süper günde yaklaşık 1mm civarındır.

Isıtma ve soğutma proseslerinin termografik analizleri iki bileşiğin uygun erimesini göstermektedir. [Gottlieb M. Et al 1974]. [001] yönü kristalin verilen büyüme yönünde büyüme hızı günde 20mm olmaktadır. [Isaacs T.J. et al 1975], [Gottlieb M. Et al 1974].

Bu yöntem dikey geometride yapılabildiği gibi yatay geometride de yapılabilmektedir. Bridgman–Stockbarger tekniği özellikle yarıiletken kristal üretiminde çok kullanılan bir yoldur.

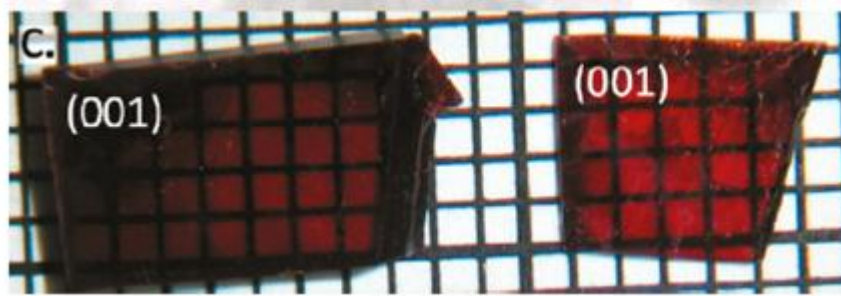


Şekil 2. 1. Bridgman–Stockbarger tekniği. [John N et al 2008]

TlGaSe₂ kristali 10-5 torr vakumla silisyum tüp içinde dışarıdan belirli bir malzeme ile katkılandırılmayarak elde edilmiştir. Kristalin elde edilmesinde kullanılan elementler (Tl, Ga, Se) %99,999 saflıkta kullanılmıştır. Bridgman–

Stockbarger tekniği kullanılarak elde edilen TlGaSe_2 kristali kırmızı renkte olup iyi optiksel kalite göstermektedir. Ek olarak iyi bölünmüş yüzey aynaya benzemektedir.

Şekil (2.2)'de Bridgman-Stockbarger tekniği ile üretilmiş TlGaSe_2 kristali görülmektedir.



Şekil 2.2. TlGaSe_2 kristalinin üretim sonrası görünümü

2.2. TlGaSe_2 Kristalinin Yapısal Özellikleri

TlGaSe_2 kristali katmanlardan oluşan tabakalı bir kristaldır. Tabakalar c doğrultusu ile 100° 'lik bir açıya sahiptir. Tabakaların birbirleri arasındaki bağ Van der Waals, tabaka içindeki atomlar arasındaki bağlar hem iyonik hem de kovalenttir. Her bir tabaka birbirine 90° açı ile yönelmiştir. Yüksek sıcaklıkta kristal C_{2h}^6 uzay grup simetrisi monoklinik yapıda bulunur [D.F. Mc. Moorow et al 1990].

Yapılan X-ray analizlerinde iki bileşik için atomik yapıları ve topolojilerinin benzer olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan bu çalışmalarda iki kristal için birim hücrelerinin monoklinik yapıda olduğu ve uzay grup simetrilerinin C_{2h}^6 ($C2/C$) olduğu ortaya konmuştur. [Henkel L.W. et al 1982]. Yüksek sıcaklık fazında TlGaSe_2 ve TlInS_2 kristallerinin yapılarının merkezi simetrisinde yapılan yapılan IR ve Raman saçılma deneyleri [Allakhverdiev K.R. et al 1978] kristallerde piezoelektrik özelliklerin olmadığını doğrulamıştır.

Bu kristallerin veya başka malzemelerin fiziksel özelliklerini yapının simetrisi belirler. Yapının simetrisi de malzemenin tensör bileşenlerinin sayısına bağlıdır. Kristallerin yapısal özelliğini tanımlayan monoklinik yapı ile ilgili karmaşık özel

hesaplamalar yapılmıştır. Fakat bu hesapların bir çok fiziksel uygulama için faydasız olduğu görülmektedir. a ve b birim hücre sabitlerinde küçük farklılıklar olmasa ve β sapma açısında küçük sapmalar olmasa TlGaSe_2 ve TlInS_2 katmanlı kristalleri için pseudotetragonal yapıda olduğu yorumu bazı hesaplama yöntemleri yoluyla öngörülebilir. [Henkel L.W. et al 1982].

Yapısal özellikler ve kimyasal bağ doğası;

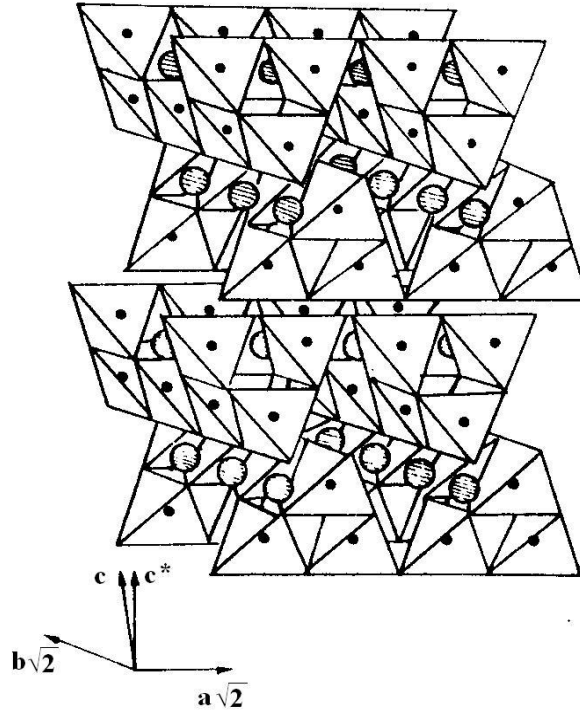
Başlıca kristal özellikleri ve yapısal karakteristik içeren veriler literatürde ortaya konmuştur [Müller D. et al 1978], [Gasanly N.M. et al 1983]. TlGaSe_2 kristalinin yüksek sıcaklık bölgesindeki çalışmalar ile yapı formasyonunun tanımlanması yapılmıştır. [Müller D. et al 1978]. TlGaSe_2 kristalinin yüksek sıcaklık fazında elde edilen detaylı verilerden dolayı kristalin yapı formasyon özellikleri iyi bir şekilde tanımlanmıştır. [Müller D. et al 1978]. Bununla birlikte benzer yapı özellikleri bünyesinde bulundurmasından dolayı TlInS_2 kristalinin yapısal özellikleri literatürde benzer şekilde ortaya konulmuştur.

TlGaSe_2 kristalinin yapısı (001) düzlemine paralel birbirini izleyen $[\text{GaSe}_2]_x^{1-}$ iyonlarının quasi iki boyutlu periyodik katmanlarının kapalı paketleri temelinde inşa edilebilir. Bununla birlikte selenyum iyonları elmasa benzeyen tetrahedral $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ kompleks/lerinin köşelerine dizilirler. Komşu katmanların birbiri ile olan ilişkisi her bir katman bir önceki ile 90° derece açı yapacak şekilde birbirini takip eden bir yapı şeklindedir. Birbirini takip eden katmanların birbirine bakan yüzleri ters inversiyon işlemi ile bağlanmıştır. Böylece üs katman polyhedranın düşük hat üst sınırı düşük katman polyhedranın üst hat üst sınırı arasında dizilmiştir. Se atomları ile çevrili Tl^+ iyonları çift katman kapalı paket ile şekillendirilmiş trigonal prizmatik kavitede dizilmişlerdir. Tl^+ iyonları düz hatlara paralel temel hücre diagonallarının doğrultusundadır ($[110]$ ve $[\bar{1}10]$). Ayırık katmanlar tetrahedral komplekslerinin kübik simetrisi (T_d) ve nokta grup D_{2d} ile tetragonal simetriye sahiptir. Monoklinik birim hücrede atomik diziliş $Z=16$ TlGaSe_2 kristali için yani birim hücrede 64 atom içerir.

X-ray kırınım datalarının temel alındığı çalışmada [Müller D. et al 1978] birim hücredeki atom koordinatları ve inversiyon merkez durumları tanımlanmıştır. Bunun yanında birim hücre atomları arasındaki ortalama mesafe ve valans bağ açısı tabloda

gösterilmiştir. GaSe_4 tetrahedrada Ga atomları dört selenyum atomu ile kovalent bağ yapmıştır. “Ga-Se” bağ uzunluğu Ga atomunun kovalent bağdaki koordinatına bağlıdır ve yaklaşık $2.40 \text{ \AA}$ kadardır. “Ga-Se” bağ uzunluk ayırımına GaSe_4 düz çizgi halindeki tetrahedron da merkez durumunda Ga atom yer değiştirmeleri sebep olur. Tl-Se ortalama bağ uzunluğu Tl ve Se iyon yarıçaplarının işlemine uygundur. Farklı katman atomları arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etki ederken katmanlardaki $(4\text{Tl}^+ - 4(\text{Ga}^{3+} \text{Se}_4^{2-}))^{1-}$ kimyasal bağların doğası başlıca iyonik kovalenttir.

Atomlar arası kuvvetlerin güçlü anizotropisinden dolayı TlGaSe_2 ve TlInS_2 eş yapıli katmanli kristallerin uzaysal geometrisi bir birim hücredeki katmanların sayısında birbirinden farklı polytypes in büyük sayısıyla ifade edilir.[Abdullayeva S.G et al 1980]

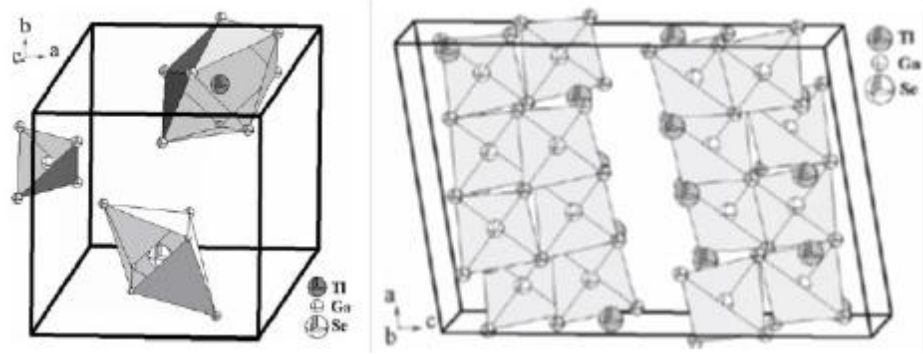


Şekil 2.3. Katmanlı yapıdaki TlGaSe_2 kristali;– Tl iyonları, siyah çemberler – Ga tetrahedral $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ (In_4S_{10}) kompleksleri

Şekil (2.3) de TlGaSe_2 kristalinin kristal yapısı görülmektedir. Bununla birlikte tablo (2.1) de kristalin data değerleri verilmektedir.

Tablo 2.1. TlGaSe_2 kristalinin data değerleri. [G.E. Delgado et al 2007]

Crystal data		Unit cell parameters	
chemical formula	TlGaSe_2	a	10.779(2) Å
formula weight	864.04 g.mol ⁻¹	b	10.776(1) Å
crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm	c	15.663(5) Å
Color	Red	β	99.993(6) °
crystal system	monoclinic	volume	1791.7(7) Å ³
space group	C2/c (N° 15)	calculated density	6.406 g.cm ⁻³
Z	16		



Şekil 2.4. TlGaSe_2 kristalinin birim hücre diyagramı ve [010] yöneliminde katmanların görüşü.

Düşük sıcaklıkta ferroelektrik yani polarizasyona karşı elektrik alan eğrisi hysteresis loop olarak gözlemlenmektedir. Yüksek sıcaklıkta ise iletkenliği sıcaklıkla beraber exponansiyel olarak artmakta yani yarıiletken özellik göstermektedir. Kristal üstünde yapılan araştırmalar, kristalin farklı fiziksel özelliklerinin araştırılması bakımından farklı faz geçiş sıcaklık bölgeleri olduğunu ortaya koysa da genel manada kabul gören iki faz geçiş noktası bulunmaktadır.

2.3. Faz Geçişi Özellikleri

Kristallerin sıcaklık veya basınçları değiştikçe bir kristal yapısından diğerine geçiş yapmaları oldukça yaygındır. Mutlak sıfırda kararlı olan bir A yapısı, olabilecek tüm kristal yapıları arasında en düşük iç enerjiye sahip olanıdır. Bu A yapısının hangisi olacağı basınçla değişebilir, çünkü atomik hacim küçüldüğünde sıkı paketlenmiş yapılar ve hatta metalik yapı daha elverişli duruma geçebilir. Örneğin, hidrojen ve ksenon yüksek basınç altında metalik karaktere geçerler.

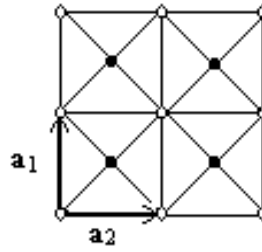
Başka bir B yapısı A ya göre daha alçak frekansta bir yumuşak fonon spektrumuna sahip olabilir. Sıcaklık artırıldıkça B yapısındaki fonon durumları A'daki fononlara daha çok sayıda uyarılır. Entropi doluluk oranı ile artacağı için B yapısının entropisi A ya göre daha yüksek olur.

O halde, sıcaklığın artışına göre kararlı yapı bir A yapısından B yapısına dönüşebilir. T sıcaklığındaki kararlı yapı $F=U-TS$ serbest enerjisinin minimumu ile tayin edilir. A dan B ye bir geçiş olması için öyle bir T_c sıcaklığı olmalıdır ki; $F_A(T_c)=F_B(T_c)$ olsun.

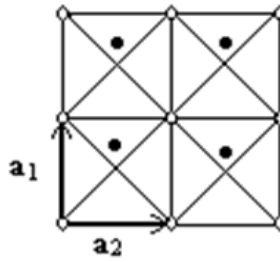
Bazen birçok yapı mutlak sıfırda aynı iç enerjiye sahip olabilirler. Ancak bu yapıların fonon spektrumları tamamen farklı olabilir. Fonon enerjileri komşu atomların sayısı ve dağılımlarına bağlıdır. Bu büyüklüklerdeki değişim yapının değişmesine bağlıdır.

Bazı yapısal faz geçişlerinde numunenin makroskopik fiziksel özellikleri çok az değişme gösterir. Ancak, geçiş uygulanan bir gerilmeye bağlı ise kristalin mekanik şekil değişimi geçiş sıcaklığı yakınında çok daha kolay olur, çünkü iki fazın görelî oranı gerilme altında değişecektir. Bazı yapısal faz geçişleri makroskopik elektrik özelliklerinde çarpıcı değişmelere neden olurlar.

Ferroelektrik geçişler yapısal faz geçişlerinin bir alt grubunu oluştururlar. Bir alt grup kristalde kalıcı bir dielektrik polarizasyonu oluşmasıyla göze çarpar. Ferroelektrik maddeler hem teorik ve hem de teknik açıdan önemlidirler, çünkü genellikle dielektrik sabiti değerleri sıcaklığa kuvvetle ve anormal bir biçim de bağımlıdır. Bunlar arasında piezo-elektrik etki, piro-elektrik etki, elektro-optik etkiler sayılabilir.



Şekil 2.5. İki atomlu bir kristal için düzlemsel bir model



Şekil 2.6. Modelin faz geçişi sonrası düzensiz yapıdaki durumu

Şekildeki gibi bir kristal yapısı için belirli bir sıcaklıkta faz geçişi olduğu kabul edilsin. O sıcaklıktan sonra kristalin alt örgülerinde (sublattices) a_1 vektörüne göre bir kayma gözlenir. Bu kayma şekil (2.6) gösterilmiştir. Bu iki düzen arasındaki simetri parametreleri karşılaştırılırsa farklı olduğu gözlenir [B.A. Strukov, A.P. Levanyuk 1998]. Dolayısıyla geçiş sonrası oluşan yapı tamamıyla yeni bir düzendir.

2.3.1. Yerdeğişimli Geçişler

Ferroelektrik yerdeğişimli geçiş veya daha genel bir yerdeğişimli geçiş anlamakta iki bakış açısı yararlıdır. Birincisinde, bir polarizasyon yıkımından söz edilir, yani kritik bir durumda polarizasyonun veya onun bir Fourier bileşeninin aşırı büyümesi söz konusudur. Diğer bir bakış açısında enine bir optik fonon yoğunlaşmasından söz edilir. Burada yoğunlaşma terimi, sonlu genliğe sahip ve

zamandan bağımsız bir yer değiştirme için Bose-Einstein istatistiği anlamında kullanılmıştır. Bu, enine optik fonon frekansının Brillouin bölgesi içinde bir yerde sıfır olduğunda gerçekleşir. Boyuna optik fononlar, aynı dalga boyuna sahip enine optik fononlardan daima daha büyük frekansa sahip oldukları için boyuna optik fonon yoğunlaşması söz konusu değildir.

Polarizasyon yıkımı olayında iyonik yerdeğştirmelerin yol açtığı yerel elektrik alan geri getirici elastik kuvvetten daha büyük olur ve iyon konumlarında asimetrik bir kaymaya neden olur. Daha yukarı mertebeden geri getirici kuvvetlerin etkisiyle bu yerdeğştirme sonlu kalır.

Belli bir T_c Curie-Weiss sıcaklığının altında bazı kristallerde kendiliğinden bir polarizasyon P_s oluşur. Dış elektrik alan uygulandığında P_s polarizasyonunun yönü değişebilir ve bu durumda kristal tersinir kendiliğinden polarizasyona sahiptir denilebilir. Bu tür özellikleri taşıyan malzemelere ferroelektrikler denir. Ferroelektrikler dış elektrik alan olmadığı durumda bile polarizasyona sahiptirler. Ferroelektrik durumdaki kristalde pozitif yük merkezi ile negatif yük merkezi çakışık değildir. Ferroelektrikler piroelektrik grubuna dahildirler. Ferroelektriklik yer değıştirmeli veya düzenli-düzensiz faz geçişi sonucu ortaya çıkabilir.

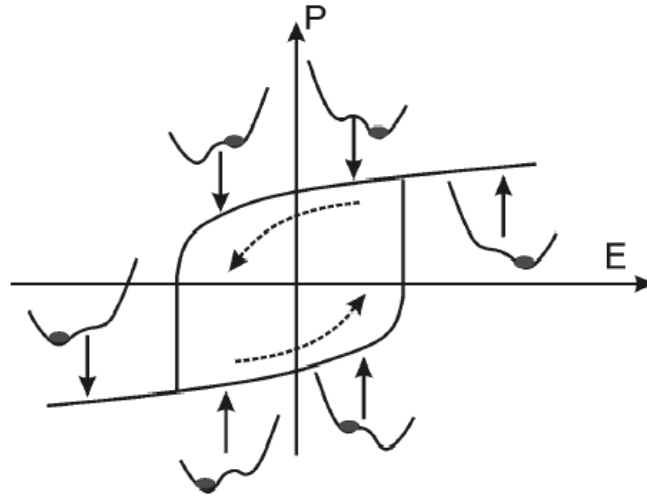
Kristallerde simetri değışimi ile sonuçlanan yapısal faz geçişleri termodinamik Landau teorisi ve düzen parametresi göz önünde bulundurularak incelenmektedir. Düzen parametresi; faz geçişi esnasında kristalde meydana gelen değışimi karakterize eden fiziksel bir parametredir. Bu parametre faz geçişi anında ortaya çıktığı için geçiş sıcaklığının (Curie-Weiss sıcaklığı) üzerinde, yani paraelektrik fazda düzen parametresi sıfırdır. Ferroelektrik kristallerde yapısal faz geçişlerinde kristalin simetrisi değışir ve düzen parametresi olarak dipol momenti oluşur.

2.4. Ferroelektrik Kristaller

Doğada 7 singony vardır. Ve yine doğada 32 nokta grup simetri bulunur bunlardan 11 tanesi merkezi simetriye sahipken 21 tanesi ise bu simetri özelliğine sahip değildir. Bu 21 yapıdan sadece 10 tanesi ferroelektriktir.

Ferroelektrik bir kristal dış elektrik alan olmadığı durumda bile elektrik dipol momentini gösterir. Ferroelektrik durumdaki kristalde pozitif yük merkezi ile negatif yük merkezi çakışık değildir.

Ferroelektrik durumda elektrik dipol momentinin elektrik alana karşı grafiği çizildiğinde bir histerezis eğrisi gözlenir. Normal dielektrik durumdaki bir kristale uygulanan elektrik alan önce yavaşça artırılıp sonra azaltıldığında gözle görünür bir histerezis oluşmaz.



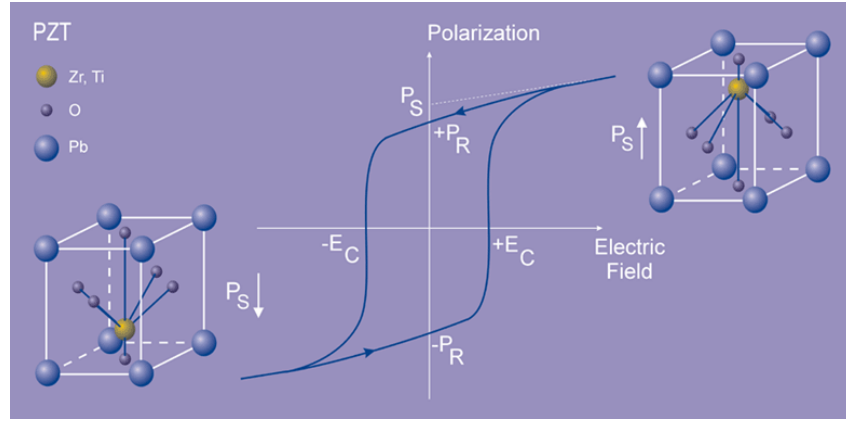
Şekil 2.7. İdeal ferroelektriklerde histerisiz grafiği

Bazı kristallerde uygulanan elektrik alan dielektrik bozulma sınırına kadarki maksimum değerine çıkarılsa bile elektrik dipol momentinde artış olmaz. Oysa bu tür kristallerde sıcaklık değiştiğinde kalıcı momentin değiştiği gözlenir. Bu tür kristallere piroelektrik kristal denir.

Ferroelektrik faz değişimi, kendiliğinden kutuplanmanın görünmesi ile tanımlanan yapısal faz değişiminin özel sınıfını ifade etmektedir. Curie noktası üzerinde, yaklaşan bir geçiş çoğunlukla (fakat her zaman değil) ıraksayan diferansiyel dielektrik davranış veya dielektrik geçirgenlik ile belirtilmektedir. Dielektrik geçirgenlik T_c civarında Curie Weiss yaklaşımıyla ($\epsilon = C/(T - T_0)$), sıcaklıkla değişmektedir. Burada T_0 sadece sürekli geçiş durumu için T_c Curie sıcaklığına eşit olan Curie Weiss sıcaklığıdır. Kendiliğinden kutuplanma sergileyen bir kristalin

negatif ve pozitif iyonlardan oluştuğu düşünülebilir. Belli bir sıcaklık aralığında bu iyonlar denge konumundadırlar. Bu aralıkta kristalin serbest enerjisi minimum, ve pozitif yükün merkezi negatif yükünün merkezi ile çakışmamaktadır. Böylece pozitif ve negatif iyonların her bir çifti bir elektrik dipol momentı olarak düşünülebilir ve kendiliğinden kutuplanma bu dipollerin toplamı olarak ifade edilebilir.

Ferroelektrik geçiş, Brillouin bölgesi merkezinde örgü hareketinin bir yumuşak (düşük frekanslı) kipinin yoğunlaşmasıyla (sönme) bağlantılı olabilir. Bölge merkezi yumuşak kipleri ile tetiklenen yapısal geçişler genellikle ferrodistortif olarak adlandırılmaktadır ve bu anlamda ferroelektriklerin ferrodistortif geçişlerin alt sınıfını teşkil ettiği söylenebilir. Özellikle bu alt grup, polar veya optik olarak aktif kipin yoğunlaşmasını içermekte ve bu yoğunlaşma uzun erimli polar düzenin gözlenmesine neden olmaktadır. Eğer geçiş, güçlü olarak birinci derecede ise kip yumuşaması oluşmayabilir ve bu durumda T_c 'de süreksiz olarak yerleşen büyük kutuplanma ters çevrilmeyebilir, yani düşük sıcaklık fazı sadece piroelektrik olabilir.

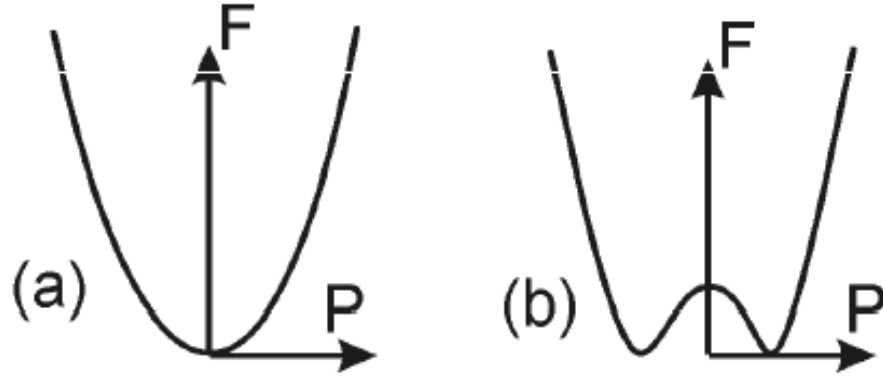


Şekil 2.8. PZT kristalinin polarizasyon-elektrik alan eğrisi

2.5. Simetrik (Paraelektrik) Faz

Geçiş sıcaklığı denilen bir sıcaklık değeri üstünde genellikle ferroelektrik durum kaybolur. Bunun nedeni ısı enerjisinin, aynı doğrultuda yönelime sahip olan elektrik dipollerinin yönelimlerini bozmasıdır. Geçiş sıcaklığı üstünde kristalin

paraelektrik olduğu söylenir. Paraelektrik terimi, mıknatıslanmadaki paramagnetizmaya benzediği için kullanılır, yani sıcaklık arttığında dielektrik sabitte ani bir düşüş gözlenir. TlGaSe2 kristali simetrik fazda yarıiletken özellik gösterir.



Şekil 2.9. Serbest enerji polarizasyonun bir fonksiyonu a)simetrik (paraelektrik) fazdaki materyal b) ferroelektrik fazdaki materyal

2.6. Yarıiletkenlik

Yarıiletkenler, fiziksel özellikleri bakımından, iletkenlerden yalıtkanlara kadar uzanan bölgeyi kapsayan geniş bir bölgede bulunan ve çok çeşitli uygulama alanlarına sahip materyallerdir. Yarıiletkenlerle 1920'li yıllardan beri çalışılmakta olmasına karşın, 1940'larda transistörün icat edilmesiyle yarıiletkenler hayata girmiştir. Bu icat ve buna bağlı gelişen cihazlar nedeniyle, yarıiletkenler katıhal fiziğinde en çok çalışılan konu olmuştur. Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre; metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç grupta toplanır. Yarıiletkenler $T=0K$ 'de yalıtkandır. Fakat yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu tür materyaller yarıiletkenler olarak bilinir. Yarıiletken ve yalıtkan arasında kesin bir ayrım yoktur. Ancak yarıiletkenlerin en önemli özelliğinin yasak enerji aralıklarının $4eV$ 'tan az olduğu söylenir. Metallerin (gümüş, bakır vs.) öz dirençleri 10^{-8} - $10^{-3}\Omega.cm$ arasında değişirken endüstriyel iyi yalıtkanlar (mika,

yağlar, plastik maddeler) için özdirenç 10^8 - $10^{20}\Omega\cdot\text{cm}$ arasında değişim gösterir. Bu iki grup arasında yer alan ve özdirençleri 10^{-3} - $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ arasında değişen materyaller ise yarıiletkenlerdir. Bununla beraber, özdirençin değeri yarıiletkenleri tanımlamak için yeterli değildir. Saf halde yarıiletkenler bir (0 K sıcaklıkta) yalıtkan gibi davranır. Aksine saf olmayan birçok yarıiletken, bazı 8 metalik iletkenler kadar iletkenlerdir. Sıcaklık yükseldiği zaman özdirençin küçülmesi yarıiletkenleri metallerden ayıran bir özelliktir. Periyodik tablonun IV.grup elementleri olan Ge ve Si en önemli yarıiletkenlerdir. Bu grupta olan elmas yapıdaki karbon yalıtıcıdır ($E_g=5,5\text{eV}$). Gri kalay ise yarıiletkenidir. Çünkü yasak enerji aralığı çok küçüktür. IV.grup elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada tutulurlar.

Yarıiletkenlerde $T=0\text{K}$ sıcaklıkta elektronik durumları tamamen dolu olan bir valans bandı ile bu banttan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan bir iletim bandı olduğu söylenebilir. $T=0\text{K}$ 'de yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır. Sıcaklık $T=0\text{K}$ 'den itibaren yükseltirirse, elektronlar, yasak enerji aralığını farklı yollarla geçerek, iletim bandına geçebilirler ve geride hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Bu hol valans bandındaki başka bir elektron tarafından doldurulur. Dolayısıyla hol ile elektron yer değiştirmiş olur. Yani pozitif yüklü olan hole valans bandı içinde hareket etmiş farzedilir. Böylece yarıiletkenlerde, iletim bandında elektronlar, valans bandında holler hareket ederek iletme katkıda bulunurlar. Sıcaklığın daha da artmasıyla elektronlar ve hollerin sayısı hızla artar ve bu yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri olan iletkenliğin sıcaklıkla büyümesi özelliğini açıklar.

Kristal yapıdaki katıların ve kusurların bant yapısı, kristalin içerisindeki serbest bir elektronun ya da serbest bir holün davranışı hakkında bilgi verir. Böylece, bir katının bant yapısının bilinmesi, o katının elektriksel ve optik özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir.

2.7. Kristal Kusurları

Kristal, uzayda atomların, iyonların veya moleküllerin düzenli ve periyodik olarak dizilmesiyle oluşan bir katıdır. Fakat bu mükemmel yapı gerçekte mümkün değildir. Gerçek kristal safsızlıklar veya yapısal bozukluklar içerir. Kristal kusurları noktasal, çizgisel ve yüzeysel olmak üzere üç türe ayrılırlar [Kaşif Onaran1999].

2.7.1. Noktasal Kusurlar

Noktasal kusurlar iki gruba ayrılırlar: safsızlıklar (katkılar) ve doğal noktasal kusurlar.

Katkı atomları kristalin elektrik, optik, manyetik, ısı ve termal özelliklerinin değişimlerine neden olur.

Doğal noktasal kusur ise eksik veya yer değiştirmiş atomlardan dolayı oluşan kusurlardır. En basit noktasal kusur eksik atomdur.

İyonsal yapılarda kararlı yapı için net elektriksel yükün sıfır olması zorunludur. Bu yapılarda zıt işaretli iyon çifti eksik olursa Schottky Kusuru, yer değiştirmiş iyon Frenkel Kusuru oluşturur.

Noktasal kusurların mekanik özelliklere etkisi fazla olmamakla beraber elektriksel özelliklere katkısı fazladır.

2.7.2. Çizgisel Kusurlar (Dislokasyonlar)

Çizgisel kusurlar kristallerde atomsal dizilişin bir çizgi boyunca bozulması sonucu oluşur. Çoğunlukla katılama sürecinde oluşmakla beraber plastik şekil değiştirme sırasında sayıları artar.

İki tür dislokasyon vardır: Kenar dislokasyonu ve vida dislokasyonu.

Kenar dislokasyonu kısmen eksik bir atom düzlemi olarak tanımlanabilir. Yarım atom düzlemi, kafes yapıya girmiş bir bıçak gibi düşünülebilir. Dislokasyon çizgisinin bulunduğu bölge mekanik özellikleri büyük ölçüde etkiler. Kenar dislokasyonunun oluşturduğu kusurun büyüklüğü Burger Çevrimi uygulayarak saptanır.

Vida dislokasyonu kristalde bir düzlem boyunca kısmen kayma şeklinde ötelenme sonucu meydana gelir. Bağlı kayma bölgesi boyunca üst ve alttaki atomlar denge konumlarında bir miktar kaymış olup birbirlerini tam karşılamazlar. Vida dislokasyonlarının oluşturduğu kusurun büyüklüğü de Burger Çevrimi yöntemi ile belirlenir.

Gerçekte kristallerde karışık tür dislokasyonlar vardır yani dislokasyon hem kenar hem de vida dislokasyonunu içerir.

2.7.3. Düzlemsel Kusurlar

Kristallerin yüzeyleri ile çok kristalli yapılarda kristal bireyleri arasındaki tane sınırları iki boyutlu kusur sayılır.

Bir kristal bireyinin yüzeyinde bulunan atomlarla içinde bulunan atomlar birbirinden farklıdır. Yüzey atomlarının yalnız bir taraflarında kusur vardır. Bundan dolayı yüzey atomlarının enerjileri daha yüksek ve içinelilere göre daha zayıf bağıdır.

Kristal yapılı malzemeler sıvı halden katılaşıırken aynı anda birçok kristal çekirdeği oluşmaya başlar ve bunlar kütleyi doldururlar sonuçta çok kristalli yapı elde edilir. Çok kristalli bir malzemede kristal bireylerine tane denir. Tanelerdeki kristal doğrultular rasgele dağılmışlardır. Tanelerin biçimi, büyüklüğü komşuları tarafından sınırlanır. birbirlerine değdikleri yerde büyümesi tamamen durur. Kristal bireyleri olan atomlar komşu tanelerin bireyleri ile uyum sağlayamazlar, dolayısıyla rasgele düzensiz halde dağılmış durumda kalırlar. Taneler arasındaki bu düzensiz bölgeye tane sınırı denir. Tane sınırları kimyasal etkilere karşı daha duyarlıdır.

2.8. Kusurların Etkileri

Yukarıda bahsedilen kusurlar yarıiletkenlerin optik ve elektronik özellikleri üzerinde önemli bir rol oynar. Bu roller aşağıdaki gibi özetlenebilir.

2.8.1. Donor veya Akseptör

Yarıiletkenlerde elektron veren katkı atomuna verici veya donor denir. Donor kusuru yasak bant içinde izin verilmiş enerji düzeyinin oluşmasını sağlayabilir. Yarıiletkenlerde elektron alan (veya hol veren) katkı atomuna alıcı veya Akseptör denir. Aynı şekilde akseptör kusuru da yasak bant içinde izin verilmiş enerji düzeyi oluşmasını sağlayabilir [Tayyar Cafer, 2000]. Bu kusurların bulunması serbest yüklerin yoğunluğunu dolayısıyla malzemenin iletkenliğini etkiler. Donor ve akseptör kusurlarının önemli parametreleri yoğunlukları ve iyonizasyon enerjileridir.

2.8.2. Tuzak

Tuzak, elektron (elektron tuzağı) veya hol (hol tuzağı) yakalayan kusurlardır. Oldukça küçük ısı iyonlaşma enerjileri vardır. Bantlara yakın yerlerde enerji düzeyi oluştururlar. Dolayısıyla yakalanan taşıyıcı yük zıt tip taşıyıcı yük yakalanmadan (rekombinasyon) yakınındaki banda uyarılır. Bu kusurların tipik etkileri fotoiletkenlik için bir gecikme zamanı oluşturmalarıdır, yani taşıyıcı yüklerin yaşam ömürleri daha uzun olmasını sağlamasıdır. Tuzakların önemli parametreleri yoğunlukları ve tuzaklanan taşıyıcı yükler için iyonizasyon enerjileridir.

2.8.3. Rekombinasyon Merkezi

Hem elektron hem de hol yakalayabilen ve iyonlaşma enerjisi büyük olduğu için yakalanan taşıyıcıların rekombinasyon olasılıklarının iyonizasyondan çok daha büyük olan bir kusurdur. Rekombinasyon merkezinin bulunması serbest yüklerin

yaşam ömürlerini kısaltır. Önemli parametreleri yoğunlukları ve elektronlar ve holler için yakalama tesir kesitidir.

Rekombinasyon gerçekleştiği zaman ortaya çıkan enerji ya foton (yayılma işlemi) ya fonon (yayılmama işlem) ya da serbest taşıyıcıların uyarılması (Auger İşlemi) olarak ortaya çıkar.

Rekombinasyon merkezleri çeşitli dikkat çekici olaylar dolayısı ile bazı özel isimlerle ilişkilendirilebilir.

1) Duyarlılık Merkezleri; azınlık taşıyıcıları için büyük yakalama tesir kesitine, çoğunluk taşıyıcıları için çok daha küçük yakalama tesir kesitine sahip merkezlerdir. Dolayısıyla çoğunluk taşıyıcıların yaşam ömürlerini ve fotoiletkenlik değerinin büyümesini sağlar.

2) Öldürme Merkezleri; çoğunluk taşıyıcıları için çok büyük yakalama tesir kesitine sahip merkezlerdir. Dolayısıyla çoğunluk taşıyıcıların yaşam ömürlerinde ve fotoiletkenlik değerinde büyük bir düşüşe neden olur.

3) Zehirli Merkezler; taşıyıcılar için büyük yayılmama yakalama tesir kesitine sahiptir. Dolayısıyla bu merkezler diğer merkezlerle yayılma yakalama tesir kesiti için yarışır sonuçta lüminesans veriminin azalmasına neden olur.

2.8.4. Optik Yakalama Merkezi

Kusurla ilişkili bir elektron kusurdan iletkenlik bandına, yalıtkanlık bandından kusura veya kusurun temel durumundan uyarılmış durumuna ışıksal olarak uyarılabilir. Kusur bu yolla yarıiletkenin has olmayan optik soğurmasına katkıda bulunur. Önemli parametreleri optik tesir kesiti ve ışıksal uyarılma için uygun kusur yoğunluğudur.

2.8.5. Saçılma Merkezi

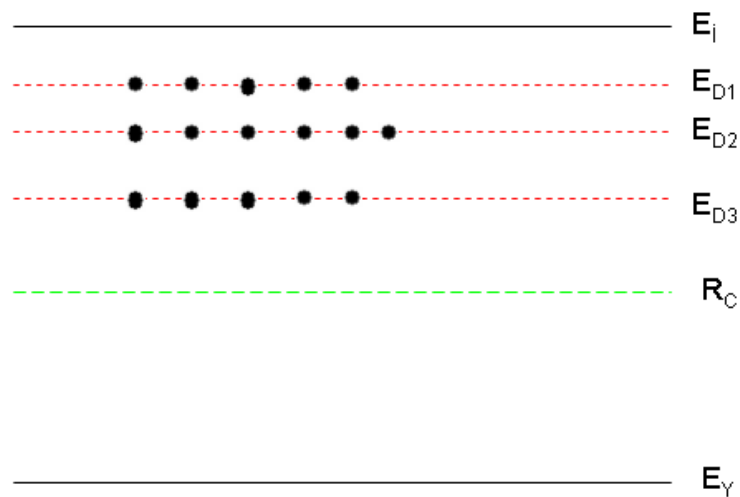
Kusurlar mükemmel örgünün periyodikliği bozmasından dolayı serbest taşıyıcıların mobilitesini belirleyen saçılma merkezleri gibi davranır. Önemli parametreleri saçılma tesir kesitleri ve kusur yoğunluğudur. Eğer kusurlar yüklü ise saçılma için büyük coulombik tesir kesitine sahiptir ve mobilite için önemli rol oynar.

