

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Bahattin ERDİNÇ

**PEROVSKİT YAPIDAKİ BAZI KRİSTALLERDE İZOTOP
YERLEŞTİRMENİN FAZ GEÇİŞ SICAKLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PEROVSKİT YAPIDAKİ BAZI KRİSTALLERDE İZOTOP
YERLEŞTİRMENİN FAZ GEÇİŞ SICAKLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

**Bahattin ERDİNÇ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Bu Tez/...../..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği
İle Kabul Edilmiştir.**

İmza.....
Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
DANIŞMAN

İmza.....
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
ÜYE

İmza.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

İmza.....
Prof . Dr. Yüksel UFKTEPE
ÜYE

İmza.....
Doç. Dr. Oğuz GÜLSEREN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Birimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından Desteklenmiştir.**

Proje No: FEF2004D17

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki Hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**PEROVSKİT YAPIDAKİ BAZI KRİSTALLERDE İZOTOP
YERLEŞTİRMENİN FAZ GEÇİŞ SICAKLIĞI ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Bahattin ERDİNÇ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

Yıl: 2006, Sayfa: 143

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE

Doç.Dr. Oğuz GÜLSEREN

Bu tezde, perovskit yapıdaki ferroelektriklerde faz geçiş sıcaklığı, T_0 , ve genelleştirilmiş kuvvet sabiti, k_f , üzerine izotop etkileri teorik olarak incelenmiştir. Sonlu sıcaklıkta tek iyon modeli ve Matsubara Green fonksiyonu formalizminde daha yüksek dereceli köşe (vertex) terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli kullanılarak: yumuşak optik fononun indirgenmiş kuvvet sabitinin teorisi, ferroelektrik faz geçişiyle ilişkili olan enine optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin hem sıcaklığa bağlılığını hemde enine optik kipin indirgenmiş kütleline bağlılığını, perovskit yapıdaki ferroelektrik kristallerin özellikleri üzerine izotop etkileri ve faz geçiş sıcaklığın atomik kütleyle nasıl bağlı olduğu incelenmiştir.

Curie sıcaklığı üzerine kuantum sapmaların etkisi deneysel olmayan Devonshire-Slater-Barrett'in tek iyon modeli yardımıyla BaTiO_3 , KNbO_3 (Ti, ve Nb ferroelektrik olarak aktif iyonlardır) için hesaplanmıştır. Landau-Ginsburg serbest enerji açılımının katsayılarını, temel ilkelerden toplam enerji Hartree-Fock MOLCAO-SCF hesaplamalar yaparak bulunmuştur. Curie sıcaklığının kuantum kayması, $\Delta T_C^{\text{quant}}$, ve BaTiO_3 'de izotopik kayması, ΔT_C^{iso} , (^{48}Ti yerine $^{46,50}\text{Ti}$ koyma ile) verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Perovskit, İzotop etki, Green fonksiyonları, Tek-iyon modeli.

ABSTRACT

PhD. THESIS

INVESTIGATION OF ISOTOPE EFFECT ON PHASE TRANSITION TEMPERATURE OF PEROVSKITE TYPE SOME CRYSTALS

Bahattin ERDİNÇ

**DEPARTMENT OF PHYSICS INSTITUTE OF NATURAL AND
APPLIED SCIENCES UNIVERSITY OF CUKUROVA**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

Year: 2006, Sayfa: 143

Jury: Assist. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE

Assoc. Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN

In this thesis, the isotope effects on phase transition temperature, T_0 , and generalized force constant, k_f , in perovskite-type ferroelectrics is discussed theoretically. Using the single-ion model and the quantum-mechanical electron-phonon interaction model with a higher order vertex term in Matsubara Green function formalism at finite temperature; the theory of the reduced force constant of the soft optic phonon, both reduced mass dependency of the soft optic phonon and temperature dependency of the generalized force constant corresponding to the transverse optical phonon related to the ferroelectric phase transition, isotope effects on the properties of perovskite-type ferroelectric crystals and how their phase transition temperature depends on atomic mass are obtained.

The influence of quantum fluctuations on the Curie temperature T_c is considered nonempirically in the context of the single-ion model of Devonshire-Slater-Barrett for BaTiO_3 , KNbO_3 where Ti, and Nb atoms are considered as ferroelectrically active. The coefficients of Landau-Ginsburg free energy expansion are calculated using total energy *ab-initio* Hartree-Fock MOLCAO-SCF calculations for large many-atom clusters. Quantum shift, $\Delta T_C^{\text{quant}}$, of Curie temperature for these ferroelectrics and of isotopic shift, ΔT_C^{iso} , for BaTiO_3 at substitution of $^{46,50}\text{Ti}$ for ^{48}Ti are given.

Key Words: Perovskite, Isotope effect, Green functions, Single-ion model.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamda destek ve katkılarını esirgemeyen değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Faruk Karadağ’a çok teşekkür ederim.

Yoğun Madde Fiziği Eğitim Çalıştayında (YMFEÇ) almış olduğumuz doktora seviyesindeki araştırma eğitiminden dolayı Bilkent Üniversitesi’nde Doç. Dr. Tuğrul Hakioğlu’na ve Doç. Dr. Oğuz Gülseren’e teşekkür ederim.

Doktora sürem boyunca fikir ve görüşlerinde her zaman faydalandığım Prof. Dr. Emirullah Mehmetov’a teşekkür ederim.

Özellikle, 9 yıl boyunca bilgi ve önerileriyle çalışmalarına yön veren ve sabırla her konuda destek aldığım ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Bahşeli Guliyev’e ve dostum Arş. Gör. Harun Akkuş’a teşekkür ederim.

Ayrıca, her türlü konuda desteklerini esirgemeyen başta Prof. Dr. Yüksel Ufuktepe, Prof. Dr. Gülsen Önengüt, Prof. Dr. Metin Özdemir, Prof. Dr. Vedat Peştemalcı ve Prof. Dr. İlhami Yeğingil’e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşim Nurgül Erdinç’e ve oğlum M. Abdulkadir’e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGE VE KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ferroelektrik Kristaller.....	5
1.2. Ferroelektrik Kristallerin Tanımı.....	9
1.3. Yerdeğişimli ve Düzenli-Düzensiz Ferroelektrik Faz Geçişleri.....	17
1.4. Kendiliğinden Kutuplanma ve Piezoelektrik Etki.....	18
1.5. Ferroelektrik Bölge ve Histerezis Eğrisi.....	20
1.6. Ferroelektrik Curie Noktası ve Faz Geçişleri.....	22
1.7. Ferroelektriklerin Termodinamik Özellikleri.....	24
1.7.1. Durum Denklemleri.....	25
1.7.2. Paraelektrik Faz.....	27
1.7.3. İkinci Derece Faz Geçişleri	28
1.7.4. Birinci Derece Faz Geçişleri	33
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	37
2.1. Perovskit Tanımı.....	37
2.2. Perovskit Ferroelektriklerin İstatistiksel Teorisi.....	39
2.2.1. Ortalama Alan Teorisi ve Yumuşak Kip Kavramı.....	39
2.2.2. Basit Hamiltoniyen Modeli.....	41
2.3. Kutuplanabilirlik Modeli.....	47
2.3.1. ABO_3 Bileşiklerinin Dinamik Özellikleri.....	47
2.3.2. Kübik ve Tek Eksenli Ferroelektriklerin Tabaka Modeli.....	49
2.3.3. Perovskit Yapıdaki Ferroelektriklerde İzotop Etkisi.....	51
2.3.4. İzotop Yerleştirmeyeyle İndüklenen Ferroelektriklik.....	55

2.3.5. SrTiO_3 ve KTaO_3 'nın Geçiş Sıcaklığı Üzerine İzotop Etkisi.....	58
2.3.6. BaTiO_3 'nın Geçiş Sıcaklığı Üzerine İzotop Etkisi.....	62
3. TEORİK ALT YAPI.....	66
3.1. Çok Elektronlu Atomlar.....	66
3.1.1. Hartree Yaklaşımı.....	67
3.1.2. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	69
3.2. Green Fonksiyonları.....	71
3.2.1. Bir Boyutlu Harmonik Salıncı.....	72
3.2.2. Klasik Green Fonksiyonları.....	72
3.2.3. Sıfır Sıcaklıkta Green Fonksiyonları.....	73
3.2.4. Elektron-Fonon Etkileşmesi.....	76
3.2.5. Fröhlich Hamiltoniyeni.....	77
3.2.6. Sonlu Sıcaklıkta Green Fonksiyonları.....	79
3.3. Mikroskobik Teori.....	81
3.3.1. Perovskit Yapıdaki Ferroelektriklerin Serbest Enerjisi.....	82
3.3.2. Tek İyon Modeli.....	88
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	93
4.1. Perovskit Yapıdaki Kristallerin Özellikleri Üzerine İzotop Etkisi.....	93
4.2. Yumuşak Enine Optik Fononun İndirgenmiş Kuvvet Sabitinin Kuantum Mekaniksel Teorisi.....	97
4.3. Tek İyon Modelinde Faz Geçiş Sıcaklığı.....	122
4.3.1. Tek İyon Modelinde Parametrelerin Empirik Olmayan Hesaplanması.....	126
4.4. Perovskit Yapı İçindeki Atomların Yerel Adyabatik Potansiyel Hesapları.....	128
4.4.1. Kümesel Metod ve Toplam Enerji Hesaplama Metodu.....	128
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	133
KAYNAKLAR.....	136
ÖZGEÇMİŞ.....	143

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	32 nokta grubunun kristalografideki sembolleri.....	12
Çizelge 1.2.	Çeşitli ferroelektrik kristaller.....	23
Çizelge 2.1.	Sayısal hesaplamalarda kullanılan parametreler.....	53
Çizelge 2.2.	SrTiO ₃ ve KTaO ₃ ’nın model parametreleri.....	57
Çizelge 4.1.	BaTiO ₃ ve KNbO ₃ ’ta Ti ve Nb atomları için yerel adyabatik potansiyel hesabı için kümesel ab-initio hesaplama yöntemin sonuçları.....	131

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	BaTiO ₃ 'nın (perovskit yapısı) kristal yapısı. a) Curie sıcaklığı üzerinde hücrenin kübik gösterimi, b) Curie sıcaklığı altında yapı O ⁻² iyonlarına göre yerdeğiştiren Ba ⁺² ve Ti ⁺⁴ ile tetragonalin gösterimi.....	13
Şekil 1.2.	BaTiO ₃ 'nın fonon spektrumu.....	14
Şekil 1.3.	PbTiO ₃ 'nın fonon spektrumu.....	15
Şekil 1.4.	Merkezi simetrik prototip'den yapısal faz geçişinin bazı temel tiplerinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.5.	Bazı karmaşık ferroelektrik ve antiferroelektrik faz geçişlerinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.6.	Ferroelektriklerde $P - E$ histerezis eğrisinin gösterimi.....	22
Şekil 1.7.	BaTiO ₃ 'da dielektrik sabitlerinin sıcaklık ile değişimi.....	24
Şekil 1.8.	İkinci mertebeden faz dönüşümü civarında: a) $c^{-1}(T)$; b) $G_1(P) - G_{10}$; c) $P(E)$ ve d) $P(T)$ 'nin fonksiyonel bağlantıları.....	32
Şekil 1.9.	Birinci mertebeden faz dönüşümü civarında: a) $G_1(P) - G_{10}$; b) $P(E)$; c) $c^{-1}(T)$ ve d) $P(T)$ 'nin fonksiyonel bağlantıları	36
Şekil 2.1.	a) Kübik ABO ₃ perovskit tip birim hücre ve b) BO ₆ oktahedra'nın üç boyutlu ağ örgüsü.....	38
Şekil 2.2.	a) f 'in, $\omega_0^2 / \nu(0)$ 'nin bir fonksiyonu olarak değişimi, b) Klasik kutuplanma düzen parametresinin $\langle x \rangle_0$, $\omega_0^2 / \nu(0)$ 'nin birkaç değeri için sıcaklığa bağlılığı.....	47
Şekil 2.3.	a) Perovskit yapısı (ABO ₃) b) Perovskit yapıda oksijen iyonlarının yerleşimi.....	48
Şekil 2.4.	Kübik ve tek eksenli ferroelektriklerin tabaka modeli.....	50

Şekil 2.5.	a) T_c 'nın $ g_2 $ 'ye bağlılığı, b) $ g_2 $ 'nın değişik değerleri için $\Delta T_c / T_c$, $\Delta m_1 / m_1$ 'nın bir fonksiyonu olarak çift logaritmik çizimi.....	54
Şekil 2.6.	a) $ g_2 $ 'nın değişik değerleri için $\Delta T_c / T_c$, $\Delta m_2 / m_2$ 'nın bir fonksiyonu olarak çift logaritmik çizimi, b) g_1 , g_2 kritik üstlerinin T_c 'nın fonksiyonu olarak çift logaritmik çizimi.....	55
Şekil 2.7.	a) SrTiO_3 'nın kareli yumuşak kip frekansının sıcaklığa bağlılığı b) KTaO_3 'nın kareli yumuşak kip frekansının sıcaklığa bağlılığı....	58
Şekil 2.8.	SrTiO_3 için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak statik dielektrik sabiti: a) Tamamen yerleşen sistemin gösterimi b) Kısmen yerleşen durumun gösterimi c) c) Saf ^{16}O bileşiğın gösterimi.....	61
Şekil 2.9.	SrTiO_3 için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak w , şeklin içindeki şekil tamamen yerdeğıştiren sistem için w 'nın sıcaklık bağılılığının gösterimi.....	62
Şekil 2.10.	Efektif kütle değışimiyle sıcaklığa göre belirgin fonon frekansının karesinin değışimi.....	64
Şekil 4.1.	Yumuşak fonon frekansın karesinin sıcaklığa bağılılığı.....	97
Şekil 4.2.	Elektron-fonon etkileşme modeli.....	100
Şekil 4.3.	Fononun öz enerjisinin şematik gösterimi.....	102
Şekil 4.4.	Yumuşak kip frekansının sıcaklığa bağılı gösterimi.....	113
Şekil 4.5.	Yumuşak kip kuvvet sabitinin sıcaklığa bağılı gösterimi.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR

Köşe	Vertex
C	Curie Sabiti
SPA	Öz Uyumlu Fonon Yaklaşımı
SCF	Öz Uyumlu Alan
GAMESS	Genel Atomik ve Moleküler Elektronik Yapı Sistemi
TZV	Üçlü Zeta Valans
DZV	İkili Zeta Valans
MO	Moleküller Orbital
LCAO	Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu
TO	Enine Optik Kip
T_c	Curie Sıcaklığı
k_f	Yumuşak Kipe Karşılık Gelen Kuvvet Sabiti
P_s	Kendiliğinden Kutuplanma
T_0	Faz Geçiş Sıcaklığı
E_{zp}	Taban Durumdaki Enerji
h	Plank Sabiti
ω_a	a Örgü Kipinin Frekansı
P	Fonon Öz Enerjisi

1. GİRİŞ

Deney ile teori arasındaki ilişki sembolik olup, her biri diğerindeki ilerlemeyi desteklemektedir. Bugün katıhal fiziğinde teorinin meydan okuması, deneyin açığa çıkardığı kompleks mekanizmayı anlamak ve bu anlayış temelinde ölçülebilir nicelikler hakkında öngörüler yapabilmek şeklinde yorumlanabilir. Perovskit olarak bilinen ve yapısında BO_6 oktahedrası bulunduran malzeme sınıfı bunlara sadece bir örnektir. Koordinasyon kimyasından bilindiği üzere, kristal sınıflarının en önemlilerinden birisi oktahedral yapılardır. Perovskit yapıdaki malzemeler son elli yıl içerisinde her on yılda bir olmak üzere yeni egzotik davranışlar sergilemektedirler. Perovskit yapıdaki malzemelere yoğun bir ilgi olmasının temel nedenleri: Kuprate’de yüksek sıcaklık süperiletkenliğinin bulunması, magnetik ve ferroelektrik özellikleri (özellikle piro ve piezoelektriklik gibi fiziksel özellikleri) sergilemeleri, doğrusal ve doğrusal olmayan elektrooptik etkileri ve dielektrik özellikleridirler. Bunlar dikkate değer bir teknolojik öneme sahiptirler.

Ferroelektrik malzemelerde bulunan temel perovskit yapı, ABO_3 formunda üç farklı iyon içeren basit kübik yapıdır. A ve B atomları sırasıyla +2 ve +4 iyonları temsil ederler, O ise -2 değerlikli oksijen iyonudur. ABO_3 ’ün yapısı genel olarak köşelerde A atomu, yüzeylerde O atomu bulunan yüzey merkezli kübik (FCC) görünümündedir. B atomu örgünün merkezine yerleşerek resmi tamamlar. A atomu en büyük olandır ve sonuçta AO_3 (FCC) yapısının büyüklüğünü belirlemektedir.

Perovskit yapıdaki malzemeler değişik faz geçişleri sergilerler (malzeme özeliğindeki değişime göre, iletken-süperiletken, yalıtkan-süperiletken, polar-polar olmayan şeklinde ve birinci dereceden faz geçişleri, ikinci dereceden faz geçişleri gibi yapısal faz geçişleri). Perovskit yapıdaki ferroelektrik malzemeler, yapısal faz geçişi gösterirler. Katılardaki yapısal faz geçişinin anlaşılması modern bilimin temel problemlerinden biridir. Yapısal faz geçişi, bir malzemenin kristal yapısı faz geçiş sıcaklığının altında ve üstünde farklılık sergiliyorsa oluşmaktadır. Böyle bir faz geçişi esnasında kristalin birçok makroskopik özelliği keskin olarak değişir ki bu özellik bir çok uygulama alanı bulabilmektedir.

Ferroelektrik faz geçişi, yapısal faz geçişinin bir alt grubunu oluşturmaktadır. Ferroelektrik faz geçişi anında (bir dış elektrik alanının olmadığı durumda) yapısal simetri, kristalde kendiliğinden elektrik kutuplanmaya sebep olmaktadır. Bu durumda yapıda karşı gelen değişim, düşük sıcaklık ferroelektrik fazdaki belirli iyonların yüksek sıcaklık paraelektrik fazda sahip oldukları merkezi simetrik konumdan yerdeğiştirmelerini içermektedir. Buna yerdeğişimli (Örneğin BaTiO_3 , $T_c = 293\text{ K}$, Cochran, 1961) faz geçişi denilmektedir. Düzenli-düzensiz ferroelektrik faz geçiş esnasında, yüksek sıcaklık paraelektrik fazında düzensiz olan bazı iyonlar düşük sıcaklık ferroelektrik fazda birim hücrede sıfırdan farklı dipol momenti ile düzenli hale geçerler. Örnek olarak NaNO_2 ($T_c = 436\text{ K}$) (Sawada ve ark., 1958) verilebilir.

1960'lı yılların başında, ferroelektrik faz geçişini anlayabilmek için örgüdeki bazı fononların normal titreşimlerinin kristali kararsız duruma soktuğu kabullenmesine dayanan yumuşak fonon kavramı ortaya atılmıştır (Anderson, 1960 ; Cochran, 1961). Bu durumda, yüksek sıcaklık fazında diğer fononlardan ayrılan belirli kararsız fononlar (yumuşak kip) oluşmaktadır. Bu fononların frekansları sıcaklık T_c 'ye yaklaşırken azalmaya (fonon yumuşaması) başlamakta ve T_c 'de sıfır olmaktadır. Bunun anlamı, bu frekansa karşı gelen titreşimin veya atomik konumun bu sıcaklıkta "donmuş" olması ve sonlu bir dipol momenti değerine sahip simetrisi farklı olan yeni bir yapı üretmesidir. Ferroelektriklerde yumuşak kip elektriksel kutuplanmaya sebep olduğundan, optik olarak aktiftir ve optik spektroskopi aracılığı ile belirlenebilir.

Perovskit yapıdaki (ABO_3 kimyasal bileşimine sahip) malzemelerin sınıflandırılması için "A" konumunu işgal eden atomun ortalama kütlesi şeklinde yeni bir parametre belirlenmiştir. Bu parametre, bu tip bileşiklerde ferroelektrikliğin oluşumunu belirleyici faktördür. Itoh ve ark. yaptıkları bir çalışmada SrTiO_3 perovskit yapıda oksijen izotop değişimi ile oluşan ferroelektrikliği deneysel olarak araştırmışlar. Bu çalışma, SrTiO_3 'da ferroelektrik fazın dış bir alan olmaksızın da gerçekleşebilceğini gösteren ilk çalışmadır (Itoh ve ark., 1999). BaTiO_3 perovskit

yapıda ferroelektrik faz geçişine izotop etkisi ve erime noktası deneysel olarak da gösterilmiştir (Hidaka ve Oka, 1987).

İzotop yerleştirme ile ferroelektriklik indüklenmesinin doğasının anlaşılması için ferroelektrik yumuşak kipe karşılık gelen kuvvet sabitlerinin atomik kütlelerden nasıl etkilendiğinin bilinmesi gerekmektedir.

Titreşim frekanslarının zıttına harmonik kuvvet sabitleri adyabatik yaklaşımda atomik kütleyle bağlı değildirler (Born ve Huang, 1954 ; Maradudin ve ark., 1963). Genelleştirilmiş kuvvet sabitleri de klasik istatistik teorisinin geçerli olduğu durumlarda atomik kütleyle bağlı değildirler. Bu yüzden, ferroelektriklerde izotop etkinin hem anharmonik hem de kuvantum nedenli olduğu söylenebilir.

Örgü titreşimlerinin kuvantum mekaniksel teorisine göre atomlar sıfır noktası titreşimi adı verilen mutlak sıfırda da hareket etmeye devam etmektedirler (Born ve Huang, 1954 ; Maradudin ve ark., 1963). Bu da taban durumu enerjisine;

$$E_{zp} = \frac{\hbar}{2N} \sum_{a,q} w_a(q) \quad (1.1)$$

kadar katkı sağlamaktadır, burada $w_a(q)$ normal örgü kipi (a,q) 'nın frekansdır. E_{zp} , ferroelektrik yumuşak optik (TO) fononu dengeye getiren atomik kuvvet sabitlerine katkı yapmaktadır. E_{zp} 'nin belirlendiği fonon frekanslarının da atomik kütlelere bağlı olması önemli olabilir. Şöyle ki, Rayleigh teoremine göre (Maradudin ve ark., 1963) sıfır noktası titreşiminin bastırılması yani E_{zp} 'de bir azalma ile sonuçlanabilir. Bu belirli şartlar altında, 0 K'de paraelektrik fazda örgü kararsızlığına ve bundan dolayı da düşük sıcaklık ferroelektrik faz geçişine sebep olabilir.

Bu çalışmada sonlu sıcaklıkta yüksek dereceli köşe (vertex) terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli ve tek iyon modeli kullanılarak, perovskit yapıdaki ferroelektrik kristallerdeki yapısal faz geçişlerinde, geçiş sıcaklığı, T_c , üzerine izotop etkisi araştırılmıştır. ABO₃ gibi perovskit yapıdaki kristallerde ferroelektrik faz geçişlerine sebep olan yumuşak enine optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin, k_f , sıcaklık ve atomik kütleyle nasıl

değiştirdiği incelenmiştir. Ayrıca, yumuşak enine optik fonon frekansının hem sıcaklığa hem de yumuşak enine optik fononun indirgenmiş kütesine nasıl bağlı olduğu da araştırılmıştır.

Mevcut çalışmada sonlu sıcaklık Matsubara Green fonksiyonlarında (Abrikosov ve ark., 1963 ; Mahan, 1986) yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme yöntemiyle, perovskit yapıdaki kristallerde ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı ile perovskit malzemenin iyonlarından birinin elementinin izotopu arasındaki ilişkinin doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, Süperiletkenlerin aksine faz geçiş sıcaklığı ile indirgenmiş kütle arasındaki ilişkiden indirgenmiş kütle kuvvetinin pozitif değer aldığı elde edilmiştir. Bunun yanında, bu kuvvetin hangi aralıkta değişebildiği de söylenmiştir. Dolayısıyla, faz geçiş sıcaklığın atomik kütleyle bağlılığının doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Bulunan faz geçiş sıcaklığının izotop yerleştirmeden etkilendiği ifade edilmiştir. Bu nedenle, aradaki ilişkinin hem deneysel hem de teorik verilerle uyumlu olduğu görülmüştür (Bussmann ve Büttner, 1990 ; Itoh ve ark., 1999 ; Kvyatkovski, 2001, 2002). Yumuşak enine optik fononun indirgenmiş kuvvet sabitinin kuvantum mekaniksel teorisi ifade edilmiştir. Ancak, ferroelektriğe sebep olan yumuşak enine optik fononun genelleştirilmiş kuvvet sabiti üzerine izotop etkinin tam olarak görülebilmesi için Matsubara Green fonksiyonların yardımıyla üçüncü ve dördüncü köşeli fononun öz enerjisinin bulunması gerekmektedir. Her şeye rağmen, bulunmuş olan sıfırıncı ve birinci köşeli fononun öz enerjiden perovskit yapıdaki ferroelektriklerin elementlerinin herhangi birinin izotopu sonucunda faz geçiş sıcaklığı, yumuşak enine optik fononun frekansı ve genelleştirilmiş kuvvet sabitinin nasıl değişebildiği araştırılmıştır. Perovskite yapıdaki ferroelektriklerin dielektrik özellikleri üzerine izotop etkisi de incelenmiştir.

Ayrıca, bu çalışmada sonlu sıcaklıklarda perovskit yapıdaki ferroelektrik malzemenin serbest enerjisi, optik serbestlik derecesinin homojen zorlama ile etkileşme terimi yok sayılarak ifade edilmiştir. Bu serbest enerjiden faydalanılarak tek iyon modeli yardımıyla ferroelektrik faz geçiş sıcaklığının, ferroelektrikliği indükleyen izotop etkiye nasıl bağlı olduğu bulunmuştur. Bu modeli kullanılarak faz geçiş sıcaklığının klasik bölgede nasıl değişebildiği incelenmiştir.

1.1 Ferroelektrik Kristaller

Piroelektriklik, bazı malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak kendiliğinden elektrik dipol (çift kutup) momentine sahip olmaları ve ısıtıldıklarında bazı objeleri çekmesidir. Çok eski tarihlerden beri bilinen piroelektrik etkiyi nicel olarak karakterize edebilmek için 18. ve 19. yüzyıllarda birçok deney yapılmıştır. Bu araştırmalar 1880'de J. Curie ve P. Curie tarafından piezoelektrikliğin (gerilme uygulayarak elektriksel kutuplanma elde etmek) keşfiyle sonuçlanmıştır.

Başlangıçta bilinen piroelektrik malzemelerin hiçbiri yönlendirilebilir elektrik momente sahip olma açısından ferroelektrik değildir. Bunun başlıca sebebi ferroelektriklerin çok geç keşfedilmesidir. Çünkü tek kristal içindeki farklı yönlerde yönelmiş kutuplanma bölgeleri, net kutuplanmanın oluşmamasına ve çok küçük piroelektrik ve piezoelektrik tepkiye sebep olmaktadır. Bu, 1920'de Valasek (Valasek, 1920) tarafından Rochelle tuzunda ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) kutuplanmayı keşfedene kadar sürmüştür. Valasek'in yaptığı deneyler bu kristalin dielektrik özelliklerinin birçok açıdan demirin ferromagnetik özelliklerine benzediğini göstermiştir.

Ferroelektrikliğin yaygın çalışılacak önemli bir konu olarak kabullenilmesi zaman almıştır. Çünkü, Rochelle tuzunun doğru kimyasal kompozisyonundan çok küçük sapmaları fenomeni tamamen yok edebilmektedir. Bu durum, deneysel olarak yeniden üretilebilirlik problemlerine sebep olmuştur. Ayrıca, kristalin yapısı detaylı bilinmediğinden basit mikroskobik modeller ve teorik açıklama girişimleri spekülasyon olmaktan öteye gidememiştir. Rochelle tuzun birim hücre başına 112 atom içermekte ve bilinen ferroelektrik malzemelerin en karmaşığdır.

1938'de ferroelektrik kristallerin ilk serisi Zürih'de üretilmiştir (Busch, 1938). Bu olayın belki de en büyük önemi izomorf kristallerin serisinin keşfedilmesidir. Bunlar fosfatlar ve arsenatlardı ki bunların başlıca örneği 122 K civarında tek bir geçiş sıcaklığı olan KH_2PO_4 (KDP) dir. İzomorf diğer kristaller ferroelektriklik veya KDP'ye çok yakın özellikler gösterirler. Çünkü belirgin dielektrik anomaliler sergilemektedirler. Ancak, amonyum tuzlarının [(ADP olarak gösterilen

(NH₄)H₂PO₄]] Curie noktasının altında kendiliğinden kutuplanmaya sahip olduğu görülmemiştir. 20 yıl sonra ADP'lerin antiferroelektrik oldukları anlaşılmıştır.

Rochelle tuzu gibi KDP ve ADP, T_c 'nın üstünde piezoelektrik özellik sergilerler ve teknik uygulamaların çoğu bu malzemelerin ferroelektrik özelliklerinden çok piezoelektrik özelliklerine odaklanmıştır. Özellikle ADP ($T_c = 148 K$) oda sıcaklığındaki %30'luk "elektro-mekanik çiftlenim" verimiyle, çok yüksek sıcaklık duyarlılığı olan Rochelle tuzunun yerini alarak II. Dünya Savaşı'nda sualtı ses dönüştürücüsü ve denizaltı detektörü olarak kullanılmıştır. Bu yeni malzemelerin önemi teknik kullanımlarının yanında yapılarının Rochelle tuzundan çok daha basit ve bu nedenle teorik olarak daha kolay anlaşılır olmalarındandır. KDP'de su ile kristalleştirme olmamasına rağmen hidrojen bağları vardır ve hidrojenlerin farklı olası dizilimleri, farklı yönlerde (H₂PO₄)⁻ dipol birimleri ile sonuçlanabilir. Buna dayanılarak 1941'de Slater (Slater, 1941), ferroelektrikliğin ilk basit mikroskobik modelini ortaya koymuştur. Bu model, polar faza geçişte hidrojen atomlarının çok düzenli olduklarını varsaymıştır ve bu daha sonra nötron analizleriyle doğrulanmıştır (Scott, 1974).

