

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

Fe ATOMLARI İLE KATKILANDIRILMIŞ
TlInS₂ VE TlGaSe₂ FERROELEKTRİK
KRİSTALLERİNİN DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİ

Cemalettin BALTA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2004

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

Fe ATOMLARI İLE KATKILANDIRILMIŞ
TlInS₂ VE TlGaSe₂ FERROELEKTRİK
KRİSTALLERİNİN DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİ

Cemalettin BALTA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Faik MİKAİLOV

GEBZE
2004

ÖZET

Bu çalışmada Fe ile katkılanırılmış TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerinde faz geçiş sıcaklığı ve dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntısı belirlenmeye çalışıldı.

$\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ kristali oda sıcaklığından itibaren soğutulmaya başlandığında 210 K ve 190 K sıcaklık aralığında bulanıklaşmış faz geçişi olduğu dielektrik sabitinin ümüyle belirlendi. 80-300 K aralığında bulanıklaşmış faz geçişini kapsayan sıcaklık bölgesinde dielektrik sabitinin reel kısmının farklı frekanslardaki ümleriyle piklerin şiddetinin frekans arttıkça azaldığı gözlendi.

$\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{Se}_2$ sırasıyla ısıtma ve soğutma işlemlerinin kristalde faz geçişlerinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştiği yani termal histerezis ortaya koyduğu belirlendi. Histerezis oranının katkısız kristale oranla katkılı kristalde daha yüksek olduğu gözlendi.

Benzer olarak $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristali 300 K ‘den itibaren soğutularak 110 K’de bir bulanıklaşmış faz geçişi belirlenmiştir. 80-300 K aralığında bulanıklaşmış faz geçişini kapsayan sıcaklık bölgesinde dielektrik sabitin reel kısmının farklı frekanslardaki ümleri ile piklerin şiddetinin frekans arttıkça azaldığı belirlendi. Yine bu kristal içinde soğutma ve ısıtma işlemlerinden sonra termal bir histerezis olduğu ortaya kondu. Bu kristalde de histerezis saf kristale oran daha yüksektir.

Bu tez çalışmasında her iki kristalde de In ve Ga atomlarının yerlerine, katılmış olan Fe atomlarının yerleştiği ve Fe atomlarının oluşturduğu yerel (lokal) elektik alan ile faz geçişlerinin bulanıklaştığı ileri sürüldü. Bu ileri sürülen fikir deneysel verilerle iyi bir uyum sağladığı gösterildi.

SUMMARY

In this thesis the phase transition temperatures and the temperature dependence of the dielectric constant of Fe doped TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals is studied.

The measurements of the dielectric constant revealed the presence a blurred phase transitions in $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ in the temperature interval of 210K-190K. The investigations of the temperature dependencies of the dielectric constant at the frequencies between 1 KHz – 1 MHz were performed and the remarkable relaxation of the dielectric constant was observed: the real part of dielectric constant is decreasing by increasing frequency in the phase transition temperature region. Moreover, a remarkable thermal hysteresis is observed on heating and cooling $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ crystal samples. It has been mentioned that Fe impurities cause the increase of the thermal hysteresis.

Measurements of the temperature dependence of the dielectric constant of $\text{TlGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Se}_2$ between 300K and 80K revealed a blurred phase transition at 110K. Similarly to the previous sample, measurements of the dielectric constant at the frequencies between 1 KHz – 1 MHz were performed and a noticeable relaxation of the dielectric constant is observed. Also remarkable thermal hysteresis is observed on heating and cooling $\text{TlGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Se}_2$ crystal samples. It has been mentioned that Fe impurities cause the increase of the thermal hysteresis.

In this thesis work, in both crystals, Fe atoms replaced the In and Ga atoms respectively. We claim that the reason for the blurred phase transition is the electric field produced by Fe atoms. Experimental results showed a good consistency with our claim.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her konuda yardımcı olan, desteğini esirgemeyen, değerli vaktini benim için harcayan, bilgilerinden ve tavsiyelerinden yararlandığım tez danışmanım Doç.Dr. Faik Mikailov'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca incelenen kristalleri büyüterek temin ettikleri için Azerbaycan Ulusal Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsünün Optoelektronik Laboratuvarı müdürü Prof. Dr. Tevfik Memmedov ve Dr. Arzu Necefov'a teşekkür ederim.

Laboratuarda çalışma sürecinde her konuda yakın ilgi ve desteğini gördüğüm arkadaşım Araş.Gör.Levent Tümbek'e her zaman yol gösteren ve destek olan Dr.Erdoğan Şentürk'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bilgisayar kullanma yeteneği ile tezimi düzenlemede yardımcı olan Ömer Kayaaltı'ya, H.İbrahim Erdihana'a ve literatür araştırmalarımnda destek sağlayan M. Kerem Boztepe'ye teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamda emeği geçen burada ismini zikredemediğim herkese teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2.TEMEL BİLGİLER	3
2.1.Dielektrik Kristaller Polarizasyon ve Dielektrik Sabiti	3
2.2.Ferroelektrikler ve Ferroelektriklerde Yapısal Faz Geçişleri	7
2.2.1.İkinci Tür Faz Geçişleri	9
2.2.2.Birinci Tür Faz Geçişleri	11
2.3.Domen Yapısı	14
2.4. Oransız Faz Geçişleri	16
2.5. TlInS ₂ Ve TlGaSe ₂ Oransız Yapılı Kristallerinde Faz Geçişleri	18
2.5.1.Kristal Yapı	18
2.5.2.TlInS ₂ Kristalinde Faz Geçişleri	20
2.5.3.TlGaSe ₂ Kristalinde Faz Geçişleri	21
3.DENEY DÜZENİ	24
3.1.Kristal Büyütme	24
3.2.Kristalin Deneye Hazırlanması	25
3.3.Dielektrik Spektroskopi	25
3.4.Kreostat, Sıcaklık Kontrolü, Yazılım	28
3.4.1.Kreostat	28
3.4.2.Sıcaklık Kontrolü	30
3.4.3.Yazılım ve Sistem	30
4.DENEY SONUÇLARI	32
4.1. TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristali	32
4.1.1.TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristali Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı	32
4.1.2.TlInS ₂ ve TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristallerinin Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı	34

4.1.3. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristali Farklı ve Frekanslarında Dielektrik Sabitinin Reel Kısmı ve Sıcaklık Bağıntısı	35
4.1.4. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristali Farklı ve Sabit Frekanslarında Dielektrik Sabitinin Sanal Kısmı ve Sıcaklık Bağıntısı	36
4.1.5. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinde Termal Histerezis	38
4.2. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristali	39
4.2.1. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristalinde Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı	39
4.2.2. TlGaSe_2 ve $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristalinde Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı	41
4.2.3. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristali Farklı Frekanslarında Dielektrik Sabitinin Reel Kısmı ve Sıcaklık Bağıntısı	42
4.2.4. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristali Farklı ve Sabit Frekanslarında Dielektrik Sabitinin sanal Kısmı ve Sıcaklık Bağıntısı	43
4.2.5. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristalinde Termal Histerezis	45
5.SONUÇ	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	51

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 reel kısmı
ϵ''	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
T	: Sıcaklık
T_c	: Oranlı faz geçiş sıcaklığı
T_i	: Oransız faz geçiş sıcaklığı
K	: Kelvin
P	: Polarizasyon
C	: Kapasitans
L	: İndüktans
R	: Direnç
δ	: Oransızlık parametresi
α	: Sıcaklığa bağlı katsayı
β	: Sıcaklığa bağlı katsayı
η	: Düzen parametresi
τ	: Durulma zamanı
Ps	: Kendiliğinden polarizasyon
E	: Dış elektrik alan
F_0	: Landau serbest enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kristale yerel ve dış alan etkisi	4
2.2. Ferroelektrik kristallerde polarizasyon-elektrik alan değişim grafiği	6
2.3. Atomların yer değiştirmesi ve düzen parametresi	8
2.4. Birinci tür faz geçişlerinin özel termodinamik potansiyel, basınç ve sıcaklık ilişkisi	11
2.5. Atomların yer değiştirmesi ve Domen Bölgeleri	15
2.6. Domen Duvarı	15
2.7. Oranlı fazdan paraelektrik faza geçiş.	16
2.8. Paraelektrik faz b) Kristaldeki atomların veya örgünün yer değiştirmesinin sonucunda daha düşük simetricali başka simetri grubuna geçiş	17
2.9. Dalga boyu $\lambda=2a$ olan, periyodu temel periyodun iki katına eşit olan (donmuş) dalga	17
2.10. Oransız faz, periyodu temel periyodunun tam katı olmayan dalga	18
2.11. B_4X_{10} Polihedrali	19
2.12. Kristal örgü	19
3.1. Bridgman yönteminde kullanılan fırın (1- Ana ısıtıcı 2- Ek ısıtıcı 3- Sentez edilen malzemeyi içeren quartz tüp 4-Isı sensör ü 5-Sıcaklık kontrol ünitesi 6- Elektromotor).	24
3.2. Paralel tabakalı düzlem kapasitör ve eşdeğer devre şeması	26
3.3. Ölçüm sisteminin genel görünüşü	29
4.1. $TlIn_{0,993}Fe_{0,07}S_2$ Kristalinde dielektrik sabitinin reel- sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı	32
4.2. Katkısız $TlInS_2$ kristallerin ve $TlIn_{0,993}Fe_{0,007}S_2$ kristallerin de dielektrik sabiti ve sıcaklık bağıntısı	34
4.3. $TlIn_{0,993}Fe_{0,007}S_2$ kristalinin farklı frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmı ve sıcaklık bağıntısı	36
4.4. $TlIn_{0,993}Fe_{0,007}S_2$ kristalinin farklı frekanslarda dielektrik sabitinin sanal kısmı ve sıcaklık bağıntısı	37
4.5. Soğutma ve ısıtma işlemleri boyunca dielektrik sabitinin reel kısmının 1khz de değişimi	38

4.6	$\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristalinde dielektrik sabitinin reel- sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı	40
4.7	TlGaSe_2 kristali ve $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinin 1khz frekanslı bir elektirik alanda dielektrik sabitin reel kısımlarının sıcaklıkla değişimi	41
4.8	$\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinin farklı frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmı ve sıcaklık bağımlılığı	42
4.9	$\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinin farklı frekanslarda dielektrik sabitinin sanal kısmı ve sıcaklık bağımlılığı	44
4.10	Soğutma ve ısıtma işlemleri boyunca dielektrik sabitinin reel kısmının 1khz de değişimi	45

1 GİRİŞ

1920'li yıllarda $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalinin diğer kristallerden farklı özellikler taşıdığı gözlemlendi. O yıllarda malzemelerin dielektrik sabitlerinin değerleri 10^6 mertebesinde bilinmekteydi oysa $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristali 10^6 mertebelerinde bir dielektrik sabite sahip olduğu belirlendi. Bu kristal yıllarca bilinen tek ferroelektrik kristal oldu. Bu kristal diğer kristallere göre çok karmaşık bir yapıdaydı ve dielektrik sabiti de çok büyük bir değere sahipti. Bu kristalin özellikleri farklı yöntemlerle açıklanmaya çalışıldı, fakat başarılı olunamadı.

1930'lu yılların son yarısında bir çok malzemenin ferroelektrik özelliklere sahip olduğu belirlendi. Bu malzemelerin faz geçiş sıcaklığından önceki sıcaklıklardaki kristal yapıları ile faz geçiş sıcaklığından sonraki sıcaklıkları arasındaki kristal yapıları farklıdır. Bu kristaller ve $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalinin T_c curie sıcaklığı civarında fiziksel özelliklerinde büyük değişiklikler gözlenmiştir.

Kristallerde yapısal faz değişimlerinin araştırılması hem temel bilim hem de uygulama açısından büyük önem taşır. Yapısal faz geçişleri malzemenin kristalografik yapısının değişmesiyle meydana gelir. Kalıcı polarizasyonun oluşumuyla sonuçlanan ferroelektrik faz geçişleri ve ferroelektrik maddeler pratik açıdan bir çok ilgi çekici özellikler gösterir. Bu faz geçişleri ile ilgili ilk çalışmalar dielektrik sabit, duygunluk, termal genleşme gibi makroskobik özellikleri açıklanmaya yönelik olmuştur. Fakat makroskobik özellikler faz geçişlerinde değişmektedir. Daha sonraları mikroskobik olarak kristallerin yapısal faz geçiş özelliklerini açıklamak için faz geçiş sıcaklığı öncesi ve sonrası fazların kristal yapısı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. İlk çalışmalar BaTiO_3 kristali üzerinde olmuştur. Oransız fazda kristalin yapısının ortaya çıkmasıyla ve malzeme üretmedeki teknolojinin gelişmesiyle bir çok malzeme üretilmiştir. Bu malzemelerin gösterdikleri ilginç fiziksel davranışlar ilgi çekmiştir. Oransız fazın özelliklerinin açıklanmasıyla; oransız fazın dinamiği, dış elektrik alan, sıcaklık ve zamana bağlı değişiklik kristalin bir çok fiziki özelliklerini ortaya koyabilir.

Son yıllarda $A^3B^3C^6_2$ tipli katmanlı kristallerdeki seri ferroelektrik faz geçişlerinin bulunması gayet ilgi çekmiştir.

$TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ katmanlı kristalleri 1963 yılında ilk kez sentezlenmiş ve uzun yıllar yarı iletken olarak incelenmiştir. $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinin ferroelektrik özellikleri 1980' li yıllarda incelenmeye başlamıştır.

Dış etken olarak kristal içindeki bazı atomların yerine dahil edilmiş katkı atomları da düşünülebilir. $TlIn_{0,993}Fe_{0,007}S_2$ ve $TlGa_{0,98}Fe_{0,02}Se_2$ kristallerinin dielektrik ve ferroelektrik özelliklerine katkı atomlarının etkisi hakkında literatürde çok az sayıda bilgi bulunmaktadır. Bu çalışma katkı atomlarının ister kristal yapıya etkisi, isterse de kristal içi elektrik alanların hangi değişimlere uğradığının incelenmesi bakımından önem taşımaktadır. Ayrıca, katkılandırma sonucu ortaya çıkan ek serbest elektron sisteminin ferroelektrik özelliklere etkisi ilgi uyandırabilir.

Tezimizde Fe^{+3} atomları ile katkılandırılmış $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ bileşimlerinde katkı atomlarının faz geçişlerine ve dielektrik özelliklerin incelenmesi amaçlandı.

Böylece, demir atomları ile katkılandırılmış $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ bileşimlerinin dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklık bağıntıları 100 Hz – 1 MHz frekans aralığında farklı frekanslarda incelenmiş. Deneysel yöntem olarak kapasitans ve impedans ölçümleri seçilmiştir. Bu ölçümlerden sonra dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları hesap edilmiş ve dielektrik relaksasyon eğrileri yapılarak yorumlanmıştır.

