

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

ORANSIZ YAPILI TiInS_2 VE TiGaSe_2
FERROELEKTRİK KRİSTALERİNDE
TERMİK HAFIZA ETKİLERİ VE ZAMANLA
DURULMA OLAYLARI

Levent TÜMBEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

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

ORANSIZ YAPILI TiInS_2 VE TiGaSe_2
FERROELEKTRİK KRİSTALERİNDE
TERMİK HAFIZA ETKİLERİ VE ZAMANLA
DURULMA OLAYLARI

Levent TÜMBEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yard. Doç. Dr. Faik MİKAİLOV

GEBZE
2003

ÖZET

TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerinde farklı özelliklere sahip bir çok faz geçişinin mevcut olduğu bilinmektedir. Bu kristallerde faz geçişlerinin ardışıklığı, oransız faza sahip olan klasik ferroelektriklerden farklıdır. Bu farklılıklardan en önemlisi ferroelektrik fazda farklı kutuplaşmalara sahip fazların domenlerinin bir arada bulunmasıdır. Bu durumda bu kristallerde farklı durulma mekanizmalarının mevcut olması kristalde fiziksel özelliklerin kararsızlığını meydana getirmektedir.

Oransız fazlar, içinde bir çok bilinmezi bir arada bulundurduğu için halen çok ilgi çekicidir. Kristal yapının belli olmaması ve oransız fazdaki kristallerin hiçbir simetri grubuna dahil edilemeyişi bu bilinmezlerden sadece ikisidir.

Bu çalışma oransız yapı dinamiğinin daha anlaşılabilir olması için gerekli olan zamanla durulma ve termal histerezis incelemelerini kapsamaktadır

SUMMARY

It is generally known that there are so many phase transitions which have different peculiarities in TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals. The succession of phase transitions in these crystals, exhibits different properties from classic ferroelectrics which have incommensurate phase. The most important of this different properties is the coexistence of domains of phases with different polarisation in the ferroelectric state. In these crystals the instability of physical properties is revealed by the existence of different relaxation mechanisms.

Dynamic properties of crystals in the region of incommensurate ferroelectric phase transitions are still being interested since there is a lot of unknown. Given as two examples, crystal structure is indefinite and this crystals are not included in any group of crystal symmetry.

To make peculiarities and especially the dynamics of incommensurate phase understandable, this study contains the analysis of time depended relaxation and thermal hysteresis.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını hazırlarken bana her türlü imkanı sunan, bilgi ve tecrübelerini paylaşan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Faik Mikailov'a, beraber zevkle çalıştığım örnek aldığım büyüğüm Sayın Erdoğan Şentürk'e, bilgisayar kullanma yeteneğini paylaşan Bilgisayar Yüksek Mühendisi arkadaşım Sayın Ömer Kayaaltı'ya, tabii ki desteklerinden dolayı eşime ve anneme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
Özet	IV
Summary	IV
Teşekkür	VI
İçindekiler Dizini	VII
Simge Ve Kısaltmalar Dizini	IX
Şekiller Dizini	XI
Tablolar Dizini	XIII
1 GİRİŞ	1
2 Temel Bilgiler	3
2.1 Ferroelektrikler, Faz Geçişleri ve Domen Yapısı	3
2.1.1 Ferroelektrikler	3
2.1.2 Ferroelektriklerde Yapısal Faz Geçişleri	6
2.1.2.1 Faz Geçişlerinin Landau Teorisi	7
2.1.2.2 İkinci Tür Faz Geçişleri	7
2.1.2.3 Birinci Tür Faz Geçişleri	9
2.1.3 Domen Yapısı	12
2.2 Oransız Faz Geçişleri	15
2.3 TlInS ₂ Ve TlGaSe ₂ Oransız Yapılı Kristallerinde Faz Geçişleri	17
2.3.1 Kristal Yapı	17
2.3.2 TlInS ₂ Kristalinde Faz Geçişleri	18
2.3.3 TlGaSe ₂ Kristalinde Faz Geçişleri	21
3 Deney Düzenegi	25
3.1 Kristal Büyütme	25
3.2 Kristalin Deneye Hazırlanması	26
3.3 Dielektrik Spektroskopisi	27
3.4 Kreostat, Sıcaklık Kontrolü, Yazılım	31
3.4.1 Kreostat	31
3.4.2 Sıcaklık kontrolü	32
3.4.3 Yazılım ve Sistem	32
4 Deney Sonuçları	34
4.1 TlInS ₂ Kristali	34
4.1.1 Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağlantısı	34

4.1.2	Termal Histerezis	34
4.1.3	TlInS ₂ Kristalinde Hafıza Etkileri	37
4.1.4	TlInS ₂ Kristalinde Kaotik Durum ve Termal Durulma	40
4.2	TlGaSe ₂ Kristali	45
4.2.1	TlGaSe ₂ Kristalinde Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı	45
4.2.2	TlGaSe ₂ Kristalinde Termal Histerezis	47
4.2.3	TlGaSe ₂ Kristalinde Hafıza Etkileri	49
4.2.4	TlGaSe ₂ Kristalinde Zamanla Durulma	51
	Kaynaklar	56
	Özgeçmiş	58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Tl	: Talyum
In	: İndiyum
S	: Sülfür
Se	: Selenyum
Ba	: Baryum
Ti	: Titanyum
O	: Oksijen
ω	: Frekans
ϵ	: Dielektrik sabiti
ϵ_0	: Dielektrik sabitinin ilk değeri
ϵ_t	: Dielektrik sabitinin anlık değeri
ϵ_∞	: Dielektrik sabitinin minimumu
ϵ'	: Dielektrik sabitinin reel kısmı
ϵ''	: Dielektrik sabitinin imajiner kısmı
T	: Sıcaklık
T_c	: Oranlı faz geçiş sıcaklığı
T_i	: Oransız faz geçiş sıcaklığı
K	: Kelvin
P	: Polarizasyon
C	: Kapasitans
L	: İndüktans
R	: Direnç
δ	: Oransızlık parametresi
α	: Sıcaklığa bağlı katsayı
β	: Sıcaklığa bağlı katsayı
τ	: Durulma zamanı
Ps	: Kendiliğinden polarizasyon
E	: Dış elektrik alan
F	: Landau serbest enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Başlıca polarizasyon kaynakları	3
2.2. Dielektrik kapasitörde yük depolaması	4
2.3 Ferroelektriklerde polarizasyon-elektrik alan ilişkisi	5
2.4 İkinci tür faz geçişinde sıcaklık-polarizasyon grafiği	9
2.5 İkinci tür faz geçişinde sıcaklık-dielektrik duygunluk grafiği	9
2.6 Birinci Tür Faz Geçişinde Sıcaklık-Polarizasyon Grafiği	10
2.7 Birinci Tür Faz Geçişinde Sıcaklık-Dielektrik Duygunluk Grafiği	12
2.8 Atomların yer değiştirmeleri ve düzen parametresi	12
2.9 Atomların yer değiştirmesi ve Domen Bölgeleri	13
2.10 Domen Duvarı	13
2.11 Değişik elektrik alanlarda BaTiO ₃ kristalinin domen duvarları	14
2.12 Oransız fazlı kristallerde faz geçişlerinin ardışıklığı	15
2.13 a) Paraelektrik faz b) Kristaldeki atomların veya örgünün yer değiştirmesinin sonucunda daha düşük simetrlili başka simetri grubuna geçiş	15
2.14 Dalga boyu $\lambda=2a$ olan, periyodu temel periyodun iki katına eşit olan (donmuş) dalga	16
2.15 Oransız faz, periyodu temel periyodunun tamkatı olmayan dalga	17
2.16 B ₄ X ₁₀ Polihedrali	17
2.17 Kristal örgü	18
2.18 TlInS ₂ kristalinde ϵ' ve ϵ'' grafikleri	20
2.19 TlInS ₂ Kristalinin 80 K civarında ki P _S ve ϵ Grafiği	21
2.20 TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitinin değişimi	22
2.21 TlGaSe ₂ Kristalinin 60° K Civarında P _S ve ϵ Grafikleri	23
3.1 Bridgman yönteminde kullanılan fırın (1- Ana ısıtıcı 2- Ek ısıtıcı 3- Sentez edilen malzemeyi içeren quartz ampül 4-Isı sensörü 5-Sıcaklık kontrol ünitesi 6-Elektromotor).	26
3.2 Paralel tabakalı düzlem kapasitör ve eşdeğer devre şeması	27
3.3 Dört nokta yöntemiyle kablo bağlantı şeması	29
3.4 Şematik bağlantı diyagramı	30
3.5 Pürüzlerler ve polarizasyona katkıları	31
3.6 Ölçüm sisteminin genel görünüşü	33

4.1 TlInS ₂ kristalinin sıcaklık bağımlı dielektrik sabiti	34
4.2 Isıtma ve soğutma işlemleri boyunca dielektrik sabitinin değişimi	35
4.3 TlInS ₂ Kristalinin zaman bağımlı dielektrik sabitinin belli sıcaklıklardan dönüş grafiği	37
4.4 TlInS ₂ kristalinin 210 K'de 5 saat bekletildikten sonra hafıza etkisi	39
4.5 TlInS ₂ kristalinin 205 K'de 5 saat bekletildikten sonra hafıza etkisi	40
4.6 Kaotik durumun bölgesinde bazı sıcaklık noktalarında dielektrik sabitin zamanla değişimi	41
4.7 $\ln \gamma$ 'nın zamanla değişimi	42
4.8 İki farklı durulma zamanının varlığı ve sıcaklıkla değişimi	43
4.9 Histerezis eğrilerinin değişimi	44
4.10 TlGaSe ₂ Kristalinin reel ve imajiner dielektrik sabitinin değişimi	46
4.11 Oransız faz geçişi ($T_i=242$ K)	47
4.12 Dielektrik sabitinde meydana gelen histerezis	48
4.13 TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardan dönüşlerle gerçekleştirilen ölçümleri	49
4.14 120 K'de üç saat beklemeden sonra	50
4.15 140 K'de üç saat beklemeden sonra	51
4.16 TlGaSe ₂ kristaline ait bazı sıcaklık noktalarında dielektrik sabitinin zamanla değişimi	52
4.17 $\ln \gamma$ 'nın zamanla değişimi	53
4.18 İki farklı durulma zamanının varlığı ve sıcaklıkla değişimi	54

TABLÖLAR DİZİNİ**Tablo****Sayfa**

2.1 İki Bileşik İçin Kristalografik Verilerin Listesi

18

1 GİRİŞ

Katılarda yapısal faz değişimlerinin araştırılması hem temel bilim, hem de pratik açıdan büyük öneme sahiptir. Kalıcı polarizasyonun oluşumu ile sonuçlanan ferroelektrik faz geçişleri ve ferroelektrik maddeler pratik açıdan bir çok ilgi çekici özellikler bulundurmaktadırlar.

Ferroelektrik malzemeler uygulama alanları itibariyle çeşitlilik gösterirler. Bunlar; yüksek geçirgenlikli kondansatörler, ferroelektrik hafızalar, piroelektrik alıcılar, piezoelektrik transdüsörler, elektrooptik aletler olarak kullanım alanlarına sahiptirler.

Son 15 yıl içinde $A^3B^3C^6_2$ tipli katmanlı kristallerde seri ferroelektrik faz geçişlerinin bulunması büyük ilgi uyandırmıştır.

$TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde 100-300 K sıcaklıkları arasında oransız yapı fazın oluşumu ve seri faz geçişlerinin bulunması ile ilgili olarak bu bileşimler tüm başka ferroelektrik maddelerden farklı özellikler bulundurur. Dış etkenlere (sıcaklık, ışık, elektrik alanı, basınç v.b.) aşırı duyarlılık, termik ve elektrik hafıza, yarı kararlılık gibi özellikler bunlardan sadece bir kaçıdır. Düşük sıcaklıklarda bu bileşimlerin elektrofizik özelliklerinin sıcaklık, zamana bağlı değişimlerinin araştırılması, $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde yapısal değişimlerin belirlenmesi, faz geçişlerinin mekanizma ve dinamiği hakkındaki bilgilerin açıklığa çıkmasına, benzer yapı $A^3B^3C^6_2$ bileşimlerinde yarı kararlı durumların oluşum nedenlerine ilişkin soruların cevaplandırılmasını sağlayacaktır.

Bu kristallerde görülen oransız yapı, kristal yapının belli olmaması ve oransız fazdaki kristallerin hiçbir simetri grubuna dahil edilemeyişi gibi bilinmezliklere sahiptir.

Oransız yapının dinamiği, dış elektrik alanı, sıcaklık, zamana bağlı değişimleri kristallerin bir çok fiziki özelliklerine yansiyabilir durumdadırlar. Bu açıdan oransız yapının dinamiğinin anlaşılabilmesinde, oransız fazda kristal yapının ortaya çıkmasında, $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde termik histerezis ve hafıza olaylarının

öğrenilmesi için yapılan araştırmaların büyük önemi olacaktır. Konuyu incelemek için en iyi yöntemler olarak kapasitans, impedans ölçümleri seçilebilir.

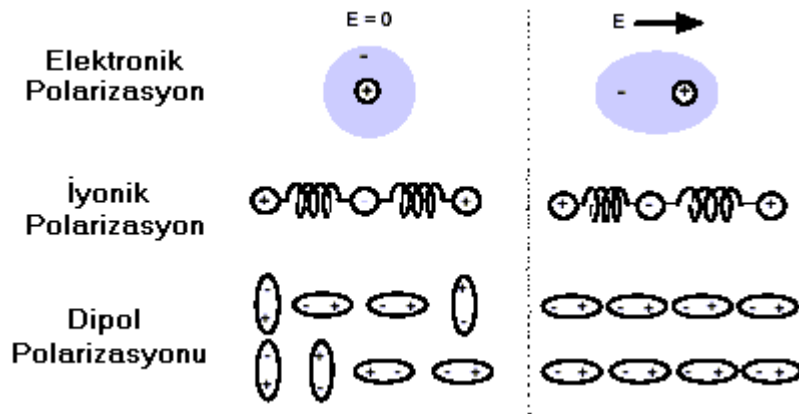
2 Temel Bilgiler

2.1 Ferroelektrikler, Faz Geçişleri ve Domen Yapısı

2.1.1 Ferroelektrikler

Dielektriklere elektrik alan uygulandığında, elektrostatik etkileşim dolayısıyla pozitif yükün merkezi katoda, negatif yük merkezleri anoda çekilir. Böylece malzeme içerisinde elektrik dipoller oluşur. Bu olay elektrik polarizasyon olarak bilinir, ki bu birim hacime düşen indüklenmiş elektrik dipollerin sayısı ile karakterize edilir (C/m^2). Elektrik polarizasyonun mekanizmaları Şekil 2.1’de sunulmuştur. Bir dielektriğin net polarizasyonunu veren başlıca 3 çeşit mekanizma vardır.

- 1- Elektronik polarizasyon
- 2- İyonik polarizasyon
- 3- Dipol polarizasyonu



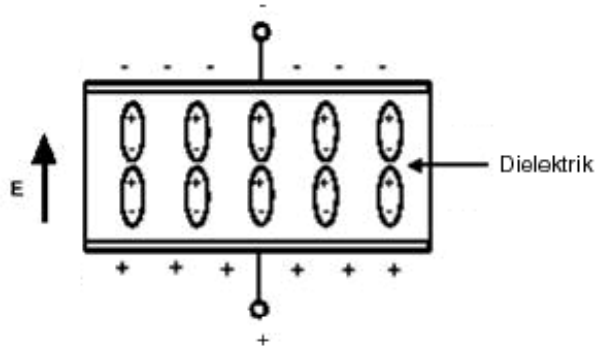
Şekil 2.1 Başlıca polarizasyon kaynakları

Elektrotları arasında bir dielektrik bulunan kapasitör hava ile dolu benzer boyutlardaki diğer bir kapasitörden, Şekil 2.2’de gösterilen dielektriğin polarizasyonu dolayısıyla, daha fazla elektrik yükü depolayabilir. Birim hacimde

depolanmış elektrik yüküne karşılık gelen fiziksel büyüklük elektrik deplasmanı, D , diye adlandırılır. ve elektrik alana aşağıdaki denklemle bağlıdır ;

$$D = E + 4\pi P = \epsilon E \quad (2.1)$$

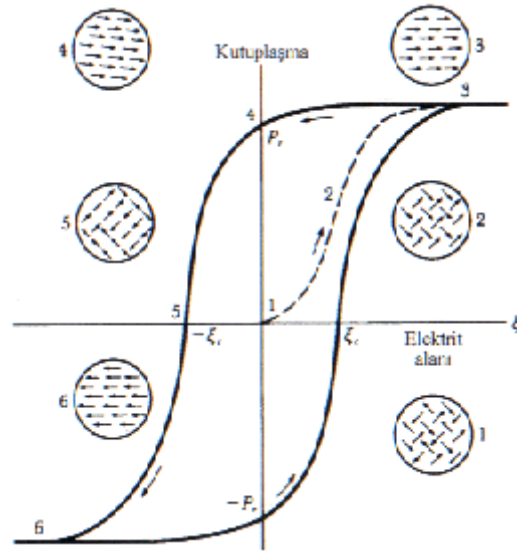
Burada dış elektrik alan E , toplam polarizasyon P ile gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Dielektrik kapasitörde yük depolaması

Hiç bir elektrik alan uygulanmaksızın pozitif ve negatif yük merkezlerinin çakışmadığı belirli kristal yapılar vardır. Bu tür kristallere piroelektrik kristal denir. Piroelektrik kristaller kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Piroelektriklerde dielektriğin kendilinden polarizasyonu, elektrik alan etkisiyle, tersine çevrilebildiğinde malzeme ferroelektrik olarak adlandırılır. Bu davranış, bir elektrik alanın kutuplaşma üzerine etkisini tarif etmekte incelenebilir (Şekil 2.3).

Şekil 2.3 Ferroelektrik histerezis döngü, elektrik alanının kutuplaşması üzerine etkisini ve kutup çiftlerinin hizaya gelmesini göstermektedir.