KDP serilerinin keşfinden sonraki on yıl daha deneysel çalışma yapılmadan geçilmiş ve ferroelektriklerin gerçekten doğada nadir olduğu inancı gelişmeye başlamıştır. Polar kararsızlığın oluşması için hidrojen bağının var olmasının yeterli değilse de gerekli şart olduğu düşünülmüş ve bundan dolayı hidrojen içermeyen malzemelerde (örneğin oksitler) ferroelektriklik araştırılmamıştır. Yeni ferroelektriklerin keşfi, yeni dielektriklerin araştırılmasına yol açmıştır. 1925'de yüksek dielektrik sabitine sahip titanyum oksit bir seramik olarak üretilmiştir.

1945'de oda sıcaklığında dielektrik sabitinin 1000 ile 3000 civarında olan ve sıcaklık arttığında daha yüksek değerler alabilen BaTiO₃ seramiği bulunmuştur. Bundan kısa bir süre sonra BaTiO₃'ün ferroelektrik olduğu keşfedilmiştir (Wul ve Goldman, 1945). Bu olay ile ferroelektrikliğin hidrojen hipotezi terkedilmiştir. Bu keşif (BaTiO₃), birçok yönden önemli olmuş ve birçok ilklere sahip olmuştur. Hidrojen bağı yoktur, birden fazla ferroelektrik fazı vardır ve paraelektrik fazı piezoelektrik olmayan ilk ferroelektriktir. Paraelektrik fazının kristal yapısı yüksek simetrikli merkezi simetrik kübik perovskit'dir ve birim hücre başına sadece birkaç

atom içermektedir. Basit yapısından dolayı BaTiO_3 en çok ve en detaylı çalışılan ferroelektrik malzeme olmuştur. Kimyasal ve mekanik olarak çok kararludur, oda sıcaklığında ferroelektriktir ve mükemmel bir tek kristal olarak büyütülmesi 1954'e kadar gerçekleşmemesine rağmen kolayca seramik formda hazırlanabilmektedir. Daha sonra KNbO_3 ve KTaO_3 (Matthias, 1949), LiNbO_3 ve LiTaO_3 (Matthias ve Remeika, 1949) ve PbTiO_3 kristallerinde (Shirane ve ark., 1957) ferroelektrik aktivite keşfedilmiştir.

Perovskit kristal yapının basitliğinden dolayı mikroskobik seviyede teorik ilerlemeler beklemek doğal bir sonuçtur. 1950'de Slater BaTiO_3 'ün ferroelektrik davranışının uzun erimli dipol kuvvetlerden (bu kuvvetler yerel kuvvetler tarafından desteklenen yüksek simetrik yapıyı bozma eğilimindeydiler) kaynaklandığını varsaymıştır (Slater, 1950). Bu açıklama, sınırlayıcı kabul yapılmadığından, sıkıntı verecek kadar çok sayıda değişkene izin vermesine rağmen yerdeğişimli geçişler için basit bir model olmuştur. Anderson (1960) ve Cochran (1961) teorisinin (yerdeğiştirmeli örgü kararsızlığı için), örgü dinamiği çerçevesinde ele alınması gerektiğini ve basit değişken olarak atomların iyonik hareketlerini içeren örgü kiplerine (yumuşak kipler) odaklanılması gerektiğini fark etmişler (Anderson, 1960 ; Cochran, 1961).

Yukarıdaki teori makroskobik düzeyde çok daha hızlı ilerlemiştir. Çünkü mikroskobik ayrıntılar hesaba katılmamış ve sadece termodinamik kavramlara odaklanılmıştır. Müeller, bir ferroelektrik malzemeye (Rochelle tuzu) termodinamiği uygulayan ilk araştırmacı olmuştur (Mueller, 1940a ; 1940b). Müeller, serbest enerjiyi kutuplanma ve deformasyonun kuvvetlerine göre seriye açmayı ve ölçülebilir parametreleri belirlemeyi amaçlamıştır. Çoğunlukla bu parametrelerden sadece birinin (genellikle elektriksel geçirgenliğin tersi) sıcaklığa bağımlılığı çok güçlüdür ve diğer tüm termodinamik parametreler buna dayanılarak tahmin edilebilir. Dolayısıyla bu teorisinin başarısının altında yatan gerçek, teorisinin herhangi bir sıcaklıkta sınırlı sayıda terim içeren polinomik yapıda bir serbest enerjiden dielektrik, piezoelektrik ve elastik davranışı açıklayabilmesidir. Hem polar hem de polar olmayan fazları aynı enerji fonksiyonunun tanımlayabildiğini kabul eden bu teknik, BaTiO_3 referans alınarak Ginzburg (Ginzburg, 1945, 1949) ve Devonshire

(Devonshire, 1949, 1951, 1954) tarafından çok büyük sayıda veri toplanarak güçlendirilmiştir. Bu metot, 1951'de Kittel tarafından antiferroelektriklere de genişletilmiştir (Kittel, 1951).

Ferroelektrik yapıda olduğu bilinen kristallerin Curie noktası denilen geçiş sıcaklıkları, T_c , vardır, yani alçak sıcaklıktaki polarize durumdan yüksek sıcaklıktaki polarize olmayan duruma geçişin olduğu noktaya denilmektedir. Isısal hareket ferroelektrik durumu yok edici yönde etki yapmaktadır. Bir kısım ferroelektrik kristallerin Curie noktası yoktur, çünkü ferroelektrik fazın kaybolmasından daha önce erimeye başlamaktadır. Ellili yılların ortasında çok da sistematik olmayan yeni ferroelektrik araştırmaların bir sonucu olarak $C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (GASH) keşfedilmiştir (Holden ve ark., 1955). GASH ve izomorfı ferroelektrik olsalar bile ferroelektrikliklerini kaybetmeden önce ayrıştıkları için bir Curie sıcaklığı sergilemezler. Bu grup kristaller zaten yüzyılı aşkın süredir incelenen alüminyum sülfatları hatırlatmaktadır. 1956'da Pepinsky ve ark. $CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 'da ve Matthias ve Remeika $(NH_4)_2SO_4$ 'da ferroelektriklik bulmuşlardır (Pepinsky ve ark., 1956 ; Matthias ve Remeika, 1956).

Ferroelektrikliğin modern teorisi gerçek anlamda Anderson ve Cochran'ın 1960'daki çalışmaları ile başlamıştır. 1960'dan beri baskın olarak üzerinde durulan nokta ferroelektrikliğin örgü dinamiği veya yumuşak kip tanımı üzerine olmuştur. Bundan sonraki zamanların teorik konusu, birleştirme yani "her bir ferroelektrik yapı diğerleriyle marjinal olarak ilişkili olan özel bir probleme sahiptir" fikrinden kurtulmak ve tüm ferroelektrik yapıların sahip olduğu genel kavramlara odaklanmak olmuştur.

Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin temel yapısının anlaşılmasındaki gelişmeler artan bir şekilde sürerken, uygulamalarında durum böyle olmamıştır. Perovskit yapıdaki ferroelektrik cihazlara yönelik çabalarda dalgalanmalar olmuştur. Yüksek dielektrik ve piezoelektrik sabitleri, perovskit yapıdaki ferroelektrik malzemeleri çeşitli uygulamalar için cazip hale getirmiştir. Yıllarca perovskit yapıdaki ferroelektrikler sonar dedektörler ve fonografi gibi alanlarda kullanılmıştır. Ancak bu cihazların hiçbirinde malzemelerin perovskit yapıdaki ferroelektrik doğası, yani büyük ve yönlendirilebilir kendiliğinden kutuplanma doğrudan

kullanılmamıştır. 1950'lerde yüksek kapasiteli bilgisayar belleği ihtiyacı belirince perovskit yapıdaki ferroelektrikler birinci aday olarak görülmüştür. Çünkü iki kararlı durum, ikili hafızalar için bir potansiyele sahiptirler. Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin dielektrik, piezoelektrik ve piroelektrik özelliklerini kullanan cihazlar sürekli ilgi çekmişler. Özellikle kızıl ötesi görüntüleme için piroelektrik etkinin kullanılması gelecek vaat etmiştir.

Lazerin ortaya çıkması ile optik frekanslarda yüksek doğrusal olmayan kutuplanabilir malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Ayrıca, ferroelektriklerin kristal anizotropileri genellikle büyük optiksel çift kırınımına neden olmuştur. 1960'ların ikinci yarısındaki araştırmalar esnasında çok sayıda yeni ferroelektrik malzeme keşfedilmiş, ancak bu malzemelerin optik cihazlara uygulamaları kristal mükemmelliği ile ilgili bazı zorluklar getirmiştir. Fakat, bu problemler aşılaraq optik hafızalar ve optik gösterim için yeni uygulamalar geliştirilebilmiştir. Optik olarak geçirgen seramiklerin üretilmesi, perovskit yapıdaki ferroelektrik optik cihazların yaygın ticari kullanım olasılıklarını arttırmıştır. Daha sonra optik dalga rehberleri için perovskit yapıdaki ferroelektrik filmlerin üretimine yönelik toplu bir çaba ortaya konulmuştur.

1.2 Ferroelektrik Kristallerin Tanımları

20. yüzyılın başlarına kadar katıhal fiziği hakkında fazla bilgi edinilememiş ve katıların özellikleri atom fiziği içinde özetlenmiştir. 20. yüzyılın başlarında katıhal fiziği, kristaller içindeki elektronlar ve kristallerin incelenmesiyle anlam kazanmıştır. 1910 senesinden sonra kristallerin atomik yapıları derinlemesine incelenmeye başlanmıştır. X-ışınları difraksiyonunun keşfi, kristallerin ana yapısını belirlenmesinde büyük önem kazanmıştır. Böylece, kristal simetrileri ve sabitleri hakkında çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Sahip oldukları geometriye bağlı olarak kristaller: triklinik (en düşük simetriye sahip), monoklinik, ortorombik, tetragonal, trigonal, hekzagonal ve kübik olarak yedi sınıfta toplanabilirler. Bu sistemler, bir noktaya göre olan simetrilerine dayanarak nokta gruplarına ayrılabilirler. Böyle 32 nokta grubu (Çizelge 1.1) vardır

ve bunlardan 11'i merkezi simetriye sahiptirler. Merkezi simetrik olanlar, polar özellik göstermezler. Örneğin eğer böyle merkezi simetrik bir kristale düzgün gerilme uygulanırsa, yükün nihai küçük hareketi simetri merkezi etrafında simetrik olarak öyle bir şekilde dağılır ki, görelî yerdeğıştirmeler birbirini yok eder. Elektrik alanının uygulanması, deformasyon oluşmaktadır, fakat bu deformasyon alanın ters çevrilmesiyle değışmemekte, yani etki kuadratik kalmaktadır. Bu özellik elektrostriksiyon olarak bilinmektedir.

Geriye kalan 21 merkezi simetrik olmayan kristal sınıfları, biri hariç (432 nokta grubu), gerilmeye maruz kaldıkları zaman elektriksel kutuplanma sergilerler. Ters yönde elektrik alan uygulandığı zaman deformasyonu oluşturan bu etki doğrusaldır. Uyarıcının ters çevrilmesi tepkinin ters çevrilmesi ile sonuçlanır ve buna piezoelektrik etki denilmektedir. 20 piezoelektrik kristal sınıfından 10 tanesi tek polar eksenle karakterize edilirler. Bu sınıflara ait olan kristaller polar kristaller olarak adlandırılırlar. Çünkü onlar birim hacimde elektrik momente yani kendiliğinden kutuplanmaya sahiptirler. Sıklıkla kendiliğinden kutuplanma kristalin yüzeyindeki yükler tarafından detekte edilemez (manyetik eşdeğer durumundan farklı olarak), çünkü böyle bir yük dağılımından meydana gelen depolarize edici alan kristalin içinde ve etrafındaki alandan serbest yüklerin akışı ile telafi edilebilir. Bununla birlikte, kendiliğinden kutuplanma genellikle sıcaklığa bağımlıdır. Bu piroelektrik etkidir ve bu 10 polar sınıf piroelektrik sınıflar olarak adlandırılırlar.

Kristal, elektrik alanının yokluğunda, iki veya daha çok yönelimsel duruma sahipse ferroelektrik olarak adlandırılır ve bu durumlar elektrik alanı aracılığıyla birinden diğerine doğru kayabilirler. Yönelimsel durumların herhangi ikisi kristal yapıda aynıdır, yalnızca elektrik alanının yokluğunda elektrik kutuplanma vektörüyle farklılık sergilerler. Kristal kusursuzluğu, elektriksel iletkenlik, sıcaklık ve basınç, kutuplanmanın ters çevrilebilirliğini etkileyen faktörlerdir.

Ferroelektrik yapı ile uyumlu en yüksek simetriye sahip faza prototip faz denilmektedir. Çoğu ferroelektrikler prototip faza ulaşmadan önce yapı eriyebilmesine rağmen, bu faz kristalin en yüksek sıcaklık fazı olarak mevcut kalmaktadır. Tipik bir ferroelektrik, sıklıkla kendiliğinden kutuplanmaya, P_s , sahiptir. Bu kutuplanma, sıcaklığın artması ile azalmakta ve Curie sıcaklığında, T_c ,

sürekli olarak veya çoğunlukla süresiz olarak gözden kaybolmaktadır. Bununla birlikte polar kristal sınıfları, polar olmayan sınıflara göre her zaman daha yüksek kristal simetrisine sahip sistemler olduklarından dolayı, polar olmayan fazlardan polar fazlara geçişler artan sıcaklığın fonksiyonu olarak arasına gerçekleşebilir. Buna göre dP_s/dT 'nın her zaman negatif olması gerekmemektedir. Bununla birlikte, bilinen ferroelektriklerin çoğunda ferroelektrik özellik azalan sıcaklığın fonksiyonu olarak meydana gelmektedir.

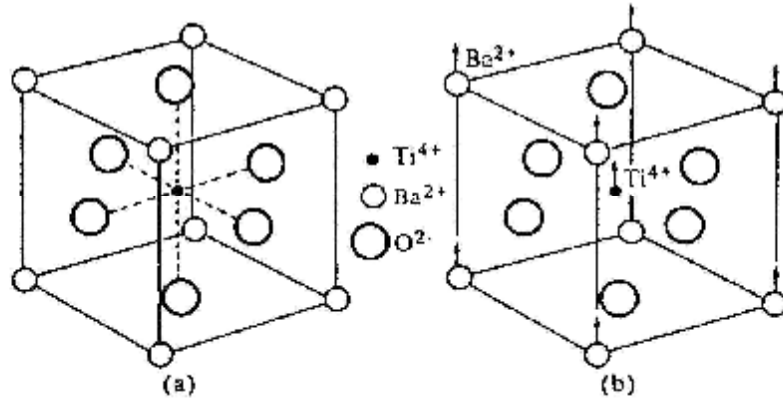
Ferroelektrik faz değişimi, kendiliğinden kutuplanmanın görünmesi ile tanımlanan yapısal faz değişiminin özel sınıfını ifade etmektedir. Curie noktası üzerinde, yaklaşan bir geçiş çoğunlukla (fakat her zaman değil) ıraksayan diferansiyel dielektrik davranış veya dielektrik geçirgenlik ile belirtilmektedir.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

Kendiliğinden kutuplanma sergileyen bir kristalin negatif ve pozitif iyonlardan oluştuğu düşünülebilir. Belli bir sıcaklık aralığında bu iyonlar denge konumundadırlar. Bu aralıkta kristalin serbest enerjisi minimum, ve pozitif yükün merkezi negatif yükünün merkezi ile çakışmamaktadır. Örneğin, Şekil 1.1 BaTiO₃'ün ferroelektrik kristal yapısını göstermektedir. 120 °C Curie sıcaklığı üzerinde prototip kristalde, Şekil 1.1a'da gösterildiği gibi küpün köşelerinde Ba⁺² iyonları, yüzey merkezlerinde O⁻² iyonları ve merkezinde Ti⁺⁴ iyonları mevcuttur. Şekil 1.1b'de gösterildiği gibi Curie sıcaklığı altında yapı hafifçe deforme olmaktadır ve O⁻² iyonlarına göre Ba⁺² ve Ti⁺⁴ iyonları yerdeğiştirirler. Böylece pozitif ve negatif iyonların her bir çifti bir elektrik dipol momentini olarak düşünülebilir ve kendiliğinden kutuplanma bu dipollerin toplamı olarak ifade edilebilir.

Çizelge 1.1. 32 nokta grubunun kristalografideki sembolleri (Xu, 1991).

Kristal sistem	Uluslararası Schönflies'nin notasyonu, işaretler	Kristal sistem	Uluslararası Schönflies'nin notasyonu, işaretler
Triklinik	$1 \quad C_1 \quad * +$ $\bar{1} \quad C_1(S_2) \quad -$	Monoklinik	$2 \quad C_2 \quad * +$ $m(\bar{2}) \quad C_s(C_{1h}) \quad * +$ $2/m \quad C_{2h} \quad -$
Tetragonal	$4 \quad C_4 \quad * +$ $\bar{4} \quad S_4 \quad *$ $\bar{4}2m \quad D_{2d}(V_d) \quad *$ $422 \quad D_4 \quad *$ $4mm \quad C_{4v} \quad * +$ $4/m \quad C_{4h} \quad -$ $4/mmm \quad D_{4h} \quad -$	Hekzagonal	$6 \quad C_6 \quad * +$ $\bar{6} \quad C_{3h} \quad *$ $6mm \quad C_{6v} \quad * +$ $6/m \quad C_{6h} \quad -$ $622 \quad D_6 \quad *$ $\bar{6}m2 \quad D_{6h} \quad *$ $6/mmm \quad D_{6h} \quad -$
Ortorombik	$2mm \quad C_{2v} \quad * +$ $222 \quad D_2(V) \quad *$ $mmm \quad D_{2h}(V_h) \quad -$	Kübik	$23 \quad T \quad *$ $\bar{4}3m \quad T_d \quad *$ $m3 \quad T_h \quad -$ $43 \quad O \quad -$ $m3m \quad O_h \quad -$
Trigonal	$3 \quad C_3 \quad * +$ $\bar{3} \quad C_{3i}(S_6) \quad -$ $3m \quad C_{3v} \quad * +$ $32 \quad D_3 \quad *$ $\bar{3}m \quad D_{3d} \quad -$		

* ; piezoelektrik etki sergilenebilirliğini ifade etmektedir, +; piroelektrik ve ferroelektrik etkilerin sergilenebilirliğini ifade etmektedir.

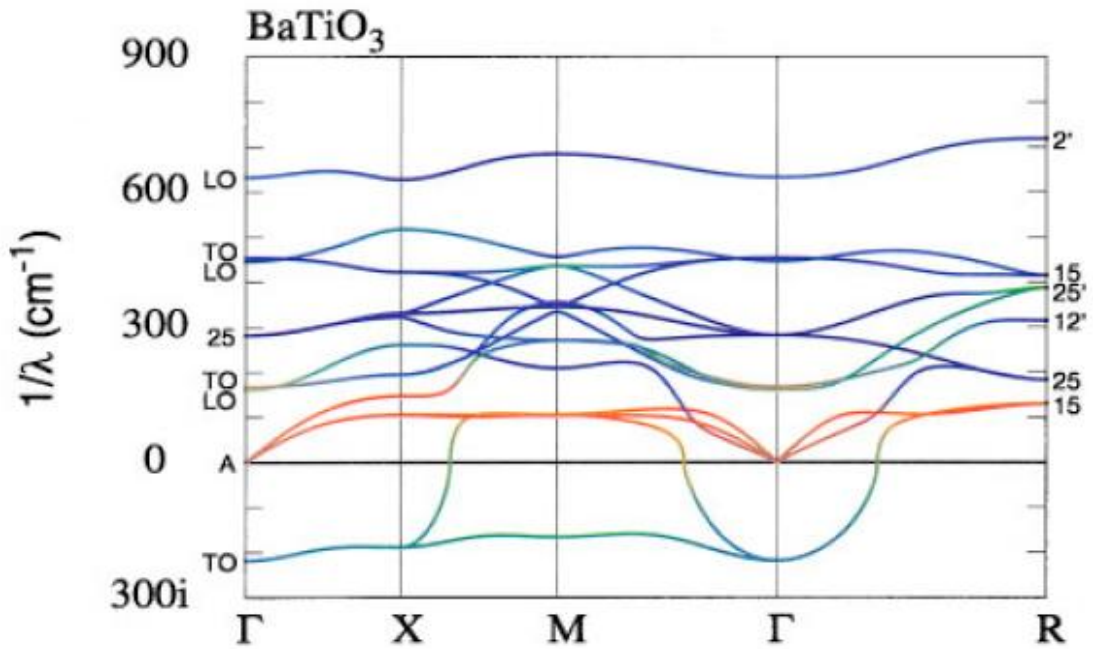


Şekil 1.1. BaTiO₃'nın (perovskit yapı) kristal yapısı. a) Curie sıcaklığı üzerinde hücrenin kübik gösterimi, b) Curie sıcaklığı altında yapı O²⁻ iyonlarına göre yerdeğiştiren Ba⁺² ve Ti⁺⁴ ile tetragonalin gösterimi.

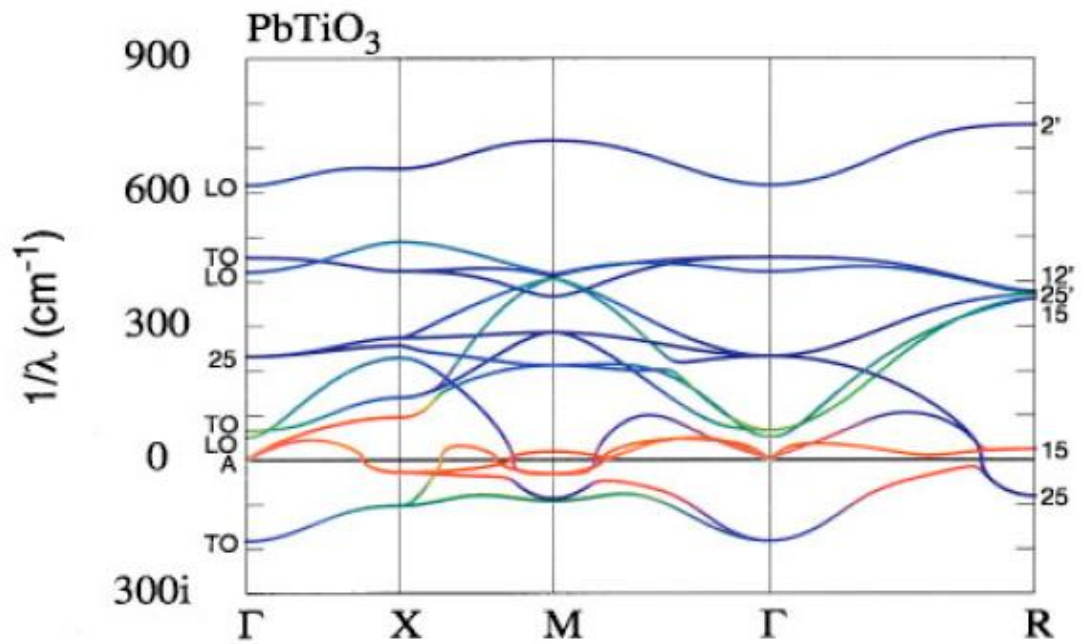
Ferroelektrik geçiş, Brillouin bölgesi merkezinde örgü hareketinin bir yumuşak (düşük frekanslı) kipinin yoğunlaşmasıyla (sönme) bağlantılı olabilir (Şekil 1.2). Bölge merkezi yumuşak kipleri ile tetiklenen yapısal geçişler genellikle ferrodistortif olarak adlandırılmaktadır ve bu anlamda ferroelektriklerin ferrodistortif geçişlerin alt sınıfını teşkil ettiği söylenebilir. Özellikle bu alt grup, polar veya optik olarak aktif kipin yoğunlaşmasını içermekte ve bu yoğunlaşma uzun erimli polar düzenin gözlenmesine neden olmaktadır. Eğer geçiş, güçlü olarak birinci derecede ise kip yumuşaması oluşmayabilir ve bu durumda T_c 'de süreksiz olarak yerleşen büyük kutuplanma ters çevrilmeyebilir, yani düşük sıcaklık fazı sadece piroelektrik olabilir.

Bir kipin Brillouin bölgesinin merkezinde değilde herhangi bir bölgesinde yoğunlaşması (sönme) durumunda, antidistortif veya antiferrodistortif yapısal geçiş söz konusudur (Şekil 1.3) ve çoğunlukla yüksek sıcaklık fazının Brillouin bölgesi sınırında yumuşak kip yoğunlaşması, hücre çiftlenim geçişi olarak gerçekleşmektedir. Antiferroelektrik geçiş, polar kip içeren antidistortif geçişlerin alt grubu olarak ifade edilmektedir. Bu görüşte, düzenli faz nihaiyi kutuplanma sıfır olacak şekilde dipollerin düzenli bir dizilimini içermektedir. Ancak, bu sınıflandırma düzenli faz veya geçişle ilgili dielektrik özellikler hakkında çok az bilgi vermektedir. Çünkü bunlar (dielektrik özellikleri) baskın olarak yapının bölge merkezi kiplerini

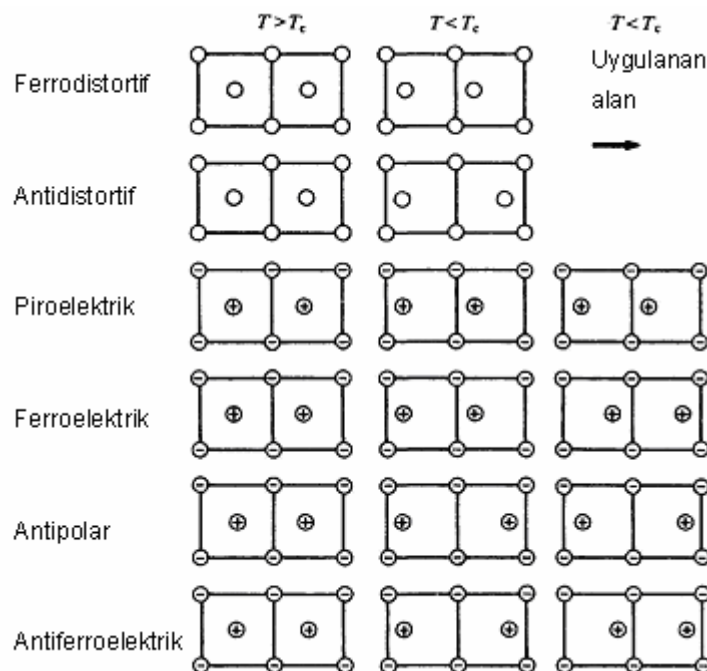
içermektedirler. Geleneksel olarak antiferroelektrik terimi antipolar dipol diziliminin serbest enerjisi, polar kristal ile kıyaslanabilir olan antipolar fazlar için korunmuştur. Yumuşak kip terimlerinde bu sıklıkla yoğunlaşmış antipolar kipe ek olarak düşük frekanslı polar bölge merkez kipinin varlığını ima etmektedir. Bu sebeple, bölge sınırı polar kipi içeren genel geçişe antipolar geçiş denilmektedir ve antiferroelektrik terimi, antipolar sistemlerin Curie sıcaklığı yanında büyük dielektrik anomaliler sergileyen ve elektrik alanının uygulanmasıyla indüklenen ferroelektrik faza dönüştürülebilir kısmına denilmektedir. Açıkça ki, birim hücre başına sıfır olmayan dipol momentile karakterize edilen piroelektrikliğin aksine belirli sıcaklıkta ve basınçta antidistortif faz geçişi gözlenebilirse, antipolar faz yararlı bir kavram olmaktadır. Çünkü birim hücre, merkezi simetrik kristal yapıların büyük bir grubunu karakterize eden ve net bir dipol momentine olmayan zıt yönde yönelmiş dipollere sahip olmaktadır. Çeşitli basit yapısal geçişlerin şematik gösterimleri ve tanımları Şekil 1.4’de verilmektedir.



Şekil 1.2. BaTiO₃'nın fonon spektrumu (Ghosez, 1999).



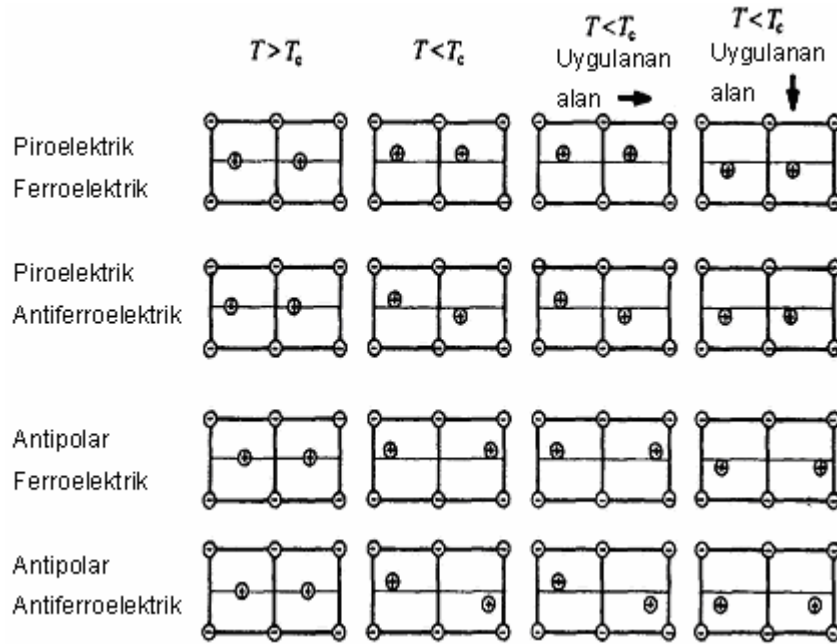
Şekil 1.3. PbTiO_3 'nın fonon spektrumu (Ghosez, 1999).