$TlIn_{0,993}Fe_{0,007}S_2$ ve $TlGa_{0,98}Fe_{0,02}Se_2$ kristallerinde bulanıklaşmış faz geçişi ve termal histerezis olayının öğrenilmesi için yapılan çalışmalar önemlidir.

2 TEMEL BİLGİLER

2.1. Dielektrik Kristaller Polarizasyon ve Dielektrik Sabiti

Değerlikleri eşit olan farklı cins yük çiftinin belli bir uzaklıktan oluşturduğu sisteme elektriksel dipol denir. Elektriksel dipol moment;

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir.

$\vec{p}$ Elektriksel dipol moment

$\vec{d}$ İki yük arasındaki uzaklık

q yükün değeri

Maddenin yapı taşları olan atomlar pozitif yüklerden (çekirdekler) ve negatif yüklerden (elektronlar) oluşmaktadır. Atomlar üzerine bir elektrik alan uygulandığında pozitif yükler elektrik alan yönünde, negatif yükler elektrik alana ters yönde yer değiştirirler. Yüklerin bu şekilde yer değiştirmesiyle molekülde polarizasyon meydana gelir. Polarizasyon birim hacimdeki dipol moment olarak tanımlanabilir. Bir maddede her molekül $\vec{p}$ dipol momentine sahip ise birim hacimde N tane molekül varsa polarizasyon

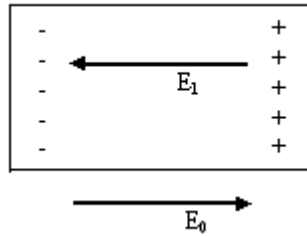
$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Dış bir elektrik alan E_0 etkisiyle dielektrik kristal içersinde polarizasyon oluşacağından. Dielektrik kristalin yüzeylerinde net bir polarizasyon alanı oluşur. Dielektrik kristal içindeki yükler birbirlerini nötrleştirir. Polarizasyon alanı E_1 de ilave edildiğinde kristal içindeki yeni alan:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 2.1 Kristale yerel ve dış elektrik alan etkisi

E_1 -düzgün bir polarizasyondan meydana gelmiştir. Kristal içersinde polarizasyon alanı dış elektrik alana terstir.

$$\vec{E}_1 = -K\vec{P} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Buradaki K polarizasyon faktörüdür. Genelde polarizasyon bileşenleri P_x, P_y, P_z şeklindedir. Polarizasyon alanının bileşenleri (elipsoid için):

$$\vec{E}_{1x} = -K_x \vec{P}_x \quad (2.5)$$

$$\vec{E}_y = -K_y \vec{P}_y \quad (2.6)$$

$$\vec{E}_x = -K_z \vec{P}_z \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir.

$$K_x + K_y + K_z = 4\pi \quad (2.8)$$

Kristalin polarizasyonunda dielektrik duygunluk adında bir katsayı şöyle tanımlanır:

$$\vec{P} = \bar{\chi} \vec{E} \quad (2.9)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}_0 - K\vec{P} \quad (2.10)$$

$$\vec{P} = \chi(\vec{E}_0 - K\vec{P}) \quad (2.11)$$

İzotropik veya kübik yapıdaki bir ortamın boşluğa göre dielektrik sabit şöyle tanımlanabilir:

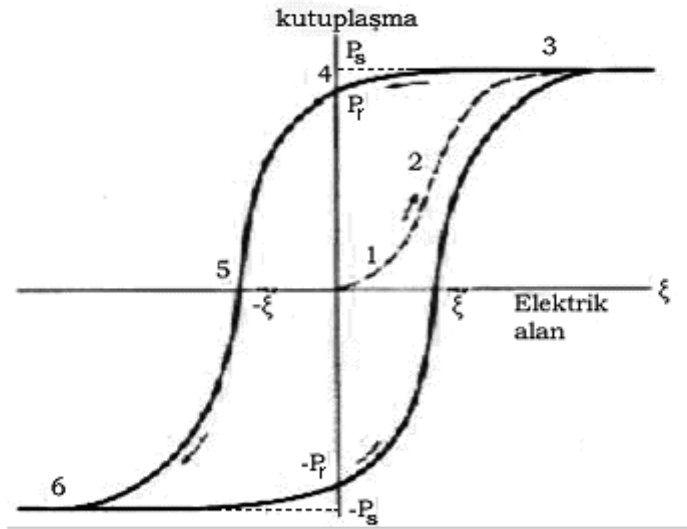
$$\epsilon = \frac{D}{E} = \frac{E + 4\pi\chi}{E} = 1 + 4\pi\chi \quad (2.12)$$

Duygunluk dielektrik sabiti arasındaki bağıntı :

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \quad (2.13)$$

Bir maddenin dielektrik ve optiksel özelliklerinin tümü (ϵ) ile ilgilidir. Bir kristalin dielektrik sabitini ölçerek o kristal hakkında bir çok bilgiye sahip olabiliriz.

Ferroelektrik kristaller dış elektrik alan olmadığı durumda bile elektriksel dipol momente sahiptir. Ferroelektrik durumda elektriksel dipol momentinin elektrik alana göre grafiği çizildiğinde bir histerezis eğrisi gözlenir.



Şekil 2.2 Ferroelektrik kristallerde polarizasyon-elektrik alan değişim grafiği

Kristalimiz 1. durumda net bir polarizasyona sahip olmasın ve kutup çiftleri de rasgele yönlerde yönelmiş olsun. Bir dış elektrik alan uygulanırsa şekil 2.2'deki 1. durumundan 2. ve 3. durumuna ulaşıldığında kutup çiftleri elektrik alan etkisiyle aynı yönde hizaya geleceklerdir. Böylece kutuplaşma 3. durumda maksimum olacaktır. Bu durumda dış elektrik alan kaldırıldığında kalıcı bir P_r kutuplaşması 4. durumda gözlenmektedir. Kalıcı bir kutuplaşmanın oluşması ferroelektrik kristallerin en önemli özelliklerindendir.

Bu durumdan sonra zıt yönde bir elektrik alan uygulandığında kutup çiftleri zıt elektrik alan etkisiyle ters yönde yönelmeye başlayacaktır. 5. duruma gelindiğinde kutup çiftleri yine 1. durumda olduğu gibi rasgele yöneleceklerdir. Zıt elektrik alanının şiddeti artırıldığında 6. durumda 3. duruma zıt yönde net bir polarizasyon oluşacaktır.

Elektrik alan değişmeye devam ettiğinde, histerezis d66ng66s66 ferroelektrik kutuplaşmanın alanla nasıl değiştiğini g66stererek tarif eder. Histerezis d66ng66s66nde kaplanan alan, bir y66nden diğerine kutulaşmanın kayması için gerekli enerji ile ilgilidir.

Kutuplaşmanın kalıcı olması bilgisayar devresinde ferroelektrik malzemenin bilgiyi saklaması için malzemeyi kullanışlı hale getirir.

Kristaller kristalografik simetrilerine g66re 32 nokta grubuna sınıflanabilir ve bu nokta grupları iki sınıfa ayrılabilir, simetri merkezli olan ve olmayan kristaller simetri merkezine sahip olmayan 21 nokta grubu vardır. Bunlar arasında 20 grup piezoelektriktir (basınç uygulandığında y66zeylerinde pozitif ve negatif y66k merkezleri oluşur).

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

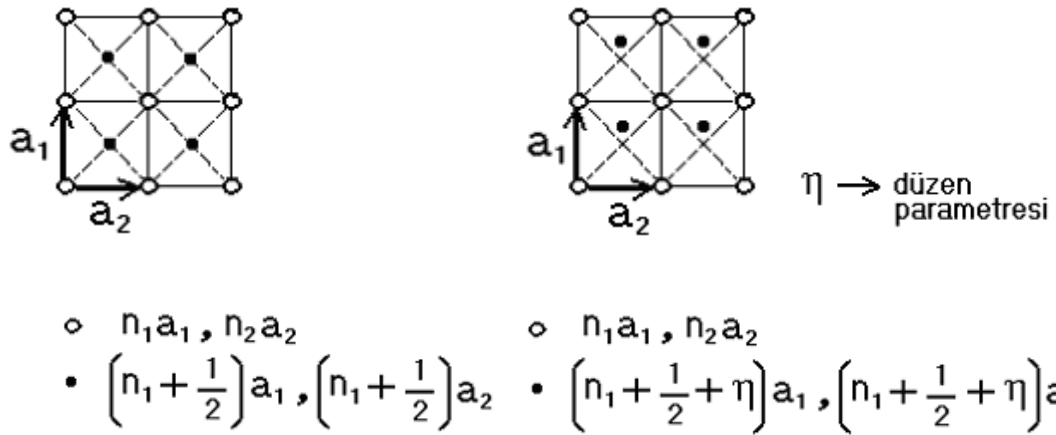
Piroelektrik kristaller arasında kendiliğinden polarizasyonu elektrik alanla (kristalin kırılma limitini geçmeyen) evrilebilenler ferroelektrikler diye adlandırılır. Ferroelektrikler için gerekli olan bir test, doğru b66y66kl66kteki bir elektrik alan uygulandığında polarizasyon çevrimini deneysel olarak g66zlemleyebilen testtir. [Karaoğlu, B.,Katı Hal Fiziğine Giriş, 1996]

2.2. Ferroelektrikler ve Ferroelektriklerde Yapısal Faz Geçişleri

Kristallerin sıcaklık veya basınçları değiştikçe bir kristal yapısından diğerine geçiş yapmaları g66zlenebilir. Bir kristaldeki kararlı yapı, olabilecek t66m kristal yapıları arasında en d66ř66k i enerjiye sahip olanıdır. Herhangi A yapısından B yapısına geçiş olması için 66yle bir T_c sıcaklığı olmalıdır ki; $F_A(T_c) = F_B(T_c)$ olsun. T_c ferroelektrik yapıda bulunan kristallerin alçak sıcaklıktaki polarize durumdan

yüksek sıcaklıktaki polarize olmayan duruma geçişin olduğu sıcaklıktır. Bu sıcaklık noktası Curie-Weiss sıcaklığı olarak adlandırılır.

Yapısal faz geçişini şöyle basit bir örnekle gösterebiliriz.



Şekil 2.3 Atomların yer değiştirmesi ve düzen parametresi

Burada a_1 ve a_2 atomları gözlenmektedir. Curie-Weiss sıcaklığından sonra yapısal bir faz geçişi olmuş ve a_2 atomu η kadar kaymıştır. Buradaki η yer değiştirmeyi gösterir ve düzen parametresi olarak adlandırılır. Doğal olarak yapısal faz geçişlerinde kristalin simetrisi değiştiği için dipol momentleri oluşur. Kristal bir simetrik yapıdan başka bir simetrik yapıya geçerken kristalin bazı simetrileri kaybolur. Bu kaybolan simetriler η düzen parametresinden belirlenebilir.

Kristallerde simetri değişimi ile sonuçlanan yapısal faz geçişleri termodinamik Landau teorisi ile incelenmektedir. Yapısal simetri değişimlerinde sıcaklığın düşmesi ile daha yüksek simetriden daha düşük simetriye geçiş gözleniyor.

Genelde dielektrik kristalde yapısal faz geçişleri ya kendiliğinden polarizasyonun P_s , ya da kalıcı deformasyonun (x_s) ortaya çıkması ile sonuçlanır. Bu kalıcı polarizasyon ve kalıcı deformasyonu matematiksel bir bağıntıyla belirlememiz gerekir.

Kristalin termodinamik potansiyeli polarizasyonun bir serisi şeklinde Taylor serisine açılırsa;

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots \quad (2.14)$$

Termodinamik potansiyeldeki α parametresi sıcaklığa $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ şeklinde bağlıdır. Buradaki α_0 , β , γ , katsayılarıdır ve sıcaklığa bağlıdır. Kristalin serbest enerjisi, $F(T, P)$, $P \rightarrow -P$ dönüşümü altında sabit kalması gerekliliğinden seri açılımı tek kuvvetli terimleri içermemelidir.

Birinci tür faz geçişleri ve İkinci tür faz geçişleri olmak üzere iki çeşit faz geçişi vardır. Bu faz geçişlerinin de ayrı ayrı yer değiştirmeli ve düzenli-düzensiz faz geçiş tipleri vardır. Biz burada birinci ve ikinci tür faz geçişlerinden bahsedeceğiz.

2.2.1. İkinci Tür Faz Geçişleri

Yapısal simetri değişimlerinde sıcaklığın değişmesi ile daha yüksek bir simetriden daha düşük bir simetriye geçiş olur. İkinci tür faz geçişlerinde, düşük simetrik faz geçişinden önceki, yüksek simetrinin alt grubunu oluşturur. Termodinamik potansiyel polarizasyonun bir serisi şeklinde Taylor serisine açılırsa;

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots \quad (2.15)$$

Bu seride yer alan F_0 terimi ise paraelektrik fazdaki serbest enerjiyi ifade eder.

Kristal bir simetriden başka bir simetriye geçiş yaparken bazı simetriler kaybolur ve bu kaybolan simetrilerin yerini η düzen parametresi alır.

Faz geçiş noktasında kararlı olan yapı serbest enerjinin minimumuyla tanımlanabilir. 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:

$$\frac{\partial F}{\partial P_s} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P_s^2} > 0 \quad (2.16)$$

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

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_0) \quad (2.17)$$

β pozitif olduğunda γ terimi ihmal edilir ve birinci şartın uygulanmasıyla;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = \alpha_0 (T - T_0) P_s + \beta P_s^3 = 0 \quad (2.18)$$

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

Sıcaklık Curie-Weiss sıcaklığından daha yüksek olduğunda ($T > T_0$) tek çözüm olarak $P_s = 0$ elde edilir. Yani ($T > T_0$) sıcaklığında kendiliğinden kalıcı bir polarizasyon yoktur. Dolayısıyla η düzen parametresi yoktur.

