

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

SOL-JEL YÖNTEMİYLE POTASYUM
SODYUM NİYOBAT (KNN) İNCE FİLM
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YAŞAR SAYDAM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2012

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

SOL-JEL YÖNTEMİYLE POTASYUM
SODYUM NİYOBAT (KNN) İNCE FİLM
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YAŞAR SAYDAM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANLARI
YRD. DOÇ. DR. EBRU MENŞUR ALKOY
YRD. DOÇ. DR. KORAY ÖZTÜRK

GEBZE

2012

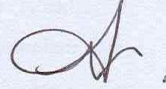


YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04.07.2012... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yazar: Saydam.....'ın tez çalışması Malzeme Bil. ve Msh. Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Ebru MENSUR ALKOY 

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Koray Öztürk 

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Serkan TOPALOĞLU 

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Yahya K. Tür 

ÜYE

: Doç. Dr. Hüseyin Yılmaz 

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03./09./2012 tarih ve 2012./31..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Prof. Dr. Ali ALKOMRU
Enstitü Müdürü

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: SOL-JEL YÖNTEMİYLE POTASYUM SODYUM NİYOBAT (KNN) İNCE FİLM ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI: YAŞAR SAYDAM

Kurşun esaslı malzemelerin çevreye zararından dolayı, kurşunsuz malzemeler çok caziptirler. Kurşunsuz ferroelektrikler malzemeler arasında potasyum sodyum niyobat $[(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - (KNN)]$, sahip olduğu yüksek Curie sıcaklığı ve kıyaslanabilir elektriksel özelliklerinden dolayı kurşun esaslı malzemelere karşı uygun bir alternatiftir. Bütünleşik aygıtların geliştirilmesinde ince film ferroelektrikler çok önemlidir. Ferroelektrik malzemeler, algılayıcı, eyleyici kapasitör ve hafıza elemanlarında kullanılırlar. Bu tez çalışmasında, saf, sol-jel spin (dönerek) kaplama yönteminde alkoksit çözeltisi kullanılarak platin (Pt) kaplı, silisyum (Si) altlıklar üzerine, CuO veya Li katkılı KNN ince filmler hazırlanmıştır. Filmler, normal atmosfer altında 700 °C sıcaklıkta son ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu ısıl işlem sırasında oluşan yaş filmlerde meydana gelen bozunma ve faz dönüşümleri DSC/DTA ve FTIR analizleri ile gözlemlenmiştir. XRD ve SEM analiz yöntemleriyle yapısal özellikler incelenmiştir. İnce filmlerin elektriksel özellikleri ise polarizasyon-elektrik alan, sızıntı akım ve yorulma ölçümleriyle incelenmiştir. K: Na oranı 0,5:0,5 olan katkısız KNN ince film için yaklaşık 40 $\mu C/cm^2$ 'lik $2P_r$ değerine sahip polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz eğrisi gözlemlenmiştir. CuO katkısının sızıntı akım değerinde azalma yarattığı gözlemlenmiştir.

SUMMARY

THESIS TOPIC: CHARACTERIZATION OF POTASSIUM SODIUM NIOBATE THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

AUTHOR NAME: YAŞAR SAYDAM

Lead-free materials are attractive due to environmental considerations. Among lead-free ferroelectrics, potassium sodium niobate $[(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - (KNN)]$ is a favorable alternative to lead-based ferroelectrics, due to its comparable ferroelectric and piezoelectric properties and its high Curie temperature. Thin film ferroelectrics are very important for development of integrated devices. Ferroelectric materials are used in sensors, actuators, capacitors and memory devices. In this study, both pure and doped KNN (with CuO or Li) thin films on platinum (Pt) coated silicon (Si) substrates were fabricated from alkoxide precursor solutions using sol-gel spin coating method. The films were finally annealed at 700 °C in air. During the annealing process, decomposition and phase formation behaviour of the green films were monitored by DSC/DTA and FTIR analysis. Their structural and electrical properties were investigated using XRD and SEM techniques and polarization-electric field (P-E), leakage current and fatigue measurements, respectively. Undoped KNN thin film with K:Na ratio of 0.5:0.5 showed a polarization-electric field (P-E) hysteresis loop with $2P_r$ value of $\sim 40 \mu C/cm^2$. CuO doping, decreases the value of leakage current in thin films.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince, bana proje asistanlığı fırsatını sunan ve benimle paylaştıkları bilgi ve birikimleri sayesinde ufkumu genişleten saygıdeğer danışman hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ebru Menşur ALKOY, Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK ve Prof. Dr. Sedat ALKOY’a teşekkürü bir borç bilir, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında bana fiili olarak yardım eden, Sayın Ahmet Nazım, Adem Şen, Levent Salim Aktuğ, Salih Durdu, Ömer Faruk Deniz ve Ayşe Berksoy Yavuz’a emekleri için teşekkür ederim. Ayrıca, G.Y.T.E Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Elektronik Malzemeler Laboratuvarındaki arkadaşlarıma da bana verdikleri yardımlar için ve paylaştığımız güzel günler için teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi, bu dönemde de maddi ve manevi olarak bana destek olan ve ömrüm boyunca hep yanımda olacaklarını bildiğim sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİ	2
2.1 Ferroelektrik Özellik	3
2.2 Ferroelektrik Hafıza Aygıtları (FRAM)	6
2.3 Kurşun Zirkonyum Titanat ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZT)	6
2.4 Perovskit Yapıda Olmayan Kurşunsuz Ferroelektrik Malzeme Örnekleri	8
2.4.1 Bizmut Tabakalı Yapıya Sahip Ferroelektrik Malzemeler	8
2.4.2 Tungsten Bronz Yapılı Ferroelektrik Malzemeler	9
2.5 Perovskit Yapılı Kurşunsuz Ferroelektrik Malzeme Örnekleri	9
2.5.1 Baryum Titanat (BaTiO_3 , BT)	9
2.5.2 Baryum Stronsiyum Titanat ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BST)	10
2.5.3 Bizmut Sodyum Titanat ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$, BNT)	10
2.5.4 Potasyum Sodyum Niyobat ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$, KNN)	10
2.6 İnce Film KNN Üretimi	13
2.6.1 Sol-Jel Spin Kaplama Yöntemi ile İnce Film Üretimi	13
2.6.2 Pechini Yöntemi	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	16

3.1 Sol-Jel Spin Kaplama Yöntemi ile KNN İnce Film Üretimi	16
3.2 Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri	18
4. SONUÇLAR VE İRDELEMESİ	19
4.1 Çözeltilerden Elde Edilen Tozların Yapısal Analizi	19
4.2 Elde Edilen KNN İnce Filmlerin XRD Faz Analizleri	22
4.3 KNN İnce Filmlerin Mikroyapısal Analizleri	23
4.4 KNN İnce Filmlerin Elektriksel İncelemeleri	27
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	36
5.1 Genel Sonuçlar	36
5.2 Öneriler	38
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	43

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
$^{\circ}\text{C/dk}$	Derece Santigrat/dakika
$^{\circ}\text{A}$	Angstrom
$\mu\text{C/cm}^2$	Mikrokulomb/santimetrekare
Θ	Teta
A	Amper
c/s	Döngü/saniye
kV/cm	Kilovolt/santimetre
GHz	Gigahertz
KHz	Kilohertz
M	Molar
MHz	Megahertz
ml	Mililitre
ms	Milisaniye
pCN^{-1}	Pikokulomb/Newton
VmN^{-1}	Voltmetre/Newton
THz	Terahertz
T_c	Curie Sıcaklığı
BNT	$\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (Bizmut sodyum titanat)
BST	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (Baryum stronsiyum titanat)
KNN	$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (Potasyum sodyum niyobat)
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
PT	PbTiO_3 (kurşun titanat)
PZ	PbZrO_3 (kurşun zirkonat)
PZT	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (kurşun zirkonyum titanat)
$\epsilon, \epsilon_{33}/\epsilon_0$	Dielektrik Sabiti
n	Kırınım indisi
P_r	Kalıntı Polarizasyon
P_s	Doyum Polarizasyonu
E_c	Zorlayıcı Elektrik Alan
E	Elektrik Alan

k_{33}	Elektromekanik bağlaşma katsayısı
K_p	Piezoelektrik bağlaşma katsayısı
d_{31}, d_{33}	Piezoelektrik yük katsayısı
$S_{\max}/E_{\max}$	Normalize Gerinim
g_{31}, g_{33}	Piezoelektrik Gerinim Katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Çeşitli polarizasyon mekanizmaları	3
2.2: Temsili P-E histerisiz döngüsü grafiği	4
2.3: ABO_3 perovskit yapı şekli	7
2.4: $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ faz diyagramı	8
2.5: $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ ikili faz diyagramı	11
3.1: Sol-jel spin kaplama yöntemi ile KNN ince film üretimi akış şeması	17
4.1: Sol-jel çözeltisinde elde edilmiş saf KNN tozunun DSC grafiği	19
4.2: Sol-jel çözeltisinde elde edilmiş saf KNN tozların farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesi sonucu elde edilen XRD desenleri	20
4.3: Sol-jel çözeltisinde elde edilmiş saf KNN tozların farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesi sonucu elde edilen FTIR soğurma eğrileri	21
4.4: 150°C 'de 5 dk ve 400°C 'de 10 dk olarak ara ısıtma işlem görmüş katkısız KNN filmlerin iki ayrı son ısıtma işlem sonucu elde edilen XRD desenleri	22
4.5: Sol-jel alkoxide çözeltiden hazırlanmış saf KNN filmin a) kesit görüntüsü b, c ve d) değişik büyütme ölçeklerindeki yüzey görüntüleri SEM görüntüleri	 23
4.6: Sol-jel alkoxide çözeltiden hazırlanmış (a) 400°C -10 dk ve (b) 150°C -5 dk ile 400°C -10 dk ara ısıtma işlem görmüş filmlerin SEM görüntüleri	24
4.7: (a) 700°C -30 dk, (b) 700°C -60 dk, (c) 800°C -60 dk ısıtma işlem görmüş katkısız KNN için ve (d) 700°C -30 dk, (e) 700°C -60 dk, (f) 800°C -60 dk ısıtma işlem görmüş Li katkılı KNN için SEM mikrografları	25
4.8: 700°C veya 800°C 'de, 60 veya 30 dakika ısıtma işlem görmüş katkısız, Li katkılı ve %1 CuO katkılı KNN ince filmlerin AFM mikrografları.	26
4.9: (a) Katkısız ve (b) %1 mol CuO katkılı KNN filmin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	28
4.10: (a) 0.50:0.50 K:Na oranı ile hazırlanmış katkısız KNN ince filmin ve (b) %1 mol CuO katkılı KNN ince filmin 75 kV/cm elektrik alanında ve 1 kHz frekansında alınmış histerisiz eğrisi	30
4.11: (a) Katkısız ve (b) CuO katkılı KNN ince filmlerin sızıntı akım eğrileri	32

4.12: (a) Pt alt elektrot-Au üst elektrot ve (b) Cr alt elektrot-Pt üst elektrot olmak üzere, elektrot çiftlerinin katkısız KNN ince filmlerin sızıntı akım davranışına etkisi . 33

4.13: %1 mol CuO katkılı KNN ince filmin 75 kV/cm elektrik alanında ve 500 Hz frekansında (a) yorulma testi öncesi ve (b) yorulma testi sonrası alınmış histerisiz eğrisi. (c) Aynı filmin yorulma testi sırasında normalize edilmiş kalıntı polarizasyonunun histerisiz döngü sayısına bağlı olarak değişimi 35

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo**Sayfa**

2.1: PZT4 ile LF4T olarak adlandırılmış modifiye KNN'nin özelliklerinin karşılaştırması	12
---	----

1. GİRİŞ ve AMAÇ

İçeriğindeki kurşun oksitinin (PbO) toksik özelliğine rağmen, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) benzeri malzemeler sahip oldukları elektriksel özellikler nedeniyle çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, artan çevre ve insan sağlığı bilinciyle, özellikle kurşun esaslı malzemelerin, yani PZT kullanımının, azaltılması amaçlanmıştır. Kurşun, uzun süre maruz kalındığında iç organlara zarar verebilen, zehirli, ağır bir metaldir [Ringgaard ve Wurlitzer, 2005]. Bunun yanında, PZT'nin yapısında bulunan kurşun oksit de, yüksek derecede toksik ve uçucudur. Kurşun oksitinin uçuculuğunun sinterleme veya kalsinasyon gibi yüksek sıcaklık işlemlerinde artış göstermesi çevre kirliliğine sebep olur [Panda, 2009]. Ayrıca, yapısında baryum veya bizmut gibi ağır metaller içeren bazı ticari malzemelerin de, kurşuna benzer problemler yaratacağı düşünülmektedir. Hatta çevresel anlamda kontrollü üretim yapılmış olsa bile, bu tür malzemeler atık haline gelince oluşabilecek aşındırıcı şartlar düşünülmelidir [Ringgaard ve Wurlitzer, 2005]. Dolayısıyla, PZT'ye alternatif olabilecek malzemeler arasında, kurşun içermeyen $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) sahip olduğu yüksek Curie sıcaklığı (yaklaşık 400 °C), ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleri sayesinde gelecek vaad etmektedir [Nakashima ve ark., 2007].

Ferroelektrik malzemeler, genel olarak elektronik uygulamalarında tercih edilirler. İnce film ferroelektrikler, mikroeletromekaniksel sistemlerde, kalıcı hafıza uygulamalarında ve tümleşik devrelerde sığaç (kapasitör) olarak kullanılmaktadır. Kütlesel seramik şeklinde ise pasif algılayıcı veya aktif eyleyici olarak sualtı akustik görüntüleme, tahribatsız muayene, tıbbi ultrason, titreşim kontrolü ve sönmümlendirilmesi gibi alanlarda kullanılmakta, aynı zamanda enerji üreten bağımsız birimler olarak kullanım potansiyeline de sahiptirler.

Bu tez çalışmasında, temel olarak kurşun içermeyen katkısız KNN ile CuO veya Li katkılı KNN ince filmlerin sol-jel yöntemiyle sentezi ve elde edilen ince filmlerin ferroelektrik hafıza (Ferroelectric Random Access Memory, FRAM) uygulamasına yönelik yapısal-elektriksel karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sol-jel spin kaplama yöntemiyle üretilen filmlerin mikroyapısı, ısı ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Ferroelektrik Özellik

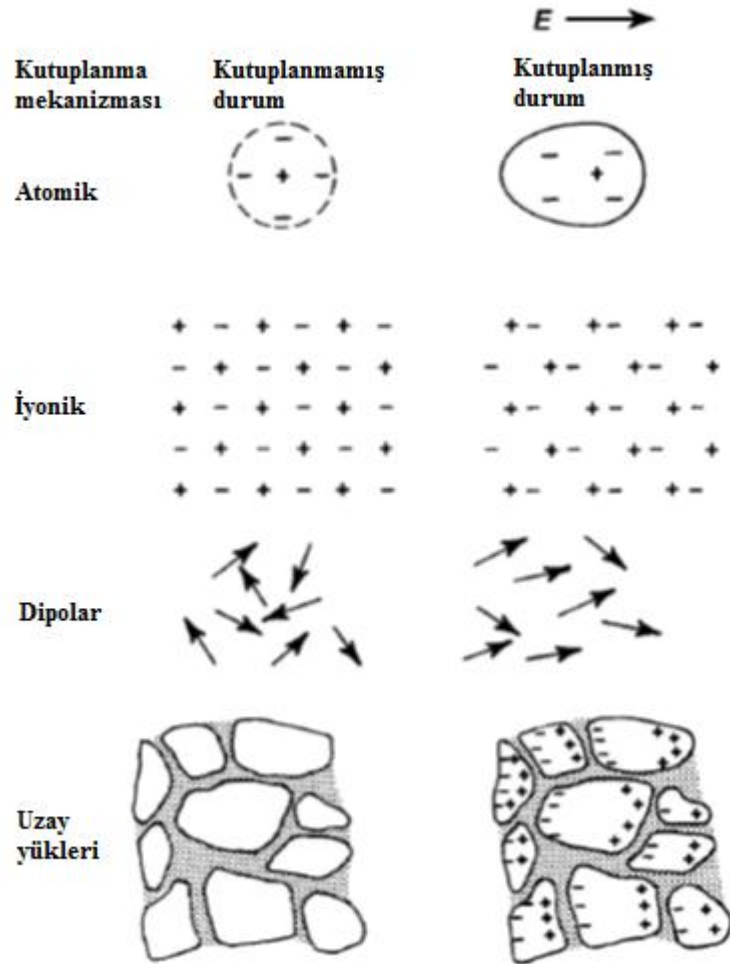
Ferroelektrikler, piezoelektriklerin alt sınıfı olan piroelektrik olarak bilinen geniş bir malzeme grubuna aittirler. Yani, bütün ferroelektrik malzemeler, piroelektrik ve piezoelektrik davranış gösterirler ancak bu durumun tersi geçerli değildir. Mesela, geniş bant aralığına sahip GaN, AlN, ve ZnO gibi malzemeler piroelektrik ve piezoelektrik özellik gösterirler ancak ferroelektrik özelliğe sahip değildirler [Izyumskaya ve ark., 2009].

