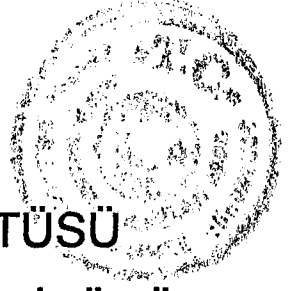


T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



150272

TIInS₂ ve TIGaSe₂ KATMANLI
FERROELEKTRİK KRİSTALLERİNDE FAZ
GEÇİŞLERİ VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİN
İNCELENMESİ

150272

Erdoğan ŞENTÜRK
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr.Engin BAŞARAN

GEBZE
2004

Erdoğan Şentürk'in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19.06.2004 tarih ve 2004.1.3 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Erül Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRI

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Doç. Dr. Engin Başaran

ÜYE

: Prof. Dr. Orhan Şahin

ÜYE

: Doç. Dr. Fark. Mikailov

ÜYE

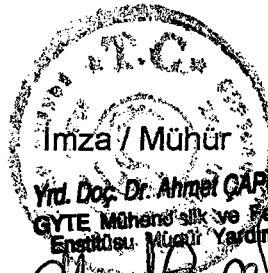
: Doç. Dr. Ferit Salehli

ÜYE

: Yard. Doç. Dr. S. Eren Sarı

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17.03.2004 tarih ve 2004.1.3 sayılı kararı.



İmza / Mühür

Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇARDOĞLU
GYTE Mühendislik ve Fen Bil.
Enstitüsü Müdürü Yardımcısı

(Handwritten signature)

ÖZET

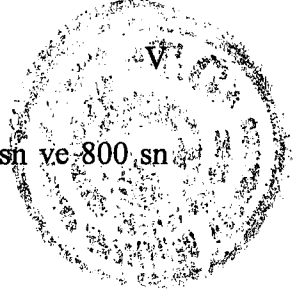
TlGaSe₂ kristali oda sıcaklığından itibaren soğutulurken 242 K sıcaklığında oransız faz geçişine uğradığı dielektrik sabit ölçümleri ile gözlemlendi. Sıcaklığın azalması ile 116 K ve 108 K sıcaklıklarında iki faz geçişi daha gerçekleştiği belirlendi. 90-140 K aralığındaki faz geçişlerini kapsayan sıcaklık bölgesinde dielektrik sabitin reel kısmının farklı sabit frekanslardaki ölçümleri ile piklerin şiddetlerinin frekansın artması ile azaldığı belirlendi. İncelenen sıcaklık aralığında ardışık soğutma ve ısıtma işlemleri kristalde faz geçiş sıcaklıklarının yerlerinin 3 K gibi büyük sayılabilecek miktarda değiştiğini ortaya koydu. Böylece kristalin termal histerezis olayı sergilediği anlaşıldı. Bununla beraber oransız faz bölgesinde farklı sıcaklıklardan dönmek suretiyle ölçülen dielektrik sabitin ortaya koyduğu termal histerezisin dönüş sıcaklığının düşmesi ile daha büyük olduğu anlaşıldı.

Ayrıca kristallerin oranlı ve oransız faz bölgesinde farklı sıcaklıklarda beklemek suretiyle dielektrik sabitin durulma mekanizmaları incelendi.

TlInS₂ kristalinin oranlı fazda 199.5 K ve 194.7 K sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda beklemek suretiyle dielektrik sabitin zamanla değişimi incelendi ve bu sıcaklık civarında iki farklı durulma mekanizmasının varlığı belirlendi. Ayrıca oransız fazda 204.7 K ve 206.6 K sıcaklıklarında dielektrik sabitin zaman bağımlılığı ölçüldü. Dielektrik sabitin karakteristik durulma zaman sabitleri sırasıyla 1500 sn ve 600 sn olarak hesaplandı.

Benzer çalışma TlGaSe₂ kristali için de dielektrik sabitin zaman bağımlılığı oranlı ve oransız faz bölgesinde gerçekleştirildi. Dielektrik sabitin zaman bağımlılığı 105-97 K sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda yeteri kadar beklenmek suretiyle ölçüldü. Ölçüm sonuçları incelenen sıcaklık aralığında iki farklı karakteristik zaman sabitin varlığını gösterdi. Ayrıca oransız faz bölgesinde 120 K ve 180 K sıcaklıklarında kristalin bekletilmesi sonucunda dielektrik sabitin zaman bağımlılığı

incelendi. Bu sıcaklıklarda karakteristik zaman sabitleri sırası ile 600 sn ve 800 sn olarak hesaplandı.



Bu tez çalışmasında ayrıca her iki kristalin dış elektrik alan altında dielektrik sabitlerinin sıcaklık bağımlılığını da içeren yeni birer termodinamik model önerildi. Modeller ile deneysel sonuçların iyi bir uyum içinde olduğunu gösterildi.



SUMMARY



On cooling from room temperature, it is understood that TiGaSe_2 undergoes an incommensurate phase transition at 242 K by dielectric measurements. On decreasing temperature, the crystal also undergoes two phase transitions at 116 K and 108 K. Temperature region of phase transitions occurred between 90 K and 140 K, the real of part the dielectric constant measurements at various fixed frequencies shows that the peak intensities decrease with increasing frequency. In the mentioned temperature interval, the crystal reveals a thermal hysteresis as large as about 3 K in successive cooling and heating processes. In addition, the dielectric constant carried out different turning temperatures within incommensurate phase shows thermal hysteresis that the amount of the thermal hysteresis increases with decreasing turning temperature.

In commensurate and incommensurate phase transition region, the relaxation mechanisms of the dielectric constant has been studied by means of annealing at different temperatures.

In TiInS_2 , the time dependence of the dielectric constant has been investigated by means of annealing at different temperatures between 199.5 K and 194.7 K within commensurate phase and two different relaxation mechanisms are determined. In addition, the time dependence of the dielectric constant measured in commensurate phase region at temperature 204.7 K and 206.6 K. The characteristic relaxation time constant are calculated as 1500 s and 600 s, respectively.

The time dependencies of the dielectric constant measurements for TiGaSe_2 have been performed in commensurate and incommensurate phases. Time dependences of dielectric constant between 105 K and 97 K are measured by annealing at different temperatures for determined time periods. Presence of two different characteristic time constants is indicated by measurement results in the mentioned temperature interval. In addition, the time dependence of the dielectric constant is measured in incommensurate phase region by annealing at temperatures

120 K and 180 K. The characteristic relaxation time constants are calculated as 600 s and 800 s, respectively.

In this study, new thermodynamis models including temperature dependence of the dielectric constant under external bias field for above crystals have been also proposed. The models are in good agreement with the experimental data.



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması esnasında her türlü yardımı aldığım ve danışmanlığımı yürüten Doç. Dr. Engin BAŞARAN'a, deneysel ve teorik çalışmaların planlanması ve sonuçların tartışılması konusunda yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Faik MİKAİLOV'a ve laboratuvarımızın ilk kurulması aşamasında yardımlarını aldığımız Yard. Doç Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e, laboratuvarımızın daha da geliştirilmesi, gerek teknolojik ve gerekse konu ile ilgili bilgilerinden istifade ettiğim Doç. Dr. Ferid Salehli'ye ve bölüm içinde sağladığı imkanlar için bölüm başkanımız Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca incelenen kristallerin büyütüldüğü Azerbaycan Ulusal Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsünün Optoelektronik Laboratuvarı çalışanlarından Prof. Dr. Tevfik MEMMEDOV, Dr. Nicat AHMETZADE ve Dr. Ali Ekber İSMAİLOV'a çalışanlarına teşekkür ederim.

Deney sistemimizin kurulumunda yer alan ve bilgisayar kontrolünü için program algoritmasını yapan çalışma arkadaşım Araş. Gör. Levent TÜMBEK'e ve çeşitli fiziksel konularda tartışma yolu ile bilgilerimizi paylaştığımız çalışma arkadaşlarımızdan Araş. Gör Fikret YILDIZ ile Araş. Gör. Orhan YALÇIN'a teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IX
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
TABLolar DİZİNİ	XVII
 1. TEMEL BİLGİLER	 1
1.1 Giriş	1
1.2 Yapısal Faz Geçişleri	2
1.3 Faz Geçişlerinin Landau Teorisi	3
1.3.1 İkinci Tür Faz Geçişleri	5
1.3.2 Birinci Tür Faz Geçişleri	10
1.4 Ferroelektriklerde Yumuşak Modlar	15
1.5 Ferroelektriklerde Domen Yapı	19
1.5.1 Ferroelektrik Domenler	19
1.5.2 Ferroelektriklerin Kutuplanması	22
1.5.3 Ferroelektrik Histerezis Döngü ve Polarizasyonun Dönmesi	22
1.6 Öz Olmayan (İmproper) Ferroelektrikler	26
1.7 Oransız Faz ve Termodinamik Teorisi	26
1.8 Ferroelektriklerin Uygulama Alanları	37
 2. TiInS_2 ve TiGaSe_2 KRİSTALLERİNDE DÜŞÜK SICAKLIK ÇALIŞMALALARI	 40
2.1 Kristal Yapı	40
2.2 Yapısal ölçümler	41
2.3 Optik Ölçümler	42

2.4 Kalorimetrik Ölçümler	43
2.5 Esneklik Özelliklerin İncelenmesi	45
2.6 Elektrik ve Dielektrik Ölçümleri	46
2.6.1 Elektriksel Ölçümler	46
2.6.2 Dielektrik Ölçümleri	47
2.6.2.1 TlInS ₂ Kristali	47
2.6.2.1.1 Sıcaklık Bağımlı Dielektrik Sabiti	47
2.6.2.1.2 Bazı Frekanslardaki Dielektrik Sabitinin Reel Kısımının Sıcaklık Bağımlılığı	49
2.6.2.1.3 Termal Histerezis	50
2.6.2.1.4 Hafıza Etkisi	53
2.6.2.1.5 Dielektrik Sabitinin Dış Elektrik Alandaki Davranışı	55
2.6.2.2 TlGaSe ₂ Kristali	58
2.6.2.2.1 Dielektrik Sabitin Sıcaklık Bağımlılığı	58
2.6.2.2.2 Dielektrik Sabitinin Dış Elektrik Alandaki Davranışı	59
2.7 Amaç	61
3. TlInS ₂ ve TlGaSe ₂ KRİSTALLERİNİN DİELEKTRİK ÖLÇÜMLERİ	63
3.1 Deneysel Ayrıntılar ve Dielektrik Spektroskopisi	63
3.2 TlGaSe ₂ Kristalinin Düşük Sıcaklık Dielektrik Sabit Ölçümleri	66
3.2.1 TlGaSe ₂ Kristalinin Dielektrik Sabitinin Reel ve İmajiner Kısımlarının Sıcaklık Bağımlılığı	66
3.2.2 TlGaSe ₂ Kristalinin Bazı Frekanslardaki Dielektrik Sabitinin Reel Kısımının Sıcaklık Bağımlılığı	68
3.2.3 TlGaSe ₂ Kristalinde Termal Histerezis	69
3.3 TlInS ₂ ve TlGaSe ₂ Kristalinde Oranlı ve Oransız Fazlarda Dielektrik Sabitinin Durulması	72
3.3.1 TlInS ₂ Kristali	72
3.3.1.1 Oranlı Fazda	72
3.3.1.2 Oransız Fazda	75
3.3.2 TlGaSe ₂ Kristali	78
3.3.2.1 Oranlı Fazda	78
3.3.2.2 Oransız Fazda	81

3.4 TlGaSe₂ Kristali Hafıza Etkisi

4. TlInS₂ ve TlGaSe₂ KRİSTALLERİNDE FAZ GEÇİŞLERİNİN TEORİK YORUMU

4.1 I. ve II. Tip Oransızlık	85
4.2 TlInS ₂ 'nin Sıcaklık Bağımlı Dielektrik Sabitinin Hesaplanması İçin Yeni Bir Model	87
4.2.1 TlInS ₂ Kristalinde Öz Olmayan Ferroelektrisite ve I. Tip Oransızlık	90
4.2.2 TlInS ₂ Kristalinde Öz Ferroelektrisite ve II. Tip Oransızlığı	97
4.3 TlInS ₂ Kristalinde Dielektrik Sabitin Sıcaklık Bağımlı Davranışı	100
4.4 TlGaSe ₂ Kristalinde Antiferroelektrik Faz Geçişİ İçin İki Alt Örgü Modeli	101
5. SONUÇLAR	106
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	114

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

T_C	Curie sıcaklığı
F	Serbest enerji
η	Düzen parametresi
P	Polarizasyon
P_s	Kendiliğinden polarizasyon
ϵ	Dielektrik sabiti
α_0	Serbest enerjideki sıcaklık bağımlı terim ile ilgili sabit parametre
β	Serbest enerji açılımındaki diğer sabit parametre
γ	Serbest enerji açılımındaki başka bir sabit parametre
P_0	Denge durumu polarizasyonu
E	Elektrik alan
χ	Dielektrik alınganlık
ω	Açısal frekans
ω_0	Sistemin öz açısal frekansı
LST	Lydanne-Sacs-Teller (kanunu)
ϵ_0	$\omega=0$ için dielektrik sabiti
ϵ	$\omega=$ için dielektrik sabiti
q_s	Brillouin bölgesinde yumuşayan modun dalga vektörü
ω_{TO}	Boyuna optik titreşim mod frekansı
ω_{LO}	Enine optik titreşim mod frekansı
h	Boltzman sabiti
a_T	Kristal ekseni
c_T	Kristal ekseni
C_0	Örneğin kapasitansı
C_c	Elektriksel ölçüm yapan aletin iç kapasitansı
E_c	Domenleri ters çevirici elektrisel alan değeri
x	Konum koordinatı
λ	Dalga boyu
k	Dalga vektörü
G	Ters örgü vektörü
C	Oranlı faz

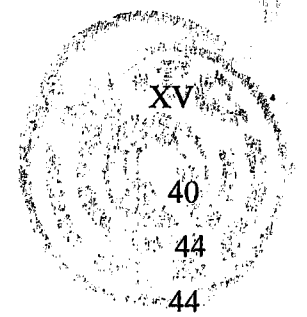
C1	Birinci oranlı faz
C2	İkinci oranlı faz
IC	Oransız faz
IC1	Birinci oransız faz
IC2	İkinci oransız fa
n_s	Soliton yoğunluğu
d_0	Soliton genişliği
x_0	İki soliton arası mesafe
T_L	Kilitleme geçiş sıcaklığı
C_{2h}^6	Simetri grubu
Å	Angström
σ	Elektriksel iletkenlik
q_c	Oranlı faza geçişin dalga vektörü
q_i	Oransız faza geçişin dalga vektörü
δ	Oransızlık parametresi
T_i	Oransız faz geçiş sıcaklığı
Q	Oransız fazın düzen parametresi
Q	Oransız fazın düzen parametresinin kompleks eşleniği
F_0	paraelektrik fazdaki serbest enerji
P_1	Öz olmayan ferroelektrik polarizasyonu
P_p	Öz ferroelektrik polarizasyon
F	Toplam serbest enerji
V	Hacim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil

Sayfa

1.1 II. tür faz geçişlerinde ters dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi	6
1.2 II. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi	8
1.3 Elektrik alan altında a) polarizasyonun b) dielektrik sabitinin tersinin sıcaklık değişimi ($E_1 < E_2$)	9
1.4 II. tür faz geçişlerinde kristalin serbest enerjisinin polarizasyonun ile değişimi	10
1.5 I. tür faz geçişlerinde dielektrik sabitin tersinin sıcaklıkla değişimi	11
1.6 I. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi	12
1.7 I. tür faz geçişlerinde kristalin serbest enerjisinin polarizasyonun ile değişimi	14
1.8 $PbTiO_3$ kristalinin ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki yapısı	20
1.9 Tetragonal bir kristaldeki (a) 180° ve (b) 90° durumundaki domenler ve domen duvarlarının gösterimi	20
1.10 Dik ve paralel domenlerin oluşumu	21
1.11 Alan uygulanmadan önce ve sonraki domen yapı ve grainler	23
1.12 a) C_c bilinen kapasitans C_0 ise materyalin kapasitansı olmak üzere Sawyer-Tower devresi b) kristale uygulanan potansiyelin şekli	24
1.13 Histerezis loop	25
1.14 Oransız fazlı kristallerde faz geçişleri ve fazların ardışıklığı	27
1.15 a) paraelektrik faz b) kristaldeki atomların yer değiştirmelerinin bir sonucu olarak daha düşük simetrlili başka bir simetri grubuna geçiş	27
1.16 Periyodu faz geçişi öncesi örgü periyodun iki katı olan bir süper yapının oluşumu	28
1.17 Oransız faz geçişinin temsili gösterimi	28
1.18 Oransız bir faza geçişin olduğu faz geçiş sıcaklığı için dalga vektörü ile yumuşak optik modun frekans bağımlılığı	30
1.19 Oransız fazda atomların temsili gösterimi	30
1.20 Oranlı ve oransız fazda dalga vektörünün sıcaklıkla değişimi	31
1.21 Modülasyonunun dalgasının fazının birim hücrede değişimi	37



2.1 TlInS ₂ ve TlGaSe ₂ 'nin kristal yapısı	40
2.2 TlInS ₂ kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	44
2.3 TlGaSe ₂ kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	44
2.4 TlInS ₂ 'nin lineer genleşme katsayısının katlara paralel ve dik bileşenlerinin sıcaklıkla değişimi	45
2.5 TlInS ₂ kristalinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	46
2.6 TlGaSe ₂ kristalinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	47
2.7 TlInS ₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	48
2.8 TlInS ₂ kristalinin çok düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve polarizasyonun sıcaklıkla değişimi	49
2.9 TlInS ₂ kristalinin dielektrik sabitinin bazı frekanslarda sıcaklıkla değişimi	50
2.10 TlInS ₂ kristalinin ısıtma ve soğutma prosesleri boyunca kristalin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	51
2.11 TlInS ₂ kristalinin oransız fazda çeşitli sıcaklıklardan dönmek suretiyle ısıtma ve soğutma prosesleri sonucunda dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi	52
2.12 TlInS ₂ kristalinin 210 K'de (o) bekletmeden ve () beklettikten sonra soğutulması sırasında dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	54
2.13 TlInS ₂ kristalinin 205 K'de bekletildikten sonra () ve bekletilmeden (o) soğutma işlemi esnasında dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	55
2.14 TlInS ₂ kristalinin sabit dış elektrik alan altında dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı	56
2.15 TlInS ₂ kristalinde elektrik alanın faz geçiş sıcaklıklarına etkisi	57
2.16 TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	58
2.17 TlGaSe ₂ kristalinin çok düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve polarizasyonun sıcaklıkla değişimi	59
2.18 TlGaSe ₂ kristalinin sabit dış elektrik alan altında dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı	60
2.19 TlGaSe ₂ kristalinde elektrik alanın faz geçiş sıcaklıklarına etkisi	61
3.1 Bridgman metodu ile kristal büyütme sistemi (1. Ana ısıtıcı 2. Ek ısıtıcı 3. Quartz tüp 4. Isı sensörü 5. Sıcaklık kontrol sistemi 6. Elektrometre)	62
3.2 Dielektrik spektroskopisi deney sistemi	66
3.3 TlGaSe ₂ kristalinin oransız fazda dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	67



3.4 TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının sıcaklıkla değişimi	
3.5 TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitinin reel kısmının bazı frekanslarda sıcaklıkla değişimi	69
3.6 TlGaSe ₂ kristalinde termal histerezis	
3.7 TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardan dönüşlerle gerçekleştirilen dielektrik sabit ölçümleri	71
3.8. TlInS ₂ kristalinde kaotik durumun bölgesinde bazı sıcaklık noktalarında dielektrik sabitin zamanla değişimi	72
3.9 Iny'nın zamanla değişimi	73
3.10 TlInS ₂ kristalinde kaotik sıcaklık bölgesinde iki farklı karakteristik durulma zaman sabitlerinin varlığı ve sıcaklıkla değişimi	74
3.11 206.6 K sıcaklığında bekletilen kristalin dielektrik sabitinin zamanla değişimi	76
3.12 204.7 K sıcaklığında bekletilen kristalin dielektrik sabitinin zamanla değişimi	76
3.13 TlGaSe ₂ kristalinin dielektrik sabitin çeşitli sıcaklıklarda zamanla değişimi	78
3.14 (Iny) ² nin zamanla değişimi	79
3.15 TlGaSe ₂ kristalinin incelenen sıcaklık aralığında karakteristik iki durulma zaman sabitinin sıcaklıkla değişimi	80
3.16 TlGaSe ₂ kristalinin 120 K sıcaklığında bekletme esnasında dielektrik sabitin zamanla değişimi	81
3.17 TlGaSe ₂ kristalinin 180 K sıcaklığında bekletme esnasında dielektrik sabitin zamanla değişimi	82
3.18 TlGaSe ₂ kristalinde 120 K'de 3 saat süre ile bekletilen kristalin tekrar soğulması ile faz geçiş sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara doğru kayması	83
3.19 TlGaSe ₂ kristalinin ardışık soğutma ve ısıtma işlemini üç defa yapılması ile elde edilmiş üç katlı termal histerezis	84
4.1 Tip I öz olmayan ferroelektrik modelinin çözümüne göre dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi	97
4.2 tip II modelinin çözümüne göre dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi	99
4.3 TlInS ₂ kristalinin önerilen model doğrultusunda hesaplanmış dielektrik sabitinin sıcaklığa bağımlı olarak değişimi	100

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo

sayfa

2.1. TiInS_2 ve TLGaSe_2 ferroelektrik kristalinin örgü sabitleri ve eksenler arasındaki açılar

40



1. TEMEL BİLGİLER

1.1 Giriş

1921 yılında ilk defa Rochelle tuzu olarak bilinen $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalinin garip bir özelliğe sahip olduğu belirlendi. Sıradan malzemelerin dielektrik sabitleri 10^1 'ar mertebesinde iken, bu kristalin 10^6 mertebesinde bir dielektrik sabitine sahip olduğu açıklandı. Bu kristal uzun bir süre bilinen tek ferroelektrik malzeme oldu. Bu bileşim çok karışık bir kristal yapıya sahipti ve dielektrik sabitinin oldukça büyük değeri ferroelektrisite ile ilgili olmayan H_2O 'daki dipol-dipol kuvvetleri ile açıklanmaya çalışıldı ancak bu ilgi çekmedi [Burns, 1990].

1935 yılında KH_2PO_4 ve bir çok izomorfik bileşiklerinde ferroelektrisite keşfedildi. Bu malzeme faz geçiş sıcaklığının üzerinde karışık bir tetragonal yapıya sahiptir. Rochelle tuzu ve KH_2PO_4 kristallerinin fiziksel özellikleri T_c Curie sıcaklığı civarında büyük değişiklikler ortaya koyar. Bu etki, hidrojen bağlarına yorumlanarak yine ferroelektrisite ile ilgili olmayan, H bağları ile açıklanmaya çalışılmıştı ve hala bir ilgi merkezi değildi [Burns, 1990].

1945 yılına kadar bilinen tek basit yapılı ferroelektrik kristal BaTiO_3 'dü. Bu kristalin H bağı içermeyen bir yapısı vardı. Ayrıca çok sayıda izomorfik bileşeni bulunmasıyla beraber, bunların çoğu ferroelektrik olup ve faz geçişleri ortaya koyan malzemelerdir. BaTiO_3 kristalinin birim hücresi $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$, bu hücrenin dipol momenti $\mu \approx 5 \times 10^{-18} \text{ esu.cm}$ ve oda sıcaklığında kendiliğinden polarizasyonu $P_s \approx 8 \times 10^4 \text{ esu.cm}^{-2}$ dir. Ba^{+2} ve Ti^{+4} iyonlarının oksijene göre 0.1 Å kadar yer değiştirmeleri ile $(6)(e)(0.1) \approx 3 \times 10^{-18} \text{ esu.cm}$ kadar bir dipol moment verir.

Yapısal faz geçişleri malzemelerin kristalografik yapısının değişimi sonucunda meydana gelir. Bu geçişler hakkındaki ilk çalışmalar, ısı sığası, dielektrik

alınanlık, termal genleşme gibi makroskobik özellikleri içermekteydi. Bu ölçümler başlangıçta yapısal faz geçişlerini karakterize etti. Ancak makroskobik özellikler faz geçişinde değiştiği için bu tip çalışmalar bu malzemelerin değişik uygulamalarında önemliydi; mesela, ferroelektriklerin bir detektör gibi kullanılması. Bununla birlikte mikroskobik seviyede yapısal faz geçişlerinin doğasını açıklamak için büyük çaba sarf edildi. Bu, kristalin faz geçiş sıcaklığı öncesi ve sonrası olmak üzere her iki taraftaki fazların kristal yapısı hakkında çalışmalardan ibaretti [Cowley, 1980]. İlk olarak çalışmalar BaTiO_3 üzerinde yoğunlaştı. NaNO_2 , K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , AuTe_2 , K_2ZnCl_4 , KH_2PO_4 gibi kristaller detaylı olarak incelendi. Oransız fazın açıklığa kavuşması, seramik ve ince film teknolojileri ve daha ziyade malzeme üretim teknolojisinin gelişmesi ile daha pek çok malzeme ortaya koydukları ilginç fiziksel davranışlar çerçevesinde ilgi çekici hale geldi.

TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristalleri 1963 yılında ilk kez sentezlenmiş ve uzun yıllar yarıiletken olarak incelenmiştir [Avcılar 1997]. Dielektrik özelliklerinin incelenmesine ise 1983'lü yıllarda başlanmıştır.

Son 15 yıl içinde bu kristaller 100-300 K sıcaklıkları arasında ardışık ferroelektrik faz geçişleri ortaya koyması bakımından büyük ilgi uyandırmıştır. Günümüze kadar bir çok fiziksel özelliği çeşitli deneysel tekniklerle incelenen kristallerin halen bilinmeyen fiziksel özellikleri olmakla beraber bilinip de tam olarak açıklanamayan bir çok davranışı da mevcuttur.

1.2 Yapısal Faz Geçişleri

Kristallerin sıcaklıkları değiştiğinde veya bir basınca maruz kaldıklarında bir kristal yapıdan diğerine geçiş yaptıkları bilinir. Bu geçişin meydana geldiği $T=T_c$ sıcaklığı vardır ki bu sıcaklık noktasındaki kararlı yapı kristalin F ile gösterilen serbest enerjisinin minimumu ile ifade edilir. A yapısından B yapısına geçişin meydana geldiği bu sıcaklık noktasında $F_A(T_c)=F_B(T_c)$ olmalıdır. Burada T_c sıcaklığı yüksek

sıcaklıktaki polarize olmayan durumdan düşük sıcaklıktaki polarize duruma geçiş sıcaklığı olarak ta bilinen Curie sıcaklığıdır.

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

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

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

1.3. Faz Geçişlerinin Landau Teorisi

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

$$dU = dQ + dW = TdS + X_i dx_i + E_i dD_i \quad (1.1)$$

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

$$dF = -SdT + X_i dx_i + E_i dD_i \quad (1.2)$$

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

$$F = F_0 + \frac{\partial F}{\partial x_i} x_i + \frac{\partial F}{\partial D_i} D_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial D_i \partial D_j} D_i D_j + \dots \quad (1.3)$$

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

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots \quad (1.4)$$

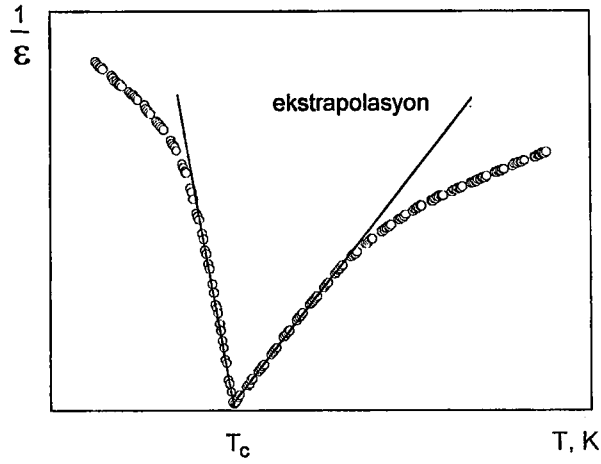
denklemini elde edilir. Faz geçişlerinin Landau teorisi istatistik bir temel üzerine düzen parametresi (η) baz alınmak suretiyle kurulur. Düzen parametresi; faz geçişi esnasında kristalde meydana gelen değişimi karakterize eden fiziksel bir parametre olarak ortaya çıkar. Bu parametre faz geçişi anında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

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \dots \quad (1.5)$$

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

1.3.1. İkinci Tür Faz Geçişleri

II. tür faz geçişlerinde geçiş düzen parametresinin sürekli bir değişim ile meydana gelir. Dielektrik sabit sıcaklıkla değişim eğrisini ϵ^{-1} 'in sıcaklıkla değişimi şeklinde çizmek faz geçişinin meydana geldiği karakteristik sıcaklığının tespit edilmesi için uygun olur. Bu sıcaklığa Curie sıcaklığı da denir. Eğer şekil 1.1'deki gibi dielektrik sabitin tersinin sıcaklıkla değişim eğrisinin yüksek sıcaklık bölgesinden ekstrapolasyonu Curie sıcaklığını belirler. Dikkat edilirse Curie sıcaklığı ters dielektrik fonksiyonunun düşük sıcaklık bölgesinden ekstrapolasyonundan elde edilen kritik sıcaklık ile aynı ise bu faz geçişi II. tür faz geçişleri olarak sınıflandırılır. Yani; ikinci tür faz geçişleri için $\epsilon \rightarrow \infty$ olduğu için Curie sıcaklığı yani T_c olur. Böylelikle literatürde II. tür faz geçişlerinin sürekli bir formda meydana geldiği kabul edilmektedir [Kittel, 1996; Burns, 1990].



Şekil 1.1 II. tür faz geçişlerinde ters dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi

II. tür faz geçişleri için kristalin termodinamik potansiyeli polarizasyonun fonksiyonu şeklinde serisiye açılırsa [Kittel, 1996];

$$F(T, P) = F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 \quad (1.6)$$

olarak ifade edilir. Termodinamik potansiyelin polarizasyonun bir serisi şeklinde seriyeye açılmasının sebebi, faz geçişi ile ortaya çıkan yeni bir fiziksel parametre olan ve düzen parametresi denilen yeni bir fiziksel parametre olmasından kaynaklanır. Bu seride yer alan $F_0(T)$ terimi ise paraelektrik fazdaki serbest enerjiyi ifade eder. İkinci terim içindeki α parametresi $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ formunda sıcaklığa bağlı bir terimdir [Hook et al., 1998].

Sistemlerin doğasındaki en düşük enerjili halde bulunma isteği sebebiyle, faz geçiş noktasında kararlı olan yapı serbest enerjinin minimumuyla karakterize olur. Çok temel bir fiziksel düşünce tarzına göre faz geçiş sıcaklığı için paraelektrik ve ferroelektrik fazların serbest enerjileri için $F_{\text{ferroelektrik}} = F_{\text{paralelektrik}}$ olur. Bu şartlar

altında düzen parametresinin faz geçiş noktasındaki değeri için termodinamik potansiyelin minimizasyonu şartı yazılırsa:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{P=P_s} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (1.7)$$

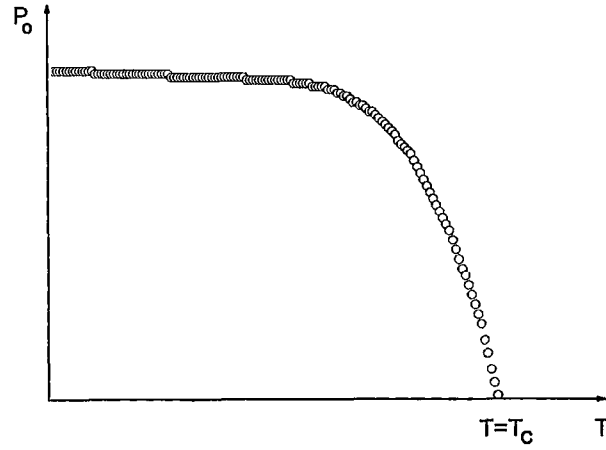
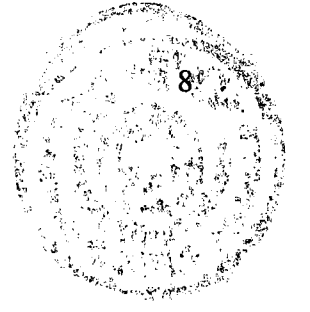
elde edilir. Birinci şartın uygulanmasıyla;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{P=P_s} = \alpha P_s + \beta P_s^3 = 0 \quad (1.8)$$

paraelektrik faz ($T > T_c$) için polarizasyon olmadığından $P_s = 0$ ve ferroelektrik fazda ise ($T < T_c$) kristalin polarizasyonu için (1.8) ifadesinin çözümünden;

$$P_0^2 = -\frac{\alpha(T - T_c)}{\beta} \quad (1.9)$$

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



Şekil 1.2 II. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi

Şekil 1.2'den görüldüğü gibi faz geçişi ile birlikte kristalde kendiliğinden bir polarizasyon oluşmaya başlar ve sıcaklığın daha da azalması ile doyuma uğrar.