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

$$P_s = \sqrt{\frac{\alpha_0 (T_0 - T)}{\beta}} \quad (2.19)$$

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

Kristale zayıf bir elektrik alanı uygulandığında:

$$E = \frac{\partial F}{\partial P_s} = \alpha_0(T - T_0)P_s + \beta P_s^3 \quad (2.20)$$

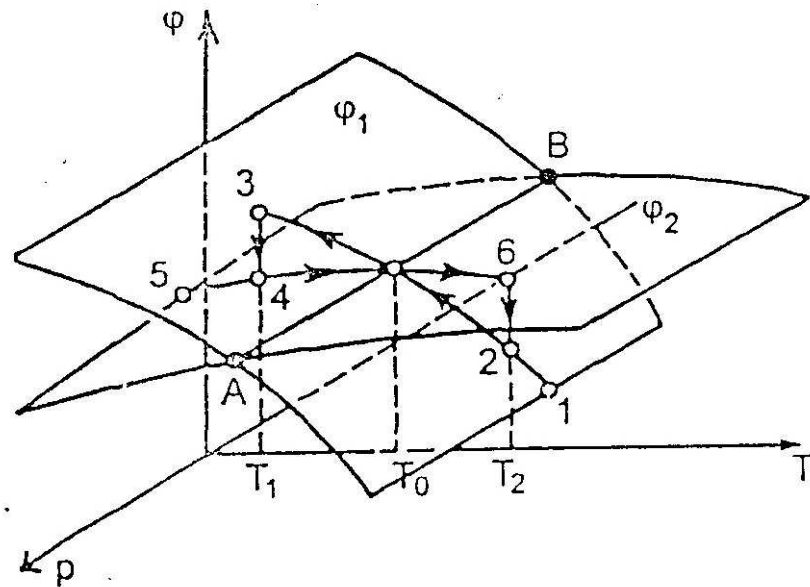
Dielektrik duygunluğu hesaplayalım:

$$\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P_s} = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P_s^2 = 2\alpha_0(T_0 - T); \dots\dots\dots(T < T_0) \quad (2.21)$$

$$\chi^{-1} = \alpha_0(T - T_0); \dots\dots\dots(T > T_0) \quad (2.22)$$

2.2.2. Birinci Tür Faz Geçişleri

Birinci tür faz geçişlerini aşağıdaki gibi bir diyagram ile rahatlıkla ifade edilebilir.



Şekil 2.4.Birinci tür faz geçişlerinin özel termodinamik potansiyel, basınç ve sıcaklık ilişkisi

Faz geçiş bölgesinde termodinamik potansiyelleri (ϕ_1) ve (ϕ_2) ifade edilen kristalin iki fazının varyasyonu, basıncın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir.

Termodinamik potansiyelin (ϕ_1) ve (ϕ_2), iki fonksiyonu kesit yüzeyinin formunda verilmektedir. AB arakesit çizgisi fazların spesifik termodinamik potansiyelinin eşitliğine uygundur. AB ara kesit çizgisinin basınç-sıcaklık düzlemi üzerine izdüşümü faz dengesinin çizgisidir. Sabit basınçta sıcaklık düşerken, faz geçişi T_1 sıcaklığında meydana gelebilir. (çizgi1-2-3-4-5) ,halbuki ısıtma üzerinde faz geçişi T_2 sıcaklığında yer alabilir.(çizgi5-4-6-2-1)

Sıcaklık histerezisi $\Delta T = T_2 - T_1$ Sıcaklık değişim hızına dayanır. Sistemde tam termodinamik dengenin şartları, altında pratik olarak gerçek deneysel şartlarda asla gerçekleştirilmez (sıcaklığın sonsuz yavaş değişmesiyle), Faz geçişi spesifik potansiyelin eşitliği şartlarına uyumlu T_0 sıcaklığında ortaya çıkar. Bu tarz yapısal faz geçişlerine birinci tür faz geçişleri denir.

Kristalin termodinamik potansiyeli polarizasyonun yine bir serisi şeklinde Taylor serisine açılırsa;

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots \quad (2.23)$$

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

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

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

T_c geçiş sıcaklığında paraelektrik ve ferroelektrik fazların serbest enerjileri eşit olur:
 $F = F_0$.

Bu iki koşulun denklemlerini yazarak, beraber çözelim:

$$\begin{cases} \alpha_0(T - T_0) - |\beta| P_s^2 + \gamma P_s^4 = 0 \\ \frac{\alpha_0}{2}(T - T_0) - \frac{|\beta|}{4} P_s^2 + \frac{\gamma}{6} P_s^4 = 0 \end{cases} \quad (2.25)$$

Buradan:

$$P_s^2 = \frac{3|\beta|}{4\gamma}; \dots (T = T_c) \quad (2.26)$$

$$\alpha_0(T_c - T_0) = \frac{3\beta^2}{16\gamma} \quad (2.27)$$

Geçiş sıcaklığı:

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma} \quad (2.28)$$

Dielektrik duygunluğu hesaplayalım. Paraelektrik fazda:

$$\chi_p^{-1} = \left. \frac{\partial E}{\partial P_s} \right|_{P_s=0} = \alpha_0(T - T_0) = \frac{3\beta^2}{16\gamma} + \alpha_0(T - T_c) \quad (2.29)$$

$$T \rightarrow T_0; \dots \chi_p^{-1} \rightarrow 0 \quad (2.30)$$

$$\chi_p^{-1} = \frac{3\beta^2}{16\gamma}; \dots T = T_c^+ \quad (2.31)$$

Ferroelektrik fazda:

$$\chi^{-1} = \left. \frac{\partial E}{\partial P_s} \right|_{P_s \neq 0} = \alpha(T - T_0) - 3\beta \left| P_s^2 + 5\gamma P_s^4 \right| = \frac{3\beta^2}{4\gamma} + 4\alpha_0(T_c - T) \quad (2.32)$$

$$T \rightarrow T_1 = T_c + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma}; \dots \chi_f^{-1} \rightarrow 0 \quad (2.33)$$

$$T \rightarrow T_c^-; \dots \chi_f^{-1} = \frac{3\beta^2}{4\gamma} \quad (2.34)$$

Bu sonuçlardan, birinci dereceli faz geçişi zamanı dielektrik duygunluğunun

$$\chi_f^{-1} - \chi_p^{-1} = \frac{9\beta^2}{16\gamma}; \dots (T = T_c) \quad (2.35)$$

oranında sıçrayışla değiştiği ve bu faz geçişinin sıcaklık histerezisinin

$$\Delta T_c = T_1 - T_0 = \frac{3\beta^2}{8\alpha_0\gamma} \quad (2.36)$$

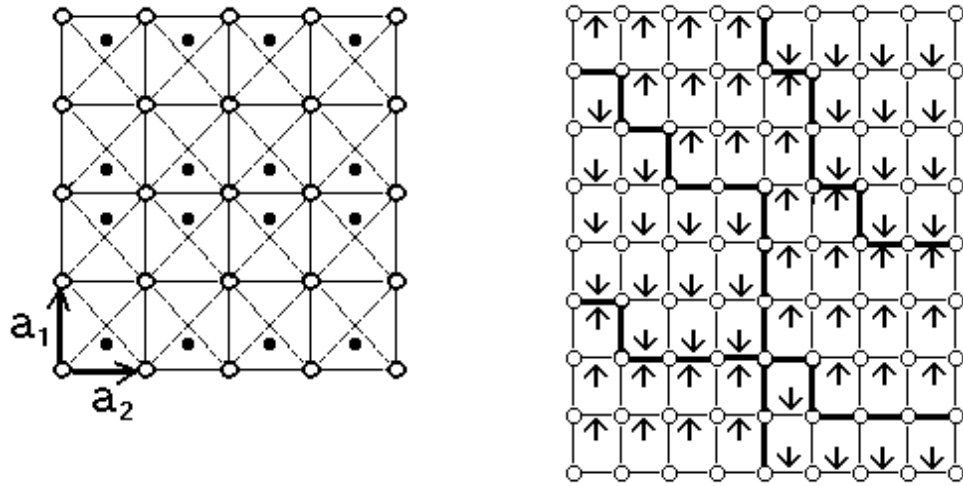
olduğu görülür.

2.3. Domen Yapısı

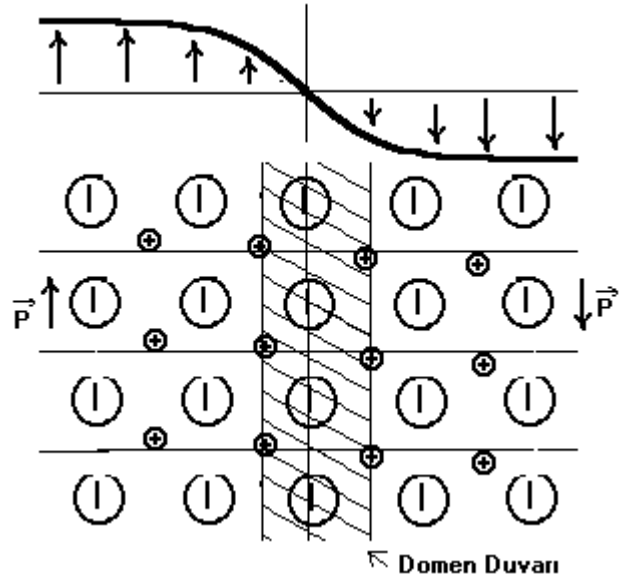
Bu konuyu ele alırken yapısal faz geçişleri bölümünde ele aldığımız örnek bize kolaylık sağlar. Şekil 2.3’de de atomların kristal kafesi içerisinde aşağı ve yukarı yönde yer değişimini açıkça görmekteyiz.

Bunun manası termodinamik potansiyel, η den $-\eta$ yer değiştirmesiyle alakalı olarak sabit olmalıdır.

Kristallerin soğutulması üzerine kristaldeki bölgelerde atomların yer değiştirmeleri birinden diğerine yeteri kadar uzak ve bağımsız olarak meydana geliyorsa, kristalin düzen parametresinin (η) işaretinden farklı alanlara bölündüğü görülür. Dipol momentlerinin aynı yönde ynlendikleri bölgelere domen adı verilir ve bunları birbirinden ayıran yüzeylere de domen duvarları denir. Domen yapı faz geçişinde meydana gelir. Simetrik yapıda domenler yoktur.



şekil 2.5. Atomların yer değiştirmesi ve Domen Bölgeleri



Şekil 2.6. Domen Duvarı

Domen duvarlarının kalınlığı ve yönelmesi pek çok faktörle araştırılır. Burada düzen parametresi (η) , farklı domenlere ait komşu birim hücrelerde η den $-\eta$ 'ye değişir. Sonuçta domen içi sınır, uzaysal olarak genişletilmiş bölge olarak görülebilir.

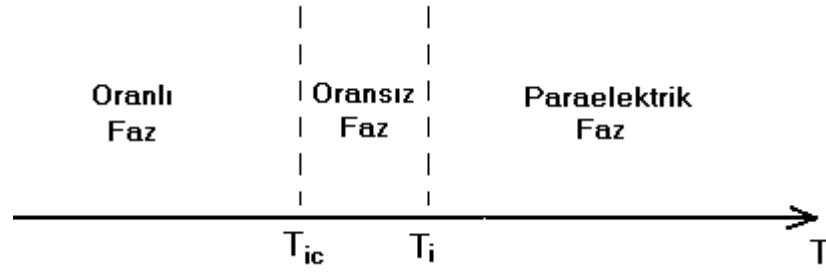
Dışardan bir elektrik alan uygulandığında bu domen duvarlar kaybolur ve kristaldeki domenler monodomen haline gelir. Bu durumdan itibaren histerezis eğrisi görülmeye başlar.

Ferroelektrik yapısal faz geçişlerinde kaybolan simetri elemanları domain yapısında polarizasyon yönelimleri olarak tekrarlanmaktadır. Kaybolan simetri elemanları düzen parametresinin yönelimlerinden belirlenebilir.

2.4. Oransız Faz Geçişleri

Bir çok ferroelektrik kristalde paraelektrik (simetrik) fazdan oranlı(polar) faza geçiş, arasında oransız faz denilen bir faz geçişi gözlenmektedir.

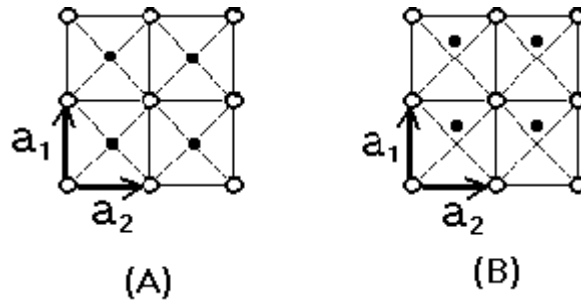
Sıcaklık düşerken, bu tür kristallerde ardı ardına ve sırasıyla şu faz geçişleri gözlenir, paraelektrik faz, oransız faz ve oranlı faz. Bu geçişi aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz.



Şekil 2.7. Oranlı fazdan paraelektrik faza geçiş

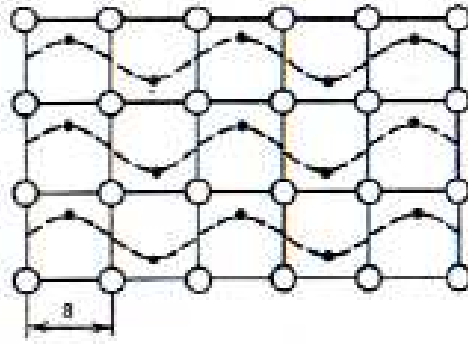
Oransız fazın veya oransız süper yapılı bir fazın ne olduğunu anlamaya çalışalım. Oransız faza geçiş esnasında bir kristalin simetrisinde değişim meydana geldiğinde ortaya çıkan süper yapı ile ilgileneceğiz.

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



Şekil 2.8. a) Paraelektrik faz b) Kristaldeki atomların veya örgünün yer değiştirmesinin sonucunda daha düşük simetrlili başka simetri grubuna geçiş

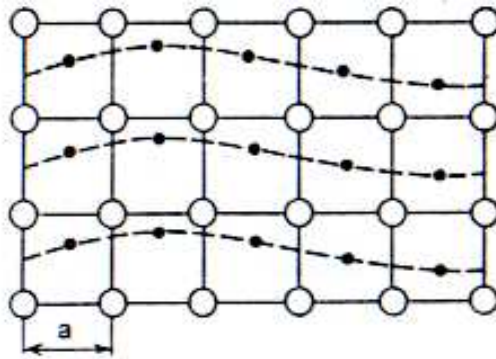
Kesikli çizgilerin işaret ettiği bu özel durum simetrik fazın iki katı büyüklüğünde bir periyotla yer değişimlerin donmuş fazından bahsedebiliriz. Bu olay geçiş öncesi periyoda göre iki kat büyük periyotlu bir süper yapının oluşumu manasına gelir. Bu da bizim bildiğimiz oranlı fazdır.



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

Faz geçişi öncesi temel örgü periyodu ile hiçbir şekilde uyuşmayan donmuş dalga düşünelim.

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



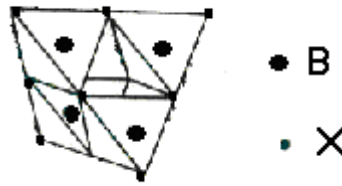
Şekil 2.10 Oransız faz, periyodu temel periyodunun tam katı olmayan dalga

Oransız fazdaki Kristallerin yapısının belli olmaması ve kristallerin hiçbir simetri grubuna dahil edilemeyişi bu konuya olan ilgiyi arttırmıştır. Oransız faz hale bir çok bilinmezi içermektedir.