Dielektrik malzemeler, kristal simetrilerine bağlı olarak 32 tane nokta grubuna ayrılırlar. Bunlardan 11 tanesi merkezi simetriye sahiptir. Dolayısıyla piezoelektrik davranış göstermezler. Merkezi simetriye sahip olmayan diğer 21 nokta grubunun, 20 tanesi piezoelektrik davranış gösterip, bunlardan 10 tanesi polar kristaldir [Moulson & Herbert, 2003], [Uchino, 2000].

Piezoelektrik kristaller; bir gerilim uygulandığında kutuplanan, diğer taraftan, bir elektrik alan uygulandığında da gerilim meydana getiren kristallerdir. 10 polar kristal, yapılarında mevcut olan polarizasyondan dolayı piezoelektrik davranışın yanında piroelektrik davranış da gösterirler. Piroelektrik bir kristalde, sıcaklıkta meydana gelen bir değişim, polarizasyon miktarında da bir değişim meydana getirir. Kısıtlı sayıda piroelektrik malzemede, uygulanan bir elektrik alan veya bir mekanik gerilim etkisiyle polarizasyon yönü değiştirilebilir. Eğer değişim, öncelikle elektrik alana bağlıysa malzeme ferroelektriktir. Ancak değişim, öncelikle bir gerilime bağlıysa malzeme ferroelastiktir. Ferroelektrik ve ferroelastik davranış, kristal yapıya bakılarak tahmin edilemez ve deneysel olarak saptanması gerekmektedir [Moulson and Herbert, 2003], [Uchino, 2000].

Şekil 1’de görüldüğü üzere, dielektrik malzemelerde 4 adet polarizasyon mekanizması vardır. Bütün malzemelerde görülebilen atomik veya diğer adıyla elektronik polarizasyon, elektronların atom çekirdeğine göre nispeten yer değiştirmesidir. İyonik malzemelerde, buna ek olarak katyon ve anyonların göreceli hareketini kapsayan iyonik polarizasyon mevcuttur. Dipolar malzemeler veya polar

moleküller, uygulanan elektrik alan molekülleri yönlendirdiği için kutuplu hale gelebilirler. Son olarak, uzay yükü polarizasyonu, yük taşıyıcıların durana kadar olan yer değiştirmesini kapsar [Moulson and Herbert, 2003]. Bu olaya dielektriklerin elektrik polarizasyonu denir. Polarizasyon, birim alandaki elektrik dipollerinin toplamı olarak tanımlanır.



Şekil 2.1: Çeşitli polarizasyon mekanizmaları [Moulson and Herbert, 2003]

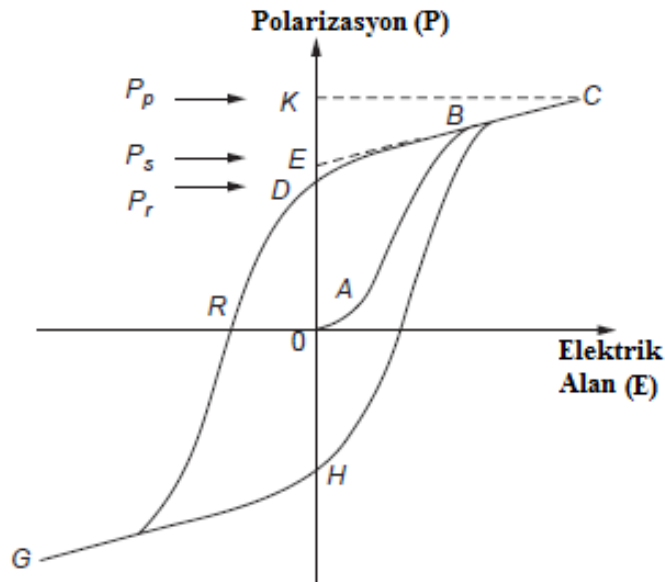
Bu mekanizmalardan herhangi birinin toplam polarizasyona katkısının derecesi, uygulanan elektrik alanın frekansına bağlıdır. Elektronik polarizasyon, en fazla THz-PHz (10^{12} - 10^{15} cycle/second (c/s), görünebilir ışıktan yüksek) seviyesindeki alternatif akımlara, iyonik polarizasyon ise GHz-THz (10^9 - 10^{12} c/s, mikrodalga bölgesi) seviyesine kadar etkisini gösterebilir. Kalıcı dipollerin yeniden yönlenmesi MHz-GHz (10^6 - 10^9 c/s) seviyesine kadar dayanabilir. Burada, malzemenin dielektrik sabiti ϵ ile kırınım indisi n arasındaki ilişki önemlidir ve Eşitlik 1'deki gibidir:

$$\epsilon = n^2 \quad (1.1)$$

Bu ilişki, uygulanan elektrik alan THz veya daha yüksek seviyede bir frekansa sahipse geçerlidir. Bu nedenle kalıcı dipollere sahip ferroelektrikler mikrodalga dielektrik malzemesi olarak kullanılamazlar. Ferroelektriklerin dielektrik sabiti; düşük frekanslarda (KHz, 10^3 c/s) genelde yüksek olmasına rağmen, artan elektrik alan frekansı ile birlikte belirgin bir düşüş gösterir [Uchino, 2000].

Dışarıdan bir elektrik alanın uygulanmadığı durumlarda bile, kristal yapıya bağlı olarak, pozitif ve negatif yük merkezleri çakışmayabilir. Bu kristaller kendiliğinden polarizasyona sahiptir [Uchino, 2000].

Ferroelektrik malzemeler, Şekil 2’de D ve H noktalarında olduğu gibi elektrik alan değeri sıfırken en az iki adet kararlı ya da yarı kararlı halde, sıfırdan farklı kendiliğinden polarizasyon değerine sahip yalıtkan sistemlerdir [Damjanovic, 1998], [Kao, 2004]. Bu durum ferroelektriklerde Curie sıcaklığının altında görülür (T_C), ve uygulanan elektrik alan ile kendiliğinden polarizasyonun yönü değiştirilebilir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda, kristal kutupsuz hale gelir ve sadece normal dielektrik gibi davranır [Izyumskaya, 2009].



Şekil 2.2: Temsili P-E histerisiz döngüsü grafiği [Kao, 2004]

Ferroelektrik bir kristal, domainlerden oluşur. Domainler, tekdüze (uniform) kendiliğinden polarizasyona sahip bölgelerdir. Birbirine komşu iki domain arasındaki sınıra domain duvarı denir. Bir elektrik alan uygulandığında, domainler elektrik alan boyunca yönlendirilerek malzemenin kutuplanmasına neden olurlar. Bir domainin yön değiştirebilmesi, domain-duvar hareketine bağlı olarak gerçekleşir. Ferroelektrik malzemelerde domain ve domain hareketlerinin elektriksel özelliklere katkısı, en temel fiziksel olay olarak tanımlanmıştır [Izyumskaya, 2009], [Damjanovic, 1998].

Ferroelektrik malzemelerde kalıcı polarizasyonun tersine çevrilebilir (reversibility) özelliği, ferromanyetik malzemelerin manyetikleşme eğrilerine benzer bir histerisiz döngüsüyle gösterilebilir. Bu histerisiz döngüsü, polarizasyon değeri P 'nin, elektrik alan değeri E 'ye bağıllığını ifade eder [Izyumskaya, 2009]. Çok küçük elektrik alan değerleri, domainlerin yönlendirilmesi için yeterli değildir. Bu durumda sadece elektrik alana bağlı bir polarizasyon oluşur. Bu nedenle küçük elektrik alan bölgesinde polarizasyon değeri doğrusal olarak artar (0-A). Daha büyük elektrik alan değerlerinde ise, domainler alan yönünde yönlendirilmeye başlarlar. Polarizasyon doğrusal olmayan şekilde artar (A-B). Domainlerin büyük çoğunluğu aynı yönde yönlendiğinde, polarizasyon doyum haline ulaşır (B-C). Elektrik alan yavaş yavaş sıfıra indiğinde, polarizasyon C-B-D yönünde azalır. BC çizgisini uzattığımızda, polarizasyon eksenine kesiştiği E noktası kendiliğinden polarizasyon (P_s) değerini temsil eder. Eksen üzerindeki D noktası ise kalıcı polarizasyon (P_r) değerini temsil eder. Elektrik alan sıfır olduğunda, bazı domainler eski hallerine dönebilir, bu nedenle P_r değeri P_s 'ten küçüktür. P_s değeri ile P_p değeri arasındaki fark, elektrik alana bağlı dielektrik polarizasyondan kaynaklanır. Ancak grafikte gösterilenin aksine, çoğu ferroelektrik malzeme için bu fark göz ardı edilecek kadar düşüktür. Grafik üzerindeki R noktası, polarizasyonu sıfıra indirmek için gereken elektrik alanının değerini temsil eder. Buna zorlayıcı elektrik alan denir [Kao, 2004].

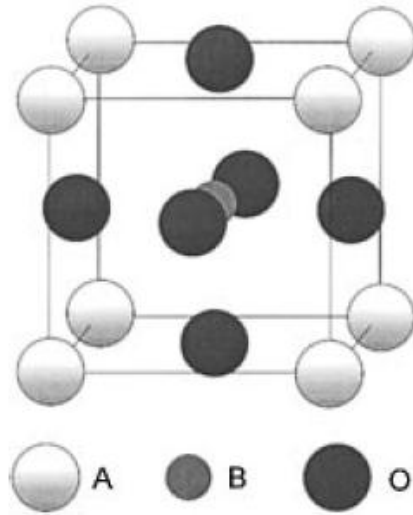
Ferroelektrik malzemeler, günümüzde birçok uygulamada kullanılmaktadırlar. Bu uygulamaların büyük bir kısmında; dielektrik özellik, piezoelektrik, piroelektrik ve elektro-optik etkilerden yararlanılır. Bu uygulamalara örnek olarak; piroelektrik algılayıcılar, piezoelektrik/elektrostriktif algılayıcı ve eyleyiciler, elektro optik aygıtlar ve yüksek geçirgenlikli kapasitörler gösterilebilir [Uchino, 2000], [Rabe ve ark., 2007], [Kao, 2004]. Bunların dışında, ferroelektrik hafıza aygıtları da vardır.

2.2 Ferroelektrik Hafıza Aygıtları (FRAM)

Ferroelektrik malzemeler uçucu olmayan (veya kalıcı) ferroelektrik hafıza uygulamaları için (Ferroelectric Random Access Memory, FRAM) büyük önem arz etmektedirler. Ferroelektrikler polar malzemelerin bir alt grubudur ve elektrik alan etkisiyle yeniden yönlendirilebilir polarizasyona (kutuplanma-Ps) sahip malzemelerdir ve elektrik alan kaldırılrsa bile kalıntı polarizasyona (Pr) sahiptirler. FRAM uygulaması da ferroelektrikliğin bu temel tanımını kullanmaktadır [Damjanovic, 1998]. Bir FRAM devresinde ferroelektrik malzeme, ince film formunda kapasitör olarak kullanılmaktadır. Bir ferroelektrik hafızada, elektrik alan etkisi olmadan bile bilgi malzemenin olası iki kararlı elektriksel polarizasyon durumunda kalıcı olarak kaydedilir (0 veya 1) ve bu bilgi elektrik alan döngüsü ile yeniden çağrılabilir (okuma-yazma döngüleri). Bir FRAM'den en yüksek performansı elde etmek için, malzemenin bazı önemli özelliklere sahip olması gerekir. Bunlardan en önemlileri şu şekilde sıralanabilir: Yüksek kutuplanma değeri, düşük sızıntı akımı, düşük üretim sıcaklığı, yazma-okuma döngüleri sonucu yorulma olmamasıdır (fatigue-free) [Sheikholeslami ve Gulak, 2000].

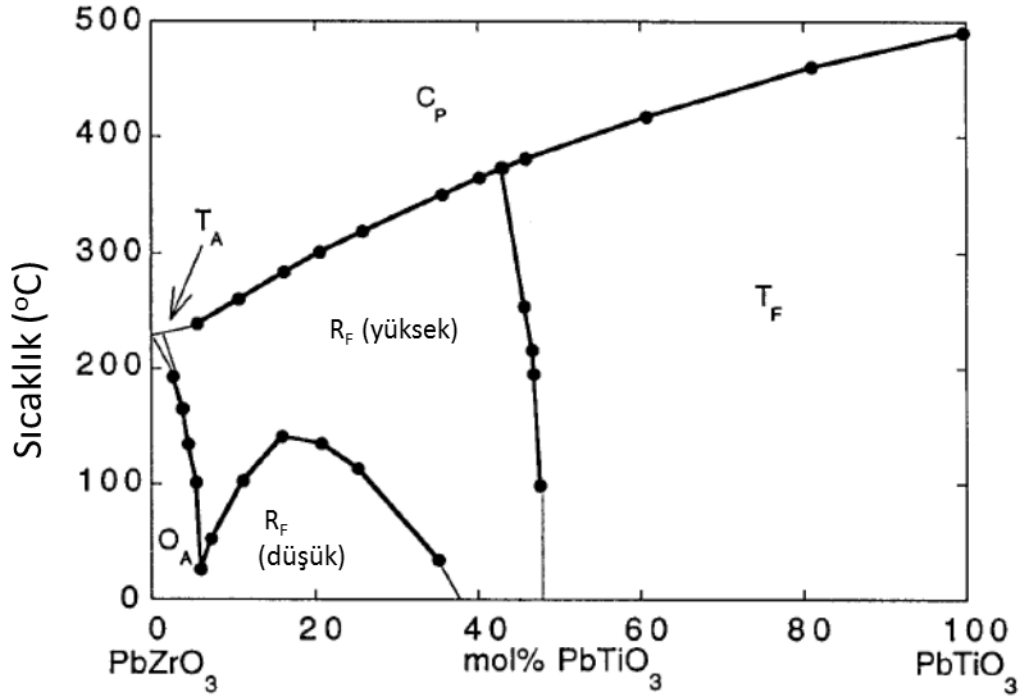
2.3 Kurşun Zirkonyum Titanat ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZT)

Kurşun titanat (PbTiO_3 , PT) ve kurşun zirkonat (PbZrO_3 PZ) bileşiklerinin katı çözültisi olan PZT, kuartzın ardından en çok kullanılan piezoelektrik malzemedir [Damjanovic, 1998]. PT'nin Curie sıcaklığı 490°C 'dir ve perovskit yapılı bir kristaldir. Şekil 2.3'te görülen perovskit kristali ABO_3 genel formülüne sahiptir [Schwartz, 1997]. Bu formülde A katyonunun değeri $+1$ ile $+3$, B katyonunun değeri ise $+3$ ile $+6$ arasında değişir [Damjanovic, 1998]. 490°C 'de PT, kübik paraelektrik fazdan, tetragonal ferroelektrik faza döner. Buna karşı, PZ antiferroelektrik bir malzemedir. Curie sıcaklığı 230°C olup, bu sıcaklıkta kübik paraelektrik fazdan, ortorombik antiferroelektrik faza dönüşüm meydana gelir [Izyumskaya, 2009].



Şekil 2.3: ABO_3 perovskit yapı şekli [Schwartz, 1997].

Kullanımda olan ferroelektrik malzemelerin çoğu, perovskit yapıya sahip, morfotropik faz sınırında (MFS) bulunan malzemelerdir. Morfotropik faz sınırı; kimyasal kompozisyonun değişmesiyle sadece fazın değiştiği, faz sınırıdır [Rödel ve ark., 2009]. Morfotropik faz sınırındaki kompozisyonlar; iki farklı fazın enerji seviyelerinin dengede olmasından kaynaklanan gelişmiş kutuplanabilirliğin sonucu olarak, anormal derecede yüksek elektriksel özelliklere sahiptir. Ayrıca, bu denge durumu, kutuplama işlemi sırasında optimum domain yönlenmesine izin verir [Zhang ve ark., 2007]. Şekil 2.4’de $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ sisteminin faz diyagramı görülmektedir [Jaffe ve ark., 1971]. Bu faz diyagramında görüleceği üzere, PZT’nin morfotropik faz kompozisyonu oda sıcaklığında yaklaşık PZ/PT=52/48 oranına sahiptir [Damjanovic, 1998].