Şekil 1.4. Merkezi simetrik prototip’den yapısal faz geçişinin bazı temel tiplerinin şematik gösterimi (Lines ve Glass, 1977).

Ayrıca malzemeler bir yönde ferroelektrik, ve diğer yönde piroelektrik veya antipolar (veya hatta antiferroelektrik) olabilirler. Daha kompleks faz geçişlerinin bir kaç örneği Şekil 1.5’de verilmiştir.

Ferroelektrikler ile ferrodistortif yapısal geçişler arasında ve antiferroelektrikler ile antidistortif geçişler arasındaki yakın ilişki vurgulandıktan sonra, ferroelektriklerin çoğu gerçekten ferrodistortif olmalarına rağmen bazılarının olmadığı söylenebilir. Bunun anlaşılması için kipler arasında var olan çiftlenimlerden dolayı bölge merkezindeki bir polar kipin kararsızlıktan sorumlu olmasının ferroelektriklik için gerekli şart olmadığı bilinmelidir. Bazen bir sürücü antidistortif kip, doğrudan veya dolaylı olarak bölge merkezindeki bir polar kip ile çiftlenim yapabilir ve yoğunlaşabilir, böylece dolaylı anlamda küçük bir kendiliğinden kutuplanmayı indükleyebilir. Böyle bir geçişe esas anlamda antidistortif fakat zahiri anlamda ferroelektrik olarak bakılabilir.



Şekil 1.5. Bazı karmaşık ferroelektrik ve antiferroelektrik faz geçişlerinin şematik gösterimi (Lines ve Glass, 1977).

Polar kipler ve diğer kipler arasındaki çiftlenimin önemi anlaşıldıktan sonra bütün ferroelektrikler piezoelektrik oldukları için kendiliğinden deformasyonun

gerçekte ferroelektriklerin evrensel karakteristiği olabileceği söylenebilir. Deformasyon, uygulanan gerilme ile ters çevrilebilirse o zaman elastik terimler ferroelektriklik kavramı ile açık bir paralellik oluşturabilir. Bu özelliğe ferroelastiklik denilmektedir ve kristal, mekanik gerilmenin (elektrik alanın) yokluğunda iki veya daha fazla yönelim durumuna sahip olduğu zaman ferroelastik adı verilir ve mekaniksel gerilme ile bu durumların birinden diğerine kaydırılabilir. Bu durumdaki kristal sayısı azdır. Örneğin, $Gd_2(MoO_4)_3$ ferroelektrik-ferroelastik geçiş ve $Pb_3(PO_4)_2$ saf ferroelastik geçiş sergiler ve birçok kristal ferroelektrik-ferroelastik geçişi birlikte sergilemektedir. Asıl ferroelastik geçişlerin uzun dalga boylu akustik fononların yoğunlaşmasıyla ilişkili oldukları bilinmektedir.

1.3 Yerdeğişimli ve Düzenli-Düzensiz Ferroelektrik Faz Geçişleri

Ferroelektrik kristaller, yerdeğişimli ve düzenli-düzensiz ferroelektrik olarak sınıflandırılırlar. Paraelektrik fazda atomlar polar olmayan bir nokta etrafında salınım yaparsa, yerdeğişimli bir geçiş sonucunda bu salınımlar polar bir nokta etrafında oluşabilirler. Eğer paraelektrik fazdaki yerdeğiştirmeler bir çift kuyu veya çok kuyu düzenindeki noktalar etrafında ise, düzenli-düzensiz geçiş sonucunda yerdeğiştirmeler bu kuyuların düzenli bir alt kümesi etrafında oluşabilirler.

Ferroelektrik yerdeğişimli geçiş veya daha genel bir yerdeğişimli geçişi anlamakta iki bakış açısı vardır: Birincisi, bir kutuplanma yıkımından yani kritik bir durumda kutuplanmanın veya onun bir Fourier bileşeninin aşırı büyümesidir. İkincisi, enine bir optik fonon yoğunlaşmasıdır. Burada yoğunlaşma terimi, sonlu genliğe sahip ve zamandan bağımsız bir yerdeğiştirme için Bose-Einstein istatistiği anlamında kullanılmıştır. Bu, enine optik frekansının Brillouin içinde bir yerde sıfır olduğunda gerçekleşmektedir. Boyuna optik fononlar, aynı dalgaboyuna sahip enine optik fononlardan daima daha büyük frekansa sahip oldukları için boyuna optik fonon yoğunlaşması söz konusu olmamaktadır.

Kutuplanma yıkımı olayında iyonik yerdeğiştirmelerin yol açtığı yerel elektrik alan geri getirici elastik kuvvetten daha büyük olur ve iyon konumlarında

asimetrik bir kaymaya neden olmaktadır. Geri getirici kuvvetlerin etkisiyle bu yerdeğiştirme sonlu kalmaktadır.

Perovskit yapısındaki bir çok kristalde ferroelektrik veya antiferroelektrik yapının görülmesi bu kristal yapılarının yerdeğişimli bir geçişe müsait olduklarını göstermektedir. Yerel alan hesapları sonucunda perovskit yapının yerdeğişimli olma nedeni, O^{2-} iyonları kübik bir ortamda olmamasıdır ve yerel alan olağanüstü yüksek olmasıdır.

Düzenli-düzensiz sınıfındaki ferroelektrikler arasında hidrojen bağlı ferroelektrik özelliklerin protonların hareketine bağımlı olduğu kristaller (örneğin, KH_2PO_4) yer almaktadır. Hidrojen yerine döteryum bulunan kristallerin davranışı ilginçtir. Proton yerine döteryum geçtiğinde bileşiğin molekül ağırlığı %2'den daha az arttığı halde, Curie sıcaklığı, T_c , yaklaşık iki kat artmaktadır. Bu anormal izotop etkisinin bir kuantum etkisi olup de-Broglie dalgaboyunun kütleyle bağımindan kaynaklandığına inanılmaktadır. Nötron saçılma deneyleri, Curie sıcaklığı üstündeki sıcaklıklarda hidrojen bağı etrafındaki proton dağılımının simetrik olarak yayıldığını göstermektedir. Curie sıcaklığı altında dağılım daha toplu ve komşu iyonlara göre asimetrik olmaktadır ve dolayısıyla, protonlar hidrojen bağının bir ucunu tercih etmektedirler.

Son zamanlarda geçiş karakterini en düşük frekanslı optik fonon kip frekansının dinamiğine bağlı olarak tanımlama eğilimi görülmüştür. Geçiş noktasında kristal içinde yumuşak bir kip ilerleyebiliyorsa geçiş yerdeğişimli olabilir. Yumuşak kip ilerlemeyip sönüyorsa gerçekte bir fonon yok demektir ve sadece bu düzenli-düzensiz sistemin kuyuları arasında büyük genlikli bir sıçrama olabilir.

1.4 Kendiliğinden Kutuplanma ve Piroelektrik Etki

Kendiliğinden kutuplanma, birim hacimdeki dipol momentin değeri ile veya kendiliğinden kutuplanma olan eksene dik yüzey üzerinde birim alana düşen yükün değeri olarak tanımlanmaktadır. Elektriksel özellikler kristalin yapısıyla güçlü olarak ilişkili olduğu için kendiliğinden kutuplanmanın ekseni genellikle bir kristal ekseninde oluşmaktadır.

Polar eksenleriyle bir kristal piezoelektrik etki sergilemesine rağmen, kristal illaki kendiliğinden kutuplanma vektörüne sahip olmamaktadır. Çünkü bütün polar eksenleri boyunca elektrik momentlerinin toplamı sıfıra eşit olabilir. Bundan dolayı, tek polar eksenli bir kristal bu eksen boyunca kendiliğinden bir kutuplanma vektörünü P_s sergilemektedir. Genelde bu kendiliğinden kutuplanma doğrudan kristalinin yüzeyleri üzerindeki yüklerden ölçülemez. Çünkü, bu yükler bir elektrik akımı taşıyan dış ve iç taşıyıcılar tarafından dengelenirler. Kendiliğinden kutuplanmanın değeri sıcaklığa bağlıdır.

Kendiliğinden bir kutuplanma;

$$P_s = \frac{1}{V} \iiint m \, dv \quad (1.2)$$

ifadesi ile verilebilir. Burada m birim hacim başına dipol momentidir. Bu formül bir polikristal malzemenin (seramik veya bileşik) sürekli bir kutuplanmaya sahip olabilirliliğini ifade etmektedir.

Piroelektrik etki bir katsayı cinsinden tanımlanır ve;

$$\Delta P_s = p \Delta T, \quad p_m = \frac{\partial P_{sm}}{\partial T} \quad (m = 1, 2, 3) \quad (1.3)$$

olarak yazılır. Burada p üç bileşenli piroelektrik katsayı vektörüdür, ve piroelektrik katsayının birimi $\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (veya $\mu\text{Ccm}^{-2}\text{K}^{-1}$) dir.

Piezoelektrik denklemlere göre kristaldeki elektrik yerdeğişim vektörü;

$$D = P_s + eE + dX \quad (1.4)$$

olarak ifade edilir. Burada E, e, d, X sırasıyla elektrik alan, dielektrik geçirgenlik, piezoelektrik katsayısı ve gerilmedir. E ve X sabit kaldığı durumlarda sıcaklık değiştirildiğinde denklem 1.4'den;

$$\Delta D = p\Delta T \Rightarrow p = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{E,X} \quad (1.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Genelde bir kristalde piroelektrik katsayının işareti piezoelektrik eksenin yönelimine (tek yön eksen) bağlı olmaktadır. Bu eksen boyunca bir gerilim uygulanırsa pozitif yüklerin oluşturduğu yer eksenin pozitif ucu olabilir. Bir kristal ısıtıldığında ve pozitif yükler piezoelektrik elektrik eksenin pozitif ucunda üretildiği zaman piroelektrik katsayı pozitif olarak tanımlanır. Çoğu kristaller için piroelektrik katsayılar negatiftirler, çünkü sıcaklık artarken kendiliğinden kutuplanma azalmaktadır.

1.5 Ferroelektrik Bölgeler ve Histerezis Eğrisi

Çoğu piroelektrik kristal belli sıcaklık aralığında kendiliğinden bir kutuplanma, P_s , gösterip ve P_s 'nin yönü dış bir elektrik alan ile ters çevrilebilir. Böyle kristallere ferroelektrik kristaller denilmektedir. Fiziksel açıdan ferroelektrik kristaller bir veya daha çok ferroelektrik fazları sergileyen kristallerdirler. Ferroelektrik faz, kendiliğinden kutuplanma sergileyen özel bir durumdur. Bu kendiliğinden kutuplanma dış bir alan ile yönlendirilebilir. Kutuplanmanın tersi, kutuplanmanın yeni yöneliminin özel durumu olarak göz önüne alınabilir.

Genelde elektrik dipollerinin düzgün dizilimi sadece kristalin belli bölgelerinde oluşmaktadır. Kristalin diğer bölgelerinde ise kendiliğinden kutuplanma ters yönde (ikiz gibi) olmaktadır. Düzgün kutuplanmalı böyle bölgelere ferroelektrik bölgeler, iki bölge arasındaki ara yüzeye de bölge kuyular denilmektedir.

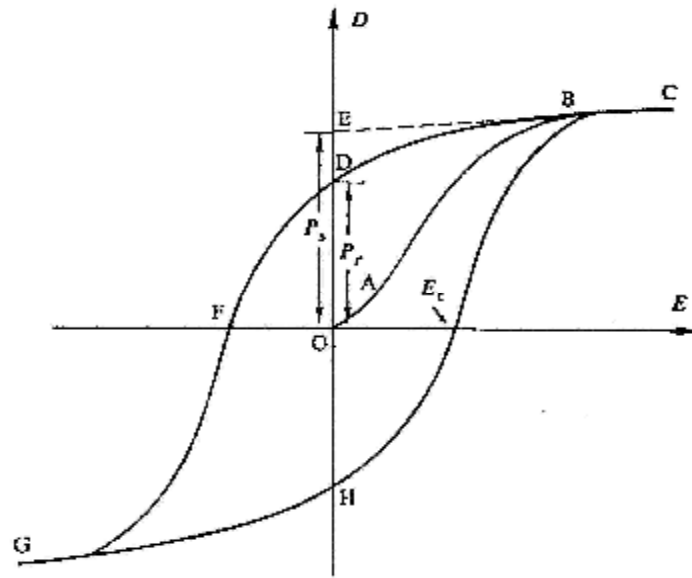
Ferroelektriklerin diğer önemli bir özelliği ferroelektrik histerezis eğrisidir, yani kutuplanma, P , uygulanan elektrik alanın, E , çift değerli bir fonksiyondur. Bir ferroelektrik histerezis eğrisi Sawyer-Tower devresi vasıtasıyla gözlenilebilir (Sawyer ve Tower, 1930). Küçük bir elektrik alanı uygulanırsa, sadece P ve E arasında doğrusal bir ilişki ortaya çıkabilir. Çünkü alan herhangi bir bölgeyi tetiklemek için yeterince büyük değildir ve kristal normal bir dielektrik malzeme

gibi (paraelektrik) davranmaktadır. Bu durum Şekil 1.6'daki eğrinin OA kısmına karşılık gelmektedir. Elektrik alan büyüklüğü arttığında bir çok negatif bölgeler (alanın yönüne zıt kutuplanmaya sahip) pozitif yönde tetiklenmiş olmakta (alanın yönü boyunca) ve bölgelerin hepsi pozitif BC yönünde dizilinceye kadar kutuplanma hızlı bir şekilde AB yönünde artmaktadır. Kristalin tek bölge oluşturduğu noktada doyumun durumu oluşmaktadır.

Alan büyüklüğü azaldığında kutuplanma genellikle azalmakta (D noktası), fakat sıfır olmamaktadır. Alan sıfıra doğru azaldığında bölgelerin bazıları pozitif yönde dizilmiş olarak kalmakta ve kristal, kalıcı bir kutuplanma P_r sergilemektedir. BC eğrinin doğrusal kısmının uzatılması kendiliğinden kutuplanma değerini göstermektedir.

Kristale zıt yönde uygulanan elektrik alanın değeri, belli bir değere ulaşıncaya kadar kristaldeki kalıcı kutuplanma (F noktası) hareket etmiş olamaz. Kutuplanmayı, P , sıfıra indirmek için gerekli olan alanın büyüklüğüne zorlayıcı alan büyüklüğü E_c denilmektedir. Hatta, negatif yönünde alanın artışı dipollerin bu yönde tam bir dizilişine sebep olmakta ve tekrar alanın yönünü ters çevirmekle devre tamamlanmış olmaktadır. Böylece Şekil 1.6'daki gibi P ve E arasındaki ilişki bir histerezis eğrisiyle gösterilmektedir.

Ferroelektrik durumda elektrik dipol momentinin elektrik alana karşı grafiği bir histerezis eğrisi ile gözlenilmektedir. Normal dielektrik durumdaki bir kristale uygulanan elektrik alan önce yavaşça artırılıp sonra azaltıldığında gözle görünür bir histerezis eğrisi oluşmamaktadır. Bazı kristallerde uygulanan elektrik alan dielektrik bozulma sınırına kadar maksimum değerine çıkarılsa bile elektrik dipol momentinde artış olmamaktadır. Oysa bu tür kristallerde sıcaklık değiştiğinde kalıcı momentin değiştiği gözlenebilmektedir. Bu tür kristallere piroelektrik kristal denilmektedir. LiNbO_3 kristali oda sıcaklığında piroelektrik olmaktadır. Yüksek bir geçiş sıcaklığına ($T_c = 1480\text{K}$) ve yüksek bir kendiliğinden kutuplanmaya (50 mC/cm^2) sahip olmaktadır. 1400 K'den daha yüksek sıcaklıklarda bir elektrik alan uygulanarak kalıcı kutuplanmaya sahip kılınabilir.



Şekil 1.6. Ferroelektriklerde $P - E$ histerezis eğrisinin gösterimi.

1.6 Ferroelektrik Curie Noktası ve Faz Geçişleri

Ferroelektriklerin diğ er önemli özelliği T_c Curie noktası olarak adlandırılan faz geçiş sıcaklığıdır. Sıcaklık Curie noktasına doğru azalırken ferroelektrik kristal paraelektrik fazdan ferroelektrik faza doğru yapısal faz geçişine maruz kalmaktadır. Sıcaklık T_c ’nın üzerinde olduğu zaman, kristal ferroelektrik özelliği sergilememektedir, diğ er taraftan ise sıcaklık T_c ’nın altında olduğu zaman kristal ferroelektrik özelliği sergilemektedir. Buna göre, kristalde iki veya daha fazla ferroelektrik faz varsa, Curie sıcaklığı sadece paraelektrik-ferroelektrik faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklığı tarif etmektedir. Kristalin bir ferroelektrik fazdan başka bir ferroelektrik faza geçiş yaptığı sıcaklığa geçiş sıcaklığı denilmektedir. Çizelge 1.2’de bazı ferroelektriklerin oda sıcaklığında kendiliğinden kutuplanma değerleri ve faz geçişi sıcaklıkları verilmiştir (Abrahams ve Keve, 1971).

Çizelge 1.2. Çeşitli ferroelektrik kristaller (Abrahams ve Keve, 1971).

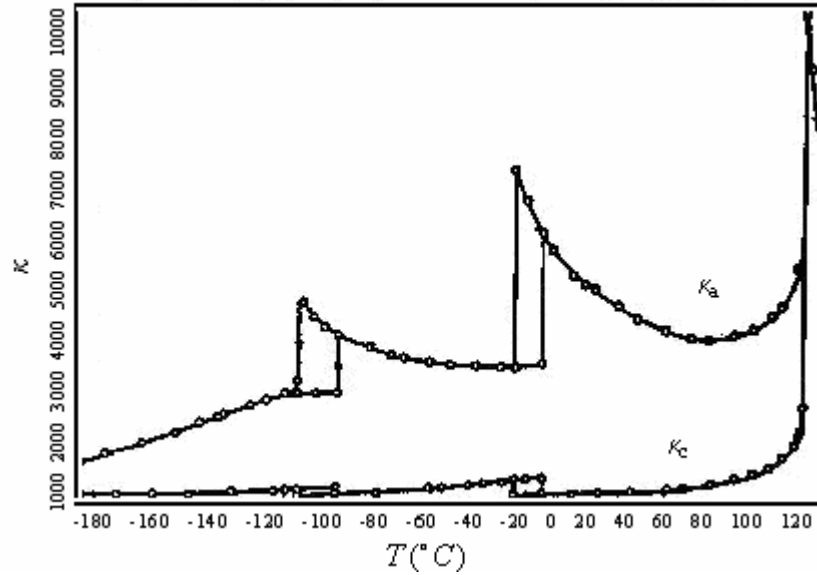
Kimyasal formül	Nokta grup	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	P_s (mC / cm^2)
BaTiO_3	$m3m \rightarrow 4mm \rightarrow mm2 \rightarrow 3m$	120, 5, -90	26
PbTiO_3	$m3m \rightarrow 4mm$	490	57
KNbO_3	$m3m \rightarrow 4mm \rightarrow mm2 \rightarrow 3m$	435, 225, -10	30
LiNbO_3	$\bar{3}m \rightarrow 3m$	1210	71
LiTaO_3	$\bar{3}m \rightarrow 3m$	665	50
BiFeO_3	$m3m \rightarrow 3m$	850	≈ 60
$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$(4/m)mm \rightarrow 4mm \rightarrow m$	75, -213	32
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	$(4/m)mm \rightarrow 4mm \rightarrow mm2$	560, 300	40
$\text{K}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{NbO}_3$	$(4/m)mm \rightarrow 4mm$	430	≈ 40
SbSI	$mmm \rightarrow mm2$	22	25
BaCoF_4	$mmm \rightarrow 2mm$	>Erime noktası	8
BaZnF_4	$mmm \rightarrow 2mm$	>Erime noktası	9.7
HCl	$m3m \rightarrow m2m$	-175	3.6
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$mmm \rightarrow m2m$	-71	3.2
NaNO_2	$mmm \rightarrow mm2$	165	8.5
$\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$	m	yok	15

Sıcaklık Curie noktası civarında olduğu zaman ferroelektrik kristalin termodinamik özellikleri (dielektrik, elastik, optik ve termal özellikler) anormallik sergilemekte ve kristalin yapısı değişmektedir. Örneğin, çoğu ferroelektrik kristallerde dielektrik sabiti Curie noktası civarında çok büyük değerlere (10^4 - 10^5) sahip olmaktadır. Bu olay genellikle “dielektrik anomali” olarak bilinmektedir. Şekil 1.7’de BaTiO_3 ’nın (Merz, 1949), dielektrik sabitinin sıcaklığa göre grafiği verilmektedir.

Çoğu ferroelektriklerde Curie sıcaklığının üzerinde dielektrik sabitinin sıcaklığa bağımlılığı Curie-Weiss yasası ile tanımlanabilir;

$$e = e_0 + \frac{C}{(T - T_0)} \quad (T > T_0). \quad (1.6)$$

Burada C-Curie-Weiss sabiti ve T_0 ise Curie-Weiss sıcaklığıdır. T_0 , T_c Curie sıcaklığından farklı bir sıcaklıktır. Birinci derece faz geçişinde $T_0 < T_c$ iken, ikinci derece faz geçişinde $T_0 = T_c$ dir. Genellikle sıcaklıktan bağımsız e_0 terimi ihmal edilebilir, çünkü T , T_0 civarında bu terim $C/(T - T_0)$ ’den çok küçük olmaktadır.



Şekil 1.7. BaTiO₃’da dielektrik sabitlerinin sıcaklık ile değişimi (Merz, 1949).

1.7 Ferroelektriklerin Termodinamik Özellikleri

Yapısal faz geçişlerinin modern teorisinde en önemli gelişme 1950’nin sonunda Cochran ve Anderson tarafından örgü dinamiği temelinde öne sürülen yumuşak kip kavramı olmuştur. Yumuşak kip kavramına göre ferroelektrik düzen zayıf kip veya ferroelektrik kip olarak gösterilen enine titreşen kiplin kararsızlığından ortaya çıkmaktadır. Bir kaç ferroelektrik kristal için detaylı örgü dinamiği hesapları ve ferroelektrik ve antiferroelektrikler de yumuşak kiplin detaylı matematiksel işlemleri Blinc, Zeks ve diğerleri tarafından yapılmıştır (Blinc ve Zeks, 1974 ;

Shirane, 1974). Daha önceleri ferroelektrik faz geçiş mekanizmasının yerdeğişimli ve düzenli-düzensizlik olarak iki farklı çeşidinin var olduğuna inanılmıştır. Ancak, son yıllarda keşfedilen bir çok ferroelektrik olay ne yerdeğişimli mekanizmasıyla nede düzenli-düzensiz geçiş mekanizmasıyla açıklanabilmiştir.

Devonshire, Landau-Ginzburg'un faz geçiş teorisine dayanarak düzen parametresi olarak kutuplanmayı P seçmekle ferroelektrikliğin fenomenolojik bir teorisini geliştirmiştir. Ferroelektrik sistemin elastik Gibbs fonksiyonun G_1 ; bağımsız değişkenler olarak sıcaklık T , gerilme X ve kutuplanma P 'nın bir fonksiyonu olarak seçip, ferroelektrik faz geçişinin ele alınması uygun olabilir. Bundan dolayı elastik Gibbs fonksiyonunun diferansiyeli;

$$dG_1 = -s dT - \sum_{i,j} S_i dX_j + \sum_{n,m} E_n dP_m \quad (i, j = 1,2,...,6; m, n = 1,2,3) \quad (1.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada s ; entropi, S_i ; deformasyonun bileşenleri ve E_n ; elektrik alanın bileşenleridir. Gibbs serbest enerji $G = G_1 - E_n P_m$ eşitliğini sağladığı için sistemin kararlı durumu G 'nın en düşük değeri ile tanımlanır. T ve X_i sabit alınırsa G_1 , kutuplanmanın P (G_1 ve P_n bilinirse, E_n tam olarak tanımlanabilir) fonksiyonu olarak tanımlanır.

1.7.1 Durum Denklemleri

Ferroelektrik bir kristalde ferroelektrik ve paraelektrik durumlar arasındaki birinci dereceden faz geçişi, geçiş sıcaklığında kendiliğinden kutuplanma değerinin sonlu bir süreksizlik göstermesiyle ayırt edilmektedir. Örneğin, normal ve süperiletken durumlar arasındaki veya ferromagnetik ve paramagnetik durumlar arasındaki geçişler ikinci derecedendir. Bu geçişlerde düzensizlik derecesi, sıcaklık artırıldığında sürekli bir şekilde sifıra gitmektedir.

Ferroelektrik bir kristalin davranışının tutarlı bir termodinamik teorisinin elde edilmesi için enerji, kutuplanmanın P cinsinden bir seri açılımı olarak ele alınması

gerekmektedir. Ferroelektrik kristalin uzay koordinat sisteminde belirli bir eksen boyunca kendiliğinden iç kutuplanmaya sahip olduğu ve dış basıncın (atmosfer) sabit olduğu varsayılmaktadır. Sistemin G_1 ’i uzay koordinat sisteminin eksenlerinin yönünü ters çevirmekle değişmediğinden dolayı G_1 , kutuplanmanın yönünden bağımsızdır. Dolayısıyla G_1 , P ’nın çift fonksiyonudur. G_1 ’i kutuplanmanın P çift kuvvetleri cinsinden kuvvet serisi olarak ifade edilebilir;

$$G_1(T, P) = G_{10}(T) + \frac{1}{2} b(T)P^2 + \frac{1}{4} x(T)P^4 + \frac{1}{6} z(T)P^6 + \dots \quad (1.8)$$

Burada genellikle G_{10}, b, x, z katsayıları T sıcaklığının fonksiyonlarıdır. $G_{10}, P = 0$ olduğu durumda sistemin elastik Gibbs serbest enerjisidir. Termodinamik sistemin kararlı durumu G serbest enerjisinin minimum değeri ile karakterize edilmektedir. $E = 0$ olduğunda $G_1 = G$ olur ve G, G_1 ile yer değiştirilebilir. Belirli bir sıcaklıkta kristal kararlı bir P_s sergiliyorsa, G_1 ’in minimumu için gereken şartlar;

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial P} \right)_{P_s} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2} \right)_{P_s} > 0 \quad \text{veya} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{P_s} = \frac{1}{\chi} > 0 \quad (1.9)$$

olarak ifade edilebilir. İfade edildiği gibi, eğer polarize olmamış kristalde tersinim simetri merkezi yoksa bu seride P ’nin tek kuvvetleri bulunmayabilir. Ancak, tek kuvvetlerin önemli olduğu kristallerin varlığı da bilinmektedir. Serbest enerjinin seri açılımı her zaman mümkün olmayabilir. Çünkü, özellikle geçiş sıcaklığı civarında analitik olmayan terimler de işe karışmaktadır. Örneğin KH_2PO_4 ’deki geçişte ısı sığasında logaritmali bir terim bulunmaktadır ve bunu birinci ve ikinci dereceden geçiş olarak sınıflandırmak mümkün olmayabilir.

Isısal dengedeki P ’nin değeri G_1 ’nin minimum olduğu yerdedir ve bu değerde G_1 Helmholtz serbest enerjisi $G_1(T, E)$ ’yi belirlemektedir. Denklem 1.8 ve 1.9 birleştirilirse ferroelektrik sistem için durum denklemi aşağıdaki şekli alabilir;

$$P_s(b + xP_s^2 + zP_s^4) = 0 \quad (1.10)$$

$$c^{-1} = b + 3xP_s^2 + 5zP_s^4 > 0. \quad (1.11)$$

Denklem 1.10'nun iki kökü vardır. $P_s = 0$ olan ilk kökü paraelektrik faza, $P_s \neq 0$ olan ikinci kökü ise ferroelektrik faza karşılık gelmektedir.

1.7.2 Paraelektrik Faz

Denklem 1.11'den $P_s = 0$ varsayılırsa dielektrik duygunluğun tersi;

$$c^{-1} = b(T) > 0 \quad (1.12)$$

olarak ifade edebilir. Açıktır ki, kristalin kararlı durumu paraelektrik faz olduğu zaman b pozitif bir değere sahip olmalıdır. Ferroelektrik bir durumu elde edebilmek için denklem 1.8'deki P^2 'li terimin katsayısının belirli bir T_0 sıcaklığında olması beklenebilir. Bundan dolayı, kritik sıcaklıktaki (sistemin kararlı paraelektrik fazdan kararlı olmayan ferroelektrik faza geçtiği sıcaklık) sınır koşulları $b(T)_T \geq 0$ dır. $b(T)$ fonksiyonunu $(T - T_0)$ cinsinden Taylor açılımı yapıp ve sadece birinci mertebe terimi hesaba katılırsa;

$$b(T) = b_0(T - T_0) \quad (1.13)$$

olarak ifade edilebilir. Burada b_0 pozitif bir sabittir ve T_0 geçiş sıcaklığına eşit veya daha büyük olabilir. Küçük bir $b(T)$ değeri polarize olmamış örgünün kararsız olduğunu göstermektedir. $b(T)$ 'nın sıcaklıkla değişmesi örgünün ısısal genleşmesi ve diğer anharmonik örgü etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır.