2.5. TlInS₂ Ve TlGaSe₂ Oransız Yapılı Kristallerinde Faz Geçişleri

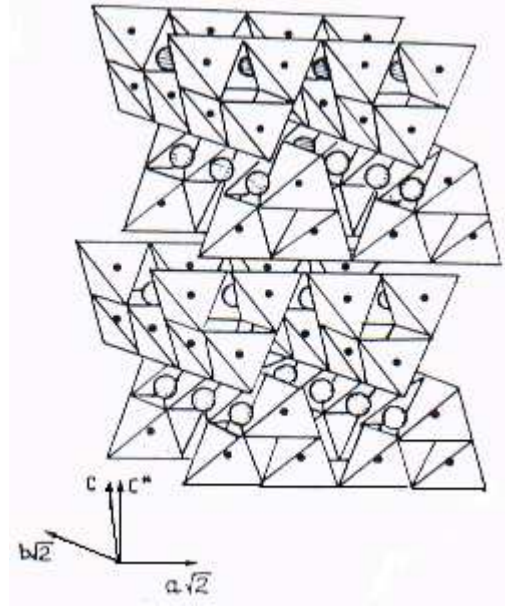
2.5.1. Kristal Yapı

Kristallerimiz oda sıcaklığında monoklinik yapıda ve C_{2h}^6 simetrisine sahiptir. Kristalin temelini ortak köşeli 4 tane BX₄ tetrahedrallerin bir araya gelmesi ile B₄X₁₀ polihedra oluşturur (Şekil 2,11). Polihedrallerde ortak köşelerinden dört komşu polihedra ile bağlanır.



Şekil 2.11. BX₄ 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 2.11) Tabakalardaki iyonik-kovalent bağlar ve katmanlar arasındaki van der Waals bağları bu kristallerin yapısında birbirini etkiler. [Henkel et al.,1981]



Şekil 2.12 Kristal örgü

Fe atomları ile katkılандırdığımız TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerinde In ve Ga atomları yerlerine kattığımız Fe atomları konsantrasyona bağlı olarak yerleşecektir. Bu atomların yerleşmesiyle kristalimizdeki safsızlık oranı da artacaktır.

2.5.2. TlInS_2 Kristalinde Faz Geçişleri

TlInS_2 kristali ilk kez 1960'lı yıllarda sentezlenmiş ve uzun süre yarı iletken gibi incelenmiştir. Ferroelektrik kristal olduğu 1980'li yılların başında anlaşılmıştır.

1980 yılların başında kızılötesi dielektrik spektroskopisi yöntemiyle, ~ 180 K ve ~ 210 K civarında kızıl ötesi spektrolardan maksimumlar gözlenmiştir. [Allakhverdiev et al.,1983] Bu sıcaklıklar civarında kızıl ötesi bölgesinde modların rezonans 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 deneylerde bu kristalde ~ 216 K de oransız faza faz geçişinin olduğunu ortaya koymuştur. [Salaev et al,1992]. Oransız fazın dalga vektörü $q_m(\delta, \delta, 0.25)$ ve ferroelektrik (commensurate) oranlı fazın dalga vektörü $q_c(0, 0, 0.25)$ oldukları (burada düzensizlik parametresi $\delta \approx 0.012$ olmak üzere) bulunmuştur.

Ayrıca $T_i' = 206$ K de de bir anomali gözlenmiştir. 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. [Allahverdiev et al.1995]. 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 $TlInS_2$ Kristalinde bir dizi faz geçişin olduğunu göstermişlerdir. 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)

$TlInS_2$ kristali bir de 79 K civarında küçük bir pikin karşılık geldiği bir faz geçişine uğrar. Bu faz geçişinin $TlInS_2$ kristalinde iki alt örgünün kutuplamalarının düzen parametresiyle etkileşmesine bağlı olduğunu göstermiştir. Kristal yapısına bakarak $TlInS_2$ kristalinin birim hücresinde InS_4 tetrahedrallerinin içinde In atomları merkez pozisyonları tutmakta ve In_4S_{10} polihedrallerin arasında Tl atomlarından ibaret olan birbirine dik iki zincirlerden meydana gelir. 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 histerezis eğrileri sıcaklık aşağıya indikçe ortadan 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.

2.5.3. TlGaSe₂ Kristalinde Faz Geçişleri

Üç tabakalı kalgonejen TlGaSe₂ kristali yapısal faz geçişine uğraması, ferroelektrik ve yarı iletken özellikleri bir arada bulundurmasından dolayı üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Oda sıcaklığında TlGaSe₂ bileşiğı, monoklinik kristal yapısında ve C_{2h}⁶ uzay simetri grubuna dahildir.

Köşelerinde kalgonejen atomu bulunan 4 elemanlı GaSe₄ tetrahedrallerinin birleşiminden meydana gelen, metal kalgonejen tabakalı Ga₄Se₁₀ polihedron kompleksin yapısıyla, TlGaSe₂ kristallerinin yapısı tanımlanır. Tek değerklikli Tl iyonları metal kalgonejen tabakalar arasındaki üçgen kavite içine yerleşir.

Optik ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre TlGaSe₂ kristali soğuturken, ~120 K'de paraelektrik fazdan oransız 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. [Aliev et al.,1984]

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

Yapısal araştırmalara göre oranlı faza geçiş, δ oransızlık parametresi ($\delta=0.012$) olmak kaydıyla, $\mathbf{q}_1(\delta,\delta,0.25)$ ile tanımlanan Brillouin bölgesindeki bir noktada yumuşak modun yoğunlaşmasıyla bağlantılıdır. [McMorrow et al.,1990]

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

Ayrıca, dielektrik sabiti ve submilimeter spektra ölçümleri sonucunda; Curie sıcaklığı ~107 K civarında ve Curie sabitinin 10³ alınarak, yumuşak modun varlığı saptanmıştır.

Ferroelektrik fazın kendiliğinden polarizasyon vektörü katmanlar düzlemine uzanır. Ferroelektrik faz simetrisi halen bulunamamıştır. [Volkov et al.,1984].

Kısa bir süre öncesine kadar, yukarıda tanımlanmış olan ardışık faz geçişlerine ek olarak zayıf ferroelektrik faza geçiş gözlenmiştir. [Allakhverdiev et al.,1992] Yazarlara göre bu olay, 1972 de Dvorak ve İshabishi tarafından önerilen, eşit olmayan iki alt örgü modeli kullanarak açıklanmıştır.

Bias elektrik alan altındaki TlGaSe_2 kristalinin sıcaklık bağımlı dielektrik sabiti ölçümleri sonrasında oransız faza geçiş sıcaklığı anti ferroelektrik fazdaki davranışa benzeyen nadir bir durum sergiler. [Allakhverdiev et al., 2000]

Aynı zaman da TlGaSe_2 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 fazda gerçekleşir.

Yapılan deneylerde soğutulurken TlGaSe_2 kristali T_i ~242 K civarında yeni bir dielektrik anomali elde edildi.

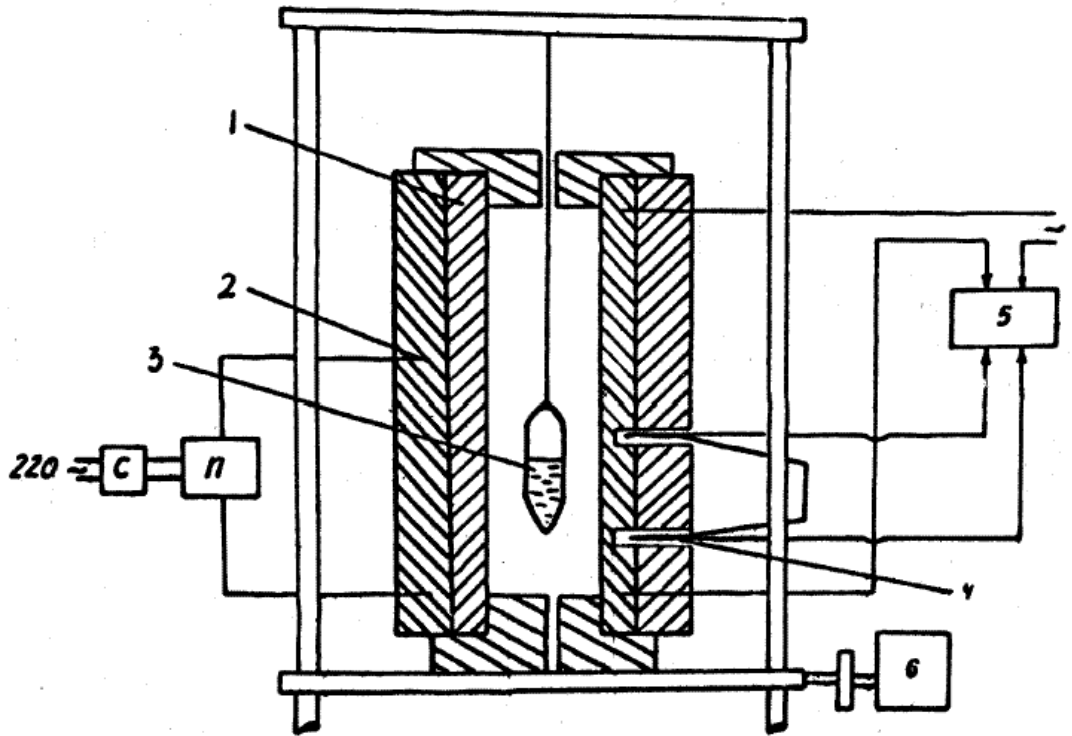
Yukarıdaki farklı deneysel metotlarla gözlenen paraelektrik fazdan oransız faza II. tür faz geçişi olduğu anlaşılan bu anomali dielektrik spektroskopisi yöntemiyle ilk defa elde edilmiş oldu. Bu faz meydana geldiğinde bu fazın kristal simetrisi ve oransızlık parametresi hakkında bir şey bilinmemektedir.

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

3. DENEY DÜZENEGİ

3.1. Kristal Büyütme

İncelediğimiz $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalleri Azerbaycan Ulusal Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsü Optoelektronik Labaratuarında Bridgman metoduyla büyütülmüştür. Bütün bileşikler temiz (yabancı madde oranı çok düşük) elementlerden özel bir fırında büyütülmektedir. Bileşiği oluşturacak maddeler eşdeğer molekül oranlarında tartılıp temiz quartz ampullere konulmaktadır. Elementlerin oksitlenmemesi için tüplerin içindeki hava vakumlanarak kapatılmaktadır.



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

Oluşacak bileşikte homojenliğin sağlanması için kristal (ΔT) sıcaklık alanından çekilmeden önce Kristallerin erime sıcaklıklarının üzerinde, fırında iki gün bekletilir. Quartz tüp yavaş ve sabit bir hızda çekilerek homojen bir kristal yapı oluşturmaları sağlanır. Kristalin çekme hızı 1.2 mm/saat 'tır. İşlem 15 günde tamamlanır.

Kristal katmanlı bir yapıda oluşur. Paralel katlar arası ayrılmalar olabilir

3.2. Kristalin Deneye Hazırlanması

Kristalimiz kırılma ve katmanlı yapıda olmasından dolayı kristali her yönden sabitleyerek kesmememiz gerekmektedir Bir çok kristal kesme yöntemi vardır. Kristalimiz için özel bir teknik kullanmaktayız. Kristal cam bir lam üzerine konulur. Kristali cam bir oda içine hapsedecek şekilde cam parçalar kesilir. Odacığın içersisi %70 Çam Sakızı- %30 Parafin karışımı ile doldurulur. Karışım sıcak iken sıvı haldedir kristalimizi bu sıvı içersine yerleştiririz çok kısa sürede donan karışım kristalimizi sabitler. Karışım, kesilen kristalin yerinde sabit kalmasını dolayısıyla parçalanmasını önler.

Kristal düzlem kapasitör yapmaya elverişli olacak şekilde, döner daire elmas bıçakla cam odacık kesilmek suretiyle, kesilir. Kristal parlatma işleminden sonra 5x2x2 mm³ boyutlar civarında olacak şekilde kesilmelidir.

Tekrar ısıtılarak yapışkan karışımımızdan arındırılan kristalin kesilen yüzeyleri parlatılır. Parlatma işleminde, 1-20 mikron büyüklüğündeki Al₂O₃ granüller büyükten küçüğe doğru sıra ile uygulanır.

Parlatılmış kristalin kontak alınacak yüzeyleri gümüş pasta ile kaplanır.Gümüş pasta kuruduktan sonra kristalimiz düzlem kapasitör haline gelmiş olur.

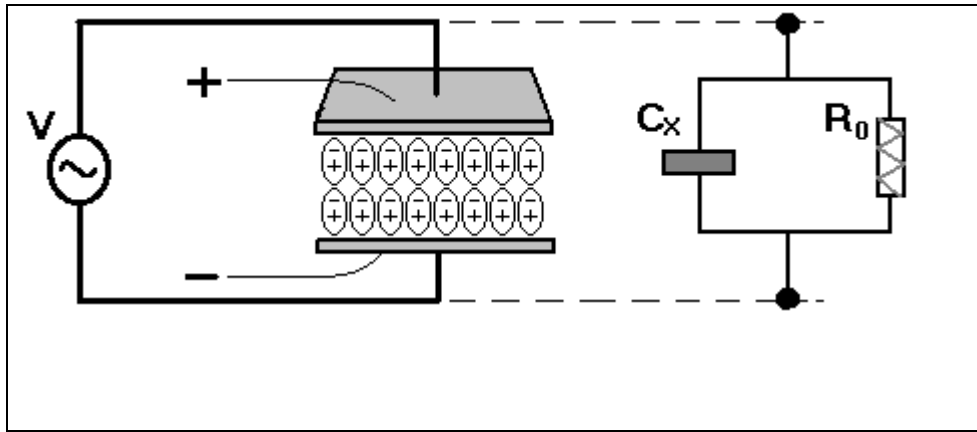
3.3. Dielektrik Spektroskopi

Kristal üzerinde zamana bağlı dış etki uygulandığında kristalde meydana gelen sonuçlar bizim için önemlidir.

Kristale uygulanan farklı dış etkiler farklı etkiler oluşturur. Bu oluşan etkiler de kristalden kristale farklılık gösterir. Örneğin zamana bağlı değişen elektrik alan öz (proper) ferroelektiriklerde polarizasyona sebep olur. Fakat öz (proper) ferroelektirik kristallerde deformasyonun değişimi polarizasyon oluşturmaz.

Sisteme farklı frekanslarda elektrik alan uygulamamızın sebebi ϵ (dielektrik sabit) ve alınganlığı belirleye bilmektir. Kristallerimizin de dielektrik sabiti ve elektrik iletkenliği ölçümlerini belirleyebilmek için bu yöntem uygun görülmüştür.