Şekil 2.4: PbTiO₃-PbZrO₃ faz diyagramı [Jaffe ve ark., 1971]

2.4 Perovskit Yapıda Olmayan Kurşunsuz Ferroelektrik Malzeme Örnekleri

2.4.1 Bizmut Tabakalı Yapıya Sahip Ferroelektrik Malzemeler

Aurivillius tipi yapıdaki bu oksitler, $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ genel formülüne sahiptir. Bu kristal yapıda, $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$ (bizmut oksit) tabakaları arasında, bir veya daha fazla sayıda $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{-2}$ kimyasal formüllü perovskit tabaka mevcuttur. Bizmut tabakalı yapıya sahip ferroelektrik malzemeler, piroelektrik, piezoelektrik ve dielektrik uygulamalar için çok ilgi çekicidirler. Bu malzemeler, sahip oldukları düşük dielektrik sabiti, yüksek Curie sıcaklığı (T_c) ve elektromekanik bağlaşma faktöründeki yüksek anizotropi ile bilinirler. Dolayısıyla, yüksek T_c 'na sahip piezoelektrik sensörlerde, filtrelerde, rezonatörlerde ve yüksek kalite faktörüne (figure of merit) sahip piroelektrik sensörlerde kullanılabilirler [Panda, 2009].

Bu yapıya sahip malzemelere örnek olarak stronsiyum bizmut tantalat ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, SBT), sahip olduğu düşük sızıntı akım değerleri ve uzun yorulma ömrü (10^{12} devirden fazla) gibi özellikler sayesinde önemli bir ferroelektriktir. Curie

sıcaklığı 335 °C olup, oda sıcaklığında dielektrik sabiti değeri 180'dir [Izyumskaya ve ark., 2009].

2.4.2 Tungsten-Bronz Yapılı Ferroelektrik Malzemeler

Ticari potansiyele sahip bir takım ferroelektrik malzemeler, $A_xB_2O_6$ potasyum tungsten bronz yapısına sahiptirler. Baryum niyobat ($BaNb_2O_6$), stronsiyum niyobat ($SrNb_2O_6$) ve baryum stronsiyum niyobat ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$) bunlara örnektir. Bu yapıdaki piezoelektrik seramikler, potansiyel olarak sensör uygulamalarında ve tek kristal şeklinde elektro-optik uygulamalarda kullanılırlar [Panda, 2009].

2.5 Perovskit Yapılı Kurşunsuz Ferroelektrik Malzeme Örnekleri

Baryum titanat ($BaTiO_3$), potasyum niyobat ($KNbO_3$), bizmut sodyum titanat ($(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$) gibi perovskit yapılı (ABO_3) ferroelektrik malzemeler, sıkça kullanılan kurşunsuz piezoelektriklerdir. Bu seramikler, yüksek piezoelektrik katsayı gösterirler. Ancak, bu malzemelerde düşük Curie sıcaklığı (T_c), düşük yoğunluk ve zor kutuplanma gibi eksiklikler mevcuttur. Kutuplama işlemlerinde zorluklar yaşanabilir veya düşük yoğunluğa sahiptirler [Panda, 2009].

2.5.1 Baryum Titanat ($BaTiO_3$, BT)

Baryum titanat, ferroelektrik davranışın gözlemlendiği ilk seramik malzemedir. Baryum titanatın Curie sıcaklığı, 120 °C'dir [Damjanovic, 1998]. Bundan daha yüksek sıcaklıklarda $BaTiO_3$, kübik perovskit yapıya sahiptir. T_c ile 0 °C arasında kristal yapı tetragonal perovskittir. Sıcaklık sıfırın altına düşünce yapı ortorombik yapıya dönüşür. Sıcaklık -80 °C'nin altına düştüğündeyse ortorombik yapıdan rombohedral yapıya dönüşüm gözlenir [Moulson ve Herbert, 2003].

Elektromekanik bağlaşma katsayısı (k_{33}) yüksektir. Temel olarak kapasitör uygulamalarında kullanılır. Kısmen, sonar gibi piezoelektrik uygulamalarında kullanılmışlardır [Panda, 2009].

2.5.2 Baryum Stronsiyum Titanat ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BST)

BST, baryum titanat ve stronsiyum titanatın katı çözeltilisidir. Baryumca zengin BST bileşikler tetragonal yapıda ferroelektriklerdir. Stronsiyum miktarı daha fazla olan bileşiklerse kübik, paraelektrik yapıdadırlar. Oran olarak stronsiyum miktarının artmasıyla, malzemenin Curie sıcaklığı düşer ve dielektrik sabiti artar [Izyumskaya ve ark., 2009]. Yapılan çalışmalarda, kütleli [Syamaprasad ve ark., 1988]) veya epitaksiyel film (ince film) [Carlson ve ark., 2000] formundaki BST'nin oldukça yüksek dielektrik sabiti değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu değer, kütleli formda 2500, ince filmde ise 2000-6000 arasındadır. Bu malzeme, yankılayıcı, filtre ve faz değiştirici gibi mikrodalga uygulamalarında kullanılabilir.

2.5.3 Bizmut Sodyum Titanat ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$, BNT)

$\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ kompozisyonunun Curie sıcaklığı 320 °C'dir. Kalıcı polarizasyon değeri 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ olup, kuvvetli ferroelektrik özellikler gösterir [Li ve ark., 2004]. Bundan dolayı, kurşun içeren piezoelektriklere alternatif olabileceği düşünülmektedir. Buna karşı, BNT yüksek iletkenlik gösterir. Bu nedenle, kutuplama işlemi sırasında sorun çıkabilir. Ayrıca, yoğun bir yapı elde edebilmek için 1200 °C'den yüksek sinterleme sıcaklığı gerekir [Panda, 2009].

2.5.4 Potasyum Sodyum Niyobat ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$, KNN)

Kurşun esaslı ferroelektriklere alternatif olabilecek malzemeler arasında KNN, yüksek Curie sıcaklığına, iyi ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklere sahiptir [Nakashima, 2007].

KNN, potasyum niyobat (KNbO_3) ile sodyum niyobatın (NaNbO_3) katı çözeltilisidir (Şekil 2.5). Bu sistemde, KNbO_3 ferroelektriktir [Jona ve Shirane, 1993]. Ancak, NaNbO_3 antiferroelektrik bir malzemedir [Wood, 1951]. KNbO_3 'ün Curie sıcaklığı 435 °C'dir. Bundan daha yüksek sıcaklıklarda KNbO_3 kübik yapıdadır. 435-225 °C sıcaklık aralığında tetragonal yapıda olup, 225 °C ve -12 °C arasında ortorombik yapıdadır. Eksi 12 °C'nin altında rombohedral yapıdadır [Jaffe ve ark., 1971]. KNbO_3 – NaNbO_3 sistemindeki bütün kompozisyonlar oda sıcaklığında

ark., 2009)]. Atmosfer koşullarında daha iyi sinterleme yapabilmek için, CuO, ZnO, (Na, K)-germanate, vs. gibi katkı malzemeleri kullanılır [Ahn, 2009]. Bu sinterlemeye yardımcı malzemeler arasında, genel olarak CuO kullanılır. Çünkü CuO düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve sıvı faz oluşturur. Bundan dolayı sinterlemeyi geliştirici katkı malzemesi gibi davranması beklenir. Ayrıca, Ta katkısı yaparak, KNN içinde Ta ve Nb'nin yer değiştirmesiyle dielektrik sabitinde artış ve yüksek bir K_p değeri görülmüştür [Matsubara ve ark., 2005]. Bunların dışında spark plazma ile sinterleme yöntemiyle de iyi sonuçlar elde edilmiştir [Li ve ark., 2006)].

Tablo 2.1'de LF4T olarak adlandırılmış (001) yönünde dokulu üretilmiş KNN seramiklerle görüldüğü üzere KNN'nin sahip olduğu özellikler, ticari PZT4 bileşiminin özellikleriyle karşılaştırılmıştır [Heywang ve ark., 2008].

Tablo 2.1: PZT4 ile LF4T olarak adlandırılmış modifiye KNN'nin özelliklerinin karşılaştırması [Heywang ve ark., 2008].

Özellik	LF4T	PZT4
Curie Sıcaklığı (°C)	253	250
Piezoelektrik Bağlaşma Katsayısı (K_p)	0.61	0.60
Piezoelektrik yük katsayısı (d_{31}) (pC N^{-1})	152	170
Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) (pC N^{-1})	416	410
Piezoelektrik Gerinim Katsayısı (g_{31}) ($10^{-3} \text{ V m N}^{-1}$)	11.0	8.3
Piezoelektrik Gerinim Katsayısı (g_{33}) ($10^{-3} \text{ V m N}^{-1}$)	29.9	20.2
Dielektrik Sabiti (ϵ_{33}/ϵ_0)	1570	2300
Normalize Gerinim ($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) (pm V^{-1})	750	700

2.6 İnce Film KNN Üretimi

İnce film çalışmaları, ilgili malzemeye özgün özelliklerin, derin bir şekilde anlaşılabilmesine olanak sağlar. Çünkü bu malzemelerin kristalografik özelliklerini kontrol edebilmemiz için epitaksiyel ya da yönlenmiş filmlerin büyütülmesi mümkündür [Lai ve Li, 2007].

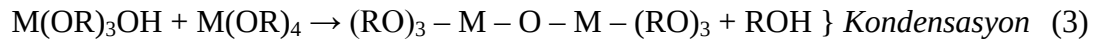
KNN esaslı ince filmler, yüksek vakumlu rf-magnetron püskürtme ve metalorganik kimyasal buhar depolama (CVD) gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanmıştır [Lai ve Li, 2007]. Bunların yanında sol-jel yöntemiyle de (bazı kaynaklarda kimyasal çözelti biriktirme (CSD) olarak da geçmektedir) ince film çalışmaları yapılmıştır [Lai ve Li, 2007], [Söderlind ve ark., 2005] ve [Nakashima ve ark., 2007].

İnce film üretiminde sol-jel yöntemi, yüksek derecede homojenliğe ulaşmak, düşük sıcaklıkta üretim ve kimyasal kompozisyonu kontrol edebilmek için oldukça etkilidir. Ayrıca, homojen katkılama da yapılabilir. Bu yöntemde, proses şartları kadar, başlangıç malzemelerinin seçimi ve kimyasal kompozisyonun ayarlanması gibi bir çok etken; kristalografik fazı, kristaliniteyi, mikroyapıyı ve ince filmlerin elektriksel özelliklerine etki eder [Nakashima ve ark., 2007]. Sahip olduğu avantajlarından dolayı sol-jel yöntemi, diğer adıyla CSD yöntemi birçok ferroelektrik malzemenin üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır. Düşük maliyet, kolay uygulanabilirlik, kalınlık ve kompozisyon kontrolü ve geniş alanda uniform yapının sağlanabilmesi bu avantajlar arasında sayılabilir [Izyumskaya, 2009].

2.6.1 Sol-Jel Spin Kaplama Yöntemi ile İnce Film Üretimi

Sol-jel yöntemi, metal bileşenlerinden oluşan bir çözeltinin veya çok ince boyuttaki parçacıklardan meydana gelen bir süspansiyonun, aşırı viskoz bir kütle haline dönüştüğü yöntemdir. Bir süspansiyondan elde edilen jelin içeriği, bir ağ oluşturmak için yüzey kuvvetleriyle birbirine bağlanmış kolloidal parçacıklardan meydana gelir. Ancak, başlangıçta bir çözelti kullanıldığında, jelleşmiş malzeme polimer zincir ağından oluşur [Rahaman, 2003].

Bilimsel çalışmalarda, çözelti kullanılan yöntem daha çok tercih edilmektedir. Bu çalışmada da kullanılmış olan bu yöntemde çözelti, alkol bazlı bir çözücü içerisinde metal alkoksit çözünerek hazırlanır. Metal alkoksitler, genel olarak $M(OR)_x$ formülüyle ifade edilirler. Bu molekül, hem R alkil grubu içeren bir alkolün (ROH), hem de bir metal hidroksitin ($M(OH)_x$) türevi olarak nitelendirilebilir. Hazırlanan alkol-metal alkoksit çözeltisine, saf su veya alkolle seyreltilmiş su katıldıktan sonra, 50-90 °C sıcaklık aralığında karıştırılır. Karıştırma esnasında, uygun konsantrasyona sahip başlangıç malzemesi ve uygun çözelti pH'ı ile hidroliz ve kondensasyon tepkimeleri meydana gelir. Eşitlik 2 ve 3'te gösterilmiş olan bu tepkimeler, polimer zincirlerinin oluşmasına yol açar.



Bu tepkimelerle meydana gelen polimer zincirleri arasında bağların oluşmasıyla viskozite artar ve jel meydana gelir [Rahaman, 2003].

Spin kaplama, sırasıyla biriktirme, “spin-up”, “spin-off” ve buharlaşma aşamalarından meydana gelir. Biriktirme aşamasında çözelti, durmakta olan ya da yavaşça dönen bir altlık yüzeyinde biriktirilir. Bir sonraki aşamada, artan dönüş hızıyla (spin-up) oluşan merkez kaç kuvvetiyle yüzeydeki çözelti dışarıya akar. Spin-off aşamasında, sıvı damlalar halinde altlığın kenarlarına akar. Buharlaşma aşaması da, filmin incelmesindeki temel mekanizmadır [Rahaman, 2003].

2.6.2 Pechini Yöntemi

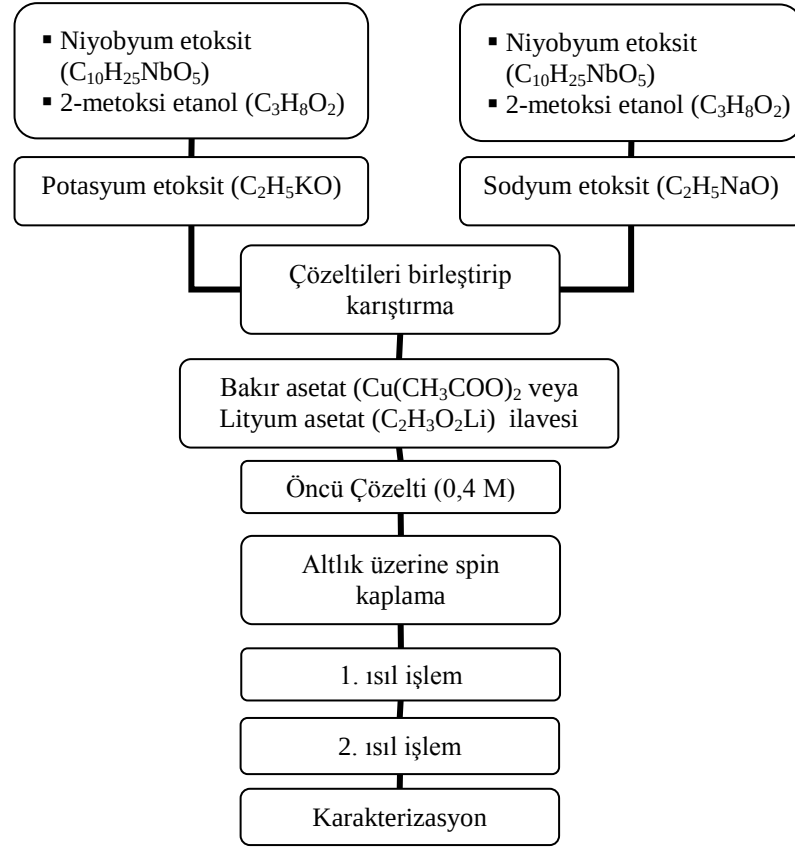
Pechini yöntemi, kapasitör endüstrisine yönelik niyobat ve titanat esaslı malzemelerin üretimi için geliştirilmiş bir işlemdir. Karbonat, nitrat ve alkoksit gibi başlangıç malzemelerindeki metal iyonları, bir sulu çözelti içerisinde sitrik asit gibi α -karboksilik asitlerle etkileşir. Çözelti, etilen glikol gibi bir polihidroksi alkol ilave edilip ısıtıldığında polimerleşme (polyesterification) meydana gelir. Ardından çözeltiyi buharlaştırdığımızda saydam bir reçine oluşur. Elde edilen reçine kalsine edilip, öğütüldükten sonra seramik toz meydana gelir [Rahaman, 2003].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Sol-Jel Spin Kaplama Yöntemi ile KNN İnce Film Üretimi

KNN ince film numuneleri için katkısız, lityum (Li) katkılı ve bakır (Cu) katkılı üç farklı içerikte çözelti hazırlanmıştır. Şekil 3.1’de KNN ince film üretimine ait akış şeması verilmiştir. K:Na oranı 0,5:0,5 olan saf KNN öncü çözeltisi, 0,4 M olarak hazırlanmıştır. Niyobyum etoksit ($C_{10}H_{25}NbO_5$ -Alfa Aesar), potasyum etoksit (C_2H_5KO -Alfa Aesar) ve sodyum etoksit (C_2H_5NaO -Alfa Aesar) başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Çözeltide 2-metoksi etanol ($C_3H_8O_2$ -Sigma Aldrich) ana çözücü olarak kullanılmıştır. Öncelikle, 100 ml çözücü, 2 şişeye eşit miktarda paylaştırılmıştır. Başlangıç malzemeleri neme çok duyarlı olduğu için çözelti hazırlama işlemi glove box içinde kuru azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Niyobyum etoksit, iki şişeye paylaştırılmıştır. Ardından, şişelerden birine sodyum etoksit, diğerine potasyum etoksit eklenerek iki ayrı çözelti elde edilmiştir. İki çözelti çözünene kadar karıştırıldıktan sonra birbirine ilave edilip son çözelti meydana gelmiştir. Son çözelti, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde 50-80 °C sıcaklık aralığında 6 saat karıştırılmıştır. Son molarite 0,4’tür.