Şekil 2.3 Ferroelektriklerde polarizasyon-elektrik alan ilişkisi

Net bir kutuplaşma olmayan kutup çiftleri rasgele yönlendirilmiş bir kristalle başlayalım. Bir alan uygulandığında kutup çiftleri şekil 2.3’de 1.durumdan 3.duruma doğru alanla hizaya gelir. Sonunda alan kutup çiftlerinin hepsini hizaya getirir ve kutuplaşma maksimum olur (3.durum). Ardından alan kaldırıldığında kalıcı kutup P_r kutuplar arasındaki bağlanmadan dolayı 4.durumda kalır. Malzeme kalıcı olarak kutuplaşır. İşte bu kutuplaşmanın kalıcı olması, ferroelektrik malzemenin bilgisayar devresinde bilgiyi saklamak için kullanılma sebebidir. .

Şekil 2.3’ bakarsak zıt yönde bir alan uygulandığında kutup çiftleri ters döner. Zorlayıcı bir alan, ξ kutuplaşmayı uzaklaştırmak ve kutup çiftlerini 5.duruma getirmek için uygulanır. Ters elektrik alan daha da arttırılırsa zıt kutuplaşma ile 6.durumda doyum olur. Alan değişmeye devam ettiğinde, histeresis döngüsü ferroelektrik kutuplaşmanın alanla nasıl değiştiğini gösterir. Histeresis döngüsünde kaplanan alan, bir yönden diğerine kutuplaşmanın kayması için gerekli enerji ile ilgilidir.

Kristaller kristalografik simetrilerine göre 32 nokta grubuna sınıflanabilir ve bu nokta grupları iki sınıfa ayrılabilir, simetri merkezli olan ve olmayan. Nokta gruplarının bu sınıflandırılması Tablo 2.1 de gösterilmiştir. Simetri merkezine sahip olmayan 21 nokta grubu vardır. Bunlar arasında 20 grup [tek

istisna (432) nokta grubudur] piezoelektriktir (basınç uygulandığında yüzeylerinde pozitif ve negatif yük merkezleri oluşur).

Piezoelektrikler arasında da 10 nokta grup piroelektrik olarak adlandırılır. Piroelektrikler kendiliğinden polarizasyona sahip olan kristallere denir.

Piroelektrik kristaller arasında kendiliğinden polarizasyonu elektrik alanla (kristalin kırılma limitini geçmeyen) çevrilebilenler ferroelektrikler diye adlandırılır. Ferroelektrikler için gerekli olan bir test, doğru büyüklükteki bir elektrik alan uygulandığında polarizasyon çevrimini deneysel olarak gözlemleyebilen testtir.

Tablo 2.1 Polarize ve Simetri Merkezleri Bakımından Kristalografik Sınıflandırma Tablosu (Piezoelektrikler koyu renklerle belirtilmiştir.)

Polar	Symm.	Crystal System										
		Cubic		Hex		Tetra		Rhomb		Ortho	Mono	Tri
Non-Polar (22)	Centro (11)	m3m	m3	6/mmm	6/m	4/mmm	4/m	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	mmm	2/m	T
		432	23	622	$\bar{6}$	422	$\bar{4}$	32		222		
	Non-Centro (21)	$\bar{4}3m$		$\bar{6}m2$		$\bar{4}2m$						
Polar (10)				6mm	6	4mm	4	3m	3	2mm	2	1
											m	

2.1.2 Ferroelektriklerde Yapısal Faz Geçişleri

Kristallerin sıcaklık veya basınçları değiştikçe bir kristal yapısından diğerine geçiş yapmaları oldukça yaygındır. Kararlı bir yapı, olabilecek tüm kristal yapıları arasında en düşük iç enerjiye sahip olanıdır. Herhangi A yapısından B yapısına geçiş olması için öyle bir T_c sıcaklığı olmalıdır ki; $F_A(T_c) = F_B(T_c)$ olsun.

Ferroelektrik geçişler kristalde kalıcı polarizasyonun oluşumu ile sonuçlanan geçişlerdir.

Genelde dielektrik kristalde yapısal faz geçişleri ya kalıcı polarizasyonun P , ya da kalıcı deformasyonun (x_s) ortaya çıkması ile sonuçlanır. O zaman faz geçişi yakınlığında serbest enerjiyi Taylor serisine açabiliriz:

$$F = F_0 + \frac{\partial F}{\partial x_i} x_i + \frac{\partial F}{\partial D_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial D_i \partial D_j} D_i D_j + \dots \quad (2.2)$$

2.1.2.1 Faz Geçişlerinin Landau Teorisi

Landau teorisinin esas prensibi, serbest enerjiyi minimum edebilecek polarizasyonun değerini bulmak ve duygunlukların sıcaklık ve dış etkenden bağımlılıklarını belirlemektir.

$$x_i = 0; \dots X_i = 0$$

$$E_i = 0; \dots D_i = 4\pi P_i \text{ (bunun yerine } P_s \text{ yazalım.)}$$

$$E_i = 0 \text{ olduğu için } \frac{\partial F}{\partial D_i} = 0$$

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots \quad (2.3)$$

Termodinamik potansiyeldeki α parametresi sıcaklığa $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ şeklinde bağlıdır. Buradaki katsayılar α , β , γ , sıcaklıklara bağlıdır. Kristalin serbest enerjisi, $F(T, P)$, $P \rightarrow -P$ dönüşümü altında sabit kalması (değişmemesi) gerekliliğinden seri açılımı tek kuvvetli terimleri içermez. Bu formülasyon, kristalin paraelektrik ve ferroelektrik durumlarındaki bütün sıcaklık değerlerinde uygulanır.

2.1.2.2 İkinci Tür Faz Geçişleri

Eğer kristalin termodinamik potansiyeli polarizasyonun bir serisi şeklinde seriye açılırsa;

$$F = F_0(T) + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \dots \quad (2.4)$$

Bu seride yer alan $F_0(T)$ terimi ise paraelektrik fazdaki serbest enerjiyi ifade eder.

Faz geçiş noktasında kararlı olan yapı için serbest enerjinin minimumuyla karakterize olur. Faz geçiş sıcaklığında paraelektrik ve ferroelektrik fazların serbest

enerjileri birbirine eşit olur. Düzen parametresinin faz geçiş noktasındaki değeri için termodinamik potansiyelin minimum olma şartlarından şöyle yazılabilir:

$$\frac{\partial F}{\partial P_s} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P_s^2} > 0$$

elde edilir.

T_0 faz geçişi sıcaklığı olsun. T_0 'ın yakın çevresi için;

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_0) \quad (2.5)$$

Denklem 2.4'de β pozitif olduğunda γ terimi ihmal edilir ve birinci şartın uygulanmasıyla;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = \alpha_0 (T - T_0) P_s + \beta P_s^3 = 0 \quad (2.6)$$

$$\text{Buradan} \quad P_s^2 = 0 \quad \text{ve} \quad P_s^2 = \frac{\alpha_0 (T_0 - T)}{\beta} \quad (2.7)$$

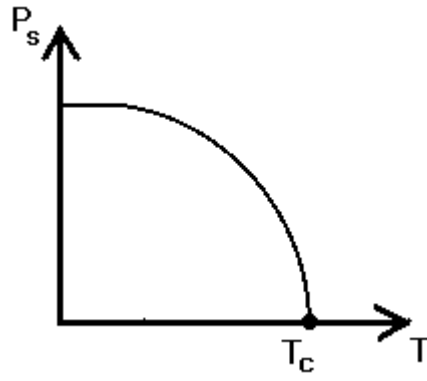
olur.

Sıcaklık Curie-Weiss sıcaklığından daha yüksek olduğunda ($T > T_0$) tek çözüm olarak $P_s = 0$ elde edilir.

Sıcaklık Curie-Weiss sıcaklığından düşük olduğu durumda ($T < T_0$) Landau serbest enerjinin minimumu şu şekilde elde edilir;

$$P_s = \sqrt{\frac{\alpha_0 (T_0 - T)}{\beta}} \quad (2.8)$$

Faz geçişi $T_C = T_0$ da oluşur ve polarizasyon sürekli (kesintisiz) olarak, düşük sıcaklık maksimumundan, geçiş sıcaklığındaki sifıra doğru azalır (Şekil 2.4). Bu ikinci tür faz geçişi olarak adlandırılır.



Şekil 2.4 İkinci tür faz geçişinde sıcaklık-polarizasyon grafiği

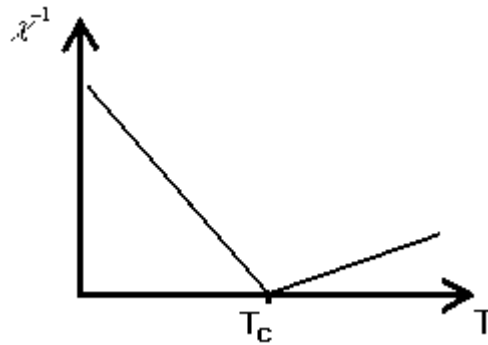
Kristale zayıf elektrik alanı uygulandığında:

$$E = \frac{\partial F}{\partial P_s} = \alpha_0(T - T_0)P_s + \beta P_s^3 \quad (2.9)$$

Dielektrik duygunluğu hesaplayalım:

$$\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P_s} = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P_s^2 = 2\alpha_0(T_0 - T); \quad (T < T_0) \text{ için } (2.10)$$

$$\chi^{-1} = \alpha_0(T - T_0); \quad (T > T_0) \text{ için } (2.11)$$



Şekil 2.5 İkinci tür faz geçişinde sıcaklık-dielektrik duygunluk grafiği

2.1.2.3 Birinci Tür Faz Geçişleri

Şimdi $\beta < 0$ ve $\gamma > 0$ olduğunu kabul edelim. Landau serisi:

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 - \frac{|\beta|}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 \quad (2.12)$$

Aynı şekilde: $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$. Minimumluk koşulu: $E = 0$; $\frac{\partial F}{\partial P_s} = 0$. Ayrıca, T_c

geçiş sıcaklığında paraelektrik ve ferroelektrik fazların serbest enerjileri eşit olur: $F = F_0$. Bu iki koşulun denklemlerini yazarak, beraber çözelim:

$$\begin{cases} \alpha_0(T - T_0) - |\beta| P_s^2 + \gamma P_s^4 = 0 \\ \frac{\alpha_0}{2}(T - T_0) - \frac{|\beta|}{4} P_s^2 + \frac{\gamma}{6} P_s^4 = 0 \end{cases} \quad (2.13)$$

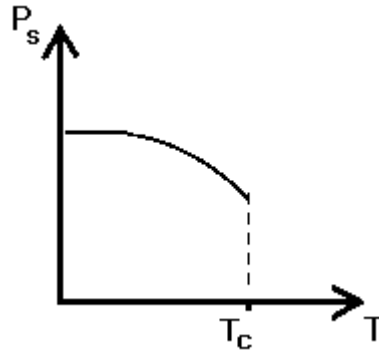
Buradan:

$$P_s^2 = \frac{3|\beta|}{4\gamma}; \dots\dots(T = T_c) \quad (2.14)$$

$$\alpha_0(T_c - T_0) = \frac{3\beta^2}{16\gamma} \quad (2.15)$$

Geçiş sıcaklığı:

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma} \quad (2.16)$$



Şekil 2.6 Birinci Tür Faz Geçişinde Sıcaklık-Polarizasyon Grafiği

Dielektrik duygunluğu hesaplayalım. Paraelektrik fazda:

$$\chi_p^{-1} = \left. \frac{\partial E}{\partial P_s} \right|_{P_s=0} = \alpha_0 (T - T_0) = \frac{3\beta^2}{16\gamma} + \alpha_0 (T - T_c) \quad (2.17)$$

$$T \rightarrow T_0; \dots \chi_p^{-1} \rightarrow 0 \quad (2.18)$$

$$\chi_p^{-1} = \frac{3\beta^2}{16\gamma}; \dots T = T_c^+ \quad (2.19)$$

Ferroelektrik fazda:

$$\chi^{-1} = \left. \frac{\partial E}{\partial P_s} \right|_{P_s \neq 0} = \alpha(T - T_0) - 3\beta P_s^2 + 5\gamma P_s^4 = \frac{3\beta^2}{4\gamma} + 4\alpha_0 (T_c - T) \quad (2.20)$$

$$T \rightarrow T_1 = T_c + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma}; \dots \chi_f^{-1} \rightarrow 0 \quad (2.21)$$

$$T \rightarrow T_c^-; \dots \chi_f^{-1} = \frac{3\beta^2}{4\gamma} \quad (2.22)$$

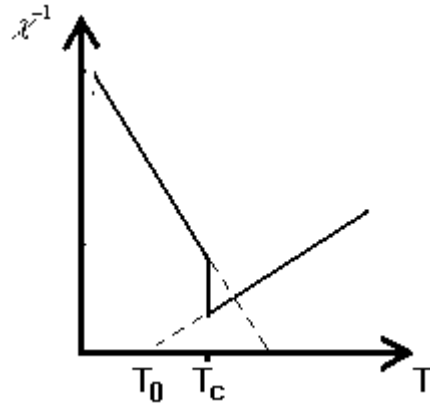
Bu sonuçlardan, birinci dereceli faz geçişi zamanı dielektrik duygunluğunun

$$\chi_f^{-1} - \chi_p^{-1} = \frac{9\beta^2}{16\gamma}; \dots (T = T_c) \quad (2.23)$$

oranında sıçrayışla değiştiği ve bu faz geçişinin sıcaklık histerezisinin

$$\Delta T_c = T_1 - T_0 = \frac{3\beta^2}{8\alpha_0\gamma} \quad (2.24)$$

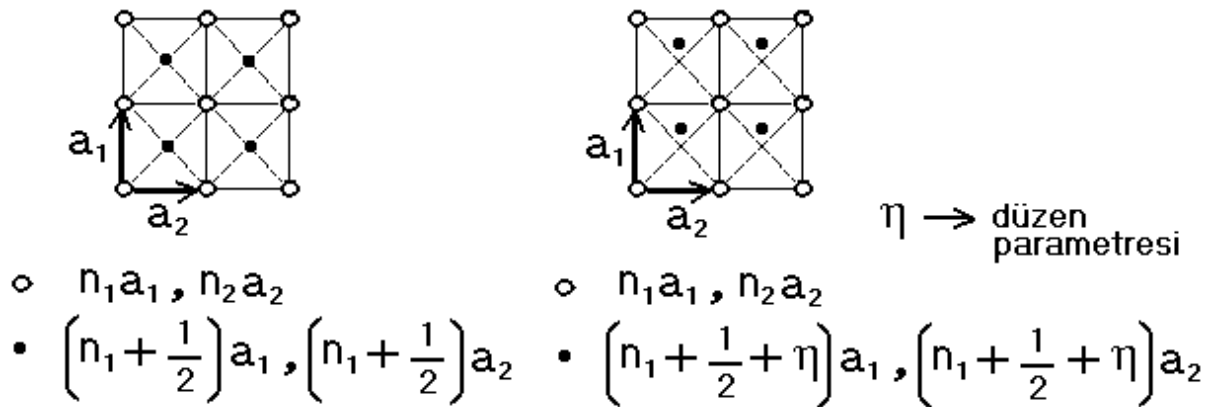
olduğu görülür.



Şekil 2.7 Birinci Tür Faz Geçişinde Sıcaklık-Dielektrik Duygunluk Grafiği

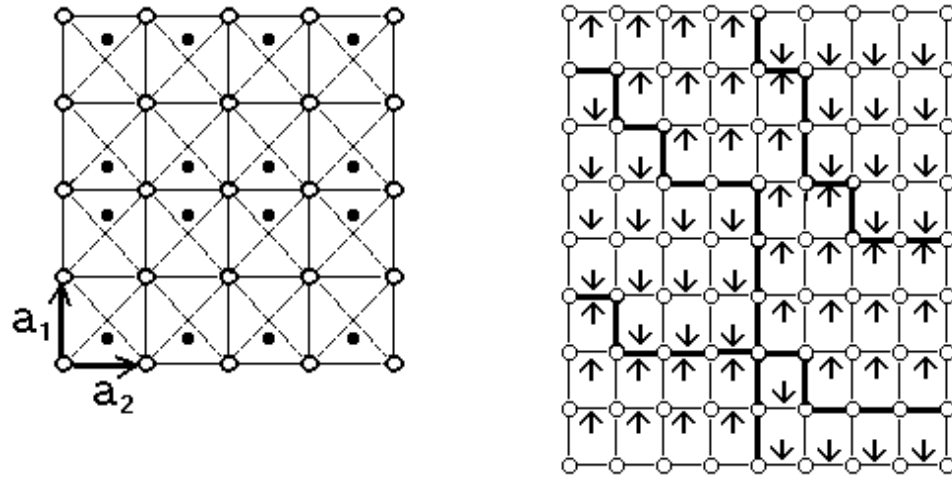
2.1.3 Domen Yapısı

Bu konuyu ele alırken temel ve anlaşılır bir örnekle açıklayalım:

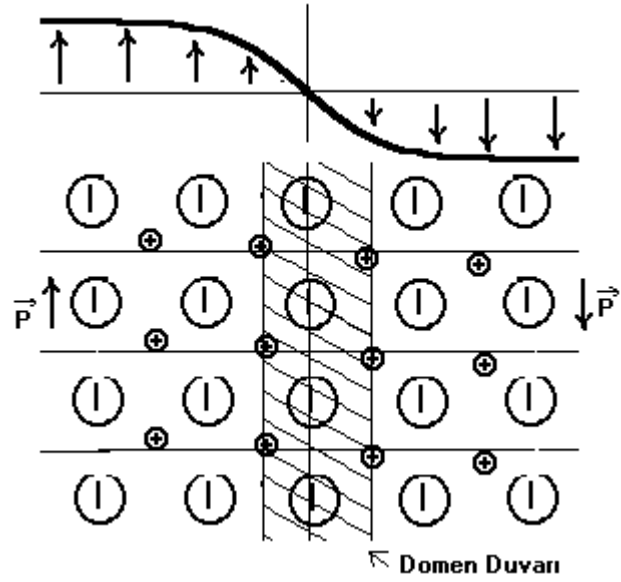


Şekil 2.8 Atomların yer değiştirmeleri ve düzen parametresi

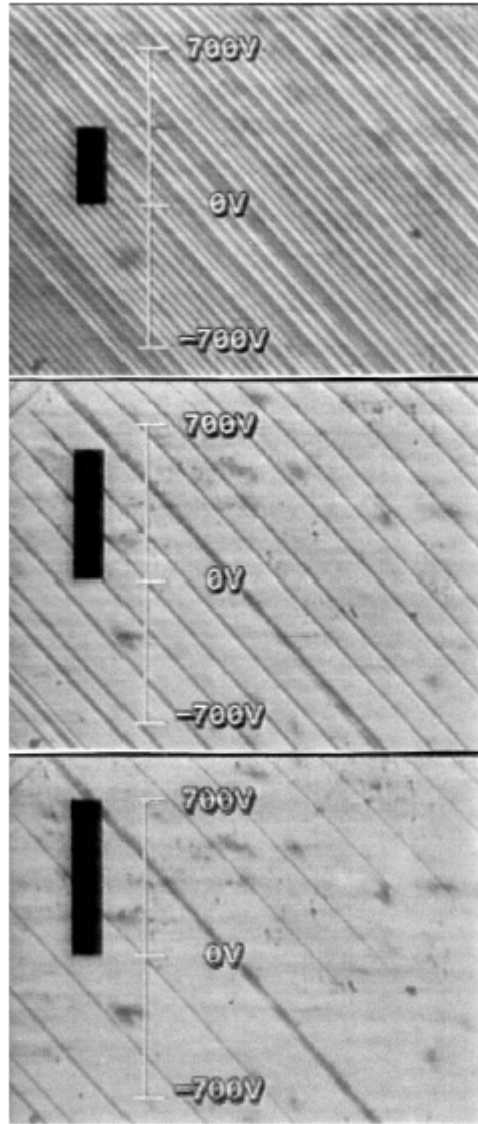
Atomların yer değiştirmeleri (Şekil 2.8) aşağı yada yukarı yönde olduğu durumlarda termodinamik potansiyel enerjinin eşitliği dikkat çeker. Bunun anlamı; η (düzen parametresi)'nin $-\eta$ 'ye bağlı olarak termodinamik potansiyelin invaryant yani sabit olacağıdır. Kristaldeki bölgelerde atomların yer değiştirmeleri birinden diğerine yeteri kadar uzak ve bağımsız olarak meydana geliyorsa (Şekil 2.9), kristal domen olarak adlandırılan bölgelere ayrılır. Bu domenleri birbirinden ayıran yüzeylere de domen duvarı adı verilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.9 Atomların yer değiştirmesi ve Domen Bölgeleri



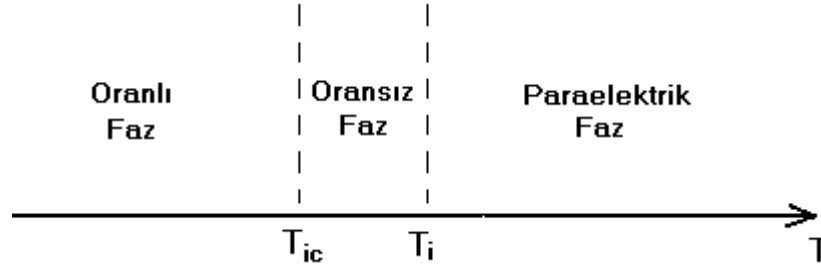
Şekil 2.10 Domen Duvarı



Şekil 2.11 Değişik elektrik alanlarda BaTiO₃ kristalinin domen duvarları

2.2 Oransız Faz Geçişleri

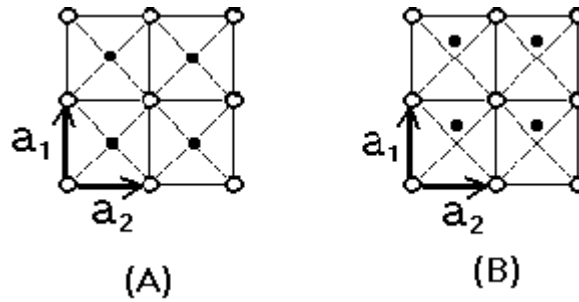
NaNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ vb. gibi daha bir çok ferroelektrik kristalde polar faza geçiş, oransız faz denilen oldukça garip bir faz geçişini takip eder [Strukov and Levanyuk, 1998]. Sıcaklık düşerken, bu kristallerde arda arda, sırasıyla şu faz geçişleri gözlenir: paraelektrik (simetrik), oransız, oranlı (polar) fazlar (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Oransız fazlı kristallerde faz geçişlerinin ardışıklığı

Oransız faza geçiş esnasında bir kristalin simetrisinde değişme meydana geldiğinde ortaya çıkan süper yapı ile ilgileneceğiz. Bu konuyu açıklamak için önce oranlı geçişten bahsedelim.

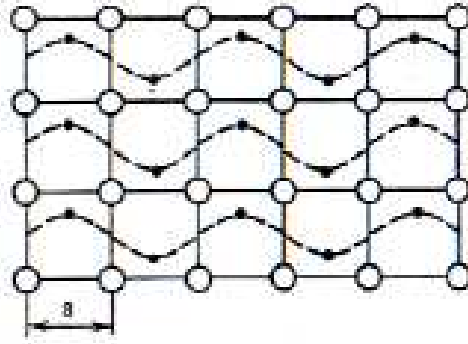
Atomik yer değiştirmelere dik yönde birim hücrenin hacminin iki katına çıkmasına karşılık gelen faz geçişine bakalım (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 a) Paraelektrik faz b) Kristaldeki atomların veya örgünün yer değiştirmesinin sonucunda daha düşük simetriden daha yüksek simetri grubuna geçiş

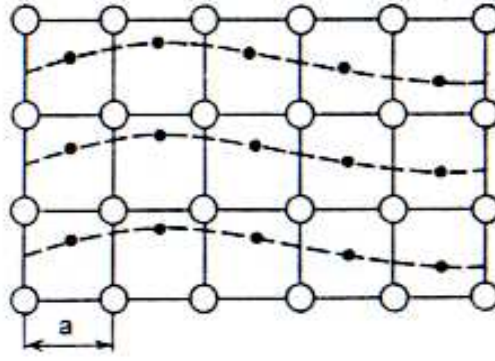
Burada yer değiştirmelerin donmuş dalgasından bahsetmek mümkündür. Şekil 2.14'deki kesikli çizgi ile belirlenmiş hat, simetrik fazın birim hücresinin iki katı

büyükölükte bir periyotla yer değişmelerin donmuş dalgası olarak bahsettiğimiz özel bir durumu tanımlar. Bu olay geçiş öncesi periyoda göre iki kat büyük periyotlu bir süper yapının oluşumu manasına gelir. Bu geçiş oranlı geçiş olarak bilinir.



şekil 2.14 Dalga boyu $\lambda=2a$ olan, periyodu temel periyodun iki katına eşit olan (donmuş) dalga

şimdi faz geçişi öncesi örgü periyodu ile hiçbir şekilde bağdaşmayan bir donmuş dalga düşünelim. Donmuş dalganın λ dalga boyunun birim hücrenin faz geçişi öncesi periyoduna oranı irrasyonel bile olsa herhangi bir sayı olabilir. Bu durumda, süper yapılı bir faz yani bir oransız faz oluşur. Bu süper yapının periyodu temel örgü periyodu ile oransız olur (şekil 2.15). Faz geçişi sonrası örgü periyodu ile faz geçişi öncesi örgü periyoduna oranı bir tam katın yanında virgülden sonra küçük bir miktar sayı ile meydana geliyorsa bu tip faz geçişine oransız faz geçişi denir. TlInS_2 kristalinde 216 K'de meydana gelen ilk oransız faz geçişi için bu sayı 4.0012'dir. 0.0012 küşür sayısı oransızlık parametresi olup oransızlığında miktarı belirler. Bu sebeple oransız fazdaki kristalin ilk ve en önemli karakteristik özelliği hiçbir simetri grubuna dahil olmayışıdır. Sinüsel modülasyon X ışını, nötron ve elektron kırınımı deneylerinde ekstra piklerin ortaya çıkmasına sebep olur. Bu pikler oransız yapı varlığının bir sonucudur.



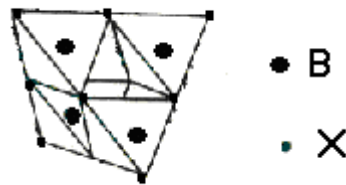
Şekil 2.15 Oransız faz, periyodu temel periyodunun tamkatı olmayan dalga

Oransız fazlar, içinde bir çok bilinmezi bir arada bulundurduğu için halen çok ilgi çekicidir. Kristal yapının belli olmaması ve oransız fazdaki kristallerin hiçbir simetri grubuna dahil edilemeyişi bunlardan sadece ikisidir.

2.3 TlInS₂ Ve TlGaSe₂ Oransız Yapılı Kristallerinde Faz Geçişleri

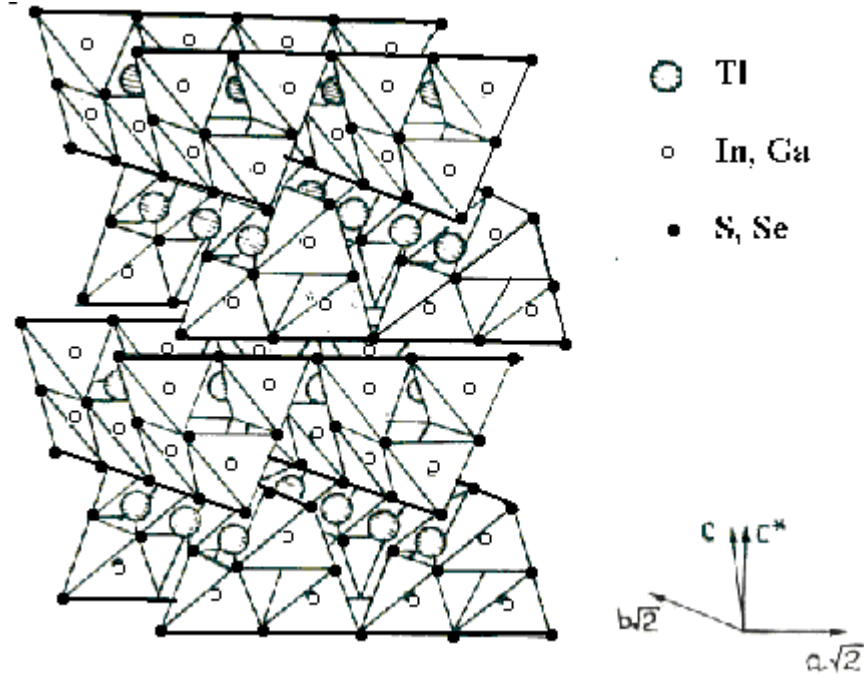
2.3.1 Kristal Yapı

Her iki kristalimiz de oda sıcaklığında monoklinik yapıya ve C_{2h}^6 simetrisine sahiptir. Kristalin temelini B_4X_{10} polihedraller oluşturur (Şekil 2.16). B_4X_{10} polihedra ortak köşeli 4 tane BX_4 tetrahedrallerin bir araya gelmesi ile oluşur. Polihedrallerde ortak köşelerinden dört komşu polihedra ile bağlanır.



Şekil 2.16 B_4X_{10} Polihedrali

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



Şekil 2.17 Kristal örgü

Tablo 2.1 İki Bileşik İçin Kristalografik Verilerin Listesi

Bileşik	Yapı	Uzay Grup	Kafes sabitleri $a(A^\circ)$ $b(A^\circ)$ $c(A)$			C/A	Z	Referans
$TlInS_2$	Monoklinik	C_{2h}^6	10.95	10.95	15.14	100°	16	Allahkverdiev et al.,1983
$TlGaSe_2$	Monoklinik	C_{2h}^6	10.772 16	10.77	15.636	100.06°		Allahkverdiev et al.,1989

2.3.2 $TlInS_2$ Kristalinde Faz Geçişleri

Bu çalışmada incelenen $TlInS_2$ kristali ilk kez 1963 yılında sentezlenmiş ve uzun süre yarı iletken gibi incelenmiştir. Ferroelektrik kristal olduğu 1980'li yılların başında kanıtlanmıştır.

TlInS₂ kristalinde ilk kez 1978 yılında, enine optiksel modların anormal davranışı hakkında, bir bildiri yayınlanmıştır. Bu çalışmada düşük frekanslı enine optiksel modun sıcaklıkla frekans azalması gözlenmiştir.

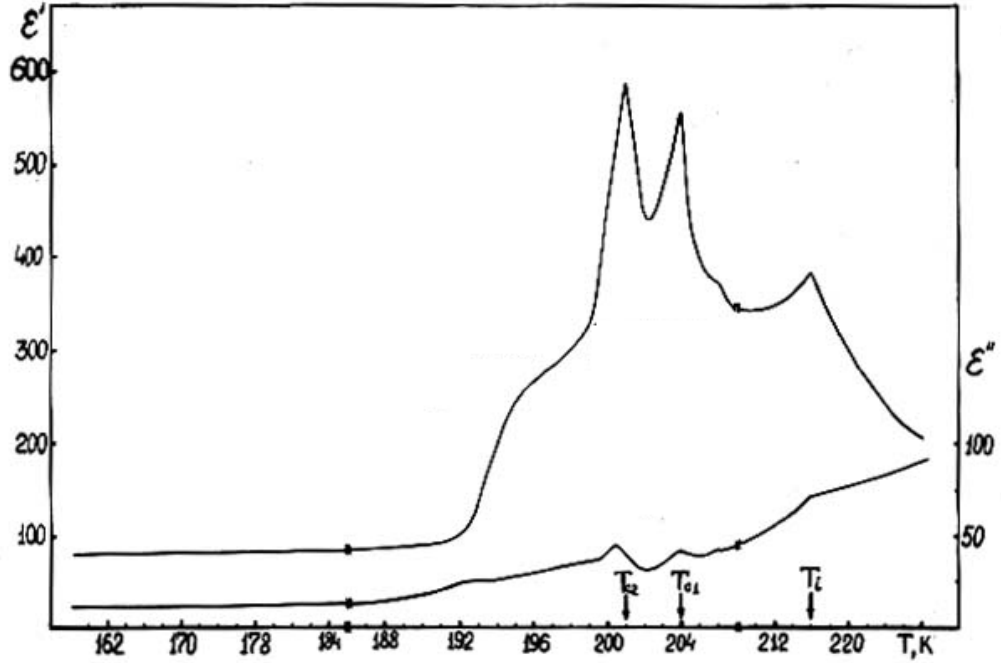
1980 yılların başında kızılötesi dielektrik spektroskopi yöntemiyle, ~180 K ve ~210 K civarında kızıl ötesi spektrolardan maksimumlar gözlenmiştir [Allakhverdiev et al.,1983]. Bu sıcaklıklar civarında kızıl ötesi bölgesinde modların rezonans [Volkov et al.,1983] ve durulma mekanizmalarına sahip olduğu gözlenmiş ve düşük sıcaklıklardaki faz geçişinin Ferroelektrik olduğu öne sürülmüştür. ~210 K civarındaki faz geçişinin tabiatının ne olduğu belirlenememiştir [Vakrushev et al.1984].

Nötron saçılma yöntemiyle yapılan incelemeler bu kristalde ~216 K oransız faza faz geçişinin olduğunu ortaya koymuştur [Salaev et al,1992]. Oransız fazın dalga vektörü $q_m(\delta, \delta, 0.25)$ ve ferroelektrik (commensurate) fazın dalga vektörü $q_c(0, 0, 0.25)$ oldukları (burada düzensizlik parametresi $\delta \approx 0.012$ olmak üzere) bulunmuştur. ϵ' ve ϵ'' ın sıcaklığın fonksiyonu olarak grafikleri aşağıdadır.

Ayrıca $T_i' = 206$ K de de bir anomali gözlenmiştir [Allahverdiev et al.1995]. Sıcaklığa bağımlı dielektrik sabit ölçümlerinin göze çarpan özelliklerinden biri de $T_i = 216$ K de gözlemlenen yüksek sıcaklıklı olan anomaliye ek olarak $T_i' = 206$ K'de görülen anomalinin bir oransız faz geçişi nedeniyle olabilmesidir. Bu anomali nötron saçılması deneyleriyle de uyum içindedir.

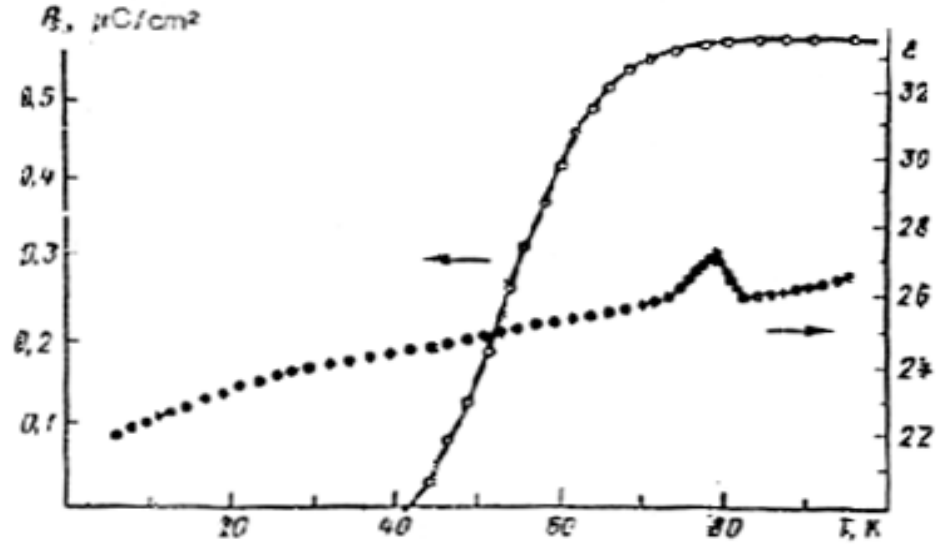
$T_{c2} = 201$ K'de ferroelektrik faz geçişinin hemen üzerinde oransız faz bölgesinde bir faz değişimi olmakta, bununla birlikte bu değişimin meydana geldiği sıcaklık noktasında dalga vektörü bilinmemektedir. Allahverdiev ve arkadaşları ölçümlerinde $T_{c2} = 201$ K geçişi üzerinde TlInS₂ Kristalinde bir dizi faz geçişin olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.18). Bunlar; Oransız faz geçişi (T_i

=216 K), Oransız faz bölgesinin değişimi ($T_i'=206$ K) ve zıt kutuplaşmış(antipolar) durumda faz geçişidir($T_{c1}=204$ K).