Kristal örneklerin paralel kenarları gümüş kaplıdır



Şekil 3.2.. Paralel tabakalı düzlem kapasitör ve eşdeğer devre şeması

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

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

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

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

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

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

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. 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 iletkendir. Fakat altın pahalı bir madde olması dolayısıyla yine altın gibi iyi bir iletken ve paslanmayı engelleyen gümüş pasta kullanılmıştır.
2. Her bir cihaz ve sistemin parçası kendi aralarında bir etkileşim oluşturmaması için toprak hattına tek noktadan bağlantı yapılmıştır.
3. 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.

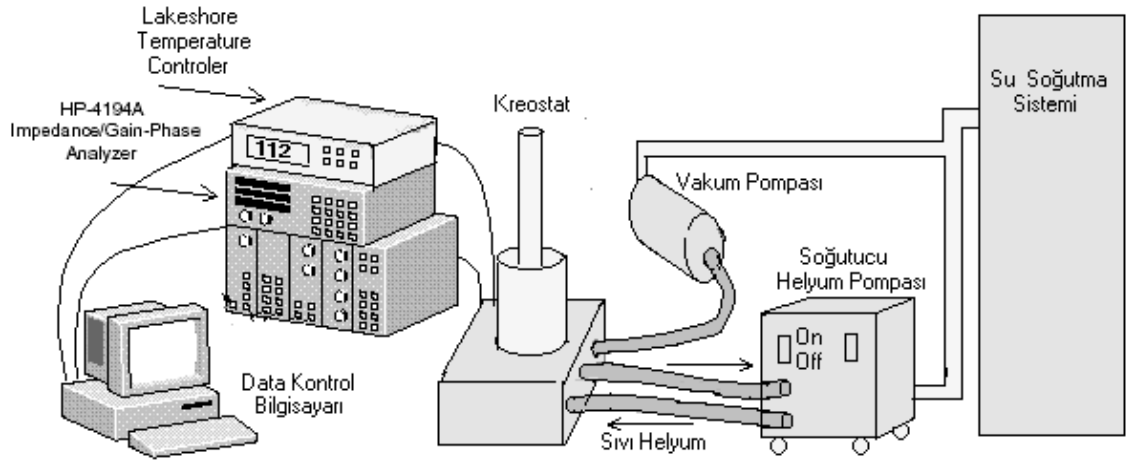
- Kablonun kendi aralarındaki etkileşimin en aza indirilmesi için Dört Nokta metodu uygulandı. Bu metotta empedans analizörünün Hc (High Current) ve Hp (High Potential) terminal çıkışlarından alınan uçlar örneğe yakın bir yerde birleştirilir. Diğer iki terminal çıkışlarından yani Lc(Low current) ve Lp(Low Potential) çıkışlarından alınan uçlar da örneğin diğer gümüş kontağına yakın yerde birleştirilir. Birleştirilen uçlar örneğin kontaklarına sabitlenir. Kabloların ekranlarında aynı işleme tabii tutulur.

1. Örnek yüzeyindeki en küçük pürüzler dielektrik ölçümleri kötü etkiler. Bu pürüzlerin toplam polarizasyona katkılarının büyüklükleri farklı olur. Bu yüzden örneğin kontaklanacak paralel yüzeyleri parlatılıp temizlenmelidir.
2. Kablolar arası parasitik 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.

3.4. Kreostat, Sıcaklık Kontrolü, Yazılım

3.4.1.Kreostat

Kullanılan kreostat bir kapalı döngüden ibarettir. Çalışma prensibi buzdolabının çalışma prensibi ile hemen hemen aynıdır. Kreostatımız He gazıyla çalışmaktadır. Helyum pompasında 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.



Şekil 3.3 Ölçüm sisteminin genel görünüşü

Kreostatın içersinde 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. Deney yapıldığı sırada basınç değeri 10^{-5} mbar civarındadır.

Çalışmalarımızda Helyum gazı kullanmamızın sebebi ise daha düşük sıcaklıklara ulaşabilmektir. Azot gazı ile çalışsaydık 80-90 K sıcaklığına kadar soğutma yapabildik. Kreostat Helyum gazı ile çalıştığından Azot gazı ile çalışan kreostatlara göre daha düşük sıcaklıklara inebilmektedir. Kreostat Helyum gazı ile çalışıldığı için sistemde 7.5 K civarına kadar soğutma yapılabilmektedir .

Kreostatın 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 modeli sıcaklık kontrol cihazımızda ısıtma ve soğutma hız kontrolü, istenen sıcaklığa sabitleme 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 örnekle aynı sıcaklıkta olması 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

Cec488 Data kartı ile bilgisayar, Sıcaklık Kontrol ve Empedans Analizör cihazları arasında data alış-verişi sağlanmıştır.

Sıcaklığın kontrolü, Empedans Analizör cihazının kontrolü, Data alış-verişi ve sonrasında grafiklerin elde edilmesi aşamalarında laboratuvar araştırma görevlilerinin yapmış olduğu programlardan yararlandık.

Bu programlarda, ölçüm sonuçlarını anında değerlendirip grafik olarak görülmek istendiğinden dolayı, görsel bir program olması gerekmekte. Bu nedenle yazılım dili Borland Delphi 6.0 seçilmiştir. Araştırma görevlilerinin yaptığı bu programın yapım ve geliştirme aşaması 1 yıl sürmüş ve halen geliştirmeye devam etmektedir. Programda kapasitans, iletkenlik, sıcaklık, frekans değerleri kaydedilir.

Ölçümlerimiz için iki farklı program kullanıldı.

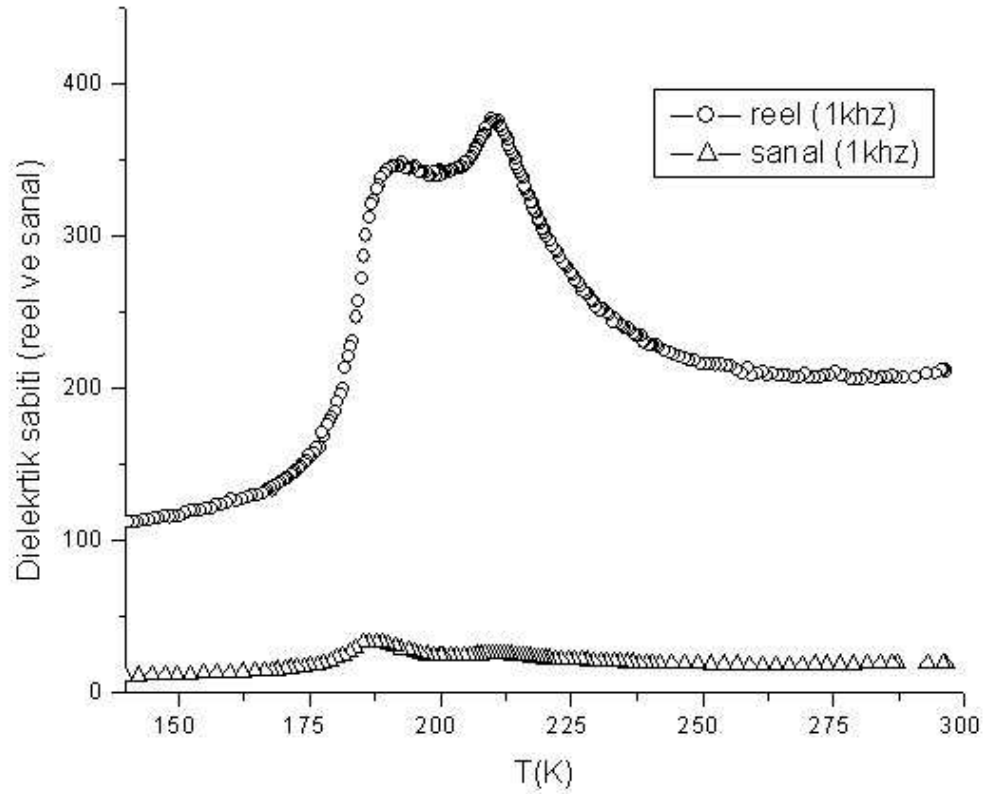
- Sıcaklık değişimi altında belirli frekanslarda kapasitans-iletkenlik ölçen ve çizen program; aynı anda 4 farklı frekanstaki kapasitans-iletkenlik değerlerini okuyup grafiğe çizebilmektedir. Sıcaklık değerini Sıcaklık Kontrol cihazından sık sık okuyup bir önceki ölçümü ile karşılaştırıp gerekli fark sağlandıysa, Empedans Analizör cihazından kapasitans-iletkenlik değerlerini okuyup kaydeder ve grafiğe ekler.
- Sabit sıcaklık ve frekansta zamana karşılık kapasitans-iletkenlik ölçen ve grafik çizen program, Sabit zaman aralıkları boyunca sabit bir frekanstaki kapasitans-iletkenlik değerini okuyup grafiği 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.

4 DENEY SONUÇLARI

4.1. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristali

4.1.1. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinin Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı

Daha önce yapılan dielektrik ölçümler sonucunda TlInS_2 kristalinin oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda ardışık faz geçişlerine uğradığı bilinmektedir. Bunlardan ilki olan oransız faza geçiş 216 K’de meydana geldiği biliniliyor. Oransız fazdan oranlı (polar) faz geçişler 204 K ve 201 K sıcaklıklarında meydana gelmektedir.



Şekil 4.1. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinde dielektrik sabitinin reel- sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı

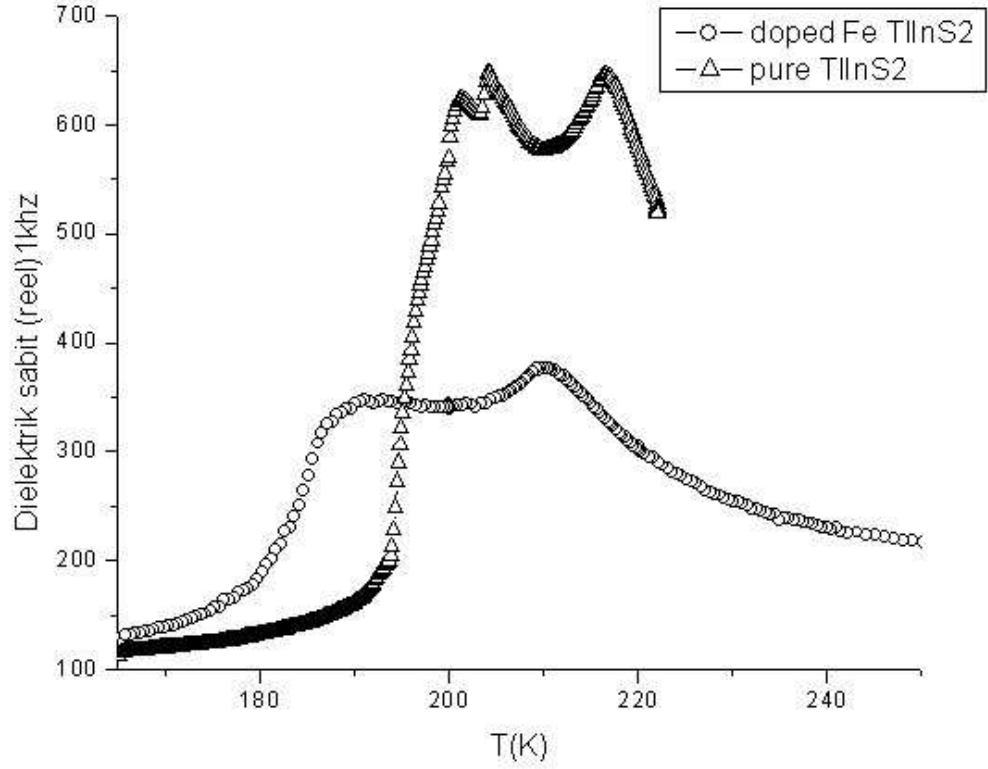
Faz geçişinin sıcaklık aralığında TlInS_2 kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı üzerinde yapılan son araştırmalar göstermektedir ki kristalin kendine has kusurlarından dolayı, $\varepsilon(T)$ eğrisinin şeklinde farklılık gözlenmektedir. [R.M. Serdarly at al 2003]]

Mesela kristalin büyütülmesi esnasında yapının yeniden dağılımı ile oluşan bileşiklerde eğrinin şeklinde farklılıklar gözlemlendi. Fakat bu özellik faz geçişinin yayılımına neden olmayacak şekildeki değişikliklerdir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda TlInS_2 kristalinin faz geçişlerinin sıcaklık aralığında, $\varepsilon(T)$ eğrisi üzerindeki bu değişiklikler ne faz geçiş sıcaklığında bir kaymaya sebep olduğu ne de $\varepsilon(T)$ eğrisinde gözlenen spesifik özelliklerin şeklini etkilediği görülmüştür. Bu tür kusurlara kristalin kendi yapısından kaynaklanan kusurlar denir.

TlInS_2 kristaline In atomlarının mol olarak %0,7 'si kadar Fe atomu katıldığında, $\varepsilon(T)$ eğrisi TlInS_2 kristalinde olduğundan farklılık gösteriyor. Dielektrik sabiti ölçüm deneylerimizde faz geçişinin geniş bir yayılımı görülmektedir. $\varepsilon(T)$ eğrisi bilinen şeklini kaybeder. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ kristalinde yaptığımız deneylerde, düşük sıcaklıklarda bulanıklaşmış faz geçişi 190 K ve 210 K aralığında meydana geldiği gözlenmiştir. (Şekil4,1)

Faz geçiş sıcaklık aralığını yayılmasının nedeni bileşiğe Indiyum atomlarının mol olarak %0,7 si.kadar Fe atomlarının katılmasıdır. Bilindiği üzere faz geçişlerin yayılımı aslında yapı değişimlerinden kaynaklanır. Kusur konsantrasyonundaki herhangi bir şekilde artış beraberinde faz geçişinin değişimini getirir.

4.1.2. TlInS_2 ve $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristallerinin Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı



Şekil 4.2 Katkısız TlInS_2 kristallerin ve $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ kristallerin de dielektrik sabiti ve sıcaklık bağıntısı

Faz geçişleri komşu bölgelerinde yerel (lokal) elektrik alanı indirgeyen dipol momentlere sahip kusurların yapı üzerine yayılması ile olur. TlInS_2 kristalin Fe atomları ile katkılanması üzerine kristalde yerel (lokal) elektrik alan meydana gelir. Bu oluşan elektrik alan faz geçişi civarında Fe atomu bulunan bölgelerde polarizasyonu indirger. Yani dopantların dipol momentlerini düşürdüğü, dolayısıyla da polarizasyonu azalttığını söyleyebiliriz.

Dopant safsızlıklarının bu grubu için, katkılandırılmış TlInS_2 kristallerin dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı yayılmış faz geçişlerine özgü bir davranış göstermektedir ve faz geçiş sıcaklıkları düşmektedir.