Molce % 1 oranında bakır oksit (CuO) ilaveli çözelti hazırlamak için saf KNN çözeltisine direk bakır asetat ($Cu(CH_3COO)_2$ -Merck) ilave edilmiştir. Li katkılı çözelti ise $(K_{0,465}Na_{0,465}Li_{0,07})NbO_3$ kompozisyonuna sahiptir. Bu katkılı çözelti hazırlanırken, Li kaynağı olarak lityum asetat ($C_2H_3O_2Li$ -Sigma Aldrich) kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Sol-jel spin kaplama yöntemi ile KNN ince film üretimi akış şeması

Hazırlanan saf KNN çözeltisinin bir bölümü ince film hazırlama için kullanılırken diğer kısmı analizler için 90 °C’de karıştırılarak içindeki organiklerin uzaklaştırılması sağlanmış ve böylece kurutulmuştur. Elde edilen bu tozun bir bölümü analizler için amorf halde saklanırken kalan kısmı da 400 °C-800 °C’de 1 saat ısıt işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen bu tozun X-ışını kırınımı (XRD) ile faz analizi yapılmıştır.

Hazırlanan çözeltiler platin kaplı silisyum altlıklar üzerine spin kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Yapılan kaplama denemeleri sonucunda spin kaplama koşulları 5 s-100 rpm ve 40 s-3000 rpm olarak saptanmıştır. Filmler kaplandıktan sonra iki farklı yöntem uygulanmıştır. Filmlerin hepsinde, her bir amorf katmanın kaplanması sonrası ön ısıt işlem yapılmıştır. Kaplanan filmlere son ısıt işlem öncesinde iki farklı ön ısıt işlem (kalsinasyon) uygulanmıştır. 1) 150 °C’de 5 dakika kurutma ve 400 °C’de 10 dakika piroliz veya 2) 150°C’de 5 dakika kurutma, 400°C’de 10 dakika piroliz ve 700 °C’de 2 dakika kalsinasyon. Bu iki ayrı ön ısıt işlemi denememizin nedeni kaplama sonrası organiklerin hangi şekilde ayrılması gerektiğini saptamak ve

bunun mikroyapıyı nasıl etkilediğini gözlemlemektir. İlk denemelerde 5 döngü kaplama yapıldıktan sonra ince filmler 700°C veya 800°C’de ısıtılmış fırına direk konularak 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır.

Üretilen filmlerin faz analizleri ve mikroyapısal analizleri yapıldıktan sonra belirlenen optimum ince film üretim koşulları aşağıdaki gibidir:

- Filmlerin Radiant marka Pt/TiO₂/SiO₂/Si altlıklar üzerinde kaplanması.
- Alkoxide köklerinden elde edilen öncü sol-jel çözeltisinin spin kaplama yöntemi ile 5 s-100 rpm ve 40 s-3000 rpm süre ve hızlarda kaplanması,
- Altlığa uygulanan her katmana 150°C’de 5 dakika kurutma ve 400°C’de 10 dakika piroliz ara ısıtma işlemleri uygulanması,
- Son ısıtma işleminin 700°C’de 15 dk olarak yapılması,
- Filmlerin 10 kat olarak elde edilmesi.

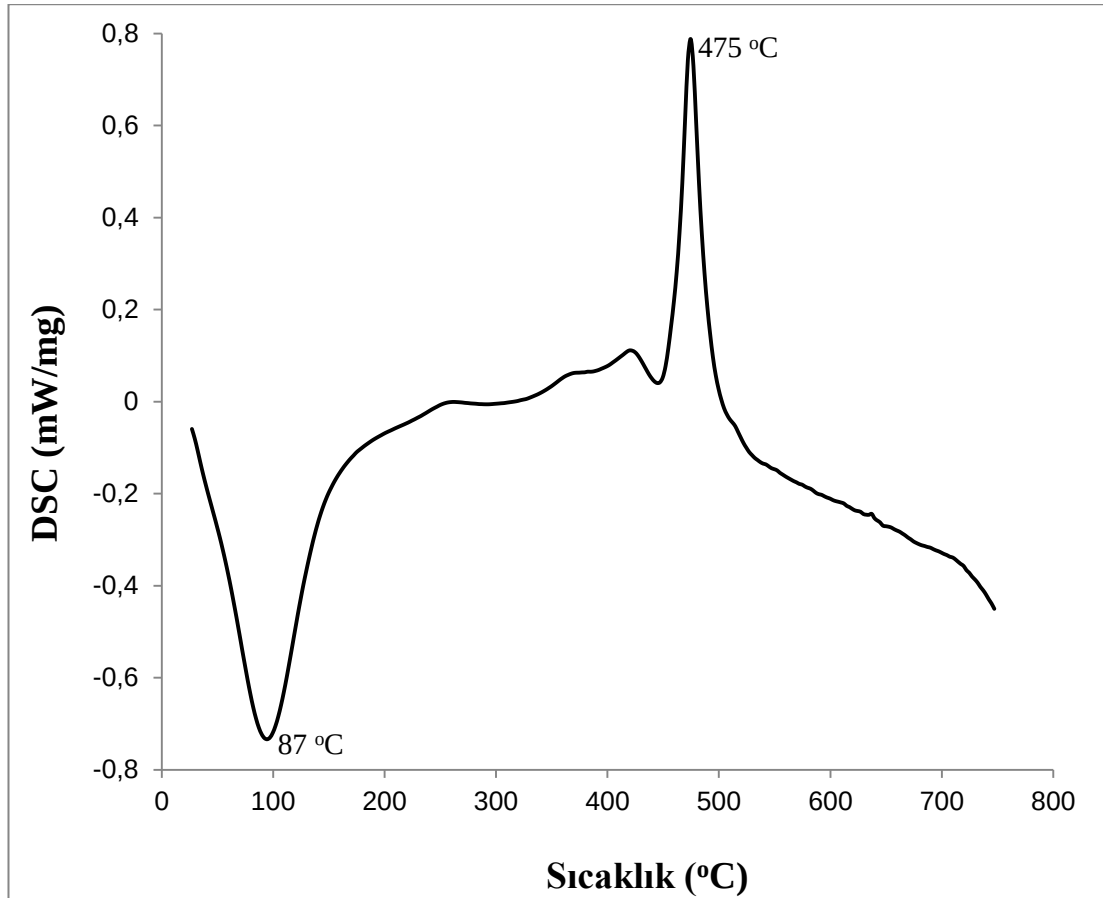
3.2 Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

Faz oluşumlarının incelenmesi, CuK_α ($\lambda=1,5405^\circ\text{A}$) radyasyonu kullanan D/max-2200, (Rigaku-Japan) X-ışını kırınım cihazıyla, dakikada 2⁰’lik aralıklarla yapılmıştır. Uygun ısıtma koşullarının belirlenmesi ve kullanılan katkıları ile mikroyapıda meydana gelen değişimlerin incelenmesi amacıyla Philips XL30 SEM (FEI, Amerika) marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Hioki marka (Japan) indüktans-kapasitans-rezistans (LCR) metre kullanılarak 100 kHz frekans değerindeki ölçümlerde, ince filmlerin kutuplama öncesi ve kutuplama işleminden sonraki kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (D) değerleri ölçülerek, dielektrik sabit (K) hesaplanmıştır. Dielektrik sabiti ve dielektrik kaybın (D) sıcaklığa göre değişimi ise oda sıcaklığından 525°C’ye kadar 2°C/dk ısıtma hızı ile 100 kHz frekans değerlerinde ölçülmüştür. Elektrotlama sonrası ince filmlerin polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüleri ile kalıntı polarizasyon (Pr) ve zorlayıcı elektrik alan (Ec) değerlerinin belirlenmesi amacıyla Radiant–Precision marka ferroelektrik test sistemi kullanılmıştır. P-E ölçümleri 5-75 kV/cm arasında değişen elektrik alan ile 1-100 ms histerisiz periyotlarında yapılmıştır. Sızıntı akım ölçümleri 5-75 kV/cm arasında değişen elektrik alanlarda 20-100 ms gecikme sürelerinde yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE İRDELEMESİ

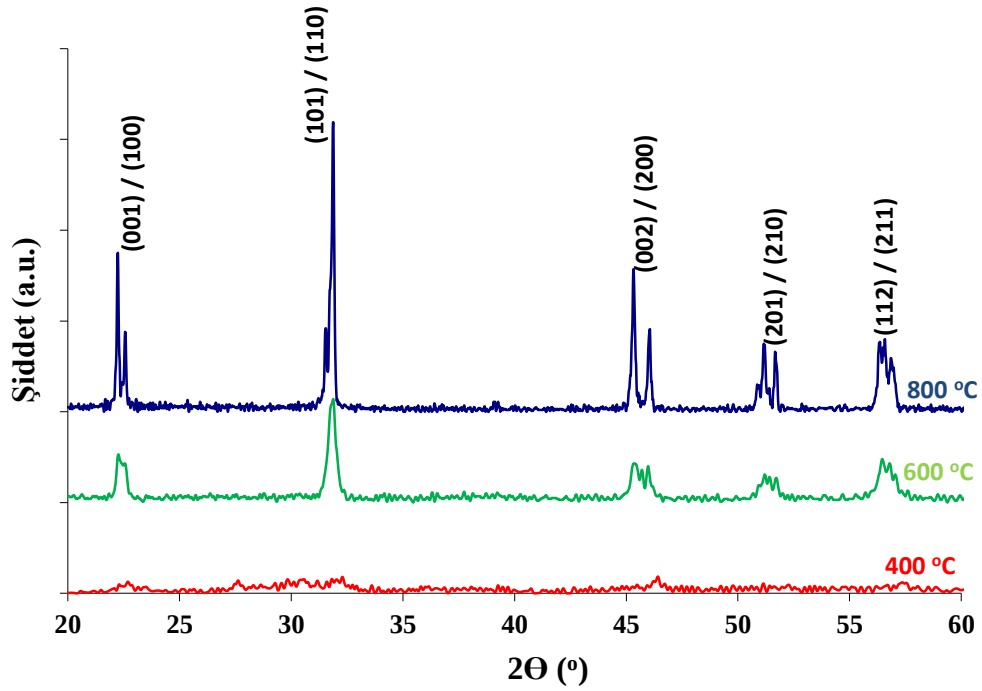
4.1 Çözeltilerden Elde Edilen Tozların Yapısal Analizi

Hazırlanacak filmlerin ısı işlem rejimlerini belirlemek için sol-jel yöntemiyle hazırlanmış tozların analizleri yapılmıştır. Öncelikle alkoxide köklerinden hazırlanan sol-jel öncü çözeltisinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile analizi yapılmıştır. Şekil 4.1’de bu analize ait DSC grafiği görülmektedir. Kalsine edilmemiş alkoxide tozdan alınan bu DSC grafiğinde de görüldüğü gibi 87 °C’de endotermik bir bant ile 475 °C’de ekzotermik bir pik mevcuttur. 87 °C’ de meydana gelen endotermik reaksiyonda yapıdaki alkol ve su buharlaşmıştır. 475 °C’de oluşan ekzotermik pike göre, 400°C’de yapısal olarak tam bir kristalleşme yoktur ve 475 °C sıcaklığından sonra kristalleşme tamamlanmıştır.



Şekil 4.1: Sol-jel çözeltisinde elde edilmiş saf KNN tozunun DSC grafiği.

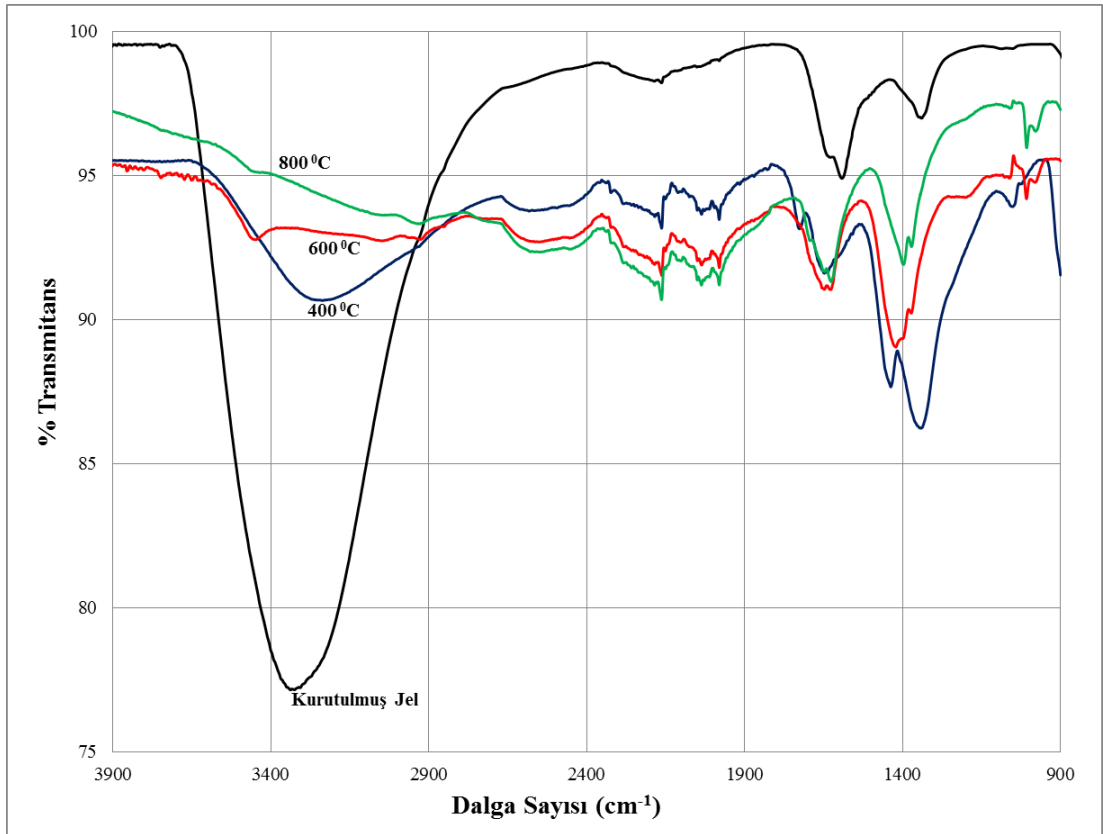
Sol-jel tekniği ile hazırlanan KNN çözeltisinden üretilen tozların X ışınlar kırınımı yöntemiyle faz analizleri yapılmıştır (Şekil 4.2). Tozlar 400 °C, 600 °C ve 800 °C gibi 3 farklı sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 400 °C’de kalsinasyon perovskite kristalin fazın oluşması için yeterli olmamıştır. 600 °C’de yapılan kalsinasyon sonucu kristalin perovskite faz elde edilmiştir. 800 °C’de ise kristallliği yüksek ve ortorombik faz elde edilmiştir. Bu sonuç Şekil 4.1’de verilen DSC sonucunu da desteklemektedir.



Şekil 4.2: Sol-jel çözeltisinde elde edilmiş saf KNN tozların farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesi sonucu elde edilen XRD desenleri.