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

$$\alpha_0 (T - T_c) P_0 + 3\beta P_0^3 - E = 0 \quad (1.10)$$

denklemini elde edilir. Buradan E çekilmek suretiyle denge konumu polarizasyonu için elde edilen denklem yardımıyla kristalin dielektrik alınganlığının sıcaklık bağımlı

ifadesi $\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P_0}$ ile hesap edilir. Buradan kristalin dielektrik alınganlığı için;



$$\chi^{-1} = \begin{cases} \alpha_0(T - T_c) & T > T_c \\ -2\alpha_0(T - T_c) & T < T_c \end{cases} \quad (1.11)$$

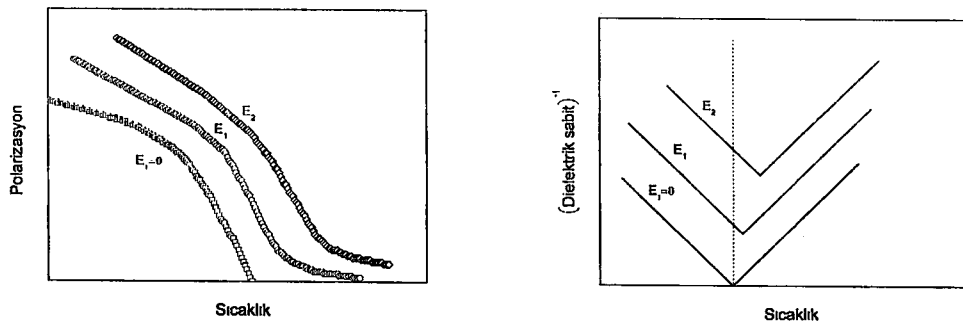
sonucu elde edilir. Bu sonuçlar bir grafikte gösterilirse dielektrik alınganlığının faz geçişi öncesi ve sonrası davranışı ortaya çıkar. (1.10) denkleminin P_0 için çözümünden

$$P_0(E) = \frac{1}{6\beta} \kappa - \frac{2\alpha}{3\kappa} \quad (1.12)$$

elde edilir. Burada P_0 ifadesinin daha kısa olması açısından

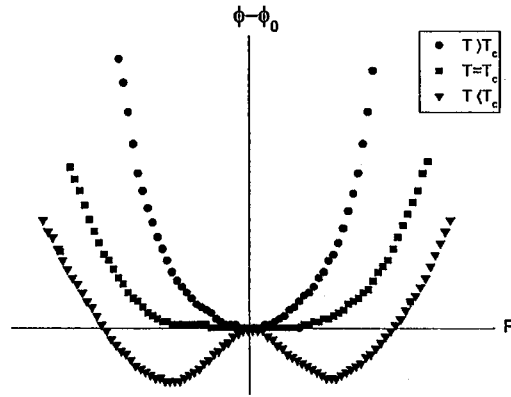
$\kappa = \sqrt[3]{36E + 4\sqrt{\frac{4\alpha^3 + 81E^2\beta}{\beta}}} \beta^2$ kısaltması kullanılmıştır. Bu ifade sıcaklığa bağlı

olacak şekilde bir dış elektrik alanın varlığı veya yokluğunda polarizasyonun sıcaklıkla değişimini verir. Buradan kristalin elektrik alan altında dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı elde edilen polarizasyon ifadesinin elektrik alana göre türevinden hesaplanır. Böylece polarizasyon ve dielektrik sabitin tersinin bir dış elektrik alan etkisiyle davranışı aşağıdaki grafiklerden görülmektedir.



Şekil 1.3 Elektrik alanın etkisi altında a) polarizasyonun b) dielektrik sabitinin tersinin sıcaklık ile değişimi ($E_1 < E_2$)

Bununla beraber kristalin sahip olduğu serbest enerjinin polarizasyonun ile değişimine dikkat edersek sürekli bir faz geçiş formu yine görülebilir [Bunget et al, 1984].



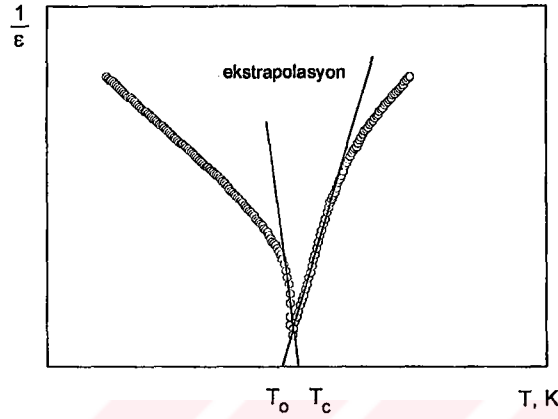
Şekil 1.4 II. tür faz geçişlerinde kristalin serbest enerjinin polarizasyonun değişimi

1.3.2 Birinci Tür Faz Geçişleri

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

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

Bu sefer dielektrik sabitin tersinin sıcaklıkla değişim grafiğine dikkat edilirse; paraelektrik fazdan ekstrapolasyon ve ferroelektrik fazdan ekstrapolasyonun sıcaklık olarak aynı noktada meydana gelmediği görülür.



Şekil 1.5 I. tür faz geçişlerinde dielektrik sabitin tersinin sıcaklıkla değişimi

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

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}|\beta|P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 \quad (1.13)$$

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

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (1.14)$$

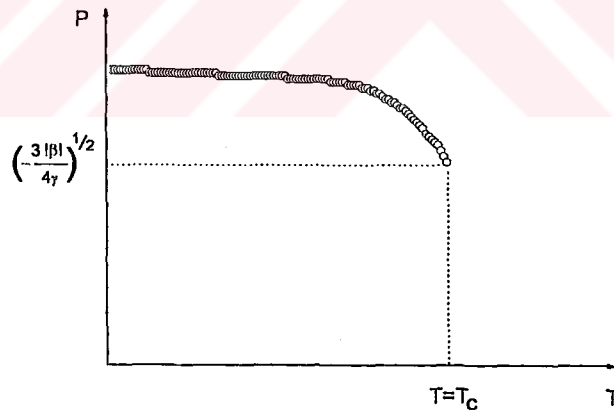
yazılabilir. Birinci şartın uygulanması ile;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{P=P_s} = (\alpha + |\beta|P_s^2 + \gamma P_s^4) P_s = 0 \quad (1.15)$$

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

$$(P_s^2)_{T=T_c} = -\frac{3|\beta|}{4\gamma} \quad (1.16)$$

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



Şekil 1.6 I. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi

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

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\gamma} \quad (1.17)$$

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

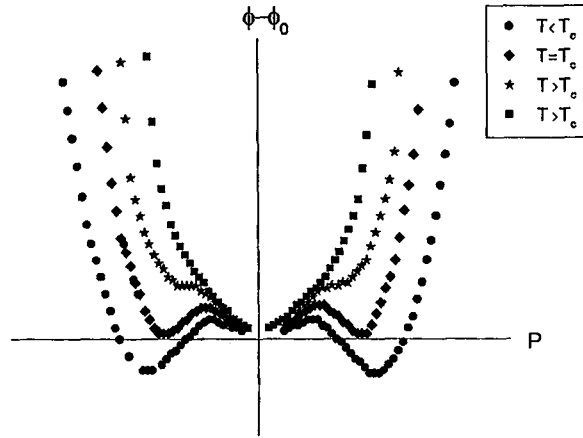
II. tür faz geçişlerine benzer şekilde dielektrik alınganlık yine bir elektrik alan ile ilgili terim termodinamik potansiyele eklenmek suretiyle bulunur.

$$\alpha(T - T_c)P_0 + 3\beta P_0^3 + 5\gamma P_0^5 - E = 0 \quad (1.18)$$

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

$$\chi^{-1} = \begin{cases} \frac{3\beta^2}{4\gamma} + 4\alpha_0(T_c - T) & T > T_c \\ \frac{3\beta^2}{4\gamma} & T < T_c \end{cases} \quad (1.19)$$

olarak elde edilir. Bu ifadeler bir grafik olarak gösterilirse II. tür faz geçişlerinde kristalin dielektrik alınganlığın faz geçiş noktasındaki sıçramalı davranışı ortaya çıkar. Bu durum şekil 1.6 ve 1.7'den de açıkça görülmektedir.



Şekil 1.7 Birinci tür faz geçişlerinde kristalin serbest enerjisinin polarizasyon ile değişimi

Eğer ferroelektrik kristalin serbest enerjisinin polarizasyon ile değişimi incelenecek olursa faz geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda kristalin serbest enerjisinin minimumunun $P=0$ 'da olacağı açıktır. Ancak sıcaklık azalmaya devam ederse $T < T_c$ sıcaklığında da polarizasyonun minimum ortaya koyduğu başka nokta daha ortaya çıkar. Bu noktada da yine polarizasyonun değeri daha yüksek sıcaklıklarda olduğu gibi sıfırdır. Sıcaklık daha da azalmaya devam ederse şekil 1.7'den açıkça görüldüğü gibi artık serbest enerjinin yeni minimumunun $P=0$ 'dan farklı bir değerde ortaya çıktığı görülür. Dikkat edilirse bu noktada minimumun yeri sıçramalı bir şekilde sonlu olarak yer değiştirmektedir. Bu davranış dielektrik sabitte bu sıcaklıkta yine paralel olarak sıçramayla sonuçlanır. Bunu yukarıdaki şekil 1.6'daki polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği de açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Dikkat edilirse kristal belli bir sıcaklığa eriştiğinde polarizasyonun ani ve sıçramalı değiştiği olarak değiştiği ortadadır.

Bir ferroelektrik kristalin soğutma ve ardından ısıtma işlemi sonrasında meydana gelen termal histerezis faz geçiş sıcaklığının ısıtma ve soğutma esnasında birbirinden farklı sıcaklıklarda meydana gelmesinden kaynaklanır. Bu sebeple termal histerezis I. tür faz geçişlerinde ortaya çıkar.

Termal histerezis, sıcaklığın değişim hızına bağlıdır. Eğer sıcaklık hızlı değişiyorsa histerezisin miktarı da büyük olur. Bunun sebebi hızlı soğutmada daha uzun zamanlı yarı kararlı durumların olmasındandır. Küçük miktarda değişiyorsa histereziste buna paralel olarak küçük olur. Ancak hiçbir zaman gerçek deneysel şartlar altında sonsuz küçük değişim hızı olamayacağından her durumda kristalin dielektrik sabiti soğutma ve ısıtma işlemleri arasında mutlaka bir termal histerezis ortaya koyar. Literatürde yüzlerce dereceyi bulan histerezis ortaya koyan kristaller mevcuttur. Kristaller II tür faz geçişlerinde ise bir dielektrik histerezis ortaya koymaz. Bunun sebebi ise faz geçişinin sürekli bir formda meydana gelmesidir.

1.4. Ferroelektriklerde Yumuşak Modlar

İyonik kristallerde pozitif ve negatif iyonlar A.C. elektrik alanının etkisi ile titreşim hareketi yapabilirler. Bu olaya bir çift + ve – iyondan oluşan dipolün titreşim hareketi olarak yaklaşmak mümkündür. Bu yaklaşım Lorentz salıncı modeli olarak da bilinmektedir. Pozitif ve negatif iyonların hareket denklemleri;

$$m_+ \frac{d^2 \vec{r}_+}{dt^2} = -k(\vec{r}_+ - \vec{r}_-) + e\vec{E}_{yer} \quad (1.20a)$$

$$m_- \frac{d^2 \vec{r}_-}{dt^2} = -k(\vec{r}_- - \vec{r}_+) - e\vec{E}_{yer} \quad (1.20b)$$

şeklinde tanımlanır. Problemin kolaylığı açısından $\vec{u} = \vec{r}_+ - \vec{r}_-$ ve $M^{-1} = m_+^{-1} + m_-^{-1}$ sistemin etkin kütlesi olmak üzere yerel alan $\vec{E}_{yer} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ alındığında denklemin çözümü;

$$\vec{u} = \frac{(e\vec{E}_0/M) \cdot e^{-i\omega t}}{\omega^2 - \omega^2} \quad \omega^2 = \frac{k}{M} \quad (1.21)$$

olarak ifade edilirse polarizasyon için;

$$\vec{p} = \frac{e^2 \vec{E}/M}{\omega^2 - \omega^2} = \vec{p}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.22)$$

yazılabilir. Böylece iyonik polarizebilite;

$$\alpha^i = \frac{\vec{p}_0}{\vec{E}_0} = \frac{e^2/M}{\omega^2 - \omega^2} \quad (1.23)$$

olarak elde edilir. Buna göre polarizasyon;

$$\vec{P} = q\vec{u} \cdot \frac{N}{V} = \frac{(e^2 N/mV)\vec{E}}{\omega^2 - \omega^2} = \chi\vec{E} = (\chi_1 + i\chi_2)\vec{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (1.24)$$

Ancak yerel alan için Lorentz bağıntısını dikkate alındığında, Clausius-Mossotti bağıntısı kullanılmasının gerekliliğinden;

$$\alpha = \alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M(\omega^2 - \omega^2)} \quad (1.25)$$

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \frac{e^2}{M(\omega^2 - \omega^2)} + \alpha^+ + \alpha^- \right\} \quad (1.26)$$

Frekans $\omega = 0$ olduğunda statik dielektrik sabiti için;

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4N\pi}{3} \left(\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M\omega^2} \right) \quad (1.27)$$

yazılabilir Yüksek frekanslarda ise $(\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_0)$ dinamik dielektrik sabiti için;

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{4N\pi}{3} (\alpha^+ + \alpha^-) \quad (1.28)$$

göz önüne almak suretiyle son iki denklemden;

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} + \frac{1}{1 - (\omega^2/\bar{\omega}^2)} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \right) \quad (1.29)$$

Buradan $\epsilon(\omega)$ hesap edilirse;

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_0}{(\omega^2/\omega_T^2) - 1} \quad (1.30)$$

Burada

$$\omega_T^2 = \omega^2 \left(\frac{\epsilon_{\infty} + 2}{\epsilon_0 + 2} \right) = \omega^2 \left(1 - \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 + 2} \right) \quad (1.31)$$

olup dielektrik sabitin frekansla değişimi yeniden yazılırsa;

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_T^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)} \quad (1.32)$$

Şimdi kristal örgü içinde elektromanyetik dalga yayılımını araştıralım. Maxwell denklemlerine göre $\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$ ve $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$ aynı zamanda $\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \times (-\vec{\nabla} \phi) = 0$ ise izotrop kristalde $\vec{D} \parallel \vec{E}$

$$\begin{Bmatrix} \vec{D} \\ \vec{E} \\ \vec{P} \end{Bmatrix} = \text{Re} \left\{ \begin{Bmatrix} \vec{D}_0 \\ \vec{E}_0 \\ \vec{P}_0 \end{Bmatrix} e^{i\vec{k}\vec{r}} \right\} \quad (1.33)$$

O halde $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{D}_0 = 0 \Rightarrow \vec{D} = 0$ ve $\vec{E}, \vec{D}, \vec{P} \perp \vec{k}$ diğer taraftan $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 \Rightarrow \vec{k} \times \vec{E}_0 = 0 \Rightarrow \vec{E} = 0$ ve $\vec{E}, \vec{D}, \vec{P} \parallel \vec{k}$

Boyuna optik modlarda $\vec{P} \parallel \vec{k}$. Bu nedenle boyuna modlar için $\vec{D} = 0$ ve $\vec{E} = -4\pi \vec{P}$, o halde $\epsilon = 0$. Böylece (1.32) denkleminde;

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad (1.34)$$

elde edilir. Burada ω_L ve ω_T sırasıyla enine ve boyuna optik titreşim mod frekansları olup bu ifade Lydannes-Sacs-Teller (LST) kanunu olarak bilinir. ϵ_0 ve ϵ_∞ statik ve dinamik dielektrik sabitleridir. Bu ifade kristal içerisindeki enine ve boyuna optik modları makroskobik bir parametre olan dielektrik sabiti ile belirlenmesini sağlar. Bu sebeple dielektrik spektroskopide önem taşıyan bir ifadedir.

1959 yılında Couchran LST bağıntısı ile örgü dinamiği ve faz geçişleri arasında bağlantıyı kurdu. $\omega_T \rightarrow 0$ durumunda $\epsilon_0 \rightarrow \infty$ olur ve bu özellik ferroelektrik durumun bir karakteristik özelliğidir. Yani kristal içerisinde gerek sıcaklığın değişmesi gerekse diğer dış bir etki sonucunda eğer enine optik modun frekansı sıfıra gidiyorsa dielektrik sabit bu sıcaklıkta bir sıçrayış ile maksimumdan geçer. Bu özellik tamamen optik modun yumuşamasının bir ferroelektrik faz geçişi olduğunun bir göstergesidir. Bu sebeple Nötron saçılması deneylerinde yumuşayan modun incelenmesinden ve Brillouin bölgesinin neresinde yumuşadığından hareketle faz geçişlerinin varlığı ve tipi şeklinden bir yorum getirmek mümkündür.

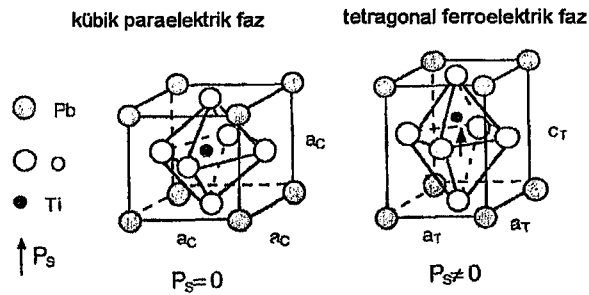
Paraelektrik-oransız faz geçişi Brillouin bölgesindeki bir q_s noktasında optik modun yoğunlaşmasının bir sonucudur. Bu olay şekil 1.8'den açıkça görülmektedir. K_2SO_4 'ün nötron saçılması deneyleri [Cummins, 1990] aşağıda gösterilmiştir. Dikkat edilirse optik mod frekansı özel bir q_s değerinde sıfıra giderek yumuşar ve bu sıcaklıkta kristal bir oransız faz geçişine uğrar.

1.5 Ferroelektriklerde Domen Yapı

1.5.1 Ferroelektrik Domenler

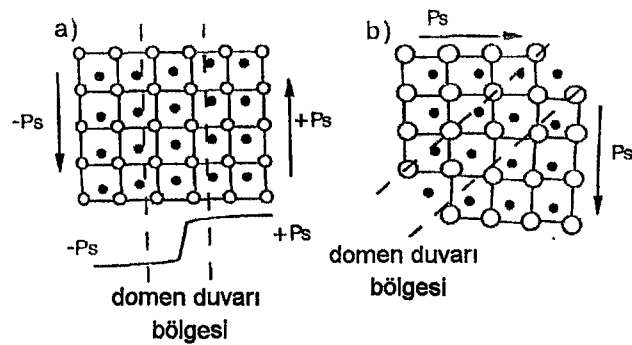
Faz geçiş sıcaklığından geçen kristal soğutulurken, kristal bölgeleri birbirinden yeteri kadar uzakta ve bağımsız olarak meydana gelirler [Strukov et al., 1998]. Böylece ferroelektrik kristaller, ferroelektrik domen denilen uniform polarizasyonlu bölgelere sahip olur. İki domen arasındaki bölge ise domen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

Bir ferroelektrik kristaldeki kendiliğinden polarizasyon kristal tüm hacmi için baştan sona uniform olarak yönelmiş bir durumda olmaz [Damjanovic, 1998]. Genel bir tartışmadan kaçınmak için burada Kurşun titanat, PbTiO_3 , ferroelektrik kristalini ele alacağız. Kurşun titanat bir perovskit yapıdır ve 490 K sıcaklığında ferroelektrik olmayan bir kristal yapıdan ferroelektrik tetragonal yapıya geçiş yapar. Perovskit kristaller ABO_3 genel yapısında olurlar ki aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi BO_6 oktahedrası A atomları ile çevrelenmiştir.



Şekil 1.8 PbTiO₃ kristalinin ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki yapısı

Bu kristaldeki kendiliğinden polarizasyon, PbTiO₃ kristalinde olduğu gibi paraelektrik fazdan ferroelektrik faza soğutulurken şekil 1.9'da görüldüğü gibi tetragonal birim hücrenin c_T eksenine boyunca oluşur. Faz geçiş sıcaklığından geçen kristalin kübik hücrenin üç a_c eksenine boyunca altı yönü (pozitif ve negatif yönelimleri de içeren) eşdeğerdir ve kendiliğinden polarizasyon tüm eksenler boyunca eşit olasılık ile meydana gelir. Polarizasyonun meydana geldiği yönler kristale etki eden elektriksel ve mekaniksel sınır şartlarına bağlıdır. Düzgün olarak yönelmiş polarizasyona sahip kristalin bölgeleri ferroelektrik domen olarak adlandırılır [Damjanovic, 1998].

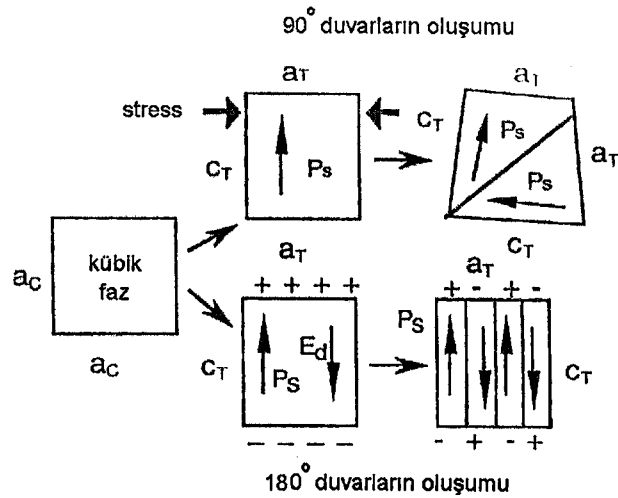


Şekil 1.9 Tetragonal bir kristaldeki (a) 180° ve (b) 90° durumundaki domenler ve domen duvarlarının gösterimi

Zıt olarak yönlendirilmiş polarizasyonlu domen bölgeleri 180° , dik olarak yönlendirilmiş polarizasyon bölgeleri 90° duvarlı olarak isimlendirilir (şekil 1.10). Tetragonal bir kristaldeki c_T ve a_T eksenleri farklı oldukları için doğal olarak bir 90° domen duvarının her iki tarafındaki polarizasyonlar arasında gerçekte çok az miktarda 90° den farklıdır.

Bir ferroelektrik kristaldeki ferroelektrik domenler depolarize alanın elektriksel enerjisini minimize edecek şekilde biçimlenirler. Faz geçiş sıcaklığındaki polarizasyonun başlangıcı yüzey yüklerinin oluşmasına sebep olur. Bu yüzey yükleri bir elektrik alan meydana getirir. Bu alan depolarizasyon alanı olarak bilinir ve kristalde meydana gelen polarizasyon ile zıt yönlüdür. Bu sebeple en basit olarak şekil 1.11 'deki domen şekillenimi en olası durum olarak göze çarpar. Ancak genellikle kristallerde rastlanan domen yapı normalde bu kadar basit değildir.

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



Şekil 1.10 Dik ve paralel domenlerin oluşumu

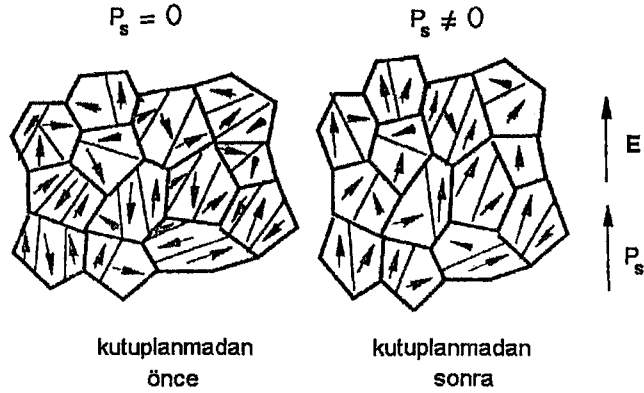
Ferroelektrik kristal bir mekanik etki altında da domen bölgelerine ayrılması söz konusu olabilir (şekil 1.11). Mesela; PbTiO_3 kristalinin $[100]$ doğrultusu boyunca aynen faz geçiş sıcaklığından geçerek soğutulduğu gibi bir mekanik strese maruz kaldığını dikkate alalım. Elastik enerjinin minimum olması için, domenler tetragonal hücrenin uzun c_T eksenine uygulanan strese dik olacak şekilde gelişir. Kristalin stres uygulanmayan kısmında oluşan polarizasyon stresin yönüne paralel kalır (kısa olan a_T eksenine strese diktir). PbTiO_3 kristalinde domen duvarları böylece birbirine 90° dik veya 180° antiparalel yönelmiş polarizasyon bölgelerine böler. 90° dik veya 180° antiparalel duvarların oluşumu depolarizasyon alanının etkisini elastik enerjiyi minimize eder.

Ferroelektrik fazda meydana gelen domen duvarlarının tiplerini kristalin ferroelektrik ve antiferroelektrik fazlarının simetrisine bağlıdır. $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (kurşun zirkonyum titanat) rombohedralinde polarizasyon kübik paraelektrik fazın cisim köşegeni $[111]$ boyunca oluşur. Kendiliğinden polarizasyon vektörlerinin yönelimlerini ayıran domen duvarları ferroelektrik domen duvarları olarak isimlendirilirken kendiliğinden bir gerilim tensörünün yönelimini ayıran duvarlara ise ferroelastik domen duvarı denir. Bir ferroelektrik kristaldeki domen duvarlarının tipi tamamen kristalin simetrisine bağlıdır. Domen duvarlarının mümkün tiplerinin türetilmesi için kriterler [Fousek et al., 1969] tarafından türetilmiştir.

1.5.2 Ferroelektriklerin Kutuplanması

Bir ferroelektrik kristaldeki her bir ferroelektrik grain genellikle domen bölgelerine ayrılırlar (şekil 1.12). Eğer kristal içindeki kendiliğinden polarizasyonun yönü gelişigüzel ise net polarizasyon sıfırdır. Polikristal ferroelektrik kristale bir dış alanın uygulanmasıyla kristal polar bir duruma geçebilir. Alanın uygulanması

grainleri yönlendirmezken, her bir bireysel grain içindeki domen alan yönünde bir yönelime zorlanır.



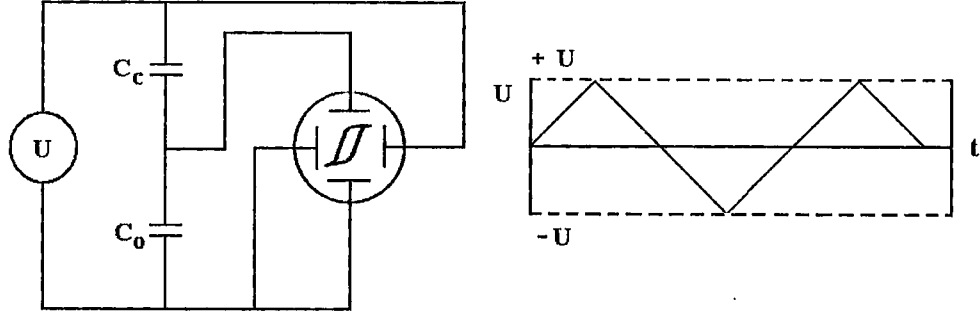
Şekil 1.11 Alan uygulanmadan önce ve sonraki domen yapı ve grainler

Kristale uygulanan alanın kaldırılması ile kalıcı polarizasyon meydana gelir. Maksimum kalıcı polarizasyon tamamen domen durumuna bağlıdır. Birbirine göre 180° domenlere sahip bir ferroelektrik için kalıcı polarizasyon maksimum polarizasyonun sadece 0.25'i iken, rombohedral bir ferroelektrik kristal için 0.87, ortorombik için 0.91 olmaktadır. Bu değerler kutuplayıcı alanın uygulanması ile mümkün olan yönlerde tüm domenlerin oryantasyonu için idealdir. Gerçek kalıcı polarizasyon aslında daha düşüktür. Çünkü alanın etkisi ile kutuplanan bazı domenler alan kaldırıldıktan sonra tekrar eski konumlarına gelebilirler.

1.5.3 Ferroelektrik Histerezis Döngü ve Polarizasyonun Dönmesi

Ferroelektrik faz geçişi birim hücredeki atomların sıcaklığın etkisi ile yer değiştirmesi suretiyle meydana gelen bir yapısal faz geçişidir ve kendiliğinden polarizasyon ile sonuçlanır. Böylece kristal daha düşük simetrik bir duruma geçer ve kristal domenlere ayrılır. Böylece her domen bölgesi kendine özgü bir polarizasyon

ve yönelime sahiptir. Şimdi makroskobik polarizasyonun bir dış alan uygulandığında nasıl değiştiğine bakalım. Domenlerin alan altında dönmelerinin klasik bir sonucu olarak ferroelektrik kristallerde ferroelektrik histerezis döngü meydana gelir. Histerezis döngü Sawyer-Tower devresi ile incelenir [Strukov et al., 1998].

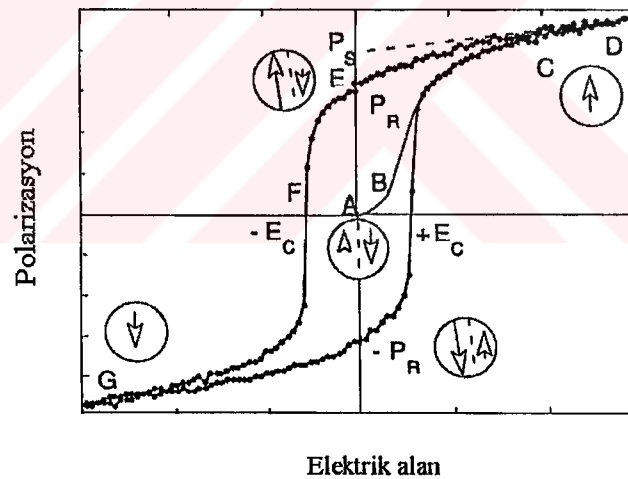


Şekil 1.12 a) C_c bilinen kapasitans C_0 ise malzemenin kapasitansı olmak üzere Sawyer-Tower devresi b) kristale uygulanan potansiyelin şekli.

Şekil 1.13’de görüldüğü gibi önce kristale 0 dan U_0 ’a lineer değişen bir elektrik alan uygulanırsa alanın küçük değerleri için polarizasyon $P = \chi E$ bağıntısı ile lineer olarak artar. Polarizasyonun bu değişimi döngü’deki AB kısmına karşılık gelir (şekil 1.14). Bu küçük alan değerinde, alan domenleri döndürmeye yeterli olacak kadar büyük değildir. Alanın değeri artarken alan yönüne ters yöndeki domenlerin polarizasyonu alanın yönünde dönmeye başlar. Bu ise histerezis döngü’nün BC kısmına karşılık gelir. Bu bölgede malzemenin polarizasyon cevabı artık alanın büyük olmasından dolayı lineer değildir $P=\chi E$ bağıntısında nonlinear bileşenler işin içine girer ve polarizasyon artık bu ifadeye uymaz. Şimdi tüm domenler artık C noktasındadır. Bundan sonrada artık polarizasyon yine lineer bir davranış içerisinde. Bu, artık tüm domenlerin tek yöne yönelmiş olduklarını yani mono domen bir durumu ifade eder. Artan elektrik alanla da mono domen durumu olduğu için polarizasyon yine lineer bir form alır. Bu histerezis döngü’deki CD kısmına karşılık gelir.

Uygulanan alan ile alan yönündeki polarize olmuş domen bölgeleri büyür. Ters yönde olanlar ise önce alan yönüne dönmeye çalışırlar. Alana ters yöndeki domen bölgelerinin geri dönüşebilir olması alanın küçük değerleri için mümkündür.

Eğer uygulanan alan tekrar azalmaya başlarsa bazı domenler tekrar eski konumları için fırsat bulur. Ancak alan değeri sıfır olduğunda bile artık polarizasyon sıfır olmaz. Bu durumda kristal histerezis döngü'nün E noktasındadır. Sıfır alan değerine ulaşmak için artık azalarak sıfır olan alanın ters yönde alan uygulanması gerekir. Ancak bu yapıldığında polarizasyon sıfır olur (F noktası). Polarizasyonun sıfır olduğu andaki uygulanan alan değeri ters çevirici alan olarak bilinir ve E_c ile gösterilir. Ters yönde uygulanan alanın daha da artması ile polarizasyonun önceki durumuna aksi yönde yeni yönelimi söz konusu olur. Kristal G noktası için doyum durumunda olur.



Şekil 1.13 Histerezis döngü

İdeal bir kristalde histerezis döngü $E_c = -E_c$ ve $P_s = -P_s$ ile simetriktir. Ancak ters çevirici alan, kalıcı polarizasyon, histerezis döngü'nün şekli kristaldeki kusurlar, malzemenin hazırlanma şartları, filmin kalınlığı gibi bir çok faktörden etkilenir.

1.6 Öz Olmayan (İmproper) Ferroelektrikler

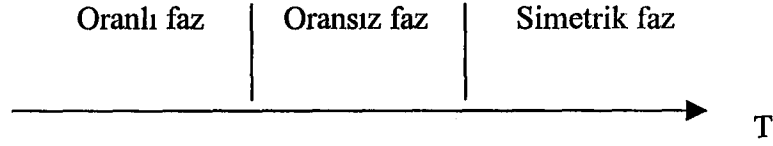
Birbirine zıt yönde ve farklı miktarda yer değişimi yapan atom veya atom gruplarının oluşturduğu faz geçişlerine öz olmayan faz geçişleri denir ve bu tip kristallerde öz olmayan ferroelektrik kristaller denir.

Öz ferroelektriklerde düzen parametresi polarizasyon ile doğru orantılı olarak ortaya çıkar. Oysa öz olmayan ferroelektriklerde polarizasyon düzen parametresinin karesi ile orantılı olacak şekilde ortaya çıkar. Bu tip ferroelektrikler bir dizi fiziksel özellikleri itibariyle sıradan ferroelektriklerden farklıdır. Öz olmayan ferroelektriklere gadalinyum molibdet, $Gd_2(MoO_4)_3$ bir örnektir. Öz olmayan ferroelektriklerin özellikleri : faz geçişi civarına dielektriğin sabitin çok hafif değişimi, sıcaklıkla olağandışı bağımlılığı ve çok küçük polarizasyonun olması sayılabilir. Tüm öz olmayan ferroelektriklerde faz geçişinde birim hücre hacminin simetrik olmayan fazın birim hücre hacmi simetrik fazın birim hücre hacmini katı olacak şekilde artar.