Denklem 1.12 ve 1.13 (CGS sisteminde) birleştirilirse;

$$c = C[4p(T - T_0)]^{-1}; \quad (T > T_0) \quad (1.14)$$

şeklinde ifade edilebilir ve burada $C = 4p / b$ dır. Buna Curie-Weiss yasası denilmektedir. Bu yasa paraelektrik fazdaki dielektrik duygunluğa uygulanmaktadır.

$x(T)$ ve $z(T)$ (>0) her birinin sıcaklığa bağımlılığı zayıf olduğu için onları sıcaklıktan bağımsız olarak düşünülebilir. $P_s \neq 0$ durumunda elde edilen sonuçlardan birinin $x > 0$ olduğu durumda ikinci mertebe faz geçişine, $x < 0$ olduğu durumda ise birinci mertebe faz geçişine karşılık geldiği görülmektedir.

1.7.3 İkinci Derece Faz Geçişleri ($\xi > 0$)

Öncelikle $x > 0$ durumunda, $P_s \neq 0$ durumu için denklem 1.10'nun köklerinden biri her zaman negatiftir ve P_s 'nin sanal değerine karşılık gelmektedir. $b < 0$ olduğunda P_s 'nin gerçek değerine karşılık gelmektedir ve P_s^2 'nin pozitif değerine ulaşılabilir;

$$P_s^2 = \frac{-x + \sqrt{x^2 - 4bz}}{2z}; \quad (b < 0). \quad (1.15)$$

Ancak gerçek bir ferroelektrik kristal için $|b|z \ll x^2$ dır. Örneğin BaTiO₃ için (CGS sisteminde) $x^2 \approx 10^{-23}$, $|b| = 10^{-5}$, $z = 10^{-21}$ dır. Bundan dolayı denklem 1.15'deki kökteki ifadeyi x^2 'nin ters kuvveti cinsinden açılırsa;

$$P_s^2 = -\frac{b}{x}; \quad (b < 0, x > 0) \quad (1.16)$$

denklemini bulunabilir. Denklem 1.15’de elde edilen P_s^2 denklem 1.8’de kullanılırsa ve $E = 0$ durumunda $G_1 = G$ olduğu hesaba katılırsa serbest enerjideki fark elde edilebilir;

$$G_1 - G_0 = \left[x(x^2 - 6bz) - (x^2 - 4bz)^{3/2} \right]. \quad (1.17)$$

Burada $P_s = 0$ olduğunda $G_{10} = G_0$ dir. Şimdi bazı sonuçlar ele alınabilir.

Kararlı ferroelektrik durum: $|b|z \langle\langle x^2 \rangle\rangle$ olduğu durumda, $x(x^2 - 6bz) \gg 0$ ve $(x^2 - 4bz) \gg 0$ olacaktır. Bu terimlerin karelerinin farkı alınırsa $x^2(x^2 - 6bz)^2 - (x^2 - 4bz)^2 = 4b^2z^2(16bz - 3x^2) \langle 0$ ifadesi bulunur, yani denklem 1.17’de $G - G_0 \langle 0$ negatif olduğu sonuca varılabilir. Bundan dolayı denklem 1.15’den elde edilen P_s ’e karşılık G , $P_s = 0$ ’a karşılık gelen G_0 ’dan daha küçük değere sahip olmalıdır. Buradan çıkan sonuç şudur ki, kararlı durum kendiliğinden kutuplanmanın sıfır olmadığı (ferroelektrik) durumdur. Bunun yanı sıra, $|b|z \langle\langle x^2 \rangle\rangle$ olduğundan denklem 1.17’yi x^2 ’nin ters kuvvetleri cinsinden açılırsa;

$$G - G_0 = -\frac{b^2}{4x} \quad (1.18)$$

şeklinde bulunabilir.

Curie-Weiss yasası: Ferroelektrik faz dönüşümünü tartışırken çoğunlukla b katsayısını sıcaklığın fonksiyonu olarak;

$$b = \frac{4p(T - T_0)}{C} \quad (\text{CGS sisteminde}) \quad (1.19)$$

şeklinde ifade edilir. Burada C pozitif bir katsayıdır. Kendiliğinden kutuplanmanın gerçekleşmesi için gereken koşulların $x > 0$ iken $b < 0$ olması gerektiği daha önce

söylenmiştir. Dolayısıyla, denklem 1.19'dan $T \langle T_0$ ve $T_0 = T_c$ olması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Diğer taraftan sıcaklık Curie noktasının üzerinde ise $E_i = (\partial G_1 / \partial P_i)_{T,x}$ ilişkisi ve denklem 1.8 kullanılarak;

$$E = bP + xP^3 + zP^5 \quad (1.20)$$

ifadesi tanımlanır. Zayıf elektrik alanında dielektrik duygunluğun tersi denklem 1.20'den;

$$c^{-1} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{P_s=0} = b; (T) T_c \quad (1.21)$$

bağıntısı bulunur. Dielektrik sabiti ile duygunluk arasındaki bağıntıdan $e = 1 + 4pc$ faydalanılarak denklem 1.21 ve 1.19 birleştirilirse;

$$e = 1 + \frac{C}{T - T_c} \quad (1.22)$$

bağıntısı bulunabilir. Bu Curie-Weiss yasasıdır. Curie noktası civarında $(e_0 - 1) \ll e$ olduğundan dolayı deneysel sonuçtaki fark ihmal edilebilir.

Serbest enerji ve onun birinci ve ikinci türevleri; denklem 1.19'a göre sıcaklık Curie noktasının altındayken $|b|$ 'nın çok küçük olduğu söylenebilir. Dolayısıyla denklem 1.18 denklem 1.17'a oldukça yaklaşılmaktadır. Denklem 1.19 denklem 1.18'de yerine koyulursa;

$$G - G_0 = - \left(\frac{2p}{C} \right)^2 \frac{(T - T_c)^2}{x} \langle 0 \quad (1.23)$$

bağıntısı elde edilebilir. Bu denklem serbest enerjisinin (G) karakteristiklerini tam olarak ikinci derece faz geçişlerinde tanımlanır. $T = T_c$ olduğu zaman denklem 1.23'den entropinin farkı (serbest enerjinin birinci mertebeden türevi) aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$\Delta S = \frac{\partial}{\partial T}(G - G_0) = 0. \quad (1.24)$$

Böylece serbest enerjinin birinci türevi sürekli olmaktadır. Ancak öz ısıdaki fark (serbest enerjinin ikinci mertebeden türevi) süreksiz ve sınırlı değer almaktadır;

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2}(G - G_0) = -\left(\frac{2p}{C}\right)^2 \frac{2}{x} \neq 0. \quad (1.25)$$

Deneyisel sonuçlar: Duygunluk, sıcaklık T_c 'nin altında olduğu zaman duygunluğun tersi;

$$c^{-1} = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{P=P_s} = b + 3xP_s^2 + 5zP_s^4 \quad (1.26)$$

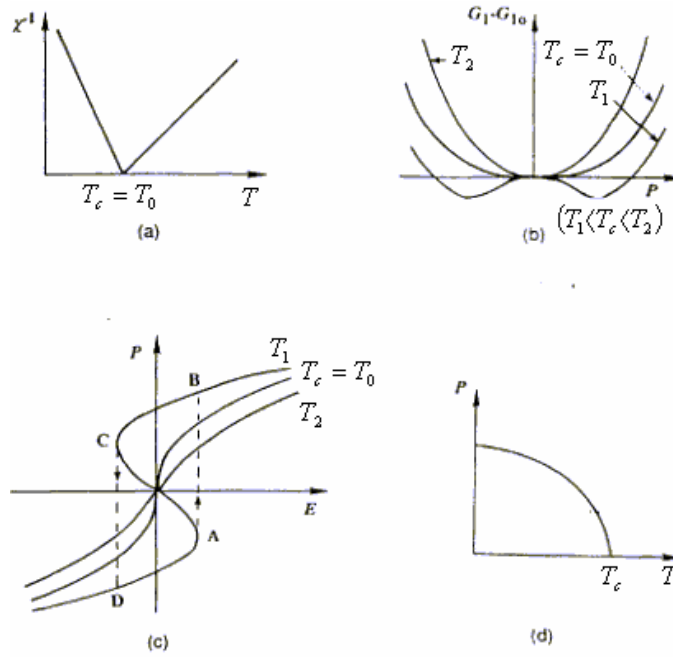
olarak bulunabilir. Sıcaklık T_c 'nin altında ve T_c 'ye yakın ise zP_s^4 terimi ihmal edilebilir, çünkü P_s çok küçüktür. Bu durumda, denklem 1.16'i denklem 1.26'da yerine koyulursa;

$$c^{-1} = -2b; (T < T_c) \quad (1.27)$$

şeklinde bulunabilir. Denklem 1.27 ve 1.19 birleştirilirse duygunluğunun tersi;

$$c^{-1} = -\frac{8p(T - T_c)}{C}; (T < T_c) \quad (1.28)$$

olarak ifade edilebilir. Denklem 1.21, 1.27 ve 1.28 kullanılarak Şekil 1.8a'da görüldüğü gibi duygunluğun tersinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilebilir. Bu teorik eğri deneysel sonuçlara uymaktadır. Ferroelektrik fazda c^{-1} eğrisinin eğimi, paraelektrik fazda c^{-1} eğrisinin eğiminin iki katıdır.



Şekil 1.8. İkinci mertebeden faz dönüşümü civarında: a) $c^{-1}(T)$; b) $G_1(P) - G_{10}$; c) $P(E)$ ve d) $P(T)$ 'nin fonksiyonel bağlantıları (Xu, 1991).

Serbest enerji: $x > 0$ değeri için denklem 1.11 açılımı kullanılarak, $(G_1 - G_{10})$ değişik sıcaklıklarda $(T_1 < T_c < T_2)$ kutuplanmanın (P) fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 1.8b). β 'nin işareti $b = [\partial^2(G_1 - G_0)/\partial P^2]_{P=0}$ $T = T_c$ 'de ve T_2 'de pozitif ve T_1 'de negatife döndüğünden dolayı $(G_1 - G_{10})$ 'ı betimleyen eğri $P = 0$ 'da T_2 'de bir minimumdan T_1 'de de bir maksimuma geçmektedir ($P = 0$). T_1 'de serbest enerjinin iki minimumu ($P \neq 0$) kararlı ferroelektrik duruma karşı gelmektedir.

Ferroelektrik histerezis eğrisi: denklem 1.27 ve 1.19 kullanılarak farklı sıcaklıklar (farklı b değerlerine karşılık gelmektedir) için çizilen $P - E$ eğrileri

Şekil1.8c’de gösterilmiştir. Gerçekte $T_1(\langle T_c \rangle)$ sıcaklığında A noktasından C noktasına kadar olan eğrideki kısım kararlı olmayan duruma karşılık gelmektedir, çünkü bu kısımdaki eğim $b > 0$ ’a denk gelmektedir. Böylece deneysel eğriler her zaman A durumundan B durumuna aynı şekilde C’den D’ye direk olarak sıçrayış yapmaktadırlar. Sonuç olarak histerezis eğrisi gözlemlenebilmektedir.

Kendiliğinden kutuplanma: $E = 0$ olduğunda denklem 1.19 denklem 1.16’da yerine koyulursa;

$$P_s^2 = \frac{4p(T_c - T)}{xC} \quad (1.29)$$

bağıntısı bulunabilir. P_s fonksiyonu Şekil 1.8d’de gösterildiği gibi sıcaklığa göre sürekli olarak değişmekte ve T_c ’de sıfır olmaktadır.

1.7.4 Birinci Derece Faz Dönüşümleri ($z < 0$)

Eğer $x^2 > 4bz$ ve $b > 0$ ise $P_s^2 \neq 0$ için denklem 1.9’dan iki pozitif kök elde edilebilir;

$$P_s^2 = \frac{\left[x - (x^2 - 4bz)^{1/2} \right]}{2z} \quad (1.30)$$

$$P_s^2 = \frac{\left[x + (x^2 - 4bz)^{1/2} \right]}{2z}. \quad (1.31)$$

Denklem 1.30’nin kökü kararsız duruma (G_1 serbest enerjisi maksimumdur) karşılık gelmektedir, çünkü denklem 1.30’u G_1 ’in ikinci türevinde yerine koyulursa;

$$\left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2} \right)_{P=P_s} = -2P_s^2 (x^2 - 4bz)^{1/2} < 0 \quad (1.32)$$

ifadesi bulunabilir. $b < 0$ olduğu varsayılırsa denklem 1.30'un kökü halen kabul edilemez olacaktır, çünkü negatif b değeri sanal P_s ile sonuçlanacaktır. Böylece denklem 1.31'un kökü tek kabul edilir çözümdür ve aşağıdaki koşulları sağlamaktadır;

$$P_s^2 > 0; \quad \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2} \right)_{P=P_s} = 2P_s^2 (x^2 - 4bz)^{1/2} > 0 \quad (1.33)$$

ve bu kök kararlı duruma (G_1 'in minimum olduğu durum) karşılık gelmektedir.

Serbest enerji ve histerezis eğrisi: Denklem 1.31 denklem 1.8'de yerine koyulursa;

$$G - G_0 = \frac{\left[x(x^2 - 6bz) - (x^2 - 4bz)^{3/2} \right]}{24z^2} \quad (1.34)$$

bağıntısı elde edilebilir. Yukarıdaki denklemde $G = G_0$ olduğu varsayıp ve $b = b_0$ olarak alınırsa;

$$b_0 = \frac{3x^2}{16z} \quad (1.35)$$

ifadesi bulunabilir. Denklem 1.17'den $x^2 > 4bz$ ve $b > 0$ olduğunda;

$$\frac{\partial}{\partial b}(G - G_0) = \frac{|x| + (x^2 - 4bz)^{1/2}}{4z} > 0 \quad (1.36)$$

bağıntısı elde edilebilir. Dolayısıyla $(G - G_0)$, b 'nın artmasıyla monoton olarak artmaktadır. Eğer $b < b_0$ ise $G < G_0$ olabilir. Bu yüzden denklem 1.31'nin P_s kökü kutuplanmanın olmadığı duruma göre çok daha kararlı olan duruma karşılık gelmektedir.

$x < 0$ olduğunda denklem 1.8 açılımı ile verilen $(G_1 - G_{10})$, farklı sıcaklıklarda P 'nin fonksiyonu olarak Şekil 1.9a'da çizilmiştir. Apaçıktır ki, polarize durum $(P_s = 0) T_1 (\langle T_c \rangle)$ sıcaklığında kararlı olmaktadır. Şekil 1.9b'de denklem 1.20'ye dayanarak farklı sıcaklıklarda $P - E$ eğrileri çizilmiştir ve histerezis eğrisi $T_1 (\langle T_c \rangle)$ 'de gerçekleşmektedir.

Curie noktası ve duygunluk: denklem 1.35 T_c Curie noktasının bulunduğu sınır koşuludur. Bu denklemde b_0 yerine b yazılarak ve denklem 1.19 kullanılırsa Curie noktası elde edilebilir;

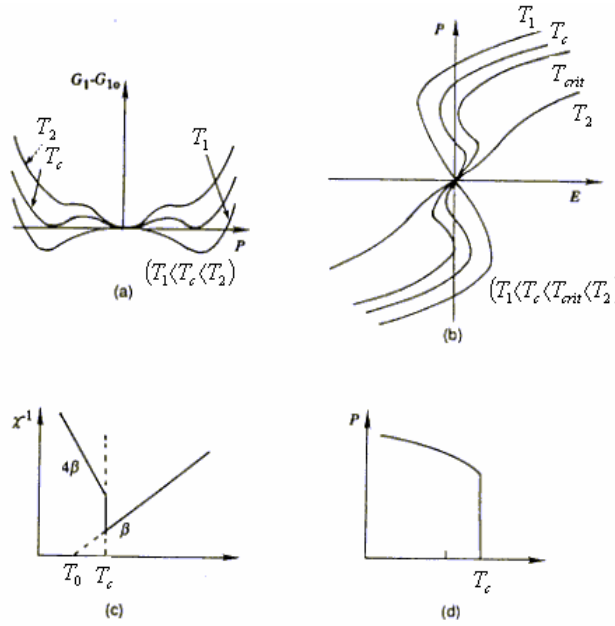
$$T_c = T_0 + \frac{3Cx^2}{64pz}. \quad (1.37)$$

Birinci mertebeden faz dönüşümü durumunda $T_c \neq T_0$ veya $T_c > T_0$ olduğu görülmektedir. Bu açıkça $T_c = T_0$ durumundaki ikinci derece faz geçişlerin durumundan farklı olmaktadır.

Şimdi $x < 0$ durumu için denklem 1.26'deki P_s^4 terimi ihmal edilmemektedir. Çünkü birinci derece faz geçişlerinde P_s , T_c 'de ani bir değişime sahip olmakta ve tam T_c altındaki sıcaklıklarda büyük değer almaktadır. Henüz T_c altındaki sıcaklıkta P_s 'yi yerleştirmek için $P_s(T_c)$ kullanılarak ve denklem 1.35'den b_0 'ı denklem 1.31'e yerleştirerek;

$$P_s^2(T_c) = 3|x|/4z \quad (1.38)$$

bağıntısı elde edilebilir. Açıkça kendiliğinden kutuplanma bundan önceki değerden sıfıra birden bire değişmektedir ve Şekil 1.9'de gösterildiği gibi Curie noktasında, T_c , süreksiz olmaktadır.



Şekil 1.9. Birinci mertebeden faz dönüşümü civarında: a) $G_1(P) - G_{10}$; b) $P(E)$; c) $c^{-1}(T)$ ve d) $P(T)$ 'nin fonksiyonel bağlantıları (Xu, 1991).

Denklem 1.26'i denklem 1.35 ve 1.38 ile birleştirilerek ve denklem 1.24'ün ikinci terimindeki $x < 0$ durum muhafaza edilerek;

$$c^{-1} = 4b \quad (T < T_c). \quad (1.39)$$

ters dielektrik duygunluğunun eşitliği elde edilebilir. c^{-1} 'nin sıcaklıkla değişimi Şekil 1.9c'de gösterilmektedir. T_c 'nin hemen altındaki sıcaklıkta ters dielektrik geçirgenlik, c^{-1} , T_c 'nin hemen üzerindeki sıcaklıktakinin dört kattı olarak bulunmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde perovskit yapıdaki ferroelektriklerin tanımı ve önemi, onların istatistiksel teorisi, dinamik özellikleri, kutuplanabilirlik modeli, izotop etkisi, izotopla indüklenen ferroelektriklik ve faz geçiş sıcaklığı ile atomik kütle arasındaki ilişki verilecektir.

2.1 Perovskit Tanımı

Perovskit, mineral CaTiO_3 'ün adıdır. BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, KNbO_3 , $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ gibi yararlı piezoelektrik (ferroelektrik) seramiklerin çoğu perovskit yapıya sahiptirler. Bu oksit seramikler genelde ABO_3 kimyasal formülünü gösterirler. Burada O oksijendir, A büyük iyonik yarıçaplı ve B ise daha küçük iyonik yarıçaplı pozitif yüklü iyonları belirler. Şekil 2.1a kübik ABO_3 (örneğin; BaTiO_3 'da $A = \text{Ba}$, $B = \text{Ti}$) yapıdaki birim hücreyi göstermektedir.

Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin çoğu ya $A^{+2}B^{+4}O^{2-}_3$ ya da $A^{+1}B^{+5}O^{2-}_3$ tip formüllü bileşiklerdir. Perovskit ailesinde $A^{+3}B^{+3}O^{2-}_3$ formüllü birçok bileşikte vardır, fakat onların arasında hiç ferroelektrik davranış keşfedilmemiştir.

Esas olarak bir perovskit yapı Şekil 2.1b'de gösterildiği gibi BO_6 oktahedranın üç boyutlu örgüsüdür. Bu örgü, A ve O iyonların oktahedrik kümeler arasındaki konumları dolduran B iyonlarıyla kübik bir sıkı paket dizilimi olarak kabul edilmektedir. Bu yapının paketleme durumu bir tolerans faktörüyle karakterize edilmiş ve bu tolerans faktörü aşağıdaki denklem ile;

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

tanımlanmıştır. Burada R_A , R_B ve R_O sırasıyla A, B ve O iyonlarının iyonik yarıçaplarıdır. t bire eşit olduğu zaman paketleme ideal olmakta, t birden daha büyük olduğunda B iyonu için çok büyük bir alan kullanımı vardır ve bundan dolayı, bu iyon oktahedranın içinde hareket edebilmektedir. Genel olarak kararlı bir

katı çözümü'nün faz diyagramları 1953'de Sawaguchi tarafında yayınlanmış (Sawaguchi, 1953), fakat bu katı çözümü'nün piezoelektrik özelliklerinden hiç söz edilmemiştir. 1954'de Jaffe ve ark. $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ piezoelektrik seramiğinin keşfini rapor etmişler ve takip eden on yıl içinde PZT piezoelektrik seramik malzemeler, temel endüstriyel ürün olmuştur (Jaffe ve ark., 1954). Smolenskii tarafından $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ve $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ gibi kompleks perovskit yapıdaki ferroelektrikler üzerine temel araştırması piezoelektrik seramiklerinin gelişimi üzerine geniş yankı yapmıştır (Smolenskii, 1950).

BaTiO_3 yüksek simetri $O_h^1(\text{pm}3\text{m})$ 'ye sahip olması ve yapının basit temellere dayanmasından dolayı, keşfi çok büyük ilgi çekmiştir. Daha önce ferroelektriğin esas sebebin hidrojen bağı olduğu düşünülmüştür. Fakat ABO_3 yapıdaki perovskitlerin keşfiyle ferroelektriğin hidrojen hipotezi terk edilmeye başlanmıştır.

Spektroskopik olarak BaTiO_3 ve SrTiO_3 'ün ilk önemli incelemeleri Barkerin, Tinkham ve Spitzer'nın yansıma ölçümleri olmuştur. Bu araştırmacılar, herbir kristaldeki düşük frekans dielektrik davranışın sıcaklığa bağlılığını, düşük frekans optik fononlardan (Debye durulmadan ziyade sönümlü bir harmonik titreşim tarafından karakterize edilmiş olan kip) kaynaklandığını bulmuşlardır. BaTiO_3 ve SrTiO_3 üzerine yapılan deneyler, perovskitlerde ferroelektriğin yumuşak fonon açıklanmasının ispatı olarak düşünülmüştür. Bu yorum Cowley'in elastik olmayan nötron saçılma incelemeleriyle kuvvetlendirilmiştir.

2.2 Perovskit Yapıdaki Ferroelektriklerin İstatistiksel Teorisi

2.2.1 Ortalama Alan Teorisi ve Yumuşak Fonon Kavramı

Perovskit yapıdaki ferroelektrikler için istatistiksel bir yaklaşım Lines tarafından geliştirilmiştir (Lines, 1969). Bu istatistiksel yaklaşım, perovskit yapıdaki ferroelektriklerin dielektrik özelliklerini, doğrudan sınırlı bir çok mikroskobik parametreler cinsinden belirlenmeye imkan vermektedir. Bu mikroskobik parametreler, sistemdeki makroskobik (termodinamik) parametrelerden çok temel mikroskobik kuvvetlerle ilişkilidir. Dolayısıyla, bu istatistiksel yaklaşımdan

faydalanılarak tek bir yumuşak fonona sahip sistemin dielektrik özelliklerini mikroskopik parametreler cinsinden nicel olarak hesaplamak mümkündür. Bu özellikler: polarizasyon, yumuşak fonon frekansı, statik ve dinamik duygunluğu içermektedir. Hepside Curie noktasında ve bu noktadan uzakta sıcaklığın fonksiyonudurlar.

İstatistiksel mekanik aracılığıyla, perovskit yapıdaki ferroelektriklerin polarizasyonu, duygunluğu, Curie sıcaklığı ve faz geçişinin doğası gibi hacim dielektrik özellikleri mikroskopik kavramlar cinsinden tanımlanabilir ve ayrıca perovskit yapıdaki ferroelektrikler için efektif bir Hamiltonyen’de elde edilebilir (Lines, 1969).

İstatistiksel yaklaşım, hücreler arası kısa erimli etkileşmelerden meydana gelen herhangi bir etkiyi ihmal ederek, sadece iç hücrelerin etkileşimlerini uzun erimli etkileşmeler olarak ele almaktır. Çünkü, perovskit yapıdaki ferroelektriklerde uzun erimli dipol etkileşmeler, yumuşak fonon ve diğer fononların harmonik katkılarını azaltarak harmonik olmayan durumların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.

Uzun erimli dipol etkileşmelerin yokluğunda ise örgünün tek birim hücresine dayanarak birçok dielektrik sistemlerin optik fononlara sahip olduğu ve komşu birim hücrelerin optik fonon frekanslara çok az etki yaptığı ifade edilebilir. Dolayısıyla, ele alınan sistemin birim hücreleri birbirinden bağımsız olmakla birlikte her bir birim hücrenin optik fonon frekanslarının aynı olduğu kabul edilmektedir. Bundan dolayı, ortalama alan yaklaşımından faydalanılarak bir birim hücrenin davranışının ele alınması yeterli olmaktadır.

İstatistiksel yaklaşımı kullanmaktaki amaç, perovskit yapıdaki ferroelektrik sistemi açıklayan parametrelerin sayısını azaltabilmek ve Hamiltoniyeni efektif salınıcıların toplamı şeklinde yazabilmektir. Bundan dolayı, her bir salınıcının bağımsızlığından faydalanılarak efektif Hamiltoniyeni tek efektif salınıcı cinsinden oluşturmaktır.

Faz geçişinin dinamik mekanizmasının basit fiziksel bir şeklini elde etmek için başlangıçta çok parçacık yaklaşımlarının en basitini kullanmak yeterlidir. Özellikle model sistemin zamana bağlı, uygulanan alana verdiği yanıtı çalışmak

öğreticidir. Bu yöntemle, toplu eksitonlar doğasının ve faz geçişinin statik beklentilerinin, sıcaklık bağımlı kiplerin kritik sapmaların kavranmasında önemli bir anlayış sağlamaktadır.

Ortalama alan teorisinin statik ve dinamik durumlarını ve ikinci derece faz geçişlerine eşlik eden statik ve dinamik tekilliklerin doğasını tartışmak gerekir. O zaman, ortalama alan dinamikleri denge ortalama alan durumundan sapmalar cinsinden tanımlanabilir.

2.2.2 Basit Hamiltoniyen Modeli

Bir katıyı tanımlayan temel Hamiltoniyen aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$H = H_{ion} + H_{elektron} + H_{elektro-ion} . \quad (2.2)$$

Burada H_{ion} , iyon merkezlerinin sadece konumlarına bağlı $(R_i, R_j, \dots)$ bir potansiyel içinde etkileşen iyonların bir topluluğunu tanımlar, $H_{elektron}$ valans elektron hareketini tanımlar ve $H_{elektron-ion}$ valans elektronları ve iyon çekirdekleri arasında etkileşimleri ifade eden potansiyeldir. İyi bilinmektedir ki, elektronik ve iyonik hareketler adyabatik yaklaşım kullanılarak birbirinden ayrılabilirler. Bu yaklaşımda, elektronlar iyonların hareketlerine göre o kadar hızlı davranırlar ki, durumları daima iyonik koordinatların bir fonksiyonu olarak kalırlar. Bu yüzden, iyonik hareketin efektif Hamiltoniyen'e katkısı;

$$H_{eff}(ion) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(R_i, R_j, \dots) + E(R_i, R_j, \dots) \quad (2.3)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemin birinci ve ikinci terimleri iyonların kinetik ve potansiyel enerjileridir. Daha sonraki yaklaşım genellikle $E(R_i, R_j, \dots)$ ifadesinin elektron konfigürasyonunda bağımsız olduğunu varsaymaktır. Bu yöntemde, U ve

E efektif iyon-iyon potansiyeline $V(R_i, R_j, \dots)$ indirgenebilir. Gerçekte, bu yaklaşım dar band aralıklı malzemeler için bile iyi bir yaklaşım olabilir.

Efektif iyon Hamiltoniyen;

$$H_{eff}(ion) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(R_i, R_j, \dots) \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.4'deki V potansiyeli, sadece iyon merkezi koordinatlarına bağlı efektif bir potansiyeldir. Bununla birlikte, efektif potansiyel iki farklı kısımda oluşmaktadır, ve bunlardan biri fiziksel olarak elektron temellidir. Yukarıdaki Hamiltoniyen denklemi katı iyonların hareketini açıklayamaz, fakat kabuk model yaklaşımı kullanılarak bu hareketin üstesinden gelinebilir. Kabuk modeli, katı çekirdek ve her bir iyonun valans kabuğu elektronlarının görelî hareketini tanımlar.

Adyabatik ilke, elektronik ve iyonik enerjilerin temelde bağımsız olduğunu düşündürür. Yapısal geçişlerden sorumlu olan herhangi bir örgü karasızlığının bulunması için denklem 2.4'e bakılmalıdır.

Kristal örgüdeki faz geçişleri genellikle bazı özel tipte koordinatlar içermektedir. Antidistortif perovskit ABO_3 geçişlerde BO_6 oktahedranın dönmesi, ferroelektrik perovskit geçişlerde B tipi atomun O_6 oksijen kafesine göre yerdeğiştirmesi, hidrojen bağlı ferroelektriklerde birleşik proton-örgü hareketi buna iyi bir örnektir. Teori, sadece bu özel koordinatların hareketini göz önüne alan ve kristalin kalan kısmını ısı banyosu kabul eden etkin iyonik Hamiltoniyenden (Lines, 1969 ; Thomas, 1971) inşa edilirse çok büyük kolaylık elde edilmiş olabilir. Sıklıkla uygun simetrinin tek bir yerel kipi, tam bir tanımlama için yeterli olabilir ve bundan dolayı her bir birim hücrenin kanonik konjuge momentum ve yerdeğiştirmesi tanımlanabilir.