Bu bulgular işaret etmektedir ki: Fe safsızlık atomları TlInS_2 kristal yapısındaki kafes bölgeleri içindeki indiyum atomlarının yerlerine yerleşir. Bu durum tekdüze değişmezliğin ve yumuşak modun periyodik olmayan sönümünün ihlaline yol açar.

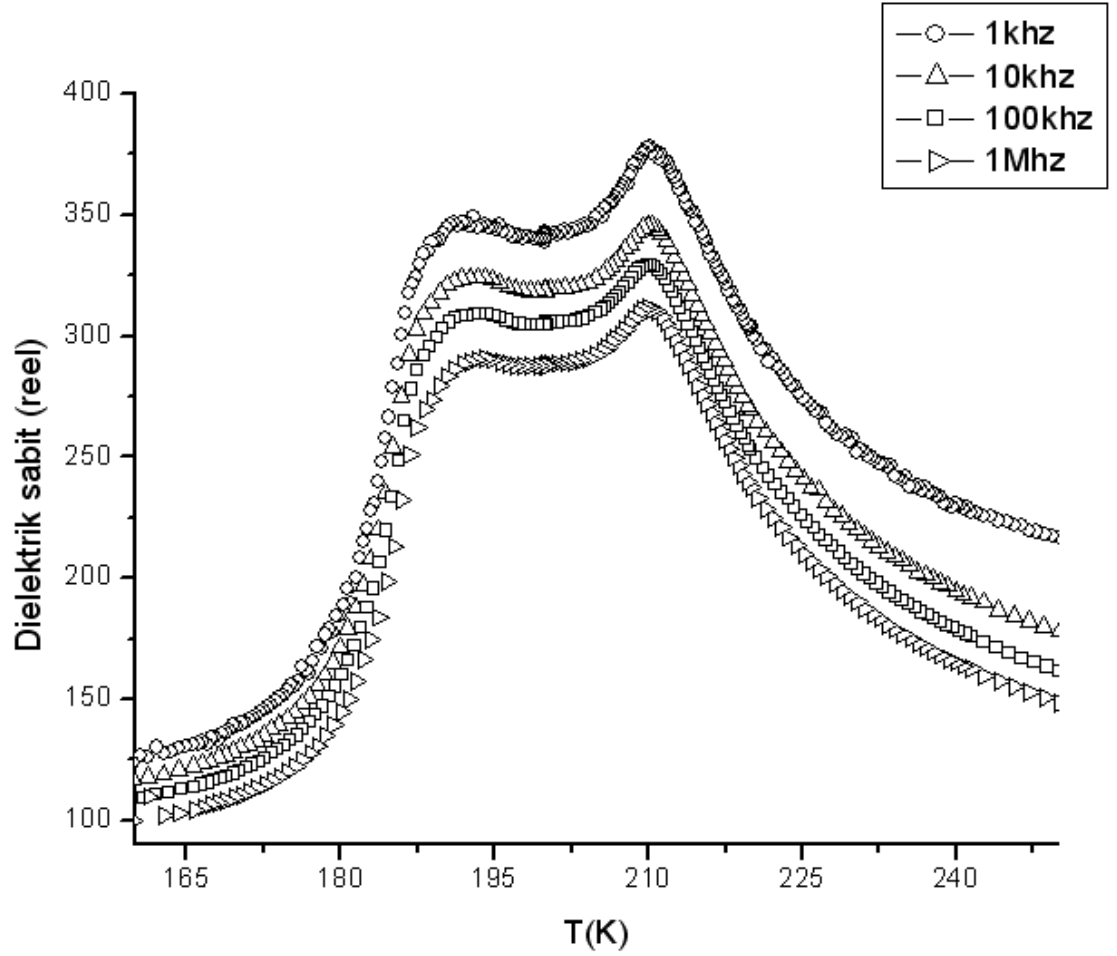
Bunun nedeni ise Fe atomlarının bazı In atomlarının yerlerine yerleşmeleridir. Katılan Fe atomlarının oranı çok düşük olduğundan Fe atomunun bulunmadığı diğer yerlerde In atomları yerlerinde bir değişiklik olmayacaktır.

In atomlarının bulunduğu yerdeki Tl atomlarının faz geçişi ile Fe atomunun yerleştiği yerlerdeki Tl atomlarının faz geçişleri farklı sıcaklıklarda meydana geldiğinden faz geçişi TlInS_2 deki sıcaklık aralığından daha büyük bir sıcaklık aralığında meydana gelir. TlInS_2 kristalinde faz geçiş noktasında keskin (sert) pikler görülür. Bulanık faz geçişlerinde, TlInS_2 kristalin faz geçişlerinin $\varepsilon(T)$ eğrisinde olduğu gibi keskin bir maksimumluk görünmez. Bu tür faz geçişlerine bulanıklaşmış faz geçişleri denir. Fe atomlarının oranını artırılmasıyla faz geçiş sıcaklığının daha da düşeceği beklentilerimiz arasındadır.

4.1.3. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristali Farklı Frekanslarında Dielektrik Sabitinin Reel Kısmı ve Sıcaklık Bağıntısı

$\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ kristalinin sıcaklığı 1K/dak sabit hızla soğutularak farklı frekanslarda elektrik alan göndererek, 160 K -300 K sıcaklık aralığında çalışıldı.

Bulanıklaşmış faz geçişini kapsayan bu bölgede, dielektrik sabitinin reel kısmı ve sıcaklık bağımlılığı 1khz de başlayarak 10khz, 100khz ve 1mhz frekansları ile ölçüldü.



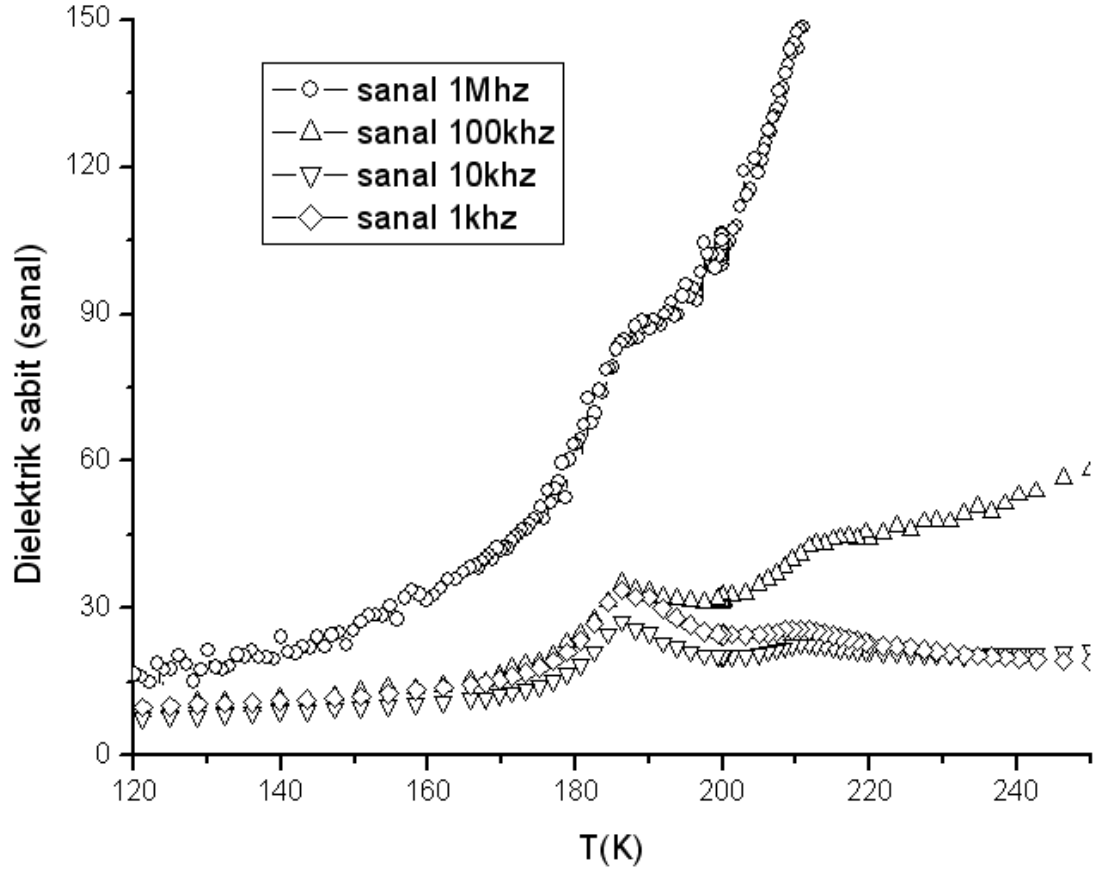
Şekil 4.3 $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ kristalinin farklı frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmı ve sıcaklık bağıntısı

Farklı frekanslarda ölçülen dielektrik sabiti reel kısmı frekans artırıldıkça daha düşük pik değerleri aldığı gözlemlendiği halde frekansın değişmesiyle faz geçiş sıcaklığının değişmediği belirlendi. Bu bizim beklediğimiz bir sonuçtur. Katkılı $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ kristalinde bulanıklaşmış faz geçişinin doğrulunu ispatlar.

4.1.4. $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ Kristali Farklı Frekanslarında Dielektrik Sabitinin Sanal Kısmı ve Sıcaklık Bağıntısı

Deneyimizde $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ kristali sıcaklığı 1K/dak sabit hızla soğutulularak ve farklı frekanslar göndererek, 120 K -300 K sıcaklık aralığında ölçümler alındı.

Bulanıklaşmış faz geçişini kapsayan bölgede, dielektrik sabitinin sanal kısmının sıcaklık bağımlılığı 1khz de başlayarak 10khz, 100khz ve 1mhz frekansları ile ölçüldü. (Şekil4.4)



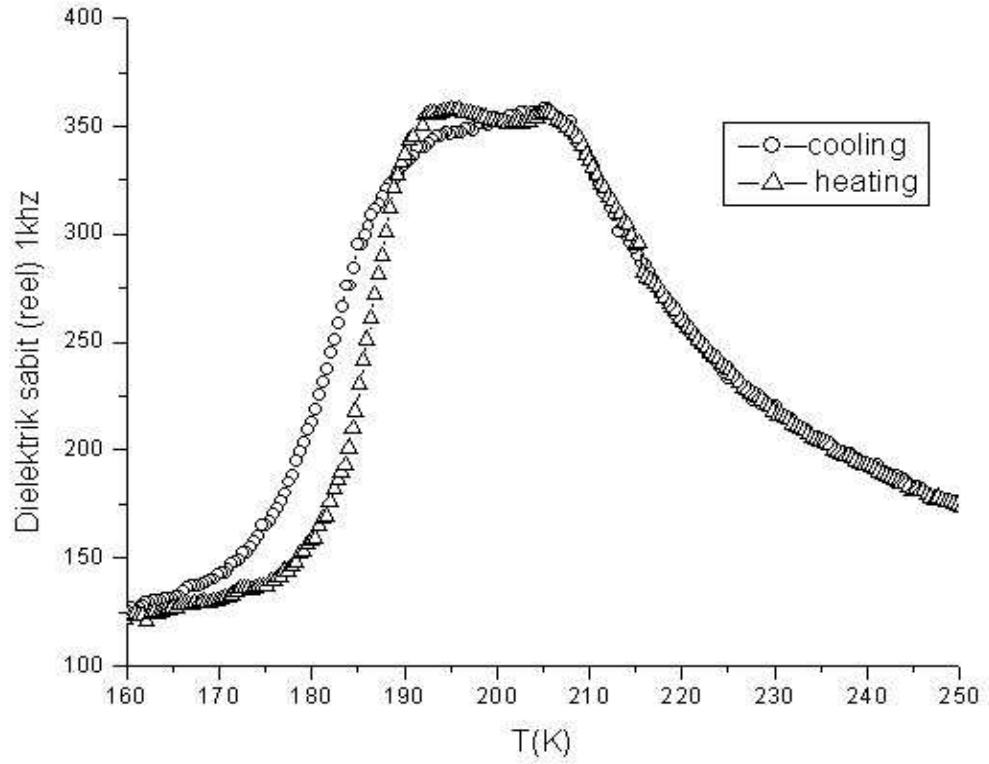
Şekil 4.4 TlIn_{0,993}Fe_{0,007}S₂ kristalinin farklı frekanslarda dielektrik sabitinin sanal kısmı ve sıcaklık bağıntısı

TlIn_{0,993}Fe_{0,007}S₂ kristaline farklı frekanslar 1khz de başlayarak 10khz, 100khz ve 1mhz frekanslarda dış elektrik alan gönderildiğinde, bulanık faz geçişinin olduğu bölgede dielektrik sabitinin sanal kısmının değerlerinin frekansa bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Saf TlInS₂ kristalinde de dielektrik sabitinin sanal kısmı frekans artıkça yükselmektedir. Bizim kristalimizde de dielektrik sabitinin sanal kısmı frekansla artığı Şekil 4.4’de de görülmektedir.

Bu da saf TlInS_2 kristalin relaksasyonun olduğu frekans değerlerine yakın bölgelerde, $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ kristalinde de relaksasyonun meydana geldiğini göstermektedir. Faz geçiş aralığında pik göze apmaktadır.

Dielektrik sabitin reel ve imajiner (sanal) kısmının bir birine bağlılığı görülmektedir. Bu şekil4,3 de belirtilen sonuçlarla birebir örtüşmektedir.

4.1.5. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinde Termal Histerezis



şekil 4.5 Soğutma ve ısıtma işlemleri boyunca dielektrik sabitinin reel kısmının 1kHz de değişimi.

190 K ve 210 K'de ki faz geçişleri civarında dielektrik sabinin ısıtma ve soğutma işlemleri sırasındaki değerlerinde açıkça görülür farklar ortaya çıkmaktadır.

$\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristali bu sıcaklıklarda 2 K kadar bir termal histerezis ortaya koyar.

Şekil(4.5)den de görüldüğü üzere en büyük termal histerezis 190 K civarındaki bölgede bulunmaktadır ve yaklaşık olarak 5 K kadardır.

$\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinde bu gözlenen histerezis domain benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu, uzun zamanlı yarı kararlı durumların oluşumu yüzünden meydana geldiği söylenebilir.

Oransız fazdaki uzun zamanlı yarı kararlı durumların varlığı şöyle açıklanır; Kristalin sıcaklığı kilit geçişi olarak adlandırılan faz geçiş sıcaklığına yaklaştıkça, solitonlar kristal örgüsü ile dikkate değer bir etki yapacak şekilde birbirine yaklaşır. Yani modüle faz periyodu, kristalin periyoduna yaklaşır ve dikkate değer bir etkileşim yapmaya başlarlar. Bu domain duvarlarının pinniginde artışa sebep olur.