Bütün bu tanımlamalar fonksiyoneldir yani bir kusur donör, elektron tuzağı, holler için rekombinasyon merkezi, optik soğurma merkezi ve saçılma merkezinin etkilerini gösterebilir. Aynı farklı durumlar için farklı etkilerde gösterebilir.

2.9. Katkıların Etkileri

Yarıiletken kristalin tek tip katkılı olması ile iki tip katkılı olması, deneyde gözlenen sonuçları önemli ölçüde etkiler.

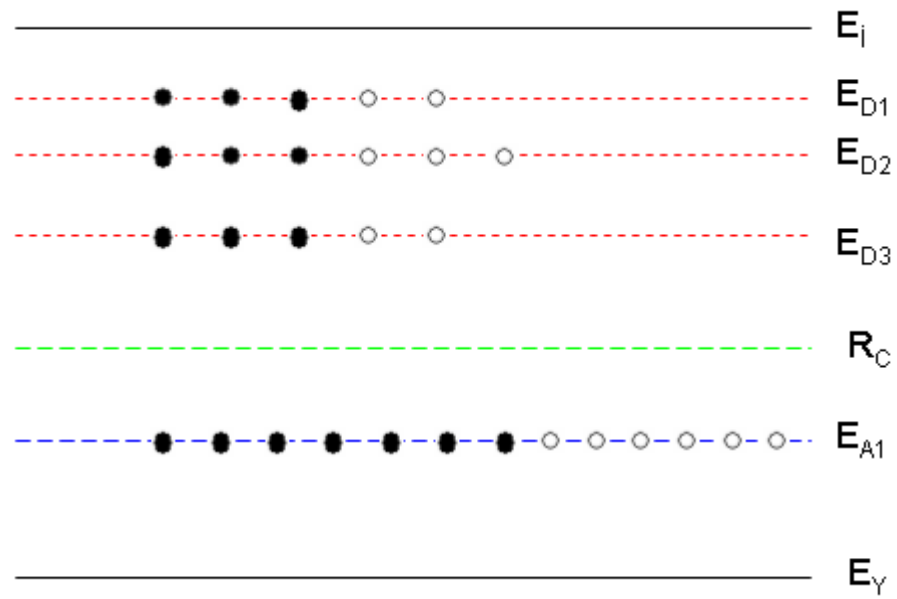
Kristalin tek tip katkılı olduğunu katkı atomlarının da donörler olduğunu kabul edelim. Bu durumda kristalin enerji grafiği şekil (2.10)'daki gibi olur.



Şekil 2.10. Donör katkılı yarıiletken kristalin enerji grafiği.

Bu grafik düşük sıcaklıkta donörlerin fazlalık elektronlarına sahip olduklarına yani izin verilen enerji durumlarında boş durumun olmadığını göstermektedir. Kristal ışııkla uyarıldığı zaman uyarılan elektronların donör enerji seviyelerini doldurması mümkün olamaz. Bu durumda grafiğın karanlık akım grafiğinden bir farkı olmaz.

Eğer kristal her iki tip taşıyıcıya sahip olursa enerji grafiğı şekil (2.11)'daki gibi olur.



Şekil 2.11. Donör ve akseptör katkılı yarıiletken kristalin enerji grafiğı

Bu durumda farklı tip taşıyıcılar rekombinasyon merkezinde yok olacakları için izin verilen enerji seviyelerinde boş durumlar bulunacaktır. Kristal ışııkla uyarıldığı zaman uyarılan elektronlar boş durumları doldururlar ısıtılma sonucu elde edilen grafik karanlık akım grafiğinden farklı olacaktır.

Tablo 2.2. TlGaSe₂ kristalinin band yapısı hesaplama sonuçları [A M Panich 2008] [Kashida S at al 2006]

Energy (eV)	Bands	Electronic states
11–15	Conduction bands	Tl 6p states, mixed somewhat with Se 4p and Ga 4s states (for TlGaSe ₂) or with S 3p and Ga 4s states (for TlGaS ₂)
	Bottom of the conduction band at Γ	Tl 6p, Ga 4s and Se 4s (for TlGaSe ₂) or S 3s (for TlGaS ₂)
	Top of the valence band at Γ	Se 4p (for TlGaSe ₂) or S 3p (for TlGaS ₂) states mixed with the Tl 6s states
5–10	Valence bands	Se 4p (for TlGaSe ₂) or S 3p (for TlGaS ₂) nonbonding states mixed somewhat with Tl 6p and Ga 4p states
3–5	Valence bands	Ga 4s and Tl 6s–Se 4p bonding states for TlGaSe ₂ , Ga 4s and Tl 6s–S 3s bonding states for TlGaS ₂
Around –1.5	Valence bands	Ga 3d and Tl 5d states
–4 to –2.5	Valence bands	Se 4s for TlGaSe ₂ and S 3s states for TlGaS ₂
Around –5	Valence bands	Ga 3d and Tl 5d states

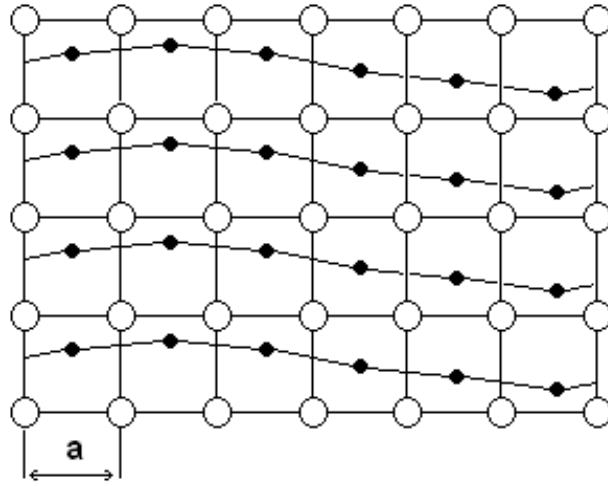
3. ORANSIZ FAZ

Düzensiz fazın ilk olarak gözlenmesi bundan yaklaşık elli yıl kadar önce, nadir bulunan metaller üzerinde yapılan deneyler sonucundadır. Daha sonraları bu özellik birçok materyalde gözlenmeye başlanmıştır. Bunların içinde manyetik materyaller, metalik alaşımlar, grafitin bazı bileşikleri, quasi bir ve iki boyutlu kristaller, kristal yüzeylerindeki monolayerlar, sıvı kristaller, ferroelektrik malzemeler ve son zamanlarda da yüksek sıcaklıktaki süper iletken malzemeler örnek olarak verilebilir. Düzensiz faz özelliği gösteren materyaller modülasyon özelliklerine göre katagorize edilebilirler. Buna bağlı olarak modülasyonlar beş farklı başlık altında kategorize edilebilir. Bunlar oryantasyon, yer değiştirme, interface, composition(bileşim) ve intergrowth olarak tanımlanabilir. Materyaller bu özelliklerden birine sahip olduğu gibi iki ve daha fazla modülasyon özelliğine de sahip olabilirler.

Aynı zaman oransız faz (incommensurate) özelliği gösteren materyaller yapılarına göre de sınıflandırılmaktadırlar.

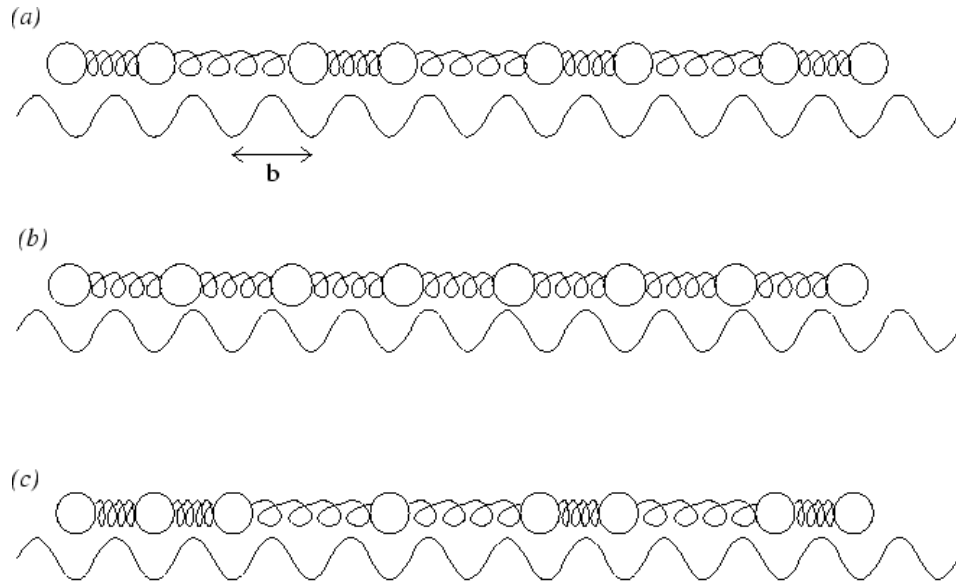
Yapısal faz geçişlerinin büyük çoğunluğu yüksek sıcaklık fazının brilloum bölgesinde özel bir noktada dalga vektörü ile uzanan bir karakteristik bozunmaya karşın bir kristal kararsızlığı ile yükseltgenir. Bununla birlikte son yıllarda karşılıklı lattice vektörünün rasyonel fraksiyonu olarak ifade edilebilen bir dalga vektörüyle başlangıç bozulmasının ilişkilendirildiği yapısal faz değişimlerindeki gelişme ilgi çekici olmaktadır. Bu sonuçlar kesinlikle düzgün fazdaki bir kristalin durumuna benzememektedir ve bu durum oransız (incommensurate) faz olarak açıklanır [Axe J D 1976]. Bu fazda kristal diğer kristal yapılarına benzemeyen bir yapı alır. Kristalin geçtiği bu yeni duruma süper yapı (superstructure) denir.

Bu yapı faz geçişine uğradıktan sonra şekildeki gibi bir düzen gösterebilir.



Şekil 3.1. Faz değişimi sonucu oluşan yeni model ve yer değiştirme dalgası

Kristal faz geçişine uğradıktan sonra oluşan yer değiştirme dalgası ve yeni yapı şekil 3.3’ de gösterilmiştir. Düzensiz faz tanım olarak yer değiştirme dalgasının dalga boyunun kristal parametresine oranının irrasyonel sayı olmasıdır ($\lambda / a = \text{irrasyonel}$).

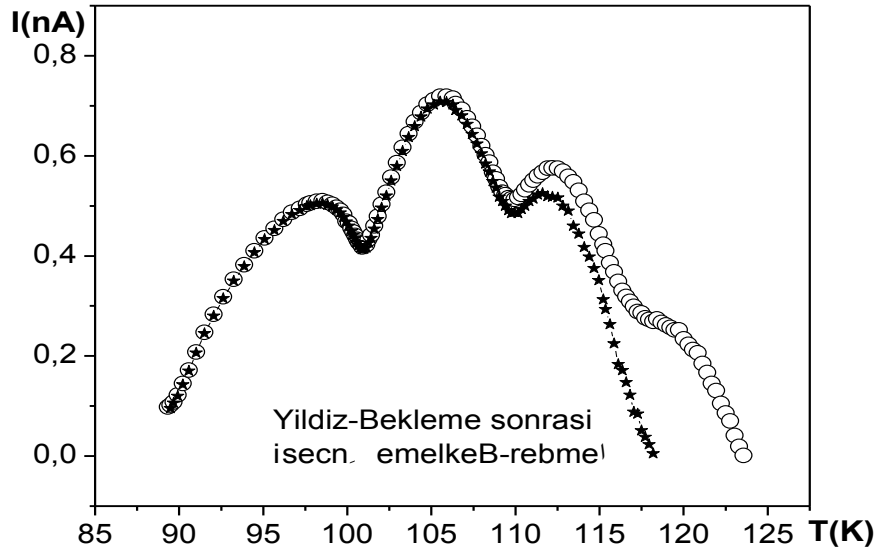


Şekil 3.2. Oransız fazın bazı özelliklerini gösteren basit bir sistem. Sistem oranlı faz içinde (a), oransız faz durumu (b), ve (c) sistemin kaotik faza kitlendiği durum.

TlGaSe₂ katmanlı yapıdaki yarıiletken-ferroelektrik kristali oransız faz (INC) sebebiyle düşük sıcaklıklarda ayrıcalıklı özelliklere sahip olmasından dolayı otuz yıldan fazla süredir ilgi çekmektedir. Bunun yanında yarıiletken özelliklerinden dolayı bu kristaller katkılandırma ve diğer dış tedirgenmelere aşırı derecede hassastır.

Yapılan araştırmalar TlGaSe₂ kristalinin bu faza 110K, 120K arasında geçiş yaptığını göstermiştir. Şekil (3..3)'de TlGaSe₂ kristalinin oransız fazda 113K sıcaklık bölgesinde beş saat ısı beklemeye bırakılmış ve ısı beklemeye tabi tutulmadan normal olarak ölçülen ısı uyarılmış akım grafiklerinden de anlaşılacağı gibi oransız fazda ısı beklemenin sonucu olarak son pikin ortadan kaybolduğu görülmektedir. Bilindiği gibi ısı uyarılmış akım ölçümleri kristallerde bulunan tuzak seviyelerini belirlemek amacı ile yapılmaktadır. Şekilden de ortaya çıkan sonuca göre oransız fazda ısı beklemenin kristalin kusur seviyelerine anormal bir etki yaptığı görülmektedir.

Oransız fazda kristalin ısı bekleme sürecine tabi tutulması kristalin fiziksel özelliklerinde değişmelere neden olmaktadır. Kristallerde bulunan oransız fazının barındırdığı çok yüksek ve dengeli dielektrik uygunluğa sahiptir. Oransız faz periyodik olmayan bir yapıda olduğundan dolayı dielektrik uygunluk 1500 değerlerine kadar ulaşabilmektedir. 200 Kristal sözü edilen sıcaklıklar etrafında yüksek dielektrik uygunluğa sahip ortama dönüşmektedirler. Dielektrik uygunluğun yüksek ve dengeli olduğu ortamda, düşük dielektrik uygunluğa sahip ortamlara göre farklı fiziksel özellikler ortaya çıkmaktadır. Bunlarda biri yüksek dielektrik ortamda kusurların elektriksel aktif hale dönüşmesidir. Bununla birlikte bu özelliklerin ortaya çıktığı sıcaklıklarda malzemenin uzun süre bekletilmesi sonucu hafıza etkisi denen bir fiziksel özellik ortaya çıkmaktadır.



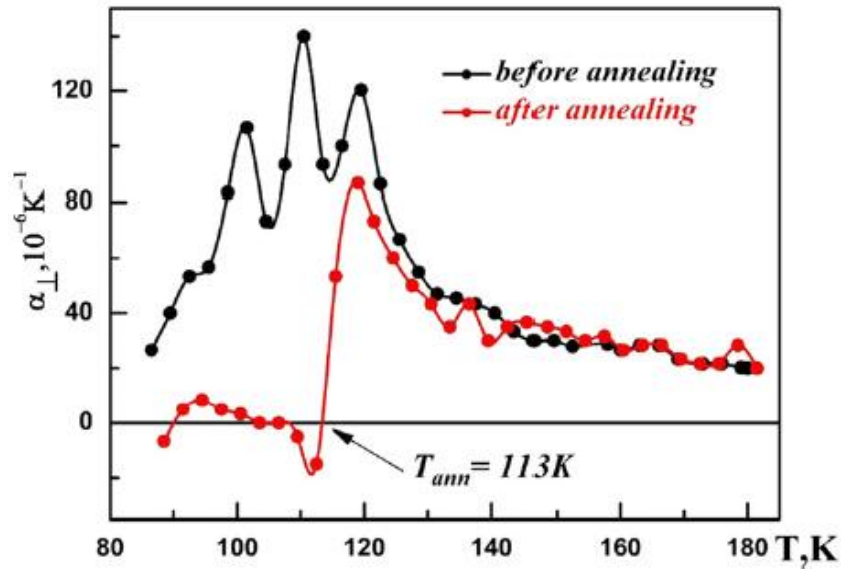
Şekil 3.3. TlGaSe₂ kristalinin oransız fazda 113K 5 saat ısıt bekleme öncesi ve sonrası ışıkla uyarılmış ısıt akım grafiği [MirHasan Yu Seyidov et al 2006]

Oransız fazın peryodik olmayan bir yapıda olması dielektrik sabitin bu bölgede yüksek olmasının bir sebebidir. Bu ortamda bulunan özden kusurlar elektriksel aktif hale gelmektedir. Kusurların elektriksel olarak aktif hale gelmesinin sebebi kusurların aktivasyon enerjisi ile ortamın dielektrik sabitinin ters orantılı olmasıdır. Özden kusurların elektriksel olarak aktif hale geçmesi için yüksek dielektrik sabite sahip ortamda belli bir süre beklenmesi gerekir.

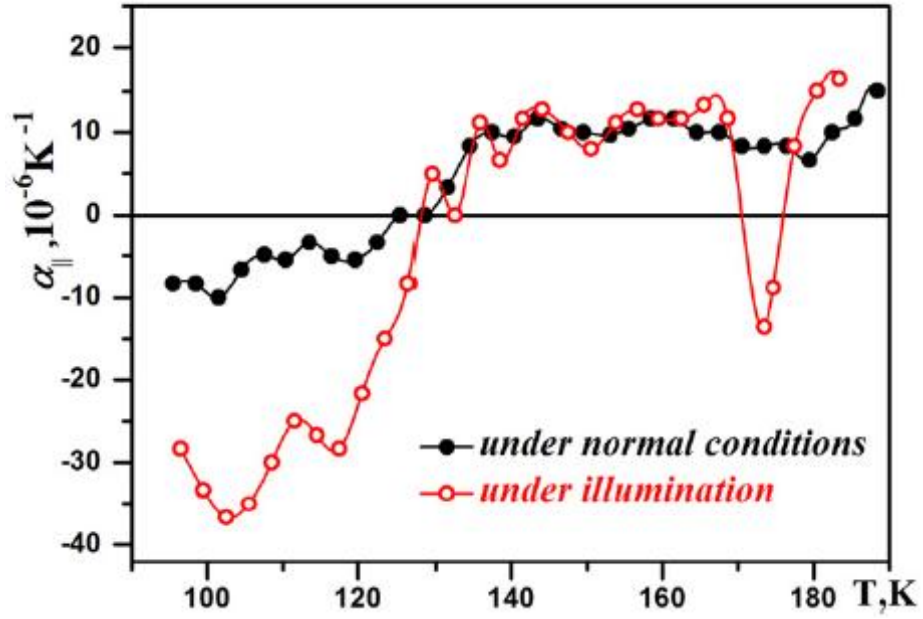
Kusurların aktif hale gelmesi etrafını elektriksel olarak etkilemektedir. Etkilenen yerel bölgeler, kusurların etrafında sıfırdan farklı dipol momentler meydana getirmektedir. Yapılan teorik araştırmalara göre bu yöntemle polar hale gelmiş kusurun cinsine bağlı olarak etrafında oluşan polar bölge mikron mertebelerindedir. civarındadır. Bu polar bölgelerinde meydana gelen elektrik alan polar bölge içindeki yapıyı bozmaktadır. Genellikle oransız fazın nokta grup simetri elemanları arasında ters simetri elemanı bulunmaktadır. Oransız fazın nokta grup simetrisi paraelektrik faz ile aynıdır. Oranlı ferroelektrik fazda ise bu simetri elemanı kaybolmaktadır. Oransız fazda kusurlar etrafında oluşan polar bölgelerde yüksek

elektrik alan etkisi altında nokta grup simetri değişimi söz konusudur. Başka bir deyişle bu bölgelerin simetrisi oranlı ferroelektrik fazın simetrisi ile aynıdır. Ters simetri elemanı olan bölgelerde bazı fiziksel özellikler görülmemektedir.

Kusur kaynaklı oluşan dipol bölgeleri dış etkilere karşı çok hassas olmaktadır. Uygulanan dış elektrik alan (dc) ile bu bölgeleri yönlendirmek mümkün olmaktadır. Bununla beraber uygulanan başka dış etkiler dipol bölgelerini etkilemekte ve kristalin tüm fiziksel parametreleri keskin bir şekilde değişmektedir. Bir örnek olarak araştırma grubu tarafından yapılan TlGaSe_2 katmanlı kristalinin ısı genleşme katsayısının oransız fazda ısı bekleme sonrasında keskin değişmesi ve katsayının uygulanan dış elektrik alan ve ışığa çok hassas olması deneysel olarak araştırılmıştır. Literatürde ortaya konan sonuçlarda uygulanan elektrik alan ve ışığın kristalin boyutlarını değiştirdiği gözlemlenmiştir. Şekil (3.4) de TlGaSe_2 kristalinin oransız fazda ısı bekleme öncesi ve sonrası ısı genleşme katsayısının sıcaklığa bağlılığı ile kristale uygulana ışık ile değişimi görülmektedir. Bu sonuçlar kristalde kusurların oransız fazda yada kristalin dielektrik sabiti yüksek olan bölgede aktif hale geçerek kristalin hatta boyutlarına dahi etki edebilecek özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.4. TlGaSe_2 kristalinin oransız fazda ısı bekleme öncesi ve sonrası ısı genleşme katsayısının sıcaklığa bağlılığı [MirHasan Yu Seyidov et al 2012].



Şekil 3.5. TlGaSe₂ kristalinin normal koşullarda ve ışık sonrası ısıl genleşme katsayısının sıcaklığa bağlılığı [MirHasan Yu Seyidov et al 2012].

Son araştırmalar katkılandırılmış kristallerde oransız fazda beklemeden kusurların elektriksel olarak aktif hale geçebildiğini göstermiştir. Şekil (3.5)'de TlGaSe₂ kristalinin önce normal şartlar altında ısıl genleşme katsayısının sıcaklık ile değişim eğrisi görülmektedir. Sonrasında ise aynı işlem ışık altında yapılmıştır ve 170K sıcaklık bölgesinde bir anomali tespit edilmiştir. Bu araştırma ile kusurların sadece oransız fazda ısıl bekleme yapılarak değil dışarıdan uygulanan alan veya ışık ile de aktif hale geçebileceği gösterilmiştir.

Yapılan araştırmaların birinde TlInS₂ katmanlı kristaline La katkılandırılmıştır ve kristalin dielektrik sabiti sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Hem farklı ışık şiddetlerinin etkisi altında hemde farklı dış elektrik alan şiddetlerinin etkisi altında önceden soğutularak kristalin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri alınmış ve her iki ölçümde de sadece düzensiz faz bölgesinde dielektrik sabitte gözle görülür değişim gözlenmiştir. Düzensiz faz bölgesinde kristalin dielektrik sabitin değerin büyük oluşu, kristalde bulunan kusurları aktif hale getirdiği ve bu kusurların uygulanan ışık

ve elektrik alana karşı büyük tepkiler verdiği ortaya çıkarılmıştır. Özden kusurlardan farklı olarak katkılı kusurlarda oransız fazda termik bekleme koşul olarak karşımıza çıkmamıştır sadece sıcaklık değişimine bağlı olarak oransız faz bölgesinde ölçüm alınması gerekmektedir. Hem özden hemde katkılı kusur bulunan söz konusu kristallerde temel sonuç olarak oransız fazda (dielektrik sabiti çok büyük olan bir ortamda) elektiriksel olarak aktif hale geçmekte ve bununla birlikte krsitallerin tüm fizikler parametreleri keskin şekilde değişmektedir.

3.1. TlGaSe₂ Kristalinin Faz Geçişleri

TlGaSe₂ ve TlInS₂ katmanlı kristallerde bulunan faz geçiş bilgileri yetmişli yıllardan beri farklı fiziksel özellikler yoluyla araştırılmış bir çok araştırma grubu tarafından değişik çalışmalar ile ortaya çıkan deneysel gözlem ve veriler ortaya konmuştur. Yapılan çalışmalarda geçiş parametresinin uzaysal homojen olmayan dağılımının oranlı faz ferroelektrik faz olarak birbirini takip etmesi oldukça doğru bir şekilde yorumlanmıştır. Bu tip geçişler A₂BX₄ ailesinden olan kristallerde gözlenmiştir. Burada A= K, Rb, Cs..., B= Zn, Cd, Hg, ..., X= Cl,.... Temelde ortaya atılan fikirlerin kanıtlanması için deneysel dataların yeterli miktarda olması gerekliliğine rağmen tamamen kabul edilen faz geçişlerinin doğası ve kristallerde yapılan çalışmalarda ortaya çıkan faz geçişlerinin mekanizmasının doğruluğu hakkında kesin bir şey söylenemez. Buna rağmen TlGaSe₂ ve TlInS₂ katmanlı kristallerinde görülen faz geçiş özel karakteristiğinin mikroskopik özelliklerinin davranışını tanımlamak için fenomenolojik model elde edilen deneysel sonuçların değerlendirilmesi ve açıklanabilmesi açısından faydalı ve iyi bir başlangıç noktasıdır.

TlGaSe₂ ve TlInS₂ katmanlı kristallerinde yapılan spektroskopik araştırmalarda örgü modlarının sıcaklık davranışında ortaya çıkan anormallikler gözlemlenmiş ve faz geçişi olasılıkları belirlenmiştir. İlk yapılan deneysel çalışmalarda faz geçişi doğrulanmış ve takip eden çalışmalarda iki kristal için değerli bilgilere ulaşılmıştır. Kristaller için gözlemlenen temel faz geçiş özelliklerinin karakteristiği farklı deneysel ölçüm yöntemleri ile elde edilmiştir.

Yapılan x ray ve nötron kırınımı deneylerinde faz geçişi gözlemlenen bölgede oransız faz bulunduğu kanıtlanmıştır

TlInS₂ kristalinde faz geçişlerinin başlangıcı sıcaklığın azalması esnasında nötron kırınımı yöntemi kullanılarak çalışılmıştır. Yapılan nötron kırınımı çalışmaları sonucu ortaya çıkan datalar TlInS₂ kristalinde faz geçişi ile ilgili bazı önemli sonuçların elde edilmesine izin vermiştir. Kristalde 216K civarında, 202-195K sıcaklık aralığında ve 170K etrafında faz geçişleri saptanmıştır. Ayrıca kristalde oransız faz bulunduğu ortaya çıkarılmış ve bu oransız ötelemenin dalga vektörü $\vec{k}_i = \delta (\vec{a}^* + \vec{b}^*) + 0.25 \vec{c}^*$ olarak yaklaşık 216K den düşük sıcaklıklarda belirlenmiştir. $\delta = 0.012 \pm 0.003$ oransızlık parametresinin değeri (1; 1; 1..25) ve ($\bar{1}$; 1; 1.25) yavaş nötron saçılma yoğunluğu yakınlarındaki yansıma değerleri tahmin edilmiştir. Oranlı yapı $\vec{k}_c = (0; 0; 0.25)$ dalga vektörü görünümü eşliğinde oransız modülasyon dalgasının yeniden yapılanması $T_c = 200K$ sıcaklık bölgesinde gerçekleşir. Bu c eksenini boyunca birim hücre parametresini dört katına çıkarmaya karşılık gelir. Bu sıcaklık bazı oransal değerde modülasyon dalga vektörünün büyüklüğü ile tanımlanan oransız ve oranlı faz arasındaki faz geçiş noktasıdır. 200K sıcaklıkta görülen oranlı fazın bir yanı da ferroelektriktir. TlInS₂ kristalindeki uygun olmayan ferroelektrik faz ara oransızlık olarak ifade edilen durumdan meydana gelmektedir.

Yapılan çalışmada 216-200K sıcaklık aralığındaki oransızlık parametresi δ nın sıcaklık davranışını belirlemede başarısız olunmuştur. Sadece δ değerinin bütün oransız faz bölgesinde sabit kalması $T_c = 200K$ sıcaklığında ise adım adım sıfıra eşit olması beklenmekteydi.

Soğutma ve ısıtma modlarında (1; 1; 1.25) yakınlarındaki soğuk nötron saçılma yoğunluğunun sıcaklık davranışı araştırmasında 216K ve 200K sıcaklıklarındaki faz geçiş yapısı ikinci tip faz geçiş özelliklerine benzemektedir. Yani bahsedilen sıcaklık noktalarında belirlenmiş büyüklüğün sıcaklık davranışı bir histerezis içermez. 170K sıcaklığındaki faz geçişi için ise yaklaşık 30K sıcaklık histerezisi bulunduğundan dolayı birinci tip faz geçişi olarak nitelendirilmiştir.

TlGaSe₂ kristali için yapılan yavaş nötron saçılması deney sonuçlarında göre yapısal karakteristik tanımlanmıştır. Akustik fonon dispersiyon araştırmalarında

kristalin faz geçişi özellikleri hakkında datalar elde edilmiştir. Nötron yapısal çalışmaları kristalde 120K civarında c eksenini boyunca birim hücre periyodunun dört kat değişimiyle faz geçişi bulunduğunu göstermiştir. Uygun koordinatlarda $(h; 0; l + \frac{1}{4})$ güçlü süper yapı yansımaları 120K sıcaklıktan düşük sıcaklıklarda nomogramlarda gözlemlenmiştir. Kristallerin kendi doğasından TlInS_2 katmanlı kristalinde oransız periyodiklik ile ortaya çıkan ara faz aynı yöntemlerle TlGaSe_2 kristalinden de ortaya çıkması beklenir.

TlGaSe_2 kristalinin oda sıcaklığından 100K civarına kadar soğutularak yapılan X-ray kırınımı deneylerinde gözlemlenen faz geçişleri içinde oransız fazda tespit edilmiştir. Özellikle 117K de yapılan çalışmalarda kristalin X-ray fotoğrafları oransız fazı modülasyon dalgası ile süper yapıdaki yansımaları açık bir şekilde göstermektedir. Oransız periyodiklik ve pozisyonları oransız ilerlemenin dalga vektörü ile tanımlanmaktadır. $\vec{k}_i = (\delta, \delta, \frac{1}{4})$. Burada δ oransızlık parametresidir. Oransızlık parametresi oransız faza geçişte T_i faz geçiş sıcaklığında yaklaşık 117K de deneysel dataların temelinde tahmin edilmiştir. Bu değer $\delta=0.02$ olarak bulunmuştur. Oransızlık parametresinin sıcaklığa bağlı olarak yapılan deneysel ölçümlerinde T_i sıcaklığından itibaren sıcaklık azaltıldığında oransızlık parametresinin değerinin de azaldığı görülmektedir. Sıcaklık $T_c=110\text{K}$ 'ne ulaştığında ise δ değerinin adım adım sıfıra eşit olmaktadır. bu sıcaklık oransız fazdan oranlı faza geçişte faz geçiş noktası olarak tanımlanmakta ve c eksenini yönünde birim hücre parametresi yapısal modülasyon dalga vektörü $\vec{k}_c = (0, 0, \frac{1}{4})$ olmaktadır. TlGaSe_2 kristalinde faz geçişleri yüksek sıcaklık- oransız- oranlık ferroelektrik faz olarak bir seri şeklinde tanımlanabilir. Aynı yöntem kullanılarak TlInS_2 kristalinde benzer şekilde yorumlanabilir.

Elde edilmiş sonuçlara göre faz geçişleri esnasında oransız fazdan oranlı faza geçişte 3K kadar bir sıcaklık kayması gözlenmiştir. Yani ısıtma esnasında oranlı faza geçiş sıcaklığı 113K olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlar ışığında oransız – oranlı faz faz geçişi birinci tip faz geçiş olayı şeklinde gerçekleştiğinden söz edilebilir.

TlGaSe_2 katmanlı kristalinin düşük sıcaklıkta yapılan X-ray kırınımı çalışmaları sonuncunda c eksenini yönünde birim hücre karakterizasyonu

yapılabilmiştir. Zayıf süper yapı yansıması $\vec{k} = (0, 0, \frac{1}{2})$ dalga vektörü ile belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu oransız fazın özellikleri c eksenindeki atom yer değiştirmelerine bağlıdır. Bununla birlikte maksimum dielektrik gerçirgenlik dik olarak gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmada 79-81K sıcaklıklarında α değerinin sabit kalıp değişmediği gözlenmiştir. Yani c eksen yönünde ısı genleşme katsayısının sıfır olduğu öne sürülmektedir.

X-ray kırınım yöntemi kullanılarak TlGaSe₂ katmanlı kristalinin geniş sıcaklık aralığında faz geçiş sıcaklıkları da dahil olmak üzere hücre parametreleri araştırılmıştır. Yapılan X-ray analizleri ne iki boyutlu benzer periyodik benzer yapılarda nede (0,0,1) düzlemine paralel kristaldeki katmanlarına faz geçişinin etkisi doğrulanabilmiştir. bu durumda önemli olan hücre parametrelerinin davranışındaki sıcaklık histerizisi ile faz geçişine eşlik eder. Yapılan çalışmada ortaya çıkan sonuçların değerlendirilmesi sonucunda düşük sıcaklık geçişinde oranlı ferroelektrik faz tip iki faz geçişi tarzında değerlendirilmektedir. Bununla birlikte paraelektrik fazın düşük sıcaklıkta ferroelektrik faz ile olan simetri ilişkisi $C_{2h}^6 \rightleftharpoons C_s^4$ şeklinde olmaktadır.

TlGaSe₂ katmanlı kristalinde 20-200K sıcaklık aralığında yapılan lineer genleşme katsayı ölçümleri katmanlara dik ve paralel şekilde yapılmıştır. Yapılan araştırmalarda lineer genleşme katsayısının sıcaklık davranışından elde edilen verilerde TlGaSe₂ katmanlı kristalinde $T_i=120K$, $T_c=111K$ ve $T=102K$ sıcaklıklarında maksimum anormallikler gözlenmiştir. Ortaya çıkan sonuçlardan ilk ikisi oransız faz ve oranlı faz bölgesini işaret etmektedir. Katmanlara paralel yapılan lineer genleşme katsayısı deneylerinde TlGaSe₂ kristalinde ortaya çıkan sonuçlar sadece kristaldeki sıcaklığa bağlı genleşme yönündeki zayıf bağlardaki yapısal deformasyon olmayıp bununla birlikte katman yüzeylerindeki değişimlerinde bu sonuçlara etki ettiğini göstermektedir. Lineer genleşme katsayısının katmanlara paralel ölçümünde sıcaklığa bağlı davranışında ortaya çıkan negatif değerlerin katmanlara dik yöndeki güçlü bir genleşmesi Poisson'nun sıkıştırılmış katman modeli ile açıklanabilir.

Yapılan çalışmalarda Raman ışık saçılmasını TlGaSe2 katmanlı kristalindeki faz geçiş mekanizması sorununa uygulanan raman ışık saçılması için lazer spektroskopi yöntemleri ile fonon spektrum dinamik çalışmalarını geliştirmişlerdir. Bu deneysel çalışmaları özetleyecek olursak, faz geçişi yakınındaki TlGaSe2 kristal osilatör spektrum transformasyonu ile alakalı kanunlar vurgulanmalıdır. Yapılan çalışmada yoğunlukları, frekans konumlarını, polarizasyonunun üç düşük frekanslı ($< 40 \text{ cm}^{-1}$) RS – aktif örgü modlarının yarı- genişliklerini ve düşük sıcaklıklardan PT'ye yaklaşıldığında: çok yüksek frekanslı çizgilerin yoğunlukları ciddi bir şekilde azalmıştır ve yüksek frekans bölgesinden düşük frekans'a saçılan ışık yoğunluğunun yeniden dağılımı geriye kalan iki yoğunluk arasında kalmaktadır böylece özelleşmiş modun yarı genişliği artmaktadır, düşük sıcaklıklardaki Raman spektrasındaki (RS- spektrası frekans aralığı 80cm^{-1} 'e kadar ve $10 - 300\text{K}$ sıcaklık aralığında taranmıştır.) değişiminde gözlenen Ag – simetrisi ispat edilmiştir. Düşük frekanslı spektrum ve faz geçişi yakınındaki yeniden yapılanması, iki modan birinin yumuşak mod ve diğerinin frekansının sıcaklıktan bağımsız olduğu rezonans etkileşimleri için genel olduğunu belirtilmektedir.

Yapılan çalışmada RS- spektrasına nicel işlemleri için sönümlenmekte olan etkileşin harmonik osilatör gerçekçi modeline uygulamışlardır. Deneysel data analiz sonuçları, TlGaSe2'deki ferroelektrik faza uymayan faz geçişi sıcaklıkları da dahil, ki burada $T_c \approx 110 \text{ K}$, geniş bir sıcaklık aralığında sönümleme katsayısı $\gamma_s \sim \text{const}(T_c - T)^{-1}$ $\omega_s \sim \sqrt{T_c - T}$ 'nın root yasası sayesinde yumuşak mod frekanslarının çok iyi yaklaşımlarla hesaplandığını göstermişlerdir. Elde edilen nümerik tahminlere dayanmak suretiyle yazarlar, TlGaSe2 katmanlı kristalinde gözlemlenen yumuşak modları sırasıyla biri ferroelektrik bir diğerini 110K 'de uygun ferroelektrik geçiş olmak üzere faz geçişi oranlı ferroelektrik fazlar olarak tanımlamışlardır.