Yerel kipi geliştirilmiş momentumu, p_l , ve yerdeğişim değişkenleri, x_l , yerel iyon momentumu, p_{lb} , ve yerdeğişim koordinatları, q_{lb} , cinsinde aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\begin{aligned}
p_{lb} &= m_b u_{lb} p_l, & q_{lb} &= u_{lb} x_l \\
p_l &= \sum_b u_{lb} p_{lb}, & x_l &= \sum_b m_b u_{lb} q_{lb}
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Burada lb , l 'inci birim hücrede b 'inci atom olarak tarif edilir, $\sum_b l$ hücresinde bütün iyonlar üzerinde toplam, m_b b 'inci iyonun kütlesi, $(m_b)^{1/2} u_{lb}$ normalize olmuş yerel özvektörün b 'inci bileşenidir, ve;

$$\sum_b m_b u_{lb} u_{lb} = 1 \tag{2.6}$$

şeklinde verilir. x_l , faz geçişini karakterize eden yerel hareketin skaler genliğidir. Bu kip dejenere olursa, o zaman x_l 'i uygun boyut vektörü olarak tanımlamak gerekebilir. İyonik sistemin dinamikleri (denklem 2.4), model Hamiltoniye'n'e dayanılarak yerel kip yaklaşımından tanımlanabilir;

$$H = \sum_l \frac{1}{2} p_l^2 + V(x_1, x_2, \dots, x_N). \tag{2.7}$$

Burada N , makroskobik kristalde birim örgü hücrelerin sayısını belirtir.

Şimdi denklem 2.7'deki V potansiyeli, tek hücre katkılarının toplamı $V(x_l)$ ve iç hücre etkileşme kısmının toplamına ayrıştırılabilir. Daha sonra, iç hücre etkileşme kısmını, ikili doğrusal, iki cisim etkileşmelerinin $v_{ll'} x_l x_{l'}$ bir toplamı olarak yapıldığında model Hamiltoniye'n'in son şekli;

$$H = \sum_l \left\{ \frac{1}{2} p_l^2 + V(x_l) \right\} - \frac{1}{2} \sum_l \sum_{l'} v_{ll'} x_l x_{l'}. \tag{2.8}$$

olarak tanımlanır. Bu modelde yerel potansiyel fonksiyon $V(x)$, yaklaşık (kuazi) harmonikten derin çift kuyu yapısına kadar herhangi bir şey olabilir, etkileşme potansiyeli $v_{ll'}$, kısa erimli veya uzun erimli karakterde olabilir. Bu esneklikle Hamiltoniyen denklemi (denklem 2.8), polar ve polar olmayan yerdeğişimin tüm alanını, tünel kipi ve düzenli-düzensiz geçişleri açıklamak için kullanılabilir.

$V(x_l)$ ve $v_{ll'}$ ayarlanabilir parametreler olarak işleyebilmek için çeşitli sabitlerin tayin edilmesi gerekmektedir. Onların daha temel kavramlar cinsinden çıkartılması ayrı bir problem teşkil etmektedir (Lines, 1969).

Ortalama alan yaklaşımı, ilgili faz geçişini anlatan yerel kip koordinatları p_l, x_l , olan temsili bir örgü hücresi ele alıp ve diğer bütün hücrelerin termal olarak ortalama durumları ile temsil edildiği varsayılmaktadır. Dolayısıyla, denklem 2.8'de $l \neq l'$ için $x_{l'}$ operatörleri, öz-uyum ile belirlenmiş termal ortalamaları $\langle x_{l'} \rangle$ ile yer değiştirilebilir. Bu yöntemle, Hamiltoniyen denklem 2.9 etkileşmeyen şekle indirgenebilir. Şimdi l . hücrenin ortalama alan Hamiltoniyeni;

$$H_l = \frac{1}{2} p_l^2 + V(x_l) - E x_l - \sum_{l'} v_{ll'} x_l \langle x_{l'} \rangle \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada düzgün statik alan E ile gösterilmektedir. Genelde, bu alan iç alandır ve eğer uzun erimli (dipoller) kuvvetler $v_{ll'}$ içeriyorsa iç alan uygulanan dış alandan farklı olabilir. Ancak, eğer elektrik alanın uzun eksen boyunca olduğu iğne şekilli makroskobik bir örnek olduğu kabul edilirse fark yok olmakta ve E hiç bir şüphe olmadan uygulanan alan olarak alındığında çok parçacık problemi bağımsız tek iyon titreşimler takımının birine indirilebilir. Bu yüzden, termal ortalamalar için bilinen istatistiksel sonuç kullanılabilir;

$$\langle (...)_l \rangle = \frac{\sum_i \langle i | (...)_l | i \rangle \exp(-E_i / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)}. \quad (2.10)$$

Burada E_i yerel Hamiltoniye denklemin 2.8'in i. ninci özdeğeridir ve $(\dots)_i$, herhangi bir operatörü simgeler. Bu operatör p_i, x_i yerel koordinatlarını içerir ve $\langle i | (\dots)_i | i \rangle$ onun $|i\rangle$ inci öz durumundaki diyagonal matristir. Özellikle, statik yer değiştirme ortalaması için verilen denklemin $\langle x_i \rangle$ kendisidir. $\langle x_{i'} \rangle = \langle x_i \rangle = \langle x \rangle_E$ (düzgün E alanı içinde bütün i' için) olduğundan (ferrodistortif sistem için olur, düzenli fazdaki antiferrodistortif durum için hücre alt örgülerinin tanımı gerekir), E_i özdeğerleri $\langle x \rangle_E$ düzen parametrelerinin ve E alanının fonksiyonudurlar. Denklem 2.10 yer değiştirmenin, alanın fonksiyonu olduğunu gösteren açık bir denklemdir. Özellikle, statik duygunluk, $\langle x \rangle_E$ 'in E 'e göre sıfır alan limitinde türev alınarak hesaplanabilir. Kuantum teorisinde genel $V(x_i)$ 'yi niceliksel olarak incelemek statik ortalama alan yaklaşımında bile çok zor olabilir. Çünkü, keyfi karmaşıklığa sahip bir kuyudaki hareketin kuantum çözümü gerekebilir. Sonuç olarak, klasik ensemble ortalama kullanılarak ortalama alan hesaplamalar klasik olarak yapılabilir. Yani;

$$\langle x \rangle_E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x_i \exp(-W_i / kT) dx_i}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-W_i / kT) dx_i} \quad (2.11)$$

$$W_i = V(x_i) - Ex_i - v(0)x_i \langle x \rangle_E \quad ; \quad v(0) = \sum_{i'} v_{ii'} \quad (2.12)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem 2.11'deki integraller keyfi yerel bir potansiyel için sayısal olarak hesaplanabilir.

$E = 0$ olduğu durumda denklem 2.11'deki exponansiyelleri düzen parametresi $\langle x \rangle_0$ cinsinden birinci dereceye kadar seriye açılırsa $\langle x \rangle_{E=0} \rightarrow 0$ yaklaşımında $T = T_c$ 'deki faz geçişi incelenebilir. Yani;

$$kT_c = v(0) \langle x^2 \rangle_{E=0} \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilebilir.

Yerel potansiyel için bazı sayısal sonuçlar Lines tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir (Lines, 1969);

$$V(x_l) = \frac{1}{2} w_0^2 x_l^2 + A x_l^4. \quad (2.14)$$

Burada w_0^2 ve A 'nın her ikisi de pozitif sabitlerdir. $v(0)w_0^2$ ise sınırlı sıcaklıkta düzenli bir faza geçiş olabilir. Yukarıdaki denklemdaki potansiyel için geçiş ikinci derecedir ve Curie sıcaklığı;

$$kT_c = A^{-1} \{0.338 v(0) f\}^2 \quad (2.15)$$

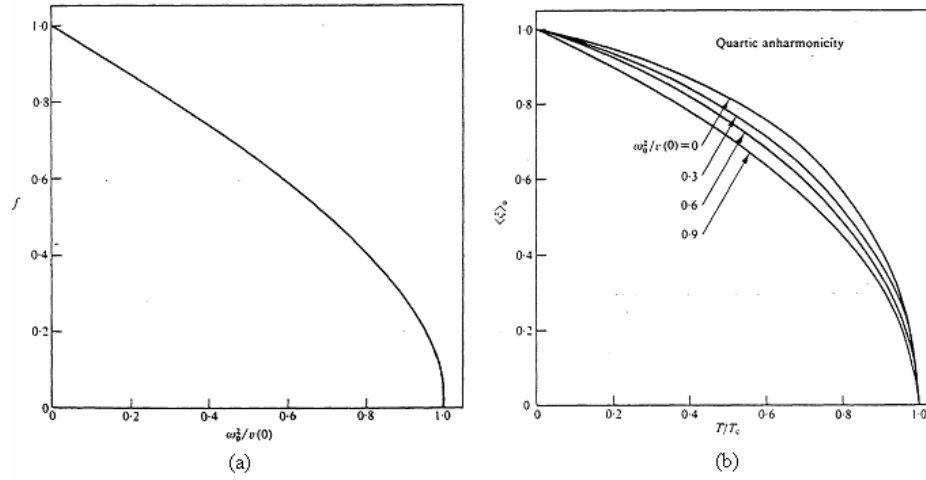
ifadesi ile verilir. Burada f , $\omega_0^2 / v(0)$ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 2.3'de gösterilmektedir. $\omega_0^2 / v(0)$ 'nın bazı değerleri için normalize düzen parametresinin sıcaklığa bağımlılığı Şekil 2.3'de gösterilmiştir (Lines, 1969).

Deneysel bakış açısıyla T_c ve yerdeğiştirmenin sıfır-derece doyum noktası değerleri $\langle x \rangle_{T=0}$ arasında daha ilginç bir ilişki ($\langle x \rangle_{T=0}$ basit bir modelde $T = 0$ 'da kendiliğinden polarizasyon ile orantılıdır) türetilir. Bu ilişki;

$$kT_c = K \langle x^2 \rangle_{T=0} \quad (2.16)$$

şeklinde olabilir. Burada K , yerel potansiyelden bağımsız ve her şeyden önce sadece hücre arası potansiyel v 'ye bağımlıdır. Bu yüzden, eğer v uzun erimli dipol kuvvetler tarafından bastırılırsa, K yapısal olarak benzer malzemeler sınıfında sabit olarak tanımlanabilir. Bu tarz bir ilişki ilk defa Abrahams ve ark. tarafından ortaya

atılmış ve yerdeğişimli sistemler için önemli bir kayıt olmuştur (Abrahams ve ark., 1968).



Şekil 2.2. a) f 'in, $w_0^2/v(0)$ 'nın bir fonksiyonu olarak değişimi, b) Klasik kutuplanma düzen parametresinin $\langle x \rangle_0$, $w_0^2/v(0)$ 'nın birkaç değeri için sıcaklığa bağlılığı (Lines, 1969).

Düzenli fazı tercih eden etkileşme alanı ($v(0)$) ve yüksek simetri fazını tercih eden yerel sınırlama (w_0^2) arasındaki ilişkiye bakıldığında: 1) $w_0^2/v(0) \gg 1$ değerleri için herhangi bir sıcaklıkta etkileşme, yerel zorlamanın üstesinden gelinmenin zor olduğu görülmekte ve yüksek simetri fazı mutlak sıfırın altında dengede kalmaktadır. 2) $w_0^2/v(0) \ll 1$ olduğunda düzenli faz düşük sıcaklıkta dengede kalmaktadır. Fakat sıcaklık artarken termal olarak indüklenen düzensizlik ile bozulmaktadır.

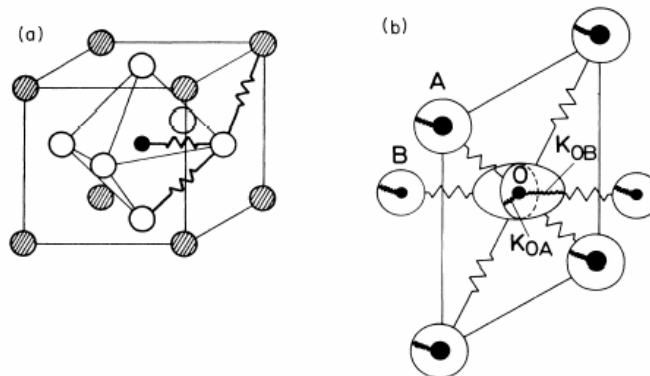
2.3 Kutuplanabilirlik Modeli

2.3.1 ABO₃ Bileşiklerinin Dinamik Özellikleri

Kübik simetride perovskit yapıdaki ferroelektriklerin kabuk modeline dayanan örgü dinamikleri Cochran ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Cochran, 1960). Kullandıkları kabuk modeli, tek eksenli simetrik kısa erimli

kuvvetleri içermektedir (Şekil 2.3a). Bütün iyonlar (A, B ve O) izotopik olarak (her biri, y_i kabuk yükleri ve merkez-kabuk etkileşme sabitleri K_i 'ye sahiptir) kutuplanabilir varsayılmıştır.

Oksijen iyonun kutuplanabilirliği kristallik çevresine güçlü bir şekilde bağlı olduğu için bu iyonun iki bağımsız merkez-kabuk kuvvet sabitleri düşünülmüştür (Bilz ve ark., 1987). Birincisi, oksijen iyonun komşusu olan B iyonlara doğru yönelen merkez-kabuk yerdeğiştirmeleri k_{OB} , ve ikincisi, oksijen iyonun dört tane A komşusuyla çevirili olduğu düzlemdeki yerdeğiştirmeler k_{OA} (Şekil 2.3b) dir. Migoni, Bilz ve Bauerle'nin geliştirmiş oldukları kabuk modelini kullanarak SrTiO_3 ve KTaO_3 'nın yumuşak fononlarını hesaplamışlar. (Migoni ve ark., 1976). Model dört bağımsız parametreyi $k_{OB,B}$, $k_{OB,A}$, $k_{OA,B}$ ve $k_{OA,A}$ içermektedir. Burada her bir A veya B, oksijen durum simetrisinin bir sonucu olarak merkez-kabuk yerdeğiştirmelerinin bir çiftine karşılık gelmektedir. Ancak, yumuşak fonon ve diğer düşük frekans fononları hatta Raman spektrumunun sıcaklığa bağlılığı sadece $k_{OB,B}$ 'ye bağlı olduğu gösterilmiştir (Migoni ve ark., 1976). $k_{OB,B}$, oksijen iyonun komşusu olan geçiş metal iyonları (Ti, Ta) yönündeki modülasyonuna karşılık gelmektedir ve geçiş metal-oksijen bağı (oksijen p ve geçiş metal d elektronlarının hibridizasyon) ferroelektriklerin dinamik özelliklerine esas rol oynadığı gösterilmiştir (Migoni ve ark., 1976).



Şekil 2.3. a) Perovskit yapı (ABO_3), b) Perovskit yapıda oksijen iyonlarının yerleşimi (Bilz ve ark., 1987).

$k_{OB}(T)$ ile gösterilen $p-d$ hibridizasyonun önemi son zamanlarda karışık kristallerde ($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$) gösterilmiştir (Kugel ve ark., 1987)). Yumuşak fononun x bileşimin bir fonksiyonu olarak sıcaklığa bağlılığı sadece efektif merkez-kabuk $k_{OB}(T)$ etkileşmesinde olduğu söylenmiştir.

2.3.2 Kübik ve Tek Eksenli Ferroelektriklerin Tabaka Modeli

Model Hamiltoniyen;

$$H = T + V_1 + V_2 \quad (2.17)$$

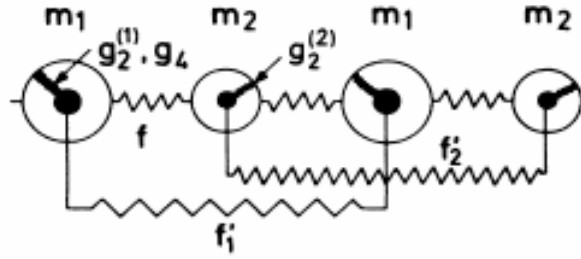
şeklinde verilmektedir. Burada;

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1,2} \left(m_i \dot{u}_{in}^2 + m_e \dot{v}_{1n}^2 \right)$$

$$V_1 = \frac{1}{2} \sum_n \left[f'(u_{in+1} - u_{in})^2 + f(v_{1n} - u_{2n})^2 + f(v_{1n+1} - u_{2n})^2 \right] \quad (2.18)$$

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_n \left[g_2 (v_{1n} - u_{1n})^2 + \frac{1}{2} g_4 (v_{1n} - u_{1n})^4 \right]$$

olarak verilirler. Kübik ve tek eksenli ferroelektriklerin tabaka modeli Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Kübik ve tek eksenli ferroelektriklerin tabaka modeli (Bilz ve ark., 1987).

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi m_2 A iyonun kütlesini, m_1 BO_3 grup kütlesini, u_{in} ve v_{in} merkez ve kabuk yerdeğişim koordinatları ve m_e kabuk kütleyi belirtmektedir. Dipol momenti, bağıl merkez-kabuk yerdeğişim $w = u_{in} - v_{in}$ ile ilişkilidir. Etkileşim sabitleri f , f' en yakın ve ikinci en yakın komşu merkez-merkez ve merkez-kabuk etkileşimlerini gösterirken, g_2 ve g_4 harmonik ve harmonik olmayan merkez-kabuk etkileşme sabitlerini sergilemektedirler. Çekici olan g_2 ve itici olan g_4 terimleri yerel çift kuyu potansiyelini indüklerler. g_2 ve g_4 ; hacim, sıcaklık ve basınç değişimiyle değişen büyük kutuplanabilirliği indükleyen, oksijen iyonun $2p^6$ konfigürasyonel kararsızlığını harekete geçirirler. Bilz ve ark., T_c ’nin izotop bağıllığını ve yumuşak fononun sıcaklığa bağıllığını hesaplamak için öz uyumlu fonon yaklaşımını (SPA) kullanmışlar (Bilz ve ark., 1987).

Öz uyumlu fonon (SPA) yaklaşımından $w = u_{in} - v_{in}$ ilişkisi göz önüne alınarak $g_2 w_{1n} + g_{41n}^3 = [g_2 + 3g_4 \langle w_{1n}^2 \rangle_t] w_{1n} = g w_{1n}$ hareket denklemleri bulunabilir. Burada g sıcaklığa bağlı efektif harmonik bir niceliktir. Faz geçiş sıcaklığı $g = 0$ ile tanımlanır, yani $\langle w_{1n}^2 \rangle_{T_c} = -g_2 / 3g_4$ dir. $\langle w_{1n}^2 \rangle_T$ ’nin ortalama değeri ve özvektörün karesi;

$$\langle w_{1n}^2 \rangle_T = \frac{1}{N} \sum_{q,j} \frac{\hbar}{w_{q,j}} w_{1nq,j}^2 \coth \frac{\hbar w_{q,j}}{2kT} \quad (2.19)$$

$$w_{in}^2(q, j) = \frac{(m_1 w_{q,j}^2 - 4 f' \sin^2 qa)(m_2 w_{q,j}^2 - 2 f)^2}{m_1 g^2 (m_2 w_{q,j}^2 - 2 f)^2 + 4 m_2 f^2 \cos^2 qa (m_1 w_{q,j}^2 - g - 4 f' \sin^2 qa)^2} \quad (3.22)$$

şeklinde bulunurlar. Burada $w(q, j)$, j . kipin q 'ye bağlı dağılımlarını göstermektedir. $q = 0$ durumunda yumuşak fononun sıcaklığa bağılılığı $m w_f^2 = 2 f g / (2 f + g)$ şeklinde olmaktadır, burada m indirgenmiş birim kütlesidir. $\langle w_{in}^2 \rangle_T$, w_f^2 ve T 'nin bir fonksiyonu olduğu için w_f^2 ve T arasındaki ilişki;

$$w_f^2 = \frac{|g_2|}{m T_c} (T - T_c) \quad (2.20)$$

olarak bulunabilir (Bilz ve ark., 1987).

2.3.3 Perovskit Yapıdaki Ferroelektriklerde İzotop Etkisi

Bilz ve ark. 1980'de ferroelektrik geçiş sıcaklığı T_c üzerine izotop etkisi kutuplanabilirlik modelinde incelemişler. İçerilen alt örgü kütlelerinin herhangi bir tanesinin artışı T_c 'de bir artış sağlamış ve artışın büyüklüğü (içerilen alt örgü kütlelerinin herhangi bir tanesinin büyüklüğü) T_c 'nin bir fonksiyonu olduğu gösterilmiştir. Katı iyon kütledeki artış sadece T_c 'nin küçük bir artışını indüklerken, doğrusal olmayan kutuplanabilirlik biriminin yerine izotopunun yerleştirilmesi küçük geçiş sıcaklıkları için büyük etki gösterirken büyük T_c 'ler için sıfır bulunmuştur (Bilz ve ark., 1980).

Ferroelektrik geçiş sıcaklığı, T_c , üzerine izotop etkisi deneysel olarak çok incelenmiştir (Itoh ve ark, 1999; Shigematsü, ve ark., 2000). Ayrıca izovalent iyonlarla karıştırılan alt örgü kütlelerinin herhangi bir tanesinin yerleşiminde T_c 'nin etkilendiği de iyi bilinmektedir (Lines ve Glass, 1969).

Teorik olarak hidrojen bağlı ferroelektrikler ve özellikle KH_2OP_4 (KDP) ailesi çok ilgi çekmiş ve döteryumun, T_c , Curie sabiti ve kendiliğinden kutuplanma üzerine büyük etkisini açıklamak için çok büyük çabalar gösterilmiştir (Bantle, 1942 ; Samara, 1973). Bu bileşikler için ilk teorik modeller, düzenli-düzensiz geçişinde faz geçiş mekanizmasını açıklamak için protonlarının pseudo-spin formalizmini ortaya koyan Slater ve Takagi'ye kadar götürülebilir. Bu modelde izotop etkisi küçük bulunmuş ve modelin kendisi, uzun erimli dipolar etkileşmeler ve tünelleme gibi dahil edilmeyen fiziksel olmayan özellikleri sergilemiştir. Etkileşen proton örgü modelinde her iki terimde dikkate alınmış ve hidrojen bağlı çift kuyu arasında kuvantum tünelleme hesaba katılmıştır (Slater, 1941 ; Takagi, 1948).

Genelde, perovskit yapıdaki ferroelektrik sistemler için izotop etkisi kutuplanabilirlik modelinin çatısında incelenmiştir (Bilz ve ark., 1980). Modelin uygulamaları ve doğrusal olmayan çözümleri değişik makalelerde geniş bir şekilde incelenmiş ve ayrıca bu modelinin uzantıları süperiletken olan oksitlerin dinamiksel ve kuvantum mekaniksel özelliklerini tanımlamak için uygulanabilirliği gösterilmiştir (Bussmann ve Büttner, 1990).

Yüksek sıcaklıkta (yani $\hbar\omega(q, j) \ll 2kT$), T_c 'nin sayısal bir ifadesi denklem 2.19'dan türetilir;

$$kT_c = \frac{|g_2|}{9g_4} \frac{3}{V_c} \int q^2 dq \frac{8ff \sin^2 qa}{2f + 4f' \cos^2 qa}. \quad (2.21)$$

SPA yaklaşımından g_2 , g_4 yumuşak fonon karesinin sıcaklığa bağlılığı deneysel elastik olmayan nötron saçılma verisinden tanımlanmıştır (Çizelge 2.1, Bussmann ve Büttner, 1990).

T_c 'de değişim g_2 ile verilen çift kuyu potansiyel derinliğinin değişmesiyle gösterilmiştir. T_c 'nin g_2 'ye bağlılığı doğrusal olup ve Şekil 2.5a'da gösterilmektedir. Böylece, her bir g için sabitlenen parametrelerle eşit geçiş sıcaklığı öz uyum olarak belirtilmiştir (Bussmann ve Büttner, 1990). Bundan sonra,

m_1, m_2 artırılıp ve tekrar öz uyum fonon yaklaşımından yeni geçiş noktalarının bulunması mümkündür.

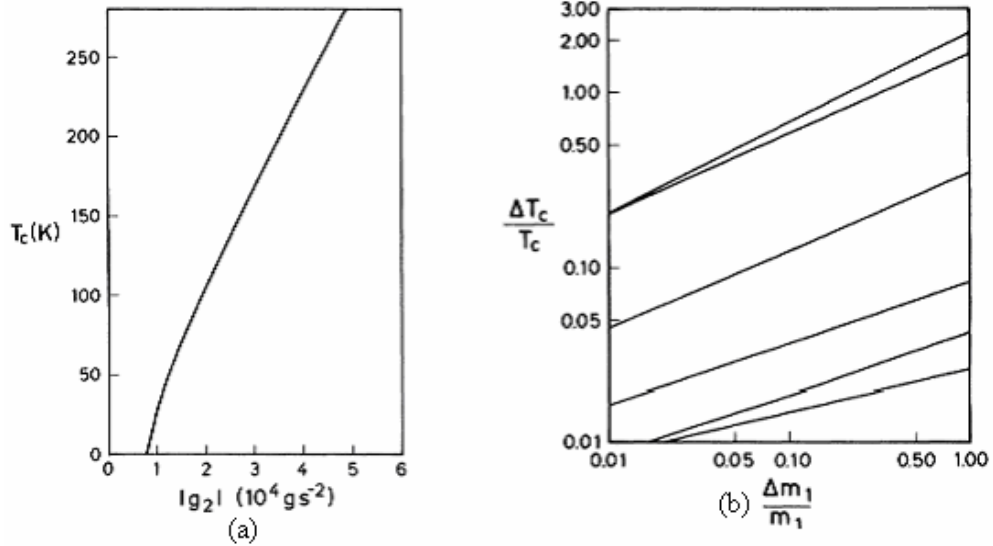
Çizelge 2.1. Sayısal hesaplamalarda kullanılan parametreler (Bussmann ve Büttner, 1990).

$m_1 = 1.549$	(10^{-22} g)
$m_2 = 1.461$	(10^{-22} g)
$f = 14.410$	(10^4 gs^{-2})
$f' = 1.270$	(10^4 gs^{-2})
$g_4 = 0.904$	$(10^{22} \text{ gs}^{-2} \text{ cm}^{-2})$

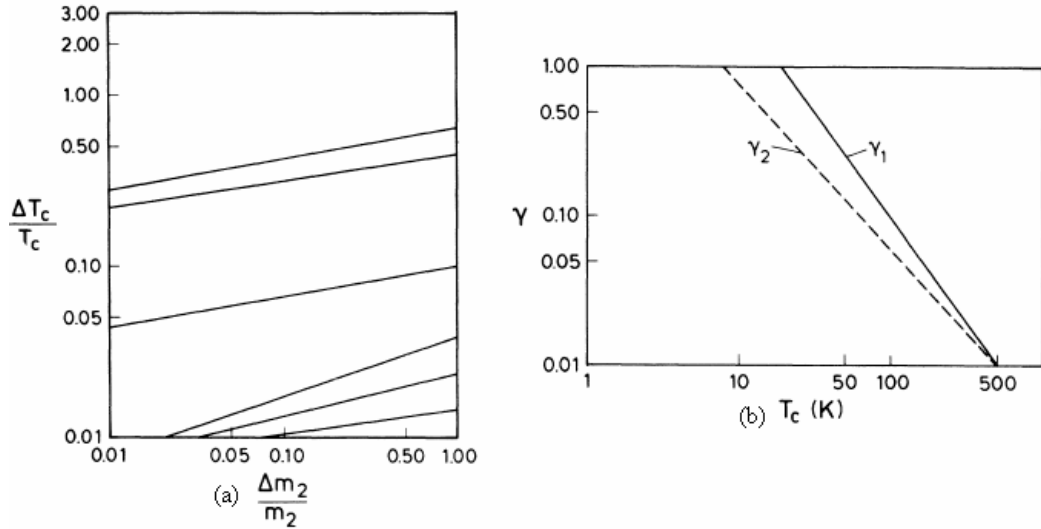
m_1 artışının sonuçları Şekil 2.5b’de ve m_2 artışının sonuçları Şekil 2.6a’da verilmiştir. Her iki durumda da T_c ’deki görelî değişim, ΔT_c , kütlelerde görelî değişiminin, Δm , bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Burada $\Delta T_c = T_c(\text{izotop}) - T_c(\text{orjinal})$ ve $\Delta m_i = m_i(\text{izotop}) - m_i(\text{original})$ ($i = 1, 2$)’ye karşılık gelmektedir. Açıkça T_c ’de görelî değişim, ΔT_c , T_c ’nin bir fonksiyonudur ve her iki durumda da T_c artan kütlelerle artmaktadır. Ayrıca Şekil 2.5b ve Şekil 2.6a’dan açıktır ki küçük T_c ’ye karşılık gelen büyük $\Delta T_c / T_c$ için geçiş sıcaklığında görelî artış, izotopik kütle yerleşimi için m_2 ’den ziyade m_1 ’de çok daha büyük olmaktadır. Bu etki T_c ’de görelî farkın küçüklüğünü ortadan kaldırmaktadır. $k_B T_c \approx m_i^{g_i}$ gibi kritik bir üst, g , ile ifade edilen süperiletkenlere benzer bir tanım yapıldığında ferroelektriklerde g_i daima pozitif olmaktadır. Burada g_i güçlü bir şekilde T_c ’ye ve ayrıca m_i ’ye bağlı olduğu görülmektedir. Yeterince büyük $k_B T_c$ için g_i sıfıra yönelmektedir. Yukarıda sayısal analizlerden g ’nın $k_B T_c$ bağıllığı $g_1 \cong 56 T_c^{-1.43}$ ve $g_2 \cong 9.53 T_c^{-1.15}$ olarak sonuçlanmış ve deneysel olarak kanıtlanmıştır (Şekil 2.6b, Bussmann ve Büttner, 1990). KH_2PO_4 ’de döteryumun T_c üzerine etkisi etkileşen bir çift kuyu potansiyeline karşılık gelmektedir. IV-VI tip

ferroelektriklerinin sınıfında SnX 'de ($X = \text{Se}, \text{Te}$) Se'nın Te ile yerdeğiştirmesi T_c 'yi sıfırdan 90 K civarına çektiği bulunmuştur (Cattopadhyay ve ark., 1984). Yüksek geçiş sıcaklıklar için bu etki genellikle daha az olmaktadır. Örneğin PbHPO_4 'de P'nın As ile yerdeğiştirmesi T_c 'yi 310K'den 313K'e kaydırıldığı bulunmuştur. Benzer bir etki SbNbO_4 'da $T_c = 673\text{K}$ ile izoyapısal bileşikte SbTaO_4 $T_c = 676\text{K}$ 'ye artırdığı gözlenmiştir (Cattopadhyay ve ark., 1984). Ayrıca belirtilmelidir ki alt örgü kütlelerinin herhangi bir tanesinin değişimi T_c 'yi etkileyen ilgili kuvvet sabitlerinin değişmesini de etkilemektedir.