1.7 Oransız Faz ve Termodinamik Teorisi

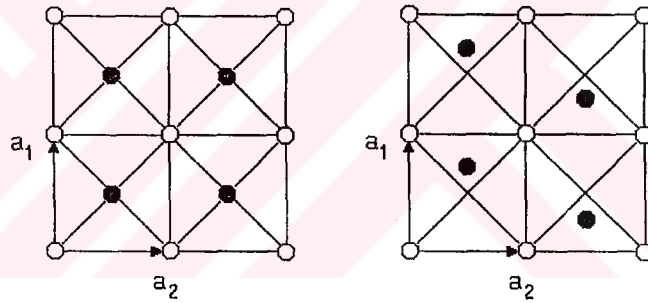
1931 yılında Goldsmith ve arkadaşları ilk defa $AuTe_2$ kristalinin yapısı ile ilgili ayrıntılı bir morfolojik çalışma yayınladılar [Cummins, 1993]. Bu çalışmada 92 simetri setinden sadece 10 tanesi h,k,l tamsayıları ile indislendirilmişti. Ancak mineral zaten bu yıllarda morfolojistler tarafından incelenmekte ama hala bir bilmece idi. 1936 yılında Tunel ve arkadaşları bu kristalin X ışını kırınımından elde ettikleri spektrumda kristal örgü yapısının açıklayamadığı bazı ilave pikler gördüler [Cummins, 1993].

$NaNO_2$, $(NH_4)_2BeF_4$ gibi daha bir çok ferroelektrik kristalde polar faza geçiş, oransız faz denilen oldukça garip bir faz geçişi takip eder [Strukov et al., 1998]. Sıcaklık azalırken, bu kristallerde ardı sıra şu faz geçişleri gözlenir: paraelektrik, oransız ve oranlı fazlar;



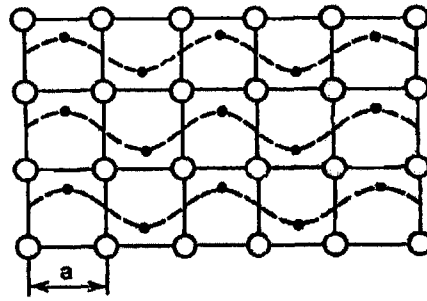
Şekil 1.14 Oransız fazlı kristallerde faz geçişleri ve fazların ardışıklığı.

Bu bölümde oransız fazın veya oransız süper yapı fazının ne manaya geldiğini açıklanacaktır. Bu geçiş esnasında bir kristalin simetrisinde değişme meydana geldiğinde ortaya çıkan süper yapı ile ilgileneceğiz. Mesela atomik yer değiştirmelere dik yönde birim hücrenin hacminin iki katına çıkmasına karşılık gelen faz geçişini ele alalım.



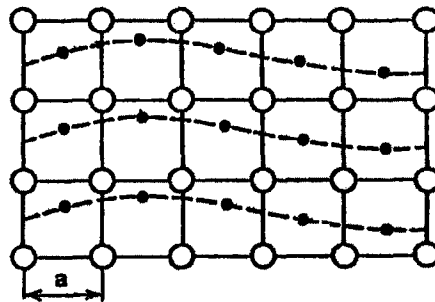
Şekil 1.15 a) paraelektrik faz b) kristaldeki atomların yer değiştirmelerinin bir sonucu olarak daha düşük simetrideli başka bir simetri grubuna geçiş

Burada yer değiştirmelerin donmuş dalgasından bahsetmek mümkündür. Şekil 1.17'deki kesikli çizgi ile belirlenmiş hat, simetrik fazın birim hücresinin iki katı büyüklükte bir periyotla yer değiştirmelerin donmuş dalgası olarak bahsettiğimiz özel bir durumu tanımlar. Bu olay geçiş öncesi periyodisiteye göre iki kat büyük periyotlu bir süper yapının oluşumu manasına gelir. Bu tip faz geçişi oranlı geçiş olarak bilinir.



Şekil 1.16 Periyodu faz geçişi öncesi örgü periyodunun iki katı olan olan bir süper yapının oluşumu.

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 yapı bir faz yani bir oransız faz oluşur ki periyodu da şekil 1.18'den anlaşıldığı gibi temel örgü periyodu ile oransız olur. 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. Mesela TlInS_2 kristalinde 216 K'de meydana gelen ilk oransız faz geçişi için bu sayı 4.0012'dir. Buradaki 0.0012 sayısı oransızlık parametresi olup oransızlığın da miktarı belirler. Bu sebeple oransız fazdaki kristalin ilk ve en önemli karakteristik özelliği hiçbir simetri grubuna dahil olmayışıdır. Sinüsel modülasyonun varlığı X ışını, nötron ve elektron kırınımı deneylerinde ilave piklerin ortaya çıkmasına sebep olur. Bu pikler oransız yapının varlığının bir sonucudur.

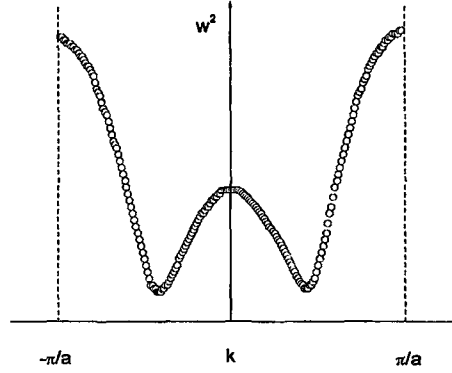


Şekil 1.17 Oransız faz geçişinin temsili gösterimi



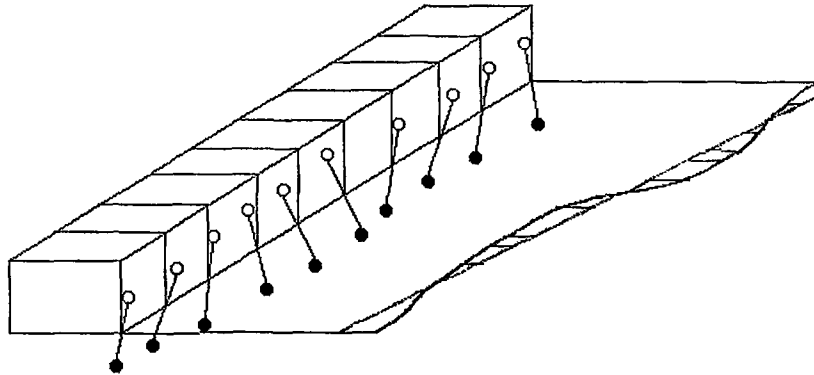
Kristal örgüsünün dinamik teorisine göre, oransız fazın oluşabilmesi, olasılığı oldukça doğal görünüyor. Kristalin sıcaklığı azaldıkça optik modun minimumunun Brillouin bölgesinin merkezine karşılık geldiği, yani modun $k=0$ dalga vektörü ile ifade edilen noktada yumuşaması öz ferroelektrik geçişi, diğer taraftan, optik modun minimumunun Brillouin bölgesinin kenarına karşılık geldiği, yani modun $k=\frac{\pi}{a}$ dalga vektörü ile ifade edilen noktada yumuşaması öz ferroelektrik geçişi ifade eder. Buna göre $w^2(k)$ eğrisinin minimumunu bulmaya imkan veren faktör nedir? Genel bir formda kristal örgüsünün dinamik teorisine göre Brillouin bölgesinin merkezinde veya sınırında $w^2(k)$ eğrisinin ekstremumlara sahip olduğunu kanıtlamak mümkündür. Ancak bunlar ister minimum ister maksimum olsun ve ayrıca $w^2(k)$ eğrisinde başka ekstremumlarının olup olmadığı kristalde atomların etkileşimleri göz önüne alınmak suretiyle tanımlanır (yani etkileşim denklemleri yazılır ve bu denklem seti çözülerek $w^2(k)$ dispersiyon bağıntısı türetilir). Brillouin bölgesinin keyfi bir noktasında minimumların varlığı simetriye uymamasına rağmen mümkündür. Böylece faz geçiş sıcaklığında kaybolan frekans k dalga vektörü uzayında tam bir belirsiz noktaya karşılık gelir. Bu durumda kesinsizlik yüzünden bu dalga vektörü noktası faz geçişinde ortaya çıkan bir donmuş yer değiştirme dalgasına karşılık gelir ve bu oransızlık, oransız bir süper yapıyı ifade eder.

Oransız faz geçiş sıcaklığında kaybolan frekans k uzayında belirsiz bir noktaya karşılık gelir yani dalga vektörünün Brillouin bölgesinin kenarına karşılık gelen noktada yok olan frekans için oranlı faz geçişinde birim hücre uygun olacak şekilde bir kaç artar. Ancak Brillouin bölgesinin kenar ve merkezi arasındaki bir yerde yok olan frekans için oransız geçişinden bahsetmek mümkündür. Donmuş dalga periyodu ile geçiş öncesi örgü periyodu arasında bir orandan bahsetmek mümkün değildir. Bu sebeple faz geçişine karşılık gelen oransız bir süper yapıdan bahsedilir.



Şekil 1.18 Oransız bir faza geçişin olduğu faz geçiş sıcaklığı için dalga vektörü ile yumuşak optik modun frekans bağımlılığı

Bir çok deneysel çalışma A_2BX_4 tipi kristallerin sıcaklık bağımlılığında benzer olayları ortaya koydu. A_2BX_4 tipi bileşikler (Rb_2ZnCl_4 veya K_2SeO_4) tek boyutlu ve periyodik faz modülasyonu ortaya koyarlar. Bu periyodiklik q dalga vektörü ile karakterize edilir. Oransız fazda parçacık konfigürasyonu şekil 1.20'den görüldüğü gibi modülasyon doğrultusu boyunca değişir ancak konfigürasyon modülasyona daima dik kalır.

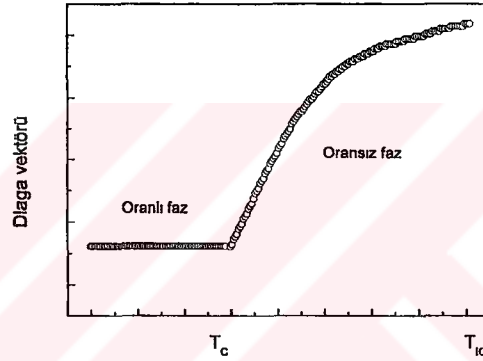


Şekil 1.19 Oransız faz atomların temsili gösterimi

Kristalin sıcaklığının değişmesi, dış elektrik alan veya farklı frekanstaki AC alanların uygulanması ile modülasyonun periyodu değişir ancak faz yine oransız faz

olarak devam eder. Elektrik alan veya farklı frekanstaki AC alanın uygulanması faz geçiş sıcaklığının yerini doğal olarak etkiler. Eğer periyot örgü sabiti ile oranlı olursa yani; periyot örgü sabitinin tam katına denk geliyorsa artık oranlı bir durumdan bahsetmek olasıdır.

Oda sıcaklığından kristal soğutulduğunda paraelektrik faz bir T_{IC} sıcaklığında oransız yapıya dönüşür. Bu geçiş sıcaklığında modülasyon sinüsel bir forma sahiptir. Sıcaklık daha da böylece modülasyon dalgasının şekli kare benzeri olur. Sonuçta; T_C sıcaklığında kilitleme geçişi meydana gelir.



Şekil 1.20 Oranlı ve oransız fazda dalga vektörünün sıcaklıkla değişimi

IC kristal fazı k dalga vektörü ile ifade edilen bir sinüsel modülasyon ile karakterize olur. Bu modülasyonun dalga boyu kristal örgüsünün periyodikliği ile oransızdır. Sıcaklık azalırken modülasyon dalgası git gide bozulur. En sonunda dar duvarlar ile ayrılmış kare benzeri şeklinde bir yapı oluşur. Buna çok solitonlu yapı denir ve bu yapı n_s ile gösterilen soliton yoğunluğu ile karakterize edilir.

Oransız fazlı kristaller bir çok sebepten dolayı ilgi çekici olmuştur. Bu özellikleri şöyle sıralayabiliriz;

- oransız modülasyonun hiçbir simetri grubuna dahil olmayışı

- modülasyon dalgasının başlangıçta sinüsel olması ve sonrasında daha da kompleks soliton denen kısımların oluşumu ki bunlar zaman bağımlı Sine-Gordon denklemi ile tanımlı oluşu
- oransız fazın örgü dinamiği sıradan kristalinkinden farklı olması.

Yapısal olarak oransız kristal fazları sinüsel faz modülasyonu ile karakterize olur. Bu tip faz geçişinde IC yapının modülasyon dalga boyu kristalin altta yatan örgü periyodu ile oransızdır. Oransız faz geçişi civarında modülasyonu bir dalga vektörü ile karakterize olur. Sıcaklık düşerken modülasyon dalgasının sürekli daha da şekil değiştirmiş olduğu düşünülmesine rağmen en sonunda soliton denen dar duvarlar ile ayrılmış kare benzeri dalga şeklinde yapıya ulaştığı belirlenmiştir. Bu yapıya çok solitonlu yapı da denir. Çok solitonlu yapı soliton yoğunluğu n_s ile gösterilir. Soliton genişliğinin d_0 ve iki soliton arasındaki mesafeye x_0 ile ifade edilirse soliton yoğunluğu $n_s = \frac{d_0}{x_0}$ [Blinc et al., 1984] oranına eşit olur. Sıcaklık azaldıkça

oransızlığın oranlılığa dönüşme meylinde olduğu için soliton genişliği iyiden iyiye azalır ve böylece iki soliton arası mesafe de artar. Sonuç olarak soliton yoğunluğu git gide azalır ve n_s 'in sıfıra gitmesiyle oransız yapı oranlı yapıya kilitlenir. TlInS_2 kristalinde bu olay 204 K'de meydana gelirken TlGaSe_2 kristalinde ise 107 K sıcaklığında olur.

Şimdi IC fazına geçişin termodinamik teorisini göz önüne alacağız. Oransız faza uygulanan bir çok teorik yaklaşım içerisinde termodinamik Landau teorisi en yaygın olanı ve oransız faz geçişini başarılı bir şekilde ortaya koyan bir modeldir [Cummins, 1989].

Oransız fazı analiz etmek için Landau teorisinin kullanımı yaygınlığı geniş bir literatür ortaya çıkmasına sebep oldu [Cummins, 1989]. Yakın zamandaki bir çok yayın [Levanyuk, 1986; Sannikov, 1986; Ishibashi, 1986; Toledano et al., 1986] ve

daha geçmişteki diğer yayınlar ile [Dzyaloshinskii, 1964; McMillan, 1975; Levanyuk et al., 1976; Cowley et al., 1978] geniş bir kaynak oluştu.

Burada doğal olarak ortaya çıkan soru “oransıza faz geçişi için düzen parametresi olarak hangi niceliğin alınacağıdır”. Düzen parametresi faz geçişi ile meydana gelen fiziksel büyüklük ve onu karakterize eden bir fiziksel parametre olduğu faz geçişlerinin temelinde vardır. Faz geçişi optik modun yumuşaması ile olduğundan ve onu karakterize eden parametre de dalga vektörüdür. Bu sebeple cevap; kristal örgüsünün dinamik teorisinin içeriğinde açıktır ki; IC faz geçiş parametresi, IC fazına geçiş sıcaklığında yani $T=T_{IC}$ 'de $\omega^2(k)$ fonksiyonunun k eksenini yakaladığı $k=k_0$ noktasına karşılık gelen normal koordinatlardır [Strukov et al., 1998].

Şekil 1.19'da görüldüğü gibi k eksenindeki iki nokta yumuşaktır, yani normal koordinatlarda $k=k_0$ ve $k=-k_0$ 'a karşılık gelen iki bileşenli düzen parametresi ile ilgilendiğimiz göstergesidir. Burada k dalga vektörüne karşılık gelen normal koordinatın bir örneği η_k 'yı alırsak, normal koordinatın dönüşüm özelliklerini oluşturabiliriz. Burada η_k 'ya uygun olan form;

$$\eta_k = \frac{1}{V} \int \eta(r) e^{ikr} dr \quad (1.35)$$

şeklinde alınabilir. Şimdi bu ifade için bir eksen boyunca a birim uzunluğu için simetri transformasyonunu uygulayalım; yani şu değişikliği yapalım: $r \rightarrow r + a$. $\eta(r)$ sadece örgü noktalarının ifade ettiği ve a 'da birim uzunluk olduğu için seçilen bir eksen boyunca $\eta(r) = \eta(r + a)$ dönüşümü altında $\eta(r)$ fonksiyonu invariant olur. Bu sonuç aslında η_k 'nın e^{ika} ile çarpılması manasına gelir. Ayrıca η_k 'nın k 'dan $-k$ 'ya bir simetri operasyonu η_k 'nın η_k^* 'a yani kompleks konjügesine eşit olmasının gerekliliği ortaya çıkarır. Bu sonuç termodinamik potansiyeli $Q(k_0)$ ve $Q(-k_0)$ 'ın bir fonksiyonu cinsinden yazmak için yeterlidir. Burada basitlik açısından Q ve Q^* kullanacağız.

İnvariantlığın sağlanmasını dikkate alacak olursak, sadece ikinci dereceden olan invariantların mümkün olduğunu görebilir; yani $\frac{1}{2}AQQ^* + \frac{1}{4}B(QQ^*)^4$ yazabiliriz. Şimdi sadece (QQ^*) çarpımının kuvvetlerinin $k \rightarrow -k$ dönüşümü altında değişmezliğinden yararlanmak suretiyle termodinamik potansiyeli yazalım. Problemin kolaylığı açısından sabit genlik yaklaşımını uygulayalım. Aksi halde denklemin çözümü aşırı derecede zorlaşacaktır. ($\rho = sbt$) ve $Q = pe^{i\phi x}$ alırsak, oransız fazın sahip olduğu serbest enerji için şu sonuca ulaşırız;

$$f(\rho) = f(\rho^2) = \frac{1}{2}A\rho^2 + \frac{1}{4}B\rho^4 \quad (1.36)$$

burada $A = A'(T - T_i)$ ve B ise bir sabittir. Ancak bu potansiyel henüz çok eksik olup biraz daha ileri götürmek gerekir. (1.36) ifadesi uzaysal olarak homojen bir durumu ifade eder. Şimdi düzen parametresinin uzaysal olarak homojen olmayan durumunu dikkate alalım. Bu sebeple şimdi kristalin bir sürü küçük bölgeye bölündüğünü kabul edelim. Bu bölgeler o kadar küçük olsunlar ki bu bölgelerin içinde $\eta(r) = sbt$ olduğunu düşünebiliriz. Bu durumda kristalin enerjisinin bu küçük bölgelerin enerjilerinin ve bölgeler arasındaki etkileşimlerin toplamı şeklinde ele alabiliriz. Bölgeler arasındaki etkileşim terimini ifade etmek için sınır bölgesinde düzen parametresinin değişimini dikkate almak yeterli olur. Komşu bölgelerin için etkileşim terimi $[\eta(x_n) - \eta(x_{n+1})]^2$ formunda olur ve bir sabitle birlikte $\frac{1}{2}\kappa \left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2$ şeklinde yazılabilir. Böylece termodinamik potansiyelin yoğunluğu için aşağıdaki Q ve Q^* cinsinden aşağıdaki formda bir başka terimi de termodinamik potansiyelin içerdiğini ele alalım.

$$\frac{1}{2}\kappa \frac{\partial Q}{\partial x_i} \frac{\partial Q^*}{\partial x_k} \quad (1.37)$$

Buradaki κ yine bir sabit olmakla beraber Q ve Q^* ifadelerinin açık formunu yerine yazdığımızda bu ifadeyi daha basit bir hale indirgeyebiliriz. Şimdi, Q 'nın uzaysal türevlerini içeren bir başka duruma göz alalım. Bunun için σ bir sabit olmak üzere aşağıdaki terimi düşünelim;

$$\frac{1}{2}i\sigma(Q^* \frac{\partial Q}{\partial x} - Q \frac{\partial Q^*}{\partial x}) \quad (1.38)$$

Simetri operasyonu x 'i $-x$ 'e ayrıca Q 'yu Q^* 'a dönüştürdüğü için bu ifadenin de invaryant olduğunu söyleyebiliriz. Bu terim Lifshitz invaryantı olarak bilinir ve kristalin kilitlenme geçişini sağlayan terimdir.

Son olarak $\frac{1}{2}D(Q^p + Q^{*p})$ ile ifade edilen kilitlenme geçişi enerjisini de termodinamik potansiyele ilave edilebilir. Burada $p = 1,2,4,6$ gibi tamsayılar olup grup teori ve kristal simetrisi göz önüne alınmak sureti ile belirlenir. ($\rho = sbt$) ve $Q = \rho e^{i\varphi x}$ alırsak, oransız fazın sahip olduğu serbest enerji için şu sonuca ulaşırız.

$$f(\rho) = f(\rho^2) = \frac{1}{2}A\rho^2 + \frac{1}{4}\beta\rho^4 + D\rho^p \cos(p\varphi) - \sigma\rho^2\dot{\varphi} + \frac{1}{2}\kappa\rho^2(\dot{\varphi})^2 \quad (1.39)$$

formunu elde ederiz. Bu denkleme Euler-Lagrange denklemi uygulanırsa;

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \dot{\varphi}} = 0 \quad (1.40)$$

$\varphi(x)$ için bir diferansiyel denklem elde edilir.

$$\kappa\rho^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) + Dp\rho^p \sin(p\varphi) = 0 \quad (1.41)$$

Bu denklem literatürden oldukça iyi bilenen Sine-Gordon diferansiyel denklemdir. Bu denklem integre edilirse;

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \left[z - \frac{4D}{\kappa} \rho^{p-2} \sin^2\left(\frac{1}{2} p \phi\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.42)$$

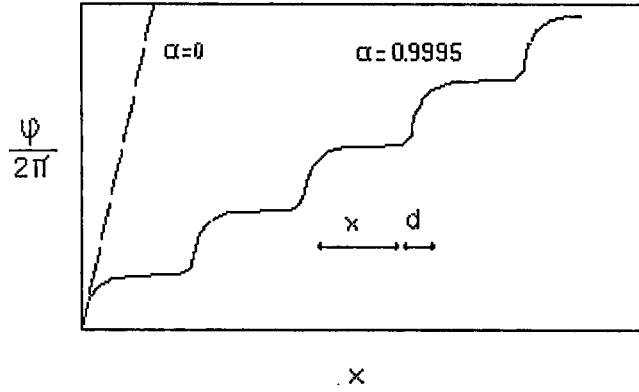
elde edilir. Burada kullanılan z bir integral sabitidir. Bu denklem ancak eliptik integraller cinsinden çözülebilir ancak özelliklerin bir çoğu ise basit nümerik işlemlerin sonucunda elde edilir. (1.42) denkleminde x için

$$x = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^{\phi} \left[1 - a \sin^2\left(\frac{1}{2} p \phi\right) \right]^{\frac{1}{2}} d\phi \quad (1.43)$$

elde edilir. Burada $a = \left(\frac{4D}{\kappa z} \right) \rho^{p-2}$ dir. (2.8) ifadesi için $\phi_{\max} = \sqrt{z}$ dir ve bu ancak trigonometrik ifadenin sıfır olması yani $\frac{1}{2} p \phi = m\pi$ ($m=1,2,3,\dots$) şartından elde edilir. Böylece ϕ nin periyodikliği hakkında önemli bir bilgi elde edilmiş olur. Bu bilgi $\Delta\phi = \frac{2\pi}{p}$ tür. Böylece (1.43) integralini tekrar yazılırsa;

$$x_0 = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^{\frac{2\pi}{p}} \left[1 - a \sin^2\left(\frac{1}{2} p \phi\right) \right]^{\frac{1}{2}} d\phi \quad (1.44)$$

olur. Burada x_0 solitonlar arasındaki mesafedir ve sıcaklık azalırken solitonlar arası bu mesafe de azalır. Bir başka deyişle soliton yoğunluğu artar. ϕ ifadesi x 'in bir fonksiyonu olduğuna birbirlerine göre değişimleri $p=4$ için şekil 1.22'deki gibi olur.



Şekil 1.21 Modülasyonunun dalgasının fazının birim hücrede değişimi

Kristalde sinüsel modüle olmuş oransız yapı direk olarak kare şeklinde modüle olmuş oranlı yapıya dönüşmez. Bu iki fazın arasında bir yapının olması gereklidir. Bu dönüşüm kilitleme geçişi dediğimiz geçiş ile belirlenir. Kilitleme geçişinden önce oransız yapı soliton rejimine dönüşür. Böylece oransız yapının kare şeklinde modüle olmuş yapıya dönüşümü başlamış olur. Soliton yapı yavaşça değişir. Solitonlar arası mesafe gittikçe artarak daha soliton yapının yoğunluğu azalır. Böylece yapıda kare şeklinde modüle olmuş yapıyı yakalar. Bu geçişten sonra artık oransız yapının faz modülasyonunun dalga vektörü şekil 1.21'deki gibi artık değişmez. Bu sebeple bu noktadaki geçiş kilitleme geçişi olarak bilinir. TlInS_2 kristalinde bu sıcaklık 204 K iken TlGaSe_2 kristalinde 103 K dir.

1.8 Ferroelektriklerin Uygulama Alanları

En önemli uygulaması iki yüzü bir elektrot malzeme ile kaplanmış dielektrik malzemenin kapasitör olarak kullanılmasıdır. Kapasitörler elektronik devrelerin temel elemanlarından biridir. Düzlem kapasitörün kapasitansı alanı ile doğru, kalınlığı ile ters orantılı olduğundan yüksek miktarda yük tutabilme kabiliyetine sahip olması istenen kapasitörlerin alanının maksimum yüksek olması tercih edilir. Ancak bu özellikte bir kapasitör hazırlamanın da bir sınırı vardır. Oysa faz geçiş sıcaklığı

38

civarında ferroelektrik malzemelerin dielektrik sabitlerinin aşırı yüksek olmasından dolayı alan veya kalınlık ile oynamadan yüksek kapasiteli kondansatör olarak kullanılmaları mümkündür. Mesela disk şeklindeki en meşhur yapı olan relaksor BaTiO_3 yapısı 15000 civarında bir dielektrik sabite sahip olup seramik dielektrik piyasasının % 50'sini elinde tutmaktadır .

1967 yılında patenti alındıktan sonra ve 1972 yılında Intel firması tarafından 4 Kb'lık DRAM (Dynamic Random Access Memory) olarak ticari platformda ilk defa yer alan DRAM'lar katıhal fiziğinde çok çalışılan konulardan oldu [Uchino, 2000].

Bugünkü pazara önemli derece hakim olmasa bile DRAM ve SRAM'ler (Static random access memories) gibi yarıiletken hafızalar bu pazarın liderleri idi. Bununla birlikte bu hafızaların en büyük dezavantajları değişken olmalarıydı. Bugün ise değişken olmayan kulağa da hiç yabancı olmayan CMOS (complementary metal oxide semiconductors) veya EEPROM (electrically erasable read only memories) hafızaları mevcuttur. Ancak bu tip memoriler oldukça pahalıdır. FRAM'lerin (ferroelectric random access memory) hafızaların sunduğu en temel avantajları değişken olmaması, yüksek hız (okuma / silme / tekrar okuma için 30 ns döngü zamanı), yüksek yoğunluk (hücre büyüklüğü $4 \mu^2\text{m}^2$) v.b dir.

Elektrooptik malzemeler sınıfı saydam veya yarı saydam ferroelektrik malzemeleri içerir. Bu malzemelerin kristalleri 0.4 ve 50 μm boyutlarında olup bazen üretim metodlarına, kimyasal kompozisyonuna göre değişebilmektedir. Seramiklerde en temel elektrooptik etkisi ışığın elektriksel olarak kontrol edilebilen saçılmasıdır. Bi doped edilmiş PZT seramikleri elektrooptik uygulamalar için en önemli malzemelerdir. Malzeme üretimi esnasındaki kompozisyondaki Zr/Ti oranına bağlı olarak optiksel saydamlık ortaya koyan sistem elektro optik özelliğe sahip olur. Olayın fiziksel temeli çok basittir: malzemenin bir pulse jeneratörü vasıtası ile polarizasyonu elektriksel olarak istenildiği gibi değişebilir. Böylece gelen emd dalganın polarizatör malzemenin polarizasyon yönüne göre uygun bileşeni polarize olur.

Piroelektrik akım ölçümlerine dayanan termal dedektörler teknolojik açıdan önem taşıyan bir uygulamadır. Bu dedektörlerin işlemesindeki prensip sıcaklığın değişiminin sebep olduğu polarizasyonun değişmesinden dolayı elektriksel yükün modifikasyonunda yatar. Elektriksel yükün değişimi polarizasyon yönüne dik yüzeyde yapılır. Üzerine ısı radyasyon düşen malzemede yüklerin yüzeylere yeniden dağılımı ile malzemenin voltajı değişir. Bu prensipten hareketle özellikle askeri alanda bu tip malzemelerin teknolojik uygulamaları oldukça fazladır.

Ferroelektrik malzemelerin ferroelektrik ince film dalga kılavuzu, ince film kapasitörleri, piroelektrik algılayıcılar, yüzey akustik dalga sabstreytleri, tıbbi ultra ses uygulamalarında, yer değiştirme transdüsörü, hızlandırıcılarda, piezoelektrik dönüştürücülerde, yazıcı kafalarında ve daha bir çok alandan teknolojik uygulamaya sahiptirler.

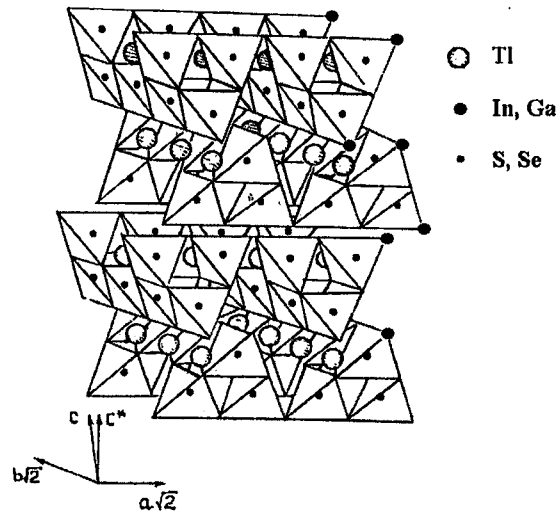
2. TlInS₂ ve TlGaSe₂ KRİSTALLERİNDE DÜŞÜK SICAKLIK ÇALIŞMALARI

2.1 Kristal Yapı

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

Tablo 2.1. TlInS₂ ve TlGaSe₂ ferroelektrik kristalinin örgü sabitleri ve eksenler arasındaki açılar [Avcılar, 1997]

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



Şekil 2.1. TlInS₂ ve TlGaSe₂'nin kristal yapısı [F. M. Salaev et al., 1992]

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

Birim hücre iki katmandan meydana gelir. Üstteki katman birim hücrenin çeyreğı kadar [110] ve [1 $\bar{1}$ 0] yönleri boyunca kaymıştır. Kristal oda sıcaklığında monoklinik birim hücre yapıdadır. Kristalin örgü sabitleri ve eksenler arasındaki açılar tablo 2.1’de verilmiştir [Kashida et al., 1999].

Bir çok yönü ile benzeyen TlInS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinin yapıları ve kristalografik özelliklerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

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

2.2 Yapısal Ölçümler

Yapısal X-ışını ve nötron saçılması deneyleri TlInS₂ katmanlı kristali için 204 K’deki düşük sıcaklık ferroelektrik fazının dört katlı oranlı yapıya sahip olduğunu q_c=(0,0,0.25) de gözlenen satellite yansımaları ile ortaya koydu [Vakhrushev et al.,

1984, McMorrow et al., 1990]. Ayrıca Vakhrushev ve arkadaşları 216 K'deki oransız yapının oransızlık parametresinin 0.0012 olduğunda ortaya koydular. Ancak TlInS_2 kristali ile ilgili olarak ardışık ve karışık faz geçişleri hakkındaki bir çalışmada 195 K'de bir omuz, 201 K'de 206 K'de ve 216 K'de dielektrik sabitin pikler gösterdiği açıklandı [Allakhverdiev et al., 1995].

TlGaSe_2 katmanlı kristali ile ilgili olarak yapılan yapısal çalışmalar oransız faza geçiş Brillouin bölgesinin $q_1(\delta, \delta, 0.25)$ noktasında olduğu ve δ oransızlık parametresinin 0.02 olduğu ifade edildi. 107 K sıcaklığında meydana gelen antiferroelektrik oranlı faz geçişinin Brillouin bölgesinin $q_c=(0,0,0.25)$ noktasında meydana geldiği ve birim hücrenin yine TlInS_2 katmanlı kristaline benzer şekilde dört kat ile ve katmanlar düzlemine dik yönde meydana geldiği açıklandı [McMorrow et al., 1990]

2.3 Optik Ölçümler

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

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

TlGaSe_2 kristalinin soğurma deneyleri ise 1.5-3.8 eV enerji aralığında ve 12-290 K sıcaklık aralığında yapıldı. Oda sıcaklığında yansıma katsayısında bir değişim

olmadığı sadece 2 eV civarında zayıf bir basamak olduğu belirlendi. Soğurma spektrumundan bir çok optiksel geçiş gözlemlendi. 12 K sıcaklığında 2.39, 2.48 ve 2.56 eV için iki sert pik ve 2.64 eV için yaygın bir yapı gözlemlendi. 200 K'de 2.56 pikinin kaybolduğu diğer piklerin ise yaygınlaştığı belirlenmiştir [Kalomiros et al., 1995].

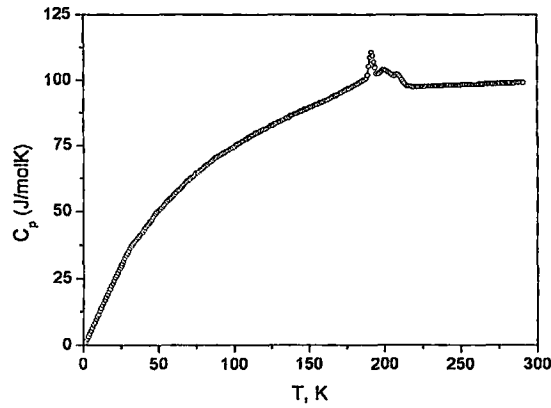
TlInS₂ kristalinin yansıma spektrumu MDR-2 monokromatörünün de içinde bulunduğu aparat sistemi ile ölçüldü. Ölçümler 300, 100 ve 1.8 K sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Yansıma bandları soğutma ile daha yüksek enerjilere doğru kayar. Bununla beraber dispersiyon şiddetleri de soğutma ile artar ve daha keskin pikler gözlenir [Abutalybov et al., 1983].