Bizim incelediğimiz bölge 160-300 K sıcaklık aralığı fenomenal teoriye göre, termal histerinin görünmesinin açıklaması olan faz modüle dalgalarının değiştiği bölgedir. Bu sıcaklık aralığında sinüsel modüle olmuş domen benzeri soliton yapı yer almaktadır.

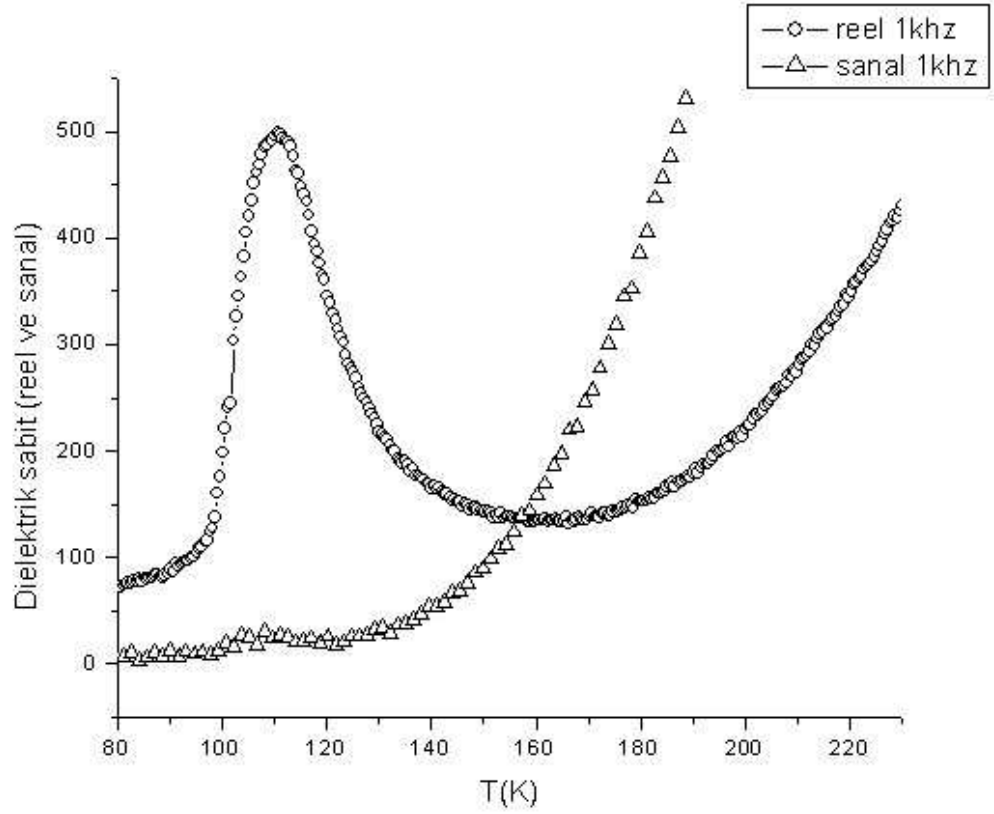
190 K'deki faz geçişine yaklaştıkça soliton yapının kristal örgüsü ile dikkate değer bir etkileşim yapmasına yetecek derecede daraldığı görülür.

4.2. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristali

4.2.1. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristalinde Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağintısı

Daha önce yapılan dielektrik ölçümler sonucunda TlGaSe_2 kristalinin oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda ardışık faz geçişlerine uğradığı bilinmektedir.

Bu oranlı (polar) faz geçişleri 108 K ve 115 K sıcaklığında meydana gelmektedir.[Allakhverdiev et al ...2000]



Şekil 4.6 $\text{TlGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Se}_2$ Kristalinde dielektrik sabitinin reel- sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı

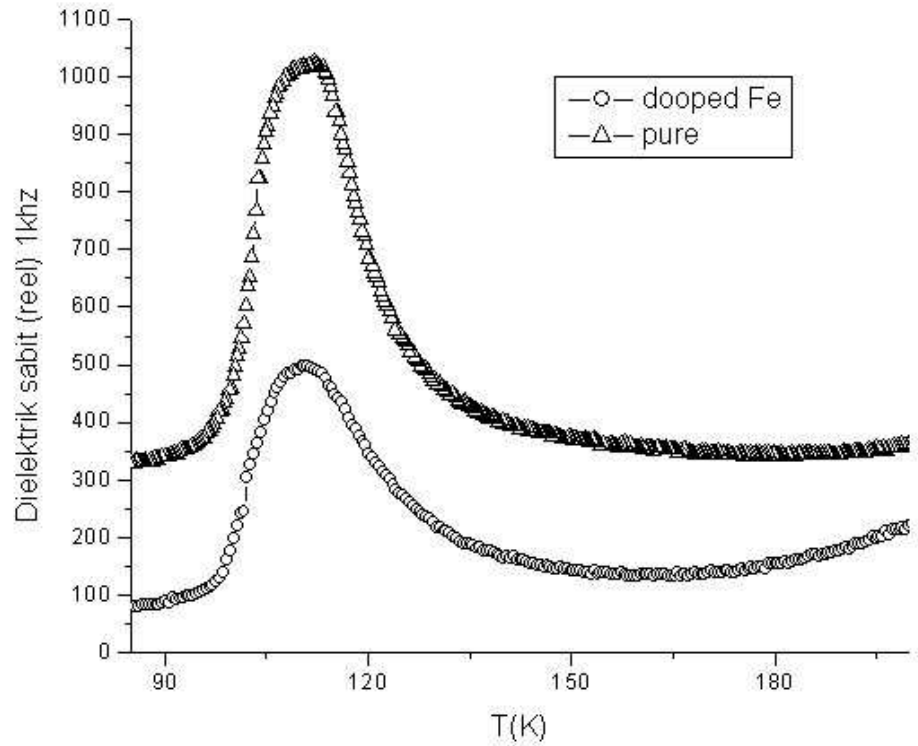
Faz geçiş sıcaklık aralığında TlGaSe_2 dielektrik sabit-sıcaklık bağımlılığı üzerinde yapılan son araştırmalar göstermektedir ki bu tür kristalin kendine has kusurlarından dolayı $\epsilon(T)$ eğrisinin şekli farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Mesela kristalin büyütülmesi esnasında yapının yeniden dağılımı ile oluşan bileşiklerde eğrinin şeklinde farklılıklar gözlemlendi. Fakat kristal yapıdaki bu tür değişiklikler faz geçişinin yayılımına neden olmayacak şekildeki değişikliklerdir.[R.M. Serdarly et al....2002]

Daha önce yapılmış olan çalışmalarda TlGaSe_2 kristalinin kusurların, (kristalin kendine has kusurlarının) ne faz geçiş sıcaklığında bir kaymaya sebep olduğu ne de $\varepsilon(T)$ eğrisinde gözlenen spesifik özelliklerin şeklini etkilediği görülmüştür.

4.2.2. TlGaSe_2 ve $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristalinde Dielektrik Sabiti ve Sıcaklık Bağıntısı

TlGaSe_2 kristaline Ga atomlarının mol olarak % 2'si kadar Fe atomu katıldığında, Fe atomları Ga atomlarının yerlerine yerleşerek kristal içersinde dopant safsızlığı ortaya koymaktadır. Fe atomları dolayısıyla lokal(yerel) bir elektrik alan oluşturacaktır. Bu oluşan elektrik alan Tl atomlarının yerlerinden kaymasını engelleyecek bir şekilde etki oluşturacaktır. Tl atomlarının hareketlerinin kısıtlanması faz geçişini güçleştirecektir.

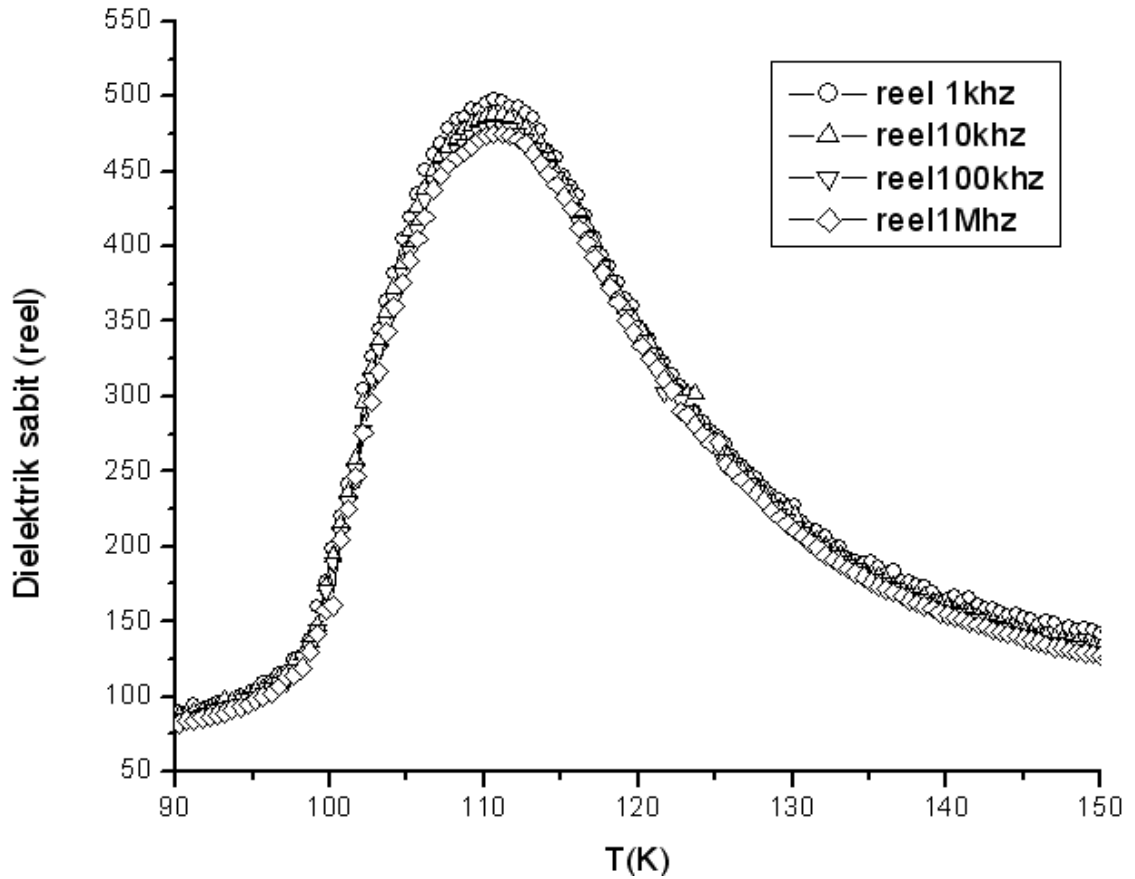


Şekil 4.7 TlGaSe_2 kristali ve $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinin 1kHz frekanslı bir elektririk alanda dielektrik sabitin reel kısımlarının sıcaklıkla değişimi.

Dolayısıyla katkısız TlGaSe_2 kristalinden 108 K ve 115 K de gözlenen polar faz geçişi yerine 110 K’de bulanıklaşmış faz geçişi gözlenmektedir. (Şekil 4,7)

Bunu nedeni ise farklı sıcaklıklarda faz geçişlerin olmasıdır. Fe atomunun yerleştiği yerler ile Fe atomunun yerleşmediği yerler de Tl atomlarının hareketliliği farklıdır. Fe atomlarının faz geçişini bazı yerlerde geciktirdiğinden daha geniş bir sıcaklık aralığında (bulanıklaşmış) faz geçişi olduğu görülmektedir.

4.2.3. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristali Farklı Frekanslarında Dielektrik Sabitinin Reel Kısmı ve Sıcaklık Bağıntısı



Şekil 4.8 $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinin farklı frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmı ve sıcaklık bağımlılığı

$\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,01}\text{Se}_2$ kristalinin dielektrik sabitinin reel kısmı-sıcaklık bağıntısı farklı frekanslar için ölçülmüştür.

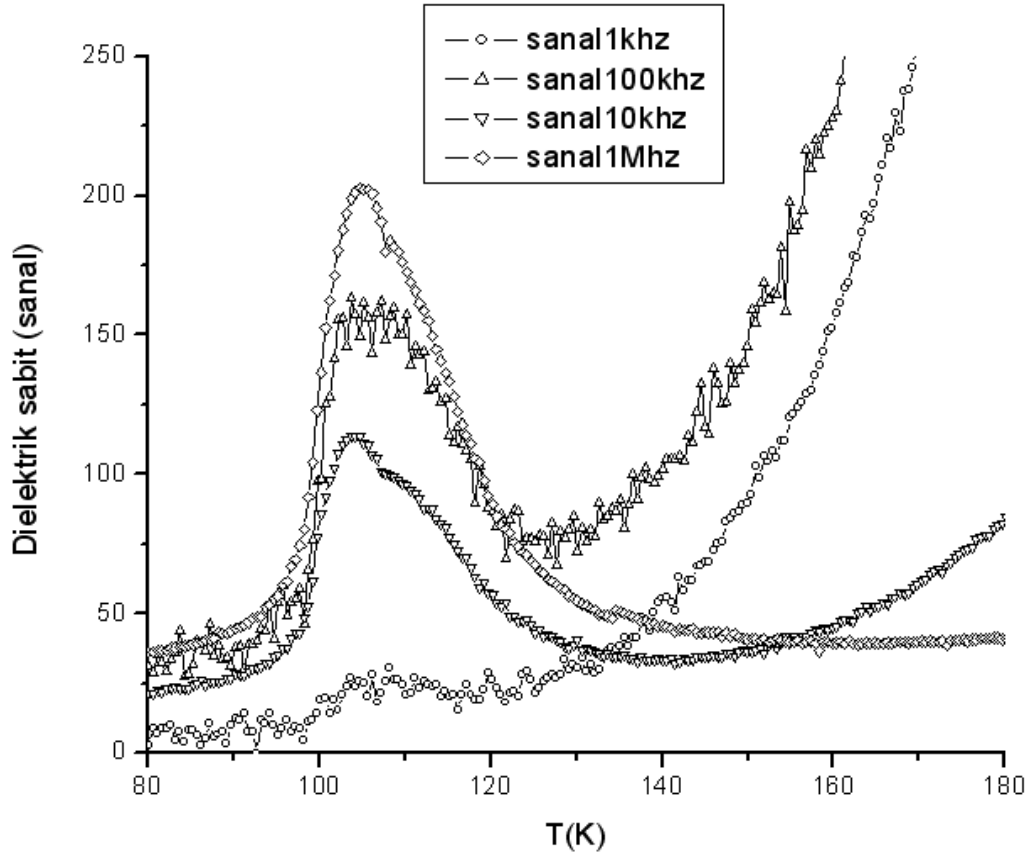
Bu ölçümler oda sıcaklığından itibaren kristale 1khz, 10khz, 100khz ve 1mhz frekanslı sabit elektrik alan uygulanarak 80 K sıcaklığına kadar olan aralıkta yapılmıştır. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi uygulanan elektrik alanın frekansı arttıkça dielektrik sabit reel kısmının pikeinde azalma olduğu görülmektedir.