KNN tozu eldesi sırasında gerçekleşen ısıl parçalanma tepkimelerinin ilerleyişini ve yapısal değişimleri detaylı olarak incelemek için “Fourier Transform Infrared Spektroskopisi” (FTIR) kullanılmıştır. FTIR analizinde kurutulmuş bir KNN jeli ile 400 °C, 600 °C ve 800 °C gibi 3 farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş tozların FTIR desenleri kıyaslanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.3’te verilmiştir. Isıl işlem görmemiş, kurutulmuş jelde 3300 cm^{-1} civarında geniş ve kuvvetli bir soğurma piki gözlenmektedir. Bu pik organiklerde halihazırda bulunan veya özellikle neme duyarlı Nb-ethoxide’ın ortamdan aldığı H_2O ’nun O-H gerinim moduna aittir [Chowdhury ve ark., 2010], [Zhang ve ark., 2011] ve [Yi ve ark., 2011]. Şekil 4.3’te sıcaklığa bağlı

olarak gerçekleşen değişimlerden de görüldüğü gibi 400 °C'de bu pikin şiddeti düşmekte, 600 °C'de 3451 cm^{-1} 'de küçük bir pik kalmaktadır. 800 °C'de ise bu pik neredeyse yok olmuştur. FTIR eğrilerinin bir diğer karakteristiği kalsine edilmemiş jelde gözlenmeyen fakat artan sıcaklığa bağlı olarak 2165 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} ve 1980 cm^{-1} 'de ortaya çıkan keskin soğurma pikleridir. Bu piklerin metal-CO bağına ve metale bağlı CO'daki C-O gerilmelerine ait olduğu düşünülmektedir [Cotton ve Kraihanzel, 1962]. Bu da organiklerin tümüyle parçalandığına ve metal karbonil veya metal karbonatların oluştuğuna işaret etmektedir. Bu durum 1600-1650 cm^{-1} arasında gözlenen değişimle ve artan ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak giderek baskın bir hale gelen 1340-1450 cm^{-1} aralığındaki geniş ve şiddetli soğurma piki ile de teyit edilmektedir. Bu pikler yapıda inorganik karbonatların veya bikarbonatların (HCO_3^-) oluşmaya başladığına işaret etmektedir [Chowdhury ve ark., 2010], [Rojac ve ark., 2006]. Son olarak 600 °C'de ortaya çıkıp 800 °C'de baskın hale gelen 1061, 1008 ve 980 cm^{-1} piklerinin Nb=O gerinim bantlarına ait olduğu düşünülmektedir. Bu durum da oksitli KNN yapısının oluştuğuna işaret etmektedir [Zhang ve ark., 2011].

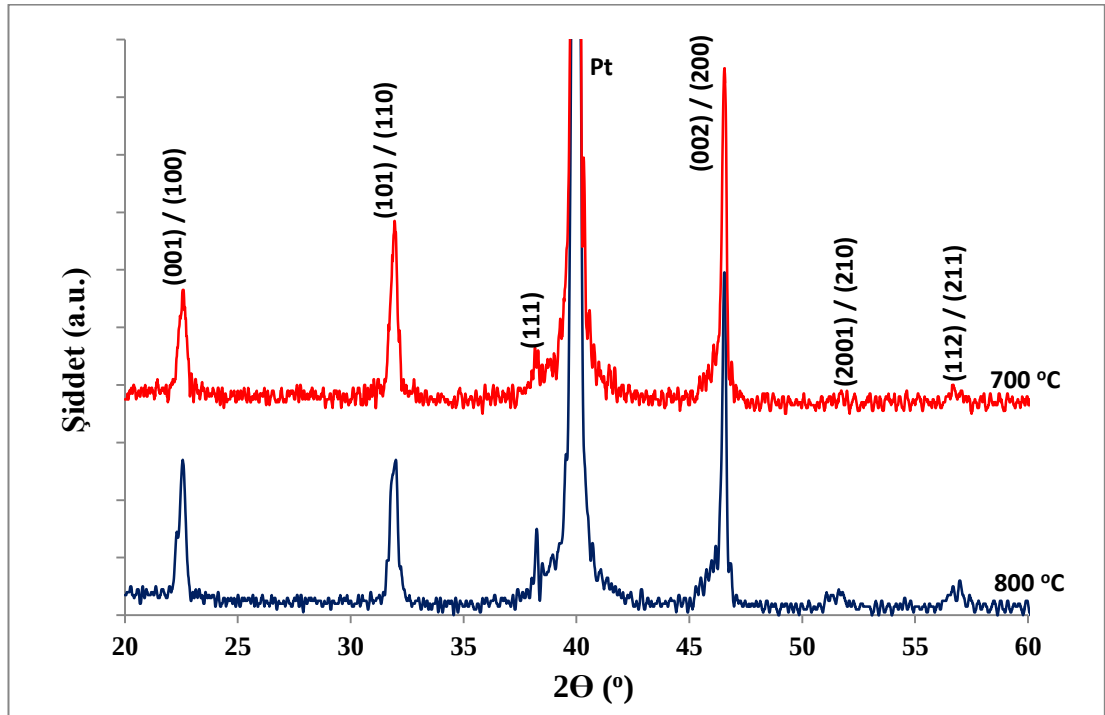


Şekil 4.3: Sol-jel çözeltisinde elde edilmiş saf KNN tozların farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesi sonucu elde edilen FTIR soğurma eğrileri.

Tozlar üzerinde yapılan DSC, XRD ve FTIR analizlerinin sonuçları film kaplama sırasındaki ısıtıl işlem koşullarının belirlenmesinde temel alınmıştır.

4.2 Elde Edilen KNN İnce Filmlerin XRD Faz Analizleri

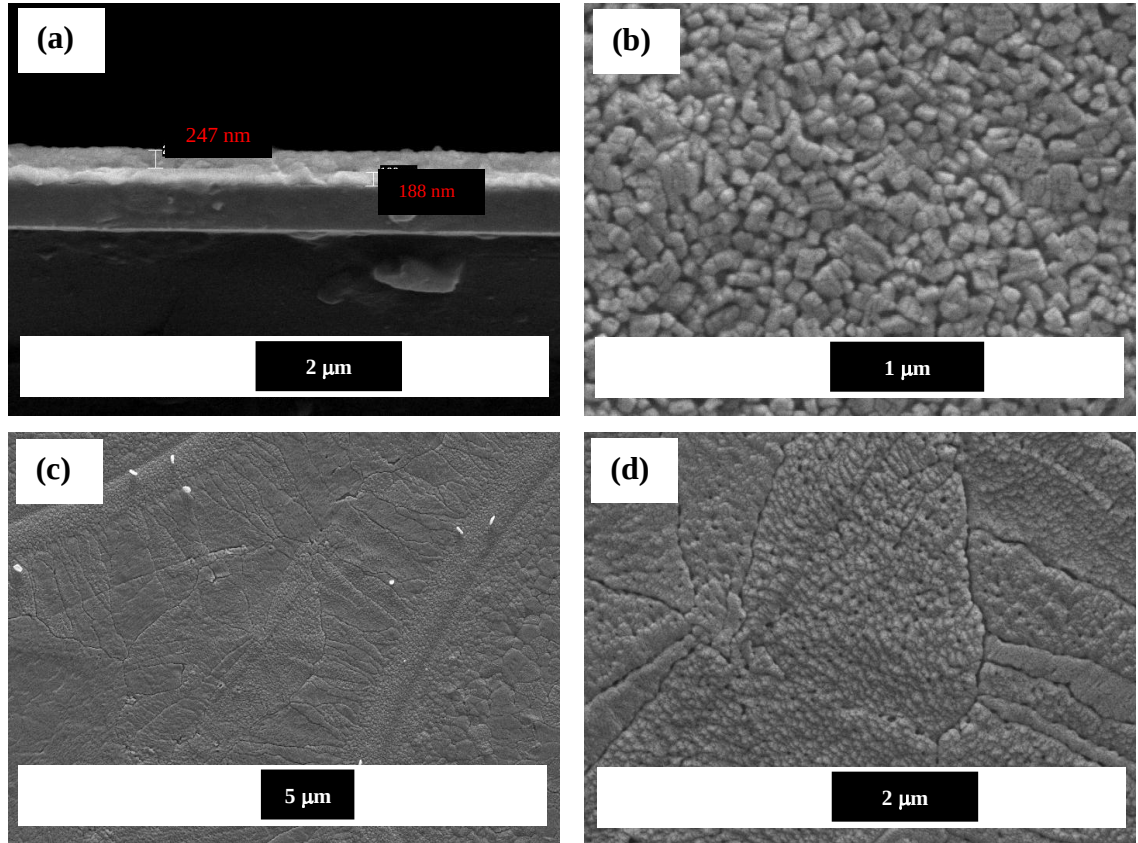
Çözeltiden elde edilen tozların yapısal analizinin ardından elde edilen ince filmlerin, XRD faz analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'teki XRD desenine bakıldığında iki kademeli ara ısıtıl işlem ve verilen her iki son ısıtıl işlem sıcaklıklarında da istendiği gibi perovskite fazı elde edilmiştir. Hiçbir ikincil faz yoktur. Tüm pikler potasyum sodyum niyobata (KNN) aittir. Sadece en şiddetli tek pik [111] doğrultusunda yönelmiş platine aittir.



Şekil 4.4: 150°C’de 5 dk ve 400°C’de 10 dk olarak ara ısıtıl işlem görmüş katkısız KNN filmlerin iki ayrı son ısıtıl işlem sonucu elde edilen XRD desenleri.

4.3 KNN İnce Filmlerin Mikroyapısal Analizleri

Şekil 4.5'te amorf platin (Pt) kaplı altlık üzerine alkoksit esaslı öncü çözeltiden elde edilen beş katlı filmin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir. Beş kat olarak üretilen filmlerin kalınlıkları SEM ile ölçülmüş olup, her bir katmanın kalınlığı 50 nm'dir. Şekil 4.5(b)'de görüldüğü gibi yoğun filmler elde edilebilmiştir. Tane büyüklüğü yaklaşık ≈ 160 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.5(c) ve Şekil 4.5(d) farklı büyütmelerde aynı mikro yapıyı göstermektedir. Buradan yüzeyde çatlaklar olmadığını fakat heterojen bir yapı olduğu görülmektedir. Fakat film genel anlamda oldukça yoğun ve çatlaksızdır. Yapının homojenliği elektriksel ölçümler için çok önemlidir.

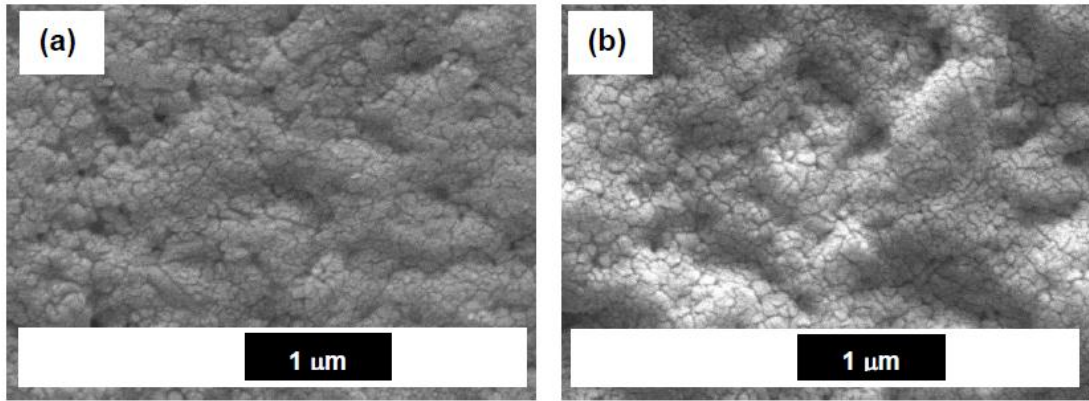


Şekil 4.5: Sol-jel alkoxide çözeltiden hazırlanmış saf KNN filmin a) kesit görüntüsü b, c ve d) değişik büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri.

Bu incelemelerden sonra amorf Pt kaplı altlık üzerine üretilen film yine beş katlı olarak (111) olarak yönlenmiş platin kaplı, silisyum altlık üzerine elde edilmişlerdir. Şekil 4.6'da ise 800°C'de 1 saat olarak son ısıl işlem görmüş, bu KNN filmlerin

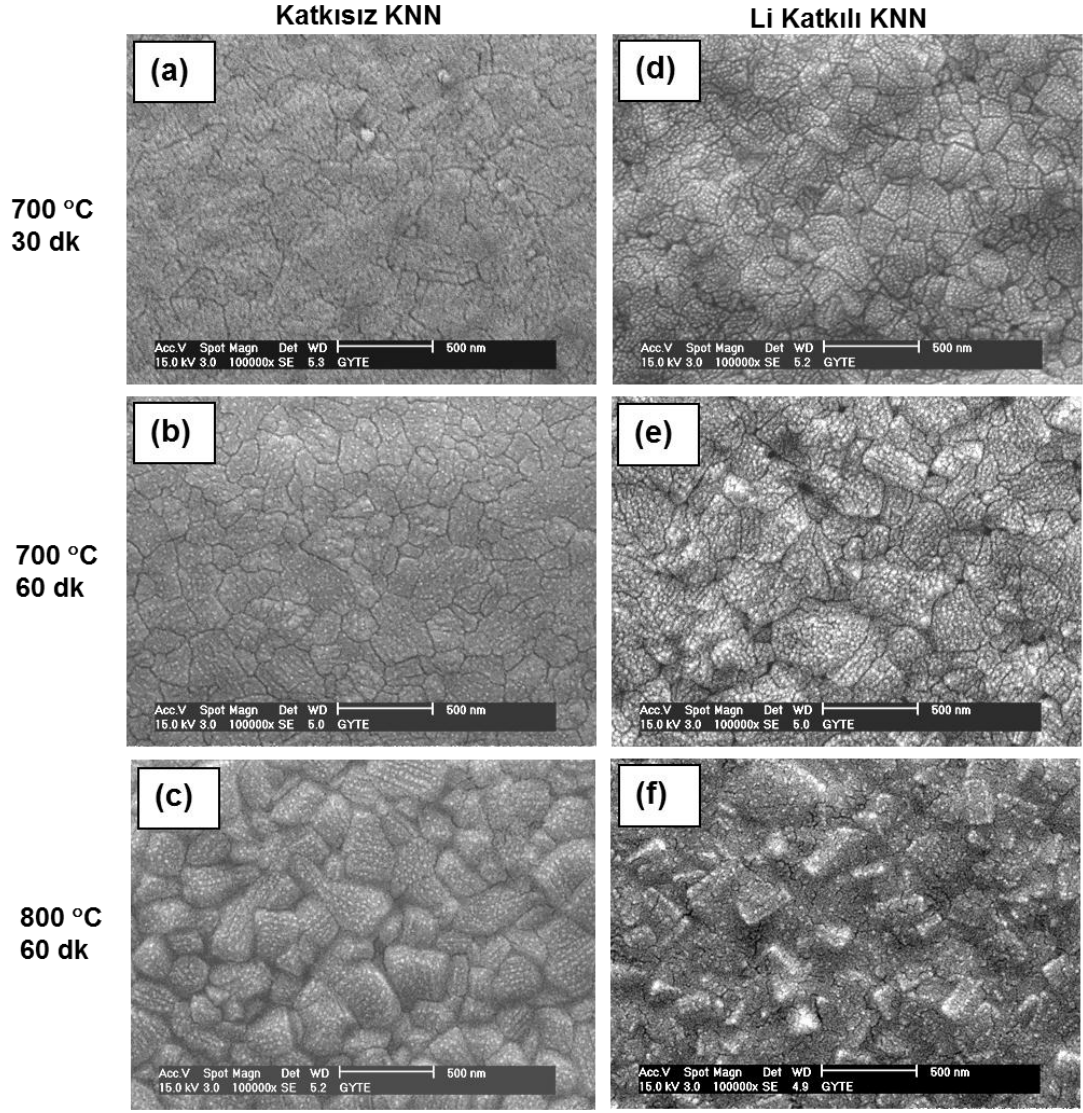
SEM mikrografları görülmektedir. Bu iki mikrograf arasındaki tek fark ara ısıl işlem rejimleridir. Filmlerin her ikisi de oldukça yoğundur. Bu filmler elektrik ölçümünde de kullanılacağı için SEM için altın kaplama yapılmadığından diğerleri kadar netlik sağlanamamıştır. Her iki film için de yüzeyde pürüzlülük gözlenmiştir.