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

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

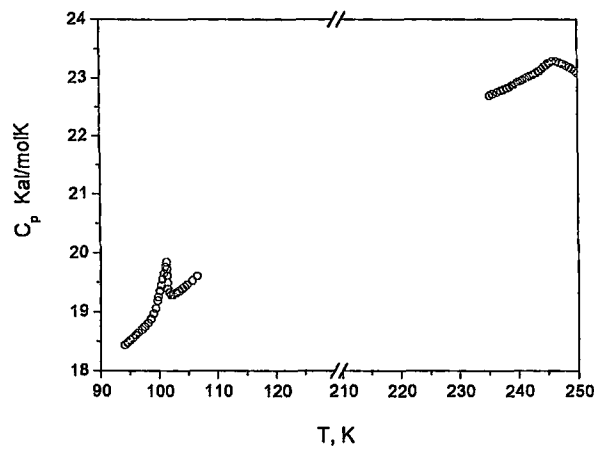
2.4 Kalorimetrik Ölçümler

TlInS₂ kristalinin ısı ısıması 4-300 K sıcaklık aralığında adyabatik kalorimetre ile ölçülmüştür [Mamedov et al., 1986]. Ölçüm sonuçları şekil 2.3 'de görülmektedir. 175-225 K sıcaklık aralığında ölçüm sonuçları 215 K, 211 K, 206 K ve 197 K sıcaklıklarından oluşan bir dizi anomali ortaya koymuştur. C_p eğrisinin düz kısmına nazaran 201 K civarında yaklaşık % 17'lik bir artış göstermektedir. Bu artış diğer kısımlarda daha az olmakla birlikte % 2 ile % 7 arasında değişmektedir. Kalorimetrik ölçümleri baz almak suretiyle 4-50 K aralığında karakteristik sıcaklık $\theta_D=92$ K olarak bulunmuştur [Mamedov et al., 1986].



Şekil 2.2 TlInS₂ kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi [Mamedov et al., 1986]

TlGaSe₂ kristalinin ısı sığası ölçümleri 90-250 K sıcaklık aralığında adyabatik kalorimetre ünitesinde gerçekleştirildi. Bu ölçümler şekil 2.4’de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kristalin ısı sığasının sıcaklık bağımlılığı dikkate değer değişimler ortaya koymuştur. Ayrıca $T < 10$ K olan sıcaklıklarda kristalin ısı sığasının Debye’nin kübik kanunu uyduğu ve karakteristik Debye sıcaklığının $\Theta_D = 97 \pm 2$ K civarında olduğu saptanmıştır [Aldzhanov et al., 1987].

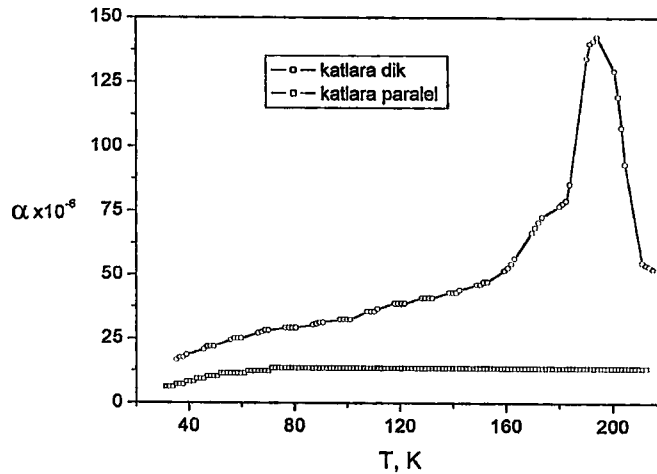


Şekil 2.3 TlGaSe₂ kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi [Aldzhanov et al., 1987]

2.5 Esneklik Özelliklerin İncelenmesi

TlInS₂ kristaline ait elastik modülün teorik hesaplamaları [Gadzhiev et al., 1995] ve termal genişleme deneyleri katman düzlemine dik ve paralel yönde 20-250 K aralığında yapıldı [N. A. Abdullaev et al., 1985]. Şekil 2.5 katmanlara dik ve paralel yönde lineer genişleme sabitinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Katlara dik yöndeki genişleme sabiti için 200 K civarında $200 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gibi büyük bir değere sahiptir. Bu değer katmanlı tip kristaller içinde genişleme katsayısı olarak en büyük değerdir. Katlara paralel yöndeki genişleme sabiti ise sıcaklık boyunca dikkate değer bir değişim göstermemektedir. Bu olay kristalde faz geçişleri esnasında atomik hareketlerin katlara paralel yönde olduğunun açık bir göstergesidir.

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

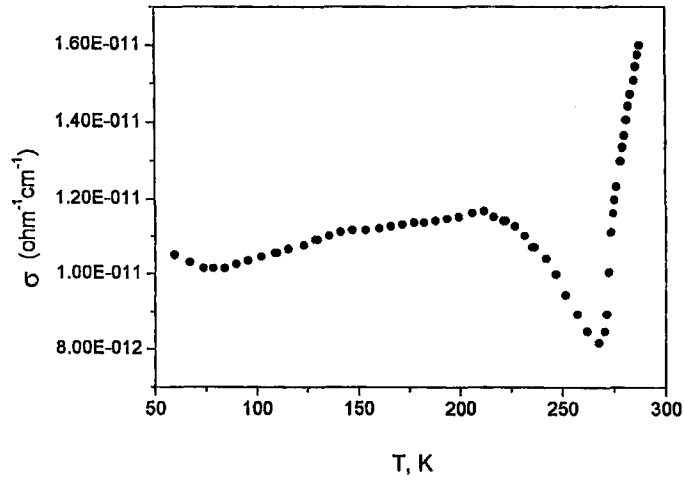


Şekil 2.4 TlInS₂'nin lineer genişleme katsayısının katlara paralel ve dik bileşenlerinin sıcaklıkla değişimi [N. A. Abdullaev et al., 1985]

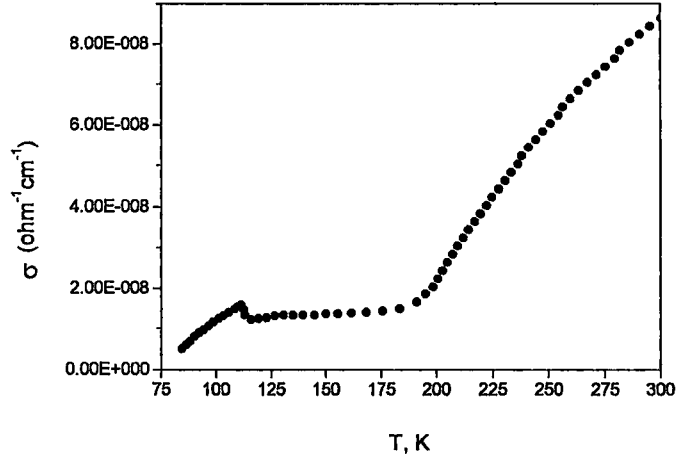
2.6 Elektrik ve Dielektrik Ölçümleri

2.6.1 Elektriksel Ölçümler

Kapalı devre Helyum soğutmalı kreostat ile 10-300 K arasında katlar boyunca (σ_a) yapılan elektriksel iletkenlik ölçümlerinde TlInS_2 ve TlGaSe_2 dikkate değer sonuçlar vermiştir. Şekil 2.6 ve 2.7 akımın katlara dik yönde uygulandığı bir durum için TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerinin düşük sıcaklıklardaki elektriksel iletkenliklerini göstermektedir [Aliev et al., 1987]. Dikkat edilirse TlInS_2 kristali faz geçiş sıcaklığının üzerinde % 27'lik bir dip yapar. Ayrıca 110-123 K bölgesinde henüz davranışı henüz açıklanmamış geniş spektrumlu bir anomali mevcuttur. TlGaSe_2 kristali için ise 110 K ve 116 K sıcaklık aralığında keskin bir pik elde edilmiştir. Bu pik geçiş civarındaki değerine nazaran % 34 kadar bir anomali ortaya koyar. TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerindeki bu davranış şöyle açıklanır [Aliev et al., 1987]. Yumuşayan bir titreşim kolu Lydannes-Sacs-Teller kanunu gereğince dielektrik sabitte bir artış meydana getirir. Bu ise etkin kütlede bir artışa sebep olur. Etkin kütlelenin artışı mobilitenin azalmasına sebep olacağından $\sigma(T)$ 'nin deneysel ölçüm sonuçlarında bir dip ortaya çıkar.



Şekil 2.5 TlInS_2 kristalinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığı [Aliev et al., 1987]



Şekil 2.6 TlGaSe₂ kristalinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla Değişimi [Aliev et al., 1987]

2.6.2 Dielektrik Ölçümleri

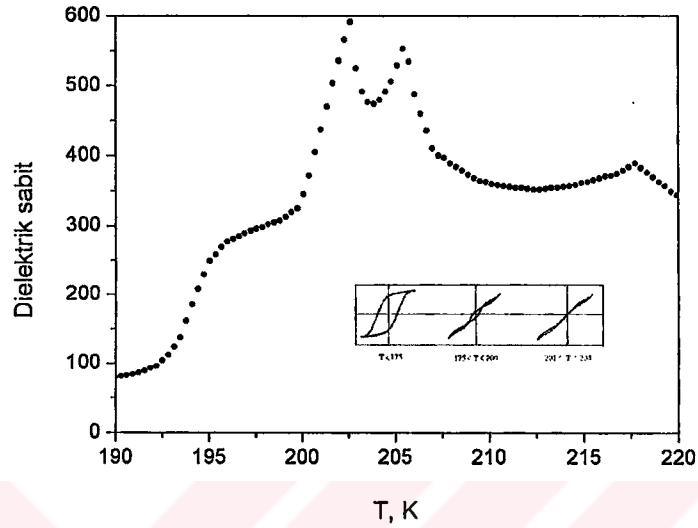
2.6.2.1 TlInS₂ Kristali

2.6.2.1.1 Sıcaklık Bağımlı Dielektrik Sabiti

Katmanlı TlInS₂ kristali oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda ardışık faz geçişlerine uğrar. Bu faz geçişleri şekil 2.8'de gösterilmiştir. Bunlardan ilki olan oransız faza geçiş $T_{i1}=216$ K'de meydana gelir. Bu geçiş $q_i=(\delta,\delta,0.25)$ dalga vektörü ile karakterize edilen Brillouin bölgesindeki bir noktada bir soft modun yoğunlaşması sonucunda meydana gelir. Burada δ oransızlık parametresi olup değeri $\delta=0.012$ 'dir. Diğer oransız faz geçiş $T_{i2}=206$ K'de meydana gelir [Salaev et al., 1992]. Bu faza geçişte oransızlığın değişimi henüz tespit edilememiştir.

$T_{c1}=204$ K'deki kilitlemeli (lock-in) faz geçiş $T_{c2}=201$ K'de polar düzendeki oranlı ferroelektrik faza geçiş takip eder. X ışını ve nötron saçılması çalışmaları 204 K'deki düşük sıcaklık ferroelektrik fazın $q_c=(0,0,0.25)$ dalga vektörü ile meydana geldiğini ve birim

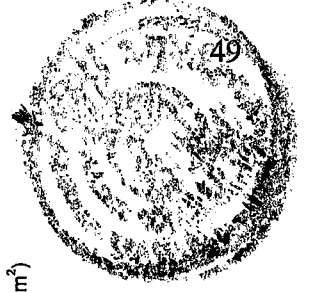
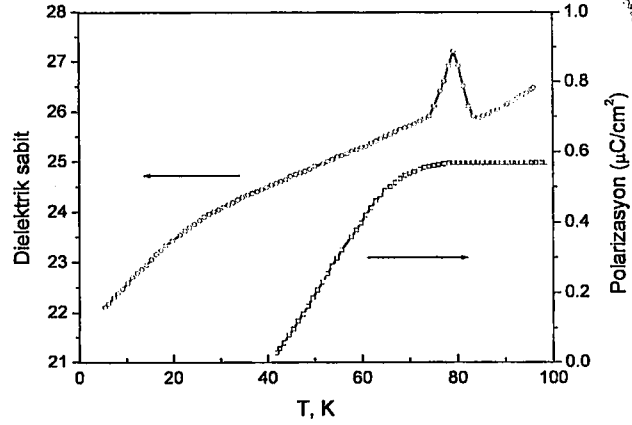
hücrenin dört katı oranlı yapıya sahip olduğunu söyler. Kristalin monoklinik birim hücresinin merkezine yerleşmiş Tl ve In atomlarının bu örgü kararsızlıklarından sorumlu oldukları düşünülmektedir.



Şekil 2.7 TlInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi [Salaev et al., 1992]

195 K civarındaki omuz bölgesinde ise hem 201 K sıcaklığındaki hem de 204 K'deki yapının eş zamanlı olarak meydana geldiği söylenebilir. İki ayrı durulma zamanının bulunması bu bölgede aynı anda iki ayrı faz bölgesinin bulunduğunu ifade eder. Bu fiziksel durumu bu sıcaklık bölgesinde polarizasyon-Elektrik alan histerezis döngüsü üç parçalı şekli ile destekler niteliktedir.

TlInS₂ son olarak 79 K civarında $\Delta\epsilon=1.5$ kadar küçük bir pikin karşılık geldiği bir faz geçişine daha ortaya koyar ve bu sıcaklıktan sonra dielektrik sabiti azalan bir davranış sergiler. Şekil 2.9'de gösterildiği gibi kristalin polarizasyonu ise nispeten daha sert bir düşüş göstererek 42 K sıcaklığında sıfır olur. Düşük sıcaklık noktasındaki bu faz geçişi davranışı zayıf ferroelektrik faza geçiş olarak bilinir [Allakhverdiev⁽²⁾ et al., 1992].



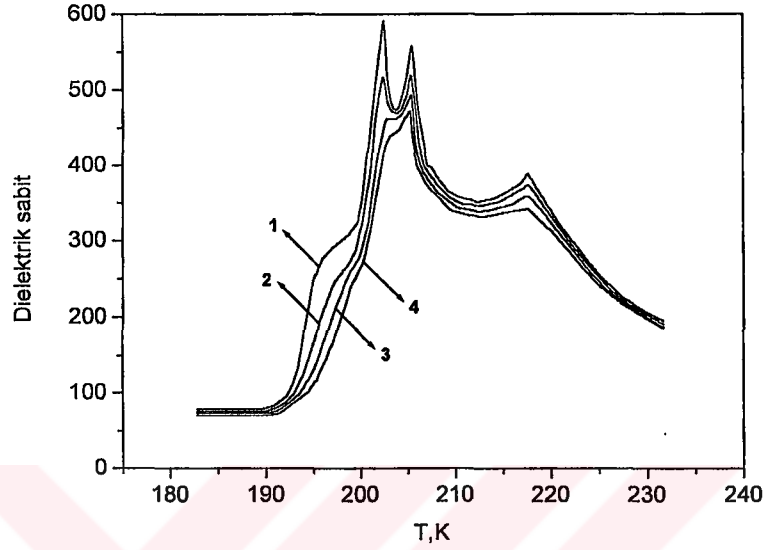
Şekil 2.8 TIInS₂ kristalinin çok düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve polarizasyonun sıcaklıkla değişimi [Allakhverdiev⁽²⁾ et al., 1992]

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

2.6.2.1.2 Bazı Frekanslardaki Dielektrik Sabitinin Reel Kısımının Sıcaklık Bağımlılığı

Faz geçişleri civarında dielektrik sabitin çeşitli frekanslar için sıcaklık bağımlılığı 10^3 - 10^7 Hz frekans aralığında şekil 2.10’da verilmiştir. Buna göre şekilden de görüldüğü gibi dielektrik sabit güçlü bir dispersiyon, 195 K civarında bir omuz bölgesi ve 201 K de pikin değişimini ortaya koymaktadır. Çok yüksek frekanslar (10^7 Hz) uygulandığında anomaliler doğal olarak zayıflamaktadır. 201 K ve 204 K’deki piklerin farklı ac alan bağımlılıklarından açıkça bu iki fazın farklı alt örgülerden kaynaklandıkları sonucuna varılabilir. 206 K’deki zayıf oransız faz ise 216 K’deki kuvvetli oransız fazın kristal içindeki çeşitli pertürbasyonların neticesinde ayrılarak

farklı bir oransız faz geçişi olarak ortaya çıktığı da bilinmektedir. Ancak 201 K'deki pikin değeri azalmakla birlikte her nasılsa pikin yerinde bir değişiklik olmamaktadır.

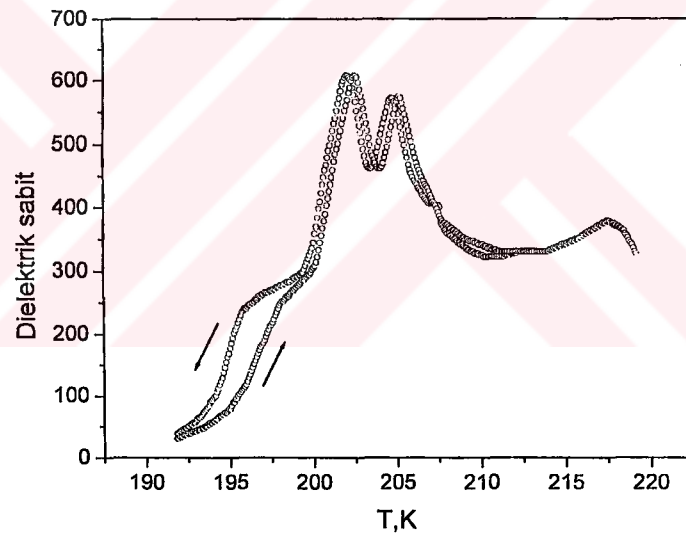


Şekil 2.9 TIInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin bazı frekanslarda sıcaklıkla değişimi
(1: 1 kHz, 2:25 kHz, 3:1 mHz 4:10 mHz) [F. M. Salaev et al., 1992]

2.6.2.1.3 Termal Histerezis

Sıcaklık bağımlı dielektrik sabitinin ısıtma ve soğutma işlemlerinden elde edilen termal dielektrik histerezisi şekil 2.11'de verilmiştir. Bu değişimden net olarak kristalin dielektrik sabiti sıcaklığının değişim yönüne aşırı bağlı olduğunu gösteriyor. Ayrıca dikkat edilirse kristalin oransız faz geçişine uğradığı 216 K de hiçbir histerezis gözlenmez. Bununla birlikte 204 K ve 201K deki faz geçişleri civarında dikkate değer farklar olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıklarda sırası ile kristal 0.24 K ve 0.28 K kadar bir termal histerezis ortaya koyar [Allakhverdiev⁽⁷⁾ et al., 1997]. Şekilden de görüldüğü gibi en büyük histerezis 195 K civarındaki omuz bölgesinde oluşmaktadır (1.5 K) [Salaev et al., 1992]. TIInS₂ kristalinde bu gözlenen histerezis domen benzeri soliton yapının pinning etkilerinin sebep olduğu uzun zamanlı yarı kararlı durumların oluşumu yüzünden meydana gelir [Allakhverdiev⁽⁷⁾ et al., 1997].

Bilindiği gibi bir ferroelektrik kristalde oransız modüle yapının varlığı uzun zamanlı yarı kararlı durumların meydana gelişi ile sonuçlanır [Blinc et al., 1984]. Bu durum TlInS_2 kristalinde bir termal histerezise sebep olur. Blinc (1984) aynı zamanda Mashiyama ve Unruh'un (1983) yıllarındaki çalışmalarının ortaya koyduğu termodinamik teoriye göre oransız faz içinde yukarıda bahsedilen uzun zamanlı metastable durumların oluşumu şöyle açıklanır; kristalin sıcaklığı kilitleme geçiş sıcaklığına yaklaşırken solitonlar kristal örgüsü ile dikkate değer bir etkileşim yapabilecek kadar dar olurlar. Bu olay domen duvarlarının pinningini artırmakla birlikte ayrıca domen benzeri soliton yapının hareketliliğinde kusurların etkisini de artırır [Mashiyama et al., 1983]. Yani; termal histerezis genellikle, IC-C geçişinden sonra kristalin dengeye ulaşmasını engelleyen, solitonların kusur sebepli pinningine yorumlanır.

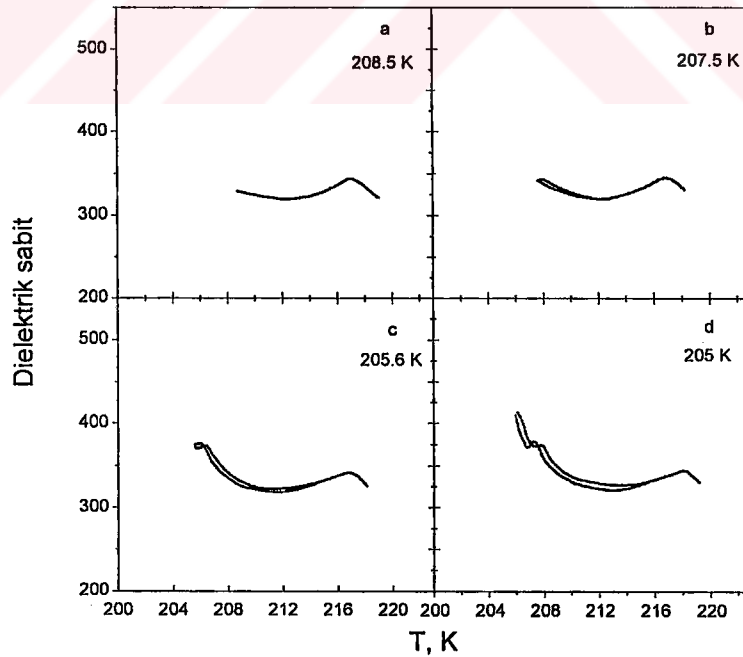


Şekil 2.10 TlInS_2 kristalinin ısıtma ve soğutma prosesleri boyunca kristalin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi [Alakhverdiev⁽⁷⁾ et al., 1997]

Oransız faz içerisinde histerezisin meydana geldiği sıcaklık aralığını tanımlamak için bu faz içerisinde farklı sıcaklıklardan dönmek suretiyle gerçekleştirilen ısıtma ve soğutma işlemleri gerçekleştirildi. Oransız faz içerisindeki bu bağımlılık şekil 2.12'de gösterilmiştir. Dikkat edilirse histerezis 208 K'den dönüş ile ortaya çıkar daha önce gerçekleştirilen dönüşlerde ortaya çıkmaz. Bu sıcaklık TlInS_2 kristali için solitonların oluşmaya başladığı sıcaklık noktası olarak bilinir. Bu

olay kristalin kilitleme geçişi dediğimiz 204 K'deki ferroelektrik faz geçişine yaklaştıkça soliton yapının kristal örgüsü ile dikkate değer bir etkileşim yapabilecek mertebede yeterince daralmasından kaynaklandığı da söylenebilir. Zira dikkat edilirse dönüşün sıcaklığı 208 K'den daha düşük sıcaklıklardan gerçekleştiği durum için histerezisin miktarı da daha büyük olmaktadır. Bu sonuç yukarıda ifade edilen 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.

Bu sonuçlardan anlaşıldığı gibi 208 K ile ortaya çıkan ve daha da düşük sıcaklıklardan dönüşle artan termal histerezis, TiInS_2 kristalinde soliton yapının bu sıcaklıkta ortaya çıkmaya başladığı ve sıcaklığın azalması ile daha da gelişerek solitonlar arasındaki mesafenin azalması ve artan örgü etkileşimi ile uzun zamanlı metastable durumların meydana geldiği ve bunun da histerezise sebep olduğu anlaşılmaktadır [Allakhverdiev⁽⁷⁾ et al., 1998].

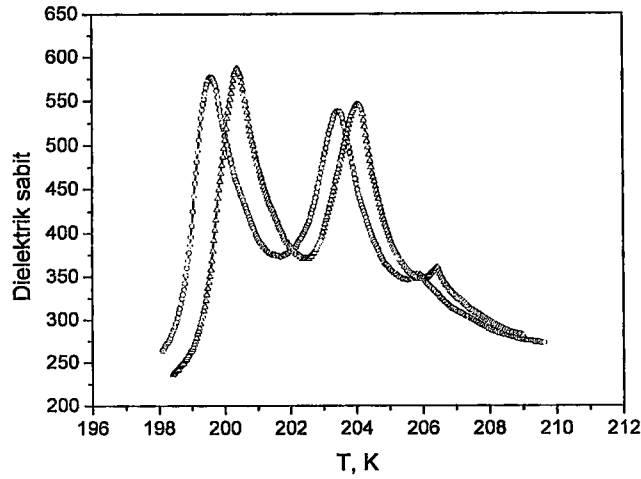


şekil 2.11 TiInS_2 kristalinin oransız fazda çeşitli sıcaklıklardan dönmek suretiyle ısıtma ve soğutma prosesleri sonucunda dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi (a) 208.5 K, b) 207.5 K, c) 205.6 K ve d) 205 K [Allakhverdiev⁽⁷⁾ et al., 1998]

2.6.2.1.4 Hafıza Etkisi

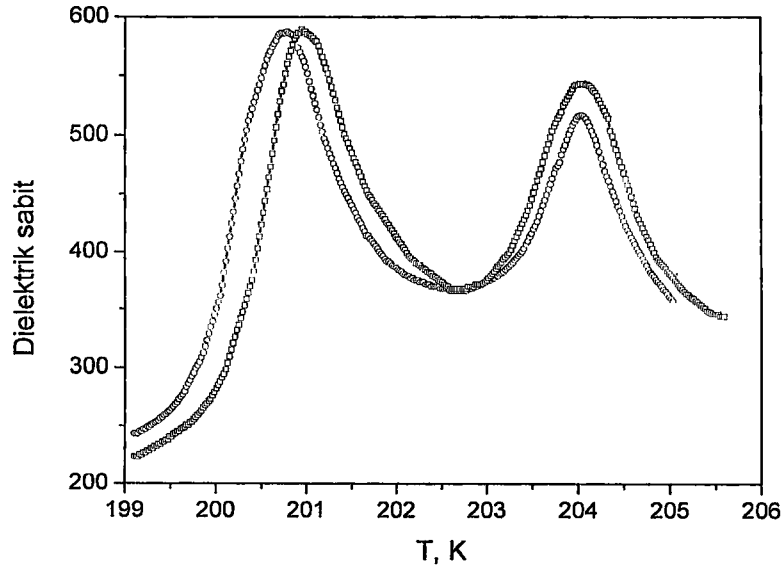
Oransız fazlı bir çok kristal oransız faz içerisindeki bir sıcaklıkta belli bir süre bekletildikten sonra soğutmaya devam edilirse hafıza ortaya koyar [Shmyt'ko et al., 1996]. Bu sebeple oransız faz içerisinde kristal sabit bir sıcaklıkta bir süre bekledikten sonra dielektrik sabitin davranışını incelemek için bir dizi deney yapılmıştır. Bunun üzerine 210 K'de ve 205 K'de bekletme işlemleri gerçekleştirilmiştir [Allakhverdiev⁽⁷⁾ et al., 1998]. Bu sıcaklıklar sırası ile daha önce de açıklandığı koyduğumuz gibi sinüsel modüle olmuş oransız yapının ve domen benzeri soliton yapının bulunduğu bölgelere karşılık gelir. Ölçümler şu ardışıklık içerisinde gerçekleştirilmiştir: önce kristal soğutularak 210 K sıcaklığına kadar soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 5 saat süre ile bekletilmiştir. Bu esnada kristalin dielektrik sabitinde hiçbir değişim gözlenmiştir. Sonra kristal 90 K sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Kristalin bu işlem boyunca dielektrik sabitinin ortaya koyduğu davranışı şekil 2.13'de gösterilmiştir. Dikkat edilirse 206 K, 204 K ve 201 K'de kristalin dielektrik sabitinde dikkate değer değişimler elde edilmiştir. 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. Kristalin bekletme işleminden sonra tekrar soğutulmasına devam edilirse faz geçiş sıcaklıklarında kaymaların ortaya çıkması hafıza etkisi olarak bilinir. 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 açıklanır. 210 K'de bekleme esnasında kusurlar oransız fazın modüle olmuş dalgalarını tekrar oluştururlar. Kusurların yavaş hareketliliğine rağmen sıcaklık azalsa bile sinüsel modüle olmuş modülasyon dalgalarının yoğunluğu yine de azalmaz. Sonuç olarak kusur yoğunluklu dalgalar (DDW) sinüsel modüle olmuş yapının domen benzeri soliton yapıya dönüşmesini geciktirir [Folcia et al., 1988]. Böylelikle sinüsel modüle olmuş yapının domen benzeri soliton yapıya dönüşmesi ve sonuç olarak faz geçişi gecikmiş olur. DDW teorisine göre hafıza etkisi soliton rejimine sahip sistemlerde görülmez. Ancak soliton yapı içerisinde iken belli bir süre bu yapıda bekletilen kristallerde de hafıza etkisi görülmüş ve bu oransız yapının bir kısım bölgelerinin soliton yapı içine sarktığı yani henüz soliton yapıya

dönmediği ve hafıza etkinin bu oransız bölgelerden gelen katkı ile oluştuğu şeklinde açıklanmaktadır [Folcia at. al, 1998].



Şekil 2.12 TIInS₂ kristalinin 210 K’de (o) bekletildikten ve (□) bekletilmeden sonra soğutulması sırasında dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi [Allakhverdiev⁽⁷⁾ et al., 1998]

Şekil 2.14 205 K’de TIInS₂ kristalinin bekletmeden ve 5 saat süre ile bekletildikten sonraki soğutma işlemleri sonucunda dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 204 K’deki pik bir değişim ortaya koymazken 201 K’deki pik yaklaşık 0.2 K kadar bir değişim göstermektedir. Bu davranış yukarıda da bahsedilen soliton bölgesinde memory etkisinin olmadığı fikrini de doğrular. Eğer oransız fazın 216 K’de olduğu göz önüne alınırsa 208 K’de oransız yapı soliton rejimine dönüşür ve 204 K’de kristal bir kilitleme geçişine uğrar.



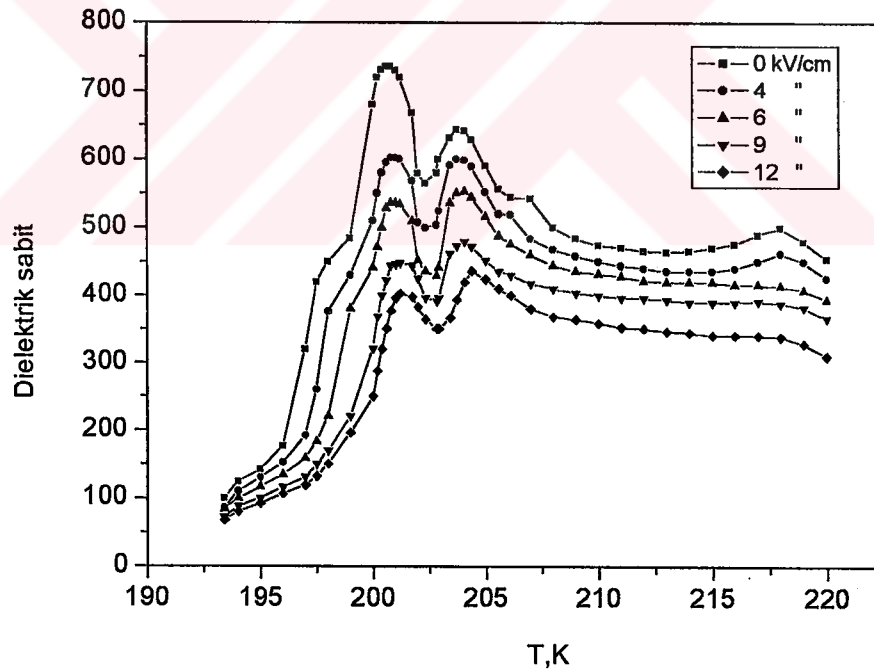
Şekil 2.13 TIInS₂ kristalinin 205 K’de bekletilmeden sonra (□) ve bekletildikten (o) soğutma işlemi esnasında dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi [Allahverdiev⁽⁷⁾ et al., 1998]

2.6.2.1.5 Dielektrik Sabitinin Dış Elektrik Alandaki Davranışı

TIInS₂’nin dielektrik sabiti dış elektrik alanı altında 201 K ve 204 K’deki oranlı (C2 ve C1) ve 206 K ve 216 K’deki oransız (IC2 ve IC1) faz geçişlerini de içine alan sıcaklık aralığında bir dış elektrik alan altında ölçüldü. Elektrik alan uygulanırken en önemli nokta her kristal için farklı olan “kristalin yüksek alan etkisi ile bozulma, özelliğini yitirme” sınırının aşılmasıdır. Dış elektrik alan uygulandığında TIInS₂’nin dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığındaki maksimumları C1 ve C2 faz geçiş sıcaklık noktalarındaki piklerin daha yüksek sıcaklığa kaydığı ve IC2 faz geçiş noktasındaki pik daha düşük sıcaklığa kaydığı belirlenmiştir.