Yapılan RS spektroskopisi çalışmalarında TlGaSe2 katmanlı kristalindeki faz geçiş mekanizmasını ve bunların doğasının araştırılmasında yeni fırsatlar ortaya çıkarmaktadır. Bu çalışmalar dikkate alındığında yeni bir bakış açısı ile TlGaSe2'deki faz geçişleri hakkında sayısız sonuç üretilebilir. Araştırmalardaki bulgularına göre, saçılma geometrilerinin herçeşidi ve TlGaSe2 katmanlı kristalinin toplam simetrik modlarının en önemli transformasyonları 120K sıcaklıktan itibaren ortaya çıkmaktadır fakat 105K altındaki sıcaklıklar eski çizgilerin ayrılması

sayesinde karakterize edilmiştir ve RS – spektrumunda yeni çizgiler görülmeye başlamıştır. Sıcaklıklar düşük olduğu zaman, TlGaSe₂'deki oransız fazların varlığının sıcaklık aralığı ile çokça değişen saçılma tensörünün (XX) ve (YY) diagonal bileşenlerine karşılık gelen düşük frekanslı RS – spektrum aralığının düzgün bir şekilde yoğunluğun büyümesinden ilgi bu alana kaydırılmıştır fakat 109K'nin altındaki sıcaklıklarda, özelleşmiş düşük frekans sürekliliği 16 cm⁻¹ civarında maksimum olan geniş bir rezonans çizgisi gibi görünmektedir. Çalışmalarda hem Tl hem de Ga₄Se₁₀ alt kristalinde önemli düzensizlikle tanımlanan iki osilatör ve relaksasyon osilatörü kullanımını düşük frekans aralığında değerlendirmek suretiyle simulasyona uygulamayı, tanımlamak ve düşük frekans aralıklarının sınıflandırmak, osilatör modları için en uygun parametreleri seçmek ve en uygun faz geçiş noktalarını içeren bir geniş band aralıklı RS aktif çizgilerini analiz etmek için değerlendirilmiştir. Düşük frekanslı RS spektrum band parametrelerinin sıcaklık çizgi özelliklerinin model hesaplamalarının anlamından elde edilen dataları kullanarak, yapılan çalışmalarda faz geçişi yakınlarında TlGaSe₂ katmanlı kristalinin RS aktif kristalmodlarından herhangi birinin yumuşaklık özelliğini yitirmediği sıcaklık davranışlarının karakterini oluşturmuşlardır. Bu durumu hesaba alarak ve parafazdaki IR aktif yumuşak modların yeniden tekrardan göz önüne alınmasıyla, yazarlar iki katsayılı parametrelerin konseptine dayalı TlGaSe₂ katmanlı kristalindeki tetikleyici faz geçiş modelini düşünmüşlerdir. Bir tanesi birim hücre hacminin genişletilmesi için değerlendirilmiş, $\vec{k}_c = \frac{1}{4} \vec{c}^*$ vektörünün iki boyutlu gösteriminin bir tanesine göre değiştirilmiş ve ikinci mertebeden olan parametre ferroelektrik faz geçişlerinin özgü doğasını gösteren Brilyon bölgesinde Au veya Bu simetrilerinin modları ile belirlenen ve düşük sıcaklık fazlarında ferroelektrik özelliklerinin görünümü için sorumludur. Düşük sıcaklık fazlarındaki TlGaSe₂ kristal örgü simetrsini açıkça deneysel gösterimlerin varlığının kuvvetli bir göstergesidir, araştırmaların, C_2^3 , C_1^1 , and C_1^1 belirlenmiş faz geçiş modeline dayalı ortaya çıkardığı düşük simetri analizi seti ile sınırlandırılmış TlGaSe₂ kristalindeki düşük simetri fazının uygun uzay gruplarını hariç tutmamışlardır. Çalışmada oranlı ferroelektrik fazlı faz geçiş sıcaklığındaki Raman spektrumunda ortaya çıkan maksimum 16 cm⁻¹ genişlikli geniş RS – çizgisinin doğasını dikkate alan ilginç bir varsayım ortaya sürmüşlerdir. RS – deneyleri hakkındaki ana tahmin açıklamalarının

sonuçları katmanlı kristallerin belirli özellikleridir : n katmanlı bileşikli Brillouin zonun doğrusal boyutları bir katmanlı kristalin Brillouin zondan $1/n$ kere daha azdır. Kristal örgü dinamikleri teriminde, bu açıklamanın anlamı şudur ki n katmanlı kristalde dallanan fonon dağılımı bir katmanlı kristal dağılım eğrilerinin basit yansımalarının ortalaması ile üretilebilir, bitişik katmanlar arasında oluşan etkileşim önemsenmeyecek kadar küçüktür. 110K sıcaklıkta RS – spektrasındaki maksimum 16 cm^{-1} 'likli geniş çizgi primitif hücrenin [001] eksenini boyunca dört yüzölçümü ile birlikte PT'de TlGaSe₂ katmanlı kristalinin akustik dağılım yansımasının bir sonucu olarak sıklıkla ortaya çıkmaktadır. TlGaSe₂'deki birim hücre çoğalmasına bağlı olarak akustik dağılım yansımasının bir sonucu olarak optik modların açığa çıkmasının frekanslar için hesaba alınan nümerik tahminlerin sonuçlarını açıklamadan önce 110K'de RS – spektrasında kaydedilen mod frekansları ile kıyaslanabilir. Bazı kaotik geçişler için bir fikirde, geniş sıcaklık aralığındaki düşük frekanslı RS çizgi için kontu şekilli analizlere dayanarak faz geçişinin ferroelektrik düzenli fazın TlInS₂ and TlGaSe₂ yerleştirilmesiyle farkına varılmıştır. Lorezyandan başlayıp gausiyana kadarki düşük frekanslı kontur şeklindeki benzer keskin değişim ferroelektrik PT'ye en yakın konumdadır ve T_c'den daha düşük sıcaklıklar toplam band şeklinin homojen olmayan genişleme dağılımına bağlı olarak yukarıdaki sonuçlar için deneysel temellerdir.

Kızıl ötesi (IR) ve submilimetre spektroskopisi yöntemi ile TlInS₂ ve TlGaSe₂ katmanlı kristallerindeki sistematik çalışmaların esas içeriği PT'lerin bir sonucu olarak kristallerdeki osilasyon spektrum oluşumunun temel yasalarının belirlenebilmesi için gerekli özel bilgilerin toplanması, faz geçişlerin mekanizması ve bunların yapısı üzerinde tartışılan problemlerin tam olarak çözülmesi için genel kavramların genişletilmesi ve bütün kristallerdeki fonon spektralarının geniş frekans aralığında incelenmesini içermektedir. Yapılan çalışmalardan toplanan veriler TlInS₂ ve TlGaSe₂ katmanlı kristallerindeki faz geçişlerinin temel problemlerinin analitik kıyaslaması için açıkça dikkat çekmektedir. Geniş sıcaklık aralığında TlInS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinin ince tabakalarının IR yansıma ve transmisyon spektrumlarından direkt olarak toplanmış ve yapısal faz geçiş noktalarının yakınındaki IR ve uzak IR bandalarındaki tüm bileşiklerin kristal örgülerinin sıcaklık-durgun olmayan uyarımlarını araştırmak için yapılmıştır. IR – spektrumunun yapısal analizi elektromagnetik dalga her iki kristalın düzlemlerine

paralel ve dikey olarak uygulanıp Kramers-kroning bağlantılarına bağlı kalarak geneleksen yöntemlerle belirlenmiştir. Sonuçlar TlInS₂ ve TlGaSe₂ katmanlı kristallerinin yansıma ve transmisyon katsayılarının spektral bağımlılığını oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara giderken TlInS₂ için 220K ve TlGaSe₂ için 120K olarak ferroelektrik fazlı faz geçiş noktalarına karşılık gelen sıcaklıklardaki yüksek sıcaklık faz bandlarının yüksek ve düşük frekanslarının yoğunluk oluşumu ve farklı şekillerinin yeni bandların bir oluşumu ile karakterize edilerek gösterilmiştir.

Submilimetre spektroskopisi yöntemi ile her iki kristalin dielektrik sabitinin reel ϵ' ve ϵ'' kısmının frekansa ve sıcaklığa bağımlılığının analizine dayalı yapısal faz geçişlerinin yakınındaki tipik mikrodalga frekanslı TlInS₂ ve TlGaSe₂ katmanlı kristallerindeki dipol örgü uyarımlarının özellikleri hakkındaki bilgi bu bileşiklerde gözlemlenen faz geçişleri değinilen izahları problemleri çözmek için oldukça yetersiz kalmaktadır. Bu ölçümler, sıcaklığın değişimi ile TlGaSe₂ için $\leq 20\text{cm}^{-1}$ ve TlInS₂ için $\leq 10\text{cm}^{-1}$ frekanslarda $\epsilon'(v)$ and $\epsilon''(v)$ spektrasındaki kristal örgünün yoğun kutupsal rezonans osilasyonu kaydedilmiştir. Güçlü soğurma çizgi parametrelerinin (karakteristik frekans, sönümlenme katsayısı, dielektrik dağılım $\Delta\epsilon$) sıcaklık değişimi kesin olarak anlamak için, TlInS₂ ve TlGaSe₂ katmanlı kristallerinin $\epsilon'(v,T)$ and $\epsilon''(v,T)$ spektrası sönümlemeye sahip osilator kullanımında dayalı yöntemle elde edilmiştir. Nümerik tahminlere dayanarak, yazarlar her iki kristal içinde gözlemlenen submilimetre spektrasındaki güçlü düşük – frekans soğurma çizgisini tipik ferroelektrik yumuşak modun bütün işaretlerine sahip olduğunu belirlenmiştir. Sıcaklık azalırken, karesel özfrekans lineer yasasına göre, sönümlenme katsayısı $\gamma \sim (T_c - T)^{-1}$ yasasına göre indirgenir ve dielektrik dağılım $\Delta\epsilon$ TlInS₂ için $5.3 \cdot 10^3 \text{K}$ ve TlGaSe₂ için $5.5 \cdot 10^3 \text{K}$ Curie sabitiyle Curie-Weiss yasasına yakın bir sıcaklık bağımlılığına sahip olmaktadır. Deneysel datalar ışığında TlInS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinin her birindeki ferroelektrik faz geçiş konumunu bulmak için, çalışılan nesnelerin faz geçiş noktasında sıfıra eşit olmadığı için yumuşak modun yorumu ile $v^2(T)$ bağımlılığını sıfır olduğunu düşünmektedirler. Bu yol ile, her iki kristal içinde kutup durumlarında PT sıcaklıkları TlInS₂ için $T_c \sim 189 \text{K}$ ve TlGaSe₂ için $T_c = 107 \pm 2 \text{K}$ olarak belirlenmiştir, böylelikle sıcaklık verimini hesaba almadan önce belirtilen sonuçlara oldukça yakın çıkmaktadır. Burada şu önemli bazı durumlardan bahsetmeliyiz, dielektrik dağılımın rezonans karakteri her bir kristal için oransız

fazının varlığının sıcaklık aralığı ile relaksasyon tip bir'e dönüşmektedir (213–189 K for TlInS_2 and 120–107 K for TlGaSe_2). Elde edilen durumlara göre, bir kurala sahip olarak düzen prametre faz dalgalanmaları ve büyük dielektrik sabi ile alakalı olmaktadır. Yukarıdaki çalışmanın sonuçlarını hesaba alınması ile submilimetre araştırmalarından çok sayıda bakış açısı ortaya çıkarabiliriz. TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristallerinin düşük sıcaklık fazlarındaki $\epsilon'(\nu)$ and $\epsilon''(\nu)$ frekansa bağımlı olmayan davranışları, TlGaSe_2 katmanlı kristalinin dinamik özelliklerinin yeniden yapılanmasının fazdan oranlı ferroelektrik faza geçen faz geçişinin belirgin karakteristiğinin genel konseptine bağlı olduğu gerçeği ile her iki kristalin ferroelektrik faz geçişinin birincil gösteriminde submilimetre spektrumunda görülen 14cm^{-1} frekansa sahip yeni soğurma çizgi ile 107K'den başladığını belirtebiliriz. Submilimetre dielektrik spektroskopisi yöntemi ile incelenen TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristallerindeki faz geçişleri hakkındaki çalışmalarının sonuçlarının özetlenmesi bizi şu sonuca ulaştırmaktadır ki, parafazın (hiçbir kristal yüksek sıcaklık fazında piezoelektrik özellik göstermediğinden yumuşak mod RS – spektrasında görülmemektedir) bulunduğu sıcaklık aralığı boyunca submilimetre dalga bandında aktif olan hem Au hem de Bu simetrilerinin düşük frekans örgü uyarımları sayesinde yumuşak modun bu kristallerdeki rolü değiştirilmektedir, fakat oransız ferroelektrik fazlı faz geçişinin çok yakınındaki yumuşak mod frekansı mikrodalgadan milimetre bandına hızlı bir şekilde kaymaktadır(ek olarak, TlGaSe_2 'deki kayma işlemindeki yumuşak mod 14 cm^{-1} bandında görülen rijit örgü osilasyonu ile çakışmaktadır ve bunun bir sonucu olarak yoğunluğu aşırı derecede azalmaktadır. Düşük sıcaklık fazında yukarıda tartışılan uyarımlar, bütün uygun yer değişimli tip ferroelektriklerdeki IR ve RS – spektrasında aktif olan toplam simetri moduna yürütmektedir. Aynı zamanda yapılan çalışmada tanımlanan deney (sadece TlGaSe_2 için) c eksenine boyunca birim hücre genişletmesine bağlı olarak görülen ve parafazının IR ve RS spektrasında bulunmayan yeni çizgiye sahip submilimetre spektrumunun desteği sayesinde düşük sıcaklığa faz geçişinin eklendiğini göstermektedir. Sonuç olarak, TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristallerde faz geçişinin bir tetikleyici mekanizmaya(örnek olarak; ferroelektrik özellik için homojenlik ve c eksenine boyunca birim hücre genişletmesinin kuralları için homojen olmayan durum olmak üzere iki geçiş parametresi üzerine dayanmaktadırlar.) sahip olduğunu düşünmeye imkan veren bilgilerin sonucu olarak spektroskopik datanın oldukça önemli olduğunu belirtilir.

Şimdi iki kristalde gerçekleşen faz geçişleri için kristal örgü titreşimlerinin temel yasasının kanunlarının nicel analizlerini tamamlamak için yapılan çalışmada, farklı teknolojik kısımlardan seçilmiş TlGaSe_2 katmanlı kristalinin dielektrik sabitinin sananl kısmı için yarıлма düzlemine gelmekte olan mikrodalganın elektrik alan vektörünün iki ortagonal yönelimli submilimetre dalgaboyuna sahip dalgaların sıcaklık ve frekansa olan bağımlılığını detaylı bir şekilde incelemektedir. Yapılan çalışmaları açıklamak için- çok sayıdaki deneysel verileri hatırlamak gerekmektedir- TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristallerinin temel ayırt edici özelliği “ab” tabakası izotropisidir ki bu durum monoklinik örgü simetrisi bakış açısından haksız çıkmaktadır. Kristal örgü dinamiğine göre, esas konu submilimetre çalışmalarında tekrar tekrar elde edilerek doğrulanan her iki kristalin yarıлма düzleminde gerçekleşen yumuşak mod polarizasyon bozulmasıdır. Ancak, kristal katman düzleminin karşılıklı dikey doğrultularındaki yumuşak modun sıcaklıkla değişimindeki anizotropi faz geçişinden daha önceki $T_c = 107 \text{ K}$ sıcaklıktaki kutup konumunda bulunan çok sayıdaki TlGaSe_2 kristal örneklerinde gözlemlenmektedir. Yumuşak modun sıcaklığa bağımlılığı kristal düzleminin içindeki yönlerden birisinde de rastlanmaktadır fakat, ortagonal doğrultuda çok farklı bir karaktere sahip olmaktadır: sıcaklık azalırken yumuşak mod belirli bir zamandan sonra genişlemeye başlamasında rağmen yaklaşık olarak yoğunlukları eşit olan iki parçaya bölünür. Düşük frekans normal kristal yumuşak modu için belirgindir fakat yüksek frekans sıcaklığa bağlı olarak alışılmadık davranışlar göstermektedir- T_c sıcaklığına yaklaşırlken frekans nonmonotonik yolda artmaktadır. Dielektrik anizotropi ferroelektrik fazda kalmaya devam etmektedir. Böylelikle çalışma, TlGaSe_2 ’nin örgü spektrumundaki monoklinik simetrsinin deneysel bulgularının ispatını içerdiği için oldukça değerlidir.

Sonuç olarak $-250\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında ve TlInS_2 katmanlı kristalinin fonon spektrumundaki faz geçişlerini çalışabilmek için yapısal faz geçişleri içeren geniş sıcaklık aralığında $\vec{E} \perp \vec{C}$ gibi yönelmiş IR yansıma spektrumu çalışması sonuçlarını göz önüne alalım. Bir taraftan, bu gibi çalışmalar band parametrelerinin (integrated yoğunluk – yarı genişlik) sıcaklık ile değişim özelliklerini izah etmektedir, öte yandan band şeklini ve faz geçişleri bölgesinde homojen olmayan genişlemelerden dolayı yeniden yapılanmayı analiz etmektedir. Bu sonuçların bir kanıtı olarak, lorenzিয়andan gaussiyana olan asıl band parametre dönüşümü $250\text{--}350$

cm^{-1} frekans aralığında aktif olan In_4S_{10} tetrahedral komplekslerinin altı rijit iç osilasyonlarından birisi ile alakalı olduğu bilinen 160- 200K sıcaklık aralığındaki 312 cm^{-1} çizgisinde özellikle ortaya çıkmaktadır. 312 cm^{-1} çizgisinin yeniden yapılanan kontur şekil parametresi kutup konumlu PT yakınındaki katsayı(order) parametresinin değişen dalgalanma karakteri ile ilişkilendirilmiş mekanizmanın bir sonucu olarak tanımlanan bir sonuca götürmektedir. Bu sonuç, yapısal PT'lerdeki kristal örgü rijit osilasyonlarının parametrelerdeki değişimin yumuşak mod ile etkileşimi ve rijit osilasyonlarının simetrisine bağlı etkileşimlerinin değerine ve tek atomların karşılıklı yönlenmesinin kaydıracağı vektörler tarafından belirsiz bir şekilde sınırlanması dayanmaktadır.

Öncelikle TlGaSe_2 kristalinin düşük sıcaklık fazının ferroelektrik olduğunu kesin bir biçimde gösteren deneysel verinin olduğunu söylemek gerekmektedir. Bu sonuç, 107K ve daha düşük sıcaklıktaki dielektrik sabiti eğrisinin maksimumuna karşılık gelen sıcaklık aralığındaki simetrik dielektrik histerisis döngülerinin gözlemlerine dayanmaktadır.

TlInS_2 ve TlGaSe_2 'deki paraelektrik, oransız ve ferroelektrik fazlardaki yumuşak ferroelektrik mod frekansının sıcaklık çizgisi bu bileşikleri orta kademe oransız fazlı ferroelektrik olarak sınıflandırmaktadır ve Curie sabiti $\sim 10^3$ orta kademe tipli ferroelektrik ile ilişkilendirmektedir (yerdeğiştirme ve “düzen-düzensiz” tipli ferroelektrikler arasında orta kademedede bir konum almaktadırlar).

Böylelikle, Farklı yöntemler ile TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristallerindeki faz geçiş özellikleri konusundaki kompleks çalışma datalarını içeren literatür hakkındaki özetlenmesi, takip eden sonuçlar verilebilir.

TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristallerinin en önemli özelliklerinden birisi orta kademe tipli faz geçişi (örnek olarak yerdeğiştirme ve “düzen- düzensiz” tiplerinin arasındaki faz geçişleri) için Curie sabitinin $\sim 10^3$ katsayısıyla bağlantılı olmasıdır ve çokça sayıda, karakterler TlInS_2 ve TlGaSe_2 için sıcaklık noktaları farklı teknolojik alanlar için seçilmiştir. [Mir Hasan Seyidov 1992]

Bu gibi deneysel çalışmalar sonucu ortaya çıkan faz geçiş sıcaklıkları hakkındaki bilgiler, tablo (3.1)'de yapılan araştırma metotlarına göre ortaya çıkan faz geçiş noktaları ile ilgili sıcaklık değerlerini vermektedir.

1983 yılında Volkov ve [Volkov A et al 1983] [Volkov A et al 1984] arkadaşları submillimeter dielektrik spektroskopi yöntemi ile TlGaSe_2 kristalinde 107 ve 120K sıcaklıklarında faz geçişi gözlemlemiş ve bu iki sıcaklık arasındaki bölgede oransız faz olduğuna dair öngöründe bulunmuşlardır. [Hochheimer H et al 1988] dielektrik ölçümlerde düşük sıcaklıkta ferroelektrik karakter yüksek sıcaklıklarda ise paraelektrik özellik gözlenmiştir. [Volkov A et al 1983] Volkov ve arkadaşları yayınlarında TlGaSe_2 kristalindeki soft mode çalışmaları ile oransız fazla ferroelektrik kristal tipinin davranışını ortaya koymuştur.

Bunun dışında araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda genel itibari ile T_c ve T_i geçiş sıcaklıklarını 107-100K ve 117-120K sıcaklıkları arasında elde ettikleri görülmektedir. T_c sıcaklıklarında gözlemlenen faz geçişleri birinci derece olurken, T_i sıcaklığında elde edilen faz geçişleri ikinci dereceden olmaktadır.[Hochheimer H et al 1988], [McMorrow D F et al 1990]. Bunun yanında düşük sıcaklıkta commensurate faz için henüz detaylı bir çalışma yapılmamıştır.

X-ray difraksiyon ölçümlerinde faz geçişleri 117K ve 110K sıcaklıkların ölçülmüştür [McMorrow D F et al 1990]. Yapılan araştırmada oransız faz ve modülasyon dalga vektörü (δ , δ , $\frac{1}{4}$) olarak karakterize edilmiştir. Burada $\delta \sim 0,02$ olarak ters birim hücrede tanımlanmaktadır. Nötron saçılması araştırmalarında Kashida ve arkadaşları [Kashida S et al 1998] 107K ve 118K sıcaklıkları arasında TlGaSe_2 kristalinde oransız fazın bulunduğunu ve modülasyon dalga vektörünün (δ , δ , $\frac{1}{4}$) olduğunu göstermişlerdir. Burada $\delta=0.04$ olarak verilmektedir.

Bütün bunlara ek olarak faz geçişi için yapılan çalışmaların basılarında hem faz geçiş sıcaklıkları çevresinde hemde farklı sıcaklık bölgelerinde anormallikler tespit edilmiştir. 101-103K sıcaklık aralığında [Abdullaev N A et al 1985], [Allakhverdiev K R et al 1986], [Mikailov F A et al 2004], 200-215K sıcaklık aralığında [Abutalybov G I et al 1989] ve 240-250K aralıklarında tespit edilen anormallikler rapor edilmiştir [Allakhverdiev K R et al 1986], [Gololobov Y P et al 1992], [Mamedov N T et al 1989], [Mikailov F A et al 2003]. Dielektrik ölçümlerinde Allkhverdiev ve arkadaşları [Allakhverdiev K R et al 1992] ve Mikailov ve arkadaşları [Mikailov F A et al 2003] $T=65\text{K}$ de düşük sıcaklık faz geçişi gözlenebildiğini ortaya çıkarmışlardır. Abutalybov ve arkadaşları foto iletkenlik ve

optiksel absorpsiyon deneylerinde 200-215K sıcaklıkları arasında faz geçişi gözlemlediklerini bildirmişlerdir [Abutalybov G I et al 1989].

TlGaSe₂ kristalinin eksiton spektroskopisi ve dielektrik ölçümleri sonucunda Alekperov tarafından farklı dielektrik sabitler ve farklı davranışlarla iki uzaysal dağılımı ortamının oransız faz bölgesinde birlikte olabileceğini göstermiştir [Alekperov O Z 2003]. Mikailov ve arkadaşları tip bir ve tip 2 oransız fazın olabileceğini bildirmiştir [Mikailov F A et al 2003]. Sonrasında yorumlanan dielektrik datalarına göre TlGaSe₂ kristalinde iki kutuplu alt lattice var olabileceği sanılmaktadır. Şentürk ve arkadaşları frekansa ve zamana bağlı ölçtükleri oransız fazdaki ac iletkenlik deneylerinde 120K üzerinde iki farklı iletkenlik durulma zamanlarının zaman bağıllığını bulmuşlardır [Şentürk E et al 2005]. 120-241K sıcaklıklarında bu iki durulma zamanının iki farklı oransız düzen içinde olduğunu ortaya çıkarmıştır. Şimdiye kadar 120-242K ve 160-242K sıcaklıkları arasında söylenen oransız faz henüz diğer araştırmacılar tarafından gözlemlenememiştir.

Tablo 3.1. Farklı ölçüm metotları ile elde edilen TlGaSe₂ kristalinin faz geçiş sıcaklıkları [A M Panich 2008]

Phase transition temperature (K)	Method of investigation
107 and 120	Sub-millimeter dielectric spectroscopy
108.9 and 118.4	Heat capacity
110 and 117	X-ray scattering
110 and 120	Dielectric, heat capacity, IR reflectivity, and XRD measurements
107 and 118	Neutron scattering
65	Dielectric permittivity
107–120.5, 252.5	Heat capacity, NMR
108 and 118	NMR
102, 111, and 120	Thermal expansion
101 and 246	Optical absorption, heat capacity
101, 106, 109, 113, 117, 253, 340	Heat capacity
194 and 247.5	Transmission oscillations
105, 117, and 200–215	Photoconductivity, optical absorption
112, 124, 132, and 248	Thermal expansion, $c(T)$
110, 120, 130, and 245	thermal expansion, $\alpha(T)$
247.5	NMR
250	Luminescence
95–107, 122, 240–250	Dielectric measurements
250	Luminescence
103, 110, 119, and 246	Acoustic emission
107, 114	Thermal expansion
65, 108, 115, 242	Dielectric measurements
103, 110	Dielectric measurements
108, 118, ~220(?)	NMR

3.2. TlInS₂ ve TlGaSe₂ Kristallerindeki PT'lerin Fenomolojik Teorilerinin İncelenmesi

TlInS₂ ve TlGaSe₂ katmanlı kristallerinde gözlemlenen yapısal faz geçişlerinin doğasına ve sırasına değinen deneysel bulguların farklı bir açıklaması her durumda nitelikli olan TlInS₂ ve TlGaSe₂'deki faz geçişlerinin fenomolojik teorilerinin verilen gelişme durumları konusundadır ve deneyler ile uyum içindedirler. Oysaki temel etkiler oransız fazlı faz geçiş noktasını deneysel yöntemlerle ortaya çıkarmaktadır ve her iki kristalde bulunan oransız süper yapının çok geniş bir bölümünde faz geçişlerinin teorik modellerini desteklemesi olarak nitelendirilmektedirler. Bu sayede takip eden bölümlerdeki özel fiziksel niceliklerinin davranışlarındaki anormallikleri incelemek için kullanılan temel teorik

açıklamaları oluşturmak için, çalışılan kristallerdeki faz geçişlerinin özelliklerini tanımlayan bilimsel literatürdeki yaklaşımların temel teorik fikirlerini incelenmelidir.

İlk olarak, orta kademedeki oransız faza sahip bağımlı ferroelektrik modelinin kapsamındaki TlInS₂ ve TlGaSe₂ katmanlı kristallerindeki yapısal faz geçişlerinin sırasının fenomolojik teorisinin gelişmesinin gösteren çalışmalara [Burlakov V.M at all 1985], [Hashimzade F.M. at all 1986] incelenebilir. Model seçimi X-ray kırınım yöntemleri ile çalışılan belirli kristallerdeki faz geçiş çalışmalarının sonuçlarını açıklamaktadır ve elastik aşağıdaki şemaya bağlı olarak TlInS₂ ve TlGaSe₂'deki faz geçişlerinin gözlemlenen sırasının yorumlanması ile nötron saçılmasını yavaşlatır: simetri grubu C_{2h}^6 olan yüksek sıcaklık paraelektrik faz, modülasyon dalga vektörü $\vec{k}_i = \delta (\vec{a}^* + \vec{b}^*) + 0.25 \vec{c}^*$ olan orta kademe oransız faz ve oranlı ferroelektrik faz, kristalografik c eksenini boyunca birim hücre parametresinin dörtlenmesi ile karakterize edilmektedir. Yorumlanan çalışmalar birilyon bölgesindeki $\vec{k}_c = \frac{1}{4} \vec{c}^*$ koordinatına sahip noktaya karşılık gelen iki boyutlu sadeleştirilemeyen gösterimlerinin birisini temel alan geçiş parametresi için TlInS₂ ve TlGaSe₂ için simetrisi yüksek fazlarının serbest enerji yoğunluğunun açıklamasını içermektedir

Düzen parametrelerine bağlı birim hücre hacmi azalın her iki bileşiğin serbest enerji yoğunluğunun bir kısmını düşünelim.

$$f_Q = \frac{1}{2} \alpha Q_1 Q_2 + \frac{1}{4} \beta (Q_1 Q_2)^2 + \frac{1}{6} \beta_1 (Q_1 Q_2)^3 + \frac{1}{8} \beta_2 (Q_1 Q_2)^4 + \quad (3.1)$$

$$+ \frac{\delta}{2} (Q_1 \nabla Q_2 - Q_2 \nabla Q_1) + \frac{k}{2} (\nabla Q_1)(\nabla Q_2) + \frac{1}{2} \gamma (Q_1^8 + Q_2^8)$$

Genel olarak, PT'lerin Landau Teorisi sıcaklığa bağlı β , β_1 , β_2 , olan sadece bir $\alpha = \alpha_0(T-T_i)$ katsayıyı, δ , $k > 0$ ve γ katsayısı keyfi işaretler alabildiğini kabul etmektedir.

Fenomolojik teorisinin bakış açısından, kuadratik değişken sifıra eşit olmasından önce α katsayısı durağanlığını kaybetmek için yüksek sıcaklık fazındaki çartların belirlenmesi gerekmektedir. β katsayılı β_1 , ve β_2 sabitleri(invariant) düşük sıcaklık fazlarının oluşumunu açıklamaktadır. literatürde Lifshitz gradyan sabitine

benzer bir şekilde oluşturulmuş $(Q_1 \nabla Q_2 - Q_2 \nabla Q_1)$ sabiti, parafazdan çevresel şartları değişen ve kristal örgüsü sabitleri ile direk olarak alakalı olmayan çeşitli periyotlara sahip mekansal olarak modüle edilmiş yapıya geçişi açıklamaktadır. Lifshitz sabitinden önce δ katsayısı simetrik karakterin kökenine sahip oransız süper yapının belirlediğini belirtmek gerekmektedir.

$(\nabla Q_1)(\nabla Q_2)$ sabitil sabitine bağlı sonlu sıcaklık aralığındaki oransız süperyapının oluşumunu açıklamaktadır. Son olarak, Dzyaloshinskii sabiti olarak adlandırılan anizotropi sabiti γ katsayının işaretine bağlı olarak faz geçişi için bir oranlı fazı açıklamaktadır ve c eksen boyunca birim hücre periyodunun dörtlenmesi tarafından eklenmektedir.

Q_1 ve Q_2 değişkenlerinin yerine ρ ve ϕ 'yi tüm formüle uygularsak

$$Q_1 = \rho \cdot \exp(-i\phi), \quad Q_2 = \rho \cdot \exp(i\phi) \quad (3.2)$$

O zaman polar koordinat sisteminde, termodinamik potansiyel yoğunluğunun açılımı aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$f = \frac{1}{2} \alpha \rho^2 + \frac{1}{4} \beta \rho^4 + \frac{1}{6} \beta_1 \rho^6 + \frac{1}{8} \beta_2 \rho^8 - \delta \rho^2 \left(\frac{d\phi}{dx} \right) + \frac{1}{2} k \left[\left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 + \rho^2 \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \right] + \gamma \cdot \rho^8 \cdot \cos 8\phi \quad (3.3)$$

Düzen parametrelerinin türettiği $\delta \int_0^l f \left(\rho; \phi; \frac{d\rho}{dx}; \frac{d\phi}{dx} \right) = 0$ 'nın tüm küçültmeler

için olan nonlinear eşitliklerin incelenmesi $\frac{d\rho}{dx} = 0$ olan genlik katsayısının yaklaşımında (Dzyaloshinskii's yaklaşımı) ortaya çıkmaktadır. İkili bileşik geçiş parametresi, düşük sıcaklık oranlı fazların simetrisi ve “oranlı-oransız ferroelektrik faz” faz geçişinin genlik ve fazının (ρ ve ϕ) eşitlik dengesi için uyarma işlemi yapılan çalışmada [Banys J at all 1987] detaylı bir şekilde tanımlanmaktadır.

Elastik deformasyon tensorünün ve polarizasyon vektörünün bileşenleri ile geçiş parametresinin bileşenleri için temel etkileşim sabitlerini (invariant) yazılırsa;

Deformasyon tensor bileşenleri tarafından doğrusal hale gelmiş karışık etkileşim sabiti:

$$\rho^2 \cdot u_{ii}, \text{ burada } i = X, Y, Z \quad (3.4)$$

Deformasyon tensörü ve polarizasyon vektörü bileşenlerinin karışık etkileşim sabitlerinin quadratik olması:

$$\rho^2 \cdot u_{ii} \cdot u_{jj} \text{ and } \rho^2 \cdot P_i, \text{ burada } i, j = X, Y, Z \quad (3.5)$$

Deformasyon tensörü ve polarizasyon vektörüne sahip geçiş parametresinin genlik ve fazının etkileşim sabitleri

$$\sim \rho^4 \cdot P_j \cdot \sin 4\varphi \text{ and } \sim (u_{xy} + u_{yz}) \cdot \rho^4 \cdot \cos 4\varphi \quad (3.6)$$

Çalışmalarda [Durnev Yu.I. at all 1987], [Goncharov Yu.G at all 1989] ferroelektrik değişkenliğin bir sonucu olarak kristallerdeki faz geçişlerinin gözlemlenen sırasının tanımlayan spektroskopik çalışmaların sonucu ile orta kademe oransız fazlı bağlı ferroelektrikler gibi olan TlInS2 ve TlGaSe2 katmanlı kristallerini tanımlayan deneysel verilerin birleştirmesinin amaçlayan tetikleyici faz geçiş modelini düşünmektedirler. Bu durumda uzay simetri grubu C_{2h}^6 olan iki boyutlu sadeleştirilemeyen gösterime $\vec{k}_c = (0; 0; 0.25)$ bağlı olarak dönüştürülmüş iki bileşenli geçiş parametresinin temel tetikleyicisi, düşük sıcaklık fazındaki ferroelektrik özelliklerinin oluşumu için polarizasyon ve görevine sahip bir bileşenli düzen parametresidir. Fenomolojik teori bakış açısından, tetikleyici model aşağıdaki sabitlere sahip destekleyici serbest enerji yoğunluğuna ihtiyaç duymaktadır:

$$+ a_1 P^2 + a_2 P^4 + b \cdot \rho^2 \cdot P^2 + d \cdot P \cdot \rho^4 \cdot \cos 4\varphi + \dots, \quad (3.7)$$

Böylelikle polarizasyondaki sabitin kuadratik olmasından önce yalnızca a_1 katsayısı sıcaklığa bağlıdır. Çalışmalar düşük sıcaklık fazlarının özelliklerini yorumlamaktadırlar ve tetikleyici faz geçiş modeli için kristalin faz diagramını göstermektedirler.

Yapılan çalışmada [Gashimzade F.M. at all 1985] denklem (3.7) tipli sabitlerden başka sebest enerji yoğunluğunu hesaba katan tetikleyici faz geçişinin daha geniş versiyonunu göz önüne almaktadır, sabitler bir bileşenli geçiş parametresinin konumsal homojen olmayan dağılımını hesaba almaktadırlar (tip II oransız faz olarak adlandırılmaktadırlar)

Son olarak, TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerindeki her bir katmanı bireysel geçiş parametresine bağlı olduğunu varsaydığını ve oransız faz yolu ile oranlı fazdaki c eksenini boyunca örgünün dörtlenmesinin eklenmesinden kaynaklanak faz geçişte oluşan bitişik katmanların geçiş parametreleri arasındaki etkileşimleri hesaba kattığını belirtmek gerekmektedir.

4. HAFIZA OLAYI

Kusurların etkisi yönlenmiş fiziksel sistemler için önemli bir problem olarak 25 yılı aşkın bir süredir araştırılmaktadır. 1975 yılında McMillan yük-yoğunluk dalgasında (CDW) kusurlar noktasından olayı incelemiş [McMillan W L (1975)] ve sonraki yıllarda Mashiyama, Tanisaki ve Hamano tarafından (1982)[Mashiyama H, S. Tanisaki et al 1982] da deneylerde gözlenmiştir. Kusurların yapısal faz geçişlerine etkisi Levanyuk, Osipov, Sigov ve Sobyenin çalışmalarıyla bahsedilmeye başlanmıştır[Lavanyuk, A. P., V. V. Osipov et al 1979]. Ve yine 80'lerde düzensiz fazın bazı materyallerde gözlenmesiyle beraber düzensiz faza bağlı olarak görülen hafıza etkileri ortaya çıkmıştır. Hafıza olayı oransız fazdaki anormallikler olarak yetmişlerde ortaya çıkmış olsa da ilk olarak 1983 yılında modüle edilmiş sistemlerde Jamet ve Lederer tarafından hafıza olayı olarak tanımlanmıştır [Jamet J. P. And P. Lederer 1983]. Bu olay ferromagnetik materyallerde gözlenen iki kararlı magnetizasyona benzer bir şekilde olmaktadır. Özellikle 80'lerin ikinci yarısında çok popüler olan hafıza olayı günümüze kadar birçok kristalde gözlenmiştir.

Modüle edilmiş sistemlerde sabit veya hareketli kusurların problemi ve yük yoğunluk dalgası (CWD) sistemlerinin durumu özellikle hafıza olayı teorisine çok yakından ilişkilidir. Bu problem özellikle Fukuyama, Lee tarafından 1978'de ve Lee, Rice tarafından 1979 yılında sabit kusurların durumları için araştırılmıştır. Bu araştırmaya göre;

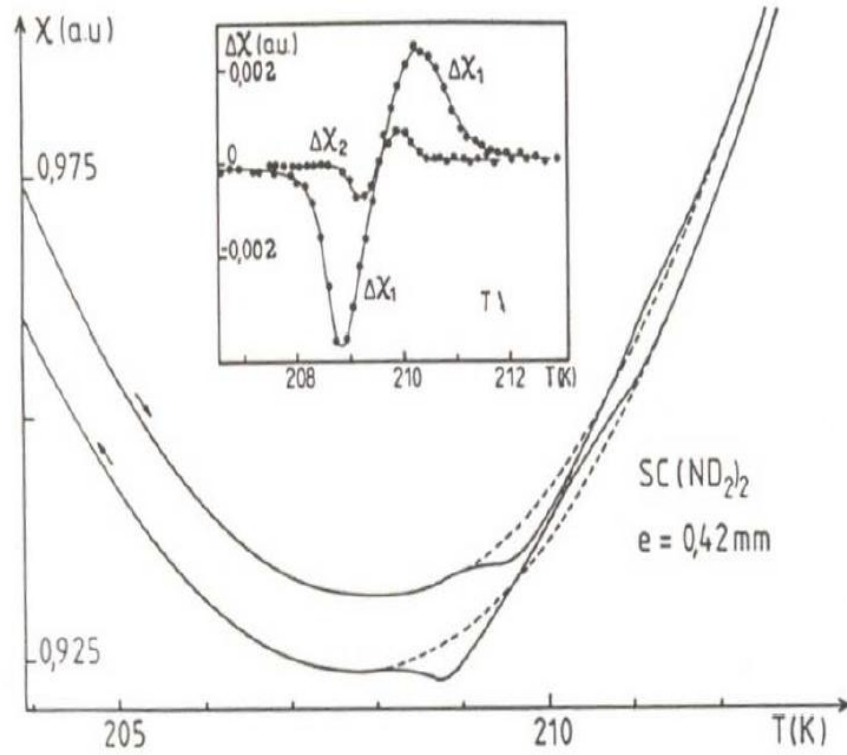
Seyretilik limitte elastik enerji ihmal edilebilir ve her bir kusur modülasyon fazını bozar. Fazdaki değişimi bir kusur bölgesinden diğer kusur bölgesine rasgele olur. Yüksek konsantrasyon limitinde elastik enerji her bir kusur bölgesinde faz ayarlamasına mani olur. Faz averaj kusur-kusur uzaklığından biraz daha fazla bir uzaklık kadar kayabilir. Hareketli kusurlar için aynı yaklaşımlarla bu gibi problemlere bakılabilir[J. P. Jamet 1987].