Şekil 2.18 TlInS₂ kristalinde ϵ' ve ϵ'' grafikleri

TlInS₂ kristali birde 79 K civarında küçük bir pikin karşılık geldiği bir faz geçişine uğrar (Şekil 2.19). TlInS₂ kristalinde bu faz geçişi, iki alt örgünün kutuplaşmalarının düzen parametresiyle etkileşmesine bağlı olduğunu göstermiştir. Kristal yapısına bakarak TlInS₂ kristalinin birim hücresinde InS₄ tetrahedrallerinin içinde In atomları merkez pozisyonları tutmakta ve In₄S₁₀ polihedrallerin arasında Tl atomlarından ibaret olan birbirine dik iki zincirlerden mevcut olmaktadır. Yukarıda sözü edilen iki alt örgü modeli bu atomlara bağlıdır. Dolayısıyla bu alt örgüler bu iki merkezci atomların (Tl ve In) vasıtasıyla olmaktadır. 79 K 'nin aşağısında histeresiz eğriler sıcaklık aşağıya indikçe aradan kalkmakta ve 40 K civarında kendiliğinden polarizasyon sıfıra inmektedir. Bu olay, oluşmuş olan iki alt örgünün kutuplamalarının 79 K altında bir etkileşmede bulunduğunu ve kendiliğinden polarizasyonun sıfıra inmesi bu alt örgülerin kutuplamalarının birbirine göre zıt yönde olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.19 TlInS₂ Kristalinin 80 K civarında ki P_s ve ε Grafiği

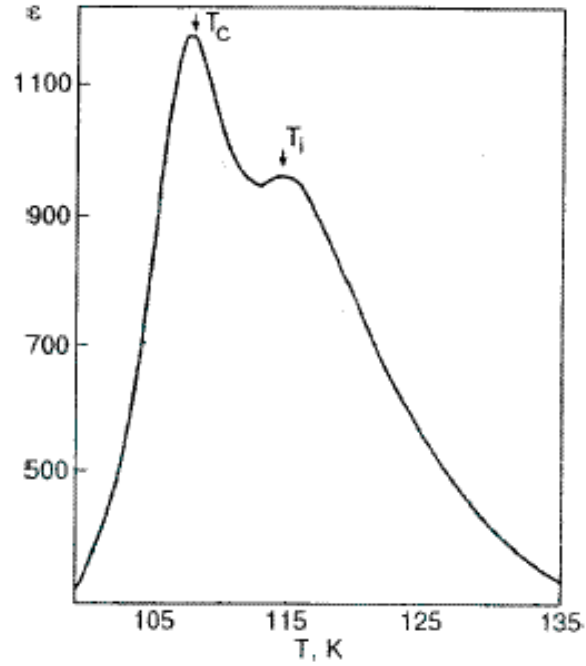
2.3.3 TlGaSe₂ Kristalinde Faz Geçişleri

Geçen yıllardan beri, yapısal faz geçişine uğraması dışında, ferroelektrik ve yarı iletken özelliklerin bir arada bulunmasından dolayı üç tabakalı kalgonejen TlGaSe₂ kristaline olan ilgi artmıştır. Oda sıcaklığında TlGaSe₂ bileşiği, monoklinik kristal yapısında ve C_{2h}⁶ uzay simetri grubuna dahildir.

TlGaSe₂ kristalinin yapısı; köşelerinde kalgojen atomu bulunan 4 elemanlı GaSe₄ tetrahedrallerinin birleşiminden meydana gelen, metal kalgonejen tabakalı Ga₄Se₁₀ polihedron kompleksin yapısıyla karakterize olur. Tek değerlikli Tl iyonları metal kalgojen tabakalar arasındaki üçgen kavite içine yerleşir.

Optik ölçüm sonuçlarına göre[Aliev et al.,1984] TlGaSe₂ kristali soğuturken, ~120 K'de paraelektrik fazdan oranlı faza olmak üzere ikinci tür faz geçişine uğrar ve kristalin Curie sıcaklığı olan ~107 K'de oranlı faza olmak üzere birinci tür faz geçişi yapar.

Dielektrik ölçüm sonuçlarına [Allakhverdiev et al.,2000] göre ise paraelektrik fazdan oransız faza geçiş sıcaklığı 115 K olarak bulunmuştur (Şekil 2.20).



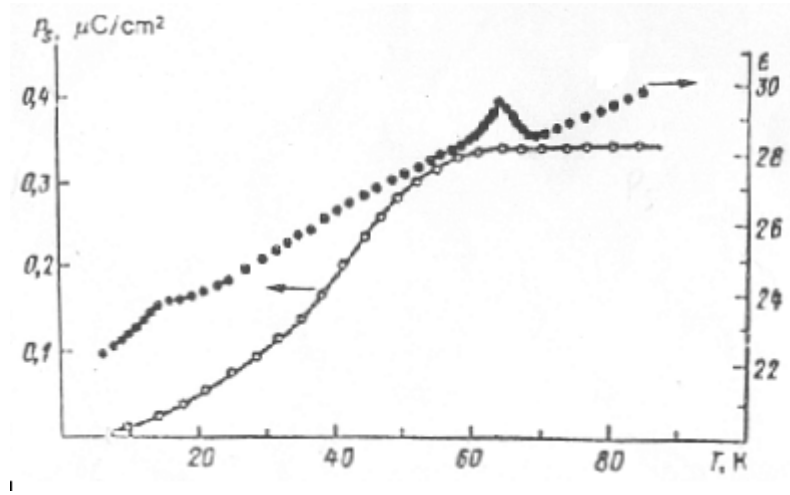
Şekil 2.20 TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin değişimi

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

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

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

Yakın zamanda, yukarıda tanımlanan ardışık faz geçişlerine ek olarak zayıf ferroelektrik faza geçiş gözlenmiştir (Şekil 2.21) [Allakhverdiev et al.,1992]. Yazarlara göre bu olay, Dvorak ve İshabishi 'nin 1972'de önerdiği, eşit olmayan iki alt örgü modeli kullanarak açıklanmıştır.



Şekil 2.21 TlGaSe₂ Kristalinin 60° K Civarında Ps ve ε Grafikleri

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

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

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

Yaptığımız deneylerde TlGaSe₂ kristali soğutulurken T_i ~242 K civarında yeni bir dielektrik anomali elde edildi. Yukarıdaki farklı deneysel metotlarla gözlenen paraelektrik fazdan oransız faza II. tür faz geçişi olduğu anlaşılan bu anomali dielektrik spektroskopi yöntemiyle ilk defa elde edilmiş oldu. Bu faz meydana geldiğinde bu fazın kristal simetrisi ve oransızlık parametresi hakkında bir şey bilinmemektedir.

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

Aynı zamanda 120 K ile 250 K sıcaklıkları arasında TlGaSe_2 kristalinin fiziksel özellikleri değişimi, hem oransız yapının direk olarak gözlenmesi, hem de oransız modilasyonun etkisi hakkında hiçbir bilgi yoktur.

3 Deney Düzeneği

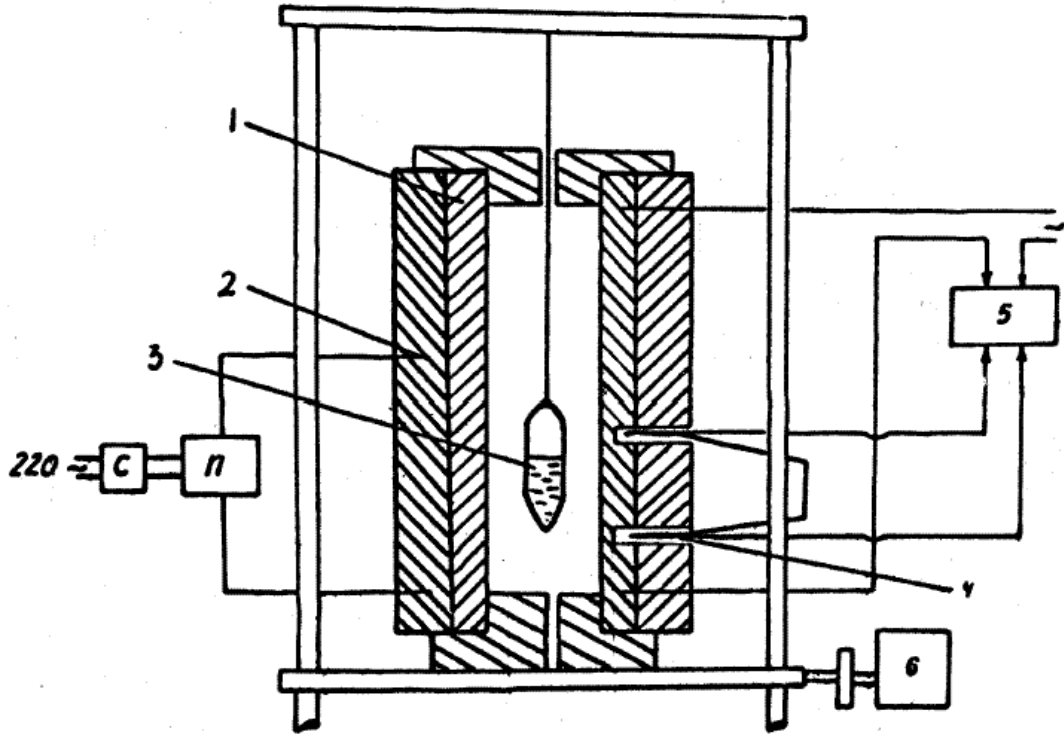
3.1 Kristal Büyütme

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

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

İncelediğimiz TlInS_2 kristali Azerbaycan Ulusal Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsü Optoelektronik Laboratuvarında Bridgman metoduyla büyütülmüştür. Bütün bileşikler yüksek saflıktaki elementlerden özel bir fırında büyütülmektedir (Şekil 3.1). Hammaddeler eşdeğer molekül oranlarında tartılıp temiz quartz ampullere konulmaktadır. Elementlerin oksitlenmemesi için ampuller vakumlanarak kapatılmaktadır. TlInS_2 kristalinin ergime sıcaklığı yaklaşık 900°C 'dir. Homojenliğin sağlanması için kristal (ΔT) sıcaklık alanından çekilmeden önce bu sıcaklığın üzerinde, fırında iki gün bekletilir. Quartz ampul yavaş ve sabit bir hızda çekilerek homojen bir kristal yapı oluşturması sağlanır. Kristalin çekme hızı 1.2 mm/saat 'tır. İşlem 15 günde tamamlanır.

Kristal katmanlı bir yapıda oluşur. Paralel katlar arası ayrılımlar olabilir.



Şekil 3.1 Bridgman yönteminde kullanılan fırın (1- Ana ısıtıcı 2- Ek ısıtıcı 3- Sentez edilen malzemeyi içeren quartz ampül 4-Isı sensörü 5-Sıcaklık kontrol ünitesi 6-Elektromotor).

3.2 Kristalin Deneye Hazırlanması

Bir çok kristal kesme yöntemi vardır. Kristalimiz kırılgan ve katmanlı yapıda olmasından dolayı kristali her yönden sabitleyerek kesmememiz gerekmektedir. Bunun için özel bir teknik kullanmaktayız. Kristal cam bir altlığın üzerine konulur. Kristali cam bir oda içine hapsedecek şekilde cam parçalar kesilir. Odacığın içersi %70 Çam Sakızı-%30 Parafin karışımı ile doldurulur. Karışım sıcakken sıvı halde uygulanır ve çok kısa sürede donarak kristalimizi sabitler. Karışım, kesilen kristalin yerinden oynayarak parçalanmasını önler.

Kristal düzlem kapasitör yapmaya elverişli olacak şekilde, döner daire elmas bıçakla cam odacık kesilmek suretiyle, kesilir. Kristal parlatma işleminden sonra $5 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ boyutlar civarında olacak şekilde, katmanlara dik yönde kesilmelidir.

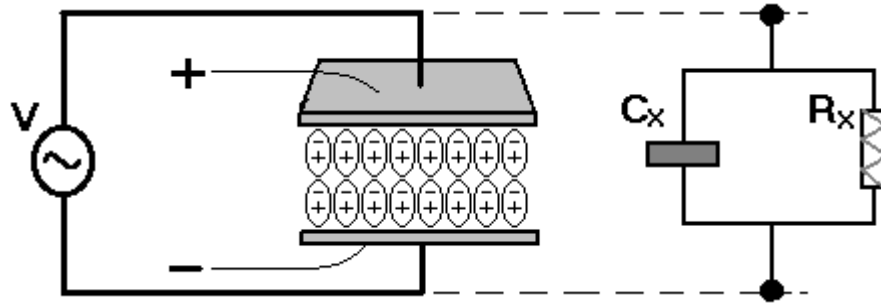
Tekrar ısıtılarak yapışkan karışımımızdan arındırılan kristalin kesilen yüzeyleri parlatılır. Parlatma işleminde 1-20 mikron büyüklüğündeki Al_2O_3 granüller büyükten küçüğe doğru sıra ile uygulanır.

Parlatılmış kristal yüzeyler gümüş yada altın ile kaplanır. Böylece kristalimiz düzlem kapasitör haline gelmiş olur.

3.3 Dielektrik Spektroskopi

Kristallerimizin dielektrik sabiti ve iletkenlik ölçümleri için bu yöntem uygun görülmüştür.

Kristal örneklerin paralel kenarları gümüş kaplıdır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Paralel tabakalı düzlem kapasitör ve eşdeğer devre şeması

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

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

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

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

$$C_0 = \frac{A \varepsilon_0}{d} \quad (3.4)$$

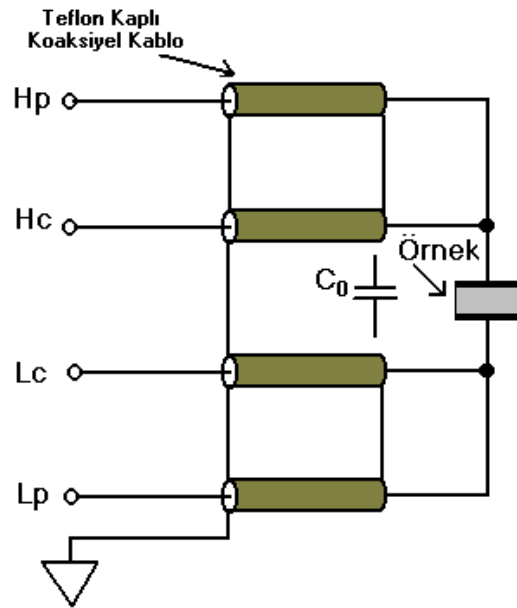
Burada C_0 boşluğun kapasitansı , A elektrot alanı, ω ölçüm frekansı, ε_0 boşluğun dielektrik sabitidir. Bütün ölçümler sabit frekansta ve 5 KHz'te yapılmıştır

Örneğin kapasitans değeri oda sıcaklığında 10 pF mertebesindedir. Kapasitans değeri çok düşük olduğu için her türlü dış faktörden etkilenmektedir. Bu nedenle tüm sistem için özel topraklama hattı kuruldu.

Örnek 10 pF mertebesindedir. Ölçülen büyüklük çok küçük olduğu için kablolardaki ve sistemdeki gerek magnetik alan gerek elektrik alan kirliliği gerekse kablolardaki kayıplar ölçümümüzü olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz faktörleri en aza indirmek için yapılanlar sıralanmıştır.

1. Her bir cihaz ve sistemin parçası kendi aralarında bir etkileşim oluşturmaması için toprak hattına tek noktadan bağlandı. (Şekil 3.3)
2. Empedans analizörü ile kreostatın içersinden örneğe uzanan ölçüm kabloları titizlikle ekranlandı. Kabloların ekleme yerlerinde ekranlama işi üzerinde hassasiyetle durulup BNC kullanıldı. Ayrıca kullanılan kablolarda şu özellikler arandı;
 - Kendi aralarındaki elektrik alandan ve ortamdaki elektrik ve magnetik alandan etkilenmemelidir. Kullanılan kablo koaksiyel kablodur.

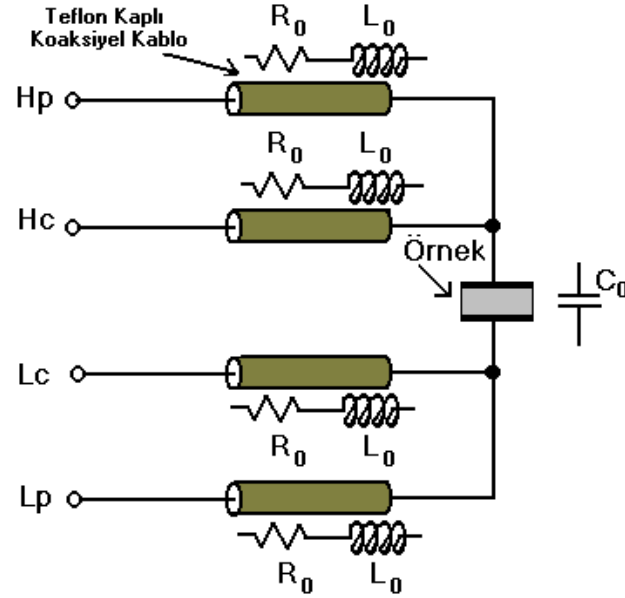
- Çalışılacak sıcaklık aralığında (300-10 K) deforme olmamalıdır. Bu nedenle teflon kaplı kablo seçildi.
- Dalga direnci küçük olmalıdır. Seçilen kablonun dalga direnci 50 ohm'dur.
- Kablonun kendi aralarındaki etkileşimin en aza indirilmesi için Dört Nokta metodu uygulandı. Bu methoda empedans analizörünün Hc (High Current) ve Hp (High Potential) terminal çıkışlarından alınan uçlar örneğe yakın bir yerde birleştirilir. Diğer iki terminal çıkışlarından yani Lc(Low current) ve Lp(Low Potential) çıkışlarından alınan uçlar da örneğin diğer gümüş kontağına yakın yerde birleştirilir. Birleştirilen uçlar örneğin kontaklarına sabitlenir. Kabloların ekranları da aynı işleme tabii tutulur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Dört nokta yöntemiyle kablo bağlantı şeması

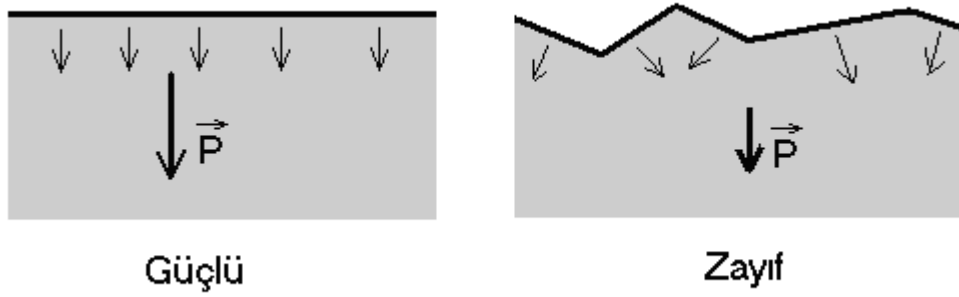
3. Kablolar arası parazitik etkiyi azaltmak için kablo mümkün olduğunca kısa tutuldu. Çünkü ölçüm frekansı arttıkça indüktansın (L) etkisi artar ve indüktansın varlığı ölçümde rezonans olarak

görünür. Bu indüktans direnci de dielektrik ölçümüzü 15 MHz'de sınırlamaya zorlar (Şekil 3.4). Bu nedenle bütün ölçümler 5 KHz sabit frekansta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Şematik bağlantı diyagramı

4. Dielektrik Spektroskopi yönteminde düzlem kapasitör şeklindeki örneğin kontak olarak kullanılacak paralel kenarları iyi iletken ve paslanmaz (uzun ömürlü) bir metalle kaplanması gereklidir. Bunun için altın en uygun iletkenidir. Altın kaplama işlemi için termal evaporasyon cihazı kullanıldı. Örnek kaplama işlemine tabi tutulmadan önce, kontak dışı yüzeylere altın kaplanmasını önlemek için alüminyum folyo maske yapıldı.
5. Örnek yüzeyindeki en küçük pürüzler dielektrik ölçümleri kötü etkiler. Bu pürüzlerin toplam polarizasyona katkılarının büyüklükleri farklı olur (Şekil 3.5). Bu yüzden örneğin kontaklanacak paralel yüzeyleri parlatılıp temizlenmelidir.