Ayrıca faz geçiş sıcaklığının frekans değişmesine rağmen değişmediği gözlemlendi. Bu sonuç relaxör olmayan ferroelektik kristaller için genel özelliklerden biri olduğu bilinmektedir.

4.2.4. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristali Farklı Frekanslarında Dielektrik Sabitinin sanal Kısmı ve Sıcaklık Bağıntısı

Yaptığımız çalışma $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristali sıcaklığı 1K/dak sabit hızla soğutularak ve farklı frekanslarda elektrik alan göndererek yapılmıştır.

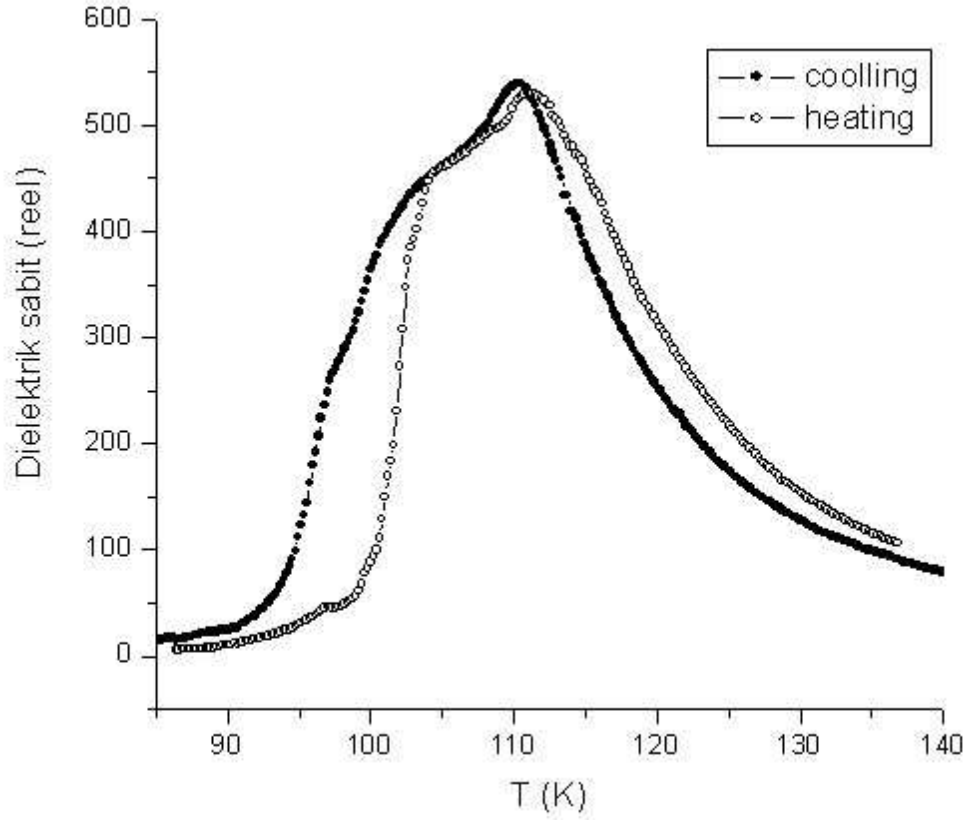
80 K - 180 K sıcaklık aralığında bulanıklaşmış faz geçişini kapsayan bölgede, dielektrik sabitinin sanal kısmı ve sıcaklık bağımlılığı 1 khz de başlayarak 10 khz, 100 khz ve 1 mhz elektrik alan uygulanarak farklı frekanslar da ölçüldü.



Şekil4.9 $\text{TlGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Se}_2$ kristalinin farklı frekanslarda dielektrik sabitinin sanal kısmı ve sıcaklık bağımlılığı

Bulanık faz geçişinin olduğu sıcaklık bölgesinde dielektrik sabitinin sanal kısmının değerlerinin frekansa bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. TlGaSe_2 kristalinde de dielektrik sabitinin sanal kısmı frekans arttıkça artmakta idi. Bu sonuçlara göre iki kristalin bir birine yakın frekanslarda relaksasyona uğradığını gösteriyor. (Şekil4,9) Bu bulgular kristalimiz için beklediğimiz sonuçlardır.

4.2.5. $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ Kristalinde Termal Histerezis



Şekil 4.10 Soğutma ve ısıtma işlemleri boyunca dielektrik sabitinin reel kısmının 1khz de değişimi

$\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinde 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 4.10). Gözlenen bu etki $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinde domain benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu tamamen uzun zamanlı yarı kararlı durumların varlığını göstermektedir.

Bilindiği gibi bir ferroelektrik kristalde uzun zamanlı yarı kararlı durumlar oransız modüle yapının oluşumu, ardışık oranlı ve oransız fazlar arasında meydana gelir. Bu yarı kararlı durumlar $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinin domain benzeri soliton yapının pinning etkilerinden dolayı oluşur. Bir çok oransız sistemde, oransız yapı yerel olarak dar duvarlarla birbirinden ayrılmış soliton denen bölgelerden oluşur. Termal histerezis de kristal termal dengeyi yakalaması engellenmiş olur. Böylece kristalde ardışık soğutma ve ısıtma işlemlerinin sonucunda dielektrik sabitinin sıcaklığında fark oluşur.

Bununla beraber oransız faz için önemli bir problem sinüsel modüle yapının soliton yapıya dönüşmesidir. Bu nedenle oransız fazda solitonların oluşmaya başladığı sıcaklık tesbiti için $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristali üzerinde yapılan deneysel çalışmalar göstermiştir ki termal histerezis 140 K-145 K den yüksek sıcaklıklarda meydana gelmezken, daha düşük sıcaklık dan dönüşlerde dikkate değer bir histerezis meydana gelir.

Yapılan ölçümler sonucunda termal histerezisin ortaya çıkma sıcaklığı 98 K-120 K arasındadır. Dönüş sıcaklığı azaldıkça termal histerezis artmaktadır. Bu bölge soliton oluşumunun başladığı bölgedir. Sıcaklık azaldıkça solitonların genişlikleri azalır ve dolayısıyla artan örgü etkileşiminden dolayı histerezisin büyüklüğü de artmaktadır.

Kristalde oransız fazda histerezisin oluşumu domain benzeri soliton yapı ile olduğu için bu sıcaklıklarda soliton yapının varlığından söz edilemezken daha düşük sıcaklıklarda söz edilebilir. Bu daha düşük sıcaklıklarda domen oluşmaya başladığının açık bir göstergesidir.

Solitonların yoğunluğunun sıcaklık azalması ile birlikte artan genişlikleri ile histerezisin miktarı da artmaktadır.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Fe katılmış $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ katmanlı kristallerinin dielektrik özellikleri deneysel olarak incelenmiştir. Kristallerde yapılan ölçümlerde ortaya çıkan sonuçlar aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

TlInS_2 kristaline In atomlarının mol olarak %0,7 'si kadar Fe atomu katıldığında, $\epsilon(T)$ eğrisi TlInS_2 kristalin de olduğundan farklılık gösteriyor. Dielektrik sabiti ölçüm deneylerimizde faz geçişinin geniş bir yayılımı görülmektedir. Saf TlInS_2 kristalinde olan oransız faza geçiş 216 K'de meydana geldiği biliniliyor. Oransız fazdan oranlı (polar) faz geçişleri 204 K ve 201 K sıcaklıklarında meydana gelmektedir. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ kristalinde, düşük sıcaklıklarda sadece 190 K ve 210 K aralığında bulanıklaşmış faz geçişi gözlenmiştir.

Farklı frekanslarda ölçülen dielektrik sabiti reel kısmı frekans artırıldıkça daha düşük pik değerleri aldığı gözlemlendiği halde, frekansın değişmesiyle bulanıklaşmış faz geçiş sıcaklığının değişmediği belirlendi.

$\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,02}\text{S}_2$ kristalinde soğutma ve ısıtma işlemleri boyunca dielektrik sabiti sıcaklık ölçümlerinde elde edilen termal histerezis 5 K kadar ve 190 K civarında olmaktadır. Saf TlInS_2 kristali ise 204 K ve 201 K civarında 0,24 K kadar bir termal histerezis ortaya koyuyordu. Gözlenen bu etki $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,02}\text{S}_2$ kristalinde domen benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu tamamen uzun zamanlı yarı kararlı durumların varlığını göstermektedir.

Katkısız TlGaSe_2 kristalinde 108 K ve 115 K de gözlenen polar faz geçişi yerine $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinde 110 K'de bulanıklaşmış faz geçişi gözlenmektedir. Bunu nedeni ise kristal hacmi içerisindeki atomların farklı sıcaklıklarda faz geçişlerine uğramasıdır. Fe atomunun yerleştiği yerler ile Fe atomunun yerleşmediği yerler de Tl atomlarının hareketliliği farklıdır.

Fe atomlarının oluşturduğu yerel elektrik alan faz geçişini bazı yerlerde geciktirdiğinden bulanıklaşmış faz geçişi olduğu görülmektedir.

$\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinde soğutma ve ısıtma işlemleri boyunca dielektrik sabiti sıcaklık ölçümlerinde elde edilen termal histerezis 1,5 K kadar ve 110 K civarında olmaktadır TlGaSe_2 kristalinde 105 K civarında oransız fazın altında bir değerde termal histerezis gözleniyordu. Gözlenen bu etki $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_2$ kristalinde domain benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu tamamen uzun zamanlı yarı kararlı durumların varlığını göstermektedir.

Farklı frekanslarda ölçülen dielektrik sabiti reel kısmı frekans artırıldıkça daha düşük pik değerleri aldığı gözlemlendiği halde, frekansın değişmesiyle bulanıklaşmış faz geçiş sıcaklığının değişmediği belirlendi.

Elde edilmiş verilerin yorumu faz geçişlerine dopant safsızlıklarının etkisi dikkate alınarak yapılmıştır. TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristaline In ve Ga atomlarının mol olarak % 0.7 ve % 2'si kadar Fe atomu katıldığında, Fe atomları bazı In ve Ga atomlarının yerlerine yerleşerek kristal içerisinde dopant safsızlığı ortaya koymaktadır. Fe atomları kristal içinde lokal (yerel) elektrik alanlar oluşturacaktır. Bu oluşan elektrik alan faz geçişleri esnasında aktif olan Tl atomlarının hareketini etkileyecek bir şekilde etki oluşturacaktır. Bu etki sonucunda Tl atomlarının hareketlerinin kısıtlanması, aynı zamanda domen duvarları ile Fe atomları arasında güçlü etkileşim hem faz geçişlerinin saf kristale oranla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine, hem de dielektrik sabitinin değerinin düşmesine neden oluyor.

KAYNAKLAR

1. R.A.Aliev, K.R.Allakhverdiev, A.I.Baranov, N.R.Ivanov, R.M.Sardarly, Sov. Phys. Solid State 26, 775 (1984)
2. K.R.Allakhverdiev, N.Turetken, F.M.Salaev, F.A.Mikhailov, Solid State Comm. 96, 827 (1995)
3. K.R.Allakhverdiev, F.M.Salaev, F.A.Mikhailov and T.S.Mamedov, JETP Lett. 56, 149 (1992)
4. R.A.Aliev, K.R.Allakhverdiev, A.I.Baranov, N.R.Ivanov, R.M.Sardarly, *Phys.Solid State*, 26, 775 (1984)
5. K.R.Allakhverdiev, F.M.Salaev, F.A.Mikhailov, and T.S.Mamedov, *JETP Letters*, 56, 153 (1992)
6. K.R.Allakhverdiev, N.D.Akhmed-zade, T.G.Mamedov, T.S.Mamedov, M.Y.Seidov, *Low Temp.Physics*, 26, 56 (2000)
7. N.D.Akhmed-Zade, T.G.Mamedov, T.S. Mametov and Mir-Gasan Yu.Seidov *Fiz.Nizk.Temp.*26.76-83 junary (2000)
8. N.D.Akhmed-Zade, T.G.Mamedov, T.S. Mametov and Mir-Gasan Yu.Seidov *Fiz.Nizk.Temp.*26.76-83 junary (2000)
9. V.Dvorak and Y.Ishibashi, J. Phys. Soc. Japan 41, 548 (1976) D.Müller and H.Hahn, Z. anorg. allg. Chem., 438, 258 (1978)
10. B.R.Gadjiev, M.Yu.Seidov, V.R.Abdurakhmanov, Phys. Solid State 38, 3 (1996)
11. W.Henkel, H.D.Hochheimer, C.Carlone, A.Werner, S.Ves and H.G.v.Schnering, Phys. Rev. B 26, 3211 (1982).
12. Karaoğlu, B.,Katı Hal Fiziğine Giriş, İngilizce 6. Basımdan çeviri,1996
13. D.F.McMorrow, R.A.Cowley, P.D.Hatton, and J.Banys, *J.Phys.: Cond .Matt.*, 2, 3699 (1990)

14. F.A.Mikhailov, E.Başaran, E.Şentürk, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, 727 (2001)
15. F.A.Mikhailov, E.Başaran, E.Şentürk, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 727 (2001)
16. Strukov, B.A. ve Levanyuk, A. P., *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer Press,1997
17. F.M.Salaev, K.R.Allakhverdiev and F.A.Mikhailov, *Ferroelectrics* 131, 163 (1992)
18. R.A.Suleimanov, M.Yu.Seidov, F.M.Salaev and F.A.Mikhailov, *Phys. Solid State* 35, 177 (1993)
19. R.M.Serdarly, O.S.Samedov, A.I.Nadzhafov, and I.Sh.Sadykhov *Solid State Phys* 1137-1140 (May.15.2002)
20. R.M.Serdarly, O.S.Samedov, I.Sh.Sadykhov, and A.Aliev, *Solid State Phys* 1118-1120 (October 28.2002)
21. 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)
22. A.A.Volkov, Yu.G.Goncharov, G.V.Kozlov, K.R.Allakhverdiev and R.M.Sardarly, *Sov. Phys. Solid State* 25, 2061 (1983)
23. 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)

ÖZGEÇMİŞ

Cemalettin BALTA 1976 yılında Balıkesir’de doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Balıkesir’de tamamladı. 1997 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fizik Öğretmenliği bölümünü kazandı, burada bir yıl okuduktan sonra 1998 yılında Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesine yatay geçiş yaptı ve 2001 yılında buradan mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde fizik bölümünde Yüksek Lisansa başladı. 2002 yılı mart ayında Öğretmen olarak atandı. Halen Çayırova Ticaret Meslek Lisesinde Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.