Hafıza olayı kristali belli bir süre düzensiz faz içinde bekletilmesi ve kristalin sonraki iletkenlik veya optiksel ölçümlerinde bu beklemeden kaynaklanan değişimler olarak tanımlanır. Son zamanlarda hafıza olayının açıklanmasında kabul gören bir yaklaşım vardır. Bu yaklaşım kusur yoğunluk dalgası (DDW) modelidir. Bu modele göre hafıza olayı hareketli kusurlar tarafından modülasyon dalgasının

pinning edilmesinden kaynaklanır. Isıl bekleme esnasında bu hareketli kusurlar modülasyon dalgasına difüze olurlar. Sonra kristal bekleme sıcaklığından uzaklaştığında kusurların yavaş hareketliliğinden dolayı kusur yoğunluk dalgası kalır (DDW). Sonuç olarak kusur yoğunluk dalgasının (DDW) modülasyon vektörü bekleme sıcaklığında kilitlenmeyi dener. Böylece kristalde pikin sıcaklık boyunca yerinde bir değişim gözlenir. Dolayısıyla hafıza olayı kristalde bulunan safsızlık ve kusurlar ile ilişkilidir. Fiziksel açıdan hafıza olayı kusur yoğunluk dalgası oransız fazın oluşturduğu yapısal dalga ile kusurların oluşturduğu dalganın etkileşimi sonucu oluşur.

Kusurun yavaş hareketliliğinden dolayı sıcaklık azalsa bile modülasyon dalgalarının yoğunluğu kolayca azalmaz ve sonrasında kristal sanki daha yüksek sıcaklıklarda bulunuyormuş etkisi gösterir. Bu anormallikler elektriksel geçirgenlik, optiksel çift kırınım, direnç ölçümlerinde gözlenebilmektedir.

Şekil de tiyoüre ($\text{SC}(\text{NO}_2)_2$) için gözlenen bir hafıza olayı verilmiştir. Burada malzeme 209K civarında 15 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra ölçüm ise 3 mK/saniye ısıtma hızı ile ölçüm alınmıştır. Şekilden de anlaşılabacağı üzere bekleme sıcaklığı civarında elektriksel geçirgenlikteki değişim açıkça görülmektedir.



Şekil 4.1. Tiyoüre de elektriksel geçirgenlik-sıcaklık ölçümünde gözlenen hafıza olayı. [J. P. Jamet (1987)]

Oransız fazda kusurların modülasyon dalgasına kitlenmesi ile ilgili teorik bir yaklaşım verilebilir.

Tiyoüre için yapılan çalışmada teorik çalışmada soğutma işlemi esnasında sıcaklık T_0 sıcaklığında sabitlenir ve modülasyon dalga vektörünün azalması durur. Böylece yerel bozukluklar gibi dış kusurlar veya safsızlık noktaları görelî yüksek mobilite ile modüle edilmiş dipolar alanın periyodik alanında hareketlenebilirler. Basit uzaysal durumda mesela tiyoüre için modülasyon b-ekseni ile elektrik dipollerin oryantasyonunun bir modülasyonu olur. Birim hücredeki yönlenmiş etkileşim:

$$V_{i(r)} = V_0 P^2(r) \delta_{r,r_i}$$

Olur ve burada $P(r)$ lokal tek eksenli polarizasyon, δ_{r,r_i} Kronecker sembol ve r_i kusur pozisyonudur. Burada $V_i(r)$ $P(r)$ de en küçük değeri için geliştirildi. Burada

düşük sıcaklık durumundaki düzgün yaklaşım kullanılmadı. V_0 burada kolaylık olması açısından bütün kusurlar için eşit alındı. Isıl dengede kusur konsantrasyonu $V_i(r)$ nin bir sonucu olur ayrıca kusur hareketliliği sıfır değilse periyodik olur. Modülasyon sinüzoidal olduğunda

$$C(r) = C_0[1 + b_0 \sin 2q_0 \cdot r]$$

Burada $b_0 < 1$; b_0 kusurların doğasına bağlıdır ve modülasyon potansiyeli ile etkileşebilir ayrıca modülasyonun büyüklüğü ile b_0 sifıra gitme yaklaşımı mantıklıdır. Yani ilk yaklaşımdaki gibi $b_0 \sim |p_{q_0}|^2$ dir. Burada p_{q_0} P(R) nin fourier transformudur. $C(r) \ll r \gg$ eksen noktasında modülasyona dik düzlemdeki ortalama konsantrasyondur. Yukarıdaki bağıntı çok küçük olduğunda konsantrasyonda modüle edilmiş olabilir

Modülasyon güçlü anharmonik olduğunda $q = b^*/9$ oranlı-oransız geçişe yakın durumundaki gibi kusur konsantrasyon profili ayrıca periyodik duvar yapısı ve harmonikler yüksek bir sayı olarak görülür.

Kusur gazı kusurların yeterli sayısı periyodik alan modülasyonunda τ gevşeme zamanına sahipse q_0 dalga vektörü ile bir periyodik modülasyonda gösterilebilir. $\tau < \Delta t_0$ olmalıdır.

Sonuç olarak periyodik kusur örneği zamana bağlı potansiyele eklenir. Potansiyel gradyantinin işareti yani kuvvet verilen kusur bölgesinde zamanla değişir. Bu esnada kusur yoğunluğu düzen parametresinin monoton şekilde artmasından dolayı sıcaklık azalması ile artışa geçer. Böylece sıcaklık değişim oranı yeterli olursa kusurlar zamandan bağımsız modülasyonu takip etmez ve periyodik konsantrasyon örneği başlangıçtaki periyodikliği sabit tutar. Sıcaklık tekrar t_1 zamanında T_1 sıcaklığında kararlı olduğu zaman kusurların q_1 dalga vektörüne uygun farklı bir periyodiklik ile bir periyodik potansiyeli denerler. Genelde bu dalga vektörü oransız q_0 dır.

t_1 sonrası görece kısa zamanlarda yani $t_1 < t < t_1 + \tau$ da sıcaklık $T = T_1$ de sabitlendiğinde konsantrasyon örneği

$$C(r) = C(1 + b'_0 \sin 2q_0 \cdot r)(1 + b_1 \sin 2q_1 \cdot r)$$

Olur. Burada b_1 , b_0 dardan farklıdır. Çünkü düzen parametresi sıcaklıkla değişir ve burada $b'_0 < b_0$ olur. Bu örnek $b'_0 \neq 0$ eşitliğinde olur. Kusur tünellemesi veya periyodik modülasyon yüzünden potansiyel bariyer çukurlarındaki kusurlar dahil olurlar ve bu sayede $\tau_r \gg \tau$ durumu ortaya çıkar. Açıkça τ_r zamanı sıcaklığın azalması ile artar çünkü potansiyel bariyerlerinin yüksekliği artar. Bu yüzden t zamanında

$$t_1 + \tau < t < \tau_r$$

Olur ver sistem dalga vektörü $2q_0$ ve $2q_1$ in temel Fourier bileşenleri ile kusurların bir modüle edilmiş konsantrasyonu ortaya çıkar.

Sıcaklık T_1 den yukarı doğru çıktığı zaman ekstra serbest enerji yoğunluğu δF olur. Dalga vektörü $q(T)$ q_0 a doğru gider.

$$\begin{aligned} \delta F &= \sum_i V_i(r) = V_0 \int C_0 b'_0 \sin 2q_0 P^2(r) dr \equiv F_{imp} \\ &= V_0 C_0 b'_0 |P_q|^2 \delta_{q \mp q_0} \end{aligned}$$

Burada δF genel ifade $\sin 2\phi$ ile orantılıdır. Burada ϕ modülasyon ve periyodik kusur örneği arasındaki faz farkıdır. $q(t)=q_0$ durumunda;

$$\delta P_q^2 \sim C_0 b'_0 V_0 \delta_{q(T), q_0}$$

Bu değişim tekdüze elektriksel gerçirgenlikte ortaya çıkmaktadır.

$$\delta X(q=0) = V_0 \frac{2(X_0)^2}{T} C_0 b'_0 \delta_{q(T), q_0}$$

$$X_{q=0} \equiv X_0 = T[T_0 - T + \gamma q^4(T)]^{-1}$$

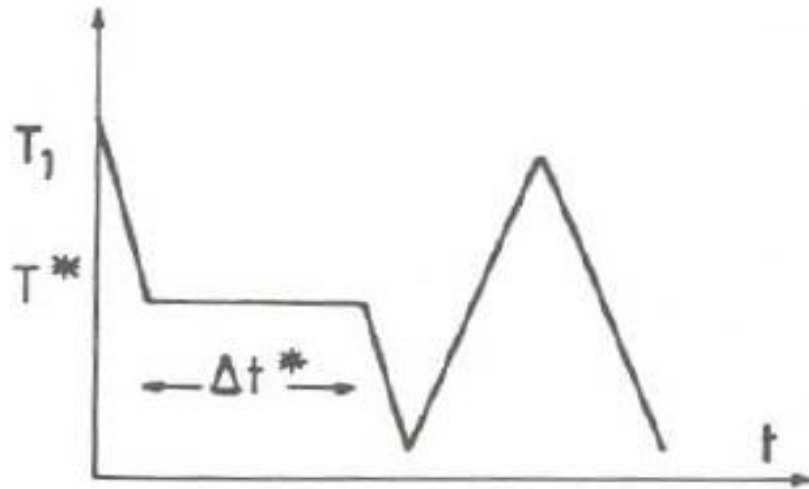
Burada γ kavramsal sabittir.

Sistem ısıtılmaya başlandığında veya modülasyon paraelektrik geçişin üstünde olduğunda modülasyon yüzünde periyodik alan gözden kaybolur. Böylece periyodik kusur konsantrasyonu gevşeyerek sistem düşük sıcaklıklara doğru yönlendirildiğinde hafıza etkisi görülmemesi beklenir.

4.1. Hafıza Olayı Ölçümü

Hafıza olayı gözlemleyebilmek için önce kristal soğutulur. Soğutulduktan sonra kristal düzensiz fazda ki kullanılan kristalin düzensiz fazı hangi sıcaklıkta ise bu sıcaklıkta kristal dengede belli bir süre bekletilir. daha sonra kristal tekrar soğutulur. Sonra ise belli bir sıcaklık değeriyle ısıtılmaya başlanır. Kristal ısınırken ne tür bir gözlem yapılacak ise o gözleme yönelik datalar alınır.

Hafıza olayının deneysel işleyişinde sıcaklığın zamanla ilişkisi şekil (4.2)'deki gibi gösterilebilir.

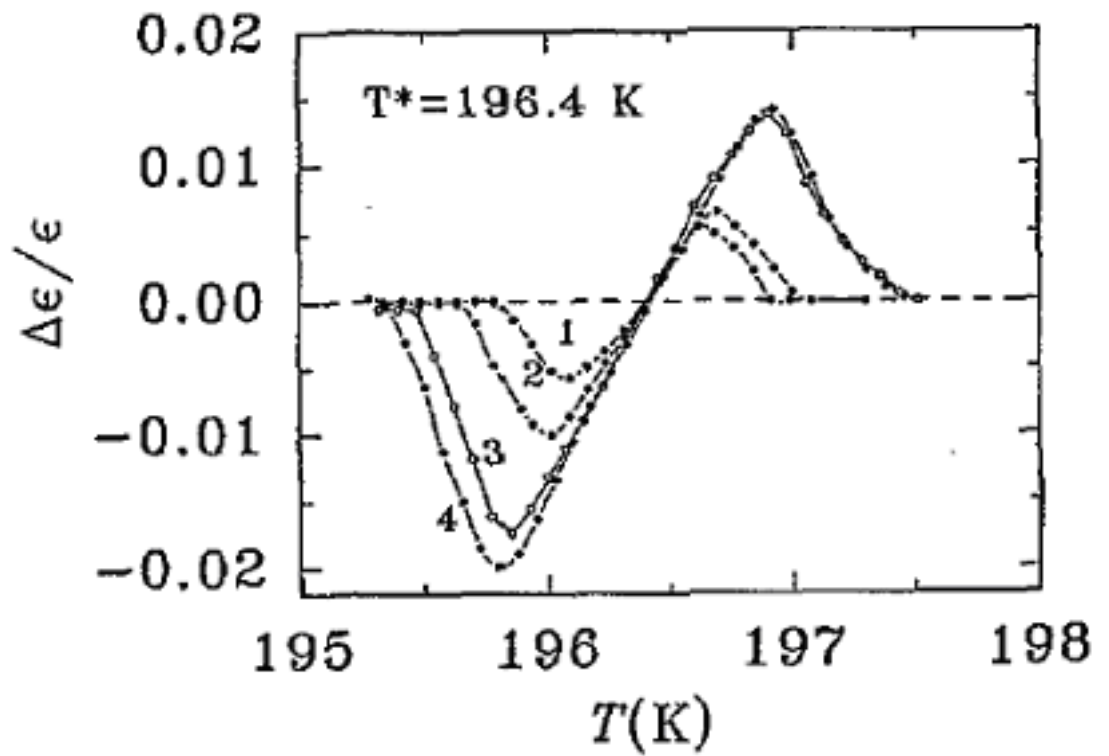


Şekil 4.2. Hafıza olayında sıcaklığın zamanla değişimi.

4.2. Hafıza Olayının Zamana Bağlılığı:

T^* sıcaklığında belli bir süre beklemenin hafıza etkisi oluşturduğu söylendi. Peki, bu hafıza etkisinin zamana bağlılığı nasıl olabilir? Bunu test etmenin yolu ise bekleme sıcaklığında değişik zaman aralıklarında bekleme yapmak ve ölçülen

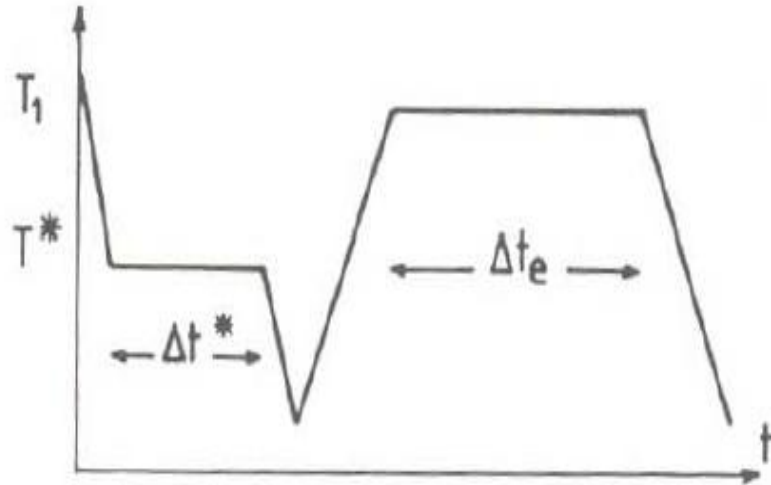
değerlerde nasıl bir değişme olduğunu gözlemektir. Yapılan deneyler göstermiştir ki, bekleme sıcaklığındaki, bekleme süresindeki değişiklik o noktada oluşan hafıza etkisinde de değişikliğe yol açmaktadır. Bu değişiklik hafıza etkisinin yoğunluğuna bağlıdır. Hafıza etkisinin yoğunlu ise DDW (kusur yoğunluk dalgası) ile ilişkilidir. DDW hareketi de sıcaklık değişimine göre atomlardan çok daha fazla yavaş olduğundan dolayı difüzyon etkisinin gözlenebilmesi için bekleme süresi önemlidir. Yani bekle süresinin artması gözlenen büyüklükteki değişim şiddetini genellikle artırmaktadır. Şekil (4.3)'de Sn2P2Se2 ferroelektrik-yarıiletken malzemenin bekleme sıcaklığı çevresinden bekleme süresine bağlı olarak dielektrik değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre 1. eğri 15 dakika, 2. eğri 45 dakika, 3. eğri 120 dakika ve 4. eğri ise 230 dakika bekleme ile elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Bekleme sıcaklığında bekleme süresine göre dielektriksel değişim(Sn2P2Se2).[J. P. Jamet (1987)]

4.3. Hafıza Etkisinin Silinmesi

Modüle edilmiş fazda bir T^* sıcaklığında belli bir süre bekleme ile hafıza etkisinin olduğu gibi acaba bu etki silinebilir mi? Tabiki hafıza etkisinin silinmesi mümkün. Sistem paraelektrik veya modüle fazda bulunması hafıza etkisinin yaşanmasına yol açar. Bu durumda kusur dalgası başka bir dalga vektörüyle yeni bir dağılım yönünde olacaktır. Hafıza etkisinin silinmesi modüle fazda, paraelektrik faza göre daha yavaş olmaktadır. Şekil (4.4) de hafıza etkisinin silinmesi için deneysel bir prosedür gösterilmiştir. Burada T^* bekleme sonucu hafıza etkisinin olduğu sıcaklık, T_1 ise hafıza etkisinin silinmesi için beklenen sıcaklık olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 4.4. Hafıza olayı silme prosedürü

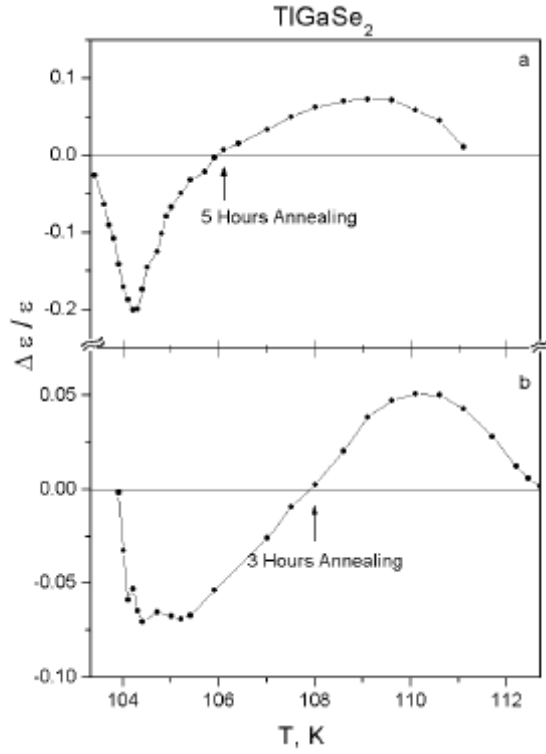
4.4. TlGaSe₂ Kristalinde Hafıza Olayı

TlGaSe₂ kristalinde hafıza etkisi literatürde ortaya çıkan araştırmalarda değişik deneysel prosedürlerde ve farklı fiziksel parametreler ile elde edilmiştir kusur metastable bir duruma geçerek denge noktasına gelmeyerek farklı etkiler göstererek aktif hale geçmektedir. Başka bir deyişle kristalde özel hafıza etkisinin sebebi uzun

bekleme sırasında kristalde bulunan özden kusurların aktif hale geçmesi sonucu ortaya çıkan kalıcı polarizasyondur.

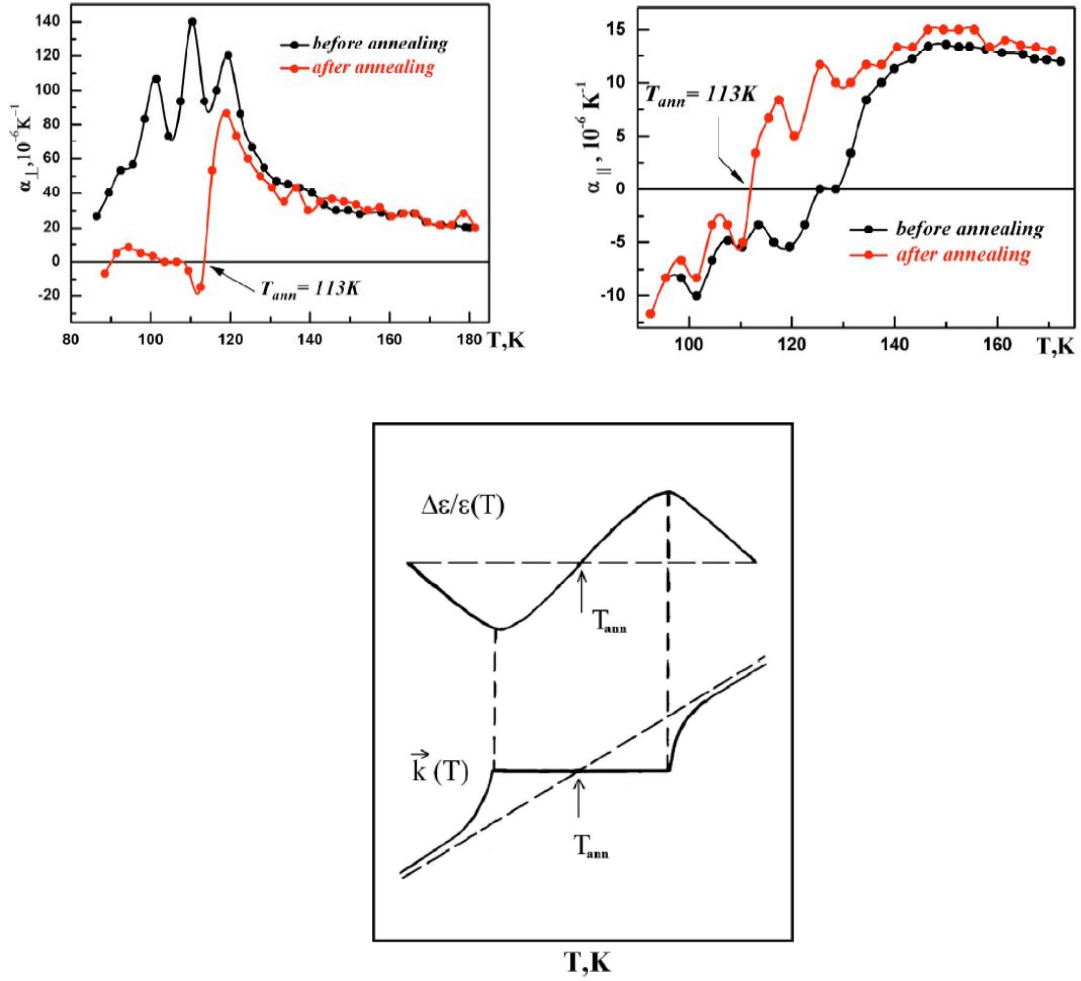
Hafıza olayı TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerinde Söz konusu kristallerde bulunan özel hafıza etkisinin sebebi araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların birinde TlGaSe_2 kristali oransız fazda uzun süre bekletilmiş ve ısıtılarak akım yöntemi ile aktivasyon enerjisi 0,26 eV'a denk gelen kusurun yakalama tesir kesitinde keskin bir azalma tespit edilmiştir. Diğer bir deyişle bu enerji seviyesine denk gelen kusurun iletkenlik taşıyıcılarının relaksasyon süreleri keskin şekilde artmıştır. Relaksasyon süresinin keskin bir şekilde artmasının fiziksel anlamı ise relaksasyon süresinin keskin bir şekilde artmasının fiziksel anlamı ise kristalde kusur metastable bir duruma geçerek denge noktasına gelmeyerek farklı etkiler göstererek aktif hale geçmektedir. Başka bir deyişle kristalde özel hafıza etkisinin sebebi uzun bekleme sırasında kristalde bulunan özden kusurların aktif hale geçmesi sonucu ortaya çıkan kalıcı polarizasyondur.

TlGaSe_2 kristalinde farklı ölçüm yöntemleri kullanılarak değişik fiziksel parametrelerin kristalin oransız fazda bekletilmesi sonucu değişimlerine ilişkin çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Şekil (4.5)'de kristal 106K sıcaklıkta 5 saat ve 108K sıcaklıkta 3 saat ısıtılarak beklemeye tabi tutulmuş ve dielektrik sabitin değişiminin dielektrik sabite oranı verilmiştir. Isıtılarak beklemeye tabi tutulmuş ve dielektrik sabitin değişiminin dielektrik sabite oranı verilmiştir. Isıtılarak beklemeye tabi tutulmuş ve dielektrik sabitin değişiminin dielektrik sabite oranı verilmiştir. Isıtılarak beklemeye tabi tutulmuş ve dielektrik sabitin değişiminin dielektrik sabite oranı verilmiştir.



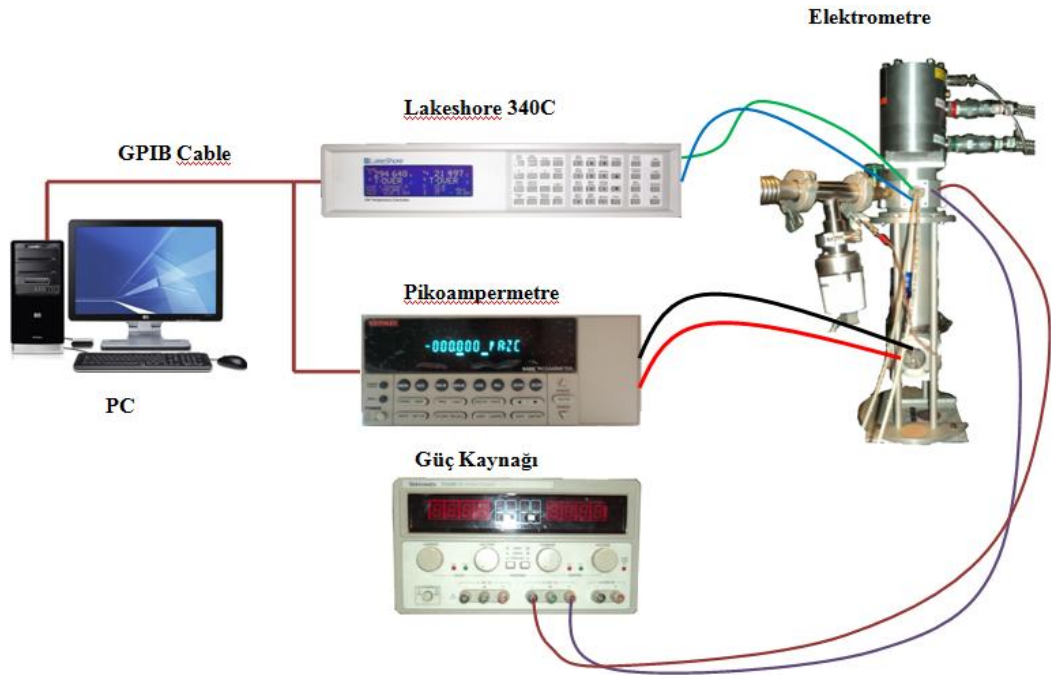
Şekil 4.5. TlGaSe₂ kristalinin a) 106K sıcaklıkta 5 saat b) 108K sıcaklıkta 3 saat ısı beklemeye tabi tutulduğu dielektrik sabitin reel kısmının sıcaklığa bağılılığı [S S Babaev 2005]

TlGaSe₂ kristalinde yapılan ısı genleşme ölçümleri şekil (4.6) da görülmektedir. Yapılan çalışmada kristale oransız fazda 113K sıcaklıkta ısı bekleme prosedürü uygulanmış yani beş saat bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Aynı prosedür hem katmanlara dik olarak hemde paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi kristalin oransız fazda ısı bekleme noktasındaki ısı genleşme katsayısının değişimi iyi bilinen hafıza etkisi özelliği göstermektedir.



Şekil 4.6. a) TlGaSe_2 kristalinin oransız fazda ısı beklemesi öncesi ve 113K sıcaklıkta 5 saat ısı beklemesi yapılarak katmanlara dik olarak elde edilen ısı genleşme katsayısının sıcaklığa bağlılığı. b) aynı ölçümün katmanlara paralel olarak elde edilmesi. c) oransız fazda ısı beklemesi sonrası dielektrik sabitin dalga vektörü ile aynı yapıda olduğunun gösterimi. [MirHasan Yu. Seyidov et al 2009]

zamanda bizim istediğimiz elektriksel özellikleri sağlamalıdır. Yapılan bu işlem sonucu metal-yarıiletken bir kontak oluşur. Bu oluşan kontak iki şekilde olabilir. Bunlardan biri ohmik kontak iken diğeri Schottky kontağıdır. Bu deneylerde kullanılan kontak türü ise omik kontakır.



Şekil 5.2. Karanlık akım ölçüm sistemi

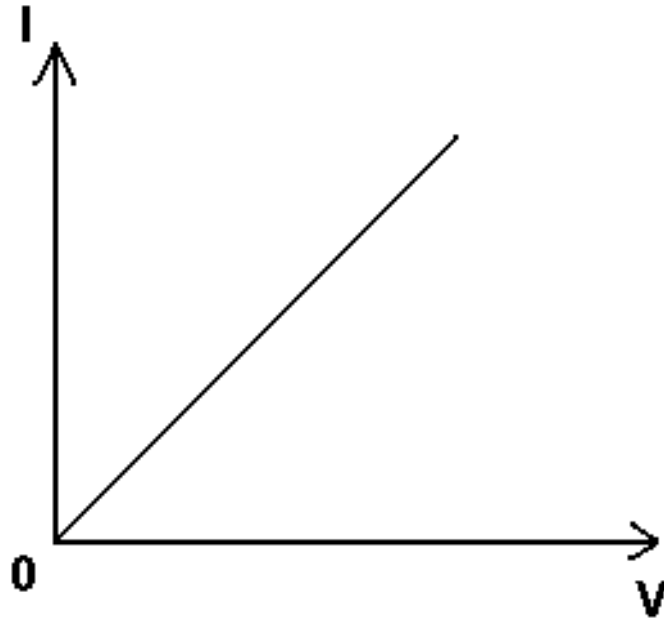
Yarıiletkenin yüzey bölgesindeki elektron konsantrasyonu, iç bölgesindeki konsantrasyonundan daha azdır ve bu nedenle yüzey bölgesinin direnci daha büyüktür. n-tipi yarıiletkenin yüzey bölgesindeki bu tür tabaka engel tabakası olarak adlandırılır. Bantların yeteri kadar büyük eğimlerinde, engel tabakası, doğrultucu kontakların temelini oluşturmaktadır. Metal-yarıiletken doğrultucu kontaklar Schottky kontaklar olarak adlandırılır.

Metalin çıkış işi n-tipi yarıiletken termodinamik çıkış işinden daha küçük olduğu durumda yarıiletkenin kontak bölgesinden enerji bandı aşağıya eğilmektedir. Bu halde yarıiletkenin yüzey bölgesinde elektron konsantrasyonu daha büyük yani direnci daha küçük olur (iç bölgelere göre). Yarıiletkenin yüzey bölgesinde meydana gelen küçük dirençli tabaka anti engel tabakası olarak tanımlanır. Bu şekilde oluşan kontak omik bir kontakır.

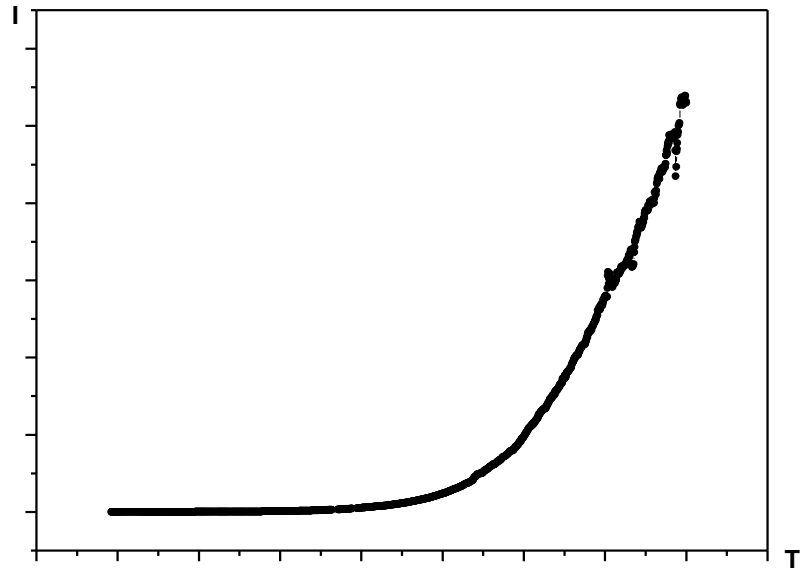
Metal ve p-tipi yarıiletken kontaklar göz önüne alındığında, metalin çıkış işi yarıiletkenin çıkış işinden küçük olduğu durumlarda elektronun metalden yarıiletkene kolayca geçişi neticesinde p-tipi yarıiletkenin kontak bölgesinde pozitif yüklü taşıyıcıların konsantrasyonu azalmaktadır. Bu olay tabakanın direnci büyümektedir. Bu tür kontaklar doğrultucu özellik göstermektedir. Bu tip kontaklarda Schottky kontağıdır.

P-tipi yarıiletkenlerde omik kontak oluşumu, metalin çıkış işi yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha büyük olduğu durumlarda karşımıza çıkmaktadır. Elektronların p-tipi yarıiletkenden metale geçişleri neticesinde, yarıiletkenin yüzey bölgesinde pozitif yüklerin konsantrasyonu artmakta ve direnç azalmaktadır. Böylece bu yapı doğrultucu olmayan ya da omik kontak özelliği göstermektedir.

Deneylerde kullanılan kristale yapılan kontak omik kontak türüdür. Yapılan kontak omik kontak olup olmadığı I-V karakteristiğine bakarak anlaşılır. Şekil (5.3) de omik kontak türünün I-V karakteristiği gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Omik kontak türünün I-V karakteristiği



Şekil 5.4. Yarıiletkenler için akımın sıcaklığa bağılılığı

Deneyde yapılan ölçümler plakalara dik doğrultu boyunca alınmıştır. Seçilen kristalin direnci oldukça büyüktür. Bunun nedeni deneyde ortaya çıkacak değişimlerin gözlenebilmesidir.

Deneyde ilk olarak karanlık akım ölçümü yapıldı. Kristalin bulunduğu ortamdaki sıcaklık yaklaşık olarak 85K sıcaklığına indirildi. Kristal bu sıcaklıktan 0.1 K/dak.'lık bir hız ile ve 10V'luk bir potansiyel altında ısıtıldı. Bu işlem sıcaklık yaklaşık olarak 130K civarına gelinceye kadar sürdü. Alınan ölçüm akım-sıcaklık grafiğidir. Kristal herhangi bir potansiyel uygulamadan tekrar 85K sularına indirildi.

Karanlık akım normal ölçümleri dışında kristal sıcaklığı 85K'ne kadar indirilmiş normal karanlık akım ve ısıtılmış akım ölçümler alındıktan sonra kristal düzensiz faz içinde 5 saat bekletilmiştir. Bu beklemeden sonra tekrar karanlık akım ölçümü alınarak düzensiz fazda beklemeden önceki ve sonraki değerler incelenmiştir.

5.2. Isıl Uyarılmış Akım

Isıl uyarılmış akım (İUA) yine yarıiletken kristallerde yasak enerji bantlarında bulunan tuzakların enerji seviyelerini ve tuzak parametrelerini araştırmak için kullanılan önemli ölçüm yöntemlerinden biridir. Karanlık akımda ölçülen sıcaklığa karşı akım eğrilerinden farklı olarak kristaldeki elektronlar önceden belirlenen bir ışık kaynağı ile uyarılır. Işıkla uyarma işleminde elektronlar yasak bant bölgesinde bulunan tuzak enerji seviyelerine geçişi bazı methodların kullanımı ve deneysel veriler ile karşılaştırılması sonucu bulunur. Isıl uyarılmış akım verilerine ulaşmak için yapılan ölçüm yönteminde önce kristal gerekli sıcaklıklara kadar soğutulur bu soğutma işleminden sonra daha önceden belirlenen şiddette ışık yine belirli bir süre kristale uygulanır. Bu ışık uygulamasından kısa bir süre sonra belli bir voltaj altında ısıtılmaya başlanır ve ısıtma işlemi boyunca akım ölçümü yapılır. Böylece akımın sıcaklığa bağlılığını veren bir grafik elde edilir bu grafikteki eğriden karanlık akım grafiğindeki eğri çıkartılarak ısıl uyarılmış akım eğrisi elde edilir. Genelde belli miktarda pikten oluşan bu eğri üstünde yapılan teorik çalışmalar bize kristalin tuzak enerji seviyeleri hakkında bilgiler verir.

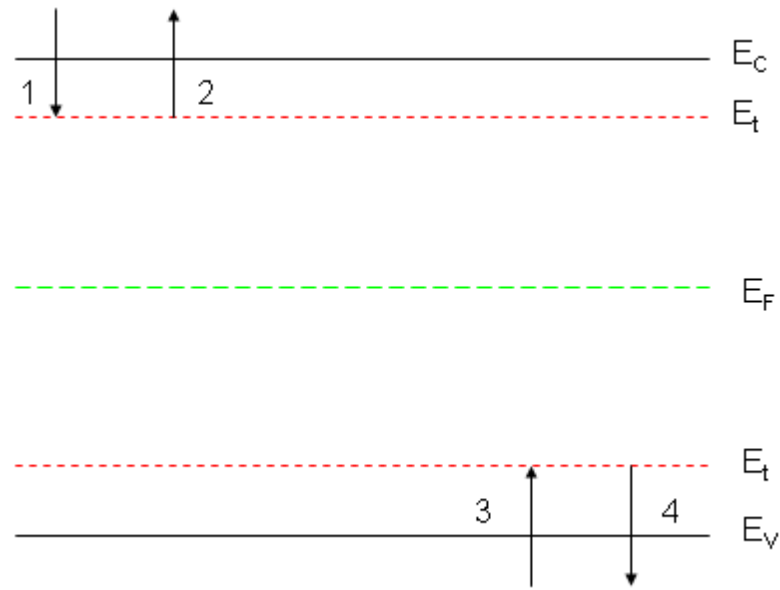
Yarıiletken materyallerde tuzak parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan ısıl yolla uyarılmış akım (thermally stimulated current, TSC), termoluminesans (thermoluminescence, TL), ısıl yolla uyarılmış elektron yayılımı (thermally stimulated electron emission, TSEE), ısıl yolla uyarılmış depolarizasyon akımı (thermally stimulated depolarization current, TSDC), ısıl yolla kütle değişimi (thermogravimetry, TG) ve ısıl yolla kütle değişim hızı (derivate thermogravimetry, DTG) yöntemleri bilinen en önemli yöntemlerdir (Lewandowski ve ark 1990; Topic ve Katovic 1994; Aranguren ve ark 2003; Chen ve Kirsh 1981).