Şekil 3.5 Pürüzler ve polarizasyona katkıları

3.4 Kreostat, Sıcaklık Kontrolü, Yazılım

3.4.1 Kreostat

Kullanılan kreostat 4 K kapalı devre soğutucudur ve He gazıyla çalışmaktadır (Şekil 3.6). Helyum pompasındaki basınç altındaki sıvı helyum numunenin bulunduğu kısmın altındaki odacıkta gaz haline gelir ve ortamdan ısı alır. Tekrar pompa yardımıyla gaz sıvıya dönüştürülür ve soğutma sıvısına ısı enerjisi aktarılır.

Kreostatın içerisinde iki bağımsız bölüm vardır. Birinci kısım kapalı döngü He gaz odası, ikinci kısım ise örneğin konulduğu havası boşaltılmış oda olmak üzere iki kapalı odacığa sahiptir. İki bölüm arasında ısı alışverişinin güçlü olabilmesi için bölme saf bakırdan yapılmış ve sertlik için titanyum kaplanmıştır.

Kreostat içinde örneğin bulunduğu odanın havası, vakum pompası ile boşaltılmaktadır (Şekil 3.6). Deney yapıldığı sırada basınç değeri 10^{-5} mbar civarındadır.

Kreostat Helyum gazı ile çalıştığından Azot gazı ile çalışan kreostatlara göre daha düşük sıcaklıklara inebilmektedir. Azot kreostatları 80-90 K kadar soğutmasına rağmen, bizim kurduğumuz sistemde 7.5 K civarına kadar soğutma yapılabilir (Şekil 3.6).

Kreostatin soğutma hızı yaklaşık 3 K/dakika olup, ölçümlerimiz 1 K/dakika ile yapıldığından sıcaklık kontrolü için ayrıca bir cihaz gereklidir.

3.4.2 Sıcaklık kontrolü

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

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

GaAlAs diyotu mümkün olduğunca örneğin yanına yerleştirilerek örneğin sıcaklığının en doğru ölçülmesi sağlanır.

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

3.4.3 Yazılım ve Sistem

IEEE 488 GBIP Interface veri kartı ile bilgisayar, Sıcaklık Kontrol ve Empedans Analizör cihazları arasında veri alış-verişi sağlanmıştır.

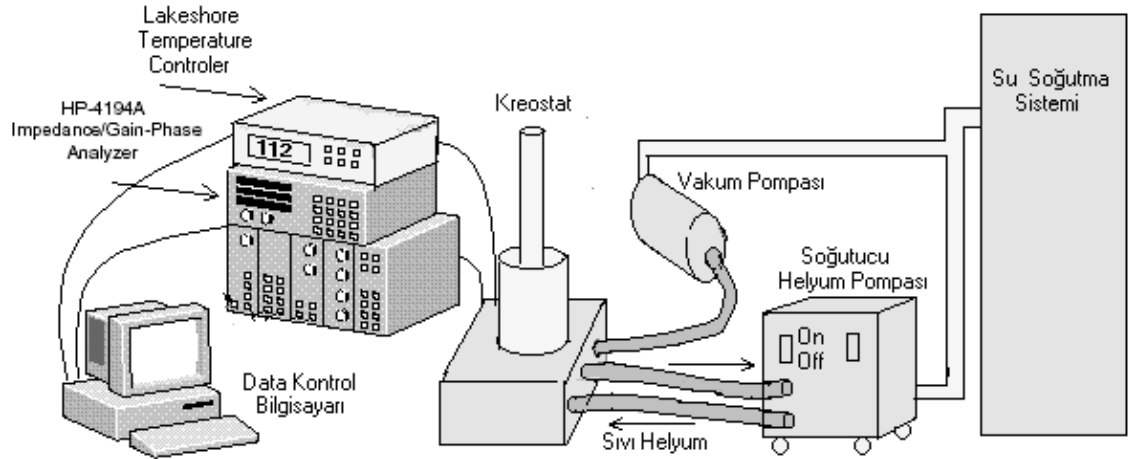
Sıcaklığın kontrolü, Empedans Analizör cihazının kontrolü, veri alış-verişi ve sonrasında grafiklerin elde edilmesi aşamalarında yaptığımız programlardan yararlandık.

Bu programlarımızın, ölçüm sonuçlarını anında değerlendirip grafik olarak görmek istememizden dolayı, görsel bir program olması tercih edildiğinden yazılım dili Borland Delphi 6.0 seçildi. Kendi yaptığımız programın yapım ve geliştirme aşaması 1 yıl sürmüş ve halen geliştirmeye devam etmektedir.

Programlarımızda kapasitans, iletkenlik, sıcaklık, frekans değerleri kaydebilmektedir.

Ölçümlerimiz için iki farklı program kullanıldı.

- Sıcaklık değişimi altında belirli frekanslarda kapasitans-iletkenlik ölçen ve çizen program; aynı anda 4 farklı frekanstaki kapasitans-iletkenlik değerlerini okuyup grafiğe çizebilmektedir. Sıcaklık değerini Sıcaklık Kontrol cihazından sık sık okuyup bir önceki ölçümü ile karşılaştırıp gerekli fark sağlandıysa, Empedans Analizör cihazından kapasitans-iletkenlik değerlerini okuyup kaydeder ve grafiğe eklemektedir.
- Sabit sıcaklık ve frekansta (5 KHz) zamana karşılık kapasitans-iletkenlik ölçen ve grafik çizen program; Sabit zaman aralıkları boyunca sabit bir frekanstaki kapasitans-iletkenlik değerini okuyup grafiğe çizebilmektedir. Kendi bünyesindeki zaman sayacına göre belli aralıklarla empedans analiz cihazından ölçüm sonuçlarını ve sıcaklık kontrol cihazından anlık sıcaklığı alıp zamana karşılık kapasitans grafiği çizmektedir.



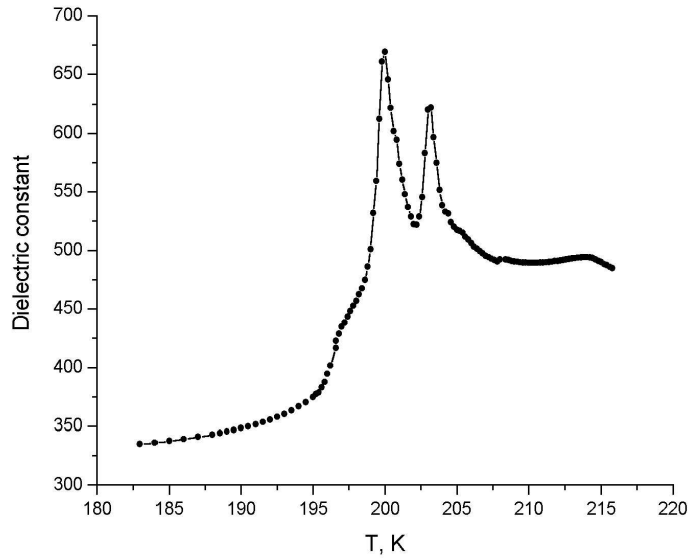
Şekil 3.6 Ölçüm sisteminin genel görünüşü

4 Deney Sonuçları

4.1 TlInS₂ Kristali

4.1.1 Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağintısı

Yapılan dielektrik ölçümler sonucu TlInS₂ kristalinin oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda ardışık faz geçişlerine uğradığı görüldü (Şekil 4.1). Bunlardan ilki olan oransız faza geçiş $T_{i1}=216$ K’de meydana geldi. Diğer oransız faz geçişi $T_{i2}=206$ K’de meydana geldi. $T_{c1}=204$ K’deki faz geçişini antipolar düzendeki oransız fazdan $T_{c2}=201$ K’de polar düzendeki oranlı ferroelektrik faza geçiş takip eder. Ayrıca 195 K civarındaki omuz bölgesi de ölçümlerimizde net olarak görülmektedir.

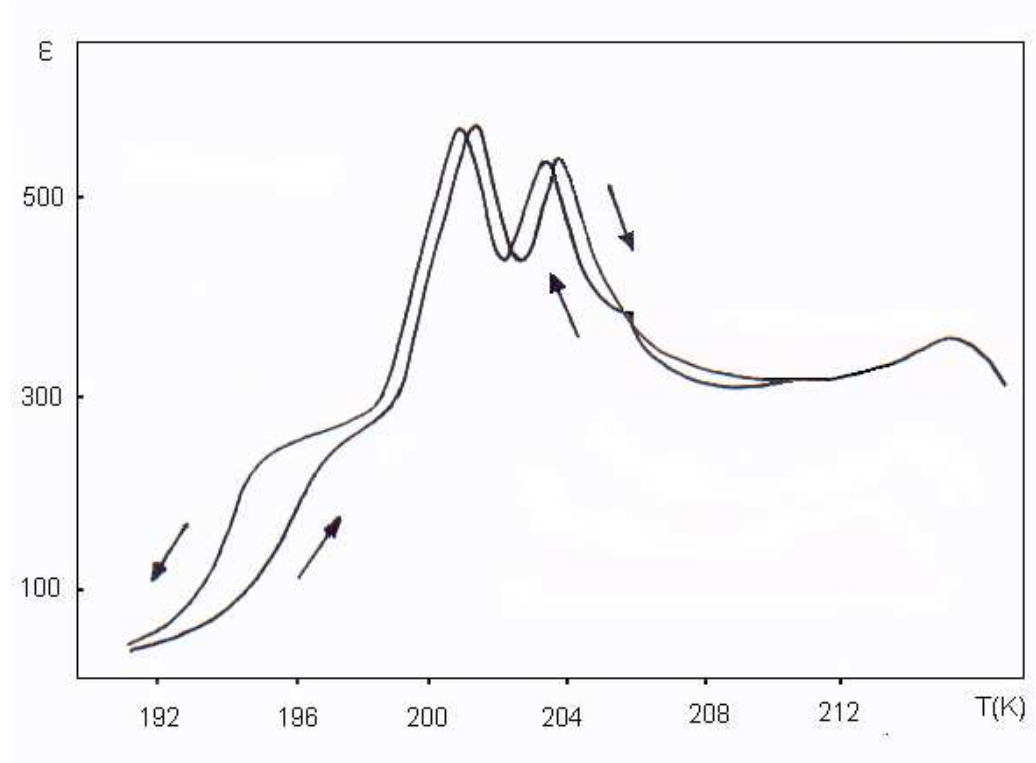


Şekil 4.1 TlInS₂ kristalinin sıcaklık bağımlı dielektrik sabiti

4.1.2 Termal Histerezis

Sıcaklık bağımlı dielektrik sabitinin real kısmı ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında ölçüldü (Şekil 4.2). $\epsilon'(T)$ ‘nin değeri sıcaklığın değişim yönüne bağlı

olduğu Şekil 4.2’de görülmektedir. Ayrıca kristalin paraelektrik fazdan oransız faza geçiş yaptığı 216 K’de hiçbir histerezis gözlenmemiştir.



Şekil 4.2 Isıtma ve soğutma işlemleri boyunca dielektrik sabitinin değişimi

204 K ve 201 K’de ki faz geçişleri civarında ise dielektrik sabinin ısıtma ve soğutma işlemleri sırasındaki değerlerinde açıkça görülür farklar ortaya çıkmaktadır. Kristal bu sıcaklıklarda sırasıyla 0.24 K ve 0.28 K kadar bir termal histerezis ortaya koyar.

Şekilden de görüldüğü üzere en büyük termal histeri 195 K civarındaki omuz bölgesinde bulunmaktadır ki değeri yaklaşık 1.5 K kadardır.

TlInS₂ Kristalinde bu gözlenen histeri domen benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu uzun zamanlı yarı kararlı durumların oluşumu yüzünden meydana geldiği söylenebilir.

Fenomenal teoriye göre [Blinc et al., 1984; Mashiyama and Unruh, 1983] Oransız fazdaki uzun zamanlı yarı kararlı durumların varlığı şöyle açıklanabilir:

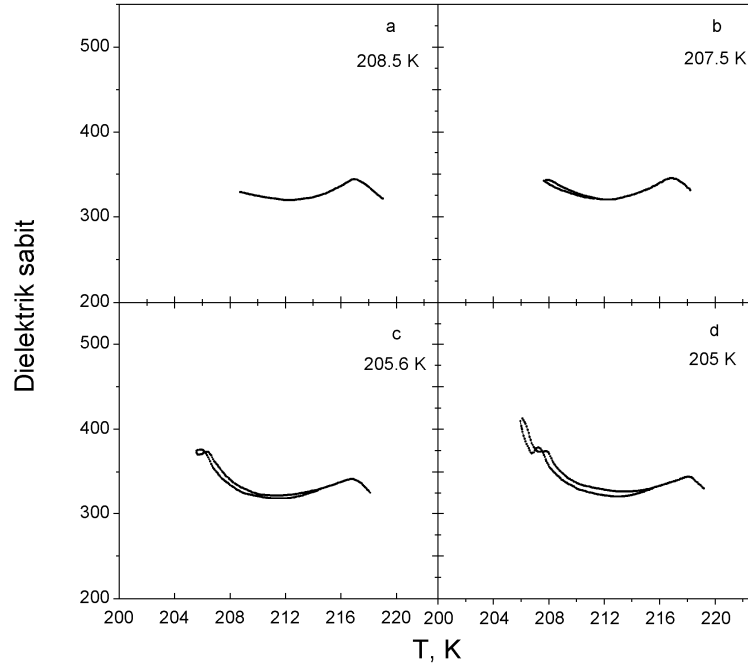
Kristalin sıcaklığı kilit (Lock-in) geçişi olarak adlandırılan faz geçiş sıcaklığına (204 K) yaklaştıkça, solitonlar kristal örgüsüne dikkate değer bir etki yapacak şekilde birbirine yaklaşır. Yani modüle faz periyodu kristalin periyoduna yaklaşır ve dikkate değer bir etkileşim yapmaya başlarlar. Bu domen duvarlarının pinnigine artış verir.

Oransız faz bölgesinde histerezisin meydana geldiği sıcaklık aralığını tanımlamak için, bu faz bölgesinde, farklı sıcaklıklarda kristalin sıcaklığının gidiş yönünü geri çevirmek suretiyle gerçekleştirilen, ısıtma ve soğutma işlemleri tekrarlanmıştır (Şekil 4.3).

Histerezisin 208 K'den dönüş ile ortaya çıktığı görülmektedir. Daha önceki sıcaklıklardan dönüşte ise ortaya çıkmamaktadır (Şekil 4.3(a)). Bu sıcaklığa TlInS_2 kristali için solitonların oluşmaya başladığı sıcaklık noktası denebilir.

Bizim incelediğimiz bölge (204-208 K) yapısal teoriye göre, termal histerinin görünmesinin açıklaması olan faz modüle dalgalarının değiştiği bölgedir. Bu sıcaklık aralığında sinüsel modüle olmuş domen benzeri soliton yapı yer almaktadır.

204 K'deki faz geçişine yaklaştıkça soliton yapının kristal örgüsü ile dikkate değer bir etkileşim yapmasına yetecek derecede daraldığı görülür. Zira dikkat edilirse dönüş sıcaklığı 208 K'den daha düşük sıcaklıklara doğru gittikçe histerezis miktarı daha da artıyor (Şekil 4.3 (c)-(d)). Bu da yukarıda sözünün ettiğimiz etkileşimin artmasından meydana gelmektedir. Etkileşim arttıkça domen duvarlarının pinninginde de artış olur. Bu durumdan domen benzeri soliton yapı hareketliliği de etkilenir. Böylece soliton yapının denge durumuna ulaşması gecikmiş ve uzun zamanlı metastabil durumlar oluşmuş olur.