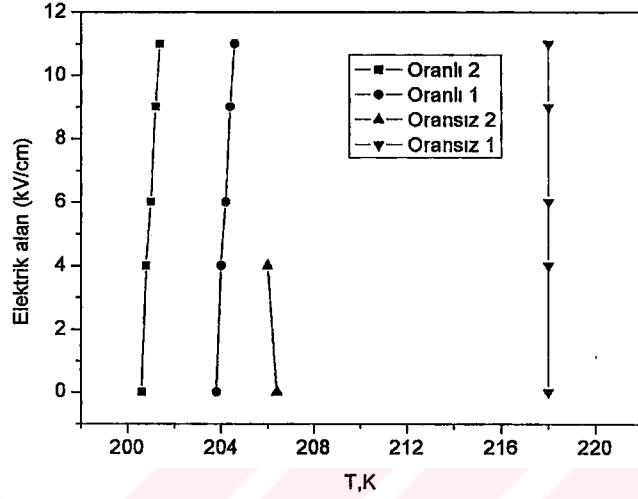
Vakumu alınan kreostat içine yerleştirilen ve He pompa vasıtasıyla soğutulan örneğin sıcaklığın fonksiyonu ile $E = 0, 4, 6, 9$ ve 12 kV/cm dış alanları altında ayrı ayrı uygulanmak şartı örneğin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim eğrisi çıkarılmış ve ilginç sonuçlara ulaşılmıştır. Bu sonuçları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Artan elektrik alan şiddeti ile dielektrik sabit azalır.
- $E=0$ olduğunda ilk oransız faz geçişi 200.6 K'den $E=12$ kV/cm'de 201.4 K'e kayar.
- Değişim oranı $\frac{dT_{c2}}{dE} = 0.066$ cmK/kV 'dir.
- 204 K'deki faz geçiş noktası $E=0$ olduğunda 203.8K'den $E=12$ kV/cm'de 204.4K sıcaklığına değişir. Değişim oranı $\frac{dT_{c1}}{dE} = 0.05$ cmK/kV 'dir.
- $T_{c2} \sim 206$ K'deki faz geçiş noktası küçük alan değerinde daha düşük sıcaklığa düşer.
- Bu oranın değişimi $\frac{dT_{c2}}{dE} = 0.025$ cmK/kV olup daha yüksek değerdeki elektrik alan değerinin uygulanması ile pik kaybolur.
- Uygulanan elektrik alan ϵ' 'un profilini değiştirir ama $T_{i1} \sim 216$ K'deki faz geçiş noktasını değiştirmez.



Şekil 2.14 TlInS₂ kristalinin sabit dış elektrik alan altında dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı

Farklı elektrik alan değerlerinin uygulandığı durumlar için faz geçiş sıcaklıklarının uygulanan alan ile değişimleri ve bu faz geçiş sıcaklıklarının yukarıda sıralanan maddeleri daha açık bir şekilde ortaya koyduğu görülmüştür.



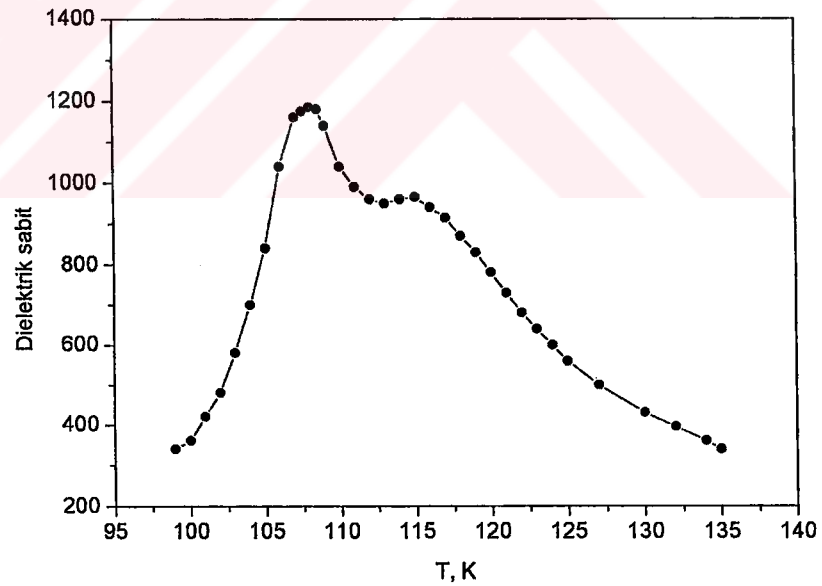
Şekil 2.15 TlInS₂ kristalinde elektrik alanın faz geçiş sıcaklıklarına etkisi

Şekilden de dikkat edilirse artan alan değerleri için 210 K ve 204 K'deki faz geçişleri yüksek sıcaklıklara yer değiştirirken 206 K'deki faz geçişi daha düşük sıcaklığa yer değiştirir. 216 K'deki faz geçiş sıcaklığı ise uygulanan alandan bağımsızdır. Uygulanan alan değerlerine göre bu davranışlar tamamen kristalin bu sıcaklık aralıklarında sahip olduğu yapı baz alınmak suretiyle açıklanabilir. Şöyle ki; 216 K'deki faz geçişi gösteren pikin yerinde bir değişiklik olmamasının sebebi kendinden önce gelen fazın paraelektrik faz olmasıdır. 206 K'deki faz geçiş sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara kayması uygulananın kare dalga şeklinde ifade edilen soliton rejimine sistemi zorlamasından kaynaklanır. Bu faz geçiş sıcaklığının küçük alan değerlerinde kaybolması tamamen 216 K'deki oransız yapının kristal içindeki çeşitli pertürbasyonlardan dolayı ayrılarak yeni ve zayıf bir faz geçişi olarak ortaya çıkmasından kaynaklanır. Bu düşünce tarzına göre 201 K ve 204 K'deki faz geçiş sıcaklıklarının ise daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymasının sebebi de yapının yine yukarıdaki sebepten dolayı daha çabuk oluşmak istemesinden dolayı olduğu açıktır.

2.6.2.2 TlGaSe₂ Kristali

2.6.2.2.1 Dielektrik Sabitin Sıcaklık Bağımlılığı

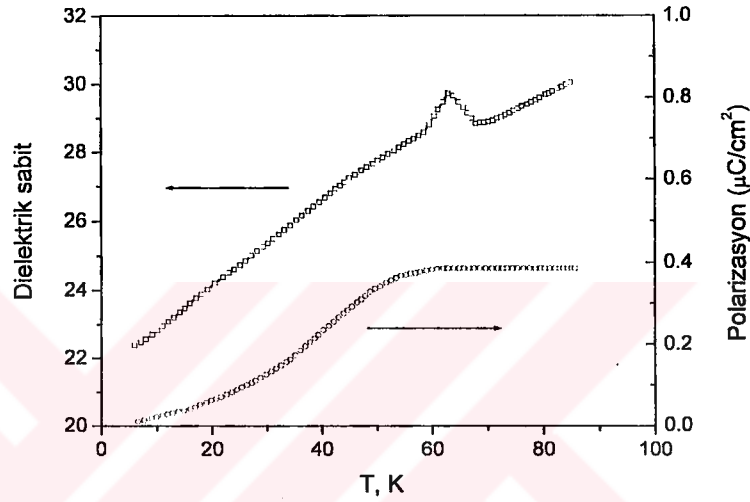
Soğutulurken TlGaSe₂ kristali $T_i \sim 120$ K civarında paraelektrik fazdan oransız faza II. tür faz geçişine uğrar. Daha sonra ise Curie sıcaklığı $T_c \sim 107$ K de I. tür faz geçişi ile oranlı ferroelektrik faz geçiş yapar. Bu faz geçişleri şekil 2.17’de eğride görülmektedir [Aliev et al, 1984].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



Şekil 2.16 TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

TlInS₂ kristaline benzer olarak TlGaSe₂ kristalinde de düşük sıcaklıkta zayıf bir ferroelektrik faz geçişi gözlemlendi. Dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı analizi eğrinin 2.5 – 3 K gibi bir dar alalıkta Curie-Weiss kanununa uyduğu ifade edildi

[Allakhverdiev⁽⁶⁾ et al., 1992]. Düşük sıcaklık zayıf ferroelektrik faz geçişinin şekil 2.18’de gösterildiği 65 K civarında meydana geldiği açıklandı [Allakhverdiev⁽⁶⁾ et al., 2000]. Bu faz geçişinde dielektrik sabiti sadece bir kaç birimlik bir artış göstermektedir. Polarizasyonun sıfıra gitmesi oldukça geniş bir sıcaklık aralığında kristalde alt örgülerin kuvvetli etkileşim içinde oldukları ve her iki örgünün polarizasyonlarının çok düşük sıcaklıklarda eşit olduğunu göstermektedir.



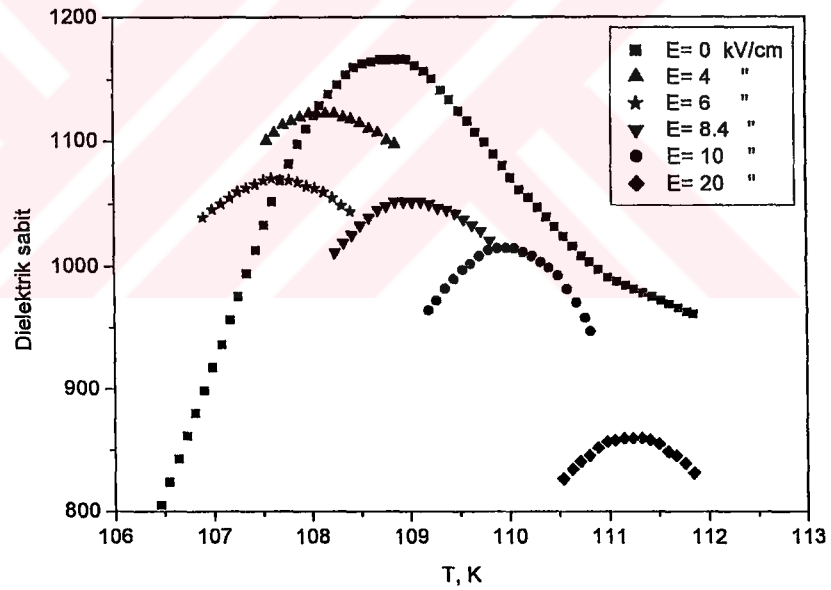
Şekil 2.17 TlGaSe₂ kristalinin çok düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve polarizasyonun sıcaklıkla değişimi [Allakhverdiev⁽⁶⁾ et al., 1992]

2.6.2.2.2 Dielektrik Sabitinin Dış Elektrik Alandaki Davranışı

TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlı ölçümleri sonuçları şekil 2.19’da gösterilmişti. Bu şekilden de görüldüğü gibi kristal 108 K ve 116 K olmak üzere iki maksimum ortaya koyar. Artan elektrik alanın uygulanması ile 108 K civarındaki maksimumun önce düşük sıcaklıklara doğru alanın daha da artması ile belli bir sıcaklıktan sonra da yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı tespit edilmiştir. E=7 kV/cm iken maksimum noktasının değişimi 1.8 K ve alan 22 kV/cm olduğunda bu değişim alanın sıfır olduğu duruma göre 2.7 K olmaktadır.

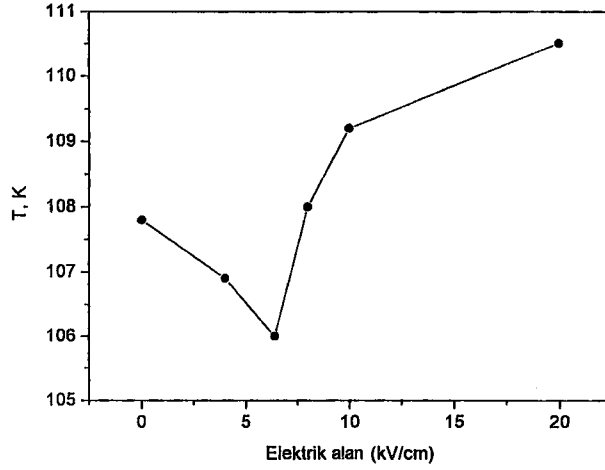
Literatürden de bilindiği gibi uygulanan alan ile faz geçiş sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara daha sonra artan elektrik alan ile yüksek sıcaklıklara doğru kayması dış alanın antiferroelektrik alana etkisi olarak göze çarpmaktadır. Böylece 108 K sıcaklığında TlGaSe_2 kristali için antiferroelektrik oranlı faz geçişinin varlığını kabul edilebilir.

Uygulanan düşük alan değerleri için 108 K'deki faz geçiş sıcaklığının önce düşük sıcaklıklara doğru, alan değerinin daha da artması ile faz geçiş sıcaklığının belli bir sıcaklıktan döndükten sonra daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması şekil 2.20'de daha açık bir olarak görülmektedir. Daha yüksek alan değeri kristalin bozulmasına sebep olacağından uygulanan alan belli bir değerden sonra kesilmiştir. Kristal yapısının bozulmasına sebep olacak bu alan değerine de bozulma veya parçalanma voltajı da denir.



Şekil 2.18 TlGaSe_2 kristalinin sabit dış elektrik alan altında dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı

Uygulanan alan değeri ile faz geçiş sıcaklığının değişimi şekilde 2.19'da gösterilmiştir.



Şekil 2.19 TlGaSe₂ kristalinde elektrik alanın faz geçiş sıcaklıklarına etkisi

2.7 Amaç

Şimdiye kadar ki araştırmalar TlInS₂ ve TlGaSe₂ ferroelektrik kristallerinin ardışık faz geçişlerinin ve bir dış alan altındaki davranışlarının sıcaklık bağımlılıkları hakkında soruları cevapsız bıraktı. Bu sebeple bu çalışmada ardışık faz geçişlerinin sıcaklıkla değişimleri ve dış alan altındaki davranışları ve bu faz geçişlerinin mekanizmasını açıklamayı hedeflemektedir. Bu hedef doğrultusunda TlInS₂ kristaline ait bir dış elektrik alan etkisinde sıcaklıkla dielektrik sabitin değişimi vermek üzere yeni bir teorik model üzerinde durulacaktır.

Aynı kristalin 195 K civarında omuz bölgesi olarak tarif edilen bölgede iki farklı yapının varlığından haber verilmekle birlikte bu yapıların varlığı ve bu davranışı açıklayan mekanizmalar henüz deneysel çalışmalar ile desteklenmemiştir. Bu sebeple bu sıcaklık bölgesi civarında kristalin dielektrik sabitinin zaman bağımlı ölçümleri gerçekleştirilecek ve bu olay açıklanacak ilgili mekanizmalar tartışılacaktır.

Ayrıca TlGaSe₂ kristaline ilişkin ardışık faz geçişleri ve ilgili mekanizmalar, faz geçişi civarında termal hysteresisin sıcaklık bağımlı davranışı ve ardışık soğutma ve ısıtma işlemlerinden hysteresisin nasıl değiştiği incelenecektir. Bununla birlikte

soliton yapının oluşmaya başladığı sıcaklığın tespit edilmesi açısından değişik sıcaklıklardan dönmek suretiyle elde edilen küçük histerezisler tartışılacaktır. Ayrıca henüz dielektrik spektroskopi yöntemi ile ortaya konmamış olan 245 K civarındaki oransız faz geçişi araştırma planı içerisinde yer almaktadır.

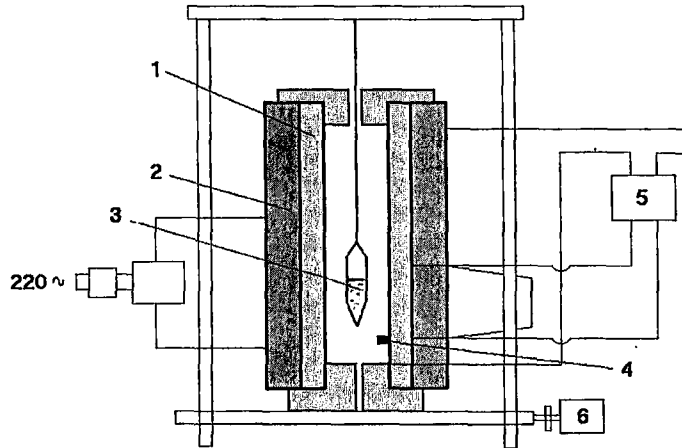
Ayrıca TlInS_2 kristaline benzer şekilde TlGaSe_2 kristalinde de 100 K civarındaki farklı sıcaklıklarda dielektrik sabitinin zamanla değişimi ölçülmek suretiyle bu sıcaklık civarında mevcut yapı ve mekanizmalar incelenmesi amaçlanmaktadır.

Bununla birlikte her iki kristal için oransız fazda soliton rejiminin altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda dielektrik sabitin zaman bağımlılığı incelenmek suretiyle orta çıkan sonuçlar tartışılacaktır.

3. TlInS_2 ve TlGaSe_2 KRİSTALLERİNİN DİELEKTRİK ÖLÇÜMLERİ

3.1 Deneysel Ayrıntılar ve Dielektrik Spektroskopisi

İncelen tek kristaller Azerbaycan Ulusal Akademisi Fizik Enstitüsü Optoelektronik Laboratuvarında Bridgman metodu ile büyütüldü. TlInS_2 ve TlGaSe_2 tek kristalleri % 99.999 saflıkta elementlerden Bridgman metoduyla quartz bir ampul içerisinde toplandı. Özel bir fırın ile kristallerin erime sıcaklığına (900°C) kadar sistem yavaşça ısıtıldı. Oksitlenme olmaması açısından quartz ampul vakuma alındı. Daha sonra eriyen kristallerin birbirine karışmasının sağlanması için uygun sıcaklıkta iki gün kadar bekletildi. Bu arada karışımın yine homojen olması açısından tüp sallandı. Büyütme esnasında kristalin çekilme hızı 1.2 mm/saat olup bu işlem yaklaşık 15 günde tamamlandı. Sıcaklık TlInS_2 için 950°C ile 1050°C civarında iken TlGaSe_2 için ise 850 K civarında olmaktadır. Bu kristaller benzer şekilde katmanlı bir yapıda büyür ve katlara paralel yönde ayrılmalar olması sebebi ile çok hassas yapıya sahiptirler.



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

Katmanlı yapısından dolayı kristali keserken dağılmasını önlemek amacıyla özel bir teknik uygulandı. Kalın bir cam plakanın yüzeyine kristalin katları paralel olacak şekilde yerleştirilen kristal, yine kristal ebatlarına yakın boyutlarda cam parçalarından oluşan küçük odacığa hapsedildi ve odacığın içi kolay eriyen parafin ve çam sakızından oluşan özel karışım ile dolduruldu. Bu karışım birkaç dakika içinde donar ve kristalin kesim esnasında parçalanmasını önler. Örnekler düzlem kapasitör yapmaya elverişli olacak şekilde ölçümlere uygun olması açısından kalınlığı az yüzey alanı büyük olacak şekilde kesildikten sonra yüzeylerine 1-30 mikron arasındaki çeşitli büyüklüklerde granüler tozlar kullanılarak parlatma işlemi yapıldı. Paralel dikdörtgen şeklinde kesilen örneklerin boyutları yaklaşık $5 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ veya buna yakın ölçülerdedir. Kristaller kesilerek parlatılmış ve iki yüzüne elektrot olarak gümüş pasta çekilmek suretiyle düzlem plakalı kapasitör haline getirilmiştir.

Bu çalışmada kristallerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi için dielektrik spektroskopi yöntemi öngörülmüştür. Dielektrik ölçümleri için malzemeye uygulanan bir emd ve bu sinyale karşı verdiği cevap kapasitans köprüsü metodu ile değerlendirilmek suretiyle elektriksel yük sığası ve iletkenliği aynı anda ölçülmüştür.

Örneğin kapasitans değeri oda sıcaklığında 5 kHz'de 10 pF mertebesinde. Ölçülen parametrenin çok küçük olmasından dolayı kreostat sistemi dış etkenlerden korunmalıdır. Bunların en başında da kullanılan kablo sisteminin uygunluğu ve sistemin topraklanması gelmektedir. Bu sebeple kreostat ve Empedans analizörü arasındaki kablolama sisteminde kayıp faktörü düşük dış kalınlığı mümkün olabildiğince ince olan (2-3 mm) koaksiyel kablolar kullanılmıştır. Kreostat içindeki düşük sıcaklıkta deforme olmaması açısından bu kabloların teflon kaplı olanı tercih edilmiştir. Kablo ek yerlerinde sistemin frekans etkilerinden arınması açısından ekranlama işlemine önem verilmiştir. Ayrıca tüm sistem ayrı bir topraklama ünitesine bağlanmıştır. Deney sisteminde kullanılan tüm cihazlardan alınan toprak uçları tek bir noktada birleştirilip toprağa verilmiştir.

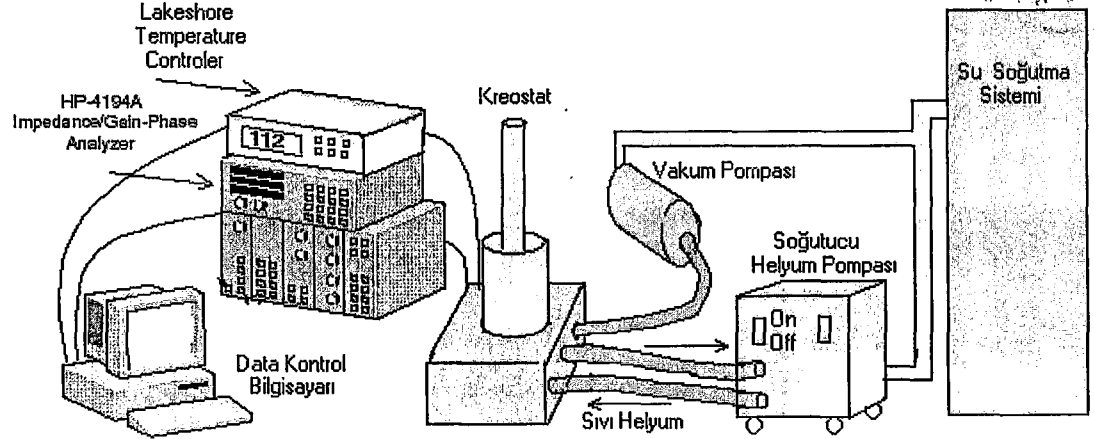
Terminal konfigürasyonu bu ölçümler için önemli bir faktördür [HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer el kitabı]. Eğer ölçülecek empedans çok küçük ise ($>1\Omega$) kablolar arası etkileşim hatalı sonuçlar verir. Bunun için bir otomatik balans

köprüsü genel olarak empedans analizörünün ön panelindeki dört çıkış kullanılarak yapılır. Bu çıkışlar yüksek akım (H_c), yüksek potansiyel (H_p), düşük potansiyel (L_p) ve düşük akım (L_c) çıkışlarıdır. Bu etkileri elimine etmek için dört terminal konfigürasyonu kullanılır. Bu tekniğin aslı şudur. Terminallerden teflon kaplanmış koaksiyel kablolar ile alınan H_c ve H_p ekran çıkışları kendi arasında ve L_p ve L_c ekran çıkışları da kendi arasında örneğe yakın bir yerde birleştirilir ve daha sonra bunlar da kendi aralarında tekrar birleştirilir. Koaksiyel kabloların iç telleri ise aynı şekilde birleştirilmek suretiyle örneğin elektrotlarına bağlanır. Bu teknikte terminaller ile örnek arasında kullanılan toplam kablo uzunluğu 1m olmalıdır, böylece bu bağlantı şekli 100 Hz-15 MHz arasında ölçüm yapabilme imkanı sağlar.

Dielektrik spektroskopisinde düzlem kapasitör şeklinde örneğin elektrotlarının altın ile kaplanması gerek iletim gerekse paslanma ve diğer sebepler açısından en çok tercih edilen metal olup örnek üzerine alüminyum folyo ile yapılan bir maske sayesinde düzgün evaporasyon sağlanır. Ancak bu işlem yapılmadan önce örneğin yüzeyi iyice temizlenmeli ve evaporasyon yapıldıktan sonra örnek paralel plakalı kapasitör haline getirilmelidir.

Yöntem düşük sıcaklıklarda farklı ölçümleri içerir. Mesela; hafıza etkisinin incelenmesi için oransız faz içindeki sabit bir sıcaklıkta tutulan kristal belli bir süre bu sıcaklıkta tutulur ve sonra tekrar soğutulur. Bunun sonunda faz geçiş sıcaklığında daha düşük sıcaklıklara doğru kaymalar beklenir. Kristal bu sıcaklıkta bekletilirken oransız fazın kinetik özelliklerini de ortaya koyması açısından dielektrik ölçümler zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmek suretiyle zamanla durulması incelenebilir. Termal histerezis etkisinin incelenmesi için faz geçişi bölgesi sabit bir sıcaklık değişim hızı ile ardışık ısıtma ve soğutma prosesleri altında dielektrik ölçümleri gerçekleştirilir. Gerek faz geçiş sıcaklığı civarında gerekse faz geçiş bölgesinden uzak sıcaklık bölgelerinde sabit sıcaklıkta dielektrik sabitin reel ve imajiner kısımları frekansın fonksiyonu ile ölçülmek suretiyle de gerek dielektrik rezonans gerekse dielektrik cevabın frekansa bağımlılığı teoride öngörülen katkıların göz önüne alınmak suretiyle araştırılması da mümkündür. Dielektrik spektroskopi deney düzeneği araştırmacının ihtiyacına cevap verecek piroelektrik akımı, polarizasyon

elektriksel histerezis döngüsü gibi daha bir çok çeşit ölçüme cevap verecek şekilde donatılmıştır.

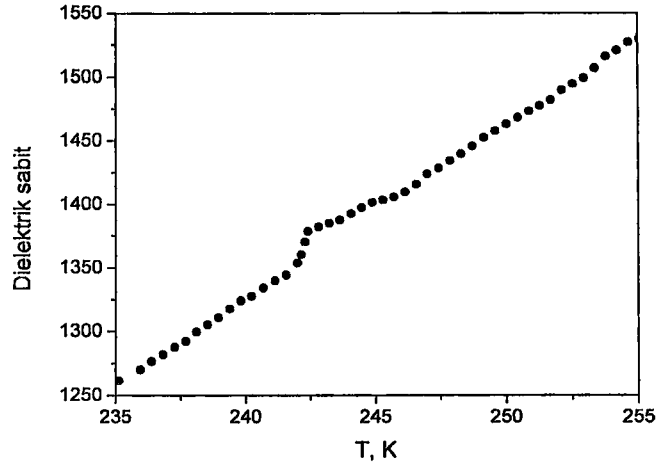


Şekil 3.2 Dielektrik spektroskopi deney sistemi

3.2 TlGaSe_2 Kristalinin Düşük Sıcaklık Dielektrik Sabit Ölçümleri

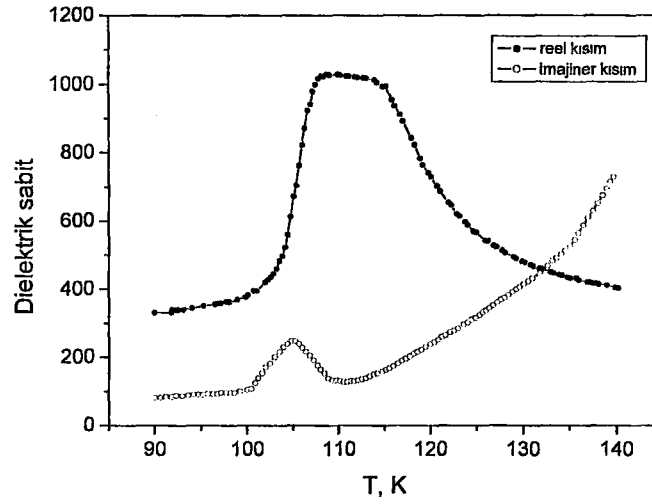
3.2.1 TlGaSe_2 Kristalinin Dielektrik Sabitinin Reel ve İmajiner Kısımlarının Sıcaklık Bağımlılığı

Yapılan deneysel incelemelerde TlGaSe_2 kristali soğutulurken 5 kHz'de $T_f \sim 242$ K civarında yeni bir dielektrik anomali gözlemlendi. Bu anomalinin farklı fiziksel metotlarla gözlenen paraelektrik fazdan oransız faza II. tür faz geçişi olduğu dielektrik spektroskopi yöntemiyle ilk defa belirlendi. Oransız faz hususunda optik soğurma [Allakverdiev⁽³⁾ et al., 1986], ısı sığası [Aldzanov et al., 1987] ve akustik emisyon [Gololobov et al., 1992] ölçümleri ile dielektrik sabitin sıcaklık bağımlı ölçümleri birbirlerini doğrular niteliktedir. Ancak bu fazın meydana geldiği anda oransızlık parametresi ve bu fazın kristal simetrisi hakkında bir şey henüz bilinmemektedir.



Şekil 3.3 TlGaSe₂ kristalinin oransız fazda dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

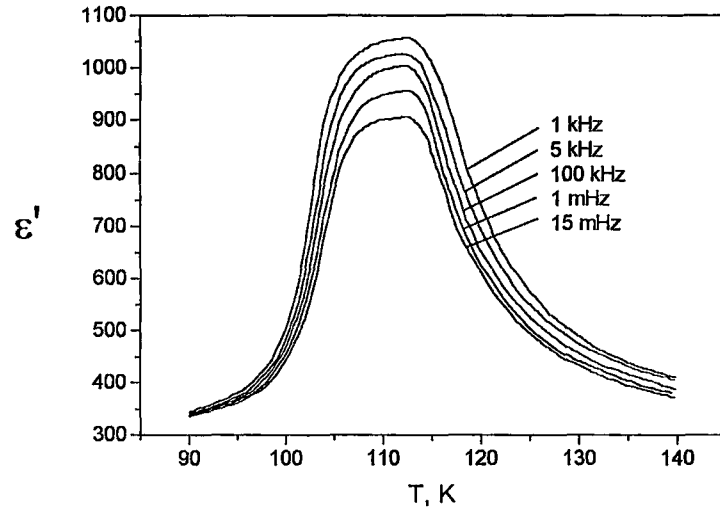
Soğutulurken TlGaSe₂ kristali T_r~116 K civarında oransız fazdan oranlı faza geçiş yaptığı gözlemlendi. Daha sonra ise T_c~107 K'de I. tür faz geçişi ile oranlı faz geçişine uğradığı belirlendi. 107 K'deki bu antiferroelektrik fazın simetrisi henüz belirlenmemiştir. 107 K sıcaklığındaki faz geçişinin literatürdekinden farklı olacak şekilde şiddetli bir pik olarak ortaya çıkması örneğin büyütülme şartlarına bağlandı. Dielektrik sabitin reel kısmının sıcaklık bağımlılığının yanında imajiner kısmında sıcaklık bağımlılığı ölçüldü. İmajiner kısım reel kısım gibi sıcaklığı aşırı bir şekilde bağlı olduğu tespit edildi. İmajiner kısmın sıcaklık bağımlılığı faz geçişleri bölgesi civarında derin bir dip gösterdiği belirlendi. Aynı zamanda faz geçişleri bölgesinden daha düşük sıcaklıklarda reel kısım gibi sıcaklığa bağımlılığının çok fazla olmadığı belirlendi.



Şekil 3.4 TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısmının sıcaklıkla değişimi

3.2.2 TlGaSe₂ Kristalinin Bazı Frekanslardaki Dielektrik Sabitinin Reel Kısımının Sıcaklık Bağımlılığı

TlGaSe₂ kristalinin sıcaklık bağımlı dielektrik sabitinin bazı frekanslar için ölçüm sonuçları şekil 3.5’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi dielektrik sabitin artan frekanslara karşılık dielektrik cevabı da azaldığı belirlendi. Bu tamamen kristal sisteminin frekans arttıkça dielektrik sabite katkı veren bileşenlerin azalmasından kaynaklandığı düşüncesi ile açıklandı. Buna göre düşük frekanslarda yüksek frekanslara göre dielektrik sabitte ani bir azalma meydana geldiği görüldü.



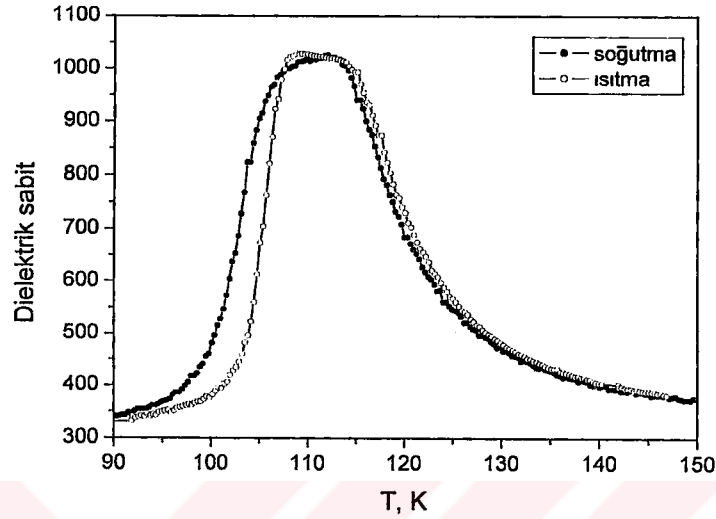
Şekil 3.5 TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitinin reel kısmının bazı frekanslarda sıcaklıkla değişimi

3.2.3 TlGaSe₂ Kristalinde Termal Histerezis

TlGaSe₂ kristalinin termal hysteresis deneyleri 90-140 K arasında ardışık soğutma ve ısıtma proseslerinin sonucunda gerçekleştirildi. Ölçümler 5 kHz'de gerçekleştirildi. Ölçümler esnasında sıcaklığın değişim hızı 0.2 K/dak. olarak ayarlandı. Faz geçişleri civarında ardışık soğutma ve ısıtma işlemi ile elde edilen termal hysteresis 3 K civarında olmakla beraber bu miktar TlInS₂ kristaline göre oldukça büyüktür.