Vakum altında bulunan bir yarıiletken yeteri kadar düşük bir sıcaklıkta tutulduğunda yarıiletkende bulunan serbest yükler yarıiletkenin yasak enerji aralığında bulunan tuzaklar tarafından hapsedilir. Tuzaklanmış taşıyıcılar bu düşük ısıl enerji ve dolayısı ile düşük sıcaklıkta dışarıdan uyarı olmaksızın serbest kalamazlar. Aydınlatma ile uyarı yapıp, aydınlatma kaldırıldıktan sonra numune sabit ısıtma hızıyla ısıtılır. Taşıyıcılar bu ısıl etki ile serbest kalabilir ve tuzaklardan ayrılarak TL üretebilirler veya bir elektrik alan altında bir akıma katkıda

bulunabilirler ki bu da TSC olarak isimlendirilir. Akımın sıcaklığa bağlı olarak değişimi sıcaklık arttıkça bir thermally stimulated glow (TSG) eğrisi veya bir TSC eğrisidir. Bu eğrilerin tepe noktaları tuzak enerji seviyesine, tuzaklanma etkin kesitine (capture-cross section) ve ısıtma oranına bağlıdır ve bu yüzden ısıtma oranının değişmesi ile tuzak parametreleri belirlenebilir. TSC için akımdaki ilk artışlar eksponansiyel olduğundan tuzaklanmış taşıyıcıların ısıtılarak serbest kalmalarının olasılığı büyür ve akıma katkıda bulunan serbest taşıyıcılar artar. Diğer taraftan pikin maksimum sıcaklık değerinden sonra sıcaklık artırılmaya devam edilirse tuzaklanmış yüklerin sayısı azalacağından serbest taşıyıcıların azalmasıyla akım azalarak sıfıra geri döner. Vakum altında ve yeteri kadar düşük bir sıcaklıkta tutulan numune aydınlatılarak elektronlar veya holler tuzaklanırsa ve eğer bu yükler sıcaklığın arttırılmasıyla iletim bandına veya valans bandına geçerlerse numunenin iletkenliğinde doğrudan bir artış olur. İletkenlikte gözlenen bu artış TSC eğrisinde bir pik olarak gözlenir

5.2.1. IUA' ın Kinetikleri

IUA' ın kinetiklerinin açıklanabilmesi için şekil (5.5)'de gösterilen mümkün geçişlerin açıklanması gerekir. Eğer sadece elektronların elektron tuzakları tarafından yakalanacağı göz önüne alınacak olursa tuzakların malzeme içinde hareketli olduğu ve elektronların durgun olduğu kolayca kabul edilebilir. Elektron tuzaklarının yoğunlunu N_t , yakalama tesir kesitini S_t , önceden dolmuş tuzakların yoğunluğunu n ve tuzakların hızlarını v_e (iletim bandındaki elektronların ısıtılma hızları)



Şekil 5.5. Tek seviyeli bir sistemin enerji bant grafiği.

ile gösterilsin. $(N - n)$ boş tuzak, birim zamanda değeri $(N - n) S_t v_e$ olan hacmi tarayarak hareket eder. Bununla birlikte elektron yakalama hızı, n_c serbest elektron yoğunluğu olmak üzere, $n_c (N - n) S_t v_e$ dir.

Enerji seviyesi E_t olan bir tuzaktan bir elektronun ısı uyarılması (geçiş 2) kaçma teşebbüsü frekansına ν ve ısı uyarılma olasılığına $\exp(-E_t / kT)$ bağlıdır. Burada k Boltzman sabitidir. Bu iki terimin çarpımı, birim zamanda elektronun ısı olarak iletim bandına uyarılma olasılığını verir. Böylece uyarılma hızı $nv \exp(-E_t / kT)$ ile verilir.

Tuzaklanmış elektronların zamana göre değişimi tuzaklanma hızı ve tuzaktan kurtulma hızına bağlı olarak aşağıdaki şekilde verilir

$$\frac{dn}{dt} = n_c (N - n) S_t v_e - n \nu \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (5.1)$$

Kaçma frekansı için aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$\nu = N_c S_t v_e \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte N_c iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu göstermektedir. N_c ve v_e için

$$N_c(T) = 2 \left(\frac{kT m_e^*}{2\pi \hbar^2} \right)^{2/3} \quad (5.3)$$

ve

$$v_e(T) = \left(\frac{3kT}{m_e^*} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

eşitlikleri yazılabilir. m_e^* iletim bandındaki elektron için etkin kütleyi göstermektedir.

Kaçma teşebbüsü frekansının sıcaklığa bağımlılığı aşağıdaki şekilde yazılabilir [Tayyar Cafer 2000].

$$\nu(T) = B T^{2-b} \quad (5.5)$$

BU eşitlikteki B ve b birer sabittir ve b 'nin değeri $0 \leq b \leq 4$ aralığında değişir. 5.2, 5.3 ve 5.5 eşitlikleri kullanılarak yakalama tesir kesiti için sıcaklığa bağımlı eşitliği aşağıdaki şekilde bulunur:

$$S_t(T) = \frac{B(2\pi \hbar^2)^{3/2}}{2\sqrt{3} m^* k^2} T^{-b} = C T^{-b} \quad (5.6)$$

C etkin kütleye bağlı bir parametredir.

Taşıyıcıların iletim bandına eklenebileceği veya banttan uzaklaşabileceği iki yol vardır. (1) Bir tuzak seviyesi taşıyıcıların iletim bandına ekleyebilir veya uzaklaşmasını sağlayabilir. (2) Rekombinasyon yolu taşıyıcıları rekombinasyon yapmalarını sağlayacak şekilde uzaklaştırır. Rekombinasyonun hızı n_c / τ dur. τ rekombinasyon yaşam ömrünü göstermektedir [Halperin, A.A. Braner 1960].

Serbest ve tuzaklanmış taşıyıcıların değişimini ifade eden hız eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\frac{dn}{dt} = n_c (N - n) S_t \nu_e - n N_c S_t \nu_e \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (5.7)$$

ve

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} - \frac{n_c}{\tau} \quad (5.8)$$

Bu eşitliklerde S_b , ν_e ve N_c 'nin sıcaklığa bağımlılığı göz ardı edildi.

5.6 ve 5.7 eşitliklerinin çözümü ilk olarak Randall ve Wilkins tarafından ortaya çıkarılan iki temel kabule göre yapılır [B.G. Markey 1993]: (1) taşıyıcıların yeniden tuzaklanma hızı rekombinasyon hızı ile kıyaslanınca göz ardı edilebilir olması (birinci kinetik) ve (2) sistem dengeye yakındır. Yani serbest elektronların değişim hızının, tuzaktan kurtulma ve rekombinasyon hızları ile kıyaslandığı zaman küçük olmasıdır. Birinci kinetik için yapılan bu kabuller aşağıdaki şekilde tarif edilebilir.

$$\frac{n_c}{\tau} \gg n_c (N - n) S_t \nu_e \quad (5.9)$$

ve

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad (5.10)$$

Bu yaklaşımlar 5.7 ve 5.8 eşitliklerine uygulanırsa;

$$\frac{dn}{dt} \approx -n \nu \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (5.11)$$

ve

$$\frac{dn}{dt} \approx -\frac{n_c}{\tau} \quad (5.12)$$

$T = T_0 + \beta t$ ilişkisi kullanılarak integrali;

$$n = n_0 \exp \left\{ - \int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp \left(- \frac{E_t}{kT} \right) dT \right\} \quad (5.13)$$

n_0 ilk tuzaklanmış elektron yoğunluğu ve T sıcaklıktır.

Eşitlik 5.12 ve 5.13, 5.11 de kullanılırsa;

$$n_c = n_0 \tau \nu \exp \left\{ - \frac{E_t}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp \left(- \frac{E_t}{kT} \right) dT \right\} \quad (5.14)$$

$$\sigma = n_c e \mu = n_0 \tau e \mu \nu \exp \left\{ - \frac{E_t}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp \left(- \frac{E_t}{kT} \right) dT \right\} \quad (5.15)$$

σ ısı ıyırılmış iletkenliği, n_0 dolu tuzakların ilk yoğunluğunu, τ bir serbest elektronun yaşam ömrünü, μ elektron mobilitelerini, β ısıtma hızını, T_0 ısıtmaya başlanan sıcaklığı, ν bir tuzaklanmış elektronun kaçma teşebbüs frekansını ve k Boltzman sabitini göstermektedir.

Eğer işlemler ikinci kinetiğe göre yapılacak olursa eşitlikler aşağıdaki gibi gelişir.

Bu teoriye göre taşıyıcıların yeniden tuzaklanma hızının rekombinasyon hızından çok büyük olduğu kabul edilir. $(N - n) S \nu_e \gg 1 / \tau$ koşulu sağlanmak zorundadır. Elektronların toplam sayısı $n_t = n + n_c$ olarak belirlenirse 5.7 ve 5.8 eşitliklerinden

$$\frac{dn_t}{dt} \approx - \frac{n_c}{\tau} \quad (5.16)$$

Eşitlik 5.7 kullanılarak;

$$\frac{dn_t}{dt} = - \left[\frac{\left(\frac{dn_i}{dt} + n_i N_c \nu_e S_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \right)}{(N - n) S_t \nu_e \tau} \right] \quad (5.17)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = - \frac{n_c}{\tau} = - \frac{n_t N_c}{\tau N} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (5.18)$$

Eşitlik 5.17'nin çözümü aşağıdaki gibi olur.

$$n = n_0 \exp \left[- \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{N_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)}{N \tau} dT \right] \quad (5.19)$$

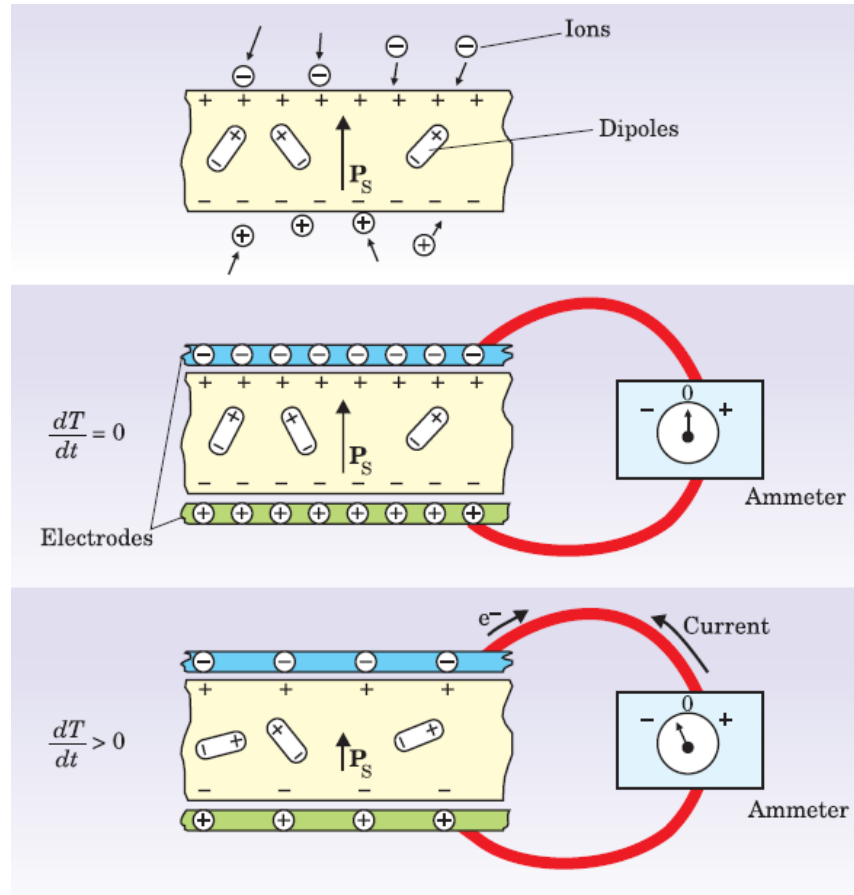
ve sonuç olarak iletkenlik;

$$\sigma = n_c e \mu = \frac{N_c}{N} \mu e n_0 \exp \left[- \frac{E_t}{kT} - \frac{1}{N \beta \tau} \int_{T_0}^T N_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT \right] \quad (5.20)$$

olur.

5.3. Pyroakım Ölçümü

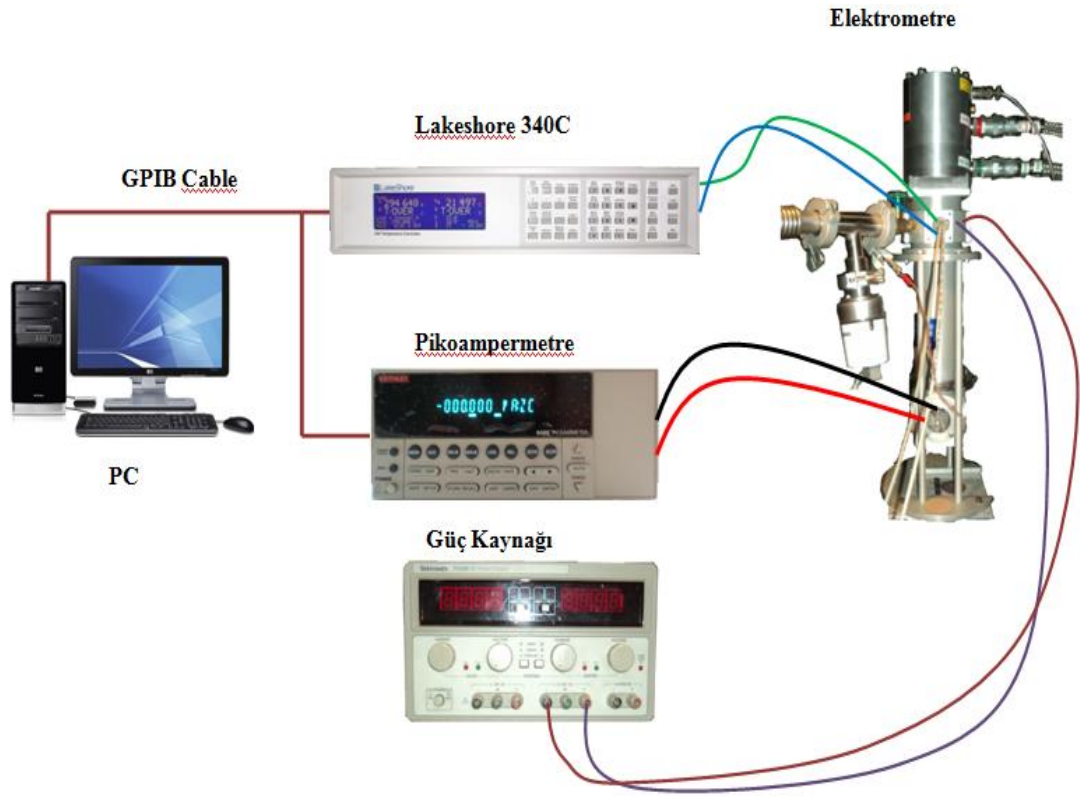
Pyroelektirik olay malzeme içindeki polarizasyonun sıcaklığa bağlılığı ile tanımlanır. Pyroelektrik kristal için ise tanım ölçülen net polarizasyon değişiminin sıcaklık değişimine oranıdır. Pyroelektrik kristaller kendiliğinde oluşan bir polarizasyona sahiptir fakat pyroelektrik olay sadece sıcaklık değişiminde gözlemlenebilmektedir. Eğer uygulanan bir elektrik alanla beraber polarizasyon yön değiştiriyor ise bu tip bir kristal ferroelektriktir.



Şekil 5.6. Pyro akım oluşum şeması [Sidney B. Lang, 2005]

Pyroakım ölçümünde kristal karanlık akım ölçümündeki kaplama ve kontaklara sahiptir. Kristal tamamen bilgisayar kontrollü ısıtma ünitesi (Lakeshore D340) ile kreostat içinde soğutulur. Soğutma işlemi esnasında kristale dışarıdan elektrik alan uygulanır. Sonrasında tanımı gereği sıcaklık değişime karşılık akım değişimi ölçülür. Bu ölçüm esnasında kristale dışarıdan elektrik alan uygulanmamıştır. Faklı fiziksel özelliklerin araştırılmasına dönük ısıtma yani ölçüm esnasında kristale belli dalga boylarında ışık ta uygulanabilmektedir. Bununla birlikte oransız fazda ısı beklemeye tabi tutulan TlGaSe_2 kristalinin pyroakım ölçümleri sonucunda ne gibi farklar olabileceğine dair çalışmalar yapılmıştır.

TlGaSe_2 kristalinin pyroelektrik özellikleri ölçümlerinde quasisitatik metot kısa devre rejimde kullanılmıştır. Bu metot da sıcaklık lineer olarak 15K/min ısıtma hızında yapılmıştır. Akım ölçümünde Keithley 485 piko ampermetre ölçüm cihazı kullanılmıştır. Kullanılan sıcaklık değişim aralığı 77-300K dir.

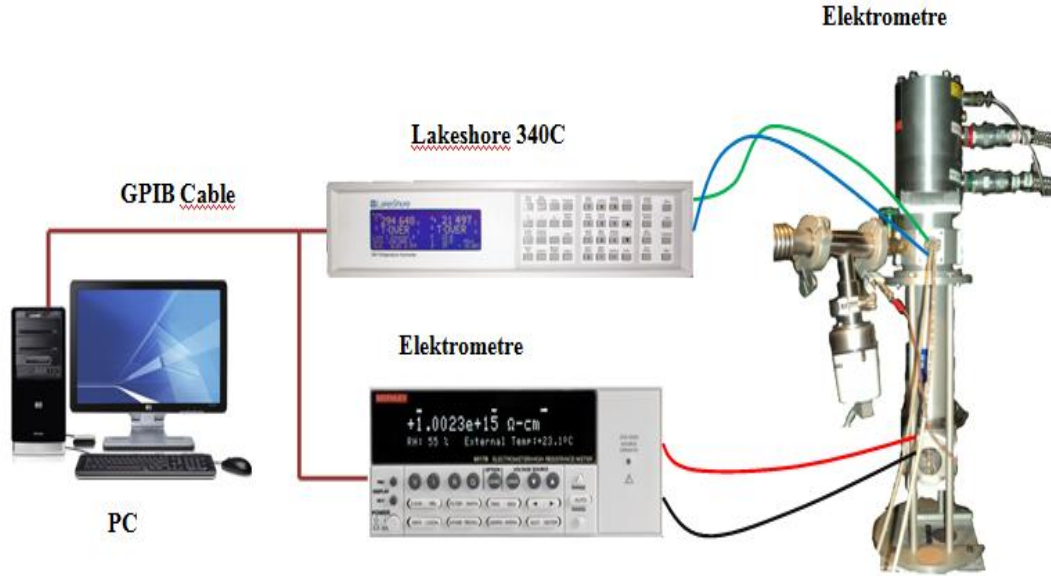


Şekil 5.7. Pyro akım ölçüm sistemi

5.4. I-V Karakteristik Ve I-T Ölçümü

TlGaSe₂ kristalinin I-V ölçümleri için iki elektrotlu yöntem kullanılmıştır. Ölçümler Keithley 614 elektrometre ve 230 programlanabilir voltaj kaynağı kullanılarak bilgisayar kontrolü ile elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerde farklı sıcaklıklarda kristalin I-V karakteristiği belirli V değerleri arasında incelenmiş aynı zamanda bu ölçüm yönteminde de oransız fazda ısı bekletme yapılarak malzemede ısı bekletme sonrası oluşabilecek anormallikler tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bununla birlikte kristalde zaman bağlı akım ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümlerde kristale farklı sıcaklıklarda farklı voltaj değerleri uygulanmış ve zamana bağlı olarak değişen akım grafikleri elde edilmeye çalışılmıştır. Bu ölçümlerde kristalin I-V karakteristiğini elde ettiğimiz sistem kullanılmıştır.



Şekil 5.8. I-V ve I-T karakteristiği ölçüm sistemi

5.5. X-ray Difraksiyon Ölçümü

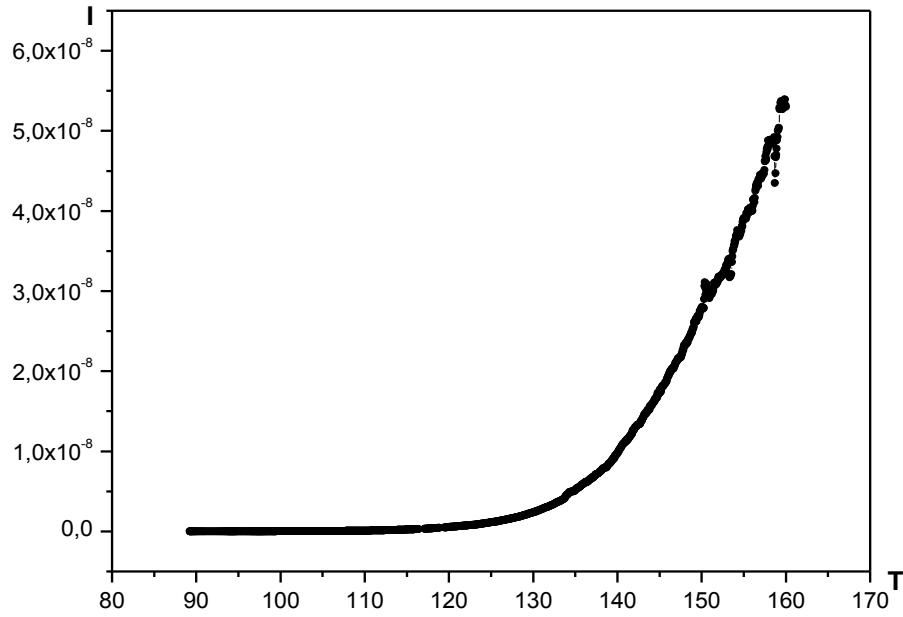
X- ışını difratometresi ile dalgaboyu bilinen x ışını demetleri kristal içinde kınıma uğratarak kristalin yapısı incelenmektedir. Bu yöntem ile kristalin kristal örgü parametreleri kristal yönelimi gibi yapısal özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir.

TlGaSe₂ kristalinin x-ray difraksiyon araştırmalarında Bragg-Brentano geometrisinde Cu K α radyasyonu 77-300K sıcaklık aralığında kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir. XRD örnekleri 2 θ aralığında 10 dan 100⁰ ye 0.02⁰ aralıkla ölçülmüştür. Deneyler 10⁻⁵ torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde her step 200s sürmüştür.

6. DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI

6.1. Karanlık Akım ve Isıl Uyarılmış Akım

90-180K aralığında TlGaSe2 kristalinin tabakalarına dik yönde elde edilen akımın sıcaklığa bağılılığı gösterilmiştir. Bu elde edilen akımın sıcaklığa bağılılığını veren ölçümler karanlık akım eğrisidir ve bu eğri kristalde bulunan kusurların aktivasyon enerjisinin yaklaşık değerini vermektedir.



Şekil 6.1: Bekleme öncesi karanlık akım grafiği

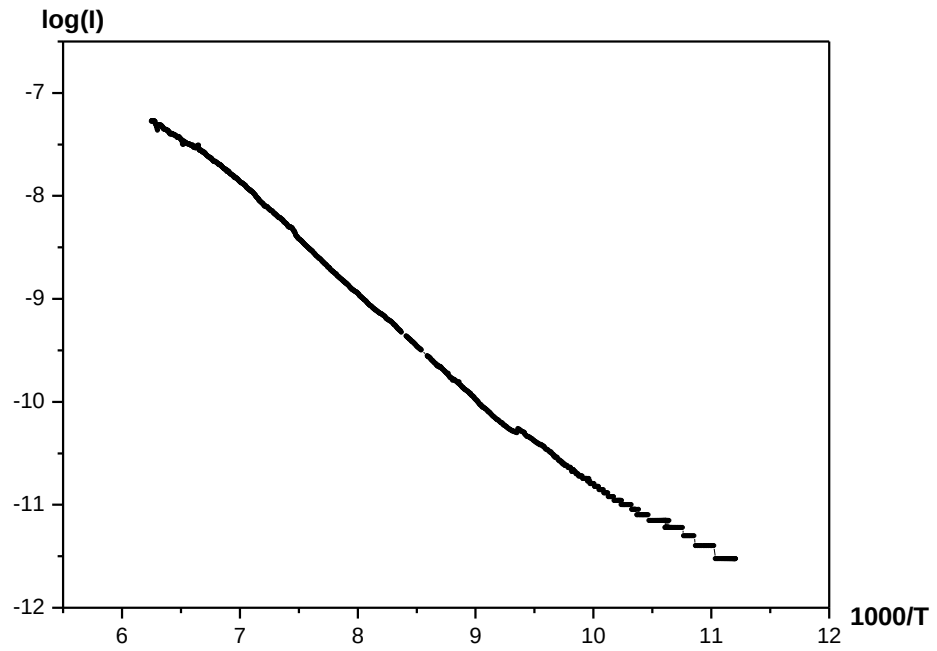
Şekil (6.1) den elde edilen verilerle bu değer yaklaşık $\Delta E \approx 0,2eV$ olarak bulunmuştur. Bulunması ise akım değerlerinin logaritması ve sıcaklık değerlerinin $1000/T$ şeklinde işleme tabi tutulması ile olur. Bu işlem ise yarıiletkenin iletkenlik bağıntısından çıkmaktadır.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (6.1)$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 \ln\left(e^{\frac{E_g}{kT}}\right) \quad (6.2)$$

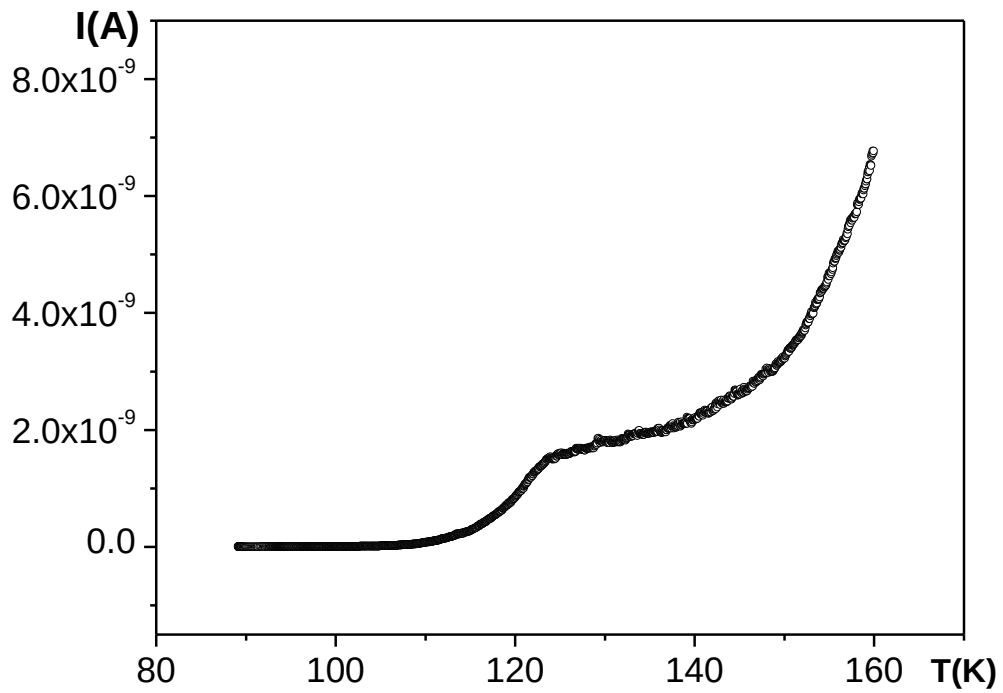
$$\ln \sigma = \text{sabit.} \left(\frac{E_g}{k}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (6.3)$$

Ve sonrasında şekil (6.2) de ortaya çıkar ve bu şekildeki eğrinin eğimi bize bu iletkenlik geçiş noktasındaki aktivasyon enerjisini vermektedir.



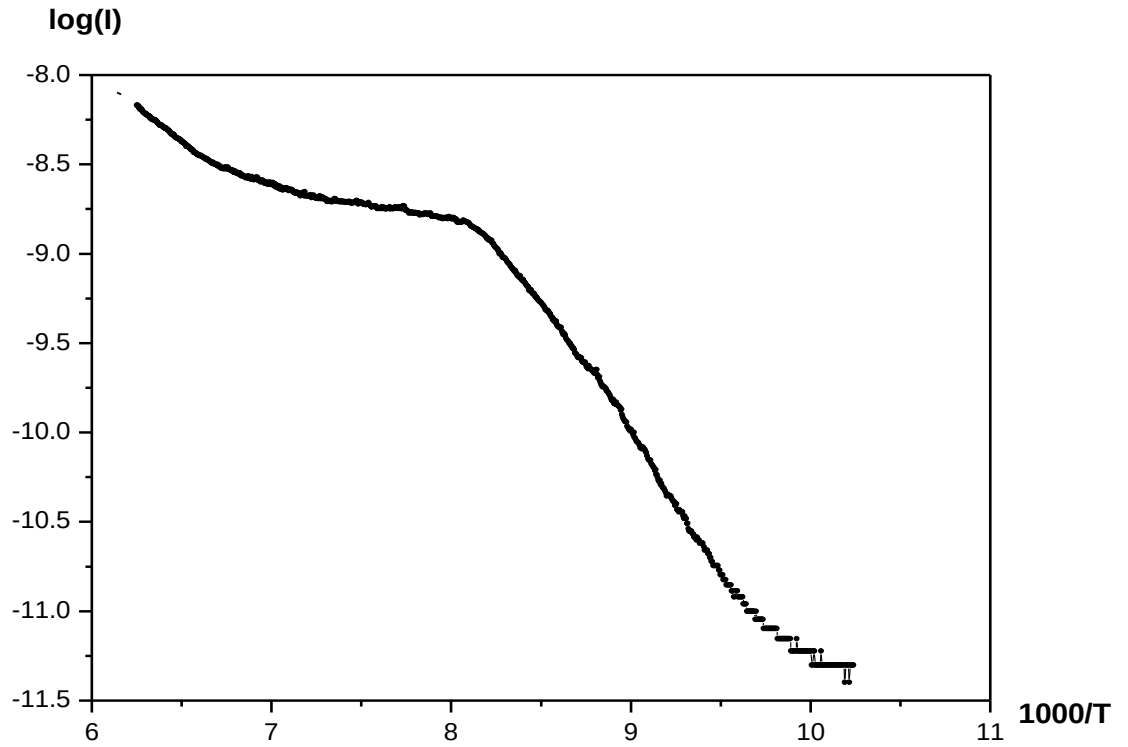
Şekil 6.2: Karanlık akım grafiğinde akımın logaritması sıcaklığın 1000/T olarak alınan değerlerin grafiği.

Burada TlGaSe₂ kristalinin tabakalarına dik yöndeki elektrik geçiş mekanizmasıyla ilgili bazı fikirler vardır. Umulan mekanizma bu yöndeki elektriksel geçişe cevap veren mekanizma olarak farz edilmiştir. Şekil (6.2)'de olağan aktivasyon mekanizması TlGaSe₂ kristalinde gerçekleştiğı gösterilmiştir. Şekil(6.3)'de düzensiz fazda T=113K'de 3 saat beklemeden sonra akımın sıcaklığa bağılılığı gösterilmiştir. Burada en etkileyici olan akım sıcaklık eğrisinin $i(T)$ yapısıdır.



Şekil 6.3: Bekleme sonrası karanlık akım grafiğı

Şekil (6.3)'da bekleme sonrasında 10V gerilim uygulanan ve 1Kmin ısıtma hızı ile 89-160K arasında ölçüm alınmış karanlık akım grafiğı görölmektedir. Bu ölçümde bekleme sonrası $i(T)$ değışimi çok ne bir şekilde görölmektedir.



Şekil 6.4: Bekleme sonrası karanlık akım. Akımın logaritması sıcaklık $1000/T$ olarak alınarak kurulmuştur. (Arrhenius grafiği)

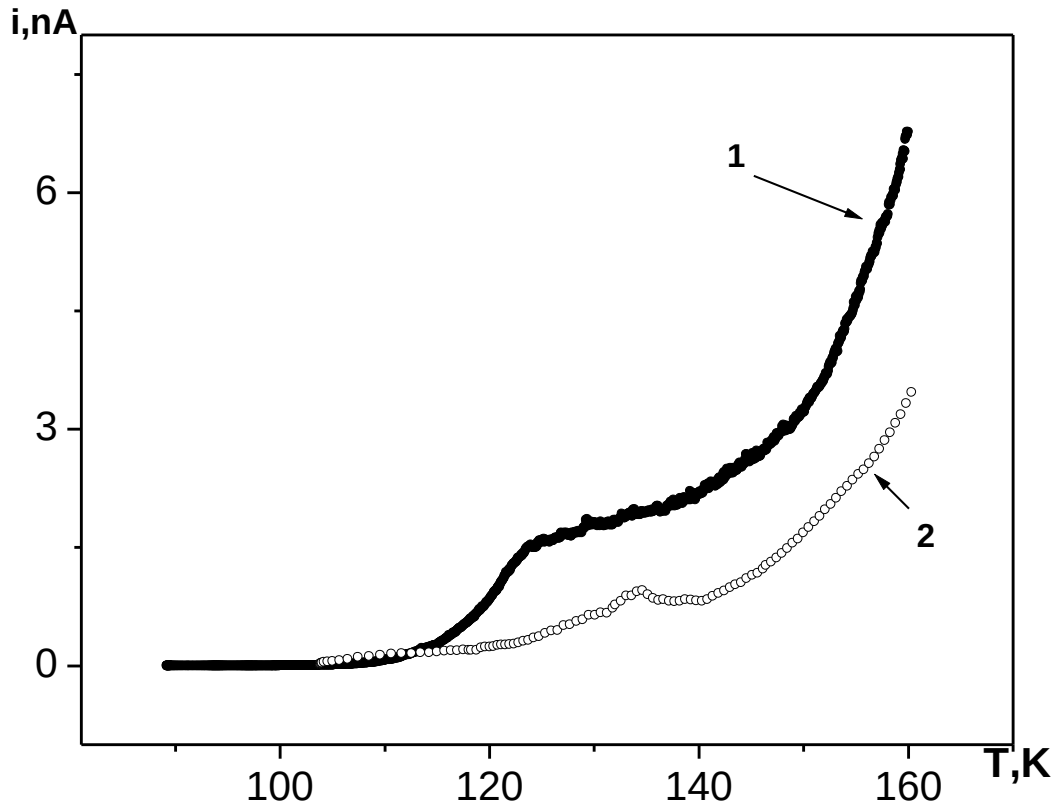
Şekil(6.4)'de;

1-düşük sıcaklık da 90-125K aralığında $\Delta E \approx 0,26\text{eV}$ enerji değerine uygun yaklaşık gösterge ortaya çıkmıştır.

2-Açık kırılma 0,24eV ve 0,28eV aktivasyon enerjileri için iki değerle 113K'de bekleme sıcaklığında absorbe edilmiştir.

3- 125-140K sıcaklık aralığında $\Delta E \approx 0,13\text{eV}$ 'ye uygunluğun gittikçe arttığı gözlemlenmiştir.

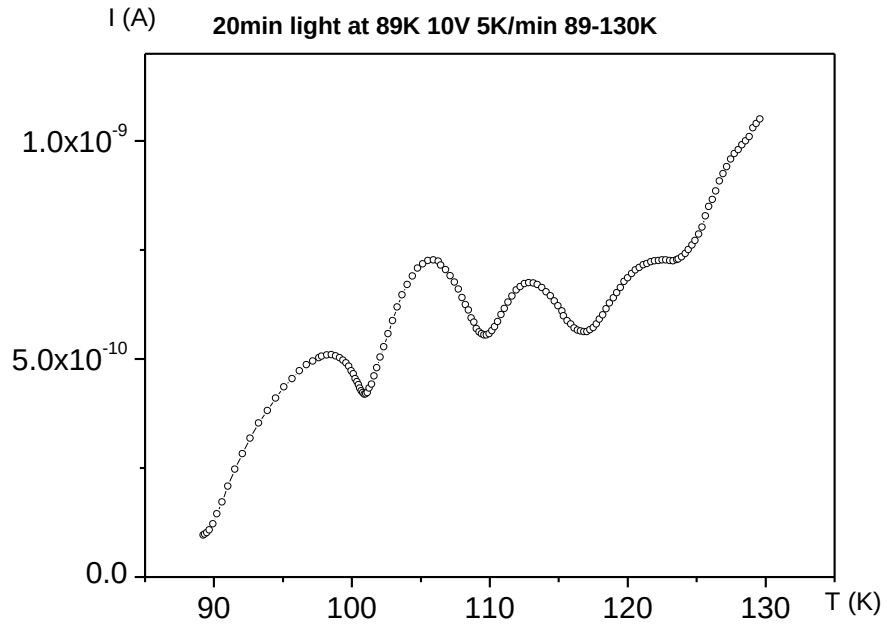
4- Karanlık akımın ısıtma hızına bağlılığı şekil (6.5)'de açıkça görülmektedir. Akım bekleme sonrası durumu ısıtma hızlarında yaklaşık 120K civarına kadar denk bir şekilde gitmiş ise de 120K'den sonra 2 numara ile gösterilen 5Kmin-1 ısıtma hızına sahip eğri diğerine göre daha düşük akımlarda seyretmiştir.



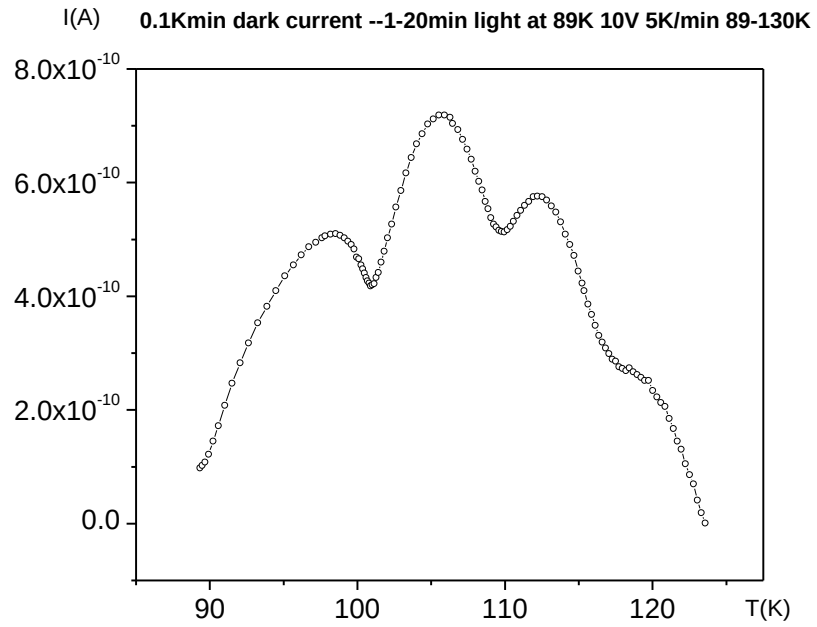
Şekil 6.5 : 113K’de 5 saat bekleme sonrası farklı ısıtma hızlarından karanlık akım grafikleri: 1. eğri 1 Kmin-1 ısıtma hızıyla, 2. eğri ise 5 Kmin-1 ısıtma hızıyla elde edilmiştir.