Şekil 4.3 TlInS₂ Kristalinin zaman bağımlı dielektrik sabitinin belli sıcaklıklardan dönüş grafiği

4.1.3 TlInS₂ Kristalinde Hafıza Etkileri

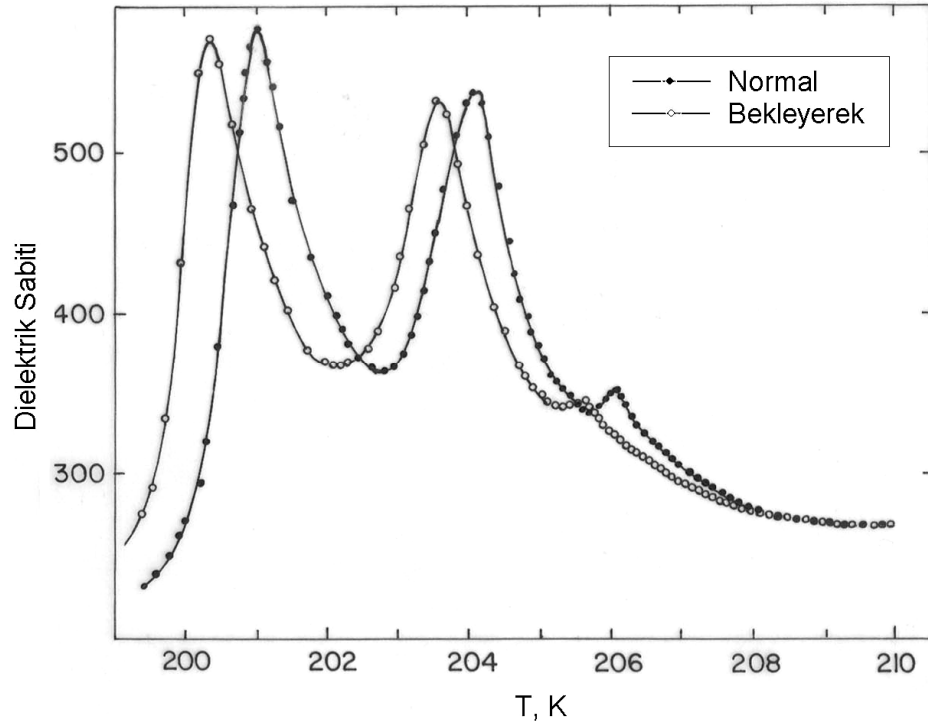
Hafıza etkisini bir çok oransız faz ortaya koyan materyal için incelemiştir. Bu olayı açıklamak için en iyi model olarak DDW (defect density wave) modeli [Folcia et al.,1988] kullanılmıştır. Bu modele göre hafıza etkisi, hareketli kusurlar tarafından modülasyon dalgasının pinning edilmesinden kaynaklanır. Termal bekletme esnasında bu kusurlar modülasyon dalgasına difüze olurlar. Sonra kristal bekletme sıcaklığında uzaklaştığında kusurların yavaş hareketliliğinden dolayı kusur yoğunluklu modülasyon dalgası (DDW) kalır. Sonuç olarak DDW modülasyon vektörünü bekleme sıcaklığına kilitlenmeyi dener. Böylece kristalin dielektrik sabitinde azalma, başka deyişle pikin sıcaklık boyunca yerinde değişme görülür

Oransız faz içerisinde kristal sabit bir sıcaklıkta bir süre bekletildikten sonra dielektrik sabitin davranışını incelendi. Bunun için 210 K’de ve 205 K’de bekletme işlemleri yapılmıştır.

Ölçümler şu şekildedir; kristal önce oda sıcaklığından 210 K'ne kadar soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 5 saat süre ile bekletilmiştir. Bekletme esnasında kristalin dielektrik sabitinde değişim gözlenmemiştir. Sonra kristal 90 K'ne kadar soğutulmuştur. Kristalin bu işlemler boyunca dielektrik sabitinin değişimleri kaydedilmiştir (Şekil 4.4).

Kristalin dielektrik sabitinde dikkate değer değişimler 206 K, 204 K ve 201 K 'de meydana gelmiştir. Bu piklerin yerinde meydana gelen değişimler sırası ile 0.4 K, 0.6 K ve 0.8 K civarındadır. Bu sıcaklık noktaları sırası ile birinci ve ikinci oransız ve birinci oranlı faz geçiş sıcaklıklarına karşılık gelir [Allakhverdiev et al.,1995]. Bu gözlenen hafıza etkisi oransız fazın bir sonucu olarak ortaya çıkan sinüsel modüle olmuş oransız faz dalgaları ile hareketli kusurların etkileşimi göz önüne alınmak suretiyle açıklanabilir.

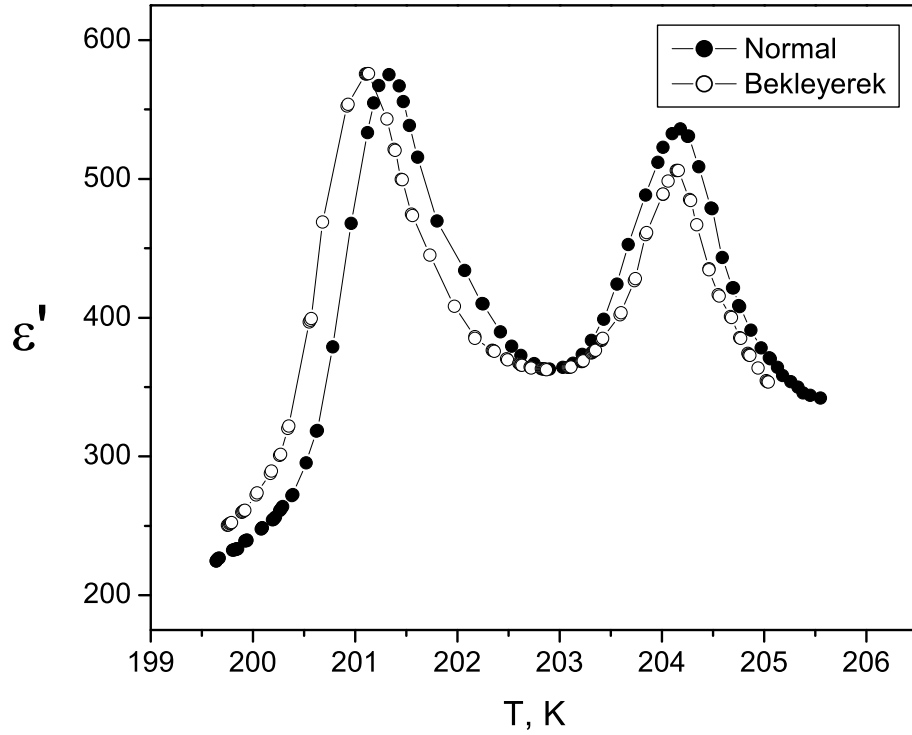
210 K'de bekleme sırasında kusurlar oransız fazın modüle olmuş dalgalarını tekrar oluştururlar. Kusurlar yavaş hareketliliğinden dolayı sıcaklık azalsa bile sinüsel modüle olmuş modülasyon dalgalarının yoğunluğu kolayca azalmaz ve sonrasında kristal sanki daha yüksek sıcaklıkta bulunuyormuş etkisi gösterir. defekt yoğunluklu dalgalar modeline de uyumlu olan şöyle bir sonuç ortaya çıkar ; Defekt yoğunluklu dalgalar sinüsel modüle olmuş yapının domen benzeri soliton yapıya dönüşmesinin geciktirmiş olur.



Şekil 4.4 TlInS₂ kristalinin 210 K'de 5 saat bekletildikten sonra hafıza etkisi

205 K'de 5 saat süre ile bekletildikten sonra soğutma işlemleri sonucunda dielektrik sabiti değişimi ölçülmüştür (Şekil 4.5). 204 K'deki pikin yerinde bir değişim olmazken 201 K'de gerçekleşen pikin yeri yaklaşık 0.2 K kadar bir değişim göstermiştir.

204 K'de gerçekleşen pikin değerinin kaymama sebebi, güçlü modüle olmuş yapının (soliton) 205 K'den daha üst bir sıcaklıkta (208 K'de) meydana gelmesindendir. Bu davranış soliton bölgesinde hafıza etkisinin olmadığı görüşünü [Folcia et al.,1988] doğrulamaktadır.



Şekil 4.5 TlInS₂ kristalinin 205 K’de 5 saat bekletildikten sonra hafıza etkisi

4.1.4 TlInS₂ Kristalinde Zamanla Durulma

Oransız fazdan itibaren devam eden soğutmadan sonra oranlı faz geçişinin altında farklı sıcaklıklarda dielektrik sabitin bozulmasının gözlenmesi (yani bir omuz bölgesinin ortaya çıkması) farklı iki sıcaklık davranışı ile iki karakteristik relaksasyonel zaman sabitinin varlığını ortaya koymuştur. 194K – 200K sıcaklık aralığındaki bu garip davranış, farklı iki oranlı ferroelektrik fazın varlığına karşılık gelen kaotik durumun varlığının bir sonucu olarak düşünülebilir

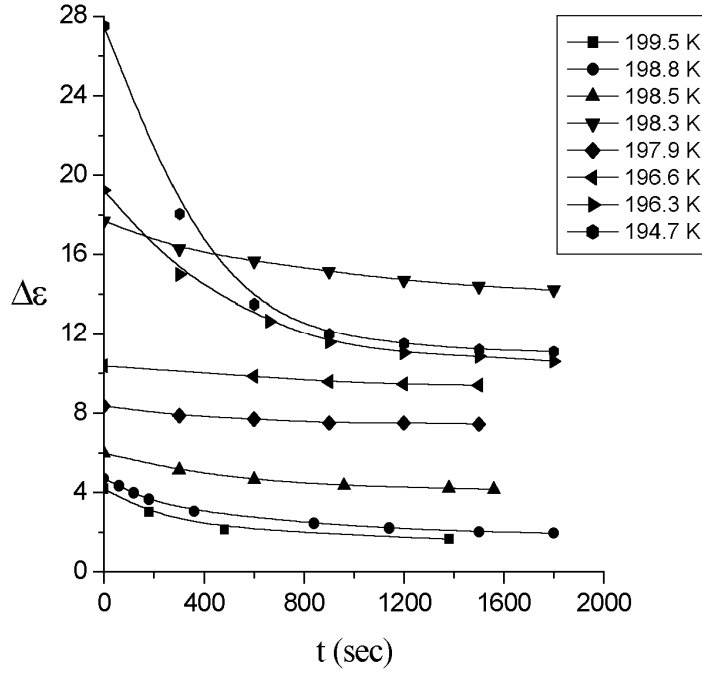
Ferroelektrik eksen boyunca TlInS₂ kristalinin dielektrik sabiti oranlı ve oransız fazda olağanüstü termal histerezis ortaya koyar. Isıtma ve soğutma işlemleri esnasında ölçülen dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Şekil 4.2’den görüldüğü gibi en büyük histerezis oranlı faz geçişinin ($T_{c2} \sim 201$ K) daha altında, 195 K civarında gözlemlendi. Bu gizlenen olay domen benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu uzun zamanlı yarı kararlı durumların oluşumuna atfedilmektedir. [F.M.Salaev et al, 1992]’e göre 194 K – 196 K sıcaklık

aralığındaki termal döngüde dielektrik alınganlığın değeri ardışık her bir ısıtma ve soğutma işlemleriyle azalmıştır. Bu şekilde bir kararsız davranış kaotik durumu tanımlayan karakteristik bir davranıştır. Bu durumun varlığı incelenen sıcaklık aralığında en azından iki farklı fazın olmasının kanıtıdır.

TlInS₂ kristalinin ferroelektrik fazında yarı kararlı kaotik durumunun varlığı Raman [Anikeev et al.,1990] çalışmasında önerildi. Bunun yanında, geniş bir sıcaklık aralığında dielektrik histerezis döngü [K.R.Allakhverdiev et al,1995] ve ses hızı ve absorpsiyonu çalışmaları [Ilisavsky et al.,1991], 195 K civarında bazı özel durumlar ortaya koydu. 201K ve 204K sıcaklıklarında sırasıyla improper ve proper ferroelektrik fazın eş zamanlı olarak meydana gelmesi kaotik durumun varlığını doğrulamaktadır.

Kaotik fazda yarı kararlı durumların ve faz dönüşümlerinin durulma davranışını kontrol etmek için, 194 K-200 K sıcaklık aralığında sekiz farklı sıcaklıkta sabit tutularak dielektrik sabitin zamanla değişimi incelendi (Şekil 4.6). Bunun için kristal paraelektrik fazdan sabit bekletildiği sıcaklığa kadar soğutuldu. Bu bekletme işlemi boyunca dielektrik sabitin zamanla değişimi gözlenmiştir.



Şekil 4.6 Kaotik durumun bölgesinde bazı sıcaklık noktalarında dielektrik sabitin zamanla değişimi

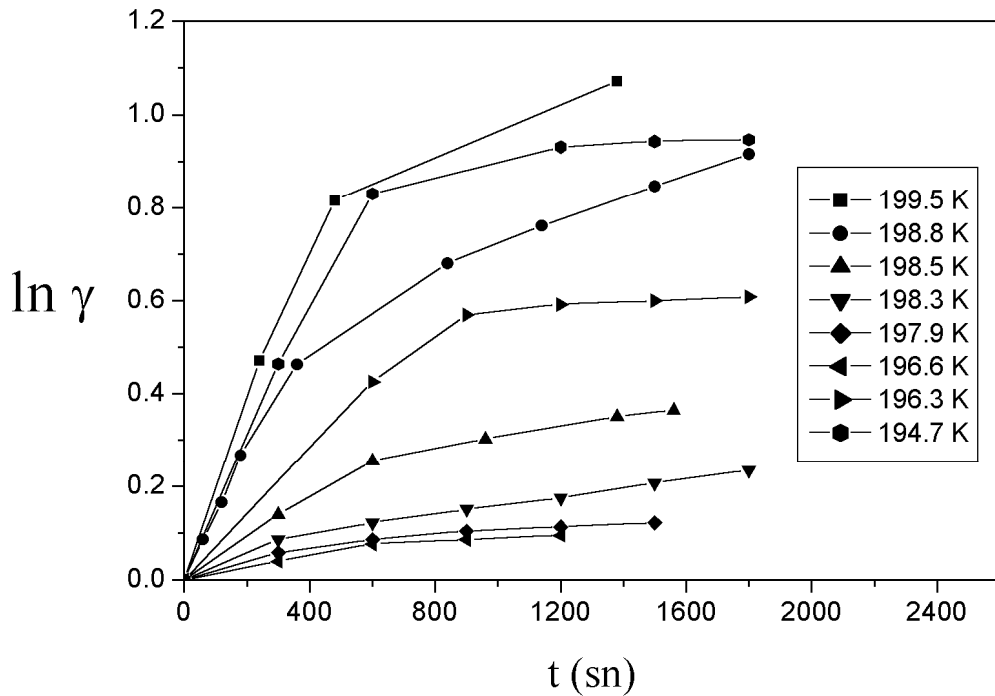
Kristalin bekletildiği sıcaklıklardaki ϵ_{∞} (dielektrik sabitin denge değeri) ısıtma ve soğutma işlemlerinde o sıcaklıktaki dielektrik sabitinin değerlerinin farkının ortalamasına eşittir.

Dielektrik sabitin zamanla değişimi şöyle ifade edilmektedir.

$$\epsilon_t = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Denklemden ϵ_0 ve ϵ_{∞} değerleri sırasıyla $t=0$ ve $t=\infty$ daki dielektrik sabitin değerleridir. τ ise durulma süresidir.

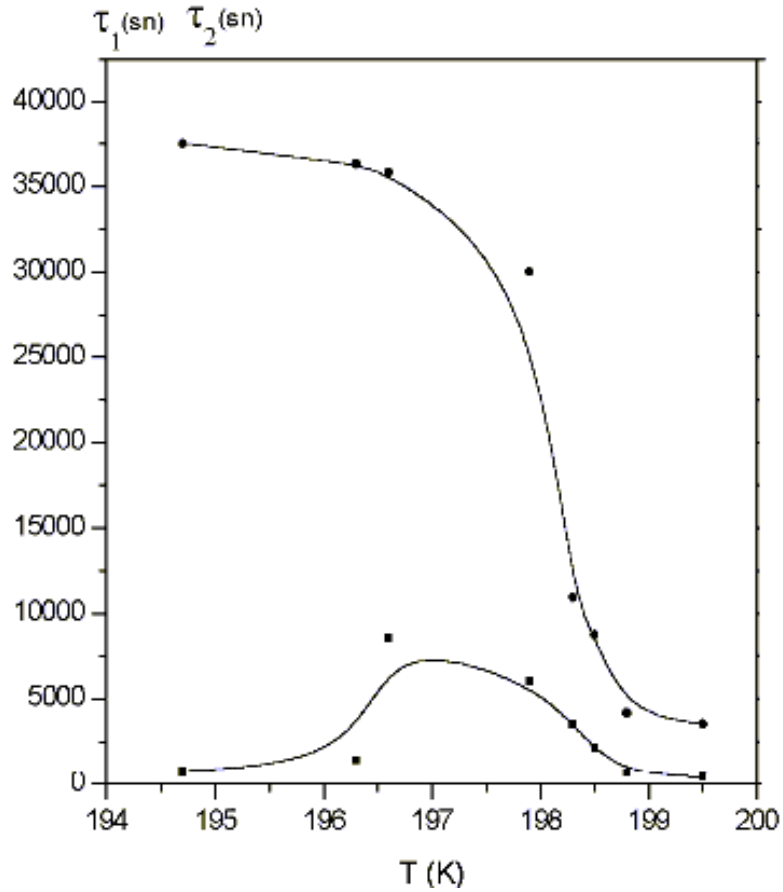
Karakteristik durulma zamanlarını hesap etmek için $\ln \gamma = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_t - \epsilon_{\infty}}$ ifadesinin t 'ye göre grafiği oluşturuldu (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 $\ln \gamma$ 'nın zamanla değişimi

Tüm eğrilerin zamanın lineer fonksiyonu olduğu görülmektedir. Bu eğrilerin eğimlerinin ters değerleri durulma zamanlarını ifade eder.

Şekilde de görüldüğü gibi iki farklı durulma davranışı olduğu görülmektedir. Doğal olarak, bu durulma zamanları incelenen aralıktaki farklı fazların eşzamanlı olmasına bağlanabilir. Böylece, kaotik fazdaki durulma zamanlarının sıcaklık bağımlılıkları kullanılmak suretiyle sıcaklığın değişmesiyle faz geçişlerinin kinetiğini çalışmak mümkündür. Sonuç olarak, kaotik fazın zamanla değişimi hakkında bilgi elde etmek mümkündür.