Kristalde incelenen sıcaklık aralığında meydana gelen termal histerezis daha açık olarak şu şekilde açıklanabilir: bilindiği gibi bir ferroelektrik kristalde oransız modüle yapının oluşumu ardışık oranlı ve oransız fazlar arasında uzun zamanlı yarı kararlı durumlar ile sonuçlanır. Bu yarı kararlı durumlar TlGaSe₂ kristalinde domen benzeri soliton yapının pinning etkilerinin bir sebebidir. Bir çok oransız sistemde, oranlı-oransız faz geçiş sıcaklığının hemen üzerinde oransız yapı lokal olarak dar duvarlarla birbirinden ayrılmış soliton denilen bölgelerden ibarettir. Termal histerezis bu solitonların kusur sebepli pinning olmasına yorulur. Bu olay neticesinde kristal termal dengeyi yakalaması engellenmiş olur. Böylece kristalde ardışık soğutma ve

ısıtma işlemlerinin sonucunda dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığında fark ortaya çıkar.

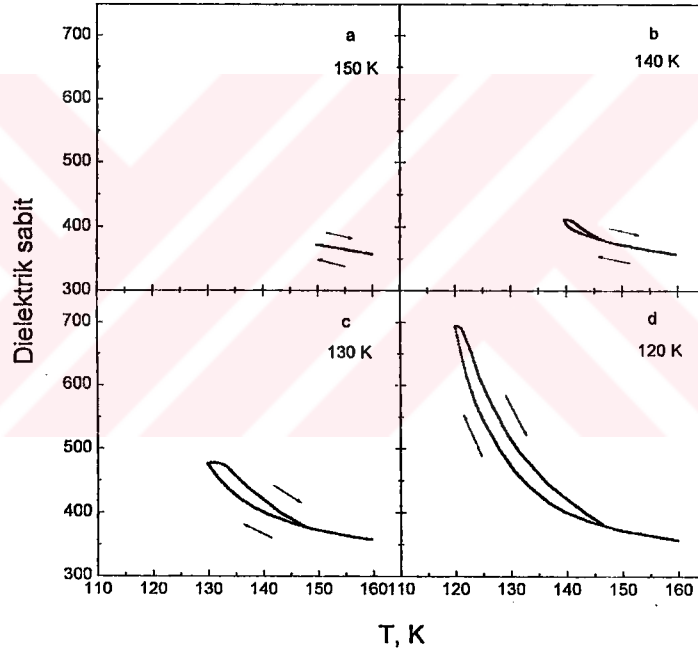


Şekil 3.6 TI GaSe₂ kristalinde termal histerezis

Bununla beraber oransız faz için önemli bir problem sinüsel modüle yapının soliton yapıya dönüşmesidir. Bu sebeple oransız fazda solitonların oluşmaya başladığı sıcaklığın tespit edilmesi için TI GaSe₂ kristali üzerinde yapılan deneysel çalışmalar göstermiştir ki termal histerezis 145-150 K den yüksek sıcaklıklarda meydana gelmezken daha düşük sıcaklıklardan dönüşlerde dikkate değer bir histerezis meydana gelir ve dönüş sıcaklığı azaldıkça histerezisin miktarı da buna paralel olarak artar.

Kristalde oransız fazda histerezisin oluşumu domen benzeri soliton yapı ile kristal örgüsünün kuvvetli etkileşimi ile olduğu için bu sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda soliton yapının varlığından söz edilemezken daha düşük sıcaklıklarda meydana gelen histerezis solitonların bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda oluşmaya başladığının açık bir göstergesidir. Bu sebeple kristalde bu sıcaklık soliton oluşumunun başladığı sıcaklığın bu civarda olduğu ifade edilmiştir.

Solitonların yoğunluğunun sıcaklığın azalması ile birlikte artan genişlikleri ile de artan örgü etkileşiminden dolayı histerezisin miktarı da artmaktadır. Ayrıca bu sıcaklığın solitonların varlığından söz edilebilmesi bu sıcaklık bölgesinden daha önce meydana gelmiş bir oransız faz geçişini de doğrular. Bu sebepten dolayı daha önce de ortaya koyduğumuz 242 K'deki anomalinin bir oransız faz geçişini temsil ettiği söylenebilir. Bu sonuç ayrıca [McMorrow et al., 1990] tarafından yapılan yapısal çalışmalara dayanan ve 120 K'de olduğu söylenen oransız faz geçişinden çok daha önce extra bir oransız fazın daha varlığını doğrular niteliktedir. Böylece dielektrik spektroskopik ölçümlerinin TlGaSe_2 kristalinin 242 K ve 116 K civarında iki ardışık oransız faz geçişine uğradığı söylenebilir.



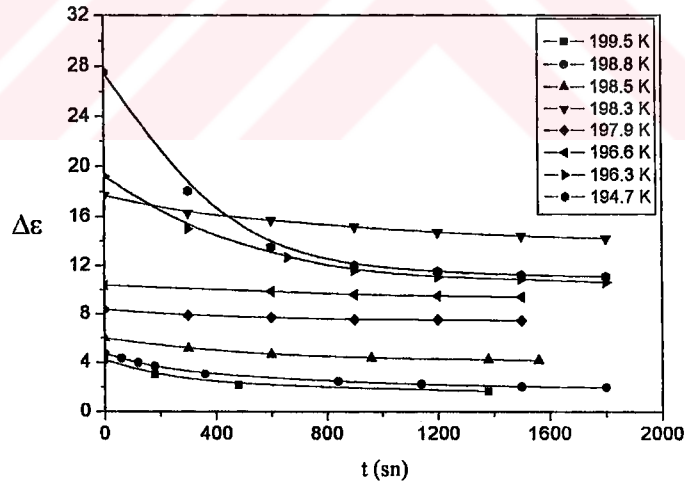
Şekil 3.7 TlGaSe_2 kristalinin dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardan dönüşlerle gerçekleştirilen dielektrik sabit ölçümleri

3.3 TlInS₂ ve TlGaSe₂ Kristalinde Oranlı ve Oransız Fazlarda Dielektrik Sabitinin Durulması

3.3.1 TlInS₂ Kristali

3.3.1.1 Oranlı Fazda

Kaotik fazda yarı kararlı durumların durulma mekanizmasını ve faz geçişlerinin kinetiğinin açığa kavuşması açısından 194-200 K sıcaklık aralığında farklı sıcaklık noktalarındaki dielektrik sabitin zamanla değişimi incelendi. Ölçümler sekiz farklı sıcaklık noktasında gerçekleştirildi. Bunun için TlInS₂ kristali önce 200 K sıcaklığına kadar soğutuldu. Sonra sıcaklık aşağıda da belirtilen sıcaklık noktalarında sabit tutulmak suretiyle dielektrik sabitin zaman bağımlılığı 5 kHz’de ölçüldü. Bu ölçümlerle ilgili olarak elde edilen sonuçlar şekil 3.8’de gösterilmiştir.



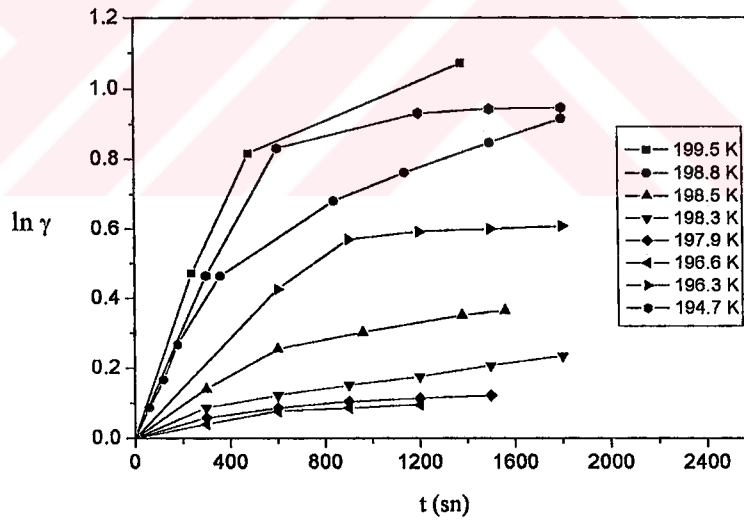
Şekil 3.8. TlInS₂ kristalinde kaotik durumun bölgesinde bazı sıcaklık noktalarında dielektrik sabitin zamanla değişimi ($\Delta\epsilon = \epsilon_t - \epsilon_\infty$)

Sabit tutulan sıcaklıklardaki dielektrik sabitin değeri aşağıdaki denkleme iyi bir uygunluk gösterir.

$$\epsilon_t = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.1)$$

Sabit tutulan sıcaklıklarda ϵ_∞ dielektrik sabitinin denge değeri ısıtma ve soğutma esnasında ölçülen $\epsilon(T)$ değerleri arasından ortalama olarak seçildi. ϵ_0 değeri ise sabit sıcaklıkta tutulan kristalin o sıcaklıkta $t=0$ anında sahip olduğu dielektrik sabitinin değeri olup τ ise relaksasyon zamanıdır.

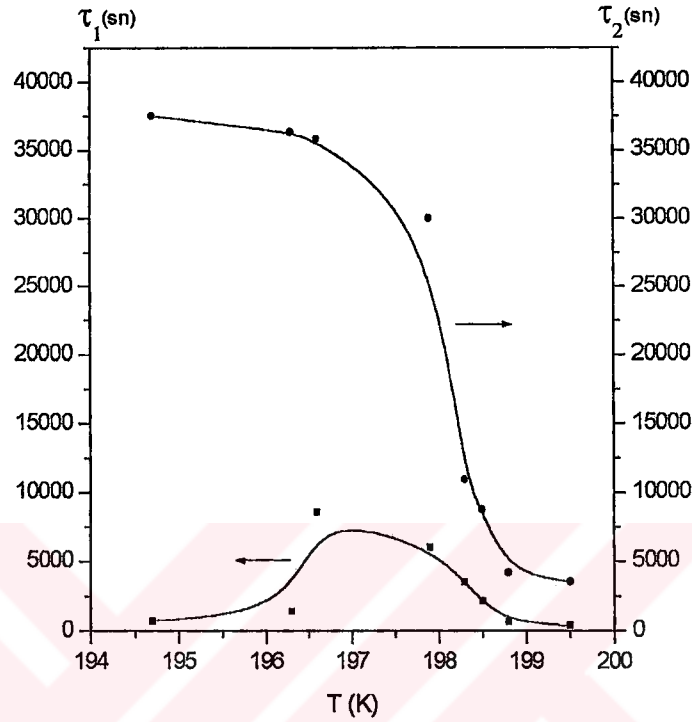
Karakteristik relaksasyon zamanını hesap etmek için önce $\ln \gamma$ ifadesinin t 'ye göre grafiği çizildi. Burada $\gamma = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_t - \epsilon_\infty}$ olarak ifade edilmiştir. Sonuçlar şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9 $\ln \gamma$ 'nın zamanla değişimi

Tüm eğrilerin zamanın lineer fonksiyonu olduğu görülmektedir. Bu eğrilerin eğimlerinin ters değerlerinin durulma zamanını ifade ettiği açıktır. Buna göre yukarıdaki (3.1) ifadesinden hesaplanan τ_1 ve τ_2 karakteristik relaksasyon zaman sabitlerinin sıcaklık bağımlılıkları şekil 3.10' de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü

gibi iki farklı relaksasyon davranışı olduğu görülmektedir. Doğal olarak, bu relaksasyon zamanları incelenen aralıktaki farklı fazların eşzamanlı olmasına bağlanabilir.



Şekil 3.10 TIInS₂ kristalinde kaotik sıcaklık bölgesinde iki farklı karakteristik durulma zaman sabitlerinin varlığı ve sıcaklıkla değişimi

Şekilden de açıkça görülmektedir ki sıcaklığın 200 K'den itibaren azalması ile τ_1 artar ve bir maksimuma ulaştıktan sonra azalır. Diğer zaman sabiti τ_2 incelenen sıcaklık aralığında önce artar ve sonra neredeyse sabit kalır. Bu sabit kalış fazlardan birinin kararlı olmasından kaynaklanır. Diğer relaksasyon zamanının azalması, sıcaklık azalırken ikinci eş zamanlı durumun bu fazın polar bölgelerini yok etmesine atfedilir.

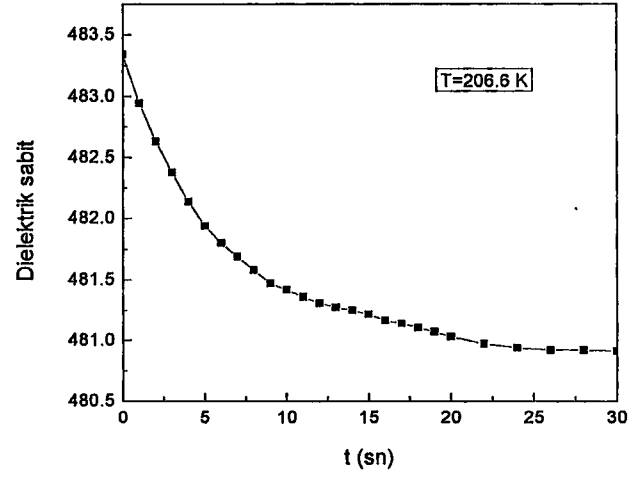
Şekil 2.8'in içinde görüldüğü gibi 204 K'de antipolar faz geçişine uğrayan kristalin polarizasyon histerezis döngüsü doğal olarak iki parçalıdır. Kristal 201 K'deki polar faz geçişi ile polarizasyon histerezis döngüsü soğutulması üç parçalı hale gelir. 195 K civarındaki bölgede kristal üç parçalı bir polarizasyon histerezis

halkası bu sıcaklık bölgesinde tamamen iki farklı fazın bir göstergesi olarak göze çarpar. Kristalin daha da soğutulması ile omuz bölgesindeki fazlardan anti polar durumdan gelen katkı polar kısımdan gelen polarizasyon tarafından yok edilir ve tek parçalı sıradan döngüye dönüşmesi ile kristal sıradan ferroelektrik hale dönmüş olur. Bir başka deyişle polarizasyon histerezisinin bu dönüşümü soğutma sonrası öz ferroelektrik fazın artmasının ve öz olmayan kısmı yok etmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkar: [Allakhverdiev⁽⁸⁾ et al., 1995]. Böylece soğutulurken τ_2 durulma zamanının artması ve sabit kalışı öz ferroelektrik durumun kararlı olması etkisine bağlanır.

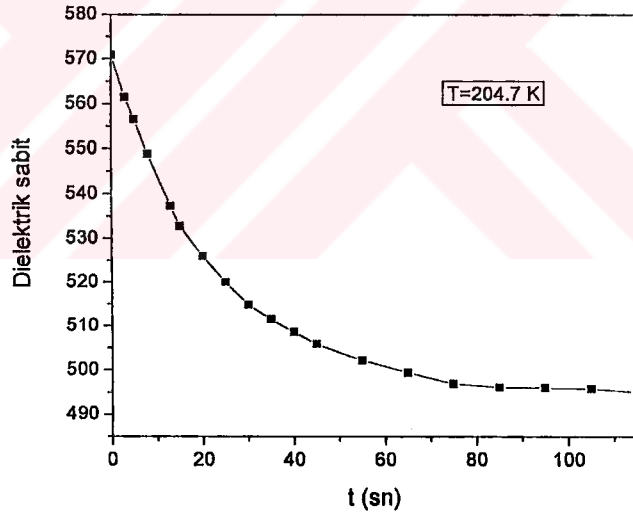
Böylece, oransız fazdan itibaren devam eden soğutmadan sonra oranlı faz geçişinin altında farklı sıcaklıklarda dielektrik sabitin zamanla bozulmasının gözlenmesi farklı iki sıcaklık davranışı ile iki karakteristik relaksasyonel zaman sabitinin varlığını ortaya koydu. 194–200 K sıcaklık aralığındaki bu garip davranış, farklı iki oranlı ferroelektrik fazın varlığına karşılık gelen kaotik durumun varlığının bir sonucu olarak düşünülebilir. Bu çalışmada da ifade edildiği gibi 201 K ve 204 K sıcaklıklarında sırasıyla ortaya çıkan öz ve öz olmayan ferroelektrik fazın eş zamanlı olarak meydana gelmesi kaotik durumun varlığını doğrular. Bu sebeple Cole-Cole diyagramları [Avcılar, 1997] ve dielektrik ölçümlerine dayanarak [Salaev et al., 1992] aynı sıcaklık aralığında varlığı söylenen iki farklı fazın varlığı ve mekanizması dielektrik sabitin zamanla değişim eğrilerinden hareketle doğrulanmış oldu.

3.3.1.2 Oransız Fazda

Oranlı fazda dielektrik sabitin zamana bağımlı değişimine paralel olarak aynı kristalde oransız fazda zamana bağımlı dielektrik sabit ölçümleri gerçekleştirildi. Bunun için önce kristal oda sıcaklığında kristalin oransız fazı içerisindeki 206.6 K ve 204.7 K sıcaklıklarına soğutulduktan sonra sıcaklık sabit tutulmak suretiyle dielektrik sabitin zamanla değişimi 5 kHz’de ölçüldü. Her bir sabit tutulan sıcaklıkta yapılan dielektrik sabitin zaman bağımlı ölçümleri birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.11 206.6 K sıcaklığında bekletilen kristalin dielektrik sabitinin zamanla değişimi



Şekil 3.12 204.7 K sıcaklığında bekletilen kristalin dielektrik sabitinin zamanla değişimi

Şekil 3.11 ve şekil 3.12 sırası ile 206.6 K ve 204.7 K sıcaklıklarında dielektrik sabitin zamanla değişimini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi bu sıcaklıklarda dielektrik sabitinin zaman bağımlılığı zamanla üstel olarak azalan bir fonksiyon ile değiştiğini ortaya koydu. Bu değişimler zamanla

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.2)$$

formunda değişen bir fonksiyon ile tanımlanabilir. Burada ε_0 ve ε_1 dielektrik sabitin sabit sıcaklıkta bekletme işleminin başlangıç ve bitişindeki değerlerine karşılık gelir. Bu eğrilerin denklem (3.2)'deki fonksiyonda yazılması ile karakteristik durulma zaman sabitleri yaklaşık olarak 206.6 K için 360 sn ve 204.7 K için 1500 sn olarak bulunur.

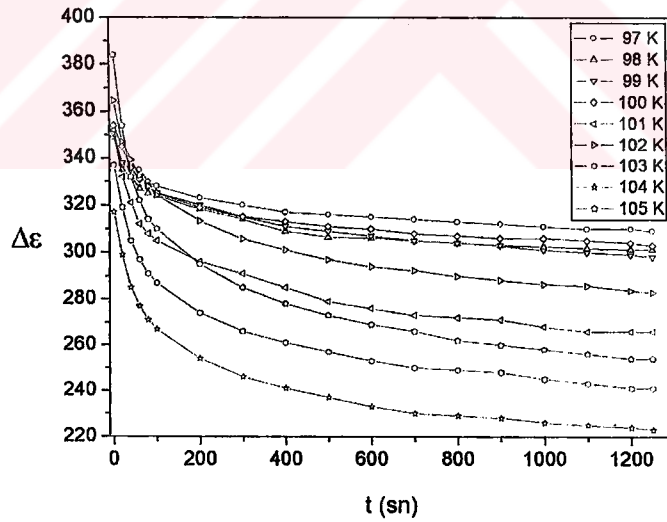
Bu sonuç kristal içerisinde rasgele dağılmış olan kusurların alanı ile oransız fazdaki domain benzeri soliton yapının etkileşimi dikkate almak sureti ile açıklanır. Bilindiği gibi oransız-oranlı faz geçişinin hemen üzerinde modülasyon fazının ani değiştiği kristalin oransız fazının solitonları domain duvarı tarafından ayrılmış yerel olarak oransız bölgelerden ibarettir. Böylece oransız ve oranlı fazlar arasındaki değişen yapı solitonların yok oluşu veya ortaya çıkışı manasına gelir. Oransız olarak modüle olmuş kristalin dielektrik sabitinin normal ve normal olmayan iki kısımdan ibarettir. Normal olmayan kısım a.c alan uygulandığında solitonların hareketinden dolayı uygulanan alana cevap olarak ortaya çıkar ve bu kısım oransız-oranlı faz geçişindeki sıcaklık aralığında dielektrik sabitin büyüklüğünü büyük ölçüde tanımlar.

Sonuç olarak bu düşünce çerçevesinde yukarıdaki grafiklerde görülen dielektrik sabitinin zamanla üstel olarak azalması olayı şu şekilde açıklanabilir. Kristalin sıcaklığı sabitlendikten sonra domen benzeri soliton yapı kristaldeki kusurların alanlarının etkisi altında kalır ve soliton yapısının sinüsel modüle olmuş faz durumuna geri dönmesine sebep olur. Bu olay ise solitonların sayısını artmasına ve polar bölgelerin hacminin azalmasına sebep olduğundan dolayı kristalin a.c. alanına tepkisi azalmış ve dielektrik sabit düşmüş olur. Kristalin sıcaklığı stabilize edilen sıcaklıktan tekrar azalmaya devam edilirse, daha yüksek sıcaklık seviyesinde bulunuyormuşuz gibi sinüsel modüle faz özelliği gösterdiğinden, bu sıcaklıktan sonraki faz geçişleri beklenenden daha da düşük sıcaklıklara kayma gösterir.

3.3.2 TlGaSe₂ Kristali

3.3.2.1 Oranlı Fazda

Bu kısımda TlGaSe₂ kristalinin 97-105 K sıcaklık aralığında TlInS₂ kristaline benzer şekilde zaman durulma olayı incelenmiştir. Bunun için önce kristal oda sıcaklığından 105 K sıcaklığına kadar özellikle faz geçiş bölgesi civarında mümkün olduğunca düşük hızla soğutulmuş ve 105 K sıcaklığına gelindiğinde sıcaklık sabit tutulmak suretiyle dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı ölçülmüştür. Sıcaklığın sabit tutulduğu bu zaman içerisinde kristalin dielektrik sabitin zamanla değişimi 5 kHz’de ölçülmüştür. Bu deney 97 K sıcaklığına kadar 1 K ara ile aradaki tüm sıcaklıklar için birbirinden bağımsız olarak yapılmıştır. Şekil 3.13’de görüldüğü gibi zamanla bekleme esnasında dielektrik sabitin zamanla üstel azalan bir fonksiyonu şeklinde değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 3.13 TlGaSe₂ kristalinin dielektrik sabitin çeşitli sıcaklıklarda zamanla değişimi

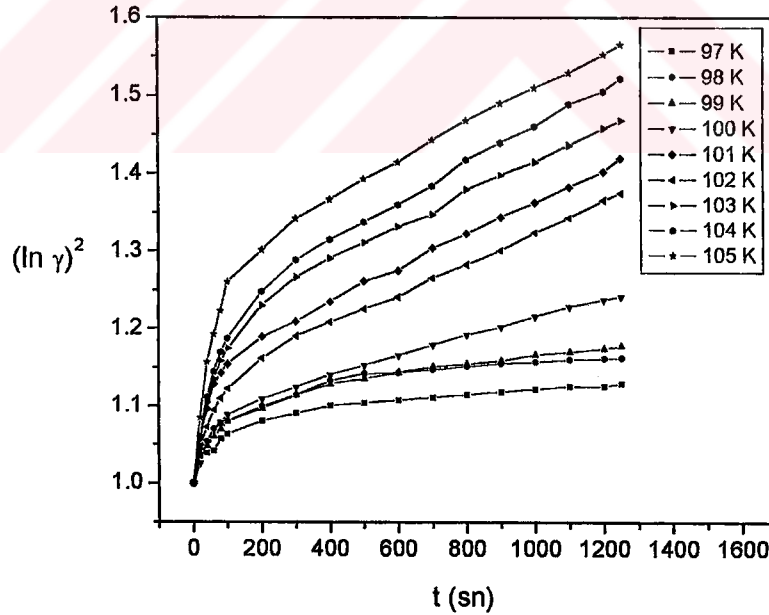
Sıcaklığın sabit tutulduğu ve dielektrik sabitin zamanla değişiminin ölçüldüğü sıcaklıklardaki dielektrik sabitin değeri aşağıdaki denkleme iyi bir şekilde uygunluk gösterir.

$$\varepsilon_t = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \exp\left(-\sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \quad (3.3)$$

Sabit tutulan sıcaklıklarda ε_∞ dielektrik sabitinin denge değeri ısıtma ve soğutma esnasında ölçülen $\varepsilon(T)$ değerlerleri arasından ortalama olarak seçildi. ε_0 değeri ise sabit sıcaklıkta tutulan sıcaklıkta $t=0$ anında sahip olduğu dielektrik sabitinin değeri olup τ ise relaksasyon zamanıdır.

TlGaSe₂ kristalinin incelenen sıcaklık aralığında karakteristik relaksasyon zaman sabitinin sıcaklık bağımlılığının hesap etmek için daha önce TlInS₂ kristalinde olduğu gibi $(\ln \gamma)^2$ ifadesinin t 'ye göre değişimi şekil 3.14'de verilmiştir. Burada

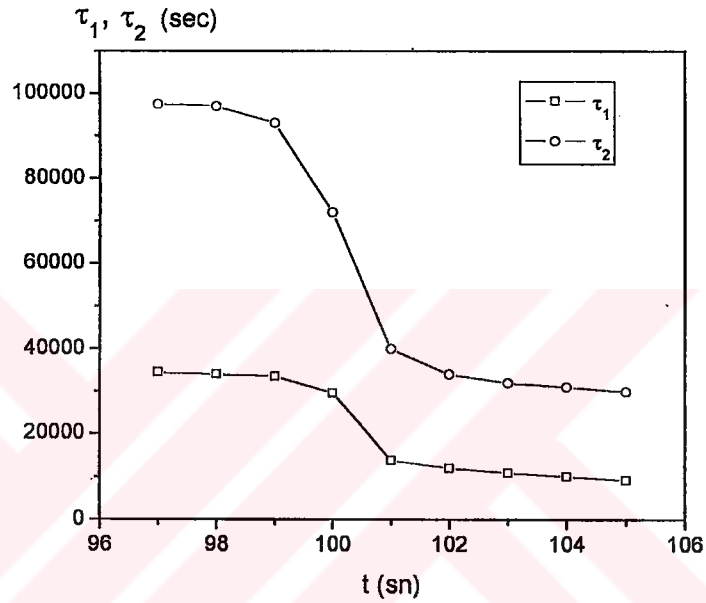
$$\gamma = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_t - \varepsilon_\infty} \text{ bir kısaltma olarak ifade edilmiştir.}$$



Şekil 3.14 $(\ln \gamma)^2$ nin zamanla değişimi

Yapılan hesaplamalar sonucunda kristalin incelenen sıcaklık aralığında iki farklı zaman bağımlı karakteristik relaksasyon sabitine sahip olduğu sonucuna

varılmıştır. Bu sonuç doğal olarak incelenen sıcaklık aralığında, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ardışık faz geçişlerinin sonucu olarak oluşan iki farklı yapının eş zamanlı olarak bulunduğu açık bir göstergesi olarak ortaya çıkar. Bu zaman sabitlerinin şekil 3.15’de görüldüğü gibi 101 K sıcaklığına gelene kadar çok yavaş artış içinde olduğu ve 101 K’de özellikle ilkinin olmak üzere her ikisinin de bir sıçrama yaptığı görülmektedir. Daha sonra her iki zaman sabiti de yatay bir davranış sergilemektedir.

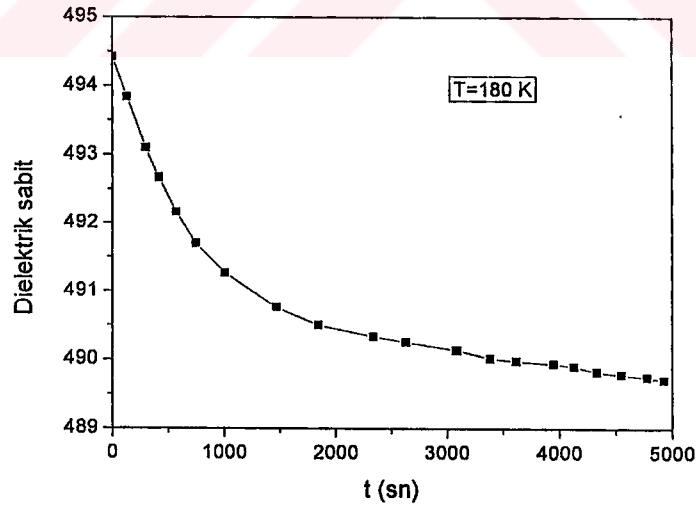


Şekil 3.15 TlGaSe₂ kristalinin incelenen sıcaklık aralığında karakteristik iki durulma zaman sabitinin sıcaklıkla değişimi

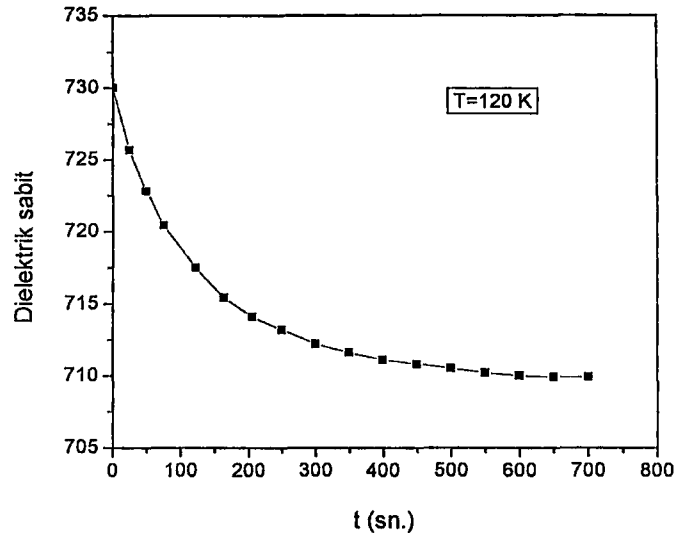
TlGaSe₂ kristalinde farklı polar bölgelerin eş zamanlı olarak varlığı 95 K’den daha düşük sıcaklıklarda dört parçalı polarizasyon-elektrik alan histerezis döngüsü ile teklif edilmiştir [Allakhverdiev⁽¹⁰⁾ et al., 2000]. Bu düşünce çatısı altında 101 K sıcaklığında meydana gelen değişiminin karakteri hakkında şu öneri yapılabilir: 110 K’den sıcaklık azalırken kaotik bir durum meydana gelir. Bu durum yüksek sıcaklık oransız durumunun solitonları ve 110 K sıcaklığında faz geçişi esnasında meydana gelen farklı polar bölgelerinin ikisinin varlığı ile karakterize edilir. Sıcaklığın daha da azalması ile kilitleme geçişi olarak nitelendirilen 101 K sıcaklığında oranlı yapıya faz geçişi meydana gelir.

3.3.2.2 Oransız Fazda

TlGaSe₂ kristali için TlInS₂ kristaline benzer şekilde oransız faz içerisinde dielektrik sabitin zamanla değişimi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda oda sıcaklığından itibaren soğutulan kristalin sıcaklığı 120 K ve 180 K’de sabit tutularak yeteri kadar beklendi ve bu bekleme esnasında kristalin dielektrik sabitin zamanla değişimi 5 kHz’de ölçüldü. Ölçümler yine yukarıda da söylendiği gibi birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları TlInS₂ kristalinde elde edilen sonuçlara benzer şekilde yine dielektrik sabit zamanla azalan bir değişim ortaya koymuştur. Bu değişimler şekil 3.16 ve 3.17’de gösterilmiştir. Bu eğriler denklem 3.2 ile iyi bir uyum içindedir. Bu eğrilerin bu denkleme göre yapılan fit işlemi 120 K sıcaklığında karakteristik relaksasyon zaman sabitini 600 sn civarında verirken 180 K sıcaklığı için bu değer 800 sn olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç açık olarak 180 K civarındaki yapının daha yumuşak 120 K civarındaki yapının ise daha sert olduğunu göstermektedir.



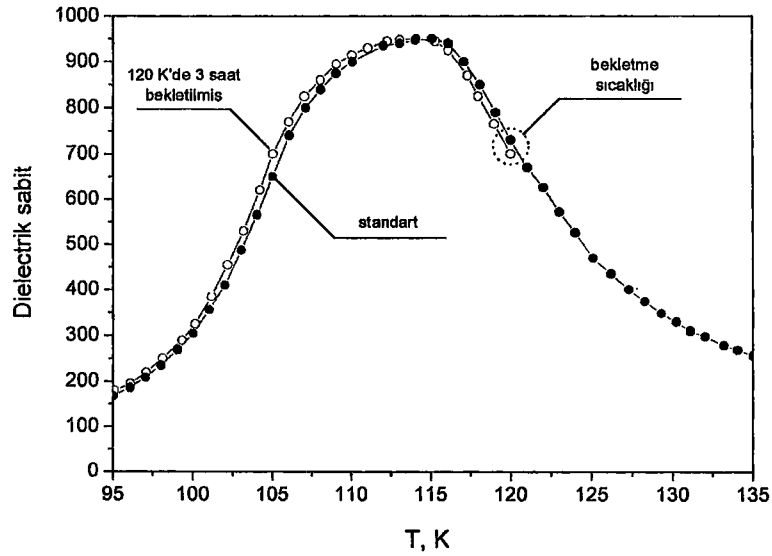
Şekil 3.16 TlGaSe₂ kristalinin 120 K sıcaklığında bekletme esnasında dielektrik sabitin zamanla değişimi ($\tau=600$ sn)



Şekil 3.17 TlGaSe₂ kristalinin 180 K sıcaklığında bekletme esnasında dielektrik sabitin zamanla değişimi ($\tau=800$ sn)

3.4 TlGaSe₂ Kristalinde Hafıza Etkisi

TlInS₂ kristaline benzer şekilde TlGaSe₂ kristali de oransız faz içerisinde soliton bölgesine karşılık gelen bir sıcaklık noktasında (120 K) 3 saat süre ile bekletilmiştir. Bu bekletmenin devamında tekrar soğutma işlemine devam edilmiş ve kristalin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Ölçümler 5 kHz'de ve mümkün olduğu kadar düşük soğutma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu esnada bekletmeden sonra faz geçiş sıcaklığının daha da düşük sıcaklıklara doğru kayma gösterdiği saptanmıştır. Kristalin göstermiş olduğu hafıza etkisi kusur yoğunluklu dalga modeli ile açıklanır. Bu modele göre: yapısal faz modülasyonu ile hareketli kusurlar etkileşir. Sıcaklığın sabit tutulması esnasında bu kusurlar faz modülasyonuna diffuse olurlar ve kusur yoğunluklu faz modülasyonu oluşur. Bu proses belli bir zaman alır. Sıcaklığın düşmesi bile kusurların çok yavaş hareketliliğinden dolayı faz modülasyonunun yoğunluğu değişmez. Böylece kusur yoğunluklu modülasyonun değişimi transformasyonu ve sonuç olarak faz geçişi gecikir. Bu sebeple kristalin faz geçiş sıcaklığı olması gereken sıcaklıkta değil daha düşük sıcaklıkta meydana gelir.