Şekil(6.6)’da, şekil(6.7)’deki ısıtılmış akım grafiğinden karanlık akım grafiği çıkılarak TlGaSe₂ kristalinin ısıtılmış akım spektrumu ortaya konmuştur. 5 farklı pik 90-125K aralığındaki spektruma karşı gelmiştir. Farklı fitting prosedürleri ısıtılmış akım piklerinin ortaya koyduğu kusur merkezlerinin uygunluğunu elde etmek açısından kullanılmıştır.

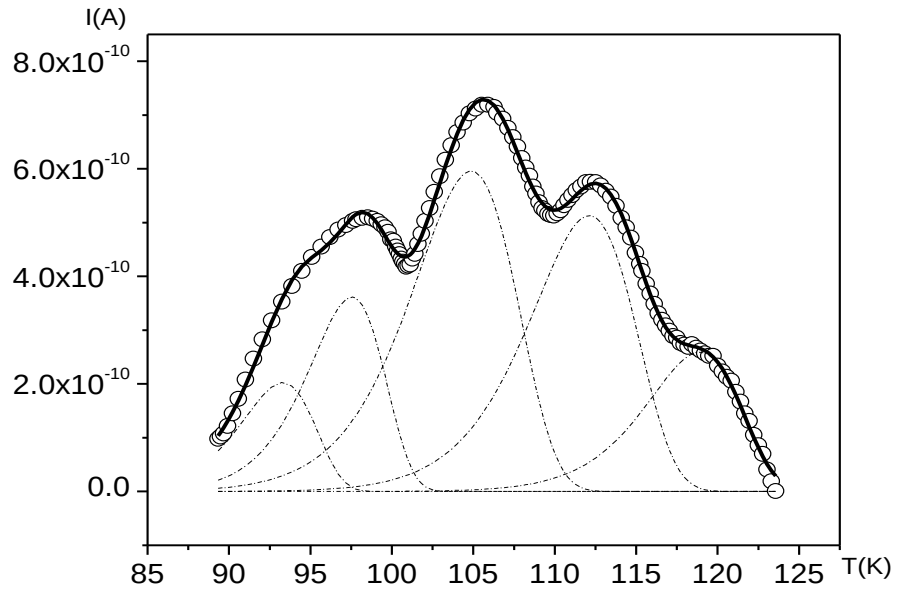
Bunlar tablo 6,1’de verilmiştir.



Şekil 6.6: Işıkla uyarılma sonrası elde edilen grafik



Şekil 6.7: IUA grafiği

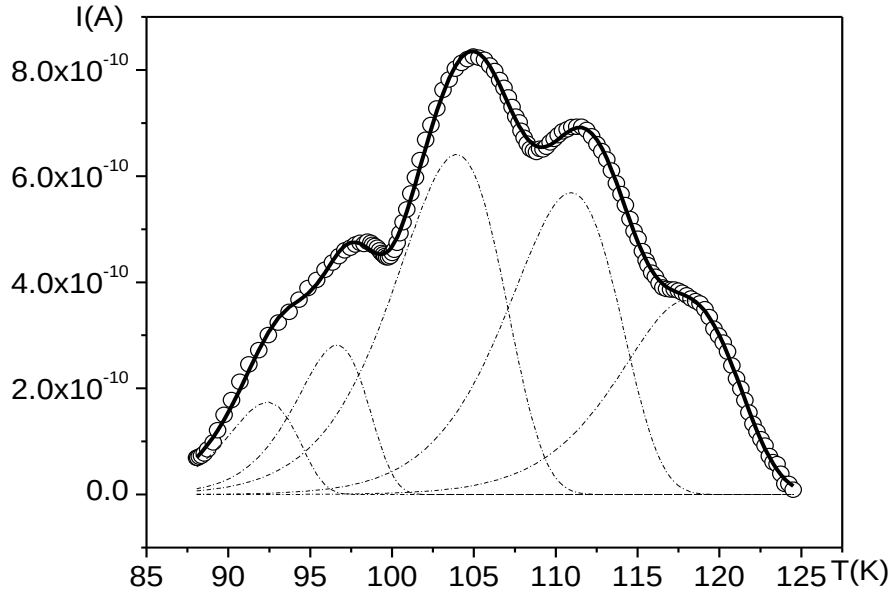


Şekil 6.8: Deneysel TlGaSe₂ kristalinde eğim ayarlama yöntemi sonucu ortayaçıkan 5 ayrı pik. İçi boş daireler deneysel değerleri, sürekli çizgi ayarlama sonucu ulaşılan değerleri, kesikli çizgiler ise ayrı pikleri göstermektedir.

Tablo 6.1. Isıl uyarılmış akım eğrisi sonuçları

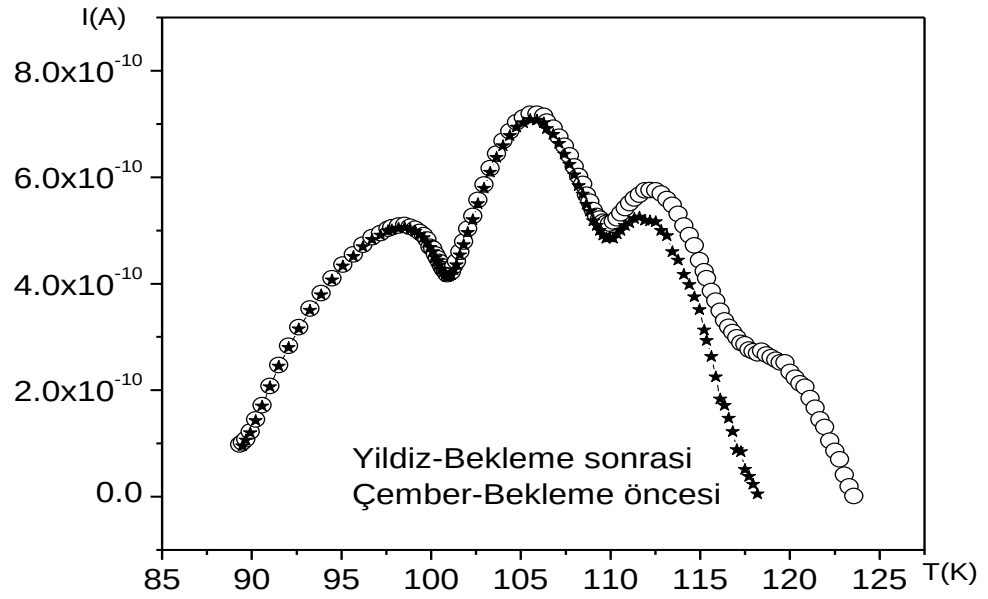
IUA Grafiğinin Sonuçları					
Pik T _m (K)	E _t (eV)			S _t (m ²)	N _t (m ⁻³)
	Eğim Ayarlama	İlk Artış	Pik Şekli		
T ₁ = 92.630	0.3233	0.2256	0.4016	1.590E-17	6.577E17
T ₂ = 96.203	0.3457	0.3002	0.3831	3.789E-17	1.366E18
T ₃ = 104.762	0.2868	0.2584	0.3142	2.007E-21	3.148E18
T ₄ = 111.911	0.3272	0.2944	0.3150	1.566E-20	2.732E18
T ₅ = 118.430	0.4120	0.3729	0.3289	9.549E-18	1.230E18

Düzensiz faz içindeki kristalin bekleme sonrası elde edilen ısıt uyarılmış akım spektrumu şekil (6.8)'da gösterilmiştir.



Şekil 6.9: Düzensiz fazda bekleme sonrasında alınan grafik için eğim ayarlamayöntemi sonucu ortaya çıkan 5 ayrı pik. İçi boş daireler deneysel değerleri, sürekli çizgi ayarlama sonucu ulaşılan değerleri, kesikli çizgiler ise ayırık pikleri göstermektedir

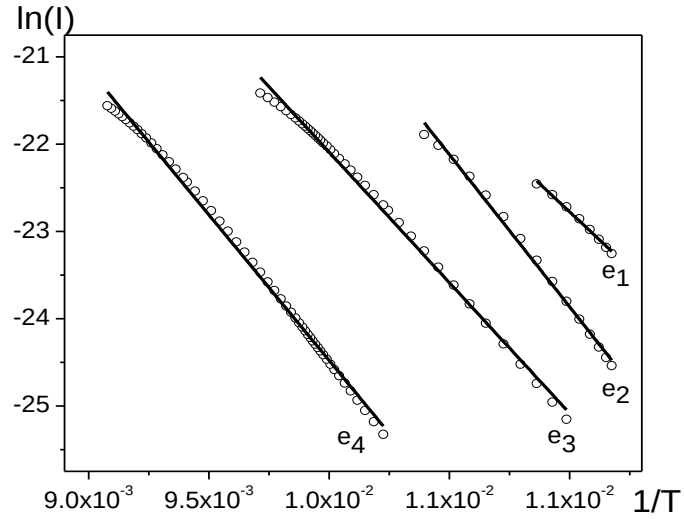
Şekle göre ana değişme spektrumun yüksek sıcaklık bölgesinde olmuştur. Tablo 1'de kusurdan dolayı meydana gelen büyük değişim $\Delta E \approx 0,28\text{eV}$ aktivasyon enerjisi gösterilerek ortaya konulmuştur. Bekleme sonrası magnitudün durumu yakalama tesir kesitinin gittikçe azaldığını ortaya koymuştur.



Şekil 6.10. Bekleme öncesi ve bekleme sonrası ısıt uyarılmış akım grafikleri

Şekil (6.10)'de bekleme öncesi ve bekleme sonrası ısıt uyarılmış akım eğrileri aynı grafik içinde verilmiştir. Bu grafikte de düzensiz fazda beklemenin iletkenliğe yaptığı etki açıkça görülmektedir.

Bekleme sonrası IUA grafiği için ilk artış metodu ile bulunan grafik şekil (6.9)'da görülmektedir.



Şekil 6.11: Bekleme sonrası IUA grafiği için İlk artış metodu sonucu bulunan grafik. Eğim $-E/k$ değerine eşittir.

Tablo 6.2. Bekleme Sonrası IUA Grafiğinin Sonuçları

Bekleme Sonrası IUA Grafiğinin Sonuçları					
Pik T_m (K)	E_t (eV)			S_t (m ²)	N_t (m ⁻³)
	Eğim Ayarlama	İlk Artış	Pik Şekli		
$T_1 = 92.630$	0.3241	0.2232	0.4016	1.770E-17	6.491E17
$T_2 = 96.203$	0.3478	0.3008	0.3831	4.882E-17	1.346E18
$T_3 = 104.762$	0.2865	0.2581	0.3142	1.9397E-21	3.084E18
$T_4 = 111.618$	0.3192	0.2878	0.3318	6.411E-20	2.793E18

Şu an bekleme sonrası kusurlara ne olduğu açıklanamamaktadır. Fakat bu açıklama düzensiz fazla modüle edilmiş yapılarla kusurların etkileşiminin detaylı bir teorik çalışmasını gerektirmektedir. Bununla birlikte beklemenin kristal içinde bir takım olaylar meydana getirdiği ve kusurların yakalama tesir kesitinin gittikçe azalmasına sebep olduğu deklere edilebilir. Temelde bu olay bekleme sonrası karanlık akım ile açıklanabilir.

Buradaki hesaplarda serbest taşıyıcılar için yalnızca bir tuzak merkezini içine alan basit kinetik denklemini temel alıyoruz.(kolaylık için)

Kinetik denkleminin formu:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma N_e n_t \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) - \eta n^2 \quad (6.4)$$

Denklemde n-serbest elektronların konsantrasyonu, γ tuzak merkezi için yakalama katsayısı ($\gamma = \nu S$, ν -ısısal hız, S -yakalama tesir kesiti), n_t -iletkenlik bandındaki durumlarının konsantrasyonu, ΔE - tuzakların aktivasyon enerjisi ve t - zaman. Eğer $i(T)$ 'nin deneysel ölçümlerin sıcaklığa bağlılığının zamanla değişimi sırasındaki hesaplardan alınırsa $T = \beta t$ 'ye sahip olunur. β —ısıtma hızıdır. Bu durumda kinetik denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir [Bube R H 1992].

$$\beta \frac{dn}{dT} = \gamma N_e n_t \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) - \eta n^2 \quad (6.5)$$

Genellikle bu denge durumunda $\frac{dn}{dT} = 0$ ve $n = \sqrt{N_0 n_t} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right)$ karanlık akım ölçümlerinde kullanılan basit formüllerdir.

Denge durumunda ne γ nede β 'nın $n(T)$ bağlılığına etki etmediği basit düşünce yukarıda görülmektedir. Yalnız bir terim denklemin sol tarafında esas rolü oynadığı zaman γ ve β denge olmayan durumda $n(T)$ ve $i(T)$ 'ye bağlı olur. Burada ilk terim ikinci terimden daha büyük olduğu varsayılırsa:

$$n \ll N_e n_t \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.6)$$

Bu durumda $n_t \approx N_t$ alınabilir. Burada N_t tuzakların toplam sayısıdır. İhmal edilen 2. terim γn^2 ile kinetik denklem aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\beta \frac{dn}{dT} = \gamma N_e N_t \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.7)$$

Denklem (6.7) integre edilirse;

$$n(T) = \frac{\gamma}{\beta} N_e N_t \int_0^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.8)$$

Kontrol edilen şartlarda $n(T) \ll 10^{10}$ ΔE 'nin değeri ve $n(T)$ den elde edilebilir. Fitting hesaplamasının $n(\sigma)$ deneysel verisine bağlılığı bekleme sonrası ısı uyarılmış akım eğrisinde gözlenmiştir. Deneysel verilerin fittingle yapılmış hesaplarla eşit olduğu 0,28 eV enerji değeri elde edilerek kolayca gösterilmiştir. Sıcaklık artırımıyla denge durumuna ulaşılır ve $i(T) \sim \exp\left(-\frac{\Delta R}{2kT}\right)$ 'dir. Şekil(9.15)'de görüldüğü gibi ΔE değeri yüksek sıcaklık bölgesinde ($T > 130$) $\Delta E = 0,28 \text{ eV}$ 'un yaklaşık yarısına yakın 0,13 eV olarak elde edilmiştir.

Deneysel gözlem sonuçlarını oldukça tatmin edici şekilde açıklayan basit kinetik denklemleriyle sonuca varılabilir. Burada karşımıza çıkan esas soru: Niye bu basit mekanizma genel olarak diğer yarıiletken kristallerde veya bu çalışmada kullanılan kristalde beklemeden önce gözlenmemektedir ve gözlemlenen bu olayda düzensiz fazda beklemenin önemi nedir. Bu sorulara cevap verilebilmesi için kinetik denkleminin zaman değişkenleriyle analiz edilmesi gerekir.

(6.7) Denklemdeki 2. terim ihmal edilirse denklemin kolay bir sonucu elde edilir.

$$n(t) = \gamma N_0 N_e \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)t + C \quad (6.9)$$

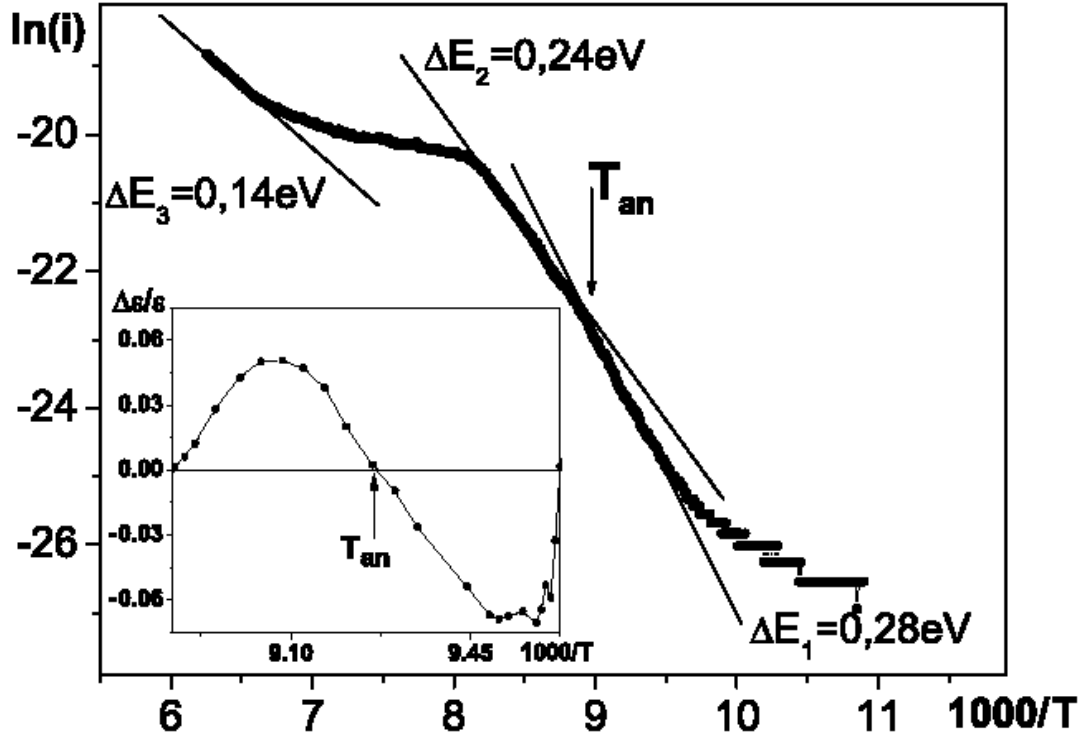
Zamanla lineer ilk artıma göre gevşeme zamanı da gözlemlenmelidir. Denge durumuna ulaşması için gerekli olan gevşeme zamanı denklem 6.10 deki gibi gösterilebilir;

$$\tau = \frac{1}{\gamma N_0 N_t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)} \quad (6.10)$$

Buradaki zamanın basit yorumu $E=0,28$ ve $T=100K$ $\tau=1,6.10^{-8}s$ değerleriyle bu durumda gösterilir. Olağan deneysel koşullarda $\beta \approx 1K/min$ ısıtma hızıyla kaydedilememiş bu durum düşük sıcaklıkta şekil(6.6)'deki gibi ortaya çıkmıştır. $i(t)$ de ilk artış yöntemine göre kaydedilen τ 'nun değeri daha büyük olmalıdır. Isıl uyarılmış akım ölçümlerine göre $\Delta E \approx 0,28eV$ 'deki kusur seviyesi için bekleme sonrası yakalama tesir kesiti magnitudün 4 seviyesiyle azaltılmaktadır ve $\tau = -10^{-4}s$ değerine ulaşılabilir [MirHasan Yu Seyidov at al 2006]. Bunun dışında diğer kusurların bekleme esnasında yakalama tesir kesitinin değiştiği düşünülmemektedir. Böylece N_t değeri alışılmış durumdan daha küçük olabilir. $i(t)$ bağıllığında ilk artış işleminin yapılabilmesi için gerçekçi koşulların elde edilebilir fakat bu koşullar çok spesifik koşullarda gerçekleştirilebilir. Bu spesifik koşullardan biri yarıiletkenin düzensiz fazında bekleme sonrasıdır. Diğer bir ilginç ve açık sonuç da $i(T)$ eğiminin kırılmasının bekleme sıcaklığında olmasıdır. Bu olaylar klasik hafıza olaylarının çalışma çerçevesi içinde açıklanabilir. Şekil (6.12)'de görülen dielektrik değişim grafiğinde bekleme sıcaklığı civarındaki $\left| \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \right|$ değeri 10% olur.

Bu dielektrik değişimin beklemeye bağlı olarak bekleme sıcaklığında çıkması hafıza etkisinin klasik özelliklerinden biridir[Babaev S S, Basaran E et al 1985]. Ve bizim kristalimizin bekleme sıcaklığı civarındaki aktivasyon enerjisinin değişimine bakılır ise bununda iç grafikte gösterilen dielektriksel değişme oranıyla aynı çıktığı görülür :

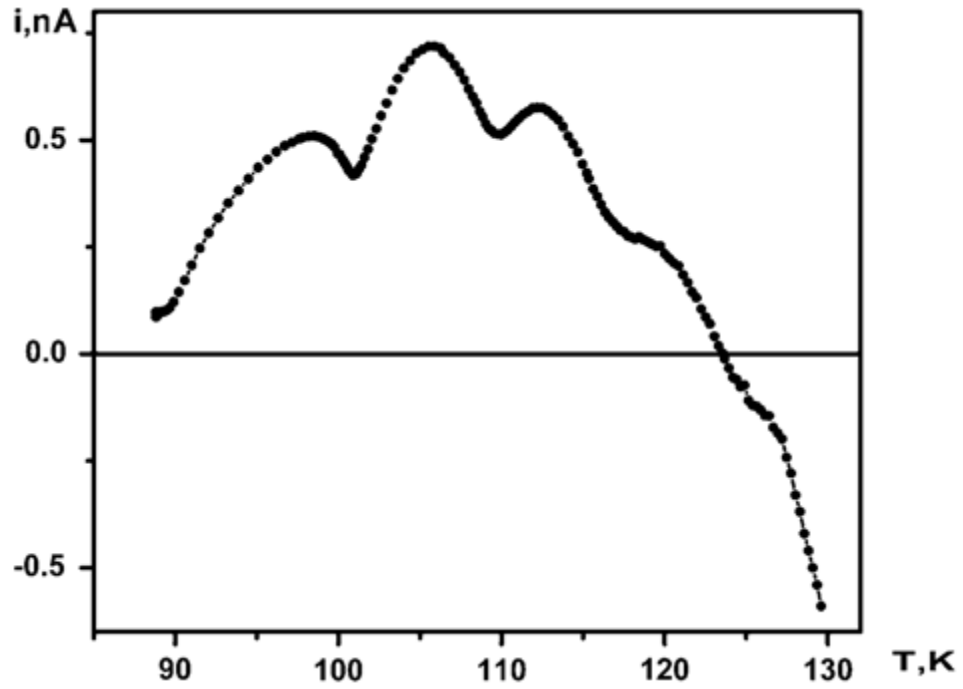
$$\frac{\Delta E}{E} = -\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = -0,2$$



Şekil 6.12 Şekil (6.4) daki karanlık akım grafiğinin Arrhenius grafiği. İçerdekise TI GaSe2 kristalinin hafıza etkisini gösteren dielektrik sıcaklık davranışı

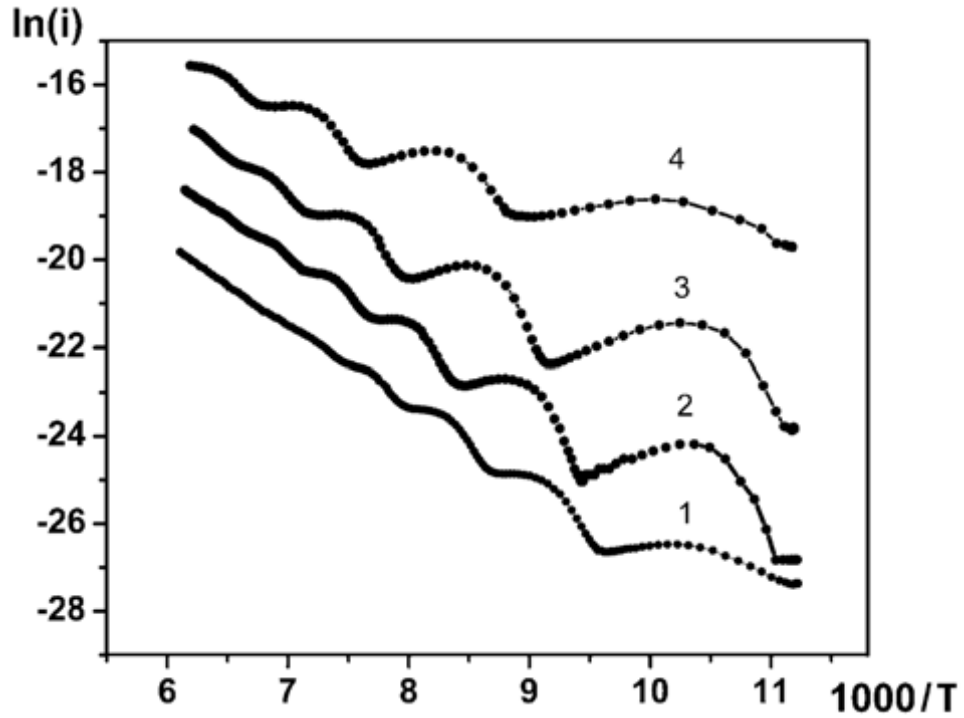
E' 'nin değeri bekleme öncesi (~ 0.28) ve sonra bekleme noktasındaki (~ 0.24) tahmini ve deneysel değerler çok iyi bir şekilde uymaktadır.

Bütün bunlardan sonra kusur durumlarının iki ana değişimi düzensiz fazda beklemeden kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Bu değişimlerden ilki yakalama tesir kesitinin gitgide azalması ve ikincisi ise genel hafıza olayı mekanizması çerçevesinde dielektrik sabitteki değişim ile aktivasyon enerjisindeki değişimin birbirine uyumlu olmasıdır.



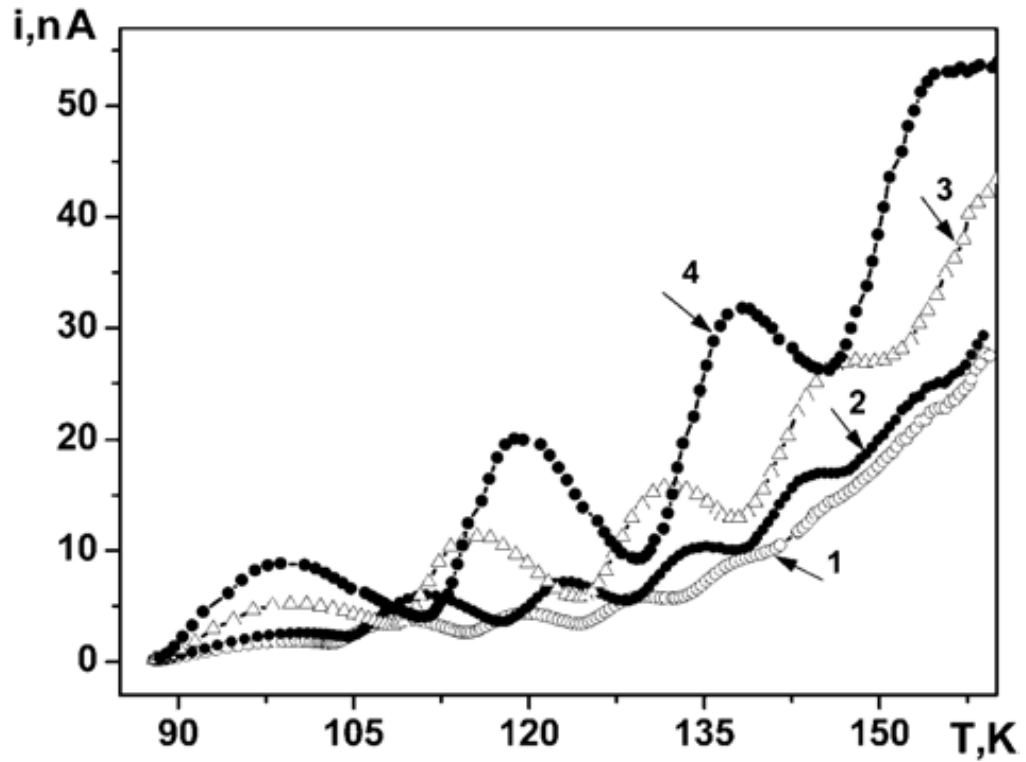
Şekil 6.13: TlGaSe₂ kristalinin katman yüzeylerine dik yönde ısı uyarılmış akımın sıcaklığa bağlılığı

Şekil 6.13’de ısı uyarılmış akım spektrumunun 1K/min ısıtma hızı ile elde edilmiş grafiği görülmektedir. Eğride ortaya çıkan ısı uyarılmış akım eğrisi $T > 125\text{K}$ sıcaklığında standart dışı olarak karanlık akım değerlerinin altında kalmıştır. Bu durum literatürde negatif ısı uyarılmış akım olarak adlandırılmaktadır. 125K altında oluşan ısı uyarılmış akım pikleri önceki ısı uyarılmış akım grafikleri ile aynı özellikleri taşımaktadır. Akseptör merkezleri tamamen olağan olup aktivasyon enerji değerleri 0.3-0.4 eV ve yakalama tesir kesitleri yaklaşık 10^{-17} - 10^{-21} cm^2 civarındadır.



Şekil 6.14 : TlGaSe₂ kristalinin farklı ısıtma hızlarında karanlık akımın sıcaklığa bağlılığının Arrhenius eğrileri. Isıtma hızları 1-8K/min, 2-10K/min, 3-15K/min ve 4-20K/min

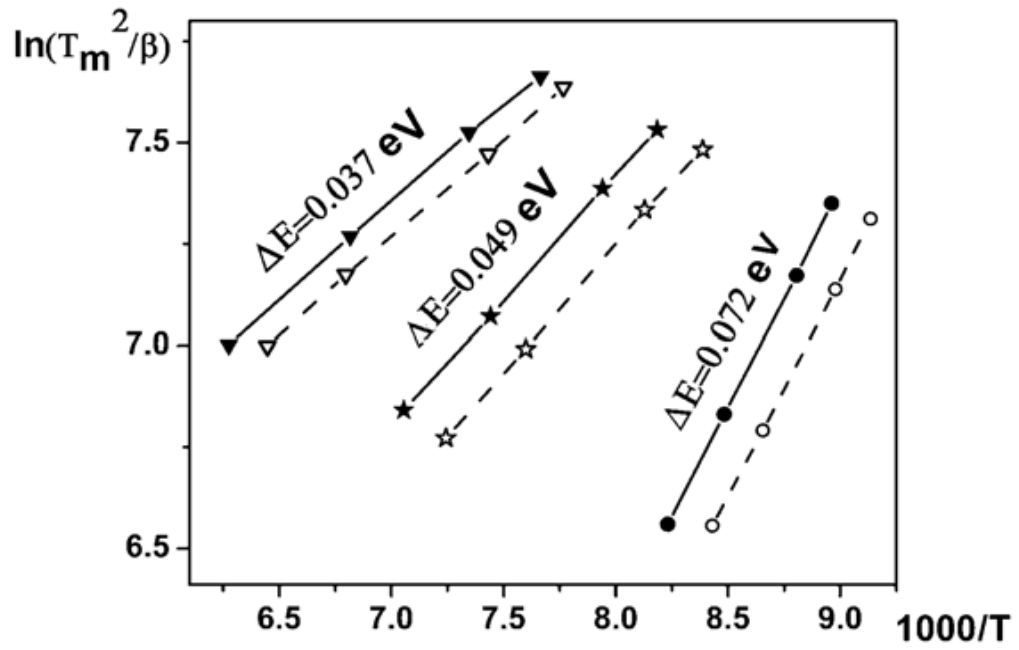
Isıl uyarılmış akım ölçümlerinde kusur merkezlerinin parametreleri farklı deneysel durumlarla elde edilebilir. Isıl uyarılmış akımın pik pozisyonu ısıtma hızına bağlı olup kusurların aktivasyon enerjilerini belirlemede yararlı bir metottur. Bu yüzden farklı ısıtma hızlarında ısıl uyarılmış akım ölçümleri yapılmıştır. Bununla birlikte aynı ısıtma hızlarında karanlık akımın sıcaklığa bağlı ölçümleride elde edilmiştir. Hem ısıl uyarılmış akım hemde karanlık akım grafikleri incelendiğinde özellikle 10K/min ısıtma hızı üstündeki grafiklerin birbirine çok benzediği görülmektedir. Şekil (6.14) de farklı ısıtma hızların karanlık akım eğrileri verilmektedir. Her iki ölçüm yönteminde de yüksek sıcaklığa doğru gidildikçe ve ısıtma hızı arttıkça maksimum değerleri almaktadır. Şekil (6.15) te gösterilen farklı ısıtma hızlarındaki ısıl uyarılmış akım eğrilerinin şekil (6.14) de gösterilen karanlık akım eğrileri birbirinden farklı değildir.



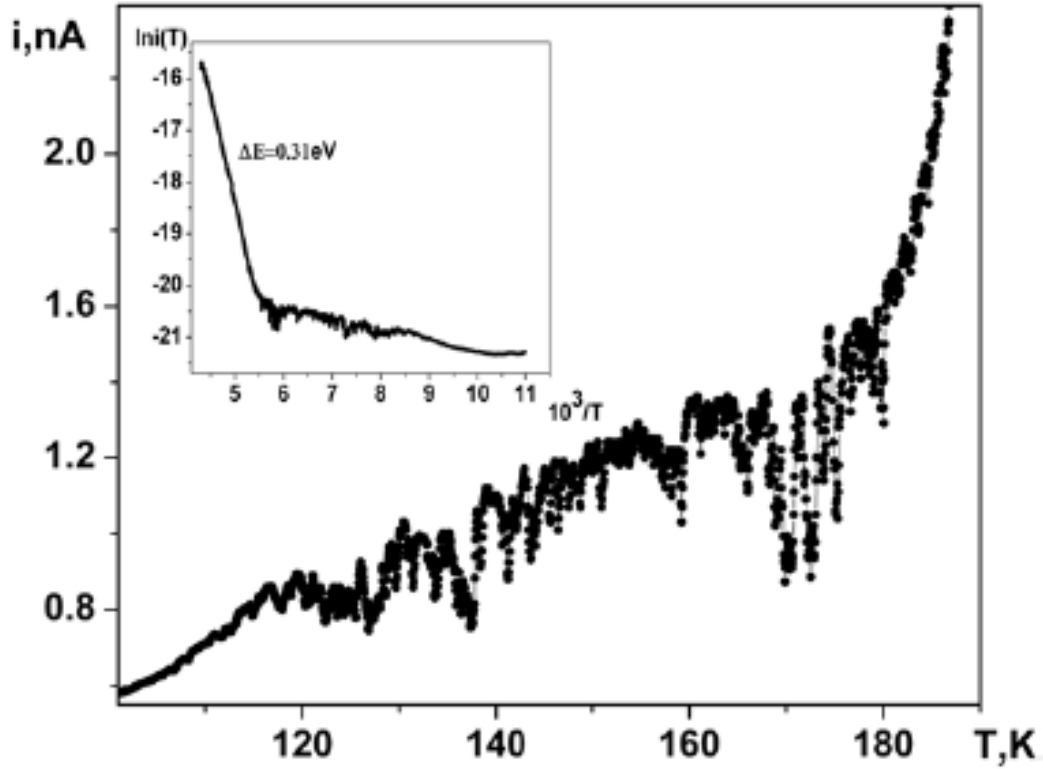
Şekil 6.15. TlGaSe₂ kristalinin farklı ısıtma hızlarında ısıtılma uyarılmış akımın sıcaklığa bağımlılığı. Isıtma hızları 1-8K/min, 2-10K/min, 3-15K/min ve 4-20K/min

Şekil (6.16) te ısıtılma uyarılmış akım teorisinde $1000/T_m$ de $\ln(T_m^2/\beta)$ bağımlılığı kullanıldı. Burada T_m akımın maksimum noktaları ve β ısıtma hızıdır. Karanlık akım ve ısıtılma uyarılmış akım ikisi birlikte şekil (6.16) te kullanılmıştır. Isıtılma uyarılmış akım teorisine göre bu bağımlılıklar sonradan gelen kusurların aktivasyon enerjisini verir ve eğimle lineer olmalıdır. Eğer yavaş tekrar tuzaklanma yaklaşımı kullanılır ise yakalama tesir kesiti değeri tanımlanabilir. Şekil (6.14), (6.15), ve (6.16) te görüldüğü gibi $1000/T_m$ de $\ln(T_m^2/\beta)$ nin bağımlılıkları dört ısıtma hızında birinci pik hariç lineer olmaktadır. Birinci pik ısıtma hızının değişiminde değişim göstermemiştir. Bu davranış ısıtılma uyarılmış depolarizasyon piki olarak tanımlanmaktadır. Böyle bir davranış 107K düşük sıcaklıklarda kristal ferroelektrik fazda olmasından dolayı görülmektedir. Sıcaklık artırılıp 107K civarına geldiğinde ferroelektrik durum kaybolur ve depolarizasyon akımı kaydedilir. Şekil (6.16) te elde edilen aktivasyon enerji değerleri oldukça küçüktür (0.072, 0.049 ve 0.032 eV).

Yavaş tekrar tuzaklanma kinetikleri yaklaşımı ile yakalama tesir kesiti değerleri oldukça düşük olmaktadır ($\leq 10^{-24} \text{ cm}^2$). Yüksek ısıtma hızlarında karanlık akım taşıyıcı kinetikleri olduğundan dolayı standart ısıt uyarılmış akım teorisi ile tanımlanır.



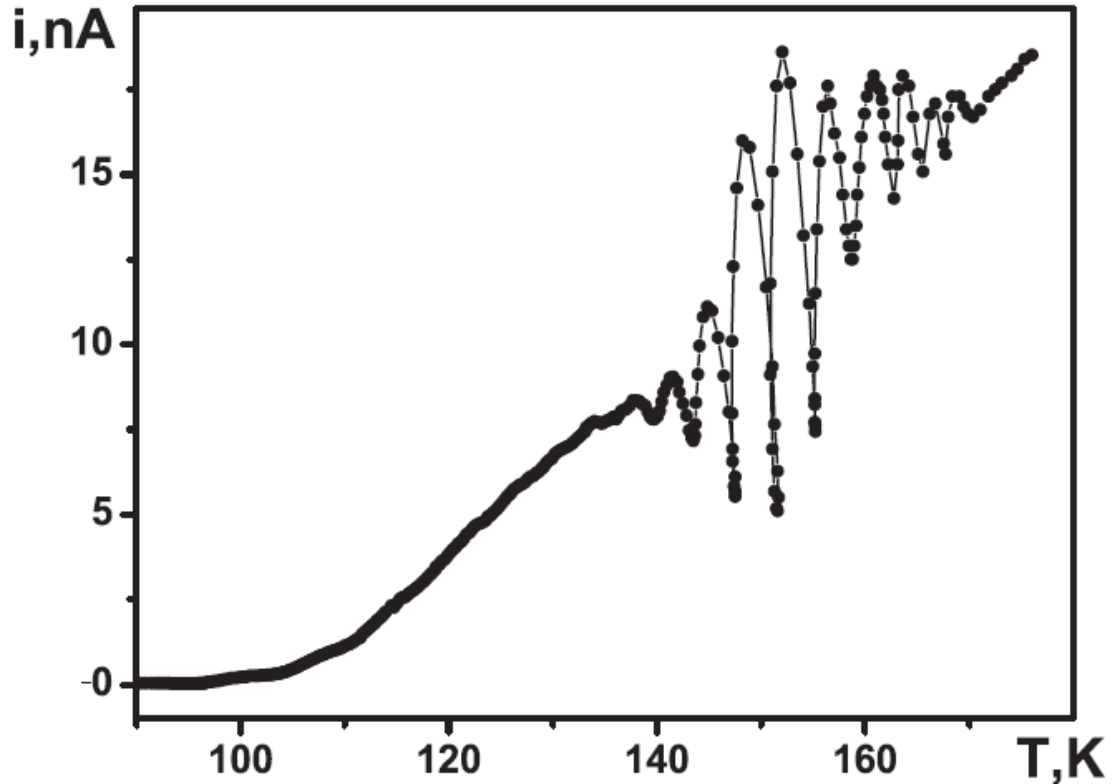
Şekil 6.16. $\ln(T_m^2/\beta)$ ye karşılık $1000/T_m$ grafiğinde TlGaSe₂ kristalinin farklı ısıtma hızlarında karanlık akımdan 3 maksimum (dolu sembol) ve ısıt uyarılmış akımın sıcaklığa bağılılığı. Sığ donör durumları için uygun aktivasyon enerjileri gösterilmektedir.