Ferroelektrik faz geçişi üzerine izotop etkisi görelı alt örgü kütleının daima pozitif bağımsızdır. Yani, faz geçiş sıcaklığı ile atomik kütle arasındaki ilişki ($g > 0$) her zaman doğru orantılıdır. Hatta g güçlü bir şekilde T_c 'ye bağlı olmakta ve yüksek geçiş sıcaklıklarında sıfır olmaktadır. Bu, perovskit yapıdaki süperiletkenlerdeki duruma zıt olduğu ifade edilmelidir.



şekil 2.5. a) T_c 'nın $|g_2|$ 'ye bağlılığı, b) $|g_2|$ 'nın değişik değerleri için $\Delta T_c / T_c$, $\Delta m_1 / m_1$ 'nın bir fonksiyonu olarak çift logaritmik çizimi (Bussmann ve Büttner, 1990).



Şekil 2.6. a) $|g_2|$ 'nin değişik değerleri için $\Delta T_c/T_c, \Delta m_2/m_2$ 'nin bir fonksiyonu olarak çift logaritmik çizimi, b) g_1, g_2 kritik üstlerinin T_c 'nin fonksiyonu olarak çift logaritmik çizimi (Bussmann ve Büttner, 1990).

2.3.4 İzotop Yerleştirmeye İndüklenen Ferroelektriklik

Hidrojen bağlı ferroelektrik ve antiferroelektrik sistemlerde hidrojenin döteryum'la yerdeğişmesinin ferroelektrik geçiş sıcaklığı T_c üzerine büyük bir izotop etki indüklediği bilinmesine rağmen, kuazi (yaklaşık) kuvantum paraelektrik SrTiO_3 'ta O^{16} 'nın izotopu O^{18} ile yerdeğiştirmesiyle bir ferroelektrik durumun türetilbildiğinin deneysel olarak gösterildiği zamana kadar perovskit yapıdaki ferroelektriklerde benzer durum rapor edilmemiştir (Bussmann ve ark., 2001). Deneysel veri, harmonik olmayan elektron-fonon etkileşme modelinde analiz edilmiş ve deneyle uyuşan uygun nicelik bulunmuştur (Bussmann ve ark., 2001). Bunun yanında, perovskit yapıdaki kuvantum paraelektriklerde izotop etkinin nedeni aslında hidrojen bağlı sistemlerde gözlenenden farklı olmaktadır.

Perovskit oksitler oldukça farklı temel taban durum özellikleriyle, elektronik ve yapısal kararsızlıklar ve faz geçiş türleri sergilerler. Uygulanabilir olmaları dolayısı ile ferroelektrik sistemler büyük ilgi çekmiştir. Bu uygulamaları en iyi şekilde kullanmak için bileşime bağlı özelliklere göre teorik modellemenin tahmin edilmesi gerekmektedir. ABO_3 bileşiklerde ya A ya da B durumlarının yerdeğişimi

ferroelektrik davranışını çarpıcı olarak etkilediği bilinmesine rağmen O^{16} iyonunun izotopunun yerleştirmesi son zamana kadar teorik olarak rapor edilmemiştir (Itoh ve ark., 1999). Bu eksiklik deneysel incelemelerle kolayca anlaşılmaktadır. Çünkü ortalama alan teorisi klasik bölgede izotop etkinin yok olduğunu tahmin etmektedir (Bussmann ve Büttner, 1990). Aynı model hesaplamaların kuvantum bölgede bir izotop etkinin var olduğunu tahmin etmeleri son çalışmalarla doğrulanmıştır. Hidrojen bağlı ferroelektriklerin yumuşak fonon dinamikleri perovskit oksitlerinki ile karşılaştırılmasına rağmen, klasik bölgelerde bile hidrojen bağlı ferroelektriklerde hidrojeni döteryum ile yer değiştirmekle aşık bir izotop etkinin görüldüğü ifade edilmiştir (Bussmann ve Büttner, 1990).

Genel olarak ferroelektrik ve antiferroelektriğin mikroskobik kavrayışı son on yıl boyunca kabul edilen tanımlamaya yakın olmuştur. Sonunda örgü dinamik hesaplamalarının yanında, Holder ve arkadaşları temel ilkelerden elektronik yapı hesabı teknikleri ile ABO_3 iyonik olsa bile, elektron-fonon etkileşmelerinin ferroelektrik özelliklerini oluşturuca mekanizmasını vurgulamışlar. Bu elektron-fonon etkileşmelerinin nedeni olarak geçiş metalin “ d ” durumları ile oksijenin “ p ” durumlarının hibridizasyonu kabul edilmiştir. Burada oksijen iyonu “ p ” durumlarından geçiş metali “ d ” durumlarına aktarılan küçük bir yükün örgüyü kararsız duruma getirmek için yeterli olduğu gözlenmiştir (Bussmann ve Büttner, 1992).

Ferroelektrik geçiş sıcaklığı üzerine izotopla indüklenen etkileri modellemek için en basit yaklaşım doğrusal olmayan kabuk model tanımını kullanarak, harmonik olmayan fonon-fonon ve elektron-fonon etkilerini birleştiren örgü dinamik modellemedir. Çünkü, bu ferroelektriklerin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlılığını ortaya koymaktadır ve hidrojen bağlı sistemlerde izotop etki için nicel uyum geçerliliğini gösteren tek yaklaşım olmaktadır. Bu model yardımıyla deneysel bilgi analiz edilmiştir (Itoh ve ark., 1999).

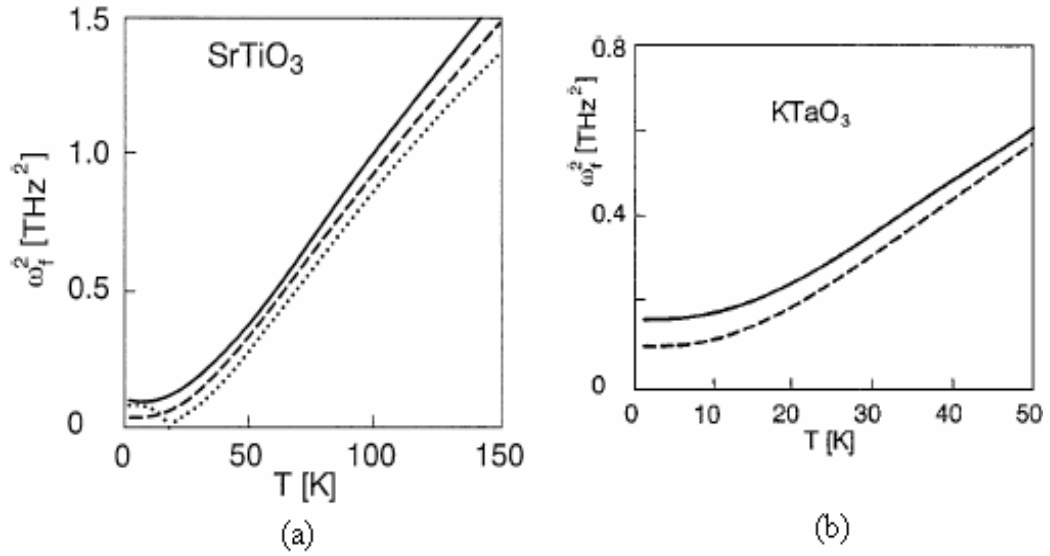
Öz uyumlu fonon yaklaşımından $SrTiO_3$ ve $KTaO_3$ 'nın parametre durumları (Çizelge 2.2) dikkate alınarak T_c 'nin kütle bağılılığı incelenebilir.

Çizelge 2.2. SrTiO₃ ve KTaO₃'nın model parametreleri (Bussmann ve ark., 2001).

	f [10 ⁴ g s ⁻²]	f' [10 ⁴ g s ⁻²]	g_2 [10 ⁴ g s ⁻²]	g_4 [10 ²² erg]	$m_1(^{16}\text{O})$ [10 ⁻²² g]	m_2 [10 ⁻²² g]	Γ [THz]
SrTiO ₃	14.41	1.27	-1.41	1.57	1.55	1.46	0.38
KTaO ₃	4.07	0.58	-0.49	0.51	2.88	0.65	0.38

Alt örgü kütlesi m_1 'i, değiştirmekle geçiş sıcaklığı T_c üzerine oksijen etkisi incelenmiştir (Bussmann ve ark., 1996). SrTiO₃ için sonuçlar Şekil 2.7a'da ve KTaO₃ için sonuçlar ise Şekil 2.7b'de gösterilmektedir. SrTiO₃'a izotop yerleştirildiğinde ferroelektrik geçiş sıcaklığı indüklenirken, bu olay KTaO₃'da olmamıştır. Ne yazık ki KTaO₃'ye karşılık gelen deneyler henüz yapılmamıştır. SrTiO₃'da izotopla-indüklenen geçiş sıcaklığı ve fonon yumuşaklığıyla ilişkili dielektrik anormallikler deneysel gözlemlerle uyumlu olmaktadır (Bussmann ve ark., 1996).

SrTiO₃ ve KTaO₃ ferroelektrik özelliği sergilemeyen kuvantum paraelektrik kristallerdirler. SrTiO₃ bileşiğine izotop yerleştirildiğinde ferroelektriklik indüklenirken, KTaO₃ bileşiği böyle bir ferroelektriklik sergilememektedir. Bu farklı davranışın tam anlaşılması için iki sebep vardır. i) m_1 grup kütlesini gösterdiği için geçiş metal kütlesi büyük bir şekilde bu kütleyi etkilemektedir. Böylece m_1 SrTiO₃'den ziyade KTaO₃'da daha büyüktür ve KTaO₃'da oksijen izotopun yerleşimi sadece % 2.5'lik bir değişim olurken SrTiO₃ % 6.3'lik bir değişim göstermektedir. Oksijen iyonuna ilaveten geçiş metalin dinamik davranışı, önemli bir şekilde etkilediği ileri sürülmektedir. Örneğin, izotopla indüklenen ferroelektriklerde Ta'yı daha hafif geçiş metal Nb'le yer değiştirmesinden sonuç alınabileceği tahmin edilebilir. ii) Efektif potansiyeller kütle oranına m_1/m_2 (BO₃/A) güçlü olarak bağlıdır. Çünkü bu oran KTaO₃'da 4.4 civarında iken SrTiO₃ 'da bir mertebesindedir. Üsteki sebeplerden görüldüğü gibi m_1 'de küçük değişiklikler KTaO₃'deki efektif potansiyelin şeklinden ziyade SrTiO₃'deki efektif potansiyelin şekliyle çok ilişkilidir (Bussmann ve ark., 2001).



Şekil 2.7. a) SrTiO_3 'nın yumuşak fonon frekansın karesinin sıcaklığa bağlılığı; tam çizgi O^{16} sisteme karşılık gelir, tireli işaret kısmen yerleşen sistem (50 % O^{16} ve 50 % O^{18}) ve noktali işaret ise tümüyle yerleşen sistem, b) KTaO_3 'nın yumuşak fonon frekansın karesinin sıcaklığa bağlılığı; tam çizgi O^{16} sisteme karşılık gelir, tireli işaret ise tümüyle yerleşen sistem (Bussmann ve ark., 2001).

2.3.5 SrTiO_3 ve KTaO_3 'nın Geçiş Sıcaklığı Üzerine İzotop Etkisi

SrTiO_3 ve KTaO_3 faz geçiş sıcaklığı kuvantum sapmalarla bastırılan kuazi (yaklaşık) ferroelektriklerdir. Son zamanlarda ^{16}O nın ^{18}O ile değişiminden dolayı indüklenen ferroelektrikliğin dielektrik verileri, harmonik olmayan elektron-fonon etkileşme modeliyle yeniden incelenmiştir (Bussmann ve ark., 2000). Hatta KTaO_3 yerel çift kuyu potansiyeli SrTiO_3 'kinden çok daha dar olduğu için bu izotop etki KTaO_3 'da oluşmadığı gösterilmiştir (Bussmann ve ark., 2000).

En iyi incelenen perovskit oksitlerinden birisi SrTiO_3 'dir. Çünkü, ilginç fiziksel ve kimyasal özellik değişimleri sergiler. 110 K'de yüksek sıcaklık kübik yapı, oksijen oktahedranın dönmesini içeren bölge sınır kipleri tarafından kararsızlaştırılır. Ek olarak, bir bölge merkezi kip kararsızlığı beklenir. Çünkü, bu ferroelektrik özelliğin görünmesi için bir habercidir. Frekansının sıfıra uzatılması, 37 K sıcaklıkta ferroelektrik geçişin varlığını işaret etmektedir. Ancak KTaO_3 'da düzenli durumu bastıran kuvantum sapmalardan dolayı bu geçiş asla olmamaktadır.

Uygun katyonlarla katılanan bu sistemler ferroelektrikliği indükleyebilir. Üstelik, uygulanan bir elektrik alan veya basınçla'da ferroelektriklik indüklenebilir. KTaO_3 bütün sıcaklıklarda kübik iken, SrTiO_3 110K altında tetragonal ve düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik gösterir (Bussmann ve ark., 2000). 40 K civarında, değişik deneylerden diğer anomaliler sıklıkla rapor edilmiştir. Holder ve ark. ferroelektrik özelliğin oksijen ^{16}O 'nın izotopu ^{18}O ile yerdeğiştirmesiyle indüklendiğini de rapor eden deneysel çalışmayı teorik olarak analiz etmişler.

Teorik olarak perovskit oksitlerde ferroelektriklik oluşmasının mikroskobik kavranışı, son zamanlarda örgü dinamik modelleri ve temel ilkelerden elektronik yapı teknikleriyle geliştirilmiştir (Bilz ve ark., 1987). Bu sistemler sözde iyonik olmalarına rağmen, onların doğasında dinamik kovalentin var olduğu kabul edilmiştir ve bu dinamik kovalentlik, yumuşak fononun sıcaklığa bağlılığını tetikler ve ferroelektrik oluşunun nedenidir. Açıkça, oksijen iyon örgü durumunda izotopik olmayan yük yoğunluğu ve geçiş metal-oksijen $p-d$ hibridizasyon yönelimli sonucunda yeni fazın kararlı duruma geldiği ve toplam enerjinin azaldığı bulunmuştur (Bilz ve ark., 1987). Bu etkiler, doğrusal olmayan kabuk model gösterimini ele almakla, harmonik olmayan ve $p-d$ hibridizasyonu içeren örgü dinamik modellerinden ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığa bağlı nicelikler için deneysel veri ve uygun model hesaplamalar arasındaki nicel uyum bu yaklaşımlardaki fenomenolojik özü doğrulamaktadır. Buna ek olarak, temel ilkelerden hesaplamalar ile ferroelektriklerde yaygın olan oksijen iyon kararsızlığının önemli özelliklerinin rolü tam olarak kanıtlamıştır (Weyrich ve Siems, 1985). Model hesaplamalar sadece deneysel veriyle nicel uyumu meydana getirmemiş aynı zamanda ferroelektrikliğin mikroskobik kavrayışına çok berrak bir anlayış sağlamıştır. Bundan dolayı, aynı yaklaşımda SrTiO_3 ve KTaO_3 'nın ferroelektrik özellikleri üzerine izotopik etkileri incelemekle bu iddiaların gücünü test etmek dikkate değer olmuştur (Bussmann ve ark., 1989).

Özellikle, düşük sıcaklıklarda ortalama alandan kuvantum sisteme boyutsal bir geçiş tahmin edilmiştir (Schmeltzer, 1983). Bu geçiş, kritik üstlerin bir artışına ve uzun erimli düzenli olan ferroelektrikliğin indüklemesine sebep olmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda ortalama alan davranışından önemli sapmalar meydana

gelmektedir. Çünkü w_f^2 , doyuma neden olan katı iyon değerine yönelmektedir. Mevcut modelde adyabatik yaklaşımdan dolayı kritik üst 1/3 olarak bulunmuştur (Bilz ve ark., 1987 ; Bussmann ve ark., 1989). Bu yaklaşımının ötesinde kritik üst 1/2 olarak elde edilmiştir (Yamada ve Shirane, 1969).

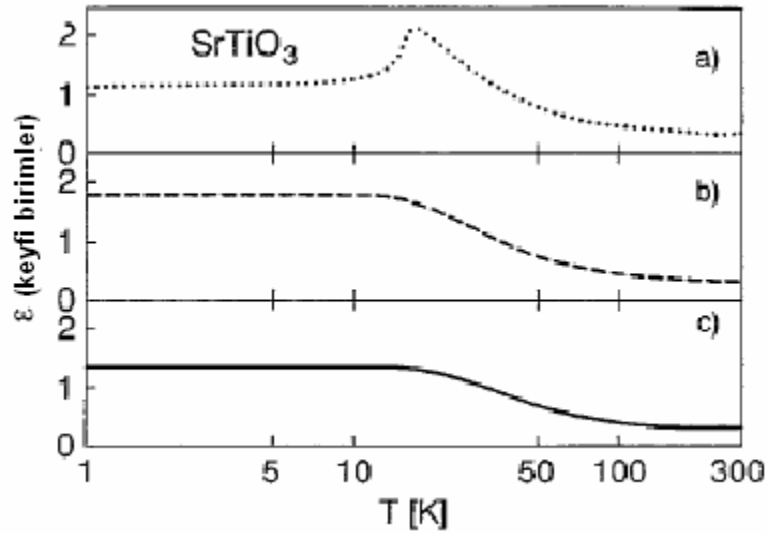
Yumuşak fononun sıcaklığa bağlılığı öz uyum fonon yaklaşımından hesaplanabilmiş ve SrTiO_3 için Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Bussmann ve ark., 2000). Kullanılan parametreler Çizelge 2.2'de verilmektedir ve bu parametreler deneysel fonon dağılım eğrisinden elde edilmektedir. Harmonik ve harmonik olmayan merkez-kabuk etkileşimler öz uyumlu olarak hesaplanmıştır. Yumuşak fononun düşük sıcaklık davranışının, deneysel verilere çok yakın olduğu gösterilmiştir (Bussmann, 1997 ; Bussmann ve ark., 1989). Yumuşak fononun frekansı, ^{16}O ve ^{18}O 'nın kısmen (50%) izotopik yerleştirmesi sonucunda azaldığı görülmektedir (Şekil 2.7a), fakat faz geçişi hala kuvantum sapmaları ile bastırılmaktadır. ^{16}O 'nın izotopu ^{18}O ile tamamen yerdeğiştirmesinde w_f^2 'da ilave bir azalışı indüklerken ve $w_f^2 = 0$ olduğu yerde 15 K'de faz geçişi meydana gelmektedir. Dielektrik sabiti;

$$\epsilon(w) = 1 + 4\pi N a(w) \quad (2.22)$$

bağıntısından hesaplanır. Burada N birim hacim başına düşen atomların sayısıdır ve homojen dipol için w ;

$$a(w) = \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{w_j^2 - w^2} \quad \text{ve} \quad f_j \approx m \langle w^2 \rangle_T \quad (2.23)$$

olarak bulunur. Yukarıda tartışılan üç durum için hesaplanan dielektrik sabitleri Şekil 2.8'de gösterilmektedirler. Tamamen izotopik olarak yerleşen (^{16}O yerine ^{18}O) sistem için dielektrik sabitlerindeki tepe, yumuşak fononun kararsızlığıyla uyuştuğunu belirtmektedir.

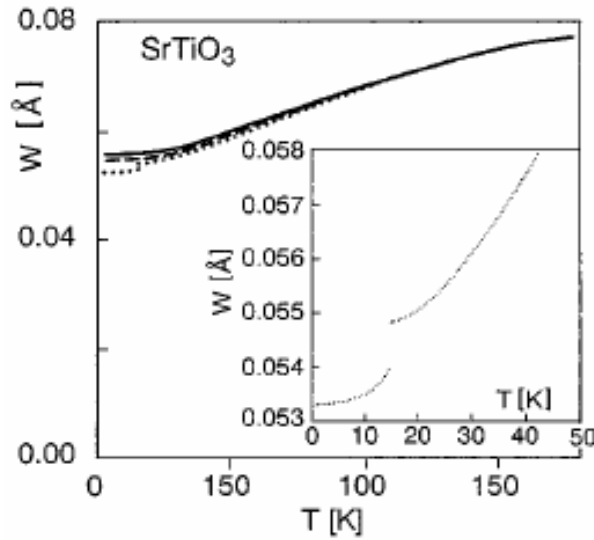


Şekil 2.8. SrTiO_3 için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak statik dielektrik sabiti: a) tamamen yerleşen sistemin gösterimi, b) kısmen yerleşen durumun gösterimi ve c) saf ^{16}O bileşiğin gösterimi (Bussmann ve ark., 2000).

Yukarıda tartışılan üç durumun sonuçları Şekil 2.9'da gösterilmektedir. 150 K'den daha büyük sıcaklıklar için üç eğri ayırt edilemez ve izotop yerleştirmenin küçük etkileri sadece 150 K altında gözükmemektedir. Kuantum bölgede bu üç durumun hepsinde w hafifçe ve monoton olarak azalma sergilemektedir. Ama saf ve kısmen izotop yerleştiren sistemlerin aksine 15K'de tamamen değiştirilen (^{16}O yerine ^{18}O) bileşikte, w 'da küçük bir süreksizlik gözlenilmektedir. Bu süreksizlik Şekil 2.9 içindeki şekilde görülebilmektedir. w 'da süreksizlik sadece $10^{-3}A^0$ 'nın mertebesinde olmasına rağmen, tamamen izotopik (^{16}O yerine ^{18}O) olarak değiştirilen SrTiO_3 'deki faz geçişin birinci derece olduğunun kanıtı olabilir.

Kuantum paraelektrik KTaO_3 'da mevcut izotopla (^{16}O yerine ^{18}O) indüklenen ferroelektrikliğin olasılığı incelenmiştir (Bussmann ve ark., 2001). Çizelge 2.2'de verilen parametreleri kullanılarak izotop yerleştirilmeyen ve tamamen yerleştirilen (^{16}O yerine ^{18}O) sistemlerin hesaplanan yumuşak fononun frekansının karesi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 2.7b'de gösterilmektedir. Her iki durumda da ferroelektrik faza geçiş kuantum sapmalarıyla bastırılmaktadır. Şekil 2.7b'de ^{18}O , ^{16}O sistemiyle kıyas yapıldığında frekansta azalma olmasına rağmen, ferroelektrikliğin hiç bir belirtisi olmamaktadır. Varılan bu sonuç, oksijen iyon

ilişkili kutuplanabilirlik etkilerin, SrTiO_3 ile kıyas yapıldığında çok sığ çift kuyu potansiyeliyle kanıtlanan KTaO_3 'da az belirgin olma gerçeğiyle açıklanabilir. Bu tahmin deneysel ispat ile uyumlu olduğu gösterilmiştir (Bussmann ve ark., 2000).



Şekil 2.9. SrTiO_3 için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak w ; koyu çizgi ^{16}O sisteme karşılık gelir, kesikli çizgi kısmen izotop yerleştirilmiş sistemi (%50 ^{16}O ve %50 ^{18}O) gösterir ve noktali çizgi tamamen izotop yerleştirilmiş sistem içindir. Şeklin içindeki şekil tamamen yerdeğiştiren sistem için w 'nın sıcaklık bağıllığının gösterimi (Bussmann ve ark., 2000).

2.3.6 BaTiO_3 'nın Geçiş Sıcaklığı Üzerine İzotop Etkisi

BaTiO_3 'daki ferroelektrik (yapısal) faz geçişi katıhal fiziğinin çok ilginç konularından birisi olmuştur. BaTiO_3 'da 120 °C yakınında faz geçişinin sebebi, keşfinden beri son 50 yıldır tartışılmıştır. Bu faz geçişinin sebebini açıklamak için iki bağımsız teori öne sürülmüştür. Birincisi, faz geçişinin Ti^{+4} ve O^{2-} arasındaki elektrostatik çekici kuvvetten dolayı olduğu ikincisi, temel ve uyarılan durumlar arasındaki band aralığı boyunca elektron-fonon etkileşmesi varsayımına dayanmaktadır. Bu iki teorinin doğru olduğunu belirlemek için hiçbir açık deneysel veri olmamaktadır.

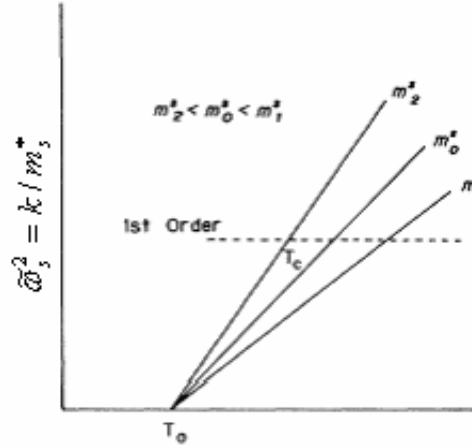
KDP'deki düzenli-dzensiz tip geçişlerin, dikkate değer izotop etki (hidrojen-döteron yerdeğiştirilmesi) gösterdiği iyi bilinmektedir. Ancak, BaTiO_3 gibi

yerdeğişimli faz geçişleri üzerine izotop etki gözlenmemiştir. Daha sonra, BaTiO₃'deki doğal Ti'yi daha hafif ⁴⁶Ti daha ağır ⁵⁰Ti ile ve doğal Ba'u daha hafif ¹³⁴Ba ile yerdeğiştirmekle izotop etkiler tanımlanmıştır (Hidaka ve Oka, 1987).

Yerdeğişimli yapıdaki faz geçişi, $\tilde{\omega}_f$ frekansında, fononun donmasıyla belirtilir. $\tilde{\omega}_f = (k / m_f^*)^{1/2}$, burada m_f^* fononun efektif kütlesi ve k kuvvet sabitidir. Kuvvet sabiti, k , m_f^* 'nın bir fonksiyonu olmadığını varsayarak izotop yerleştirmeye $\tilde{\omega}_f$ 'nin m_f^* ile ilişkisi Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Hidaka ve Oka, 1987). m_f^* düşük kütleli izotoplar ile azaltıldığında, $\tilde{\omega}_f$ Şekil 2.10'da görüldüğü gibi daha yüksek olacaktır ve terside doğrudur. Şekil 2.10'dan görüldüğü üzere T_0 öz sıcaklığı değişmemektedir. Aksine, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi BaTiO₃'da birinci derece faz geçişi $\tilde{\omega}_s$ 'nin sıfırdan farklı bir değerinden meydana gelmektedir. Yapı sınırlı $\tilde{\omega}_f$ noktasında aniden biçimini değiştirmektedir. Bundan dolayı birinci derece geçişin Curie sıcaklığı, T_c , k sabitli izotop değiştirmeden dolayı m_f^* 'deki değişim sebebiyle izotop etkiyi göstermektedir. Şekil 2.10 ve yukarıdaki bağıntıdan hafif izotopla zenginleştirilmiş malzemenin T_c 'sinin (küçük m_f^* lı) ağır izotopla zenginleştirilmiş olandan daha düşük olduğu beklenebilir veya terside doğru olabilir. Ancak deneysel sonuçlar tamamen beklenenin aksini göstermiştir (Hidaka ve Oka, 1987). Yani, hafif izotopla katkılanmış BaTiO₃ ağır izotopla katkılanmış olandan daha yüksek bir T_c 'yi göstermiştir. Bu izotop etki, BaTiO₃'da ferroelektrik faz geçişinin sebebini KDP tip ferroelektriklikten tamamen farklı olduğunu ileri sürmektedir. BaTiO₃'da faz geçişi kesin olarak yumuşak fononun donmasındandır. Ayrıca, BaTiO₃'da gözlenen izotop etki klasik elektrostatik teoriyle tahmin edilen eğilimin tersinedir. Sonuç gösteriyor ki BaTiO₃'da ferroelektrikliğin sebebi; elektrostatik çekici kuvvetten değil, kuantum mekaniksel elektron-fonon etkileşimindendir (Hidaka ve Oka, 1987).