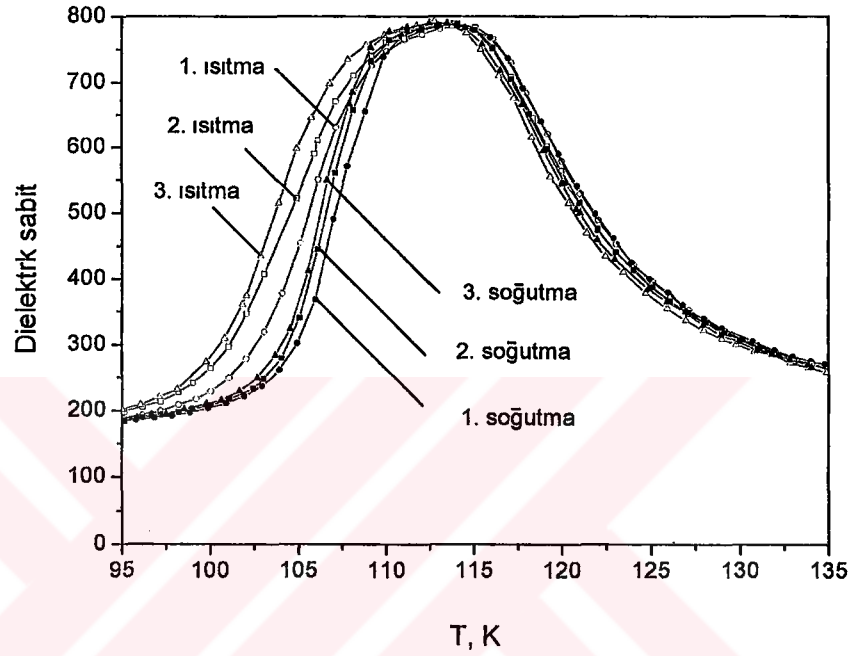


Şekil 3.18 TlGaSe₂ kristalinde 120 K'de 3 saat süre ile bekletilen kristalin tekrar soğulması ile faz geçiş sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara doğru kayması

TlGaSe₂ kristalinin ardışık soğutma ve ısıtma işlemleri ile dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığını incelemek suretiyle faz geçişleri bölgesi civarında ölçümler yapıldı. Bu amaç doğrultusunda kristal önce oda sıcaklığından 90 K sıcaklığına kadar oldukça düşük bir soğutma hızıyla soğutuldu. Bu esnada dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı 5 kHz de ölçüldü. Daha sonra kristal 140 K sıcaklığına kadar aynı hızla ısıtılarak yine aynı frekansta dielektrik ölçümler gerçekleştirildi. Bu proses ardışık olarak üç defa tekrar edildi. Bu ölçüm sonuçları şekil 3.19'da gösterilmiştir. Her defasında termal histerezisin arttığı ve faz geçiş sıcaklığının her defasında daha düşük sıcaklığa doğru kaydığı gözlemlendi. Sadece pik değerleri önceki ölçümlerden bir miktar düşük olduğu gözlemlendi. Bunun tamamen farklı bir kristal olmasından kaynaklandığı, yani kristal kalitesinin önceki ölçümler için kullanılanlardan farklı olmasından kaynaklanabileceği açıktır.

Kristalin bu sıcaklık aralığında ortaya koyduğu termal histerezis olayı kusurların oluşturduğu alanın modülasyonu pin etmesi suretiyle kristalin termal olarak dengeye ulaşmasını engellemesi olarak açıklanır. Ayrıca kristal kilitleme geçişine yaklaşırken solitonlar kristal örgüsü ile etkileşime girebilecek kadar dar olurlar. Bu olay da yapının pin olmasına bir artış verir bu sebeple kristalin faz geçişine uğraması ve faz geçişi olması gereken sıcaklıktan daha düşük sıcaklığa kayar. Ayrıca ardışık

soğutma ve ısıtma prosesi üç defa tekrar edilmesi ile kristalin daha fazla etkileşime girdiği ve kusurların oluşturduğu alana daha fazla maruz kaldığından dolayı bu termal histerizisin miktarının arttığı ve her defasında faz geçiş sıcaklığının daha da düşük sıcaklıklar kaydığı açıktır.



Şekil 3.19 TlGaSe₂ kristalinin ardışık soğutma ve ısıtma işlemini üç defa yapılması ile elde edilmiş üç katlı termal histerizis

4. TiInS_2 ve TiGaSe_2 KRİSTALERİNDE FAZ GEÇİŞLERİNİN TEORİK YORUMU

4.1 I. ve II. Tip Oransızlık

Birçok ferroelektrik sistem paraelektrik-oransız şeklinde ardışık faz geçişine uğrar. Genel olarak bu faz geçişi optik modun Brillouin bölgesinde yumuşamasından dolayı meydana gelir. Daha sonra oransız faz geçişini oranlı faz geçişi izler. Her ferroelektrik oransız faz geçişi kendi oranlı faz geçişinden önce gelir. Bunun sebebi yukarıda bahsedilen sinüsel modüle fazın soliton yapıya dönüşümü göz önüne alınmak suretiyle kolayca anlaşılmaktadır.

Ferroelektriklerde deneysel olarak gözlenen iki farklı tip oransız-oranlı faz geçişi mevcuttur. Bu sebeple termodinamik teoriye göre oransız-oranlı faz geçişleri iki ayrı grup altında incelenebilir [Berezovsky et al., 2000]. Oransız fazlı öz olmayan ferroelektrikler I. tip sistemler olarak isimlendirilirken, oransız fazlı öz ferroelektrikler ise II. tip ferroelektrik sistemler olarak bilinirler.

Termodinamik potansiyel içerisinde Lifshitz değişkeninin yer almadığı durum II. tip oransız-oranlı ferroelektrik faz geçişi olarak bilinir. Termodinamik olarak diğer grup ise Lifshitz değişkeninin termodinamik potansiyelde yer aldığı hal ve I. tip oransız-oranlı ferroelektrik faz geçişi olarak bilinir [Ishibashi et al., 1978].

Bu tip davranışların ana nedeninin örgüdeki komşu bölgeler arasındaki etkileşmelerin sebep olduğu mod yumuşamasından ileri geldiği genel olarak kabul edilmektedir. Brillouin bölgesindeki keyfi bir noktada meydana gelen yumuşama oransız-oranlı sistemlerin I. tipini karakterize eder. II. tip sistemlerde yumuşak modlarının dalga vektörü I. tipin aksine Brillouin bölge merkezinde veya yakınındadır. Yani II. tip oransızlığın olduğu kristallerde oransızlık miktarı daha küçük olur. Oysa bu miktar I. tip ferroelektriklerde yerine göre çok daha büyük olabilmektedir.

Bu iki tip arasında sıcaklık oransız fazdan oranlı faza doğru yaklaşırken önemli bir ayrılık ortaya çıkar. I. tip ferroelektrik sistemlerde sinüzoidal formdaki oransız yapının oranlı faza geçişi domen benzeri soliton formuna geçerek meydana gelir. Soliton durumunun olduğu bu tip sistemlerde genellikle Lifshitz değişkeni ile ifade edilir ve bu değişken yapının bu değişimini sağlar. Ancak bu prensibin işlemediği kristallerde mevcuttur [Berezovsky et al., 2000].

II. tip ferroelektriklerde ise I. tipin aksine modülasyon dalga profilinin kare şekli görünmez ve oransız aynı tip bir modülasyon dalgası ile kilitleme geçişi olana kadar devam eder. Thiourea bunlardan biri olup incelenen bu kristalde yüksek dereceli harmoniklerin nispeten büyük katkısı olduğu anlaşılmıştır. Bu kristaldeki soliton yapısı A_2BX_4 familyasındaki bileşikler gibidir.

Aynı zamanda kilitleme geçişi yakınlarında öz ferroelektrikler I. tip sisteminin tipik özelliklerinin sergiler. Düşük sıcaklıklarda oransız faz içerisinde dielektrik sabitin artışı veya ekstra pikler bunlardan bazılarıdır.

Prensip olarak domen benzeri soliton yapı teorisinde tek bileşenli düzen parametresine sahip sistemler için mümkündür. Aslında düzen parametresinin tek bileşenli olmasının sebebi mod yumuşamasının merkezde olması ve bu noktanın simetrisinin de kendi olmasıdır. Bu sistemlerde faz geçişini tanımlamak için tek boyutlu Landau modeli kullanılır. II. tip ferroelektriklerin aksine I. tip ferroelektriklerde mod yumuşaması Brillouin bölgesinin keyfi bir noktasında olup bir simetrisi vardır. Bu sebeple bu tip oransız faz geçişleri için düzen parametresi iki bileşenli olarak seçilir.

4.2 TiInS_2 'nin Sıcaklık Bağımlı Dielektrik Sabitinin Hesaplanması İçin Yeni Bir Model

Kendiliğinden polarizasyon ve dielektrik alınganlığın geniş bir sıcaklık aralığında detaylı olarak incelenmesi TiInS_2 kristali için 216 K, 206 K, 204 K, 201 K ve 195 K civarında bir anomali seti ortaya koydu. Bu anomalileri açıklamak için bazı teorik yaklaşımlar yapıldı [Suleimanov et al., 1993]. Suleimanov ve arkadaşlarına göre yapısal kusurlar ve safsızlıklar gibi zayıf bir distürbans kristaldeki IC-C faz geçişinin $T_{C1}=204$ K ve $T_{C2}=201$ K'de olmak üzere iki farklı ve yakın IC-C faz geçişine ayrılmasına sebep olur.

Bu model çatısına göre, 206 K'deki faz geçişi oransızlık parametresinin ani değişimi veya yeni bir oransız yapının ortaya çıkışı olarak muamele görür. 190-195 K arasındaki bölgede benzer bir davranış 204 K ve 201 K'deki oranlı fazların polar bölgelerinin eş zamanlı olmasının bir sonucu olarak göze çarpar.

İkinci bir yaklaşımda [Gadjiev et al., 1996] ise TiInS_2 kristalinde 204 K'de IC-IC faz geçişinin varlığını gerçek kabul eder. Bu modele göre, yukarıda ortaya konan faz geçişleri şöyle açıklanır; 216 K'de oransız faza geçiş meydana gelir. Bu oransız faz 204-216 K (IC1) aralığında meydana gelir. Kristal 204 K'de IC-IC faz geçişi ile 201-204 K aralığında meydana gelen IC2 fazına geçer. Son olarak 201 K'de oranlı faza geçiş meydana gelir.

TiInS_2 kristalindeki faz geçişleri olayı Landau teorisi kullanılarak açıklanır. Bu çerçevede kristalin dielektrik sabitini hesap etmek için yeni önerilen model iki kısımdan oluşur. Oransız fazlı öz olmayan ferroelektrikler genellikle I. tip oransız sistemler olarak bilinirken, oransız fazlı öz ferroelektrikler ise II. tip sistemler olarak bilinir. Bu tipleri karakterize eden en önemli özellik yukarıda bahsedildiği gibi termodinamik potansiyeldeki Lifshitz değişkeninin oluşu (I. tip ferroelektrikleri) veya olmayışdır (II. tip ferroelektrikler).

Deneyisel ve teorik değerlendirmeleri göz önüne almak suretiyle iki örgü kararsızlığına karşılık gelen durumu doğrulayabiliriz. Bunlardan birincisi birim hücrenin dört katına çıktığı 204 K'deki öz olmayan faz geçişidir. Bu sonuca göre bu geçişten önce gelen oransız yapı ve onu karakterize eden Lifshitz değişkeni termodinamik potansiyel içerisinde yer alır. Diğer düzen parametresi tek bileşenli 201 K'de ortaya çıkan kendiliğinden polarizasyon olup bu tip öz ferroelektrik geçiş olarak bilinir. Öz ferroelektrik faz geçişinden önce gelen oransız yapı termodinamik potansiyelde Lifshitz değişkeninin yer almadığı II. tip fazdır.

Bu modelde I. tip ve II. tip oransızlıklarının varlığı ile öz ve öz olmayan faz geçişlerinin eş zamanlı oluşu çerçevesinde TlInS_2 kristalinin dielektrik özellikleri açıklandı. Bu modelin uygulanabilirliği yapılan deneyisel çalışmaların sonuçlarının aynı kristal yapısında hem öz hem de öz olmayan ferroelektrikliği barındırdığını ortaya koymasındandır.

Bu sonuçların göz önüne alınması ile yeni bir model teklif edilebilir. Böylece T_{C1} ve T_{C2} sıcaklıklarındaki öz olmayan ve öz ferroelektrik faz geçişlerinin sonucunda P_i ve P_p gibi iki alt örgü polarizasyonunun oluşumunu ortaya koyabiliriz. Bu noktaların tamamı göz önüne alınmak sureti ile kristalde ardı sıra faz geçişleri için yeni bir model ortaya koymak mümkündür. Yukarıda bahsedilen duruma göre bu yeni model I. ve II. tip ferroelektrikler için ortaya konulan modellerin bir toplamı formunda aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$f(x) = f_i(x) + f_p(x) \quad (4.1)$$

Bu enerji ifadesindeki birinci kısım I. tip (öz olmayan) ikinci kısım ise II. (öz) tip ferroelektriklik için yazılmıştır. Bu ifadelerin açık formu ise;

$$f_i(x) = \frac{\alpha}{2} QQ^* + \frac{\beta}{4} (QQ^*)^2 + i \frac{\delta}{2} \left(Q \frac{dQ^*}{dx} - Q^* \frac{dQ}{dx} \right) + \frac{k}{2} \frac{dQ}{dx} \frac{dQ^*}{dx} + \frac{\gamma}{2} (Q^8 + Q^{*8}) + i \xi (Q^4 - Q^{*4}) P_i + \frac{\eta}{2} QQ^* P_i^2 + \frac{1}{2\chi_0} P_i^2 - P_i E \quad (4.2)$$

$$f_p(x) = \frac{a}{2} P_p^2 + \frac{b}{4} P_p^4 + \frac{c}{2} \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 + \frac{d}{2} \left(\frac{d^2 P_p}{dx^2} \right)^2 + \frac{f}{2} P_p^2 \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 - P_p E \quad (4.3)$$

Öz olmayan kısma ait enerji içindeki 5. ve 6. $\frac{\gamma}{2}(Q^8 + Q^{*8}) + i\xi(Q^4 - Q^{*4})P_i$ terimleri kristalin simetri dönüşümleri ile ilgili olarak grup teorik hesaplamalar ile elde edilerek eklenmiş olan lock-in enerjisi terimleridir. İki farklı termodinamik potansiyel olduğu için serbest enerji açılımı ifadesindeki iki sabit sıcaklık bağımlılığı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_1) \quad (4.4a)$$

$$a = a_0 (T - T_2) \quad (4.4b)$$

Kristaldeki toplam polarizasyon ise bu iki öz ve öz olmayan alt örgülerinin polarizasyonlarının toplamı olarak;

$$P_s = P_i + P_p \quad (4.5)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece kristalin dielektrik cevabı yine iki alt örgünün toplamı olarak ifade edilir.

$$\chi = \frac{dP_s}{dE} = \frac{dP_i}{dE} + \frac{dP_p}{dE} = \chi_i + \chi_p \quad (4.6)$$

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \chi = \varepsilon_i + \varepsilon_p \quad (4.7)$$

Burada $\varepsilon_i = 1 + 4\pi\chi_i$ ve $\varepsilon_p = 4\pi\chi_p$ dir. Sırasıyla χ_i ve χ_p öz olmayan ve öz kısımlarının dielektrik alınganlıklardır. Şimdi bu potansiyelin çözümünü yapmak suretiyle TiInS_2 kristalinin dielektrik sabitini hesap edelim ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırmak suretiyle modelin kullanışlı olup olmadığını inceleyelim.

4.2.1 TiInS_2 Kristalinde Öz Olmayan Ferroelektrisite ve I. Tip Oransızlık

Öncelikle potansiyelin öz olmayan kısmının çözümü yapalım. TiInS_2 I. tip oransızlığa sahip öz olmayan ferroelektrik olarak ele alındığında Landau serbest enerji yoğunluğu komlex düzen parametresi $Q(x)$ cinsinden ifade edilir. Burada x uzay koordinatı ve $P_i(x)$ polarizasyonu gösterir ve yz katman düzlemine diktir. İki bileşenli düzen parametresi $Q = \rho e^{-i\varphi}$ ve $Q^* = \rho e^{i\varphi}$ ifadelerini sabit genlik yaklaşımı içerisinde olmak şartı ile yerine yazarsak serbest enerji yoğunluğu ifadesi aşağıdaki forma dönüşür;

$$f_i(x) = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) + \frac{k}{2}\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \gamma\rho^8\cos 8\varphi + 2P_i\xi\rho^4\sin 4\varphi + \frac{\eta}{2}\rho^2P_i^2 + \frac{1}{2\chi_0}P_i^2 - P_iE \quad (4.8)$$

Bu serbest enerji yoğunluk fonksiyonunun minimize edilmesiyle serbest enerji ifadesinden P_i yi elimine edebiliriz.

$$\frac{df_i(x)}{dP_i} = 0; \quad P_i = \chi'(E - 2\rho^4\xi\sin 4\varphi) \quad (4.9a)$$

burada

$$\chi' = \frac{1}{(\chi_0^{-1} + \eta \rho^2)} \quad (4.9b)$$

Böylece (4.9a)'daki P_i ifadesini serbest enerji yoğunluğu denklemi (4.8)'de yazılması ve $\cos 8\varphi = 1 - 2\sin^2 4\varphi$ trigonometrik denkleminin de kullanılması ile bu ifade P_i 'den bağımsız ve biraz daha basit olacak şekilde φ 'nin bir fonksiyonu olacak şekilde;

$$f_i(x) = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 - \delta\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) + \frac{k}{2}\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \gamma\rho^8\cos 8\varphi - \frac{\chi'}{2}(2\rho^4\xi\sin 4\varphi - E)^2 \quad (4.10)$$

formunda yazılabilir. Elektrik alanın olmadığı hal için ($E = 0$) düşünüldüğünde, kristalin tüm hacim üzerinden toplam serbest enerjisi

$$F = \frac{1}{V} \int_V f(x) d^3x \quad (4.11)$$

olur. Dikkat edilirse bu serbest enerji ifadesi $\varphi(x)$ 'nin bir fonksiyonudur. Landau modelinin klasik ama uzun olan çözüm yöntemi, serbest enerjinin değişkene göre Euler denkleminin yazılması ve elde edilen diferansiyel denklemin çözümünden geçer. Buna göre $\varphi(x)$ 'e göre Euler denklemi yazılırsa;

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{\varphi}} \right) = 0 \quad (4.12)$$

Kristalin toplam F serbest enerjisi için Euler denkleminin uygulanması yine klasik ikinci dereceden sine-Gordon diferansiyel denklemini verir [Cummins, 1993].

$$k\rho^2 \frac{d^2\varphi}{dx^2} + 16\gamma'\rho^8 \sin 4\varphi \cos 4\varphi - 8\xi\chi'\rho^4 E \cos 4\varphi = 0 \quad (4.13)$$

Burada $\gamma' = \gamma + \chi'\xi^2$ 'dir. Bu denklem aslında

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 - 2\xi\gamma'\rho^2 \sin 4\varphi + 2\gamma'\rho^6 \sin^2 4\varphi - z \right) = 0 \quad (4.14)$$

formatında yazılırsa parantez içindeki ifade de bir z integral sabitine eşit olması ile daha kolay çözülebilir hale gelir. Yani (4.14) denklemi;

$$\frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = z - 2\gamma'\rho^6 \sin^2 4\varphi + 2\xi\chi'\rho^2 E \sin 4\varphi \quad (4.15)$$

olarak yazılabilir ve burada z bir integrasyon sabiti olarak yer alır. Bu denklemdeki x çekilirse;

$$x = \frac{1}{4} \left(\frac{k}{2} \right)^{1/2} \int_0^{4\varphi} \frac{du}{[z - g(u)]^{1/2}} \quad (4.16)$$

elde edilir. Bu integraldeki bazı parametreler için

$$g(u) = \Delta \sin^2 u - \lambda \sin u \quad (4.17a)$$

$$\Delta = 2\gamma'\rho^6 \quad (4.17b)$$

$$\lambda = 2\xi\chi'\rho^2 E \quad (4.17c)$$

ve $u=4\phi$ kısaltmaları yapılmıştır. Böylece oransız fazdaki modülasyonun periyodu $\phi(x)$, daha önce de bahsedildiği gibi x_+ ve x_- , sırasıyla pozitif ve negatif polarizasyon bölgelerine ayrıldığı kabul edilirse solitonlar arası mesafe integral sınırlarının da yeniden düzenlenmesi ile:

$$x_0 = \frac{1}{2}(x_+ + x_-) = \frac{1}{8} \left(\frac{k}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{du}{[z - g(u)]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.18)$$

integralinin hesabından bulunabilir. Böylece kristalinin toplam F serbest enerjisinin yeni formu modülasyon periyodu x üzerinden integrali, $\phi(x)$ ile ilgili türev terimlerinin de ifade de yerine yazılması ile bulunur.

$$F = \frac{1}{2x_0} \int_0^{2x_0} f(x) dx \quad (4.19)$$

Kristalin toplam enerjisinin şimdi bir integral sabiti olan z 'ye göre minimizasyonu aşağıdaki integrali verir ve integral hesap edilirse:

$$\int_0^{2\pi} [z - g(u)]^{\frac{1}{2}} du = \pi \delta \left(\frac{2}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.20)$$

Böylece (4.17 a,b,c) ve (4.18)'den IC-C geçişi için x_0 için $z = + |\lambda|$ ve zayıf alan rejiminde (4.19) ve (4.20) denklemlerinden

$$T_c(E) - T_c(0) = \frac{\xi \chi' \beta}{6 \gamma' a_0} \left[1 + \ln \frac{8 \gamma' \rho^4}{\xi \chi' |E|} \right] |E| \quad (4.21)$$

elde edilir. Böylece bir periyot üzerinden ortalama polarizasyon ifadesi (4.9a) denkleminin yardımı ile yazılırsa;

$$\bar{P}_i = \frac{1}{2x_0} \int_0^{2x_0} P_i dx \quad (4.22a)$$

ve daha açık olarak

$$\bar{P}_i = \chi' E - \frac{\chi' \zeta \rho^4}{4x_0} \left(\frac{k}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{\sin u du}{(z - g(u))^{\frac{1}{2}}} \quad (4.22b)$$

elde edilir. Şimdi kristalin dielektrik duygunluğunun hesabı için ortalama polarizasyon ifadesinin elektrik alanın türevine eşit olacağından, bir dış alanın yokluğundaki dielektrik duygunluğunun sıcaklıkla değişimi ifadesi

$$\chi = \left[\frac{\partial \bar{P}}{\partial E} \right]_{E=0} \quad (4.23)$$

$$\chi = \chi' + \frac{\chi'^2 \zeta^2}{\gamma'} \left[\frac{E(v)}{(1-v^2)K(v)} - 1 \right] \quad (4.24)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifade içindeki $K(v)$ ve $E(v)$ terimleri açık olarak

$$K(v) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\sqrt{1-v^2 \sin^2 \varphi}} \quad (4.25a)$$

$$E(v) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{1-v^2 \sin^2 \varphi} d\varphi \quad (4.25b)$$

olup bu integraller sırası ile birinci ve ikinci tür eliptik integrallerdir. v parametresi $F \rightarrow \min$ şartından elde edilir ($dF/dv = 0$).

$$\frac{E(v)}{v} = \frac{\pi \delta}{4\rho^3} (k\gamma')^{-1/2} \quad (4.26)$$

Şimdi $TlInS_2$ nin dielektrik alınganlığını hesaplamak için [Gashimzade et al., 1985]'de tanımlanan prosedürü izleyeceğiz. Çünkü, $TlGaSe_2$ benzer yapıda olup

oransız ve oranlı ardışık faz geçişleri ortaya koyar. Burada ρ , $dF/d\rho = 0$ şartından tanımlanır.

$$\rho^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0(T_1 - T)}{\beta} \quad (4.27)$$

Buradan dielektrik duygunluk için (4.9b) ifadesini

$$\frac{1}{\chi'} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{\alpha_0 \eta}{\beta} (T_1 - T) \quad (4.28)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Şimdi bazı kısaltmalar yapmak suretiyle kristalin sıcaklık bağımlı dielektrik sabitinin (4.27) bağıntısını yeniden düzenleyelim.

$$a = \frac{4\zeta^2 (k\chi_0)^{1/2} (\alpha_0 T_1)^{1/2}}{\pi \delta \beta^{3/2}} \quad (4.29a)$$

$$b = \frac{\alpha_0 \chi_0 \eta T_1}{\beta} \quad \text{ve} \quad c = \frac{\gamma}{\zeta^2 \chi_0} \quad (4.29b)$$

notasyonlarını kullanmak suretiyle (4.28) denklemini yeniden yazılırsa ,

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)} \quad (4.30)$$

elde edilir. Şimdi de (4.26) denklemini yeniden yazmak üzere yukarıda tanımlanan γ' ifadesi de tekrar düzenlenirse;

$$\gamma' = \chi_0 \zeta^2 \left(c + \frac{1}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)} \right) \quad (4.31)$$

denklemini elde edilir. Böylece elde edilen tüm bu bağıntılarında kullanılması (4.26) ifadesini

$$\frac{E(v)}{v} = \frac{1}{a \left(c + \frac{1}{1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)^{3/2}} \quad (4.32)$$

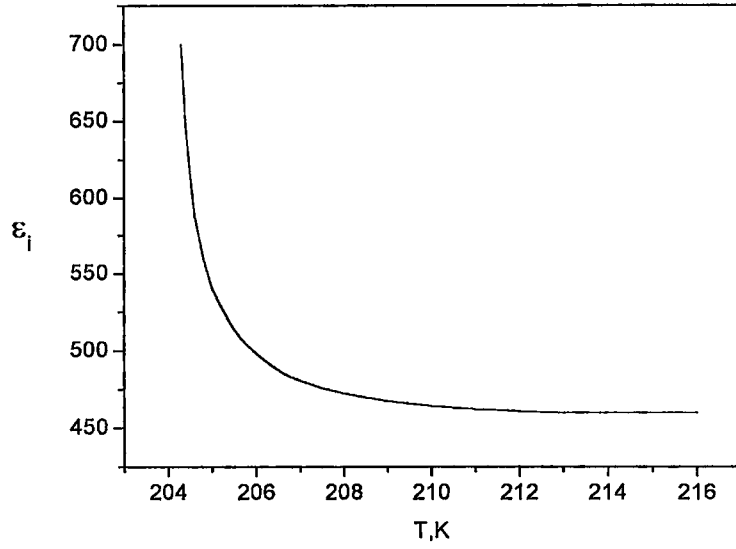
şeklinde yazmaya imkan verir. Böylece elde edilen γ' , χ' ve tanımlanan a, b, ve c sabitleri ile kristalin sıcaklık bağımlı dielektrik sabiti

$$\chi = \frac{\chi_0}{\left(1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right) \right)} \left\{ 1 + \frac{1}{c \left(1 + b \left(1 - \frac{T}{T_1} \right) \right) + 1} \left[\frac{E(v)}{(1 - v^2)K(v)} - 1 \right] \right\} \quad (4.33)$$

olarak yazılabilir Bu formülasyonlar ilk defa [Gashimzade et al., 1985] tarafından TlGaSe₂ nin dielektrik sabitinin bulunması için kullanıldı. Gashimzade ve arkadaşları oransız fazın meydana geldiği aralığın genişliği cinsinden ifade edilmiş olan aşağıdaki şartı dikkate aldılar.

$$\left(1 - \frac{T_{cl}}{T_1} \right)^3 \left(c + \frac{1}{1 + b \left(1 - \frac{T_{cl}}{T_1} \right)} \right) a^2 = 1 \quad (4.34)$$

[Gashimzade et al., 1985]'e göre, b=0 ile bir sınırlama halinde TlInS₂ için T_{cl}=204 K ve T₁=216 K ve c=0.1 seçmek suretiyle a=4 elde edilir. Sonra (4.33) ifadesinden dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı $\epsilon_1(T)$ 'i I. tip oransız faz için aşağıdaki şekildeki gibi hesap edebiliriz.



Şekil 4.1 Tip I öz olmayan ferroelektrik modelinin çözümüne göre dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi

4.2.2 TIInS₂ Kristalinde Öz Ferroelektrisite ve II. Tip Oransızlığı

Dielektrik ve Raman sonuçlarına göre [Volkov et al., 1983; Aliev et al., 1984; Allakhverdiev⁽⁹⁾ et al., 1989] oransız-oranlı ferroelektrik faz geçişi 201 K'de Brillouin bölgesinin merkezinde yumuşak ferroelektrik modun yoğunlaşması ile meydana gelir ve bu geçiş bir öz ferroelektrik faz geçişidir. Bu durumda ferroelektrik fazdan önce gelen oransız yapı termodinamik potansiyelde Lifshitz değişkeninin yer almadığı II. tip oransız faz ve düzen parametresi tek bileşenli kendiliğinden polarizasyon ile karakterize edilir. Bu halde (4.3) serbest enerji yoğunluğu denkleminde hareketle kristalin tüm hacmi boyunca toplam enerjisi yazılarak ve sonrasında Euler-Lagrange denklemi elde edilen toplam enerji ifadesine uygulanırsa;

$$d \frac{d^4 P_p}{dx^4} - c \frac{d^2 P_p}{dx^2} - f \left[P_p \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 + P_p^2 \frac{d^2 P_p}{dx^2} \right] + aP_p + bP_p^3 = 0 \quad (4.35)$$

denklemini elde edilir. Sinüsel modüle olmuş oransız faz modülasyonu için burada doğal olarak yüksek terimlerden gelen katkıların küçük olduğunu kabul ederek trigonometrik bir çözüm önereceğiz:

$$P_p = p \cos(kx) \quad (4.36)$$

Bu çözüm fonksiyonunun yerine yazılması elde edilen trigonometrik fonksiyon k ve p 'ya göre türevlerinden

$$k = \pm \sqrt{-\frac{c}{2d}} \quad (4.37)$$

$$\rho^2 = \frac{4(a_1 - a)}{3b - \frac{fc}{d}} \quad (4.38)$$

denklemleri elde edilir. Böylece bu ifadelerin de kullanılması ile oransız faz için kristalin termodinamik potansiyeli

$$F_{\text{oransız}} = -\frac{(a - a_1)^2}{2\left(3b - \frac{fc}{d}\right)} \quad (4.39)$$

formunda yazılabilir. Böylece oransız faz için yukarıda elde edilen ρ ve k ifadelerinin (4.36) denklemindeki polarizasyon ifadesinde kullanılması ve türevle beraber bu fonksiyonun ortalamasının alınmasından sonra dielektrik alınganlık için;

$$\chi_p \approx \frac{1}{a - 2(a - a_1) \frac{1 - fc/6bd}{1 - fc/3bd}} \quad (4.40)$$

ifadesi elde edilir. $T_{i2}=206$ K alınarak fit parametresi için ise

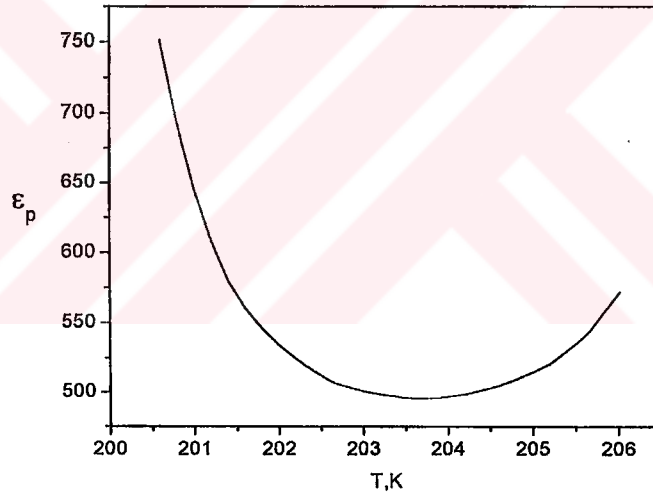
$$\eta = -fc/2bd \quad (4.41)$$



kısaltmasını yapmak suretiyle kristalin öz kısmı için dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı için daha sade olan

$$\chi_p \approx \frac{1}{a - 2(a - a_1) \frac{1 - \frac{\eta}{3}}{1 - \frac{2\eta}{3}}} \quad (4.42)$$

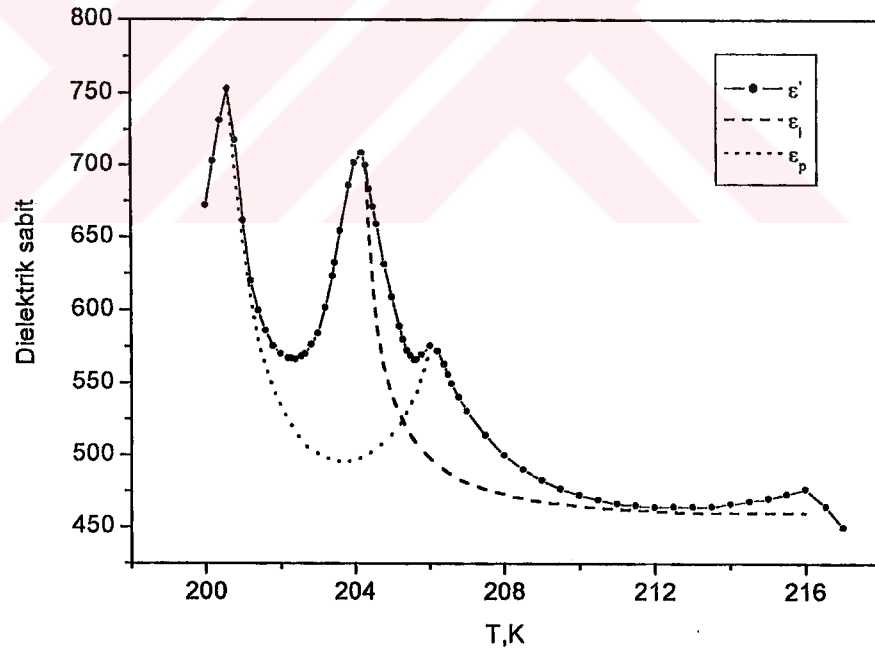
denklemini elde edilir. $\eta=1$ aldıktan sonra $T_{C2}=201$ K alınarak suretiyle TiInS_2 II. tip oransız fazlı kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı aşağıdaki gibi elde edilir.