Şekil 6.17. Karanlık akımın sıcaklığa bağlılığı. Katman yüzeylerine dik yönde 1K/min ısıtma hızı ile elde edildi. İçerdeki şekil aynı eğrinin Arrhenius görüntüsü.

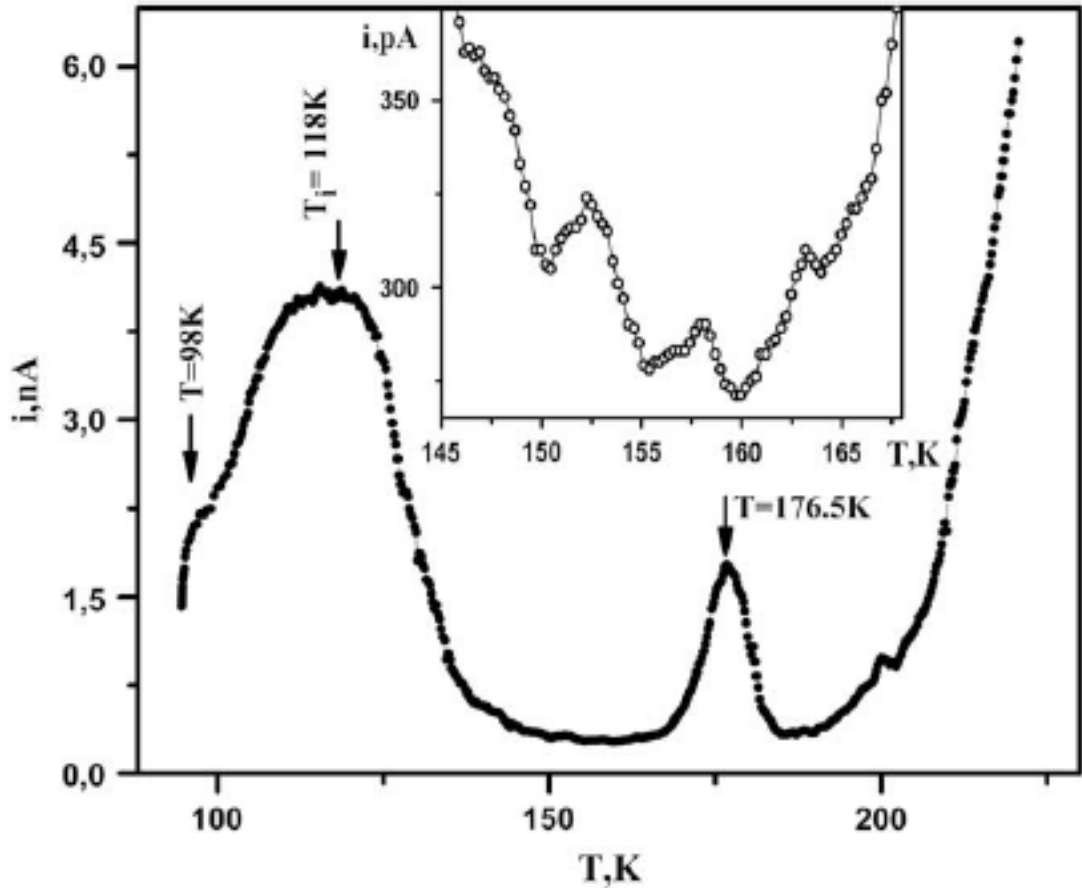
Karanlık akımda gözlemlenen diğer bir etki ise şekil (6.17) te gözükmemektedir. Bu gözlem TlGaSe₂ kristalinde katmanlara dik yönde gerçekleştirilmiş olup ısıtma hızı 1 K min⁻¹ olarak alınmıştır. İçerdeki grafikte ise aynı grafiğin Arrhenius eğrisi görülmektedir. Yapılan gözlem sonucunda şekilde kristalin akımın sıcaklığa bağlılığı enteresan bir şekilde ortaya çıkmıştır. 80-120K aralığında normal bağımlılıkta ilerleyen akım sıcaklık eğrisi 120-180K sıcaklık aralığında ise osilasyonlar olarak karşımıza çıkmaktadır. 180K sonrasında ise kristal bilindik elektriksel özelliklerini göstermekte ve sıcaklık akım eğrisi exponansiyel olarak artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hesaplanan aktivasyon enerjisi 0,310eV olarak görülmektedir. 120-180K sıcaklık aralığında ortaya çıkan osilasyonlara farklı mekanizmalar etki etmektedir. 120K sıcaklığı kristalde faz geçiş sıcaklığıdır. 90-120K sıcaklık aralığında kristalin dielektrik sabiti büyük oranla artmaktadır. 120K sıcaklığında ise maksimuma çok yakın olmaktadır. 120K üstünde çok yüksek oranda azalmaktadır. Bu değişim TlGaSe₂ kristalindeki fiziksel özelliklerde önemli ölçüde değişimlere

sebebi olmaktadır. 120-180K sıcaklık aralığında oluşan osilasyona benzer anormallikler farklı ölçüm yöntemlerinde de ortaya çıkmaktadır. Genel olarak varılan kanı bu bölgede meydana gelen zıplama mekanizmasıdır. Fakat bu anormallikleri açıklamak için çok yeterli değildir. Bu bölgede gözlemlenen iletkenlik mekanizmasını açıklamak için farklı parametreleride göz önünde bulundurmak gerekmektedir. 120K üzerindeki sıcaklıklarda iletkenlik dielektrik sabite bağlı kusur iyonizasyon enerjisinin davranışından dolayı azalabilir. Dielektrik sabitin 120K sıcaklığını üzerinde faz geçiş sonrası azalması kusur iyonizasyon enerjisini de azaltmaktadır. Akımın azalırken sıcaklığın artışının ortaya çıktığı N-tip I-V karakteristiğinde gözlenmiştir. Bunun yanında ikinci bir yaklaşımda homejen olmayan yarıiletken modelidir. TlGaSe_2 kristali yüksek bad genişliğine sahip senlenyumu bünyesinde bulundurur. Bu sayede sınırlarda çoğunluk taşıyıcılarının birikimi akımda anormal davranışlara sebebiyet verebilir.



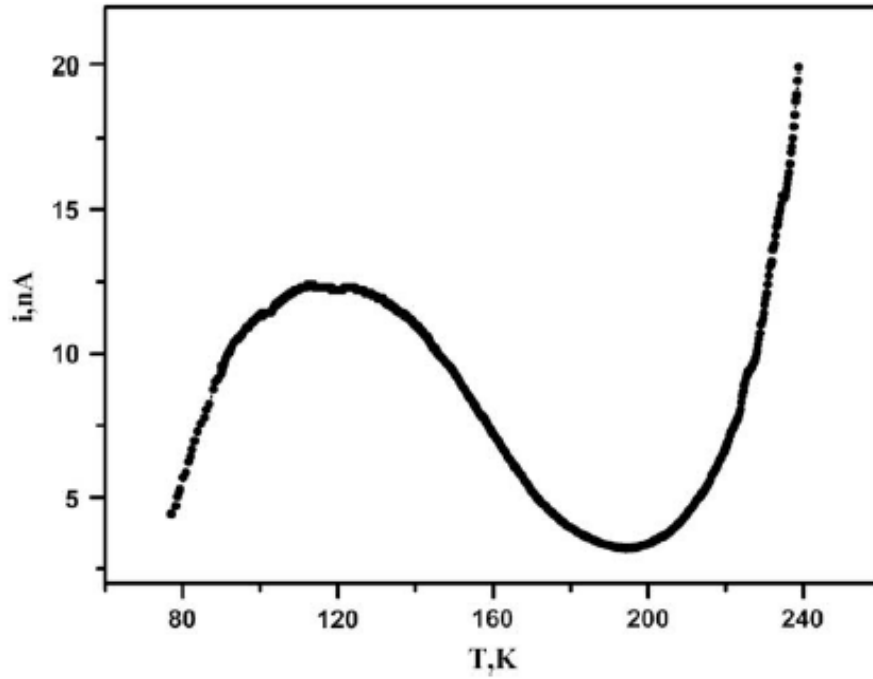
Şekil 6.18. 113K de 5 saat ısıtılma bekleme sonrası 5 K / min ısıtılma hızı ve 10V voltaj ile elde edilen $I(T)$ grafiği.

Şekilde(6.18)'de TlGaSe_2 kristalinin oransız fazda 113K sıcaklıkta 5 saat ısı beklemeye tabi tutulması sonucu elde edilmiş akımın sıcaklığa bağılılığını gösteren eğri görülmektedir. Isıl bekleme sonrası elde edilen grafikte 140-180K sıcaklık aralığının çok temiz bir şekilde osilasyon eğrisi gözlenmiştir. Oransız fazda bekleme sonrası bu bölge civarında bir hafıza etkisinde olduğu gibi bir anormallik beklenirken yüksek sıcaklık bölgesinde hemde geniş bir sıcaklık aralığında gözlemlenen bu osilasyonlar ilginçtir. Geniş sıcaklık bölgesinde gerçekleşen bu olay oransız bölgede beklemenin kristalde oransız bölge dışında da etkiler oluşturabileceğini gözle önüne sermektedir. Oransız fazda ısı bekleme prosedürü kristalde bulunan kusurları aktive etmekte ve kusur durumları bu prosedür ile yeniden dizilmektedir. Kusurların yeni dizilimi yanısıra oransız fazda ısı bekleme kusurları yüksek sıcaklık bölgesinde elektriksel olarak aktive etmekte ve geniş sıcaklık bölgesinde bu gibi anormallikler gözlemlenebilmektedir.



Şekil 6.19. TlGaSe₂ kristalinin “kontaksız” karanlık akımının sıcaklığa bağlılığı. Isıtma hızı 5K/min. İçteki gösterim 145K-170K sıcaklık aralığındaki akım osilasyonları.

Şekil(6.19)’de TlGaSe₂ kristalinin “kontaksız” (kristal her iki yüzeyinden mica ile kapatılarak kontaklar mica üstünden alınmıştır.) karanlık akımının sıcaklığa bağlılığını gösteren ölçüm görülmektedir. Görülebilen pikler 98K, 118K ve 177K sıcaklıklarındadır. 118K sıcaklık kristal için T_i olarak bilinmektedir. İlk iki pik kristalin dielektrik fonksiyonunun sıcaklığa bağlı ölçümlerinden önceden elde edilmiş pikler olmasına rağmen 177K de ortaya çıkan pik ilk defa elde edilmiştir. Kristalin özel kontak yapısından dolayı elde edilen akım ölçümleri kristaldeki polarizasyonun sıcaklık ile değişmesinden dolayı yalnızca yerdeğiştirme akımı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu bölgede oluşabilen polarizasyon değişimi diğer sonuçları doğrulaması açısından önemlidir. Şekil.. içinde bulunan küçük grafikteki osilasyon bölgesi diğer karanlık akımının sıcaklığa bağlılığını gösteren sonuçlarda bulunan osilasyon bölgelerini doğrulayıcı niteliktedir.



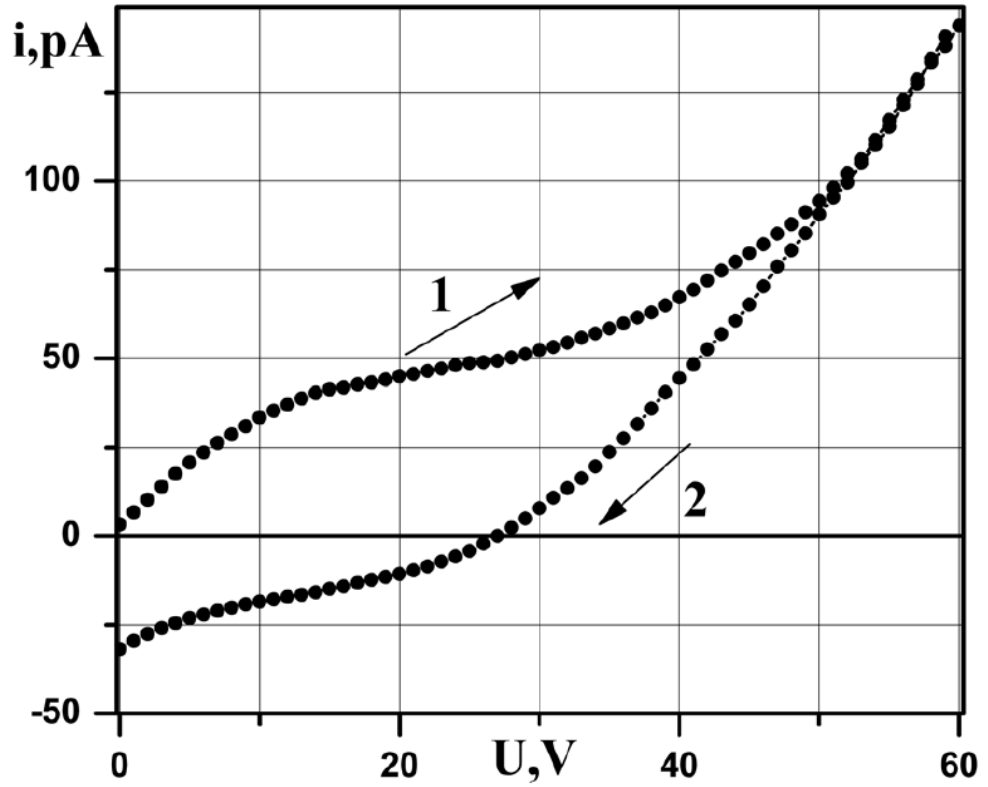
Şekil 6.20. TlGaSe₂ kristalinin yüzeylerinde normal şartlarda eklenen kontaklar ile 5K/min ısıtma hızında karanlık akımın sıcaklığa bağlılığı.

Şekil.(6.20)'da görülen karanlık akımın sıcaklığa bağlılığı normal yarıiletkenler için oldukça farklıdır. 130K-180K sıcaklık aralığında sıcaklık artışına rağmen akımdaki azalma göze çarpmaktadır. Şekil ... ve şekill .. karşılaştırıldığında ikisindede benzer bir yapı göze çarpmaktadır. Her iki grafikte de akımda meydana gelen akım azalmasının yerdeğiştirme akımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha önce yapılan ac ölçümlerinden [F. Salehli at all 2007] benzer sonuçların çıkması bununla birlikte aynı örnek üzerinden elde edilen I-V ölçüm sonuçları bu kaniya varmaya olanak sağlar.

6.2. I-V Karakteristiği

TlGaSe₂ kristalinin ısıtma bekleme sonrası karanlık akım ölçümlerinde ortaya çıkan ve açıklanan fiziksel özellikler aynı kristalde akım – voltaj (I-V) karakteristiğinde katmanlara dik bir şekilde aynı deneysel koşullarda araştırılmıştır.

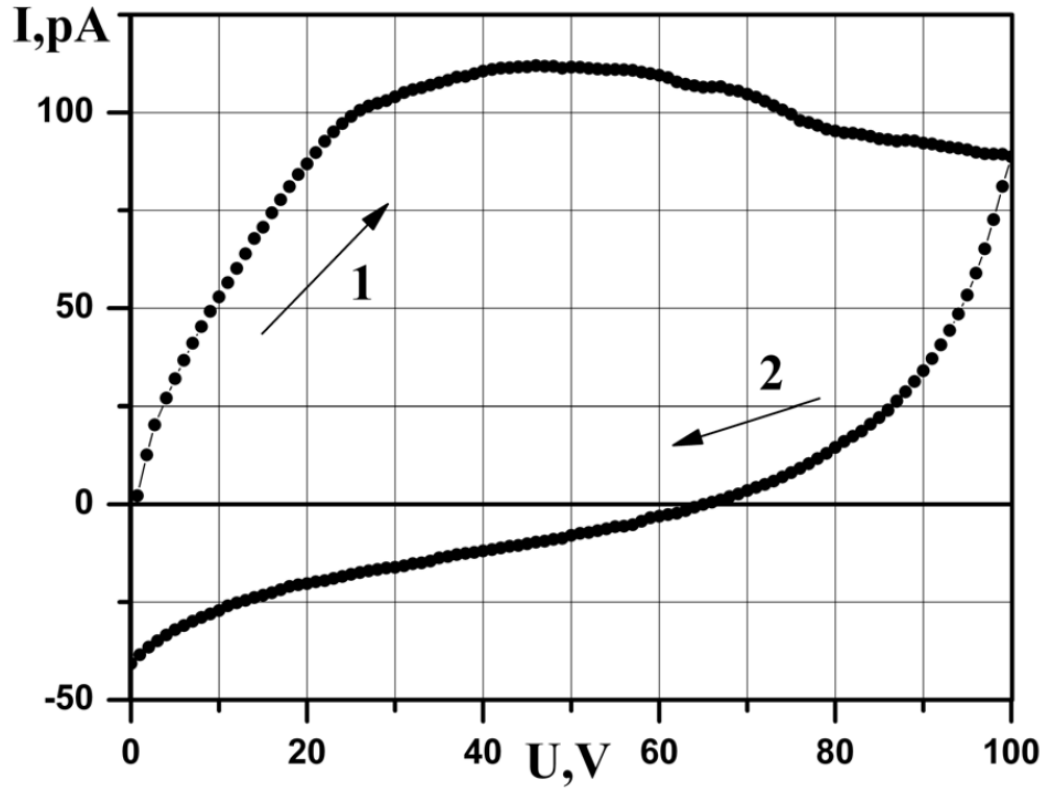
Şekil (6.21) ve (6.22) TlGaSe_2 kristalinin ısı beklemesi öncesi ve sonrası ortaya çıkan grafikleri göstermektedir. Kısa devre elektrodunun ısı beklemesi sonrası elde edilen grafiği ise şekil (6.23) da verilmektedir.



Şekil 6.21. TlGaSe_2 kristalinin 113K ısı beklemesi yapılmadan 0-100V voltaj Aralığında 1V/s lik voltaj değişimi ile elde edilen I-V karakteristiği.

TlGaSe_2 kristalinin I-V karakteristiği oda sıcaklığında simetrik ve omik özellik göstermektedir. Bütün ölçümlerde voltaj negatiften pozitif doğru 1.0V/s lik sabit tarama ile gerçekleştirilmiştir. Soğutma esnasında örneğin akım değerlerinde bir artma gözlemlenmekte ve akım voltaj karakteristiği nonlineer bir hal almaktadır. TlGaSe_2 kristalinin oransız fazda beklemesi yapılmadan ölçülen I-V karakteristiği N-tip yarıiletken özellik gösterdiği şekil (6.21) te görülmektedir. N tip I-V grafiği voltaj artış ve azalış yönünde histerezis gözükmemektedir. Şekil (6.21) te 30V civarında örnekte kalıcı voltaj olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sıfır voltajda akım ortadan kaybolmamaktadır. Elde edilen sonuçlara göre kristalde uygulanan elektrik

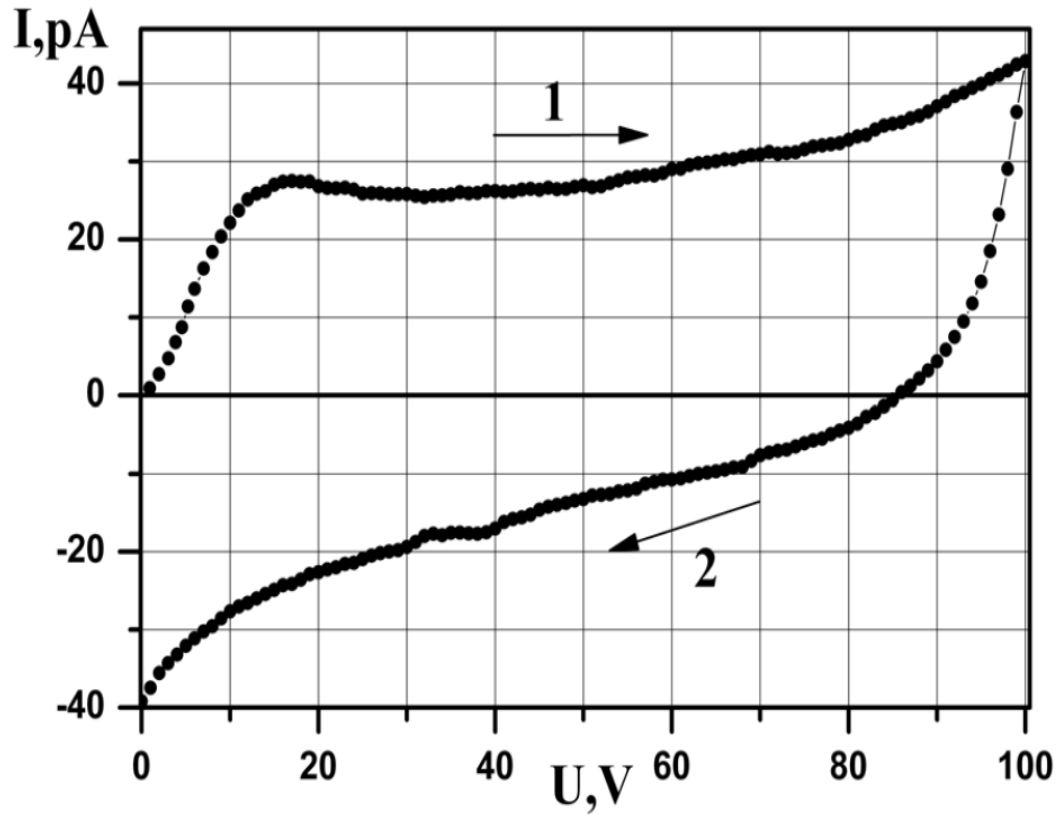
alana zıt yönde sabit bir elektrik alan ortaya çıkmaktadır. Bu alan bazı elektret tipi durumların [V.M. Fridkin 1980] ortaya çıktığı sonucuna varılmasına neden olmaktadır.



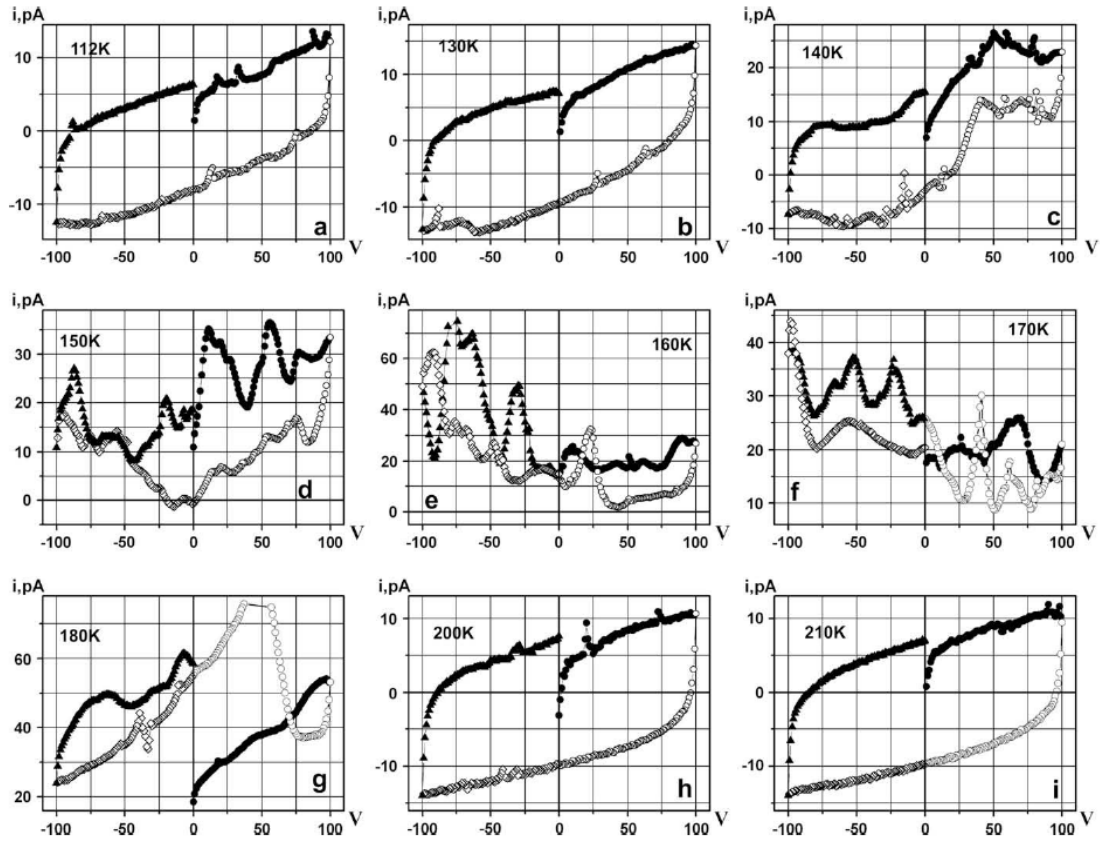
Şekil 6.22. TlGaSe₂ kristalinin 113K sıcaklıkta 5 saat ısı beklemeye tabi tutulmuş I-V karakteristiği.

Şekil (6.22) teki I-V grafiğinde oransız fazda ısı beklemeye sonrası etkiyi göstermektedir. Şekil (6.22) te açıkça görüldüğü üzere uygulanan pozitif 30V voltaj ile akım ve nerdeyse lineer olarak bir artış göstermektedir. Şekil (6.22) teki akım voltaj grafiği daha geniş histeriye sahiptir ve bu farklı bir histerisiz davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu dikkat çekici olay ısı beklemeye sonrası kısa çevrim yapılırsa da şekil (6.23) da görüldüğü gibi gözlemlenebilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi akım değerleri önemli ölçüde azalmış ve saturasyon akımı 11V luk küçük bias voltajlar ile elde edilmiştir. Bunun yanında I-V eğrisi yaklaşık 90V

civarında örnekte yüksek kalıcı voltaj olduğu tanımlanmıştır. Bilindiği üzere elektret durumu genellikle iki parça ile tanımlanır. Bunlardan biri yüzey bölgesinde yüzey parçasının lokalize edilmesi diğeri ise boş parçadır. Yüzey bölgesi civarında oluşan elektret alan uygulanan alanın yönelimine sahipken boş parçanın sahip olduğu elektrik alan diğeri yöndedir. [V.M. Fridkin 1980]. Örnek oransız fazda ısı beklemeye tabi tutulduğu zaman özetlenen bu iki bileşen artmaktadır. TlGaSe_2 kristalinin İlk kısa devre elektrotlar ile yapılan I-V karakteristik ölçümünde arayüzey bölgede kendinden oluşan elektrik alan gözden kaybolur ve sadece ters yöndeki bulk elektrik alan akıma etki eder. Bundan dolayı kristal katmanlarının yüzeylerine ağırlıklı olarak dik olarak yönlendirilen iç bulk elektrik alan ile elektret durumların aktivasyonu ısı beklemenin başlıca özelliği olduğu sonucuna varılabilir. Bunun sonucu olarak karanlık akım ölçümünün sonuçları da daha iyi açıklanabilir hale gelir. Eğer burada iç elektrik alan bias alana ters yönde yönlendirilse bu durumda karanlık akım sıcaklık ile azalmalıdır. Bu olay şekil (6.23) da açıkça gözükmektedir. Burada başlıca soru 140-180K arasındaki sıcaklık bölgesi oransız fazdan uzak bir sıcaklıkta olmasına rağmen oransız fazda ısı bekleme sonrası ortaya çıkan sonuçlar neden böyle olmaktadır. Bunun daha iyi açıklanabilmesi oransız fazda ısı beklemenin malzemenin diğeri fiziksel parametrelerinde ne gibi değişikliklerin araştırılması ile olabilir.



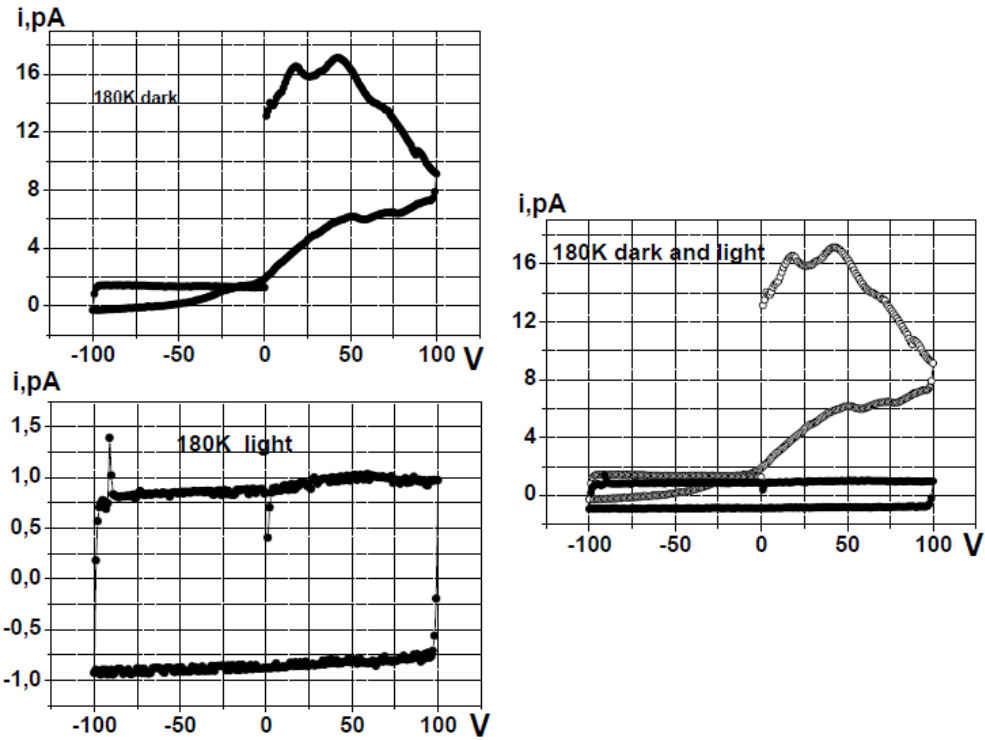
Şekil 6.23. TlGaSe₂ kristalının 113K sıcaklıkta 5 saat ısıtılma beklemeye tabi tutulmuş başlangıç kısa devre elektrodlar ile elde edilmiş I-V karakteristiği.



Şekil 6.24. TlGaSe₂ kristalinin çift taraftan mika ile kontaklanmış -100-100V voltaj aralığında 1V voltaj artışı ve azalması ile 77-300K sıcaklık bölgesinde elde edilen I-V karakteristiği

Şekil (6.24).de yapılan i-v ölçümünde çift kontak mika kullanılmış ve mika üzerinden kontaklar alınarak kristal ölçüme hazırlanmıştır. Şekil (6.24) de görüldüğü gibi yapılan i-v ölçümünde 145K ve 190K sıcaklık bölgesinde anormallikler gözlenmektedir. Bazı sıcaklıklarda uygulanan elektrik alanının yöneliminde akımda bir değişiklik olmamıştır.

Şekil (6.25) de kristalin normal şartlarda i-v ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonucunda şekil (6.25) de ki anormallikler ortaya çıkmış sonrasında ise kristal ışık altında ölçülmüştür. Şekilden de anlaşılacağı gibi ışık altındaki ölçümde osilasyonların kaybolduğu görülmektedir.

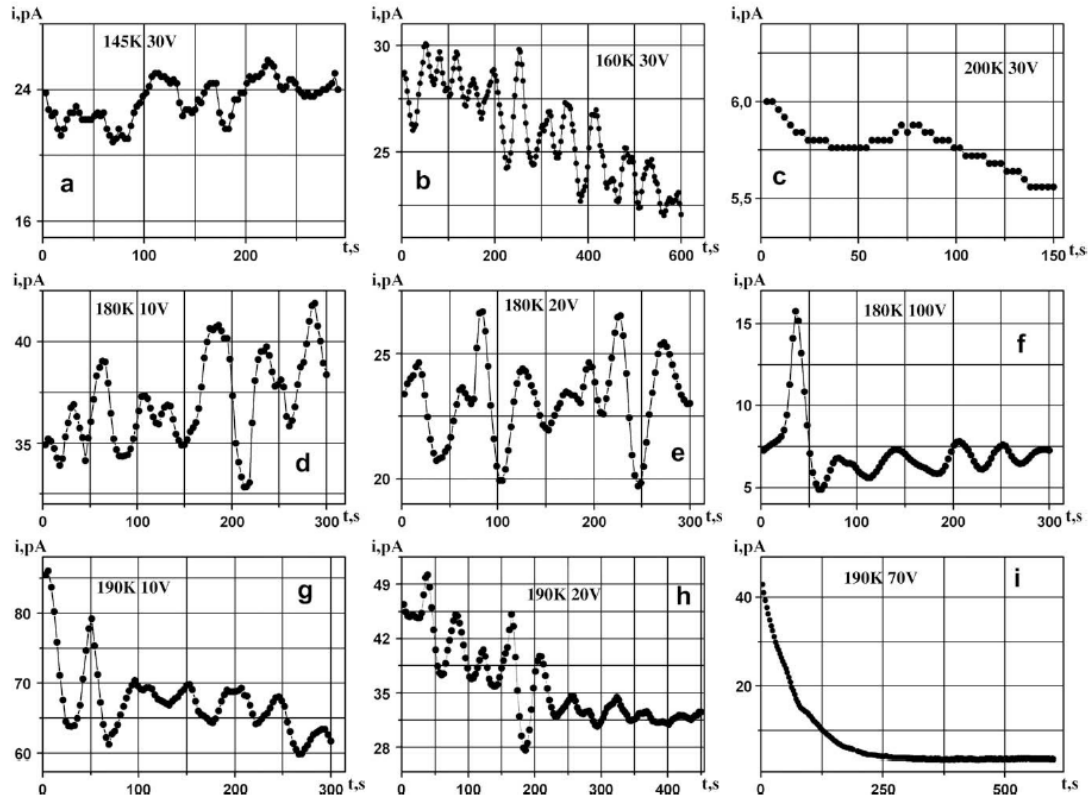


Şekil 6.25. TlGaSe₂ kristalinin 190K sıcaklıkta ışıksız ve ışık altında kristale çift taraflı mika kontağı yapılarak elde edilen I-V ölçüm sonucu.

Zamana bağlı akım ölçümü sabit sıcaklık ve sabit voltaj altında yapılmış olup şekil (6.26) te görülmektedir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre farklı sıcaklıklarda ve uygulanan değişik voltaj değerlerine göre 145K-190K aralığında osilasyonlar elde edilmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere zamana bağlı ölçülen akım değerlerine göre kristalin uygulanan voltaja ne kadar hassas olduğu görülmektedir. Uygulanan voltaj değeri 10-30V civarında olduğunda osilasyonlar artmakta yüksek voltaj değerlerinde ise zamana bağlı akımda keskin düşüşler gözlenmektedir.

Gözlemlenen deneysel veriler ışığında TlGaSe₂ kristalinde 140-180K, 190K sıcaklık aralığında farklı anormallikler gözlenmektedir. I-V, I-T ölçümünde gözlemlenen anormalliklerin sebebinin kristalde içi polarizasyon olduğu düşünülmektedir. Kristalin düşük sıcaklık bölgesinde ferroelektrik özellik gösterdiği hâlihazırda bilinmektedir. Fakat genel itibari ile 120K üstü sıcaklık bölgesi oranlı faz bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Buna rağmen bu tip anormalliklerin görülmesi ya bu sıcaklık bölgesi etrafında bir faz geçişi olabileceğine yâda yarıiletken duruma

geçmiş kristalin kusurlardan kaynaklanan farklı fiziksel özellikler göstermesiyle açıklanabilir. Kristaldeki kusurlar muhtemelen bu sıcaklık aralığında elektriksel olarak aktif davranabilmektedirler.

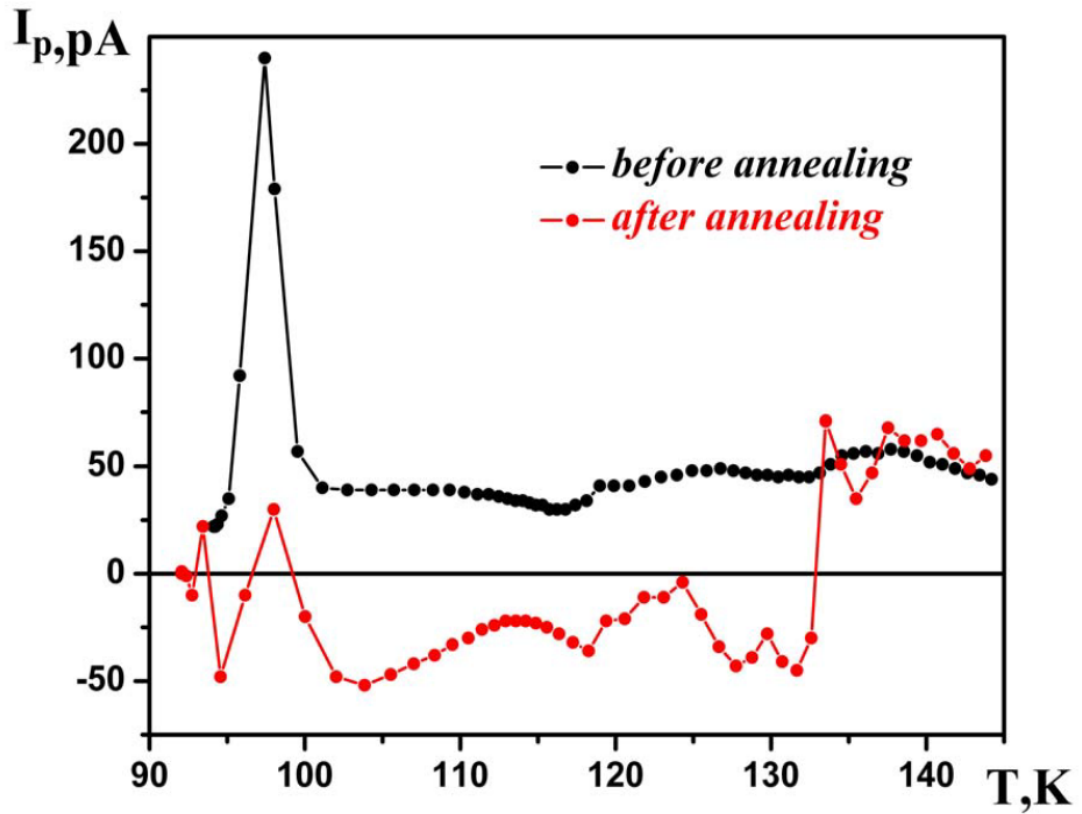


Şekil 6.26. TlGaSe₂ kristalinin çift taraflı mika üzerine kontak alınarak farklı sıcaklık ve bu farklı sıcaklıklarda farklı gerilim değerleri uygulanarak elde edilen zamana bağlı akım grafikleri.