BaTiO₃'da gözlemlenen izotop etkiler iki kategoriye ayrılır. Birincisi, ferroelektrik faz geçişleri veya düşük sıcaklık kristal yapı kararlılığı üzerine etkisi olabilir. Diğeri ise, erime sıcaklığı ve yüksek sıcaklık kristal yapı kararlılığı üzerine

etkisi olabilir. Temel olarak düşük sıcaklık kararlılığının üzerine etkilerinin incelenmesi olmuştur (Hidaka, 1993)



Şekil 2.10. Efektif kütle değişimiyle sıcaklığa göre belirgin fonon frekansının karesinin değişimi (Hidaka ve Oka, 1987).

Bilindiği gibi KH_2PO_4 tip kristallerde Curie sıcaklığı üzerine izotop etkisi pozitif olur. Yani, Curie sıcaklığı ile atomik kütle arasındaki ilişki doğru orantılıdır. BaTiO_3 'da Ti ve O atomları arasında klasik elektrostatik çekici kuvvet KH_2PO_4 'deki ile aynı izotop etkiyi verebileceği söylenmiştir (Hidaka ve Oka, 1987).

Metal süperiletken faz geçişinde de, faz geçiş sıcaklığı T_s benzer izotop etkiyi göstermektedir. (daha hafif izotoplar için daha yüksek T_s). Dolayısıyla, BaTiO_3 'da süperiletken olan geçiş ile ferroelektrik faz geçişi arasındaki benzerliği tartışmak çok ilginç olmuştur (Hidaka ve Oka, 1987). Metal süperiletkenlikde, normal-süperiletken geçiş sıcaklığı $T_s \propto M^a$ ile verilmektedir. Burada M molekül kütlesidir ve a negatif işaretli bir sabittir. Genellikle, [$\alpha = -0.5$ civarındadır (Maxwell, 1950 ; Reynolds ve ark., 1950)] süperiletkenliğin başlangıcı kuvantum mekaniksel fonon destekli elektron çiftinden dolayı ileri sürülmektedir. BaTiO_3 'da negatif a işareti süperiletkenlikteki ile aynı olduğu bulunmuştur (Hidaka ve Oka, 1987). Bundan dolayı, süperiletkenlikte olduğu gibi BaTiO_3 'da ferroelektrikliğin başlangıcının kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşimiyle ilişkili olduğu

varsayılmaktadır. Hidaka ve ark. tarafından ortaya atılan model yardımıyla BaTiO_3 'nın a değerinin negatif değer aldığı söylenmiştir (Hidaka ve Oka, 1987).

Fakat Hidaka'nın bulmuş olduğu a değeri, daha önce bilinen mikroskobik teoriyle ve deneysel çalışmalarla uyuşmamaktadır (Bussmann ve Buttner, 1990 ; Itoh ve ark., 1999 ; Kvyatkovskii, 2000, 2001, 2002). Hidaka, yumuşak fononun kuvantum mekaniksel teorisini, sıfır sıcaklıkta ($T = 0$) yüksek dereceli köşe (vertex) terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modelin ve sonlu sıcaklıkta ($T \neq 0$) akustik fononların termal sapmalarının yardımıyla bulmuştur. Ancak, bilindiği gibi ferroelektrik dinamiğine etki yapan fononlar akustik değil optik fononlar olduğu kabul edilmektedir.

Bu çalışmada, tüm bu çelişkileri ve elektron-fonon etkileşiminin ferroelektrik'deki önemini göz önünde bulundurularak yumuşak fononun kuvantum mekaniksel teorisi, sonlu sıcaklıklarda yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli yardımıyla bulunması amaçlanmıştır. Ayrıca, elde edilen a değerinin daha önceki çalışmalarla uyumluluğunu tespit etmek için tek iyon modeli kullanılarak yumuşak fononun indirgenmiş kütlesi, m , ve faz geçiş sıcaklığı, T_0 , arasındaki bağıntıdan elde edilen a değerinin hangi aralıkta değişebildiği araştırılmıştır.

3. TEORİK ALT YAPI

Bu bölümde, perovskit yapıdaki ferroelektrik oksitlerin teorisini anlamak için bazı yöntemler tanıtılacaktır. Bunlar: Hartree, Hartree-Fock, Green fonksiyonları gibi yöntemlerdir. Matsubara Green fonksiyonların formalizmde kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli ve tek iyon modeli kullanılarak perovskit yapıdaki kristallerde ferroelektriklerin faz geçiş sıcaklığı üzerine izotop yerleştirmenin etkisi tartışılacaktır. Ayrıca, bu yaklaşımlar aracılığı ile ferroelektrikliğe sebep olan yumuşak optik fonon frekansının ve bu fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin sıcaklığa nasıl bağlı olduğuna değinilecektir.

3.1 Çok Elektronlu Atomlar

Katıların yapılarının anlaşılmasında kuvantum mekaniğinin insanı hayrete düşürecek bir biçimde hızlı gelişimine karşın, elde edilmiş olan denklemlerin sayısal çözümlerinde bir çok zorluklarla karşılaşmıştır. Geleneksel olarak, kuvantum mekaniksel dalga fonksiyonu, sistem hakkındaki tüm bilgiyi içerir. Örneğin, bir hidrojen atomu için Shrödinger denklemi yardımıyla dalga fonksiyonunun çözümü bulunabilir ve ayrıca istenen tüm enerji durumları belirlenebilir. Kuvantum mekaniğinde tam olarak çözülebilen atomik sistem yalnızca hidrojen atomudur. Ne yazık ki, N cisimli bir sistem için Shrödinger denkleminin çözümü mümkün olmadığından yaklaşık yöntemler geliştirilmiştir.

Karmaşık atomlar (iyonlar) için Hartree-Fock veya öz uyumlu alan yöntemi olarak bilinen daha nicelikli bir yaklaşım ele alınmıştır. Hartree tarafından formüle edilen bu yaklaşımın başlangıç noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Zamandan bağımsız parçacık modelinde; her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlardan ötürü itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket etmektedir. O zaman, çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonları için denklemler yazmış ve denklemleri çözmek için öz uyum gerekliliğini temel alan, orijinal bir tekrarlama (iterasyon) süreci önermiştir.

İyon için Hartree toplam dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. Pauli'nin dışarlama ilkesi ile getirilen bu antisimetri gereğini dikkate alan Hartree yönteminin geneleştirilmesi 1930'da Fock ve Slater tarafından yapılmıştır. Hartree-Fock yaklaşımında, bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli'nin dışarlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonu, y Slater determinantı veya başka bir deyişle, bireysel elektron spin-yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. Sonra en iyi bireysel elektron-spin yörüngemsilerinin bulunması için Slater determinantının en iyi biçimi varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. Bu yüzden, Hartree-Fock yöntemi varyasyonel yöntemdir. Hartree-Fock yöntemi atomsal dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında bir ilk adım olarak göz önüne alınabilir. Hartree-Fock yönteminin uygulanma alanı atomlarla sınırlı değildir. Bir molekül veya katıdaki elektron gibi başka sistemlere de uygulaması vardır.

3.1.1 Hartree Yaklaşımı

Atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için ilk başarılı adım 1928'de Hartree tarafından atılmıştır. Hartree yaklaşımı, çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmaya ilkesine dayanır. Hartree-Fock yönteminde temel amaç, sistemin elektronik enerjisinin elde edilmesidir. Bu yapılırken, Schrödinger denkleminde elektron-elektron etkileşmelerinin toplamı direk olarak eklenmez. Bunun yerine bir elektron üzerine öteki elektronların ortalama etkisi denkleme katılır.

Adyabatik yaklaşımında, sistemdeki elektron ve çekirdek kütleleri farklıdır. Dolayısıyla etkiye cevap verme zamanları da birbirinden çok farklı olduğundan, sistemin dalga fonksiyonu sadece elektronlara bağlıdır. Yani elektronlara göre çekirdekler hareketsiz durmaktadır. Bundan dolayı, sistemin dalga fonksiyonu N elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılmıştır. Yaklaşım, atom içindeki elektronların bağımsız bir şekilde tanımlanacağı düşüncesinden hareket eder. Yani, hareketler birbirlerine bağlı değildir ve etkileşimler çiftler halinde olmamaktadır. Fakat, her bir elektron diğer elektronlardan kaynaklı ortalama bir

alanı ile etkileşir. Bu yaklaşım doğru olmamasına rağmen muazzam bir fikirdir. Elektronlar aynı yüke sahip oldukları için birbirlerinden kaçmak zorundadırlar.

Born-Oppenheimer yaklaşımından zamandan bağımsız Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = \left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{d}_k|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi$$

$$= E \Psi \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $\mathbf{r}_i$, i . elektronun konum vektörü, $\mathbf{d}_k$, k . çekirdeğin konum vektörü, Z_k , k . çekirdeğin yüküdür. Denklem 3.1'in tam çözümü imkansızdır. Bu yüzden yaklaşık çözümler öne sürülmüştür. Her bir elektronun ortalama bir potansiyel içinde $U(\mathbf{r})$ hareket ettiği düşünülürse, i . elektrona etki eden potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamı şeklinde tanımlanabilir;

$$U_i(\mathbf{r}) = U_{ion}(\mathbf{r}) + U_H(\mathbf{r}). \quad (3.2)$$

Denklem 3.1'deki birinci terim iyon potansiyeli, ikinci terim ise Hartree potansiyeli şeklinde düşünülebilir. Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi;

$$p(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |y_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (3.3)$$

şeklinde tanımlanır. Hartree yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i) = y_1(\mathbf{r}_1) y_2(\mathbf{r}_2) \dots y_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.4)$$

şeklinde verilir. Sistemin dalga fonksiyonunun bulunabilmesi için atomik orbitallerin çizgisel birleşimi (LCAO) yönteminden ve varyasyon ilkesinden yararlanılır.

Herhangi bir deneme fonksiyonuyla enerji hesaplanırsa, bulunacak enerji değeri daima taban durum enerjisinden büyük yada eşit olacaktır. Buna varyasyon ilkesi denilmektedir. Denklem 3.1'den $\hat{H}$ 'nin beklenen değeri aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_i \int d\mathbf{r} y_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right) y_i(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{|y_i(\mathbf{r})|^2 |y_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Denklem 3.4'den alınan ve denklem 3.5'deki beklenen değeri (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemleri ile verilir;

$$\left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right) y_i(\mathbf{r}) \right] + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|y_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} y_i(\mathbf{r}) = e_i y_i(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Denklem 3.5'deki sistemin dalga fonksiyonu öz uyum yardımıyla elde edilebilir. Hartree yaklaşımı atomlar için güzel sonuçlar verir. Tek elektron fonksiyonlarında oldukça iyidir. Fakat parçacık indislerinin değiş tokuşu olduğunda tam bir simetriye sahip değildir. Halbuki çok elektron dalga fonksiyonu komşu indislerin değiş tokuşuna göre antisimetrik olmalıdır. Bu yüzden, Hartree yaklaşımı yerine Hartree-Fock yaklaşımı daha yaygın kullanılır.

3.1.2 Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımında ise sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilir. Pauli dışarlama ilkesi gereği dalga fonksiyonu sistemdeki elektronların yerdeğiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.7)$$

şeklinde tanımlanır. Daha sonra Fock ve Slater, Hartree metoduna bir değişiklik önermişler. Fock ve Slater'de tek elektron dalga fonksiyonlarını kullanmışlar, fakat sistemin toplam dalga fonksiyonunu, orbitallerin basit bir çarpımı yerine Slater determinantı denilen tüm çarpımların antisimetrik toplamı şeklinde ifade etmişler;

$$D = \begin{vmatrix} y_1(\mathbf{r}_1) & y_1(\mathbf{r}_2) & \dots & y_1(\mathbf{r}_N) \\ y_2(\mathbf{r}_1) & y_2(\mathbf{r}_2) & \dots & y_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ y_N(\mathbf{r}_1) & y_N(\mathbf{r}_2) & \dots & y_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.8)$$

Burada $y_i(\mathbf{r}_j)$ tek elektron dalga fonksiyonudur. Bununla birlikte denklemler Hartree metodundan daha karmaşıktır ve yeni bir terim (Elektron değiş-tokuş) içermektedir. Denklem 3.5'e benzer olan Hartree-Fock denklemi de enerjinin beklenen değerini en küçük yapan denklem 3.7'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir;

$$e_i y_i(\mathbf{r}) = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right) y_i(\mathbf{r}) \right] + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|y_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} y_i(\mathbf{r}) \\ - \sum_j d_{s_i s_j} \int d\mathbf{r}' \frac{y_j^*(\mathbf{r}') y_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} y_j(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

Denklem 3.9'deki son terim değiş-tokuş terimidir. Değiş-tokuş terimi yerel olmadığında Hartree-Fock denkleminin çözümü oldukça zordur. Bu denkleme bakılırsa, denklemin çözümü için dalga fonksiyonunun bilinmesi gerektiği görülür. Aslında, burada yapılan işlem, başlangıç dalga fonksiyonu ile çözüme başlayıp

İterasyon uygulamaktır. Başlangıç parametreleri, daha düşük enerji verecek şekilde değiştirilerek yeni bir enerji değeri elde edilir. İterasyon, iki enerji seviyesi arasındaki fark, yakınsaklık limiti sağlanıncaya kadar sürdürülür. Bu yaklaşıma öz uyumlu alan yaklaşımı denilmektedir.

3.2 Green Fonksiyonları

Çok parçacık hesaplamaları, çoğunlukla sıfır sıcaklıktaki model sistemler için yapılır. Şüphesiz ki gerçek deneysel sistemler düşük sıcaklıkta olmalarına rağmen asla sıfır sıcaklık olamazlar. Bir çok nicelik sıcaklığa ve özellikle düşük sıcaklığa çok duyarlı (örneğin, kuvantum paraelektrik perovskit kristaller) değildir. Bu yüzden, sıfır sıcaklıkta yapılan hesaplamalar, gerçek sistemleri tanımlamakta bile kullanışlıdır. Dahası, bir sistemin sıfır sıcaklık özelliği önemli bir kavramsal niceliktir. Genellikle bir sistem, taban durumu ve onun uyarılmış durumlarının toplamı olarak tanımlanır. Taban durumu, sıfır sıcaklık hesaplamasından elde edilebilir. Sıfır sıcaklık hesaplamalarının çoğu, homojen elektron gazının durumundan süper akışkan ^4He taban durumunu elde etmek için yapılmıştır.

Bir çok araştırmacı sıfır sıcaklık hesaplamalarının daha basit olduğuna inanırlar. Çünkü sonlu sıcaklık hesaplamalarında daha çok terim vardır ve bunlar sıkıntı verir. Oysa sonlu sıcaklık için Matsubara metodu çok kolaydır. Bu metot yardımıyla sıfır sıcaklık hesaplamaları, daima önce sonlu sıcaklık formülleri bulup sıfır sıcaklık limiti olarak elde edilebilir. Ancak bazen sıfır sıcaklık hesaplaması baştan yapmak daha kolaydır. Sıfır sıcaklık formalizmi hesapların gerekli bir parçasıdır.

Tam olarak çözülemeyen bir Hamiltoniyen'in çözümü için Green fonksiyonları öne sürülmektedir. Eğer ele alınan problem tam olarak çözülüyorsa, Green fonksiyonlarına gerek kalmaz. Sıfır ve sonlu sıcaklıklarda sistemin kuvantum mekaniksel dalga fonksiyonu Green fonksiyonlarının yardımıyla çözülebilir. Mevcut teorik teknikler ile elde edilemeyen sonuçları, Green fonksiyonları yardımıyla elde etmek mümkündür. Örneğin, ferroelektrikliğe sebep olan yumuşak optik fononun kuvvet sabitinin ve frekansının, sıcaklığa ve indirgenmiş kütleyle bağlı olarak

bulunabilir. Hatta, ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı ile indirgenmiş kütle arasındaki ilişkiden, $T_c \approx M^a$, a parametresini elde etmek mümkündür.

Green fonksiyonların uygulama alanları: katıhal fiziği, ferroelektriklik, süperiletkenlik, elektrodinamik ve elektrostatik, etkileşmeyen ve etkileşen elektron gazı, iki parçacıklı sistemin taban durum enerjisi, fonon öz enerjisi, termodinamik potansiyel ve elektriksel iletkenlik şeklinde verilebilir.

3.2.1 Bir Boyutlu Harmonik Salıncı

Tek serbestlik derecesine sahip sistemin Hamiltoniyeni;

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.10)$$

olarak ifade edilir. Denklem 3.10'deki $\hat{a}$ ve $\hat{a}^+$ sırasıyla fononun yaratma ve yok etme operatörleridirler. Burada $[\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^+, \hat{a}^+] = 0$ ve $[\hat{a}, \hat{a}^+] = -[\hat{a}^+, \hat{a}] = 1$ Weyl-Hisenberg cebiri kullanılmıştır. Denklem 3.10 sadece tek serbestlik derecesine sahip olan sistemler içindir. Birden fazla serbestlik derecesine sahip sistem için Hamiltoniyen;

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{DN} \hbar\omega_k \left(\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \frac{1}{2} \right) \quad (3.11)$$

şeklinde yazılır.

3.2.2 Klasik Green Fonksiyonları

Green fonksiyonları aslında noktasal bir kaynak durumdaki çözümlerdir. Homojen olmayan bir diferansiyel denklemin homojen kısmın çözümü bilindiği varsayılırsa homojen olmayan kısmın çözümünün bulunması için Green

fonksiyonları kullanılabilir. Zamana ve konuma bağlı sistemin dalga fonksiyonunun toplam çözümü;

$$\Psi(x, t) = \Psi_H + \int_{-\infty}^{\infty} G(x, x'; t, t') \{kaynak\ terimi\} dx' dt' \quad (3.12)$$

olarak verilebilir. Denklem 3.12'deki ilk terim homojen kısmın çözümü ikinci terim ise homojen olmayan kısmın çözümüdür. Ψ için olan denklemi noktasal kaynak gibi düşünülürse;

$$(i\hbar\partial_t - H)\Psi = d(x - x')d(t - t') \quad (3.13)$$

olarak ifade edilebilir. Bu denklemin sağ tarafı uzay-zamanda tek noktada tanımlı kaynağı betimler. Denklemin çözümü olan Ψ , G Green fonksiyonudur;

$$\Psi = G(x, x'; t, t'). \quad (3.14)$$

Uzay ve zamanın homojen olduğu kabul edilirse denklem 3.14'nin çözümü değişmez kalacaktır. Bu ise $G = G(x - x'; t - t')$ demektir.

3.2.3 Sıfır Sıcaklıkta Green fonksiyonları

Homojen olmayan bir denklem sisteminin çözümü Green fonksiyonları olup;

$$\hat{T} G(x - x'; t - t') = d(x - x'; t - t') \quad (3.15)$$

şeklinde yazılır. Zamana ve konuma bağlı sistemin dalga fonksiyonu ikinci kuvantizasyon formalizminde;

$$\hat{\Psi}(x,t) = \sum_l \hat{a}_l(t) y_l(x) \quad (3.16)$$

olarak ifade edilir. Burada l 'lar sisteme ait kuvantum sayılarıdır ve Hamiltoniye'nin baskın kısmı (örneğin; momentum, enerji vb.) tarafından belirlenir. Toplam içindeki y Hilbert uzay fonksiyonu, a Fock uzayı operatörü, toplam dışındaki dalga fonksiyonu Hilbert uzayına etkiyen operatördür. Kuantum mekaniksel bir sistemi ifade eden Hamiltoniye;

$$\hat{H} = \sum_{\lambda} E_{\lambda} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\lambda} + \text{Etkileşim Terimleri} \quad (3.17)$$

şeklinde tanımlanır. Hamiltoniye zamandan bağımsız olduğundan a operatörleri zamandan bağımsızdır. $\hat{a}_l^{\dagger} \hat{a}_l$ sayı operatörü (n_l) olarak tanımlanır, ve bu operatör E_l enerjili durumları sayar, yani özdeğerleri E_l enerjili durumların sayısıdır. $\hat{H}$ Hamiltoniye'nin çözümü ikinci kuvantizasyon formalizmde ise bu durumda $\hat{a}_l(t)$ ve $\hat{a}_l^{\dagger}(t)$ zamana bağlı katsayılar;

$$\begin{aligned} \hat{a}_l(t) &= \hat{a}_l(0) \exp(-iE_l t) \\ \hat{a}_l^{\dagger}(t) &= \hat{a}_l^{\dagger}(0) \exp(iE_l t) \end{aligned} \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $\hat{a}_l, \hat{a}_l^{\dagger}$ sırasıyla bozonik yok etme ve yaratma operatörüdürler.

Sıfır sıcaklıkta fermiyonik Green fonksiyonları, konum ve zaman bağıllığından kurtarıp momentum uzayına taşınacak olunursa;

$$G(x, x'; t, t') \rightarrow G_l(w) \quad (3.19)$$

olarak tanımlanır. Sıfır sıcaklıkta fermiyonik Green fonksiyonun en genel tanımı yapılırsa;

$$G_l(t-t') = -i \langle T c_l(t) c_l^\dagger(t') \rangle \quad (3.20)$$

şeklinde belirlenir. Burada T zaman sıralama operatörü ve $\hat{c}_l, c_l^\dagger$ sırasıyla fermiyonik yok etme ve yaratma operatörüdürler. $\hat{c}_l(t)$ zamana bağlı katsayıları;

$$\hat{c}_l(t) = \hat{c}_l(0) \exp(-ix_l t) \quad (3.21)$$

$$\hat{c}_l^\dagger(t) = \hat{c}_l^\dagger(0) \exp(ix_l t)$$

olarak ifade edilir. Burada $x_l = E_l - m$, m kimyasal potansiyeldir. Denklem 3.17'deki etkileşme terimindeki potansiyel yeterince küçük ise dalga fonksiyonun zamana bağıllılığı için iterasyon sonucu olarak elde edilecek ifade;

$$\hat{\Psi}(t) = T \exp \left[-i \int_0^t dt' \tilde{V}(t') \right] \tilde{\Psi}(0) \quad (3.22)$$

şeklinde tanımlanır. $V = 0$ ise momentum uzayında serbest Green fonksiyonları;

$$G_k^{(0)}(w) = \frac{1}{w - x_k + id} + \frac{1}{w - x_k - id} \quad (3.23)$$

olarak tanımlanır, buradaki l kuvantum sayısı momentum cinsinden ifade edilmiştir.

Sıfır sıcaklıkta bozonik Green fonksiyonları;

$$D_k^{(0)}(t-t') = i \langle T A_k(t) A_k^\dagger(t') \rangle \quad (3.24)$$

şeklinde tanımlanır. A_k, A_k^+ sırasıyla bozonik yoketme ve yaratma operatörlerin toplamıdır. Yani;

$$\begin{aligned} A_k(t) &= a_k(t) + a_{-k}^+(t) \\ A_k^+(t) &= a_k^+(t) + a_{-k}(t) \end{aligned} \quad (3.25)$$

olarak ifade edilir. Fourier dönüşümü aracılığı ile sıfır sıcaklık bozonik Green fonksiyonları, konum ve zaman bağıllığından kurtarılıp momentum uzayına taşınırsa, tek parçacık serbest bozonik Green fonksiyonu;

$$D_k^{(0)}(w) = \frac{1}{w - w_k + id} - \frac{1}{w + w_k - id} \quad (3.26)$$

şeklinde tanımlanır.

3.2.4 Elektron-Fonon Etkileşmesi

Bir çok malzemede elektron-fonon etkileşmesi, süperiletkenliğe ve ferroelektriğe sebep olmakta, ve her malzemelerin geçiş özelliklerini etkilemektedir. Örneğin, metalin optik özellikleri, entropisi, dielektrik sabiti, geçiş sıcaklığı vs... gibi değişkenler etkilenir. Saf yarıiletken ve iyonik katılarda elektron-fonon etkileşmesi genellikle geçiş özelliklerine baskı yapmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, ferroelektriklikle ilişkili olan enine optik fononun (yumuşak optik fonon) ortaya çıkma sebebini, elektron-fonon etkileşmesi olarak belirtmektedirler.

$p(x)$ yük yoğunluğu $v(x)$ iyon potansiyeli olmak üzere elektron-fonon etkileşimini tanımlayan ifade;

$$V_{e-i} = \int d\vec{x} p(\vec{x}) v(\vec{x}) \quad (3.27)$$

$$v(\vec{x}) = \sum_{j=1}^N v_j \left(\left| \vec{x} - \vec{R}_j \right| \right)$$

olarak tanımlanır. Burada $\vec{R}_j$ iyon pozisyonlarını tanımlarken $\vec{x}$ elektron pozisyonunu ifade etmektedir. İyonlar denge konumları etrafında küçük salınımlar yaptıklarından iyon pozisyonu zamanın bir fonksiyonudur;

$$R_j(T) = R_j + Q_j(t). \quad (3.28)$$

Denklem 3.28'de $\left| \frac{Q_j(t)}{R_j} \right| \ll 1$ koşulunu sağlamak üzere Taylor serisi açılırsa;

$$v_j \left(\left| \vec{x} - R_j^{(0)} - Q_j(t) \right| \right) = v_j \left(\left| \vec{x} - R_j^{(0)} \right| \right) - \frac{\partial v_j}{\partial R_j} \bigg|_{Q_j=0} Q_j(t) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 v_j}{\partial R_j^2} \bigg|_{Q_j=0} Q_j^2(t) \\ + Q_j(t)'nin \text{yüksek mertebe terimleri} \quad (3.29)$$

ifadesi bulunabilir. Q_j 'nin yüksek mertebeli terimlerinin ihmal edildiği yaklaşıma harmonik yaklaşım adı verilmektedir. Denklem 3.29'deki ilk terim elektron için bir dış potansiyel olarak düşünebilir.

3.2.5 Fröhlich Hamiltoniyeni

Genellikle bir problem yada sistem için Hamiltoniyen çözümü tamamıyla bilinen kısım ile pertürbasyon kısmın toplamı şeklinde yazılmaktadır. Temel Hamiltoniyen;

$$H = H_p + H_e + H_{e-i} \quad (3.30)$$

şekline tanımlanır. Burada H_p fononun, H_e elektronun ve H_{e-i} ise elektron-iyon etkileşmesinden gelen Hamiltoniyen'lerdir.

Fröhlich Hamiltoniyeni, katıdaki tek elektron ile boyuna optiksel fononlar (LO) arasındaki etkileşmeyi tanımlar;

$$H = \sum_p \frac{p^2}{2m} c_p^+ c_p + w_0 \sum_q a_q^+ a_q + \sum_{qp} \frac{M_0}{v^{1/2}} \frac{1}{|q|} c_{p+q}^+ c_p (a_q + a_q^+). \quad (3.31)$$

Burada $M_0^2 = \frac{4pa \hbar (\hbar w_0)^{3/2}}{(2m)^{1/2}}$ ve $a = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{m}{2\hbar w_0} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{e_\infty} - \frac{1}{e_0} \right)$. Boyuna optiksel

fononlar genellikle Einstein modeli tarafından tanımlanır. Denklem 3.31'deki üçüncü terim Fröhlich elektron-fonon etkileşimidir. Bir tek elektron var olduğu için, Hamiltoniyen;

$$H = \frac{p^2}{2m} + w_0 a_q^+ a_q + \sum_q \frac{M_0}{v^{1/2}} \frac{e^{iqr}}{|q|} (a_q + a_q^+) \quad (3.32)$$

olarak yazılabilir. Burada r ve p elektronun konjuge koordinatlarıdır. Perturbe olmamış elektron, m etkin kütleli serbest parçacığın hareketine sahipmiş gibi alınır. Problemden sadece bir elektron olduğundan dolayı sonuçlar parçacığın istatistiğinden bağımsızdır. Aynı sonuç katıdaki herhangi bir fermiyon veya bozon için elde edilebilir. Fonon kipleri katıdaki bir elektron tarafından etkilenmez, bundan dolayı fonon öz enerjisi sıfırdır ve fonon Green fonksiyonu D daima $D^{(0)}$ dır. Model aynı zamanda hareketin yönce izotropik olduğunu ve katının enerji bantlarının dejenere olmadığını kabul eder. Bu oldukça sınırlandırılmış şartlar, Fröhlich polaron probleminin ne olduğunu tanımlar. Model, yarıiletkenlerde iletim bandına ve Γ noktasında minimumları olan ayrıca da izotropik efektif kütleyle sahip iyonik katılara uygulanabilir. Katılardaki diğer simetri noktaları için model, etkin kütlenin yönce

izotropik olmadığı ve enerji bandında dejenereliğin olduğu duruma genişletilebilir. Ayrıca, yarıiletkenlerdeki deşikler için de önemli olduğu söylenilmektedir.

Fröhlich polaron problemi, 1950'lerde matematiksel fizikte önemli problemlerdendir. Bu problemde, bir çok matematiksel teknik çalışılmıştır. Burada bir kaç tanımılanabilir: Brillouin-Wigner pertürbasyon teorisi, Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisi, kuvvetli etkileşme (çiftlenim) teorisi ve ilintili küme (linked cluster) teorisi gibi. Bazı diğer metotlarda Low ve arkadaşları (1953) tarafından çalışılmıştır. Problem Feynman tarafından 1955'de daha kesin çözülmüştür. Feynman path integrale dayalı varyasyonel metot kullanmıştır. Uzun ve karışık bir cebirden sonra bugün bile en uygun olan çözümü bulmuştur.