Şekil 4.2 tip II modelinin çözümüne göre dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi

4.3 TlInS₂ Kristalinde Dielektrik Sabitin Sıcaklık Bağımlı Davranışı

Yukarıda öngörüldüğü gibi geniş bir sıcaklık aralığında dielektrik sabit ölçümleri ve polarizasyon incelemeleri TlInS₂ nin farklı alt örgü kararsızlıklarına karşılık gelen ardışık faz geçişlerine uğrar. Dielektrik sabitin sıcaklık bağımlı ölçümleri I. tip ve II. tip oransız fazların varlığını sırasıyla $T_{C1}=204K$ ve $T_{C2}=201K$ sıcaklıklarında ortaya koyar. Böylece bu düşünce tarzına göre iki alt örgünün dielektrik cevaplarının toplamı formunda ifade edilir. Aynı ayrı olarak çözülen termodinamik potansiyellerden elde edilen sonuçlar uygun aralıklarda toplanmak suretiyle elde edilen dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı faz geçişleri bölgesinde deneysel sonuçlar ile iyi bir uyum sağlar.



Şekil 4.3 TlInS₂ kristalinin önerilen model doğrultusunda hesaplanmış dielektrik sabitinin sıcaklığa bağımlı olarak değişimi

4.4 TlGaSe₂ Kristalinde Antiferroelektrik Faz Geçişi İçin İki Alt Örgü Modeli

Bu bölümde TlInS₂ kristalinde olduğu gibi TlGaSe₂ kristalinde de oranlı faz geçişi üzerine Bias alanının etkisini değerlendirilecek ve elde edilen deneysel sonuçları açıklamak için yeni bir model oluşturulacaktır. Bu modelin adı iki alt örgü modelidir. Bu durumda iki alt örgünün etkileşimini de göz önüne almak suretiyle serbest enerji açılımına alt örgülerin polarizasyonlarının birbiri ile etkileşimini göz önüne almak suretiyle termodinamik potansiyele çapraz terimler de ilave edilecektir. Bu düşünce çatısı altında TlGaSe₂ kristalinde 108 K civarındaki oransız faz geçişi Kittel modelini baz almak suretiyle incelenebilir. Daha da ileri hesaplamalar uygulanan elektrik alanın faz geçiş noktası T_c sıcaklığının dikkate değer miktarda etkilendiğini ortaya koydu.

Soğutulurken TlGaSe₂ kristali $T_i \sim 116$ K civarında oransız fazdan oranlı faza II. tür faz geçişine uğrar. Daha sonra ise Curie sıcaklığı $T_c \sim 107$ K'de [Aliev et al., 1984] I. tür faz geçişi ile oranlı antiferroelektrik faz geçişine uğrar. Yapısal incelemelere göre, oransız faza geçiş Brillouin bölgesindeki $q_i(\delta, \delta, 0.25)$ [Mc Morrow et al., 1990] ile karakterize edilen modun yumuşaması ile olur. Burada δ oransızlık parametresidir ($\delta=0.012$). $T_c \sim 107$ K deki oranlı antiferroelektrik faz geçişi soft modun $q_c(0,0,0.25)$ deki değerinde iken yumuşaması ile olur. Bu faz geçişinde birim hücre katmanlara dik yönde dört kat artar. Curie sabiti bu noktada 10^3 civarında olduğu saptanmıştır [Volkov et al., 1984]. Antiferroelektrik fazın simetrisi henüz belirlenmemiştir.

Yukarıda ifade edilen faz geçişleri ile birlikte, yakın zaman önce zayıf bir ferroelektriklik de gözlenmiştir [Allakhverdiev⁽⁵⁾ et al., 2000]. Bu geçiş [Dvorak et al., 1976]'nın önerdiği eşit olmayan iki alt örgü modeli ile açıklanır. [Allakhverdiev⁽¹⁰⁾ et al., 2000]'da kristalin çok enteresan bir özelliği olduğunu gözlediler. Elektrik alan altında dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı incelenirken oranlı faz geçiş sıcaklığının garip bir davranış gözlemlendi ve bu antiferroelektrik faz

geçişine yoruldu. TiGaSe_2 için elde edilen deneysel sonuçlar baz alınmak suretiyle eşit olmayan iki alt örgü modeli geliştirildi.

Bu fiziksel düşünce tarzı altında kristalin dielektrik davranışını ortaya koymak üzere teorik düşünce olarak tamamen antiferroelektrisitenin klasik Kittel modeli üzerine durulmuştur. Bu modele göre antiferroelektrik durum antiparalel olarak yönelmiş P_a ve P_b alt örgü polarizasyonlarının varlığı ile karakterize edilir. Bu düşünce ile şiddetli elektrik alanın etkisi altında antiferroelektrik kristalin serbest enerji yoğunluğu şöyle ifade edilir:

$$f = \alpha(P_a^2 + P_b^2) + \beta P_a P_b + \gamma(P_a^4 + P_b^4) - (P_a + P_b)E - \delta(P_a^2 + P_b^2)E - \lambda(P_a^2 + P_b^2)E^2 \quad (4.43)$$

burada α parametresi sıcaklığa $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ şeklinde bağlıdır. Alt örgülerin polarizasyonları yerine $P_A = P_a - P_b$ ve $P_F = P_a + P_b$ ifadelerini kullanmak daha uygun olur. Bu ifadeler sırayla antiferroelektrik ve ferroelektrik durumlar tanımlar. Bunları yerine yazdıktan sonra kristalin enerjisi:

$$f = \frac{1}{2}\alpha P_A^2 + \frac{1}{2}\alpha P_F^2 - \frac{1}{4}\beta P_A^2 + \frac{1}{4}\beta P_F^2 + \frac{1}{8}\gamma P_A^4 + \frac{3}{4}\gamma P_A^2 P_F^2 + \frac{1}{8}\gamma P_F^4 - P_F E - \frac{1}{2}\delta E P_A^2 - \frac{1}{2}\delta E P_F^2 - \frac{1}{2}\lambda E^2 P_A^2 - \frac{1}{2}\lambda E^2 P_F^2 \quad (4.44)$$

olur. Serbest enerjinin antiferroelektrik durum P_A polarizasyonuna göre minimizasyonu

$$\alpha P_A - \frac{1}{2}\beta P_A + \frac{1}{2}\gamma P_A^3 + \frac{3}{2}\gamma P_A P_F^2 - \delta E P_A - \lambda E^2 P_A = 0 \quad (4.45)$$

denklemini verir. Antiferroelektrik durumda $P_F = 0$ yazılabilir. Böylece;

$$\frac{1}{2}\gamma P_A^3 + \left(\alpha - \frac{1}{2}\beta - \delta E - \lambda E^2 \right) P_A = 0 \quad (4.46)$$

eşitliği elde edilir. Buradan denklemden P_A çözülürse:

$$P_A = \sqrt{\frac{\beta + 2E\delta + 2E^2\lambda - 2\alpha}{\gamma}} \quad (4.47)$$

Antiferroelektrik durum için dielektrik duygunluk ifadesi polarizasyon ifadesinin dış alana göre türevinden:

$$\chi = \frac{dP_A}{dE} = \frac{\delta + 2E\lambda}{\sqrt{\frac{\beta + 2E\delta + 2E^2\lambda - 2\alpha}{\gamma}}} \quad (4.48)$$

elde edilir. Faz geçiş sıcaklığında $\chi \rightarrow \infty$, bu durumda;

$$\beta + 2E\delta + 2E^2\lambda - 2\alpha = 0 \quad (4.49)$$

sonucuna varılır. Sonuç olarak $\alpha = a_0(T - T_0)$ ifadesi de dikkate alınmak suretiyle uygulanan elektrik alanın fonksiyonu ile değişen antiferroelektrik faz geçişinin Curie sıcaklığı için bir ifade elde edebiliriz:

$$T_c = T_0 + \frac{\beta}{2a_0} + \frac{\delta}{a_0}E + \frac{\lambda}{a_0}E^2 \quad (4.50)$$

Son olarak elektrik alan uygulandığında Curie sıcaklığının elektrik alan bağımlılığının ortaya koyduğu minimum değeri:

$$\frac{dT_c}{dE} = \frac{\delta + 2E\lambda}{a_0} = 0 \quad (4.51)$$

olarak elde edilir. Buradan

$$E = -\frac{\delta}{2\lambda}$$

(4.51)

bulunur. $\delta < 0$ durumunda T_c için

$$T_c = T_0 + \frac{\beta}{2\alpha_0} - \frac{|\delta|}{\alpha_0} E + \frac{\lambda}{\alpha_0} E^2 \quad (4.53)$$

yazılabilir. Yukarıda ifade edilen deneysel sonuçlara göre uygulanan alanın faz geçiş sıcaklığına dikkate değer bir değişim kazandırdığı ve bu değişim (4.53) ile ifadesi ile tanımlanabilir.

Böylece $TlGaSe_2$ kristalinde gözlenen elektrik alan etkisi antiferroelektrisitenin Kittel modeli ile açıklamak uygun olur. Buna göre; $TlGaSe_2$ kristalinin yapısında iki alt örgü polarizasyonunun varlığı hakkında $TlInS_2$ kristaline benzer şekilde yeni bir öneri verilebilir. Literatürden bilindiği gibi $TlGaSe_2$ ve $TlInS_2$ kristalleri öz olmayan ve öz ferroelektrik özelliklere sahiptir ve bunlar yumuşak modun Brillouin bölgesinin kenarında ve merkezinde yoğunlaşması ile karakterize edilir. Bu görüşler ışığında öz olmayan ve öz polarizasyon alt örgülerinin varlığı bu kristalin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimini tanımlamak açısından iki alt örgü polarizasyonlarının da içinde bulunduğu yeni bir model önerilebilir. $TlGaSe_2$ içinde alt örgülerin etkileşimini dikkate almak suretiyle serbest enerji ifadesi $\lambda P_i P_p$ çapraz terimi serbest enerjiye dahil edilir:

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha}{2} Q Q^* + \frac{\beta}{4} (Q Q^*)^2 + i \frac{\delta}{2} \left(Q \frac{dQ^*}{dx} - Q^* \frac{dQ}{dx} \right) + \frac{k}{2} \frac{dQ}{dx} \frac{dQ^*}{dx} \\ f(x) = & \frac{\gamma}{2} (Q^8 + Q^{*8}) + i P_i \xi (Q^4 - Q^{*4}) + \frac{\eta}{2} Q Q^* P_i^2 + \frac{1}{2\chi_0} P_i^2 - P_i E + \\ & \frac{a}{2} P_p^2 + \frac{b}{4} P_p^4 + \frac{c}{2} \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 + \frac{d}{2} \left(\frac{d^2 P_p}{dx^2} \right)^2 + \frac{f}{2} P_p^2 \left(\frac{dP_p}{dx} \right)^2 - P_p E + \lambda P_i P_p \end{aligned} \quad (4.54)$$

Böylece iki alt örgü modelini baz alarak yukarıda ifade edilen etkiler açıklanır. Bu benzer model $TlGaSe_2$ için sadece kuvvetli etkileşim içinde olan alt örgülerin

Çapraz etkileşim terimlerini içerir. Buna göre; 108 K sıcaklığındaki antiferroelektrik oranlı faz ge i i açıkladı.



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında TlInS_2 ve TlGaSe_2 katmanlı kristallerinin dielektrik özellikleri gerek deneysel gerekse teorik olarak incelenmiştir. Bu bağlamda kristaller ile ilgili olarak yapılan işler, ortaya konan sonuçlar ve dayandığı temeller aşağıdaki gibi açıklanmaya çalışılmıştır.

1. TlInS_2 kristalinin 195 K civarında bir omuz ortaya koyduğu literatürdeki çalışmalardan belli olan bir davranıştır. Bu sıcaklık civarında kristalin iki fazın eşzamanlı olacak şekilde bu sıcaklık civarında bulunacağı tahmin edilen bir davranış olmakla beraber bu iddiayı destekler nitelikte bir çalışma mevcut değildir.

Bir kristal için her bir farklı yapıya farklı bir durulma zaman sabiti karşılık gelir. Bundan dolayı sıcaklık bağımlı durulmanın açık bir şekilde bu sıcaklık bölgesinde kaç çeşit farklı fazın olduğunu gösterir. Bu gerçeğe dayanmak suretiyle omuz bölgesinde böyle bir yapının var olup olmadığı ve varsa kristalin bu bölgede ortaya koyduğu diğer özelliklerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için oda sıcaklığından itibaren soğutulan kristal omuz bölgesi civarındaki sekiz farklı sıcaklık noktasında 30 dakika kadar bekletilmiştir. Bu bekletme esnasında dielektrik sabitin zamana göre değişimi incelenmiştir. Bu ölçümler her bir sabit tutulan sıcaklık için birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları göstermiştir ki dielektrik sabit zamanla exponensiyel olarak azalmaktadır. Bu davranış teorik sonuçlar ile uyum içerisinde olup sonuçların teoriye fit edilmesi ile zaman relaksasyonunun bu bölgede iki farklı fazı ortaya koymaktadır. Zaman relaksasyon sabitlerinin $\sim 10^4$ sn mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Bu relaksasyon zamanlarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde her iki fazın karakteristik zaman sabitleri sıcaklıkla ilginç bir sonuç ortaya koymaktadır. Zira; yapılardan biri diğerini yavaşça yok ederek daha düşük sıcaklıklarda kristalin yapısına daha da hakim olmaktadır.

2. TlInS_2 kristalinin oransız faz içerisinde dielektrik sabitin zaman bağımlılığı üzerinde de durulmuştur. Bu amaçla 206 K deki oransız faz geçiş sıcaklığının altında ve üstündeki sıcaklıklarda beklenmek suretiyle kristalin dielektrik sabitin zaman

bağımlılıkları ve karakteristik zaman relaksasyon sabitleri yukarıdaki gibi hesap edilmiştir. Yapılan hesaplamalar 206.6 K deki zaman durulmasının 360 sn 204.7 K dekinin ise 1500 sn civarında olduğunu göstermiştir. Dikkat edilirse dielektrik sabitin zamanla değişimi üsteldir ve bu sonuç kristal içerisinde rasgele dağılmış olan kusurların alanı ile oransız fazdaki domain benzeri soliton yapının etkileşimi dikkate almak sureti ile açıklanır. Kristalin sıcaklığı stabilize edildikten sonra soliton benzeri domen yapı kristaldeki kusurların alanlarının etkisi altında kalır ve soliton yapısının sinüsel modüle olmuş faz durumuna geri dönmesine sebep olur. Bu olay ise solitonların sayısını artmasına ve polar bölgelerin hacminin azalmasına sebep olduğundan dolayı kristalin a.c. alanına cevabı azalmış ve dielektrik sabit düşmüş olur.

3. TiInS_2 kristali ile ilgili diğer bir çalışma ise kristalin faz ardışık faz geçişleri civarında ortaya koyduğu dielektrik sabitin sıcaklık bağımlılığı hakkında yeni bir teorik model geliştirilmesi hakkındadır. Bilindiği gibi kristal 216 K ve 206 K sıcaklıklarında ardışık oransız ve 204 K ile 201 K sıcaklıklarında oranlı faz geçişi ortaya koyar. Kristalin ortaya koymuş olduğu sıcaklıklara göre daha önceden literatürde I. tip ferroelektrikler için uygulanan fenomenal model 204 K'de II. tip ferroelektrikler için uygulanan model ise 201 K deki faz geçişini teorik olarak destekler niteliktedir. Yani tüm faz geçişlerini sıcaklığa göre ortaya koyan bir model mevcut değildir. Bu sebeple bu çalışmada ardışık faz geçişlerini ortaya koyan yeni bir model teşkil edilmesi üzerinde durulmuştur.

Bu modele göre her I. ve II. tip oransızlığı dikkate almak suretiyle her iki potansiyelin toplamından oluşan yeni bir model sunulmuştur. Bu modele göre kristalin ardışık fa geçişleri civarındaki polarizasyonu her öz ve öz olmayan kısımların toplamından ibaret olup dielektrik sabit de yine polarizasyonda olduğu gibi her iki kısmın toplamından ibarettir. Modelin çözümü dielektrik sabitin ardışık faz geçişleri esnasında sıcaklıkla değişimini mükemmel bir şekilde ortaya koyduğu yapılan fit çalışması ile de desteklenmiştir.

4. TiInS_2 kristaline benzer şekilde TiGaSe_2 ile ilgili olarak 106 – 100 K aralığında 1 K ara ile oda sıcaklığından soğutulan kristalin sıcaklık set edilmek

suretiyle dielektrik sabitin zaman bağımlılığı ölçülmüş ve bu sıcaklık aralığında iki farklı karakteristik zaman relaksasyon sabiti elde edilmiştir. Bu zaman sabitlerinin sıcaklığa aşırı şekilde bağlı oldukları anlaşılmış ve 101 K'de anormal bir artış ortaya koydukları belirlenmiştir. Bu sıcaklık bölgesinde iki farklı durulma zamanının elde edilmesi direk olarak bu sıcaklık bölgesinde iki farklı karakterde mikroskobik bölgenin varlığını işaret eder ve bu sıcaklık bu kristal için kilitleme geçişinin olduğu sıcaklık olarak ortaya çıkar.

5. TlGaSe_2 kristali ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar gerçekten dikkate değerdir. Zira ilk çalışma 90-140 K aralığındaki faz geçişleri civarındaki termal histerezis deneysel olarak ölçülmüştür. Yapılan dielektrik ölçümleri TlGaSe_2 kristalinde 3 K civarında bir termal histerezis göstermiştir.

TlGaSe_2 kristalinde oda sıcaklığından daha önce gözlenen oransız faz içerisinde farklı sıcaklık noktalarından dönmek suretiyle gerçekleştirilen ısıtma prosesleri sonucunda ortaya çıkan termal histerezislerin belli bir sıcaklıktan sonra ortaya çıkmaya başladığı ve dönüş sıcaklığının daha da düşmesi ile bu histerezisin arttığı görülmüş ve elde edilen sonuçlarında değerlendirilmesi ile bu kristalde soliton rejiminin 150 K civarında oluşmaya başladığı belirlenmiştir.

TlGaSe_2 kristalinde soliton rejiminin meydana geldiği sıcaklığın altında 120 K ve üstünde 180 K sıcaklıklarında bekletilen kristalin dielektrik sabitin zamanla değişimi incelenmiş ve sonuçlar sabitin zamanın üstel fonksiyonu olacak şekilde azaldığını göstermiştir. Elde edilen deneysel sonuçların teori ifadelerine ile fit edilmesi ile 120 K sıcaklığında dielektrik sabitin karakteristik durulma zamanının 600 sn ve 170 K sıcaklığında ise 800 sn civarında oldukları hesap edilmiştir.

6. TlGaSe_2 kristalinin dış elektrik alanın etkisinde dielektrik sabitini sıcaklık bağımlı davranışı oldukça ilginçtir. Kristalin faz geçiş sıcaklığı küçük alanlar altında düşük sıcaklıklara doğru kayarken alanın belli bir değerinden sonra faz geçiş sıcaklığı yüksek sıcaklıklara doğru kayma göstermektedir. Bu davranış tamamen kristal içinde mevcut iki alt örgünün varlığını ve antiferroelektrik formda olduklarının açık bir göstergesi olarak göze çarpar. Alan yavaşça artarken alana ters yönde polarizasyona

sahip alt örgü polarizasyonu alan yönüne yönelirken belli bir değerden sonra da alan yönüne yönelmiş bu polarizasyonunun değeri artan alanlar ile daha da artarak faz geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymaya sebep olur.

Bu sonuç göz önüne alınmak sureti ile birbirine zıt yönlü iki polarizasyondan ibaret olan Kittel modeli modifiye edilmiş ve yeni bir model TlGaSe_2 dış alandaki davranışını ifade etmek için basit bir model teklif edilmiş ve çözülmüştür.

7. TlGaSe_2 kristalinde 120 K sıcaklığında kristal 3 saat bekletilmek suretiyle tekrar ısıtılan kristalin faz geçiş sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara doğru kayma ile sonuçlandığı ve böylece hafıza etkisinin varlığı belirlenmiştir. Hafıza etkisi bu kristalde hareketli kusurlarla faz modülasyonunun etkileşimi ve bu kusurların yavaş hareketliliğinden dolayı faz geçiş sıcaklığının olması gerekenden daha düşük sıcaklıklara sarkması ile açıklandı. Ayrıca ardışık faz geçişleri bölgesinde üç defa ardışık soğutma ve ısıtma işlemi gerçekleştirilmiş olup sonuç olarak her bir döngü sonunda histerezis miktarının arttığı görülmüştür. Bu sonuç kristalin her döngüde maruz kaldığı kusur etkisinin artması ile açıklanmıştır.

8. TlGaSe_2 kristalinde oda sıcaklığından itibaren soğutma esnasında literatürde sadece birkaç deneysel teknik ile ortaya konan oransız faz geçişi ilk defa dielektrik spektroskopisi yöntemi ile 242 K civarında gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar 7. maddede ifade edilen hafıza etkisinin kristalde gözlenmesi direkt olarak beklenen sıcaklığın oransız faz bölgesi içerisinde kaldığı ve 242 K sıcaklığında görülen faz geçişinin bir oransız faz geçişi olduğu fikrini vermektedir. Ayrıca bu faz geçişinde gözlenen pikin sert olmayışı ve pikin intensitesinin fazla olmaması da oransız tipte bir faz geçişi olduğu fikrini vermektedir.

KAYNAKLAR

- Gerald Burns, Solid State Physics, Academic Press, San Diego, 1990
- Kenji Uchino, Ferroelectric Devices, Marcel Dekker, New York, 2000
- R. A. Cowley, Structural Phase Transitions, Taylor & Francis Ltd, Great Britain, 1981
- Zehra Avcılar, Katmanlı TiInS_2 'nin Faz Geçişleri Etrafında Durulma Özellikleri, Yüksek Lisans tezi, İTÜ, 1997
- Charles Kittel, Introduction to solid state physics, New York, Wiley, 1996
- J. R. Hook, H. E. Hall, Solid State Physics, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 1998
- I. Bunget, M. Popesco, Physics of Solid Dielectrics, Elsevier, 1984
- B. Strukov, A. P. Levanyuk, Ferroelectric Phenomena in Crystals, New York, Springer-Verlag, 1998
- Neil W. Ashcroft, Solid State Physics, Saunders College Publishing, USA, 1976
- Minoru Fujimoto, The Physics of Structural Phase Transitions, Springer-Verlag, 1997
- Herman Z. Cummins, Physics Reports (Review section of Physics Letters), 185, Nos. 5 & 6 (1993) 211-409, North Holland.
- Dragan Damjanovic, Rep. Prog. Phys. 61, 1267-1324, (1998)
- Fousek J. and Janovec, V, J. Appl. Phys. 40 135, 1969
- J. Grigas, Microwave dielectric Spectroscopy of Ferroelectric and Related Materials, Gordon and Breach Publ., Amsterdam, 1996
- R. Blinc, P. Prelovsek, A. Levstik and C. Filipic, Physical Review B, Vol. 23, No: 3, 1984
- W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves and H. G. Schnering, Phys Rev., B26, 3211 (1982)
- F. M. Salaev, K. R. Alakhverdiev and F. A. Mikailov, Ferroelectrics, 131, 163 (1992)
- S. Kashida and Y Koboyashi, J. Phys., Cond. Matt. 11, 1027-1035, 1999
- S. B. Vukhrushev, V. V. Zhdanova, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, K. R. Alakverdiev, R. A. Aliev and R. M. Sardarly, JETP Lett. 39 291, 1984
- D. F. McMorrow, R. A. Cowley, P. D. Hatton, and J. Banys, J. Phys.: Cond. Matt., 2, 3699 (1990)

- G. I. Abutalybov, A. A. Aliev, L. S. Larionkina, I. K. Neiman-zade and E. Yu. Salaev, Fiz. Tvers. Tela, 26, 846-848, 1983
- N. Mamedov, S. Iida, T. Matsumoto, H. Uchiki and Y. Tanaka, 11th Int. Conf. On Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11, Salford, 8-12 September 1997, Inst. Phys. Conf. Ser. No 152, page 899
- K. R. Allakhverdiev, M. M. Godzhaev, A. I. Nadzhafov and R. M. Sardarly, Fiz. Tverd. Tela 22, 2533-2536, 1982
- N. M. Gasanly, A. F. Goncharov, N. N. Melnik A. S. Ragimov and V. I. Tagirov, Phys. Stat. Sol. (b) 116, 427, 1983
- G. B. Agladzade, B. P. Antonyuk, V. M. Burlakov, E. A. Vinogradov and G. n. Zhizhin, Fiz. Tverd. Tela, 23, 3289, 1981
- J. Banys, A. Brilingas and J. Grigas, Phase transitions, Vol. 20, pp. 211-219, 1990
- N. M. Gasanly, H. Özkan and A. Çulfaz, Phys. Stat. Sol. 140, K1, 1993
- S. N. Mustafaeva, V. A. Aliev and M. M. Asadov, Fiz. Tverd. Tela, 40, 48-51, 1998
- T. G. İbragimov, I. I. Aslanov, Solid State Comn., 123, 339-341, 2002
- K. R. Alakhverdiev⁽¹⁾ and N. M. Gasanly, Solid State Comn., Vol 94, No:9, pp. 777-782, 1995
- K. K. Mamedov, A. M. Abdullaev and E. M. Kerimova, Phys. Stat. Sol., (a) 94, 115, 1986
- M. A. Aldzhanov, N. G. Guseinov and Z. N. Mamedov, Phys. Stat. Sol., (a) 100, K1 45, 1987
- B. R. Gadzhiev, Mir-Hasan Yu. Seidov and V. R. Abdurrahmanov, Fiz. Nizk. Temp. 21, 1241-1245, 1995
- N. A. Abdullaev, K. R. Alakhverdiev, G. L. Belenskii, T. G. Mamedov, R. A. Suleimanov and Ya. N. Sherifov, Sol. State Comn. Vol 53, No 7, pp. 601-602, 1985
- K. R. Alakhverdiev⁽²⁾, F. M. Salaev, F. A. Mikailov and T. S. Mamedov, Fiz. Tverd. Tela 34, 3615-3617, 1992
- R. A. Aliev, K. R. Alakhverdiev, A. I. Baranov, N. R. Ivanov, R. M. Sardarly, Phys. Solid State, 26, 775 (1984)
- V. A. Aliev, E. F. Bagırzade, N. Z. Gasanov and G. D. Guseinov, Phys. Stat. Sol. (a) 102. K109, 1987



- K. R. Alakhverdiev⁽³⁾, M. A. Aldzhanov, T. G. Mamedov, E. Yu. Seidov, *Solid Stat. Comm.*, Vol 58, No. 5, pp. 295-297, 1986
- Yu. P. Gololobov, V. M. Perga, I. N. Salivonov and E. E. Shchigol, *Fiz. Tverd. Tela* 34, 115-118, 1992
- K. R. Alakhverdiev⁽⁴⁾, F. M. Salaev, F. A. Mikailov and T. S. Mamedov, *Pis'ma Zh. Teor. Fiz.* 56, No. 3, 153-155, 1992
- K. R. Alakhverdiev⁽⁵⁾, N. D. Akhmed-zade, T. G. Mamedov, T. S. Mamedov, M. Y. Seidov, *Low Temp. Physics*, 26, 56 (2000)
- K. R. Alakhverdiev⁽⁶⁾, F. M. Salaev, F. A. Mikailov and T. S. Mamedov, *Fiz. Tverd. Tela* 34, 3615-3617, 1992
- HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer el kitabı
- K. R. Alakhverdiev⁽⁷⁾, F. A. Mikailov, A. M. Kulibekov and N. Türetken, *Phase Transitions*, Vol 67, pp. 457-465, 1997
- R. Blinc, P. Prelovsek, A. Levstik and C. Filipic, *Physical Review B*, Vol. 23, No: 3, 1984
- N. Mashiyama and N. G. Unruh, *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* 16, 5009, 1983
- I. M. Shmyt'ko and B. Sh. Bagaautdinov, *Crystallography report*, Vol. 43, No. 4, pp. 680-688, 1998
- C. L. Folcia, J. M. Perez-Mato and M. J. Tello, *Phys. Rev. B*, 38, 821, 1988
- A. A. Anikeev, V. M. Burlakov, M. R. Yakheev, *Phys. Solid State* (1990), 2131
- K. R. Alakhverdiev⁽⁸⁾, N. Türetken, F. M. Salaev, F. A. Mikailov, *Solid State Comm.* 35, (1995), 177
- Yu. V. Ilisavsky, V. M. Sternin, R. A. Suleimanov, F. M. Salaev and M. Yu. Seidov, *Phys. Solid State*, 33, 104 (1991)
- A. P. Levanyuk and D. G. Sannikov, *Sov. Phys. Solid State*, 18, 245 (1976)
- N. Mashiyama and N. G. Unruh, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16, 5009 (1983)
- A. P. Levanyuk, *Incommensurate phase transitions in Dielectrics*, 1986
- D. G. Sannikov, *Incommensurate phase transitions in Dielectrics*, 1986
- Y. Ishibashi, *Incommensurate phase transitions in Dielectrics*, 1986
- J. C. Toledano, J. Schneck, G. Errandonea, *Incommensurate phase transitions in Dielectrics*, 1986
- I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys.-JETP*, 19, 960
- W. L. McMillan, 1976, *Phys. Rev. B* 14, 1496



- A. P. Levanyuk, D. G. Sannikov, 1976, Sov. Phys.-Solid State 18, 245
- R. A. Cowley, A. D. Bruce, 1978, J. Phys. C11, 3577
- S. V. Berezovsky, V. F. Klepikov, J. Phys.: Condensed Matter 12 (2000) 311-322
- Y. Ishibashi, H. Shiba, J. Phys. Soc. Japan: 45, 409, 1978
- R. A. Suleimanov, M. Yu. Seidov, F. M. Salaev and F. A. Mikailov, Phys.Solid State, 35, 177 (1993)
- B. R. Gadjiev, M. Yu. Seidov, V. R. Abdurakhmanov, Phys.Solid State, 38, 3 (1996)
- F. M. Gashimzade, B. R. Gadjiev, K. R. Alakhverdiev, R. M. Sardarly, V.Ya.Shteinshraiber, Phys.Solid State, 27, 2287 (1985)
- A. A.Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, K. R. Alakhverdiev and R. M. Sardarly, Phys.Solid State, 25, 2061 (1983)
- R. A. Aliev, K. R. Alakhverdiev, A. I. Baranov, N. R. Ivanov, R. M. Sardarly, Phys.Solid State, 26, 775 (1984)
- K. R. Alakhverdiev⁽⁹⁾, S. S. Babaev, M. M. Tagiev and M. M. Shirinov, Phys.Stat.Sol., b151, 7 (1989)
- V.Dvorak and Y.Ishibashi, J. Phys.Soc.Japan, 41, 548 (1976)
- K. R. Alakhverdiev⁽¹⁰⁾, N. D. Akhmed-zade, T. G. Mamedov, T. S. Mamedov, M. Y. Seidov, Low Temp.Physics, 26, 56 (2000)
- R. A. Aliev, K. R. Alakhverdiev, A. I. Baranov, N. R. Ivanov, R. M. Sardarly, Phys. Solid State, 26, 775 (1984)
- D. F. McMorrow, R. A. Cowley, P. D. Hatton, and J. Banys, J. Phys.: Cond. Matt., 2, 3699 (1990)
- A. A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, S. P. Lebedev, A. M. Prokhorov, R. A. Aliev and K. R. Alakhverdiev, JETP Letters, 37, 517 (1984)

ÖZGEÇMİŞ



Erdoğan ŞENTÜRK 07.07.1970 yılında Sinop ilinin Ayancık ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1988 yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Fizik bölümünden 1992 yılında lisans derecesi ile mezun oldu. 1993 yılında kadar özel bir üniversitesi hazırlık dershanesinde fizik öğretmenliği yaptıktan sonra YÖK tarafından açılan yurt dışı sınavlarını kazanarak aynı zamanda Sakarya Üniversitesi fizik bölümüne araştırma görevlisi olarak girdi. Ankara ve İstanbul'da bir süre İngilizce kurslarına katıldı. 1996 yılında askerlik görevini Kars Sarıkamış'ta tamamladıktan sonra aynı yıl içinde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde başladığı yüksek lisansını 1998 yılında tamamladı. Aynı yıl içinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora programına başladı. Daha sonra YÖK tarafında 35-c maddesi ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde doktora süresince görevlendirildi ve halen buradaki görevine devam etmektedir. Erdoğan ŞENTÜRK'ün çeşitli dergilerde olmak üzere 7 tanesi SCI kapsamında olan toplam 11 makalesi ve çeşitli konferanslarda poster ve sözlü olmak üzere 10 tane bildirisi mevcuttur.