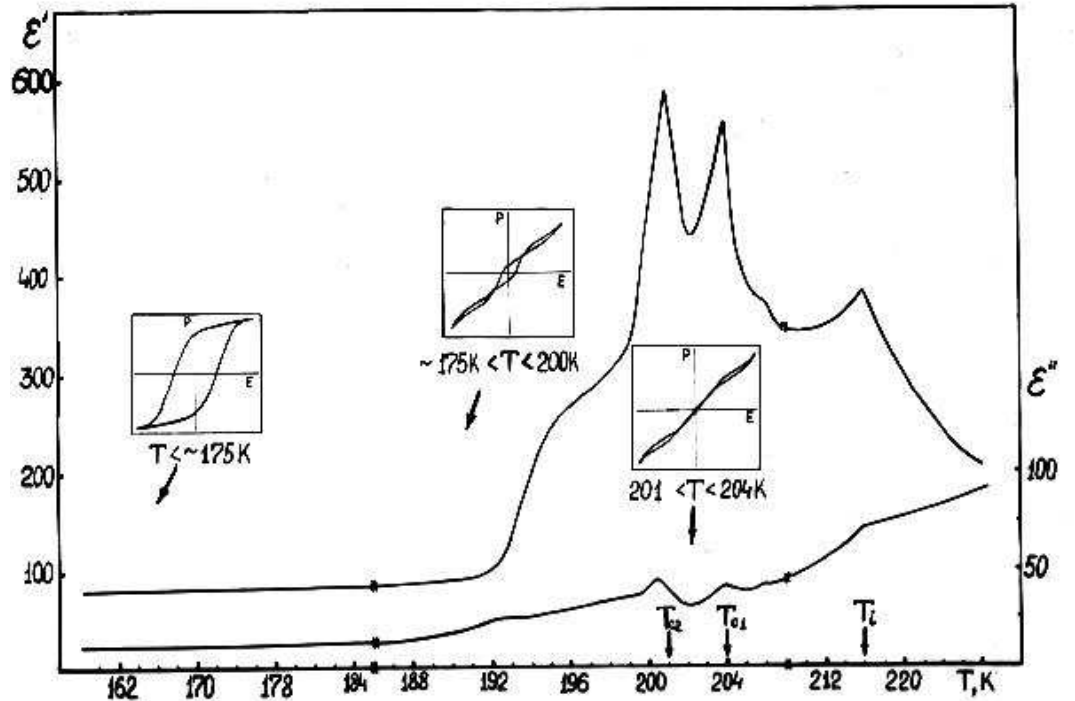


Şekil 4.8 İki farklı durulma zamanının varlığı ve sıcaklıkla değişimi

τ_1 ve τ_2 durulma zamanlarının sıcaklık bağımlılıkları şekil 4.8’de gösterilmiştir. Sıcaklığın 200 K’den azalması ile τ_1 artar ve bir maksimuma ulaştıktan sonra azalır. Diğer zaman sabiti τ_2 ise önce giderek artar ve sonra da sabit kalır. Bu sabit kalış fazlardan birinin kararlı olmasından kaynaklanır. Diğer durulma

zamanının azalması, sıcaklık azalırken ikinci eş zamanlı durumun(τ_2) bu fazın(τ_1) polar bölgelerini yok etmesine atfedilmektedir.

[Allakhverdiev et al.,1995]'de düşünüldüğü gibi kristal 201K'in altına soğutulması ile 195K civarında iki parçalı bir histerezis eğrisinin üçlü eğriye dönüşmesi söz konusudur (Şekil 4.9). Bu olay iki polar fazın eş zamanlı olması ile bağdaşır. Devam eden sonraki soğutma işlemi sonrası eğri standart ferroelektrik eğrisine dönüşür. Bu, soğutmanın sonrası proper ferroelektrik fazın bir artışının sonucudur. Böylece, soğutulurken durulma zamanının artması ve sabit kalışı proper ferroelektrik durumun kararlı olması etkisine bağlanır. Bu arada τ_1 'in bozulması 204K'de ortaya çıkan ve çift döngüye [Allakhverdiev et al.,1995] sahip histerezis ile karakterize olan improper ferroelektrik [Mikailov et al.2001] durumun yok oluşunu tanımlar. Böylece 195 K'de ortaya çıkan anomali şöyle açıklanabilir: Proper ferroelektrik polarizasyonun aşırı artması eş zamanlı improper durumun kararsızlığının artmasına sebep olur ve tek ferroelektrik duruma geçiş meydana gelir.



Şekil 4.9 Histerezis eğrilerinin değişimi

4.2 TlGaSe₂ Kristali

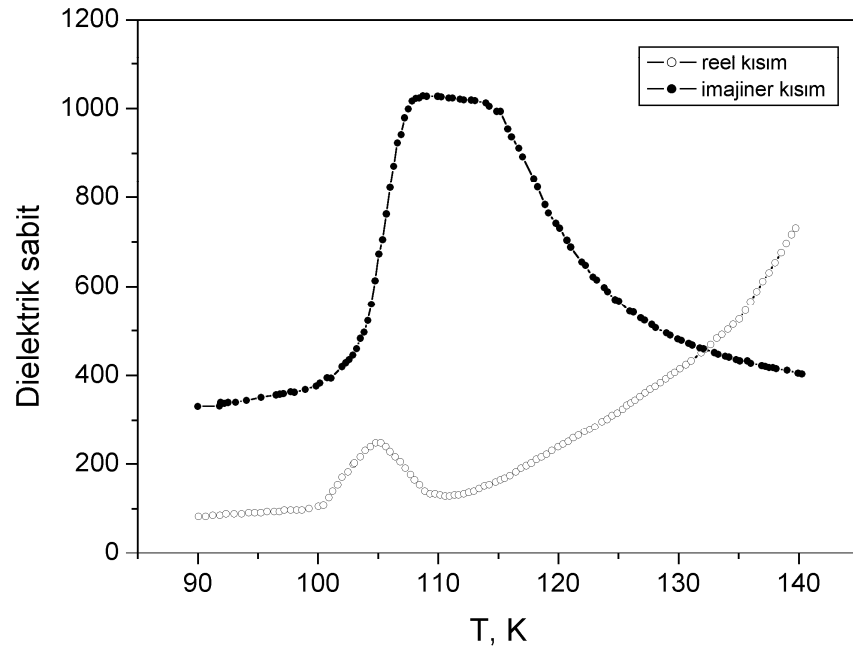
4.2.1 TlGaSe₂ Kristalinde Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı

Optik incelemeler sonucunda TlGaSe₂ kristalinde oransız faz geçişinin 120 K'de olduğu ve ikinci tip olarak meydana geldiği [Aliev at al. 1984] tarafından ifade edilmiştir. Dielektrik spektroskopisi incelemelerinde de ise bu fazın 115 K meydana geldiği belirtilmiştir [Allakhverdiev et al., 2000]. Yapısal incelemelerin sonuçlarına dayanarak, oransız faza geçiş Brillouin bölgesindeki $\mathbf{q}_i(\delta, \delta, 0.25)$ ile karakterize edilen yumuşak modun yumuşaması ile olur. Burada δ oransızlık parametresidir ($\delta=0.012$) [McMorrow et al., 1990].

Ancak oransız faz hususunda optiksel soğurma [Allakhverdiev et al., 1986] ısı ısıması [Aldzanov et al., 1987] ve akustik emisyon [Gololobov et al., 1992] ölçümleri bu fazın 246 K civarında olduğunu gösterdi. Ancak dielektrik spektroskopisi ölçümleri ile henüz bu fazın bu sıcaklıkta meydana geldiğini gösteren bir kanıt bulunamamıştır.

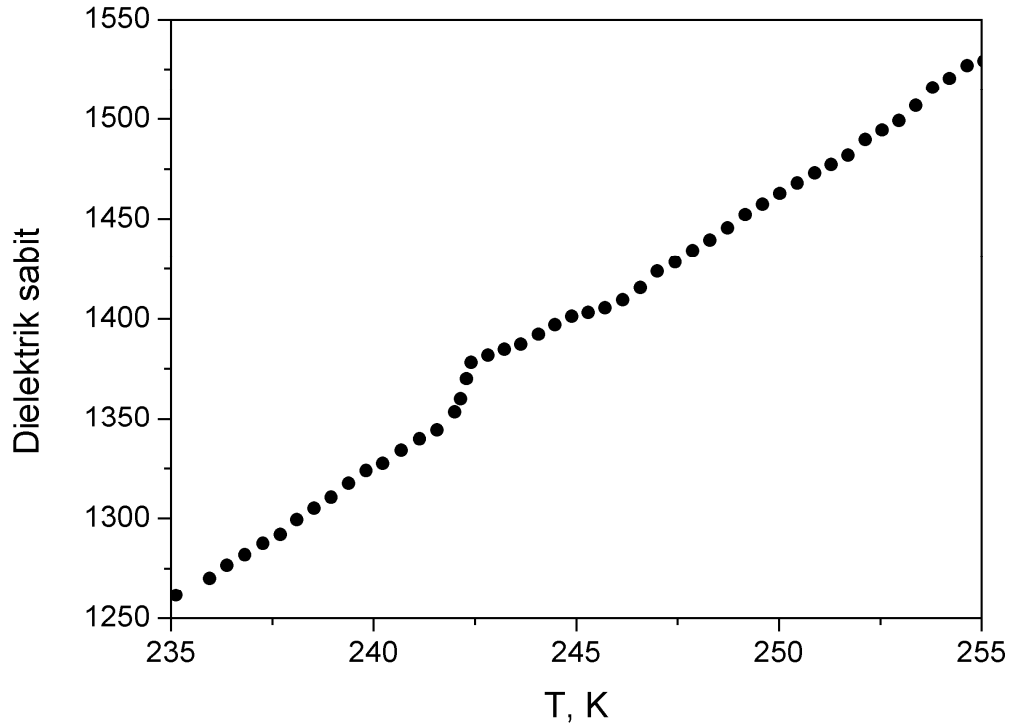
$T_c \sim 107$ K'de oranlı ferroelektrik faza geçiş, katmanlara dikey doğrultusundaki birim hücrenin hacminin 4 kat artmasıyla ve soft modun yoğunlaşmasıyla ($\mathbf{q}_c(0,0,0.25)$) gerçekleşir.

Dielektrik sabitinin zamanla bağımlılığı ölçümleri gerçekleştirilmiş olup literatüre uygun sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 TlGaSe₂ Kristalinin reel ve imajiner dielektrik sabitinin değişimi

Yaptığımız deneysel incelemelerde TlGaSe₂ kristali soğutulurken $T_i \sim 242$ K civarında yeni bir dielektrik anomali elde edildi.(Şekil 4.11) Bu anomalinin yukarıda farklı fiziksel metotlarla gözlenen paraelektrik fazdan oransız faza II. tür faz geçişi olduğu dielektrik spektroskopi yöntemiyle ilk defa ifade edilmiş oldu. Ancak bu fazın meydana geldiği anda oransızlık parametresi ve bu fazın kristal simetrisi hakkında bir şey bilinmemektedir

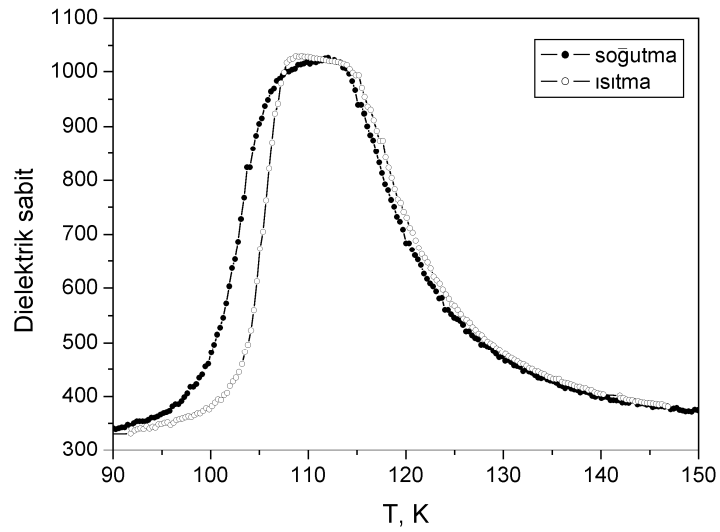


Şekil 4.11 Oransız faz geçişi ($T_i=242$ K)

4.2.2 TlGaSe₂ Kristalinde Termal Histerezis

TlGaSe₂ kristali ile değişik soğutma hızlarında termal hafıza deneyleri 90 K-150 K arasında ardışık soğutma ve ısıtma işlemleri sonucunda gerçekleştirildi. Ölçümler sıcaklığın 0.5 K/dak değişim hızında yapıldı.

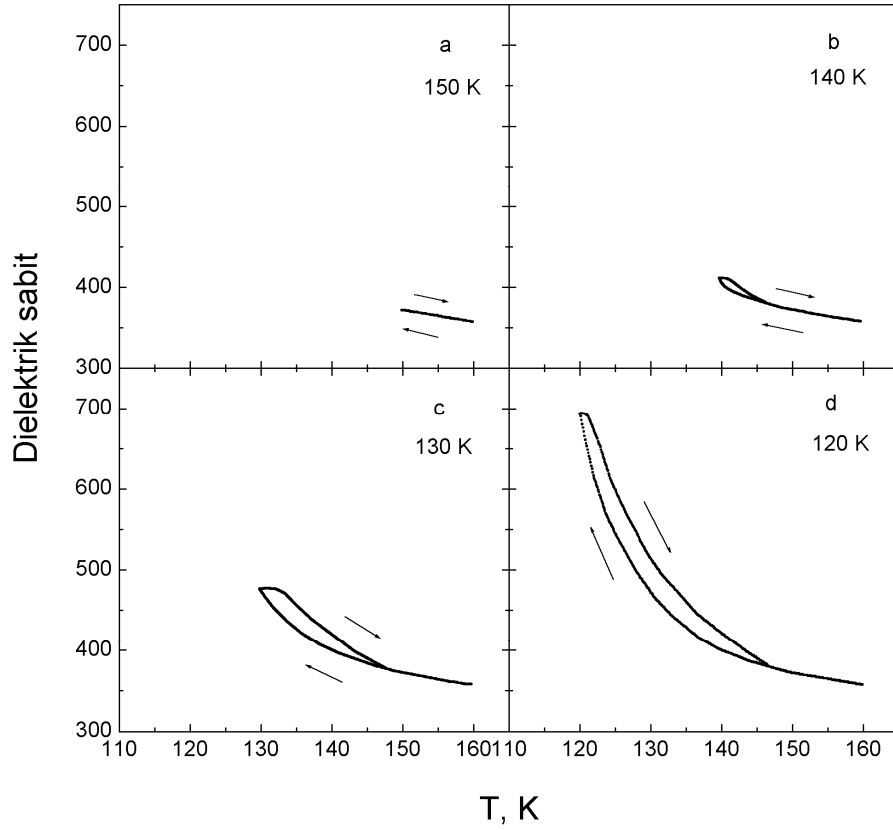
Elde edilen termal histerezis 3 K civarında olmaktadır (Şekil 4.12). Gözlenen bu etki TlGaSe₂ kristalinde domen benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu tamamen uzun zamanlı yarı kararlı durumların varlığını göstermektedir.



Şekil 4.12 Dielektrik sabitinde meydana gelen histerezis

Oransız faz içerisinde termal histerinin meydana geldiği sıcaklık bölgesini tanımlamak için belli sıcaklıklardan soğutmadan-ısıtmaya dönüş şeklinde ölçüm yapılarak kristalin sıcaklık bağımlı dielektrik sabiti ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.13).

Yapılan ölçümler sonucunda termal histerezisin ortaya çıkma sıcaklığı 140 K-150 K arasındadır. Dönüş sıcaklığı azaldıkça termal histerezis artmaktadır. Bu sebeple sözü edilen bölge soliton oluşumun başladığı bölgedir. Sıcaklık azaldıkça solitonların genişlikleri azalır ve dolayısıyla artan örgü etkileşiminden dolayı histerezisin büyüklüğünde artmaktadır. Ayrıca bu sıcaklık bölgesinde soliton yapının varlığından söz edebilmek için bu sıcaklık bölgesinden önce meydana gelmiş bir oransız faz geçişi olması gereklidir. Bu sonuçta elde ettiğimiz 242 K de gerçekleşen oransız faz geçişini doğrulamaktadır.



Şekil 4.13 TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardan dönüşlerle gerçekleştirilen ölçümleri

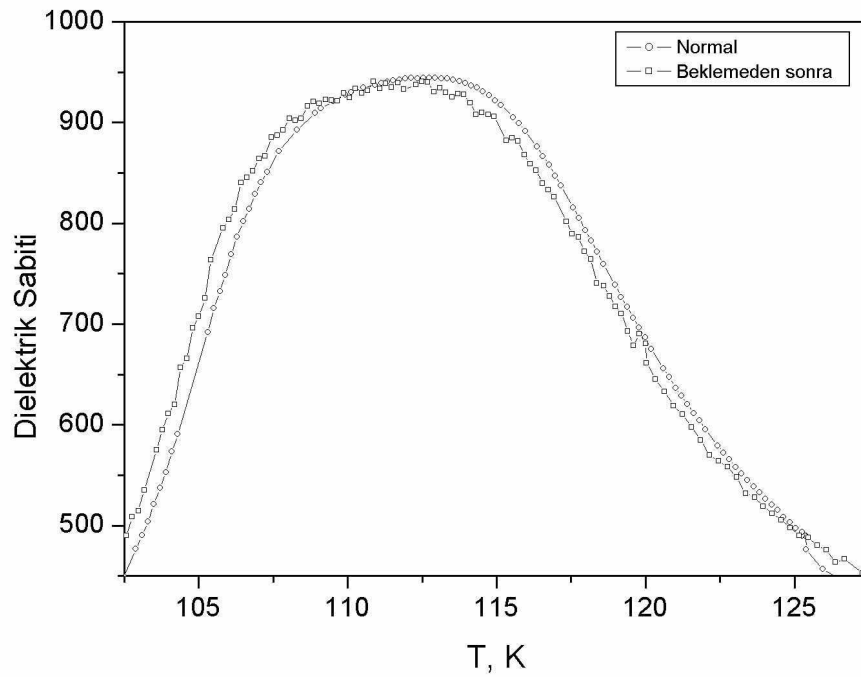
Böylece ölçümlerimiz sonucunda diyebiliriz ki; TlGaSe₂ kristali 242 K ve 120 K civarında olmak üzere iki ardışık oransız faz geçişine uğrar.