Tane boyutu bu filmler için yaklaşık 100 nm mertebesine kadar inmiştir. SEM mikrograflarından bu farklı ara ısıl işlem rejimleri için çok belirgin bir fark görülmese de XRD sonuçlarında raporlandığı gibi daha kontrollü olan iki adımlı ısıl işlem ile filmlerin üretimine devam edilmiştir. Bu noktaya kadar hazırlanan filmler kıyaslanabilirlik açısından 5 katlı olarak hazırlanmıştır (~250 nm).



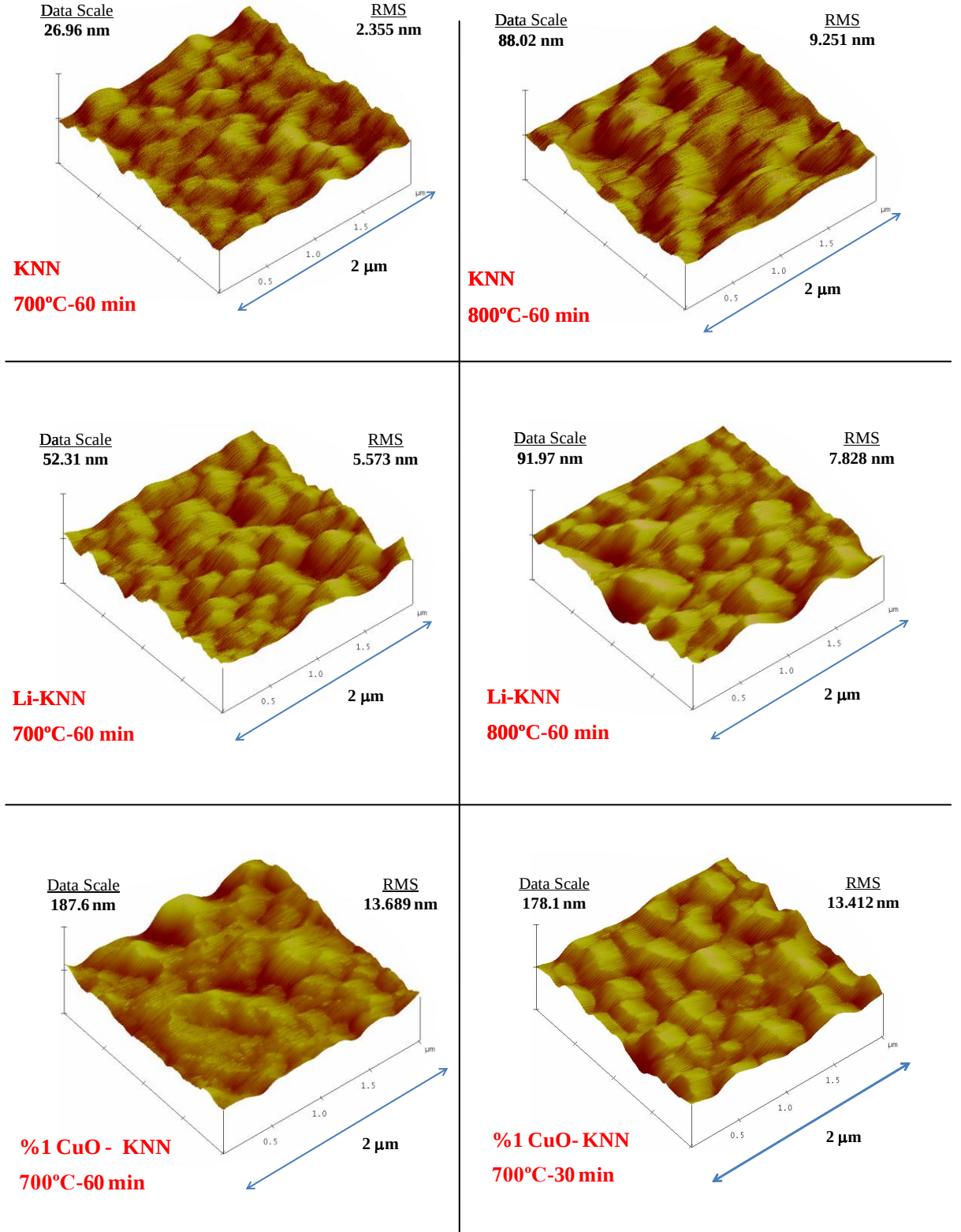
Şekil 4.6: Sol-jel alkoxide çözeltiden hazırlanmış (a) 400 °C-10 dk ve (b) 150 °C-5 dk ile 400 °C-10 dk ara ısıl işlem görmüş filmlerin SEM görüntüleri.

Katkısız KNN filmlere ek olarak lityum (Li) katkılı filmler de hazırlanmıştır. Li katkılı örneklerin kimyasal kompozisyonu $x=7\%$ mol Li ($K_{0.5-x/2}Na_{0.5-x/2}Li_x$)NbO₃ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.7’de filmlerin taramalı elektron mikroskobu mikrografları verilmiştir. Tüm filmlerin çatlaksız ve yoğun olarak üretildiği görülmektedir. Aynı şartlarda üretilmiş katkısız ve katkılı filmlerin mikroyapıları kıyaslandığında katkının tane büyümesine yol açtığı görülmektedir. Katkılı ve katkısız filmler için 800°C’de 60 dk ısıl işlem mikroyapıdaki homojenliği ve tane yapısını bozmuştur (Şekil 4.7(e) ve Şekil 4.7(f)). Bu nedenle bu sıcaklık kullanılmamıştır. Özellikle 700°C-30 dakika ısıl işlem şartı her iki film içinde düzgün tane yapısına ve yüzey morfolojisine yol açmıştır (Şekil 4.7(a) ve Şekil 4.7(c)).



Şekil 4.7: (a) 700 °C-30 dk, (b) 700 °C-60 dk, (c) 800 °C-60 dk ısıtıl işlem görmüş katksız KNN için ve (d) 700 °C-30 dk, (e) 700 °C-60 dk, (f) 800 °C-60 dk ısıtıl işlem görmüş Li katkılı KNN için SEM mikrografları.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile ise farklı koşullarda üretilen örneklerin yüzey görüntüleri Şekil 4.8’de verilmiştir. AFM mikrograflarında da son ısıtıl işlem sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmıştır.



Şekil 4.8: 700 veya 800 °C’de, 60 veya 30 dakika ısıtılma işlemi görmüş katkısız, Li katkılı ve %1 CuO katkılı KNN ince filmlerin AFM mikrografları.

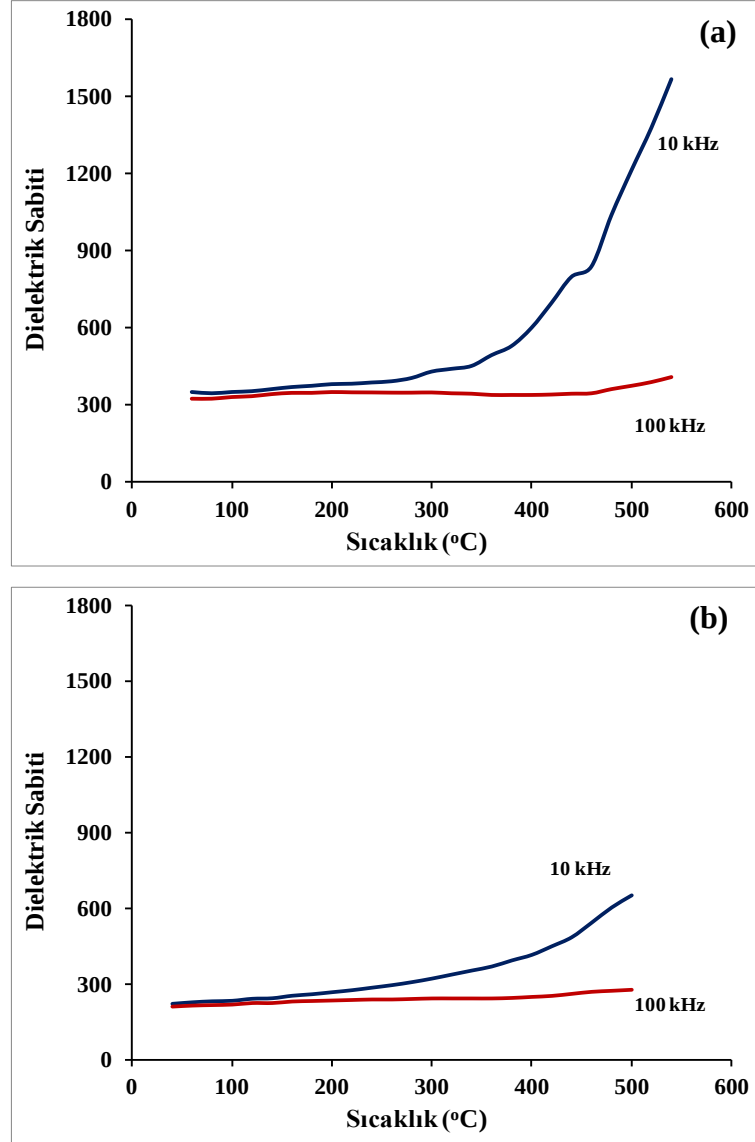
4.4 KNN İnce Filmlerin Elektriksel İncelemeleri

Elektriksel özelliklerin incelenmesi sırasında optimum koşullarda üretilen filmler kullanılmıştır. Belirli bir korelasyona ulaşmak için çalışmalar bu filmler üzerine yoğunlaştırılmıştır. Yukarıdaki bölümlerde bahsedilen iki kademeli ara ısıtma işlemi ve 700 °C’de son ısıtma işlemine tabi tutulan filmlerin sonuçları elde edilen en iyi sonuçlar olup bu bölümde bu sonuçlar verilmiştir.

Filmler her bir koşulda üç tane eş zamanlı örnekler halinde üretilmişlerdir. Böylece tekrarlanabilirlik gözlemlenmiştir. Şekil 4.9’da filmlerin dielektrik sabiti (ϵ_r)-sıcaklık eğrileri görülmektedir. Şekil 4.9(a)’da görülen eğriler 10 kHz ve 100 kHz gibi iki farklı frekansa ait olup bu ölçümün alındığı film ($K_{0,55}Na_{0,55}$)NbO₃ kompozisyonuna sahiptir. Bu filmin üst elektrodu platin olup RF magnetron sıçratma yöntemiyle kaplanmıştır. İnce film ölçüm sistemimizin sıcaklık üst limiti 550 °C olduğu için ölçümler bu sıcaklık mertebesine kadar alınmıştır. Ölçümler 10 kHz ve 100 kHz ölçüm frekanslarında düşük seviye bir sinyal (Voltaj = 1 V) ile uyarılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler çok sayıda örnek üzerinde ve örneklerin farklı bölgelerindeki elektrotlardan en az 3 adet ölçüm alınarak tekrarlanmıştır.

Şekil 4.9’da verilen eğriler örneklerin genelini yansıtan sonuçlardır. Sonuçlara bakıldığında birkaç önemli nokta ön plana çıkmaktadır. 10 kHz ve 100 kHz’de elde edilen ölçüm sonuçları düşük sıcaklıklarda ($T < 200^\circ\text{C}$) birbirini uyumlu sonuçlar vermekle birlikte sıcaklık arttıkça ayrışmaya başlamakta ve 10 kHz’de alınan ölçümlerde dielektrik sabiti hızla artmaktadır. Bu duruma filmlerin yapısındaki uzay yüklerinin (space charge) neden olabileceği düşünülmektedir. Filmlerin ısıtma işlemleri sırasında gerçekleşen potasyum kaybı filmlerde katyon boşluklarına (vacancy) yol açmaktadır. Bu boşlukları kompanse etmek için veya ısıtma işlemi atmosferinin oksijen zengin olmamasına da bağlı olarak açığa çıkan anyon boşlukları dielektrik yani yüksek dirençli sahip olması gereken KNN filmlerin içerisinde hareketli uzay yüklerine yol açmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak bu yükler etkinlik kazanabilmektedir ve hareketli hale gelerek dielektrik sabitine sızıntı akımı olarak katkıda bulunmaktadır. 10 kHz’de alınan ölçümlerde ortaya çıkan artışın nedeni budur. Aynı durumun 100 kHz ölçümlerinde gözlenmemesinin nedeni ise söz konusu uzay

yüklerinin yüksek frekanslarda etkinliklerini yitirmesi ile ilgilidir ve beklenen bir durumdur. Sonuçlarda ortaya çıkan bir diğer önemli nokta ise 100 kHz ölçümlerinin 500 °C'ye kadar oldukça kararlı bir davranış sergilemesi, kayda değer bir artış göstermemesidir.



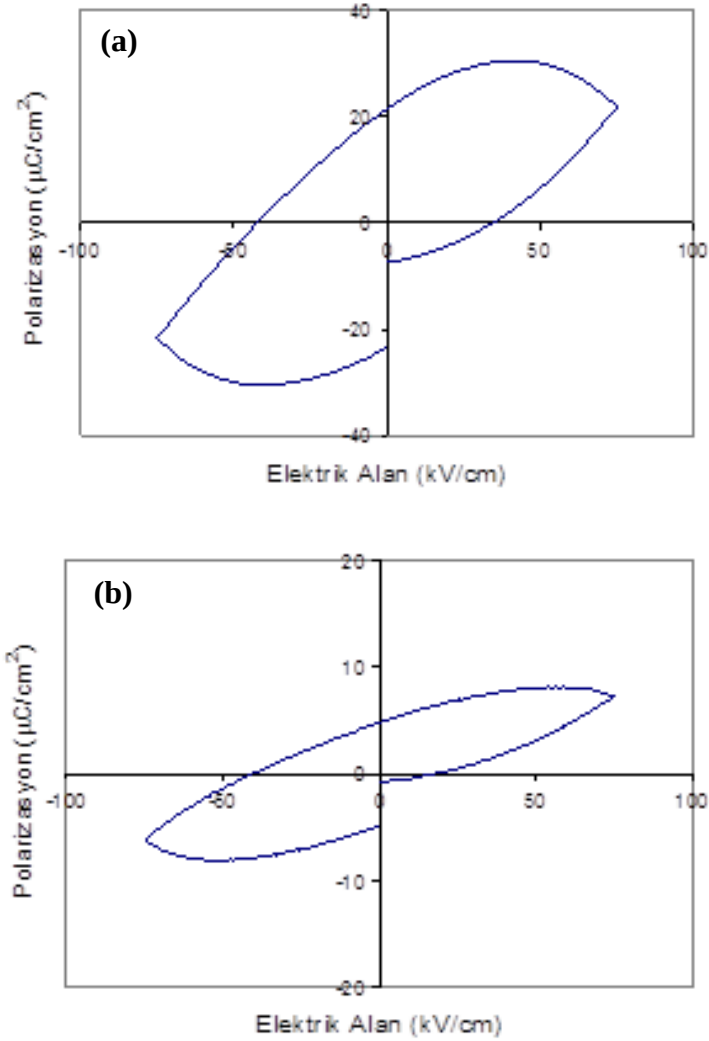
Şekil 4.9: (a) Katkısız ve (b) %1 mol CuO katkılı KNN filmin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Oysa bundan önceki çalışmamızda hazırlanmış kütsel seramik formundaki katkısız KNN seramik örneklerin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümlerinde katkısız KNN'de 235°C'ler civarında ferroelektrik ortorombik yapı ile ferroelektrik tetragonal yapı arasında gerçekleşen faz geçişine bağlı küçük bir artış gözlenmektedir. Ayrıca

yine kütlesel seramik formundaki örneklerde Curie sıcaklığı olarak da adlandırılan 455°C’ler civarındaki sıcaklıkta, ferroelektrik tetragonal faz ile paraelektrik kübik faz arasında gerçekleşen faz geçişine bağlı olarak dielektrik sabitinde çok keskin bir artış gözlenmektedir. Kütlesel KNN seramiklerde sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen bu faz geçişleri ve faz geçişlerine bağlı olarak dielektrik sabitinde gözlenen değişimler Şekil 4.9’da verilen ince film ölçüm sonuçlarında gözlenmemiştir. Sadece katkısız filmlerde 500°C’nin hemen altında başlayan ve giderek artan bir eğilim görülmüştür. Ancak ölçüm düzeneğimizin üst sıcaklık sınırının 550°C olması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklara çıkılamadığından bu artışın net bir şekilde faz geçişine ait bir pike dönüşmesi deneysel olarak gözlenememiştir. Kütlesel seramik formunda net olarak 235°C’de gözlenen ortorombik-tetragonal faz geçişi ve 455°C’lerde gözlenen Curie sıcaklığı ile ferroelektrik-paraelektrik faz geçişi ince filmlerde daha yüksek sıcaklıklara ötelenmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Kütlesel seramikler ölçüm sırasında mekanik gerilme açısından serbest konumda oldukları için herhangi bir engelleyici sınır koşuluna sahip değildirler. Bu nedenle faz geçişleri olmaları gereken sıcaklıklarda gözlenmektedir. Ancak ince filmler Pt kaplı bir silisyum tek kristal altlığın üzerine kaplanmaktadır. Altlık ile ince filmin örgü parametreleri birbirine tamamiyle uyumlu değildir ve %1’in üzerinde bir uyumsuzluk söz konusudur. Filme uygulanan ısı işlemleri sırasında bu uyumsuzluk film bünyesinde gerilmelere yol açmaktadır. Ayrıca, altlık ve ince filmin ısı genleşme katsayıları da birbirinden farklıdır. Dolayısıyla altlık ile ince film kaplama arasındaki uyumsuzluk ve ısı genleşme katsayılarının farkı, ince filmlerin sürekli bir mekanik gerilme altında bulunmasına neden olmaktadır. Söz konusu gerilmelerde faz geçişlerinin baskılanmasına veya faz geçiş sıcaklıklarının ötelenmesine yol açmıştır.