Şekilde 6.26 sabit sıcaklık ve sabit gerilim altında akımın zamana bağlı değişim eğrileri görülmektedir. 145K altında ve 190K sıcaklıkları üstünde akım osilasyonlarının ortaya çıkmadığı ortadadır. 145K-190K sıcaklık aralığında ise gözlemlenen akım osilasyonlarının periyodu yaklaşık bir dakika civarında olmaktadır. Bununla birlikte uygulanan gerilime göre osilasyonların bu gerilime ne kadar hassas olduğu gözlemlenmiştir. 10V-30V aralığında değişimler çok fazla olmazken yüksek voltaj değerlerinde keskin değişimler meydana gelmektedir.

6.3. Pyroelektrik Akım

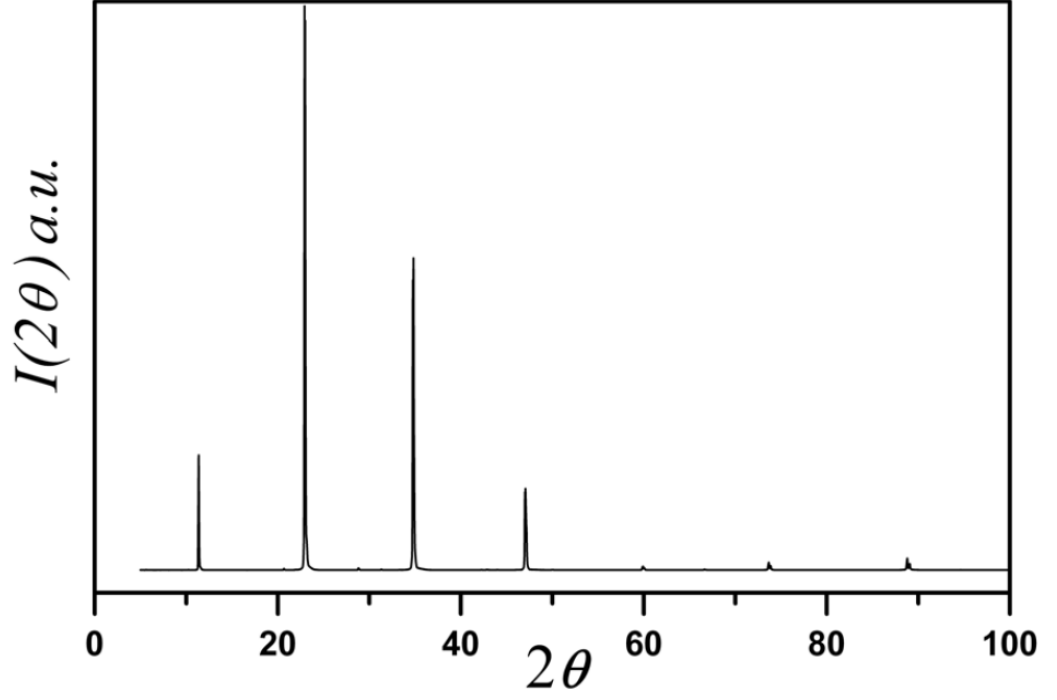
TlGaSe₂ kristalinde bulk bölgelerdeki statik elektrik alan birikimin mekanizmasını anlamak için oransız fazda ısı beklemeye öncesi ve sonrası kısa devre rejiminde quazistatik metot ile pyroelektrik özellikler araştırılmıştır. Quazistatik metot kullanılmasının sebebi örneğin tüm hacminde $[I_p(T)]$ pyro cevap bilgilerinin sağlanabilmesidir. [V.M. Fridkin 1980] TlGaSe₂ kristalinde kısa devre akımın sıcaklığa bağlılığı ısıtma sonrasındaki ön kutuplanma ölçülerek şekil (6.27) de gösterilmiştir. Pyroelektrik sinyal $I_p(T)$ $T \sim 98K$ de maksimum olmaktadır. Sinyalin bu sıcaklıkta maksimum olması ferroelektrik fazdaki faz geçişi ile ilgili olmasındandır. T_{ann} oransız fazda 5 saat ısı beklemeye tabi tutulan kristalin pyroakım sonuların şekil (6.27) de noktali olarak görülmektedir. Şekilden de görülmekte olduğu gibi ısı beklemeye sonrası pyroelektrik akım sinyalinin sıcaklığa bağlılığı tamamen değişmiştir. Isı beklemeye tabi tutulmamış durumda elde edilen 98K civarında oluşan pik ısı beklemeye tabi tutulmuş durumda kendi katları şeklinde azalmış, bunun yanında 93K sıcaklık değeri civarında ek olarak küçük bir pik ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda 100-135K sıcaklık bölgesinde pyroelektrik akım için elde edilen değerler negatif bölgede olmaktadır. Elde edilen bu ölçümlerden de anlaşılacağı üzere TlGaSe₂ kristalinin oransız fazda ısı beklemeye tabi tutulması pyroelektrik akımın sadece oransız faz bölgesindeki sıcaklık etrafında değil bu bölgeden uzak noktalarda bulunan sıcaklık bölgelerinde değişime sebebiyet verdiği açıkça ortaya konmuştur. Kristalde gözlenen pyroelektrik cevabın davranışın önceki araştırmalarda da açıklanmış olduğu üzere uygulanan voltaja ters yönde oluşan iç elektrik alandır.



Şekil 6.27. TlGaSe₂ kristalinin oransız fazda ısı beklemeye tabi tutulmadan önce ve sonrasında pyroelektrik akımın sıcaklığa bağlılığı.

6.4. X-ray Kırınımı

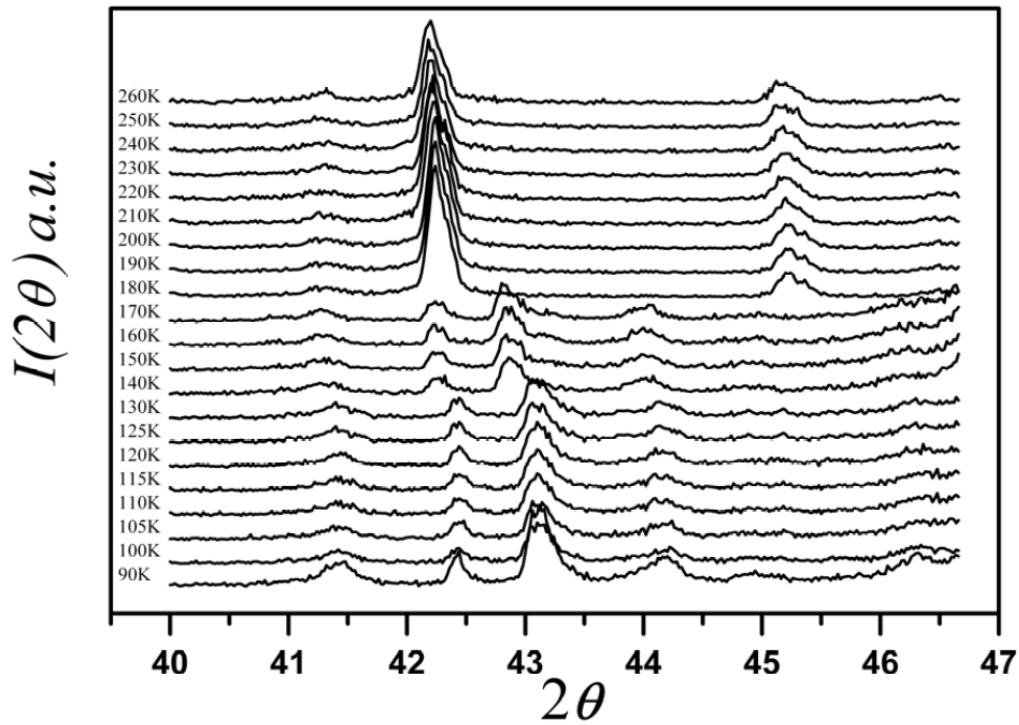
TlGaSe₂ kristalinde oransız ısı bekleme sonrası elde edilen olayları doğrulama amacı ile x-ray difraksiyon ölçümleri hem ısı beklemeye tabi tutulmadan hem de ısı beklemeye yapılarak elde edilmiştir. Kristalde farklı sıcaklıklarda ısı beklemeye yapılmadan ortaya çıkan x-ray ölçümleri şekil (6.28) da verilmiştir. Gözlenen Bragg pikleri düzgün bir yapıya sahiptir. Literatürde x-ray difraksiyon dataları TlGaSe₂ kristali için bulunmaktadır.[G.E. Delgado at al 2007],[H.D. Hochheimer at al 1998]. Kristal hücre parametreleri daha önceki yıllarda yapılmış çalışmalara çok yakındır.



Şekil 6.28. TlGaSe₂ kristalinin oda sıcaklığında elde edilmiş X-ray difraksiyon örnekleri

Şekil (6.29) de x-ray difraksiyon yoğunluk profili $40^{\circ} < 2\theta < 47^{\circ}$ de oransız fazda ısıtıl bekleme yapılmamış haliyle farklı sıcaklıklarda Bragg yansımalarının bir set profili olarak verilmiştir. Bu aralıklarda bazı zayıf pikler tespit edilmiş ve x-ray difraksiyon yoğunluklarının sıcaklıkla artışı düzgün bir şekildedir.

bölgesindeki Bragg yansıması yoğunluğu kayda değer bir şekilde artmış ve $2\theta=42.8^\circ$ ve 44° bölgesindeki pikler gözden kaybolmuş iken 45.19° de yeni pikler ortaya çıkmıştır. Ortaya çıkan bu sonuçlar tamamıyla beklenmedik gözlemlerdir. Çünkü daha önce literatürde incelenen kristalle ilgili bir çok x-ray ve neutron difraksiyon araştırmaları yapılmasına rağmen böyle bir değişim hiç birinde gözlemlenmemiştir. Bu değişimlerin sebebinin kristalin oransız fazda ısı beklemeye tabi tutulması sonucu ortaya çıktığı açıkça gözükmemektedir. Yapılan diğer ölçümlerle beraber TlGaSe_2 kristalinin oransız fazda ısı bekleme sonucu kristal parametrelerinin yüksek sıcaklıklarda da değişime uğradığı sonucuna varılmıştır. Kristalin 140K 180K arasında x-ray difraksiyon örneğindeki büyük değişimler faz geçişiyle ilgili olarak birim hücre transformasyonunun olduğu hakkında bir sonuca varmamıza izin verebilir.



Şekil 6.30. TlGaSe_2 kristalinin oransız fazda ısı bekleme sonrası farklı sıcaklıklarda X-ray diffraktograms eğrisi

Sonuç olarak oransız fazda ısı bekletme prosedürü sonrası elde edilen deneysel bulgular şöyle özetlenebilir:

- a) Oransız fazda ısı bekletme kristalin araştırılan fiziksel parametrelerinde gözle görülür değişimlere yol açmıştır.
- b) Isı bekletme prosedürünün kapsadığı bütün deneylerde hafıza etkisi kendisini göstermiştir.
- c) Oransız fazdaki ısı bekletme yalnız oransız faz çevresindeki fiziksel parametrelerin değişimine sebep olmamış bununla birlikte yüksek sıcaklıklar da 140 – 180K aralığında da değişik özelliklerin gözlemlenmesine olanak sağlamıştır.
- d) Kalıcı polarizasyona sahip yeni durum katman yüzeylerine dik yönelmiş elektrik alan ile ısı bekletme prosedürü sonrası ortaya çıkmıştır.

7. DEĞERLENDİRMELER

Oransız fazla ferroelektriklerin fiziği oransız fazın süper yapısıyla kusur etkileşimi temelindedir. Bu etkileşimlerin en önemli göstergelerinden biri literatürde önemli bir yere sahip olan hafıza etkisidir. Bu olay nokta kusurların ısı beklem prosedürü içinde kendi periyodiklikleri ile bazı uygun enerji pozisyonlarına difüze olmaları ile açıklanmaya çalışılabilir. Bu yeni durumda kusurlar malzemenin bütün fiziksel özelliklerini değiştirebilir. Isıl bekleme sıcaklığı çevresinde meydana gelen küçük anormallikler dielektriksel geçirgenlik ve optiksel çift kırınım ölçümlerinde gözlemlenmiştir.[Jamet J et al 1983]- [C.L. Folcia 1988]

TlGaSe₂ kristalinde yapılan bu çalışmalar Rb₂ZnCl₄ [C.L. Folcia 1988] tiyoüre [Jamet J et al 1983], [MirHasan Yu Seyidov et al 2006] baryum sodyum niobat [S. Mori et al 1995] gibi diğer kristallerin oransız fazında yapılan çalışmalardan tamamen farklı hafıza etkisinin yeni özelliklerini taşır. Araştırmalar sonucunda TlGaSe₂ kristalinin farklı ölçüm yöntemlerinde oransız fazda ısı beklemeye tabi tutularak gözlemlenen hafıza etkisinin klasik hafıza etkisi özellikleri yanında oluşan iç elektrik alanı, kristalde meydana gelen mekanik stresler ve bununla birlikte ısı beklem sıcaklığı yanında oransız fazdan uzak sıcaklıklarda tespit edilen olaylar ilginç özellikler göstermektedir.

TlGaSe₂ katmanlı ferroelektrik yarıiletken kristalinde ortaya çıkan bu yeni etkilerin mekanizması henüz tam anlamı ile anlaşılabilmiş değildir. Aynı zamanda deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünler önceki çalışmaları açıklamak ve bazı sonuçlara varabilmek açısından önemlidir

TlGaSe₂ kristalinde oransız fazda ısı beklem prosedürü transport özelliklerinde polarize durumların oluştuğunu göstermiştir. Bu polarize durumlar oransız fazda ısı beklem sonrası kristalde bütün elektriksel parametrelerde kayda değer değişiklikler olması ve katman yüzeylerine dik yönelmiş iç elektriksel alan ile karakterize edilir. Yapılan ölçümlerle TlGaSe₂ kristalinde gözlemlenen kusur yoğunluk dalgası ile diğer kristaller de gözlemlenen kusur yoğunluk dalgası arasındaki fark elektrik alanının kristal katmanlarına dik yönde yönelmesidir. . Bu özellik dielektrik fonksiyonu ve ısı genleşme ölçümlerinde hafıza etkisinin görülmesinde dış elektrik alan ve ısımanın etkili olduğunu açıklama imkanı verir.18,

[MirHasan Yu. Seyidov et al 2009], [MirHasan Yu. Seyidov et al 2008]. TlGaSe₂ kristalinin oransız fazda ısı beklemeye sonucu oluşan hafıza etkisinin ışıma ve dış elektrik alana çok hassas olduğunu daha önceki çalışmalardan bilmekteyiz. Bu olaylar aynı zamanda ısı genleşme deneylerinde de önem arz etmektedir. [MirHasan Yu. Seyidov et al 2008],[MirHasan Yu. Seyidov et al 2009]

Oransız fazda 113K sıcaklıkta ısı beklemeye tabi tutulan TlGaSe₂ kristalindeki 140 – 180K sıcaklık aralığındaki optik, elektrik ve ısı özelliklerinde tanımlanan anormal gözlemler açıklama gerektirmektedir. Ortaya çıkan gözlemler ışığında ilk akla gelen soru hafıza etkisi ile 140 – 180K sıcaklıkları arasında ortaya çıkan anormal durumlar arasında bir ilişki olup olmadığıdır. Bir başka deyişle 113K de oluşan kusur yoğunluk dalgası (DDW) ile yüksek sıcaklık bölgesinin ne kadar ilişkili olması durumudur. Bunun yanı sıra ilk elde edilen deneysel verilerden biri olan karanlık akımının osilasyon grafiği ısı beklemeye yapılmadan elde edilmiş bir çalışma olup daha öncede açıklandığı gibi osilasyonların başladığı ve bittiği nokta diğer ısı beklemeye prosedürlerinde anormalliklere ulaşılan 140 – 180K sıcaklık aralığıdır. Ölçümlerden de görüldüğü üzere bu sıcaklık aralığında ışık yoğunluğundaki değişim göze çarpmaktadır. Işık geçişi katman yüzeylerine doğru dik yönelmiş şekilde olmaktadır. Yapılan çalışmalarda ısı beklemeye sonrası ısı genleşme ölçümlerinde kristale belli dalgaboylarında katmanlara dik şekilde verilen ışık sonrası 180K civarında anormallikler gözlenmiştir.[MirHasan Yu. Seyidov et al 2008]-[MirHasan Yu. Seyidov et al 2009]. Bununla birlikte dış elektrik alan bu anormalliklerde ayrı bir etken olarak göze çarpmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucu kusur alt sistemlerinin 140 – 180K arasındaki sıcaklık bölgesinde dış etkenlere karşı aşırı duyarlı olduğu söylenebilir. Kusur alt sistmlerinin yüklenebilir olması ve kristalde iç elektrik alan oluşturmaları ışıma ile dış elektrik alana hassas fiziksel özelliklerin ortaya çıkması açısından 140 -180K sıcaklıkları arasında ortaya çıkan anormallikleri açıklamaya açıklayıcı etkenlerdir. Bu bölgede gözlemlenen anormallikler gerçekten beklenmedik fiziksel olaylardır ki ortaya çıkan veriler ışığı altında 140 – 180K sıcaklık bölgesinde yeni bir faz geçişi olabileceği sonucuna varılabilir. Ortaya konulabilecek faz geçişi için kusurlara karşı aşırı duyarlı olduğu söylenebilir. Oransız fazda ısı beklemeye kristal içindeki fiziksel parametrelerin değişmesinde, faz geçişlerinin ortaya çıkmasında çok güçlü bir araçtır ve kusur alt sistemlerinin hassasiyetini artırmaktadır. Henüz oransız fazda ısı beklemeye sonrası hafıza etkisi ve 140 – 180K

arasında fiziksel parametrelerde ortaya çıkan anormallikler ile faz geçişleri ve kusur parametrelerinin ortaya çıkardığı polarize durumlar arasında net bir bağlantı ortaya çıkarılamamıştır.

Her ne kadar oransız fazda ısı beklemesi sonrası oluşan iç elektrik alanların sebebi henüz tam manası ile ortaya çıkarılamamış olsa da, katmanlar arası kusur bölgelerinde elektron veya delik tuzaklarının bu olaylara sebep olduğu görülebilir. Bu durumdaki hareketli kusurlar katman yapısındaki kristallerde birçok karakteristik özelliğe sahiptir.[G. L. Belenkii et al 1984]. Oransız fazın kendine özgü özelliklerinden dolayı aktive olmuş tuzakların proseslerinin doğasına etki ederek fiziksel parametrelerin değişmesine sebep olabilmektedir. Oransız faz (INC) statik dielektrik geçirgenliğin çok yüksek değerlere çıktığı ortamlardır. TlGaSe_2 katmanlı kristalinin oransız fazda dielektrik geçirgenliğinin değeri $> 10^3$ den büyüktür. Oransız fazda ısı beklemesi esnasında yüklü kusurlar oransız faz dolayısı ile oluşan süper yapıların oluşturduğu potansiyel kuyu bölgelerine kolayca hareket edebilirler. İdeal yapılarda bir elektrik dipol oluşturamayan kusurlar oransız fazın süper yapısı gibi düzenli olmayan yapılarda elektrik dipol özelliği kazanarak elektriksel olarak aktif duruma geçebilirler.

8. SONUÇLAR

TlGaSe₂ kristalinde farklı deneysel sistemlerde araştırmalar yapılmıştır. Yapılan bu araştırmalar kristalin normal koşullarda deneysel verileri elde edilmiştir. Bunun yanında oransız fazda ısı beklemesi işlemi gerçekleştirilerek aynı sistemlerde deneysel verilere ulaşılmıştır. Elde edilen veriler ışığında kristal için yeni fiziksel özelliklerin ortaya çıktığı söylenebilir.

TlGaSe₂ ferroelektrik-yarıiletken kristalinde ilk kez hafıza etkisi oransız fazda ısı beklemesi sonrası karanlık akım ölçümlerinde gözlenmiştir.

TlGaSe₂ ferroelektrik-yarıiletken kristalinde oransız fazda ısı beklemesi sonrası $E=0.31\text{eV}$ olan kusurun yakalama tesiri kesitindeki büyük bir değişim tespit edilmiştir. Bu gözlem ısı uyarılmış akım yöntemi ile ortaya çıkarılmıştır.

TlGaSe₂ ferroelektrik-yarıiletken kristalinde literatürde bilinen derin akseptör enerji seviyesi ile beraber ilk kez sıg donör enerji seviyeleri tespit edilmiştir. Bu olay ısı uyarılmış akım ve karanlık akım ölçümlerinin yüksek ısıtma hızları ile yapılması esnasında ortaya çıkan düşük frekanslı akım osilasyonlarının incelenmesi sonucu ortaya çıkarılmıştır.

TlGaSe₂ ferroelektrik-yarıiletken kristalinde I-V ölçümleri yapılmıştır. Kristalin I-V karakteristiği genellikle N-tip özellik gösterdiği belirlenmiştir. Oransız fazda kristalin ısı beklemesi sonrası I-V karakterizasyonunun normal şartlarda ve önceden elektrotların kısa devre yapılarak incelenmesi sonucu kristalde ilk kez iç elektrik alanının (Elektret durumları) varlığı gösterilmiştir.

TlGaSe₂ kristalinin bazı örneklerinde karanlık akım ölçümleri esnasında 120-180K sıcaklık aralığında osilasyonlar tespit edilmiştir. Normal şartlarda osilasyon bulunmayan TlGaSe₂ örneklerinde oransız fazda ısı beklemesi sonrası osilasyonlar tespit edilmiştir. Aynı sıcaklık bölgesinde akım-zaman ölçümlerinde düşük frekanslı akım osilasyonları gözlenmiştir. Literatüre göre düşük frekanslı akım osilasyonları negatif diferensiyel direncine sahip malzemelerde bulunmaktadır. Bunun sebebi ise malzemede bulunan iç elektrik alanlarıdır.

TlGaSe₂ kristalinde bulunan elektriksel anormalliklerin elektrodlerden kaynaklanmadığını ispatlamak için kristalin yüzeyi ve elektrodlar arasına mica yerleştirilerek elektriksel ölçümler yapılmıştır. Üzerinde mica bulunan kristallerde yapılan karanlık akım ve I-V ölçümlerinde 140K-190K sıcaklık aralığında I-V karakterizasyonunda osilasyonlar ve karanlık akımda negatif diferansiyel direnç bölgesi bulunmuştur. Bulunan anormalik yerdeğiştirme akımından kaynaklanmadığı düşünülmektedir.

Mica ile yapılan I-V karakterizasyonu ölçümlerinde ışığın etkisi altında osilasyonların kaybolması gözlenmiştir. Osilasyonlar zamana bağlı olarak incelenmiştir. Uygulanan ışığın etkisi sonucu osilasyonlar kaybolmuştur. Bu durum osilasyonların kusurlara bağlı olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

TlGaSe₂ kristalinde yüksek ısıtma hızı ile yapılan karanlık akım ölçümleri kristalde bulunan polarizasyon durumlarını ortaya koymaktadır. Kristalde 200K sıcaklığına kadar sadece elektronların değil polarizasyonun etkisinde (yerdeğiştirme akımı) karanlık akımda gözlenmektedir.

TlGaSe₂ ferroelektrik-yarıiletken kristalinde hafıza olayının pyroakım ölçümlerine etkisi incelenmiştir. Oransız fazda ısı beklemesi sonrası pyroakım eğrisi keskin değişmiştir. Belirli bir sıcaklık bölgesinde oransız fazda ısı beklemesi sonrası pyroakım normal şartlarda ölçülen akımın ters yönünde gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi kristal hacminde bulunan iç elektrik alanın oransız fazda ısı beklemesi sonrası güçlenmesidir. Sebep olarak oransız fazda ısı beklemesi sonrası bazı kusurların yarı düzenli hale geçmesi ve iç elektrik alan kaynağı gibi davranması düşünülebilir.

TlGaSe₂ ferroelektrik yarıiletken kristalinde oransız fazda ısı beklemesi öncesinde ve sonrasında x-ray ölçümleri ilk kez yapılmıştır. Özellikle 40-47 derecelik açı arasında ısı beklemesi sonrası keskin değişimler gözlenmiştir. Bu değişim oransız faz bölgesi dışında da bulunmaktadır. Oransız fazda ısı beklemesinin kristalin yapısındada değişimlere sebep olduğu gösterilmiştir. Bu olay literatürde bilinen ve oransız faza sahip kristallerde oldukça farklıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Guseinov G D, Tamazanzade A N, Kerimova E M and Ismailov M Z 1967 Phys. Status Solidi B 22 K117
- [2] Aliev R A, Allakhverdiev K R, Baranov A I, Ivanov N R and Sardarly R M 1984 Sov. Phhys.-Solid State 26 775
- [3] Abdullaev G B, Allakhverdiev K R, Vinogradov E A, Zhizhin G N, Nani R Kh, Salaev E Yu and Sardarly R M 1977 Dokl. Akad. Nauk 3326
- [4] Offergeld G R 1963 US Patent 3 110 685
- [5]. Yakup Bakış “A3b3c62 Yarıiletken Ferroelektriklerin Dielektrik Spektroskopisi Yöntemi İle İncelenmesi” Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Doktora Tezi 2011
- [6]. John N. Lalena, David A. Cleary, Everett Carpenter, Nancy F. Dean: Inorganic Materials Synthesis and Fabrication. Wiley-Interscience, 2008
- [7] B.A. Strukov, A.P. Levanyuk, Ferroelectric Phenomena in Crystals, Spinger, 1998
- [8] Charles Kittel Katı Hal Fiziğine Giriş 1996
- [9] G.E. Delgado, A.J. Mora, F.V. Perez, and J. Gonzalez, Cryst. Res. Technol. 42, No. 7, 663-666 (2007)
- [10] R. Hook, H. E. Hal, Solid State Physic, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1998
- [11] Asiye Gonca ONAN “Fe ve Cr Atomları ile Katkılandırılmış TlInS₂ Kristalinde Faz. Geçişleri Çevresinde Dielektrik ve Manyetik Özellikler” Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü 2007.
- [12] Simon Johnsen, Zhifu Liu, John A. Peters, Jung- Hwan Song, Sebastian C. Peter, Christos D. Malliakas, Nam Ki Cho, Hosub Jin, Arthur J. Freeman, Bruce W. Wessel, and Mercouri G. Kanatzidis “Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-

Gap Semiconductors: TlGaSe₂ for Radiation Detectors” Chem. Mater. 2011, 23, 3120-3128

[13] Kashida S, Yanadori Y, Otaki Y Seki Y and Panich A M 2006 Phys. Status Solidi a 203 2666

[14] A M Panich “Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors.” J. Phys. Condens. Matter 20 293202 2008

[15] Sidney B. Lang. 2005 physics today American institute of physics, 2005

[16] Pierre Papon, Jacques Leblond, Paul H.E. Meijer “The Physics of Phase Transitions Concepts and Applications 2nd Ed.”

[17] Axe J D 1976 Oak Ridge Laboratory Report Conf-760601-p1 353-78

[18] D.F. Mc. Moorow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys, J. Phys. Condens. Mat. 2 (1990) 3699.

[19] MirHasan Yu Seyidov, Rauf A. Suleymanov, Emin Yakar, Muhammed Açıkgöz. Solid State Sciences 14 (2012) 311-316

[20] S S Babaev, E Başaran, T G Mammadov, F A Mikailov, F M Salehli, MirHasan Yu Seyidov, and R A Suleymanov J. Phys. Condens Matter 17 (2005) 1985-1993

[21] Volkov A A, Goncharov Y G, Kozlov G V, Lebedev S P, Prokhorov A M, Aliev R A and Allahverdiev K P 1983 Sov.—JETP Lett. 37 615 (Engl. Transl.)

[22] Volkov A A, Goncharov Y G, Kozlov G V and Sardarly R M 1984 JETP Lett. 39 351 (Engl. Transl.).

[23] Hochheimer H D, Gmelin E, Bauhofer W, von Schnering-Schwarz C, von Schnering H G, Ihringer J and Appel W 1988 Z. Phys. B 73 257

[24] McMorow D F, Cowley R A, Hatton P D and Banys J 1990 J. Phys.: Condens. Matter 2 3699

[25] Kashida S and Kobayashi Y 1998 J. Korean Phys. Soc. 32 S40

[26] Abdullaev N A, Allakhverdiev K R, Belenkii G L, Mamedov T G, Suleimanov R A and Sharifov Y N 1985 Solid State Commun. 53 601

[27] Allakhverdiev K R, Aldzanov M A, Mamedov T G and Salaev E Y 1986 Solid State Commun. 58 295

[28] Abutalybov G I, Larionkina L S and Ragimova N A 1989 Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 31 312

[29] Mikailov F A, Basaran E, Senturk E, Tumbek L, Mammadov T G and Aliev V P 2004 Solid State Commun. 129 761

[30] Gololobov Y P and Perga V M 1992 Fiz. Tverd. Tela (St.-Petersburg) 34 115.

[31] Mamedov N T, Krupnikov E S and Panich A M 1989 Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 31 290 Mamedov N T, Krupnikov E S and Panich A M 1989 Sov. Phys.—Solid State 31 159 (Engl. Transl).

[32] Mikailov F A, Basaran E, Sentuerk E, Tuembek L, Mammadov T G and Aliev V P 2003 Phase Transit. 76 1057.

[33] Allakhverdiev K R, Salaev F M, Mikhailov F A and Mamedov T S 1992 Sov. Phys.—Solid State 34 1938 (Engl. Transl.)

[34] Mikailov F A, Basaran E, Mammadov T G, Seyidov M Y and Senturk E 2003 Physica B 334 13.

[35] Alekperov O Z 2003 J. Phys. Chem. Solids 64 1707

[36] Senturk E, Tumbek L, Salehli F and Mikailov F A 2005 Cryst. Res. Technol. 40 248

[37] MirHasan Yu Seyidov, E Coşkun, Y Şahin, R Khamoev and R. A. Suleymanov Semicond. Sci. Technol 21(2006) 171-174

[38] McMillan W L (1975) Landau theory charge-density waves in transition-metal dichalcogenides. Phys. Revi B12, 1187

[39] Mashiyama H, S. Tanisaki and K. Hamano (1982) X-ray study on the thermal hysteresis of the modulation wavevector Phys. Soc. Jap. 51, 2538

[40] Lavanyuk, A. P., V. V. Osipov, A. S. Sigov and A. A. Sobyenin (1979). Change of defect structure and the resultant anomalies in the properties of substances near phase transition points. Sov. Phys. J.E.T.P., 49,176

[41] Jamet J. P. And P. Lederer (1983). Observation of a new memory effect in a modulated structure. J. Phys. (Paris) Lett., 44, L-257.

[42] J. P. Jamet (1987). Defect-density waves and memory effects in modulated systems. Phase Transitions, Vol 11, pp, 335-371.

[43] MirHasan Yu. Seyidov, Rauf A. Suleymanov and Emin Yakar Journal of Applied Physics 106 0235532 (2009)

[44] Bube R H 1992 Photoelectronic Properties of Semiconductors (Cambridge: Cambridge University Press)

[45] V.M. Fridkin, Ferroelectrics-Semiconductors (Consultants Bureau, New York 1980)

[46] C.L. Folcia, J. M. Perez-mato and M. J. Tello, Phys. Rev. B 38, 5055 (1998).

[47] G.E. Delgado, A.J. Mora, F.V. Perez, and J Gonzalez Cryst. Res. Technol. 42, 663 (2007)

[48] H.D. Hochheimer, E. Gmelin, W. Bauhofer, Ch. Con Schnering-Schwarz, H. G. Von Schnering, J. Ihringer, and W. Apel, Z. Phys. B: Condens. Matter 73, 257 (1998)

[49] N. Yamamoto, N. Mamedov, and T. Shinohara, J. Cryst. Growth 237, 2023 (2002)

[50] R. A. Aliev, K. R. Allkhverdiev, A. I. Baranov, N. R. Ivanov, and R. M. Sardarly, Sov. Phys. Solid State 26, 775 (1984)

[51] S. Mori, N. Yamamoto, Y. Koyama, and Y. Uesu, Phys. Rev. 51, 73 (1995)

[52] MirHasan Yu. Seyidov, R. A. Suleymanov, E. Yakar, N. A. Abdullayev, and T. G. Mammadov. *J. Phys. Chem. Solids* 6, 2544 (2008)

[53] MirHasan Yu. Seyidov, R. A. Suleymanov, E. Yakar, N. A. Abdullayev, and T. G. Mammadov, *J. Appl. Phys.* 106, 063529 (2009)

[54] MirHasan Yu. Seyidov, R. A. Suleymanov, S. S. Babayev, and T. G. Mammadov, *Phys. Solid State.* 50, 105 (2008)

[55] G. L. Belenkii, V. A. Goncharov, V. D. Negrii, Yu. A. Osipyan, and R. A. Suleymanov, *Sov. Phys. Solid State* 26, 3144 (1984)

[56] Burlakov V.M., . Vinogradov E.A., Nurov Sh., Gasanly N.M., Icmailov Y.G. “Bond parameters of TlInS₂ vibrational spectrum in the region of phase transition”, *Physics of the Solid State*, 1985,

[57] Hashimzade F.M., Gadjiev B.R. “Thermodynamic theory of structural phase transitions in the crystal of TlGaSe₂”, Preprint № 199, Institute of Physics Azerbaijan Academy of Sciences, Baku, 1986, p.46.

[58] Banys J, Brilingas A., Grigas J., Guseinov G. “Microwave dielectric dispersion in TlGaSe₂”, *Physics of the Solid State*, 1987, v.29, №. 11, pp. 3324 – 3329.

[59] Durnev Yu.I., Kulbuzhev B.S., Malsagov A.U., Rabkin L.M., Torgashev V.I., Yuzyuk Yu.I. Vibrational spectra and phase transitions in layered semiconducting ferroelectrics with TlGaSe₂ structure. I. Temperature dependence of parameters of the Raman spectrum lines of TlGaSe₂ . – *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1989, v.153, №2, p.517–527.

[60] Goncharov Yu.G., Kozlov G.V., Kulbuzhev B.S., Shirokov V.B., Torgashev V.I., Volkov A.A., Yuzyuk Yu.I. Vibrational spectra and phase transitions in layered semiconducting ferroelectrics with TlGaSe₂ structure. II. Thermodynamic description of phase transitions. – *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1989, v.153, №2, p.529–537.

[61] Gashimzade F.M., Gadzhiev B.R., Allakhverdiyev K.R., Sardarly R.M., Sheinshraiber V.Yu. “Dielectric permeability of TlGaSe₂ in the incommensurate phase” *Physics of the Solid State*, 1985, v.27, №. 8, pp. 2286 - 2290

- [62] F. Salehli, Y. Bakis, MH. Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, *Semicond. Sci. Technol* 22 (2007) 843
- [63] Isaacs T.D. Crystal date for thallium gallium diselenide, TlGaSe_2 – *J. Appl. Cryst.*, 1973, v.6, №8, p.413–414
- [64] Guseinov G.D., Ramazanzade A.N., Kerimova E.M., Ismailov M.Z. About a growth of three component compound being analogous to binary semiconductor of the $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ -type – *Phys. St. Sol.*, 1967, v.22, №2, p.117–122.
- [65] Offergeld G.R. Semiconducting material containing thallium – U.S.Patent, 1963, 110, 685.
- [66] Hahn H., Wellman B., Über ternäre Chalcogenide des Thalliums mit Gallium und Indium – *Naturwissenschaften*, 1967, B.4, H.2, s.42.
- [67] Gottlieb M., Isaacs T.D., Feichtner J.D., Roland G.W. Acoustooptical properties of some chalcogenide crystals – *J. Appl. Phys.*, 1974, v.45, №12, p.5145–5151.
- [68] Isaacs T.J., Feichtner T.D., Growth and optical properties of TlGaSe_2 and $\beta\text{-TlInS}_2$ – *J. Solid State Chem.*, 1975, v.14, №3, p.260–263.
- [69] Henkel L.W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A., Ves S., Schnering H.G. High-pressure Raman study of ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 , and TlInSe_2 – *Phys. Rev. B.*, 1982, v.26, №6, p.3211–3221.
- [70] Müller D., Hahn H. Zur struktur des TlGaSe_2 – *Z. anorg. allg. chem.*, 1978, v.438, p.258–272.
- [71] Allakhverdiev K.R., Sardarly R., Wondre F., Ryan J.F. Raman and infrared spectra of TlGaSe_2 – *Phys. St. Sol. (b)*, 1978, v.88, p.k5–k9.
- [72] Gasanly N.M., Goncharov A.F., Melnik N.N., Ragimov A.S., Tagirov V.I. Optical phonons and structure of TlGaS_2 , TlGaSe_2 , and TlInS_2 layer single crystals – *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1983, v.11, p.427–443.

[73] Abdullayeva S.G., Abdinbekov S.S., Guseinov G.G. "About crystal structure of the compound $Tl^I M^{III} X_2^{VI}$ ($M^{III} - In, Ga, X - S, Se$)". – *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences*, 1980

[74] Mir Hasan Seyidov Doktora Tezi Azərbaycan Bilimler Akademisi Fizik Matematik Bilimleri 1992

ÖZGEÇMİŞ

Yasin Şahin 23.11.1980 yılında Kayseri’de doğdu. İlköğrenimini İstanbul’da Şair Mehmet Emin Yurdakul Ortaokulu orta öğrenimini Beşiktaş Lisesi’nde tamamladı. Lisans eğitimini Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde 2002 yılında tamamladı. 2003-2006 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda lisans üstü öğrenimini tamamladı. Aynı yıl G.Y.T.E. Fizik Anabilim Dalı’nda doktora öğrenimine başladı. 2005 yılında aynı bölümde araştırma görevlisi olarak atandı. Halen bu görevi sürdürmektedir.