4.2.3 TlGaSe₂ Kristalinde Hafıza Etkileri

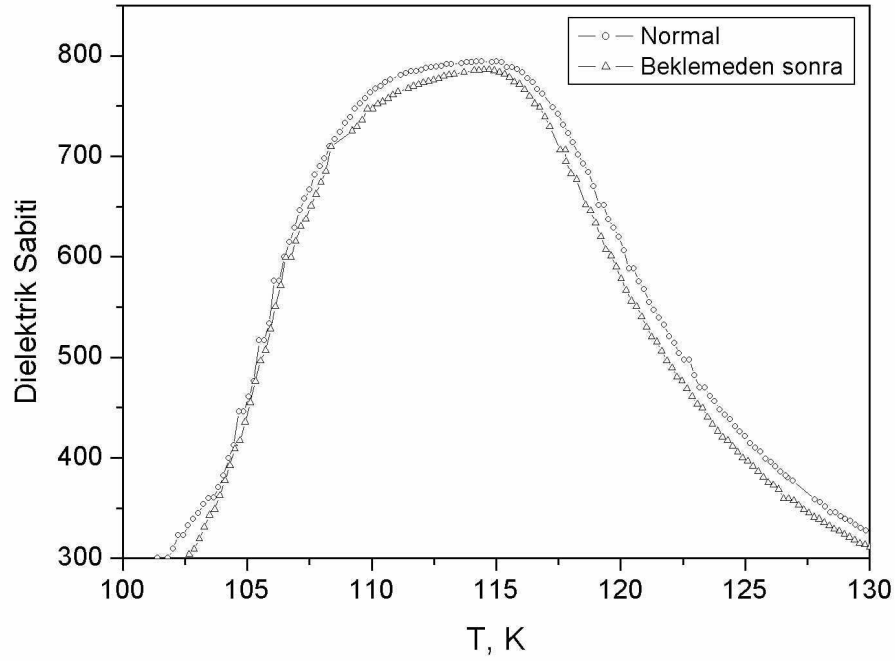
TlGaSe₂ kristalinde 120 K’de ve 140 K’de olmak üzere iki sıcaklık noktasında üç saat bekleme yapılarak dielektrik ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.14-4.15). Yapılan incelemelerde yaklaşık 0.5 K kadar bir kayma olduğu gözlenmiştir. Seçilen bu noktalar kristalin oranlı faz geçişine yakın olduğu noktalardır.

Bu noktada ortaya çıkan hafıza etkileri oransız fazın bir sonucu olarak ortaya çıkan sinüsel modüle olmuş oransız faz dalgaları ile hareketli kusurların etkileşiminden kaynaklanır.

Bekleme sırasında kusurlar oransız fazın modüle olmuş dalgalarını tekrar oluşturular. Kusurların yavaş hareketliliğinden dolayı sıcaklık azalsa bile sinüsel modüle olmuş modülasyon dalgalarının yoğunluğu kolayca azalmaz ve sonrasında kristal sanki daha yüksek sıcaklıkta bulunuyormuş etkisi gösterir. Kusur yoğunluklu dalgalar modeline de uyumlu olarak; Kusur yoğunluklu dalgalar sinüsel modüle olmuş yapının domen benzeri soliton yapıya dönüşmesinin geciktirir diyebiliriz. Bu sebepten kristalin faz geçişi daha aşağıda bir sıcaklık ta ortaya çıkar.



Şekil 4.14 120 K'de üç saat beklemeden sonra



Şekil 4.15 140 K 'de üç saat beklemeden sonra

4.2.4 TlGaSe₂ Kristalinde Zamanla Durulma

TlInS₂ kristalinden farklı olarak TlGaSe₂ kristalinde iki zıt polarizasyona sahip olan antiferroelektrik fazın varlığı ileri sürülmüştür [Allahkverdiev et al., 2000]. Dolayısıyla bu kristalin ferroelektrik faz yapısı TlInS₂ kristalinden farklıdır. Yapmakta olduğumuz TlInS₂ için yapılmış incelemeye benzer bu incelemeye de bu nedenle ihtiyaç duymaktayız.

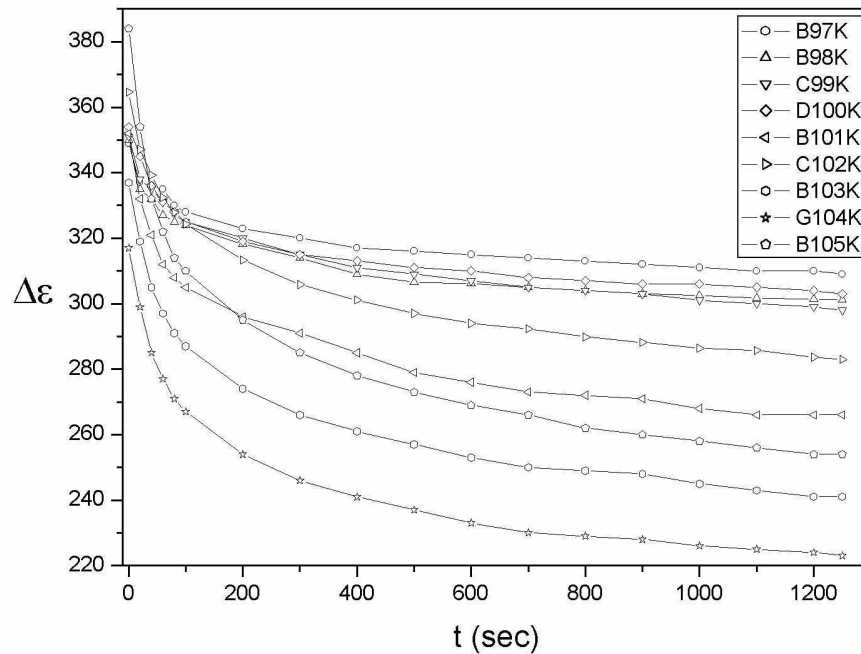
Oransız fazdan itibaren devam eden soğutmadan sonra oranlı faz geçişinin altında farklı sıcaklıklarda dielektrik sabitin bozulmasının gözlenmesi (yani bir omuz bölgesinin ortaya çıkması) farklı iki sıcaklık davranışı ile iki karakteristik relaksasyonel zaman sabitinin varlığını ortaya koydu.

95 K – 105 K sıcaklık aralığındaki bu garip davranış, farklı iki oranlı ferroelektrik fazın varlığına karşılık gelen kaotik durumun varlığının bir sonucu olarak düşünülebilir.

Ferroelektrik eksen boyunca TlGaSe_2 kristalinin dielektrik sabiti oranlı fazda olağanüstü termal histerezis ortaya koyar. Isıtma ve soğutma işlemleri esnasında ölçülen dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı şekil 4.12’de gösterilmiştir.

Şekil 4.12’den görüldüğü gibi en büyük histerezis oranlı faz geçişinin daha altında, 105 K civarında gözlemlendi. Bu gözlenen olay domen benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu uzun zamanlı yarı kararlı durumların oluşumuna atfedilir. Bu şekilde bir kararsız davranış kaotik durumu tanımlayan karakteristik bir davranıştır. Bu durumun varlığı incelenen sıcaklık aralığında en azından iki farklı fazın olmasının kanıtıdır.

Kaotik fazda yarı kararlı durumların ve faz dönüşümlerinin durulma davranışını kontrol etmek için 97 K – 105 K sıcaklık aralığında dokuz farklı sıcaklıkta tutularak dielektrik sabitin zamanla değişimi incelendi (Şekil 4.16). Bu işlemler için kristal paraelektrik fazdan sabit bekletildiği sıcaklığa kadar soğutuldu. Bekleme işlemleri boyunca dielektrik sabitin zamanla değişimi gözlemlendi.



Şekil 4.16 TlGaSe_2 kristaline ait bazı sıcaklık noktalarında dielektrik sabitin zamanla değişimi

Kristalin bekletildiği sıcaklıklardaki ϵ_{∞} (dielektrik sabitin denge değeri) ısıtma ve soğutma işlemlerinde o sıcaklıktaki dielektrik sabitin değerlerinin farkının ortalamasına eşittir.

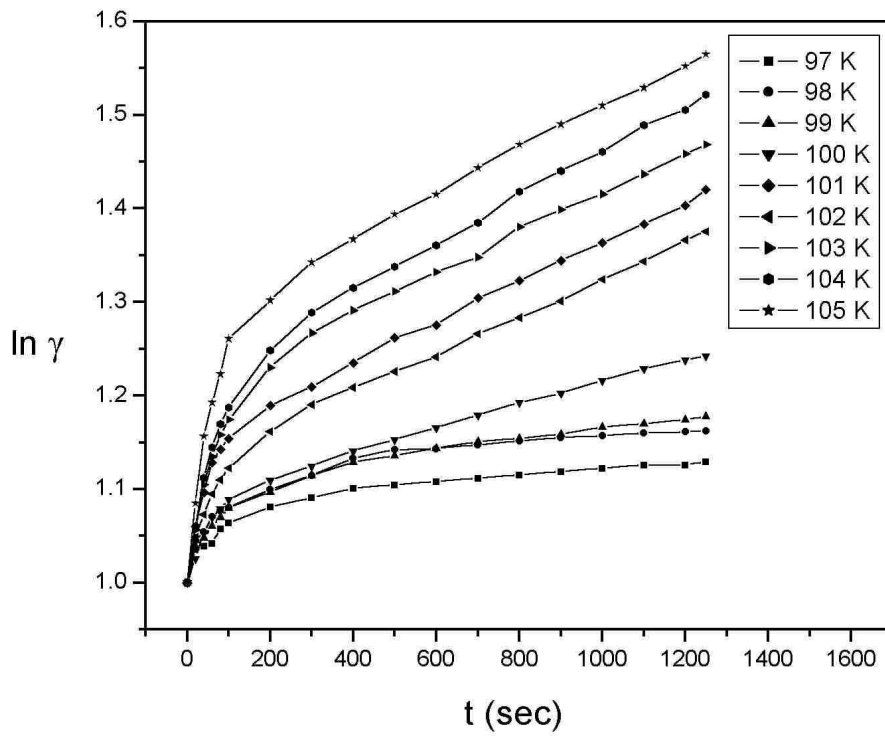
Dielektrik sabitin zamanla değişimi şöyle ifade edilmektedir.

$$\epsilon_t = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Denklemden ϵ_0 ve ϵ_{∞} değerleri sırasıyla $t=0$ ve $t=\infty$ daki dielektrik sabitin değerleridir. τ ise relaksasyon süresidir.

Karakteristik relaksasyon zamanlarını hesap etmek için $\ln \gamma = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_t - \epsilon_{\infty}}$

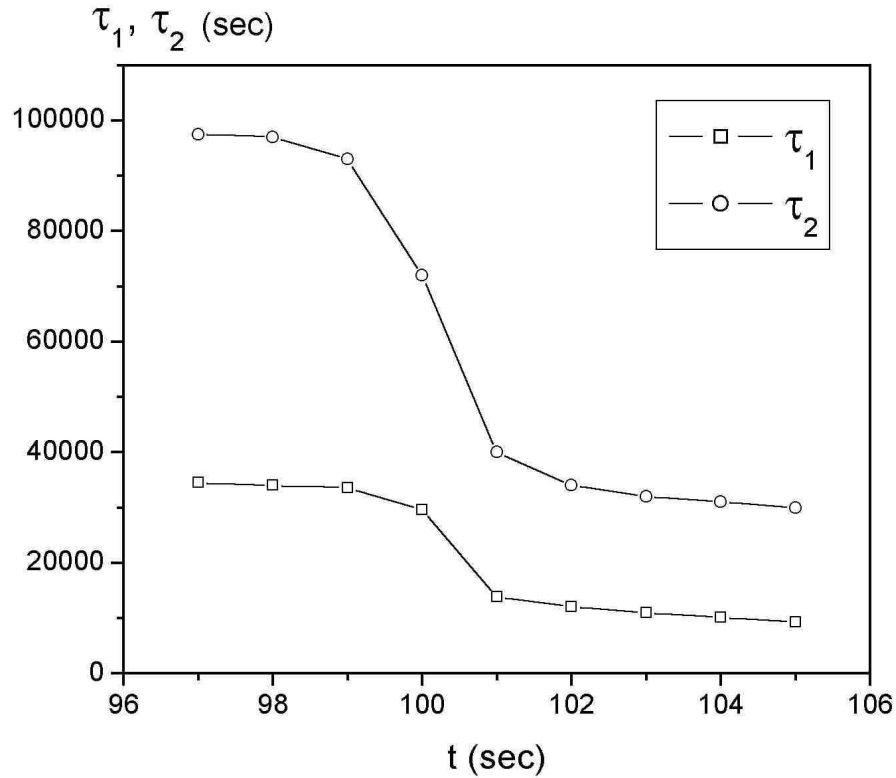
ifadesinin zamana göre grafiği oluşturuldu (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 $\ln \gamma$ 'nın zamanla değişimi

Tüm eğrilerin zamanın lineer fonksiyonu olduğu görülmektedir. Bu eğrilerin eğimlerinin ters değerleri durulma zamanlarını ifade eder.

Şekilde de görüldüğü gibi iki farklı durulma davranışı olduğu görülmektedir. Doğal olarak, bu durulma zamanları incelenen aralıktaki farklı fazların eşzamanlı olmasına bağlanabilir. Böylece, kaotik fazdaki durulma zamanlarının sıcaklık bağımlılıkları kullanılmak suretiyle sıcaklığın değişmesiyle faz geçişlerinin kinetiğini çalışmak mümkündür. Sonuç olarak, kaotik fazın zamanla değişimi hakkında bilgi elde etmek mümkündür.



Şekil 4.18 İki farklı durulma zamanının varlığı ve sıcaklıkla değişimi

τ_1 ve τ_2 durulma zamanlarının sıcaklık bağımlılıkları şekil 4.18'de gösterilmiştir. Sıcaklığın 105 K'den azalması ile τ_1 artar ve bir maximuma ulaştıktan sonra sabit kalır. Diğer zaman sabiti τ_2 ise önce giderek artar ve sonra da sabit kalır.

Bu iki durulma zamanının sabit kalmasını şöyle açıklayabiliriz.; Dielektrik ölçüm sonuçlarımızda da belirttiğimiz gibi TlGaSe_2 kristali 242 K ve 115 K'de olmak üzere iki tane oransız faz geçişine uğrar. Bu çerçevede iki alt örgünün neden olduğu iki örgü karasızlığından bahsedebiliriz. Sonuç olarak; iki güçlü etkileşimli polar altörgü modeline [Mikailov et al., 2003] de uygun olarak bu bölgede durulma mekanizmasını oluşturan iki polar alt örgü vardır.

Kaynaklar

1. Strukov, B.A. ve Levanyuk, A. P., *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer Press,1997
2. Karaoğlu, B.,*Katı Hal Fiziğine Giriş*, İngilizce 6. Basımdan çeviri,1996
3. W.Henkel, H.D.Hochheimer, C.Carlone, A.Werner, S.Ves and H.G.v.Schnering, *Phys. Rev. B* 26, 3211 (1982)
4. S.B.Vakhrushev, V.V.Zhdanova, B.E.Kvyatkovsky, V.N.Okuneva, K.R.Allakhverdiev, R.A.Aliev and R.M.Sardarly, *JETP Lett.* 39, 292 (1984)
5. A.A.Volkov, Yu.G.Goncharov, G.V.Kozlov, K.R.Allakhverdiev and R.M.Sardarly, *Sov. Phys. Solid State* 25, 2061 (1983)
6. F.M.Salaev, K.R.Allakhverdiev and F.A.Mikhailov, *Ferroelectrics* 131, 163 (1992)
7. R.A.Suleimanov, M.Yu.Seidov, F.M.Salaev and F.A.Mikhailov, *Phys. Solid State* 35, 177 (1993)
8. K.R.Allakhverdiev, N.Turetken, F.M.Salaev, F.A.Mikhailov, *Solid State Comm.* 96, 827 (1995)
9. B.R.Gadjiev, M.Yu.Seidov, V.R.Abdurakhmanov, *Phys. Solid State* 38, 3 (1996)
10. F.A.Mikhailov, E.Başaran, E.Şentürk, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, 727 (2001)
11. A.D. Bruce, R.A. Cowley and A.F. Murray, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11, 3591 (1978)

12. V.Dvorak and Y.Ishibashi, J. Phys. Soc. Japan 41, 548 (1976) D.Müller and H.Hahn, Z. anorg. allg. Chem., 438, 258 (1978)
13. R.A.Aliev, K.R.Allakhverdiev, A.I.Baranov, N.R.Ivanov, R.M.Sardarly, *Phys.Solid State*, 26, 775 (1984)
14. D.F.McMorrow, R.A.Cowley, P.D.Hatton, and J.Banys, *J.Phys.: Cond.Matt.*, 2, 3699 (1990)
15. A.A.Volkov, Yu.G.Goncharov, G.V.Kozlov, S.P.Lebedev, A.M.Prokhorov, R.A.Aliev and K.R.Allakhverdiev, *JETP Letters*, 37, 517 (1984)
16. K.R.Allakhverdiev, F.M.Salaev, F.A.Mikhailov, and T.S.Mamedov, *JETP Letters*, 56, 153 (1992)
17. K.R.Allakhverdiev, N.D.Akhmed-zade, T.G.Mamedov, T.S.Mamedov, M.Y.Seidov, *Low Temp.Physics*, 26, 56 (2000)
18. F.Mikhailov, E.Başaran, E.Şentürk, L.Tümbek, N.Akhmedzade, *Balkan Physics Letters BPL* 10 (4), pp. 220-226, (2003)
19. F. A. Mikailov, E. Başaran, E. Şentürk, L. Tümbek, T.G. Mammadov, V. P. Aliev, *Phase Transition, Baskıda* ,(2003)

Özgeçmiş

1976 Adana’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kastamonu’da tamamladı. 1994 yılında Kastamonu Göl Anadolu Öğretmen lisesini bitirdi. 1995 yılında Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Fizik Bölümünde lisans öğrenimine, Eylül 2000’de Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde yüksek lisans öğrenimine başladı. Aralık 2000 ‘den beri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde Araştırma görevlisi olarak halen çalışmalarına devam etmektedir.