Optimum koşullar elde edilene dek üretilen saf filmlerin histerisiz eğrileri gelişme raporlarında da belirtildiği gibi “göz” şeklinde çıkmıştır. Bu durum filmlerde baskın bir sızıntı akımının varlığına işaret etmektedir. Bu nedenle çalışmanın erken dönemlerinde elde edilen filmlerde polarizasyon-elektrik alan arasında ferroelektriklere özgü histeritik eğri gözlenmemiştir. Sızıntı akımının önceki paragraflarda da belirtildiği gibi üretim koşullarından dolayı ortaya çıkan katyon ve anyon boşluklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Uygun üretim koşullarının belirlenmesinden sonra üretilen katkısız ve katkılı KNN filmlerin polarizasyon-elektrik alan davranışı incelenmiş ve ferroelektriklere özgü bir histerisiz eğrisi sergiledikleri gözlenmiştir. Katkısız ve CuO katkılı KNN filmlerden 75 kV/cm elektrik alanda alınmış histerisiz eğrileri Şekil 4.10(a) ve 4.10(b)'de verilmiştir. Sunulan eğriler örneklerin davranışını yansıtan karakteristik eğriler olup ölçümler 1 kHz frekansında alınmıştır.

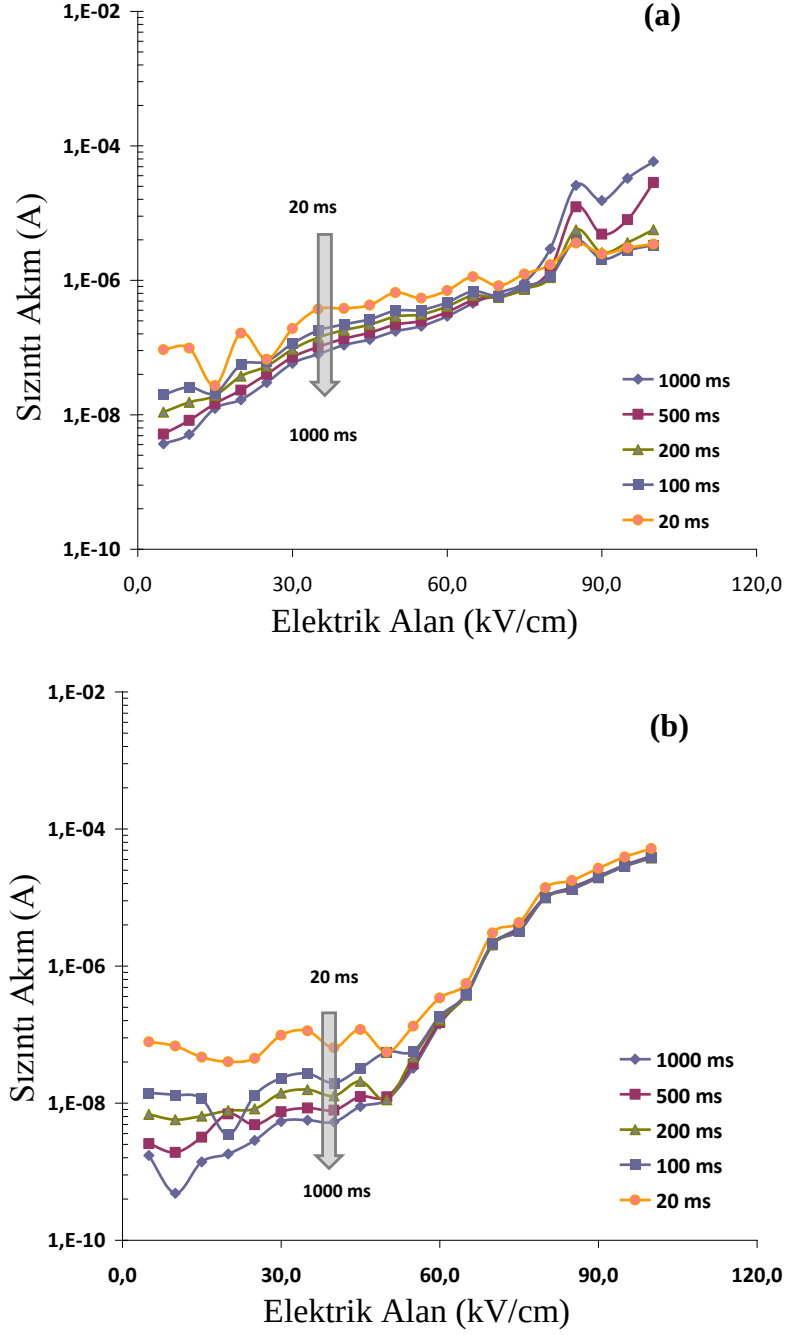


Şekil 4.10: (a) 0.50:0.50 K:Na oranı ile hazırlanmış katkısız KNN ince filmin ve (b) %1 mol CuO katkılı KNN ince filmin 75 kV/cm elektrik alanında ve 1 kHz frekansında alınmış histerisiz eğrisi.

Şekil 4.10(a)'da görülen katkısız KNN için alınmış egride hala kayıplı bir yapı olduğu ve kayda değer bir sızıntı akım katkısının hala var olduğu görülmektedir. Kalıntı polarizasyon değeri katkısız filmler için $2P_r \sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'dir. Aynı kompozisyondaki diğer filmlerden elde edilen değerler bu mertebelerdedir. Şekil

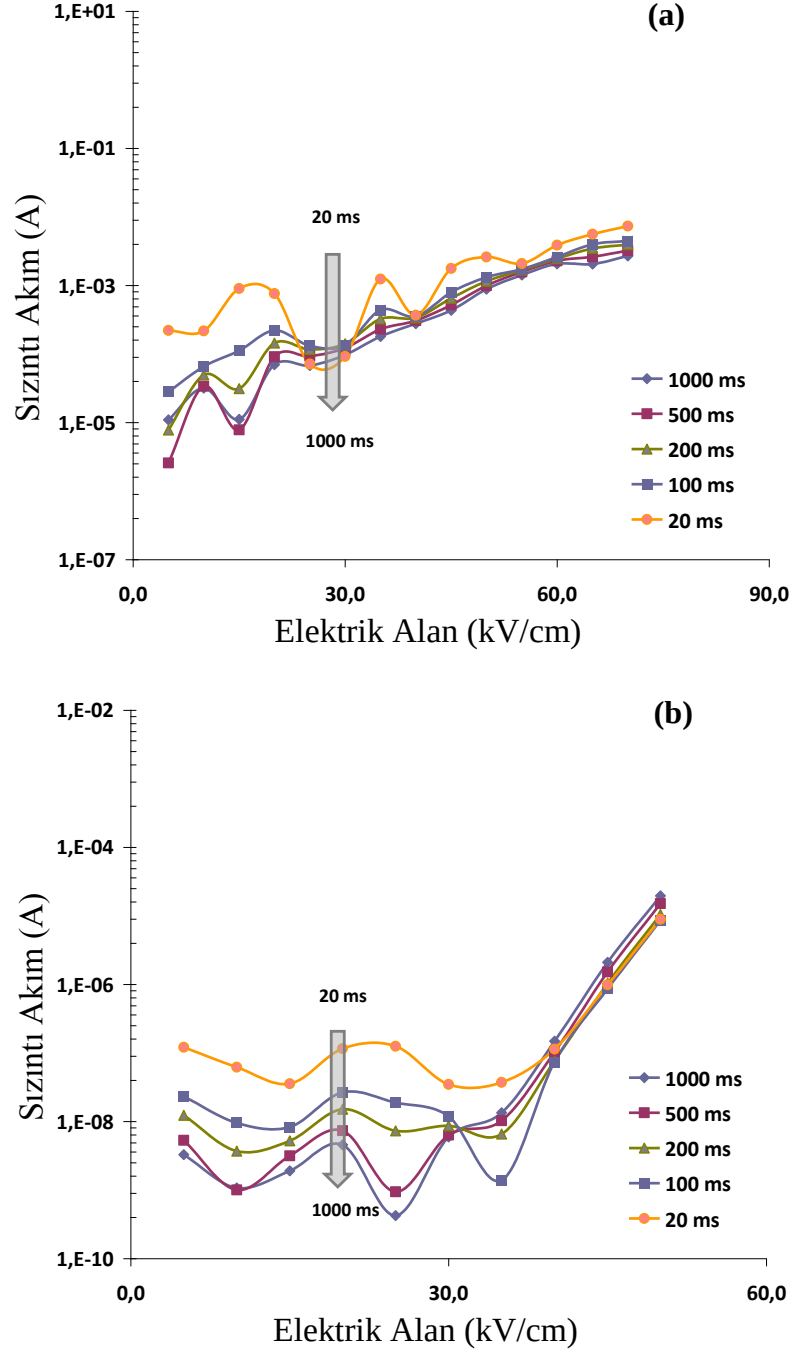
4.10(b)'de ise CuO katkılı film için histerisiz eğrisi görülmektedir. Kalıntı polarizasyon değeri katkılı filmler için $2P_r \sim 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'dir. Li katkılı filmlerde de benzer davranış ve mertebelerde sonuçlar elde edilmiştir. Dolayısıyla Li ve CuO katkısı ile ferroelektrik özelliklerde, örneğin kalıntı polarizasyon değerlerinde bir iyileşme elde edilememiştir. Ancak Şekil 4.10(b)'de de görüldüğü gibi kayıpların, dolayısıyla sızıntı akım katkısının daha az seviyelerde olduğu görülmektedir.

Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi ve P-E histeresiz ölçümlerinde ortaya çıkan sızıntı akım katkısının daha detaylı incelenmesi amacıyla filmlerin sızıntı akım davranışı incelenmiştir. Filmlerin sızıntı akım karakteristikleri ferroelektrik test cihazı ile ölçülmüştür. Katkısız ve CuO katkılı filmler için 20 ms-1000 ms arasında alınan sızıntı akım ölçümleri sırasıyla Şekil 17(a) ve 17(b)'de verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi CuO katkısı KNN ince filmlerin sızıntı akım seviyelerinde bir miktar düşüş yaratmıştır. Nitekim bu sonuç dielektrik ve P-E histerisiz ölçümlerinde CuO katkısının etkisine ilişkin gözlenen eğilim ile örtüşmektedir.



Şekil 4.11: (a) Katkısız ve (b) CuO katkılı KNN ince filmlerin sızıntı akım eğrileri.

Platin esaslı elektrotlar ferroelektrik ince film aygıtlarda endüstriyel standart olup yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ince filmlerde kullanılan elektrotlar aynı zamanda elektriksel özellikler üzerinde de kritik etkiye sahip olabilmektedir. Örneğin PZT esaslı ferroelektrik filmlerde Pt elektrotlar ferroelektrik yorulma, yani artan histerisiz döngülerine bağlı olarak kalıntı polarizasyonda azalma problemine yol açmaktadır.



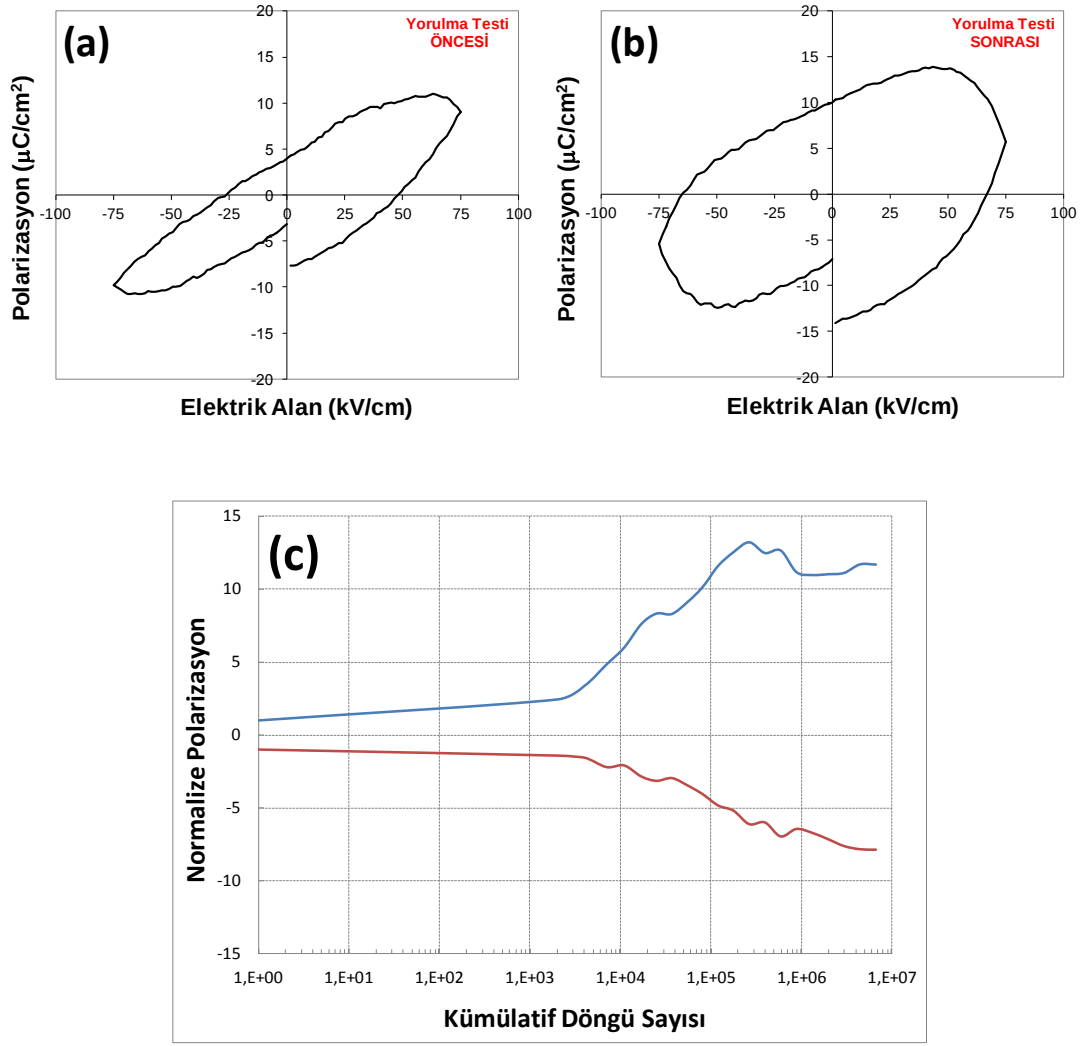
Şekil 4.12: (a) Pt alt elektrot-Au üst elektrot ve (b) Cr alt elektrot-Pt üst elektrot olmak üzere, elektrot çiftlerinin katkısız KNN ince filmlerin sızıntı akım davranışına etkisi.

Bu çalışmada farklı alt ve üst elektrot çiftlerinin sızıntı akıma etkisi de incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.12’de sunulmuştur. Şekil 4.12(a)’daki örnekte çalışmanın başından beri kullanıldığı şekilde Pt alt elektrot üzerine KNN film kaplanmış ancak üst elektrot olarak altın (Au) kullanılmıştır. Altın üst elektrot kullanımına bağlı olarak sızıntı akım değerlerinde üç merteye artış gözlenmiştir. Bu

olumsuz değişim altının iş fonksiyonunun ($\phi_{Au} = 4.25$ eV) platine ($\phi_{Pt} = 5.30$ eV) kıyasla daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Öte yandan alt elektrot olarak öncelikle krom (Cr) kaplanıp daha sonra KNN ince filmlerin üretilmesi ve son olarak bu filmin üzerine platin kaplanması durumunda sızıntı akımında kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.12(b)). Bu sonuçlar ışığında Pt alt ve üst elektrotların kullanımının sonraki çalışmalarda da en uygun elektrot konfigürasyonu olduğu sonucuna varılmıştır.

KNN ince filmlerin elektriksel özelliklerine ilişkin yapılan son inceleme bu filmlerin ferroelektrik yorulma davranışının incelenmesidir. Literatürde PZT esaslı filmlerin yorulma davranışına ilişkin çok sayıda çalışma mevcuttur çünkü bu kurşun içeren bu ferroelektrik bileşiklerde ciddi bir yorulma problemi söz konusudur. Özellikle 10^6 döngünün üzerinde kalıntı polarizasyonda ciddi düşmeler gözlenmektedir. KNN filmlerde ise yorulma çalışmalarına literatürde pek rastlanmamaktadır.

Bakır oksit katkılı KNN ince filmler üzerinde gerçekleştirilen yorulma testinde ince filme üçgensel bir dalga formu ile 8×10^6 döngü elektrik alan uygulanmıştır. Yorulma testi sırasında belirli döngü sayılarından sonra kalıntı polarizasyon değerleri ölçölerek döngüye bağlı değişim gözlenmiştir. Yorulma testi öncesinde ve sonrasında ferroelektrik histerisiz davranışı ölçölmüş ve sonuçlar yorulma testi sonuçları ile birlikte Şekil 4.13'te sunulmuştur. Histerisiz eğrileri 75 kV elektrik alan altında 500 Hz'lik bir sinyal ile ölçölmüştür. Şekil 4.13(a)'da göröldüğü gibi yorulma öncesi CuO katkılı filmlere özgü bir P-E histerisiz davranışı görölmektedir. Şekil 4.13(c)'de verilen yorulma eğrisinde ise artan döngü sayısına bağlı olarak polarizasyon değerlerinde herhangi bir düşme gözlenmediğı gibi tersine bir artış gözlenmiştir. Ancak Şekil 4.13(b)'de yorulma testi sonrası alınan P-E histerisiz ölçümü sonucunda da göröldüğü gibi bu durum yorulma testi sırasında giderek artan sızıntı akıma bağlı bir artıştan kaynaklanabilir.



Şekil 4.13: %1 mol CuO katkılı KNN ince filmin 75 kV/cm elektrik alanında ve 500 Hz frekansında (a) yorulma testi öncesi ve (b) yorulma testi sonrası alınmış histerisiz eğrisi. (c) Aynı filmin yorulma testi sırasında normalize edilmiş kalıntı polarizasyonunun histerisiz döngü sayısına bağlı olarak değişimi.

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1 Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, sol-jel alkoxide çözeltisi kullanılarak, spin kaplama yöntemiyle saf KNN ile CuO ve Li katkılı KNN ince filmlerin üretimi, ardından mikroyapı ile elektriksel özellikler incelenmiştir.

Katkısız KNN ince filmlerin X-ışınları kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. 150 °C’de 5 dk kurutma ve 400 °C’de 10 dk piroliz şeklinde ara ısıl işlem görmüş filmlerin, 700 °C ve 800 °C’de ayrı ayrı son ısıl işlem (kalsinasyon) gördükten sonra elde edilen XRD desenleri incelenmiştir. Bu örneklerin her ikisinde de perovskite fazlı KNN elde edilmiştir. Tüm pikler KNN’ye ait olup, ikincil bir faz gözlenmemiştir.

Saf ve Li katkılı KNN ince filmler için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları verilmiştir. Amorf platin kaplı altlık üzerine kaplanmış beş katlı filmlerin SEM analizi ile ölçülen kalınlığı yaklaşık 50 nm’dir. Tane büyüklüğü yaklaşık 160 nm olarak ölçülmüştür. Bu filmler oldukça yoğun ve çatlaksızdır and heterojen bir yapıya sahiptir. (111) yönünde yönlemiş platin kaplı silisyum altlık üzerine kaplanmış 5 katlı filmler oldukça yoğundur. Tane boyutu yaklaşık 100 nm’dir. Filmlerin kalınlığı yaklaşık 250 nm olarak ölçülmüştür. Molce $x=7$ % Li katkılı $(K_{0,5-x/2}Na_{0,5-x/2}Li_x)NbO_3$ kompozisyonuna sahip filmler çatlaksız ve yoğun yapıdadırlar. Aynı ısıl işlem koşullarında üretilmiş Li katkılı filmler, katkısız filmlerle karşılaştırıldığında, yapılan katkının tane büyümesine yol açtığı görülmüştür. Özellikle 700 °C’de 30 dk ısıl işlem uygulanan saf ve Li katkılı filmlerin düzgün tane yapısına ve yüzey morfolojisine sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak 800 °C’de 60 dk ısıl işlem görmüş filmlerin, homojenliği nispeten bozuk olup tane yapısı bozulmuştur.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapılan incelemelerde artan 2. ısıl işlem sıcaklığının yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı görülmüştür.

150 °C’de 5 dk ve 400 °C’de 10 dk’lık, birinci ısıtma işlemle 700 °C’de son ısıtma işlemine tabi tutulan filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümleri 10 kHz ve 100 kHz olmak üzere iki farklı frekansta 1 V’luk gerilimle uyarılarak yapılmıştır. Her iki frekans için, 200 °C’den düşük sıcaklıklarda sonuçlar uyumludur. Özellikle 10 kHz’de alınan ölçümlerde artan sıcaklıkla beraber dielektrik sabiti hızla artmaktadır. Bu artışın yapıdaki uzay yükleriyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Ancak aynı artış 100 kHz’deki ölçümlerde gözlenmemiştir.

Katkısız ve katkılı KNN ince filmlerin polarizasyon-elektrik alan davranışı incelenmiş ve ferroelektriklere has bir histerisiz eğrisi sergiledikleri gözlenmiştir. Katkısız filmler için, kalıntı polarizasyon ($2P_r$) değeri yaklaşık $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ’dir. CuO katkılı filmler için $2P_r$ değeri yaklaşık $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ’dir.

Katkısız ve CuO katkılı KNN ince filmlerin 20 ms-1000 ms zaman aralığında sızıntı akım ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre, CuO katkısının sızıntı akım seviyelerinde azalma yarattığı görülmüştür.

CuO katkılı KNN ince filmlere, üçgensel bir dalga formu ile 8×10^6 döngü elektrik alan uygulanarak yorulma deneyi yapılmıştır. Çıkan sonuca göre, artan döngü sayısına bağlı olarak polarizasyon değerinde azalma yerine artış gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında elde edilen veriler kullanılarak aşağıda belirtilmiş olan ulusal ve uluslararası konferans sunumları ve bildiriler yapılmış, ve bilimsel yayın (SCI) kabul edilmiştir.

Ulusal-Uluslararası Konferans Sunumları ve Bildiriler:

1. Ebru Menşur Alkoy, Ayşe Berksoy & Yaşar Saydam, “Processing-property relationships in potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics and thin films”, 7th International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators, Antalya, pp.66, October 10-13 (2010).

2. Ebru Menşur Alkoy, Yaşar Saydam and Koray Öztürk, “Lead-free potassium sodium niobate thin films prepared by sol-gel method”, 7. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR-7), İstanbul, (2011).
3. Ebru Menşur Alkoy, Yaşar Saydam and Koray Öztürk, “Investigation of Processing-Property Relationships in Pure and Copper Oxide Added KNN Thin Films”, ECerS XII – 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm, Sweden, (19-23 June, 2011).
4. Ebru Menşur Alkoy, Yaşar Saydam and Koray Öztürk, “Processing of Pure and Copper Oxide Added Ferroelectric Potassium Sodium Niobate Thin Films”, II. International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress, Eskişehir, (10-12 Ekim 2011).

Bilimsel Yayın (SCI):

5. Ebru Menşur Alkoy, Yaşar Saydam, Sedat Alkoy and Koray Öztürk, “Lead-free potassium sodium niobate thin films prepared by sol-gel method”, Sol-Gel Science Tech. Dergisine sunulmuştur.

5.2 Öneriler

Bu çalışmada ince filmler için optimum üretim koşulları belirlendiği için daha sonraki çalışmalarda sızıntı akımı azaltmak amacıyla farklı katkılandırılmalar yapılabilir. Ayrıca platin altlık yerine SrTiO_3 veya benzeri tek kristal altlıklar üzerine ince film kaplama deneyleri ayrıntılı olarak planlanabilir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak, üretilen filmlerde elektriksel davranışın üzerine detaylı bir çalışma yapılmıştır. Pt altlık üzerinde yönlendirilmiş film üretimine yönelik detaylı bir çalışma yapılabilir. Ayrıca oksijen boşluklarının etkisi ile oluşabilecek sızıntı akımı önlemek için örnekler oksijen atmosferinde ısıtılabilir.

KAYNAKLAR

- 1) Ahn C. W., Park C. S., Choi C. H., Nahm S., Yoo M. J., Lee H. G. and Priya S., “Sintering Behavior of Lead-Free (K,Na)NbO₃-Based Piezoelectric Ceramics” , J. Am. Ceram. Soc., vol. 92, no. 9, p. 2033-2038, (2009)
- 2) Carlson C. M., Rivkin T. V., Parilla P. A., Perkins J. D., Ginley D. S., Kozyrev A. B., Oshadchy V. N., Pavlov A. S., “Large dielectric constant ($\epsilon/\epsilon_0 > 6000$) Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ thin films for high-performance microwave phase shifters” Appl. Phys. Lett., 76(14), 1920-1922, (2000).
- 3) Chowdhury A., Bould J., Zhang Y., James C. and Milne S. J., “Nano-powders of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ made by a sol–gel method”, Journal of Nanoparticle Research, 12, 209–215 (2010).
- 4) Cotton F.A. and Kraihanzel C. S., “Vibrational Spectra and Bonding in Metal Carbonyls. I. Infrared Spectra of Phosphine-substituted Group VI Carbonyls in the CO Stretching Region”, Journal of the American Chemical Society, 84 (23), 4432–4438 (1962).
- 5) Damjanovic D., “Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics”, Rep. Prog. Phys.(61), 1267-1324, (1998)
- 6) Heywang W., Lubitz K., Wersing W., “Springer Series in Materials Science 114- Piezoelectricity: Future and Evolution and Future of Technology”, Part V: The Future, “Trends in Ferroelectric/Piezoelectric Ceramics”, by Setter N., Springer, 2008
- 7) Izyumskaya N., Alivov Y. and Morkoç H., “Oxides, Oxides, and More Oxides: High- κ Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics and Multiferroics”, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 34: 89-179, Taylor&Francis Groups, (2009).

- 8) Jaffe B., Cook W. R. And Jaffe H., Piezoelectric Ceramics. JCPDS: Academic Press, London, 71-2171, (1971).

- 9) Jona F., and Shirane G. Ferroelectric Crystals, Dover Publications, (1993).

- 10) Kao K. C., Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis On Physical Concepts of Electronic Processes, Elsevier, Inc., (2004).

- 11) Katz L. and Megaw H. D., “The structure of potassium niobate at room temperature: The solution of a pseudosymmetric structure by Fourier methods”, Acta Crystallogr, 22, 639-648, (1967).

- 12) Lai F., Li J. F., “Sol-gel processing of lead free (Na,K)NbO₃ ferroelectric films”, J. Sol-Gel Sci Techn, vol. 42, no. 3, p. 287-292, (2007).

- 13) Li J. F., Wang K., Zhang B.P. and Zhang L. M., “Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering”, J. Am. Ceram. Soc., 89(2), 706-709, (2006).

- 14) Li Y., Chen W., Xu Q., Zhou J., Sun H. and Xu R., “Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃–NaNbO₃ ceramics”, Materials Science and Engineering: B, 112(1), 5-9, (2004)

- 15) Matsubara M., Yamaguchi T., Sakamoto W., Kikuta K., Yogo T. and Hirano S., “Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na)(Nb,Ta)O₃ Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 88(5), 1190-1196, (2005).

- 16) Matthias B. T. and Remeika J. P., “Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates”, Phys Rev., 82(5), 727-729, (1951).

- 17) Moulson A. and Herbert J., Electroceramics: Materials, Properties, Applications. John Wiley and Sons Inc., (2003).

- 18) Nakashima Y., Sakamoto W., Shimura T., Yogo T., “Chemical Processing and Characterization of Ferroelectric (K,Na)NbO₃ Thin Films”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 46, no. 10B, p. 6971-6975, (2007).
- 19) Nakashima Y., Sakamoto W., Maiwa H., Shimura T. and Yogo T., “Lead-Free Piezoelectric (K,Na)NbO₃ Thin Films Derived from Metal Alkoxide Precursors”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46(No. 14), L311–L313, (2007).
- 20) Panda P. K., “Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials”, J. Mater. Sci., 44:5049-5062, (2009).
- 21) Rabe K. M., Ahn C. and Triscone J. M., (eds), Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective. Springer, (2007).
- 22) Rahaman M. N., Ceramic processing and sintering, Marcel and Dekker, Inc., (2003).
- 23) Rojac T., Kosec M., Šegedin P., Malič B., Holc J., “The formation of a carbonate complex during the mechanochemical treatment of a Na₂CO₃–Nb₂O₅ mixture”, Solid State Ionics, 177 (33–34), 2987–2995 (2006).
- 24) Rödel J., Jo W., Seifert K. T., Anton E. M., Granzow T. and Damjanovic D., “Perspective on the Development of Lead-Free Piezoceramics” J. Am. Ceram. Soc., 92(6), 1153-1177, (2009).
- 25) Safari A., and Akdoğan E. K., Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications, Springer Science+Business Media, LLC., (2008).
- 26) Schwartz R. W., “Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films”, Chem. Mater., (9), 2325-2340, (1997).
- 27) Sheikholeslami A. and Gulak P. G., “A Survey of Circuit Innovations in Ferroelectric Random-Access Memories”, Proceedings of The IEEE, 88(5), 667-689, (2000).

- 28) Shirane G., Newnham R. and Pepinsky R., “Dielectric properties and phase transition of NaNbO_3 and $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ”, *Phys Rev*, 96(3), 581-588, (1954).
- 29) Söderlind F., Kall P. O. and Helmersson U., “Sol-gel synthesis and characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ thin films”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 281, no. 1-4, p. 468-474, (2005).
- 30) Syamaprasad U., Galgali R. and Mohanty B., “Dielectric-Properties of The $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ System”, *Materials Letters*, 7(5-6), 197-200, (1988).
- 31) Ringgard E. and Wurlitzer W., “Lead-free piezoceramics based on alkali niobates” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 12, p. 2701-2706, (2005).
- 32) Tennery W. and Hang K. W., “Thermal and X-ray diffraction studies of the NaNbO_3 - KNbO_3 system”, *J Appl Phys*, 39(10), 4749–4753, (1968).
- 33) Uchino K., *Ferroelectric Devices*, MARCEL DEKKER, Inc., (2000).
- 34) Wood E., “Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Niobate and Other ABO_3 Compounds”, *Acta Crystallogr.*, 4(4), 353-362, (1951).
- 35) Yi Z., Liu Y., Carpenter M. A., Schiemer J. and Withers R. L., “ $\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3$ ferroelectric ceramics: chemical synthesis, electro-mechanical characteristics, local crystal chemistry and elastic anomalies”, *Dalton Transactions*, 40, 5066–5072 (2011).
- 36) Zhang D.Q., Qin Z. C., Yang X. Y., Zhu H. B., Cao M. S., “Study on synthesis and evolution of sodium potassium niobate ceramic powders by an oxalic acid-based sol–gel method”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 57, 31–35, (2011).
- 37) Zhang S., Xia R., and Shrout T. R., “Lead-free Piezoelectric ceramics vs. PZT?”, *J. Electroceram.*, 19(4), 251-257, (2007).

ÖZGEÇMİŞ

Yaşar SAYDAM 1986 yılında İstanbul’da dünyaya geldi. İlköğrenimini Bostancı İlkokulunda yaptı. Orta ve Lise öğrenimini Burak Bora Anadolu Lisesi’nde gördükten sonra 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı. Lisans öğreniminin ardında 2009 yılında yine aynı üniversitede aynı bölümde yüksek lisans yapmaya başladı.