Polaron Hamiltoniyeni parçacığın hareketini tanımlar. Fröhlich Hamiltoniyenin'de bozonlar, polar katıdaki optik fononlardır. Klasik bakış, iyonlar üzerine parçacıkların kuvvet kullanmasını içerir, iyon hareketi yeni kuvvetler yaratır ve bu kuvvetlerde tekrar parçacığa etkir. Sonlu iyon frekansı w_0 iyonun parçacık üzerindeki reaksiyon kuvvetini zamanca geciktirir. Fononların kuvantum doğası, bu kuvvetlerin kesikli birimlerden oluşmasına sebep olur. Klasik ve kuvantum yaklaşımın her ikisinde de, iyon hareketi parçacıklar tarafından çevrilmiş ortamın polarizasyonu olarak algılanır. Parçacık, katı içersindeki hareketi boyunca bu polarizasyonu kendisiyle birlikte sürükler, buda enerjisini ve etkin kütlesini etkiler. O zaman, kristalde elektron-fonon etkileşmesinde elektron ile elektronun zorlama alanının (fonon) bileşimine polaron denir. Bu durumda elektronun kütlesinde artma görülür.

3.2.6 Sonlu Sıcaklıkta Green Fonksiyonları

Deneyler genellikle sonlu sıcaklıklarda yapıldığından, teoriler de sonlu sıcaklıklarda geliştirilmelidir. Bu yolla, hem deneylerin tahmini hem de deneyleri açıklamak kolaylaşmaktadır. Ayrıca sıcaklığın herhangi bir problem ile ilişkilendirilmesinin de anlaşılması faydalı olacaktır. $T \neq 0$ Green fonksiyonların formalizminin kökeni, Matsubara tarafından ortaya atılmıştır. Matsubara formalizmi, $T = 0$ Green fonksiyonların formalizminden daha kolaydır ve sıfır sıcaklık

formalizmine, $T = 0$, yazılarak kolayca geçiş yapılabilir. Sonlu sıcaklıklarda, sonlu bir sıcaklığa sahip herhangi birşey olduğunu kabul ederek ve bilmemiz gereken tek şey ortalama enerji ile ilişkili olan sıcaklıktır. Bu durumda sistemin tüm konfigürasyonları üzerinden ortalama alınmalıdır.

$T \neq 0$ yani sonlu sıcaklıkta Green fonksiyonları yine aynı, $\langle n_q \neq 0 \rangle$ olacağından Boltzman ifadeleri gelecektir. Elektronlar hariç tüm bozonların sonlu sıcaklık Green fonksiyonları, klasik Green fonksiyonları ile aynıdır. Klasik Green fonksiyonlarında kolaylık olması için Boltzman sabiti kompleks zaman $(1/k_B T \rightarrow it)$ olarak düşünülür. Ancak, Matsubara yönteminde ise bunun tersi vardır. Yani, zaman kompleks sıcaklık olarak kabul edilir. Bu durumda t ve b gerçekte ve sanal kısımları olan kompleks değişkenler olurlar. Matsubara'nın diğer motivasyonu, fermiyonlar $(\exp(bx_p + 1))$ ve bozonlar $(\exp(bx_p - 1))$ için ısısal işgal sayıları incelemekle anlaşılabilir. Bunların her biri;

$$n_F(x_p) = \frac{1}{\exp(bx_p + 1)} = \frac{1}{2} + \frac{1}{b} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)ip/b - x_p} \quad (3.33)$$

$$n_B(x_p) = \frac{1}{\exp(bx_p - 1)} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{b} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2nip/b - w_p}$$

şeklinde tanımlanır. Denklem 3.33'de fermiyon faktörü $x_p = (2n+1)p/b$ 'deki tekil noktaya, bozonlar ise $w_p = 2np/b$ tekil noktaya sahip oldukları görülmektedir.

“Herhangi bir meromorphik fonksiyon kutupları ve o kutuplardaki rezidüleri üzerinden toplama şeklinde seriye açılabilir” teoreminden faydalanılarak denklem 3.33'deki seriler elde edilebilir. Böylece, yukarıdaki toplamalar, $\sum_n 1/(iw_n - w_q)$ veya

$\sum_n 1/(iw_n - x_p)$ şeklinde yazılabilir. $1/(iw - x_p)$ faktörü Green fonksiyonun doğasına

sahiptir. Gerçekten, Matsubara metodunda perturbe olmamış Green fonksiyonudur.

Frekans uzayında fermiyonların ve bozonların Matsubara Green fonksiyonları klasik Green fonksiyonlar ile hemen hemen aynıdır.

3.3 Mikroskobik Teori

Kristallerde ferroelektrik kararsızlığın doğası ferroelektriklik olayının kesin bir mikroskobik teorisinin olmayışından dolayı karmaşıktır. Mikroskobik teori, model yaklaşımların ötesine gitmemizi olanaklı kılar ve serbest enerjinin fenomenolojik açılımındaki katsayıların hesaplanmasına olanak sağlar. Özellikle faz geçiş sıcaklığının hesaplanmasını, bu sıcaklığın kristale, elektron yapısına ve kimyasal bağlanmanın doğasına nasıl bağımlı olduğunu anlamamıza yardımcı olur.

Ferroelektrik faz geçişi civarında yüksek frekans geçirgenliği, ϵ_{∞} , herhangi bir anormallik olmamasına rağmen düşük frekans geçirgenliği, ϵ_0 , da, anormal davranışlar olması, ferroelektrik özelliklerin oluşmasına kristal örgüsü tarafından oynanan önemli rolün direk göstergesidir. Ferroelektriklerde faz geçişinin ikinci mertebe faz geçişlerine benzer olmasının anlamı, kutuplanmış fazın kristal yapısının paraelektrik fazdaki kristal yapısının (paraelektrik fazda karakteristik atomik yerdeğiştirmeler, atomlar arası r_0 mesafesiyle kıyaslandığında küçüktür) sürekli bozulmasıyla türetilmesidir. Bu yüzden ferroelektrik geçiş sırasında örgü bozulmalarını paraelektrik fazdaki normal örgü titreşimlerinin biri tarafından kararlılığın kaybedilmesi ile ilişkilendirmek doğaldır. Bu bakış açısı, yapısal kararsızlığı fonon açısından ve anormal sıcaklık bağımlı frekansa sahip normal titreşimlerin var olmasını postüle edilmesine olanak vermektedir.

Diğer bir olasılık paraelektrik fazda merkezi simetrik konumda negatif iyonların varlığı ile ilgilidir. Bunun anlamı, diğer atomlar denge durumunda oldukları zaman merkezi simetrik konumdaki iyonun içinde bulunduğu potansiyelin birkaç eşdeğer minimumun (simetrik pozisyonundan kaymış) olması ve bundan dolayı da bu iyonun hareketinin anharmonik (yani fonon yaklaşımı yetersiz olur) olmasıdır.

Deneysel incelemeler, iki farklı grup ferroelektriğin olduğunu göstermiştir. Birincisi, düzenli-düzensiz ferroelektrikler, ve ikincisi, yerdeğişimli ferroelektrikler'dir. Faz geçişinin mikroskobik tanımlanmasındaki düşünceler bu iki grup için farklı olmaktadır.

3.3.1 Perovskit Yapıdaki Ferroelektriklerin Serbest Enerjisi

Perovskit yapıdaki ferroelektriğin serbest enerjisi, optik serbestlik derecesinin homojen deformasyon ile etkileşme terimi yok sayılırsa;

$$\frac{F}{N} = F(u(s); T) - v_0 P E \quad (3.34)$$

şeklinde verilebilir. Burada N kristal ilkel hücresi, E -elektrik alan, P -elektrik kutuplanma, doğrusal elektron yanıt yaklaşımında $u(s)$ ve E ile ilişkilidir;

$$P_i = \frac{e}{v_0} \sum_{sj} Z_{ij}(s) \mu_j(s) + c_{ij}^{\infty} E_j. \quad (3.35)$$

v_0 ilkel hücre hacmi, $Z_{ij}(s)$ alt örgünün Born etkin yük tensörü ve c^{∞} yüksek frekans duygunluğudur. Serbest enerji;

$$F(u(s); T) = \frac{1}{2} \sum_{si,tj} \Phi_{ij}(st; T) u_i(s) \mu_j(t) + F^{ah}(u(s)) \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir. F^{ah} ifadesinin açılımındaki birinci terim ve daha yüksek mertebeden (anharmonik) terimlerdeki $u(s)$ 'nın kareli ifadelerini birleştirerek Landau açılımında yazılabilir. Katsayıların $\Phi_{ij}(st; T)$ matrisi kristalin genelleştirilmiş matrisidir ve;

$$\Phi(T) = \Phi^h + \Phi^{ah}(T) \quad (3.37)$$

şeklinde yazılabilir. Φ^h harmonik yaklaşımın katkısını vermektedir ve;

$$\Phi_{ij}^h(st) = \frac{\partial^2 E}{\partial u_i(s) \partial u_j(t)} \Big|_{u=0} \quad (3.38)$$

şeklinde tanımlanır. Burada E adyabatik potansiyel ve $\Phi^{ah}(T)$ kristalin sıfır noktası ve termal örgü titreşimleri arasındaki etkileşmeden kaynaklı salınım terimidir. Optik yerdeğiştirme $u(s)$ 'i ortonormal baz vektörleri, $w(s;a)$, cinsinden;

$$u(s) = \sum_a x(a) w(s;a) \quad (3.39)$$

şeklinde ifade edilip ve denklem 3.39 kullanılırsa;

$$F((x), T) = \frac{1}{2} \sum_a k(a, T) x^2(a) + F^{ah}(x) \quad (3.40)$$

$$P_i \Big|_{E=0} = \frac{e}{v_o} \sum_a Z_i(a) x(a), \quad (3.41)$$

$$Z_i(a) = \sum_{sj} Z_{ij}(s) w_j(s;a)$$

elde edilebilir. $k(a)$ genelleştirilmiş kuvvet sabiti matrisidir. Kübik kristal göz önüne alınırsa, bu durumda sınır optik kipler (kuvvet sabiti matrisinin öz kipleri) üç kat dejeneredir ve kip sayısı n ile üç doğal olarak birbirine dik kutuplanma tarafından karakterize edilebilir. Üç kutuplanmanın temel eksenler boyunca olduğu durum seçilebilir, yani $a = (n, k)$, $k = x, y, z$ dir. Bu durum için $Z_t(nk) = d_{ik} Z(n)$ ve $x(nk) = x_k(n)$ dir. Sonuçta;

$$F((x), T) = \frac{1}{2} \sum_n k(n, T) x^2(n) + F^{ah}(x) \quad (3.42)$$

$$P_i \Big|_{E=0} = \frac{e}{v_o} \sum_n Z(n) x(n), \quad (3.43)$$

elde edilir.

Eğer anormal küçük $|k_f(T)| \ll |k_r(T)|$ [(r -diğer (yüksek frekans) optik kipleri gösteren indistir)] kuvvet sabiti yumuşak ferroelektrik kip varsa, denklem 3.42 ve 3.43;

$$F(x_f; T) = \frac{1}{2} k_f(T) x_f^2 + F^{ah}(x_f) \quad (3.44)$$

$$P \Big|_{E=0} = \frac{e}{v_0} Z(f) x_f \quad (3.45)$$

şeklinde tekrar düzenlenebilir. $k_f(T)$ yumuşak kipe karşı gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitidir. Serbest enerjiyi yumuşak ferroelektrik kiplerin genliği x_f ve sıcaklık cinsinden elde ettikten sonra perovskit yapıdaki ferroelektriklerin mikroskobik teorisi tartışılabilir.

Kristal için $F(x_f)$ 'in Landau açılımı;

$$F(T; x_f) = \frac{1}{2} k_f(T) x_f^2 + F^{ah}(\{x_f\}) - v_0 P E. \quad (3.46)$$

şeklinde yazılabilir. F^{ah} anharmonik açılımı içermektedir. Elektrik kutuplanma;

$$P = \frac{e}{v_0} Z(f) x_f + \chi^\infty E \quad (3.47)$$

ifadesi ile verilir. Denklem 3.47 doğrusal elektronik yanıt yaklaşımında geçerlidir. Denklem 3.46 ve 3.47 tamamıyla kristal Ginzburg-Devonshire açılımına eş değerdir.

Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin düşük frekans dielektrik özellikleri, geçirgenliğe tek fonon katkısıyla tanımlanır. Denklem 3.46 ve 3.47 göz önüne alınırsa (kübik paraelektrik faz için) düşük frekans dielektrik özelliği;

$$\epsilon(T) = \epsilon_r + \frac{Z^2(f)k_v}{k_f(T)}, \quad k_v = \frac{4pe^2}{v_0} \quad (3.48)$$

ile tanımlanır. Denklem 3.46'deki ikinci mertebe terimin $k_f(T)$ katsayıları (genelleştirilmiş kuvvet sabitleridir ve yumuşak ferroelektrik kipe karşı gelmektedir, yani TO polar kip'dir) ferroelektrik özelliklerde önemli rol oynamaktadır.

Şimdi $k_f(T)$ 'nin mikroskobik doğası ve yapısı tartışılabilir. Düşük sıcaklık aralığında farklı pertürbasyonların varlığı, kuvantum etkinin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Örgü dinamiği teorisinin genel ilkeleri doğrultusunda $k_f(T)$ harmonik kuvvet sabitleri k_h ve sıcaklık bağımlı anharmonik terimlerin $k_{ah}(T)$ toplamı olarak yazılmaktadır;

$$k_f(T) = k_h + k_{ah}(T). \quad (3.49)$$

Denklem 3.36'e göre k_h sıcaklığa ve atomik kütleyle bağlı değildir, oysaki k_{ah} sıcaklık ve atomik kütleyle bağımlıdır. Deneysel $w_f(T)$ ve $\epsilon(T)$ ilişkilerinden $k_{ah}(T)$ terimi ($T \geq 0$ da) kristal dielektriklerde yumuşak polar TO fonon kipleri için pozitifdir. Sıfır nokta titreşimin katkısı k_{zp} anharmonik terimlerden elde edilmektedir (k_{zp} , $T \rightarrow 0$ limitinde sıfır olmaz) ve k_h ile birleştirilerek $k_f(T)$ için bulunan ifade;

$$k_f(T) = k_0 + \Delta k_{ah}(T) \quad (3.50)$$

şeklinden yeniden düzenlenir. Burada;

$$k_0 = k_h + k_{zp}, \quad k_{zp} > 0 \quad (3.51)$$

$$\Delta k_{ah}(T > 0 K) > 0, \Delta k_{ah}(0 K) = 0$$

olarak yazılabilir. Perovskit yapıdaki ferroelektriklerde genellikle fononlar arasındaki anharmonik etkileşmenin zayıf olduğu (yani etkileşim sabitlerinin küçük olduğu) varsayılmaktadır.

Örneğin, X değişkeni ile karakterize edilen düşük sıcaklık faz geçiş sıcaklığı, T_c , üzerine olan pertürbasyon etkisi göz önüne alınırsa;

$$k_f(T_c) = 0 \quad (3.52)$$

denklemin çözümü olduğu için, $T_c(X)$ ilişkisi denklem 3.50 göz önüne alınarak açık olarak tanımlanabilir;

$$\Delta k_{ah}(T_c) = -k_0(X). \quad (3.53)$$

denklemin fiziksel anlamlı çözümü;

$$k_0(X) \leq 0, \quad \text{yani} \quad k_h \leq -k_{zp} \leq 0 \quad (3.54)$$

X_c ;

$$k_0(X_c) = 0 \quad (3.55)$$

şeklinde denklemin çözümü olursa, X_c 'nin X parametresinin değeri için bir kritik değer olduğu derhal görülebilir. Çünkü X_c aynı zamanda $T_c(X_c) = 0 K$ denkleminde

bir çözümdür. Genellikle herhangi bir şey kaybetmeden $\frac{\partial k_0(X)}{\partial X} \langle 0$ olduğu kabul edilebilir. $X \rangle X_c$ için denklem 3.53 $X = X_c$ civarında;

$$\Delta k_{ah}(T_c) = K(X - X_c) \quad (3.56)$$

$$K = -\left. \frac{\partial k_0}{\partial X} \right|_{X_c} \rangle 0$$

formuna getirilebilir. Çözüm ise;

$$T_c = \Delta k_{ah}^{-1}(K(X - X_c)) \quad , \quad X \rangle X_c \quad (3.57)$$

ile verilir. Burada $Z = \Delta k_{ah}^{-1}(Y)$, $Y = \Delta k_{ah}(Z)$ fonksiyonun tersidir. Bu sonuçla, düşük sıcaklıklı ferroelektrikli faz geçiş sıcaklığı T_c 'nın perturbasyonun büyüklüğünü karakterize eden X parametresine bağlılığı kritik değer X_c civarında bir teklige sahip olmaktadır.

Bir çok durumda perturbasyon, harmonik kuvvet sabitlerini k_h öncül olarak etkilemektedir. Bu, polar ferroelektriklerde yumuşak polar TO fonon kipleri için k_h 'in kompanse etme doğasından kaynaklanmaktadır. Keyfi bir polar TO fonon kipinin k_h kuvvet sabiti kısa erimli etkileşmeler k^{sr} ve hücreler arası dipol-dipol etkileşmelerin k^{dd} katkısından oluşmaktadır.

$$k_h = k^{sr} + k^{dd}, \quad k^{sr} \rangle 0, \quad k^{dd} \langle 0 \quad (3.58)$$

k_h 'e olan her iki katkıda “ab initio” hesaplamalardan bulunabilir.

3.3.2 Tek İyon Modeli

Tek iyon modeli, perovskit yapıdaki ferroelektriklerde düşük sıcaklıklarda kuvantum etkiyi içeren en basit mikroskobik modeldir. Teori, ortalama alan yaklaşımı kullanan tek iyon (tek alt örgü) modeline dayanmaktadır. Tek iyon modelinde, biri hariç (B alt örgüsü) diğer bütün alt örgülerin atomları denge durumlarında kabul edilmektedir ve B alt örgüsündeki her bir atom, potansiyel enerjisine eklenen küçük anharmonik terimi olan bağımsız harmonik salıncı gibi davranmaktadır. Salıncılar sadece B alt örgünün ortalama yerdeğiştirmesi ile indüklenen ortalama iç elektrik alan aracılığı ile etkileşmektedirler. Basitleştirilmiş diğer modeller gibi tek iyon modeli de gerçek malzemeler üzerinde çok sınırlı bir kullanım alanına sahip olmaktadır. Fakat aynı zamanda bu model karmaşık tekniklere (örneğin, yumuşak FE fonon kiplerinin anharmonik etkileşmelerinin renormalize perturbasyon teorisi gibi) ihtiyaç duymaksızın malzeme hakkında yeterli bir anlayış sunabilir. Bu yaklaşım içinde, Barrett, harmonik salıncının kuvantum mekaniksel teorisini kullanarak düşük frekans geçirgenlik için bilinen ifadeyi Devonshire ve Slater tarafından oluşturulan teoriyi genelleştirerek elde etmiştir (Barret, 1952).

Bu modelde ferroelektrik olarak aktif olan iyon için Hamiltonyen;

$$H = H_0 + V_{ah} \quad H_0 = \frac{P^2}{2M} + V_h(\mathbf{u}) \quad (3.59)$$

şeklinde yazılır. Burada;

$$V_h(\mathbf{u}) = \frac{a}{2}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) - (V_0\bar{u} + zE)u_3 + \frac{V_0}{2}\bar{u}^2, \quad (3.60)$$

$$V_{ah}(\mathbf{u}) = \frac{b_1}{4}(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4) + \frac{b_2}{2}(u_1^2u_2^2 + u_1^2u_3^2 + u_2^2u_3^2) \quad (3.61)$$

olarak ifade edilirler. Sonuç olarak tek iyon modelinde serbest enerji;

$$F(T, \bar{u}E) - F_0(T) = \frac{1}{2} k_f(T) \bar{u}^2 + \frac{b_1 x^4}{4} \bar{u}^4 - x z \bar{u} E \quad (3.62)$$

ile verilebilir, $\mathbf{r}_u = (0, 0, \bar{u})$, B alt örgüsünün ortalama yerdeğişimi ve $k_f(T)$ genelleştirilmiş kuvvet sabiti;

$$k_f(T) = V_0(1 - \xi) + \xi^2 b \bar{u}^2(T) \quad (3.63)$$

şeklinde verilebilir. Burada, $b = 3b_1 + 2b_2$, $\xi = V_0 / a$ ve;

$$\bar{u}^2(T) = \frac{\mathbf{h}}{2M\Omega} \coth \frac{\mathbf{h}\Omega}{2T}, \quad \Omega = \sqrt{\frac{a}{M}} \quad (3.64)$$

olarak tanılanır. Burada M ferroelektrik aktif iyonun kütlesidir. Denklem 3.62 ve 3.63'de düşük frekans geçirgenliği için Barrett formülü;

$$e_0 - e_\infty = \frac{C}{\frac{\mathbf{h}\Omega}{2} \coth \frac{\mathbf{h}\Omega}{2T} - T_0} \quad (3.65)$$

şeklinde alınabilir. $k_f(T)$ ve $e_0(T)$ 'nin yüksek ($T \geq \mathbf{h}\Omega/2$) ve düşük ($T \ll \mathbf{h}\Omega$) sıcaklık davranışları göz önüne alınabilir. Denklem 3.64'de $T \geq \mathbf{h}\Omega/2$ için yüksek sıcaklık açılımı (Laurent serisi) kullanabilir;

$$\frac{\mathbf{h}}{2} \coth \frac{\mathbf{h}z}{2} = \frac{1}{z} + \mathbf{h}^2 \frac{z}{12} - \mathbf{h}^4 \frac{z^3}{720} \dots \quad (3.66)$$

Görüldüğü gibi birinci terim Plank sabitini içermemekte ve klasik duruma karşı gelmektedir, oysaki diğer terimler kuvantum düzeltmelerdir. Düşük sıcaklıkta ise; yani $T \ll \mathbf{h}\Omega$ için;

$$\frac{1}{2} \coth \frac{z}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{e^z - 1} \quad (3.67)$$

ifadesi rahatlıkla kullanılabilir. Denklem 3.66 ve 3.67 kullanılarak 3.64 denkleminde ferroelektrik olarak aktif iyonun salınımı için $\bar{u}^2(T)$ ifadesi düşük ve yüksek sıcaklıklarda;

$$\bar{u}^2(T) = \begin{cases} \left(u^2 \right)_{zp} \left[1 + 2 \exp \left(- \frac{\mathbf{h}\Omega}{2T} \right) \right], & T \ll \mathbf{h}\Omega \\ \left(\bar{u}^2 \right)_T \left[1 + \frac{\delta}{3} - \frac{\delta^2}{45} + \dots \right], & T \geq \frac{\mathbf{h}\Omega}{2} \end{cases} \quad (3.68)$$

şeklinde elde edilebilir. δ parametresi;

$$\delta = \left[\frac{\left(\bar{u}^2 \right)_{zp}}{\left(\bar{u}^2 \right)_T} \right] = \left(\frac{\mathbf{h}\Omega}{2T} \right)^2 \quad (3.69)$$

ile verilir ve;

$$\left(\bar{u}^2 \right)_{zp} = \frac{\mathbf{h}}{2M\Omega} = \frac{\mathbf{h}}{2\sqrt{Ma}}, \quad \left(\bar{u}^2 \right)_T = \frac{T}{a} \quad (3.70)$$

ifadesi ferroelektrik olarak aktif iyonun sıfır noktası ve termal salınımlarının ortalama kare genliği olarak tanımlanabilir. Denklem 3.68 ve 3.69'de, klasik

istatistiğin uygulanabilme şartı $\delta = \left(\frac{\mathbf{h}\Omega}{2T} \right)^2 \leq 1$ eşitsizliği ile verilebilir.

Şimdi genelleştirilmiş kuvvet sabitler $k_f(T)$ tartışılabilir. $k_f(T)$, ferroelektrik olarak aktif iyonların alt örgüsünün yerdeğiştirmesine karşı gelir, ve

harmonik k_h ve anharmonik kuvvet sabitin $k_{ah}(T)$ terimlerinin toplamı olarak temsil edilebilir;

$$k_h = V_0(1 - \xi), \quad k_{ah} = \xi^2 b \frac{\hbar}{2M\Omega} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T}. \quad (3.71)$$

Anharmonik terimden sıfır nokta katkısı k_{zp} elde edilebilir, bu katkı $T \rightarrow 0$ limitinde sıfır olamayabilir;

$$k_{zp} = \frac{\hbar \xi^2 b}{2\sqrt{Ma}}, \quad \Delta k_{ah}(T) = 2k_{zp} N\left(\frac{\hbar\Omega}{2T}\right) \quad (3.72)$$

$$N(x) = \frac{1}{e^x - 1}.$$

Denklem 3.66 ve 3.67'den düşük ve yüksek sıcaklıklar için, $k_f(T)$ ifadesi;

$$k_f(T) = \begin{cases} k_0 + \xi b \frac{\hbar}{\sqrt{Ma}} \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{T}\right) & T \ll \hbar\Omega \\ k_h + \frac{\xi^2 b}{a} T, & T \geq \hbar\Omega / 2 \end{cases} \quad (3.73)$$

ile verilebilir. Barret modelinde $K > 0$ için;

$$T_c(X) = \begin{cases} \frac{\hbar\Omega}{\ln \frac{2k_{zp}}{K(X - X_c)}}, & X \geq X_c \\ 0, & X < X_c \end{cases} \quad (3.74)$$

ifadesi bulunabilir. $K < 0$ için, $T_c(X)$ bağımlı denklem 3.74'de verilmiştir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda, $T \geq \Omega/2$, Barrett teorisi Curie-Weiss yasasını $e(T)$ için verilmektedir, düşük sıcaklıklarda ise $T \ll \Omega$, $e(T)$ için $e(T) = e(0K) - A \exp\left(\frac{-h\Omega}{T}\right)$ yasasını korumaktadır. X parametresindeki değişimle indüklenen faz geçişinin Curie sıcaklığının davranışı Barret teorisi tarafından korunmaktadır ve denklem 3.74'in bağımlılığı $(X - X_c)^a$, $0 < a < 1$ kuvvet yasasındakinden daha şiddetli olduğu not edilmelidir. Bununla birlikte Barret-Slater-Devonshire teorisinde bu frekans denklem 3.64 ile belirlenen mikroskobik anlama sahip olmaktadır. Örneğin; ABO_3 perovskitler için M ve a parametreleri B atomunun kütlesi ve bu atom için harmonik kuvvet sabitidir. Bu parametreler empirik olmayan kümesel hesaplama kullanılarak belirlenebilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde Green fonksiyonu ve daha yüksek dereceli köşe (vertex) terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli kullanılarak: ABO_3 kimyasal bileşimine sahip perovskit yapıdaki ferroelektrik malzemelerdeki faz geçişlerinde geçiş sıcaklığı, T_c , üzerine izotop etkisi teorik olarak tartışılacaktır. Yumuşak optik fononun indirgenmiş kuvvet sabitinin kuvantum mekaniksel teorisi oluşturulacaktır. Ferroelektrik faz geçişiyle ilişkili olan enine optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin hem sıcaklığa hem de indirgenmiş kütleyle bağlılığı hesaplanacaktır. Faz geçiş sıcaklığı ile yumuşak optik kipin indirgenmiş kütlesi arasındaki bağıntı bulunacaktır. Perovskit yapıdaki ferroelektrik kristallerin özellikleri üzerine izotop etkisi incelenecektir. Ayrıca, Barret'in tek iyon modeli yardımıyla ferroelektrik faz geçiş sıcaklığının kendisini indükleyen izotop etkiye nasıl bağlı olduğu ve faz geçiş sıcaklığının klasik bölgede nasıl değiştiği incelenecektir.

4.1 Perovskit Yapıdaki Kristallerin Özellikleri Üzerine İzotop Etkisi

Ferroelektrik kristaller, Curie noktasında meydana gelen faz değişiminin doğasına göre iki sınıfa ayrılabilirler. İlk grup, yerdeğişimli tip geçişle, ikinci grup ise düzenli-düzensiz tip geçişle karakterize edilmektedirler. Bu çalışma yerdeğişimli ferroelektriklerin özellikleri üzerine odaklanmıştır. Çünkü bu tür ferroelektriklerin doğası daha iyi anlaşılmaktadır. Perovskit yapıdaki ferroelektrik kristallerdeki faz geçişi katıhal fiziğinde en ilgi çeken konulardan bir tanesidir. Yüksek simetriden düşük simetriden daha düşük simetriden ferroelektrik faza geçiş, merkezi simetrik iyonun bu konumundan tedirgin edilmesiyle oluşursa bu tip geçiş yerdeğişimli faz geçişi adı verilebilir. Genellikle ABO_3 kimyasal bileşimine sahip perovskit malzemelerdeki faz geçişleri yerdeğişimli olmaktadır. Bu ifade bir çok model (örneğin; tek iyon modeli) tarafından desteklenmektedir. Çünkü ABO_3 'deki B iyonlarının yüksek sıcaklık fazındaki yüksek simetriden düşük sıcaklık fazındaki düşük simetriden konumuna hareket ettiği görülmektedir. Zaten, tek iyon

modelinde biri hariç (B alt örgüsü) diğer bütün alt örgülerin atomları denge durumlarında kabul edilmektedir ve B alt örgüsündeki her bir atom, potansiyel enerjisine eklenen küçük anharmonik terimi olan bağımsız harmonik salınıcı gibi davranmaktadır. Salınıcılar sadece B alt örgünün ortalama yer değiştirmesi ile indüklenen ortalama iç elektrik alan aracılığı ile etkileşmektedirler.

Slater, perovskit yapıdaki ferroelektriklerinin Curie noktasında meydana gelen dielektrik bozulmayı bu yapıdaki atomlarının bir çifti arasında büyük Lorenz faktörünün bir sonucu olduğunu söylemiştir. Değişik yazarlar, yerdeğişimli ferroelektriklerin nedenini açıklamak için sıcaklığa bağlı yumuşak enine optik kipi ileriye sürmüşler. Daha sonra, sıcaklığa bağlı yumuşak enine optik kip kızılötesi yansıma ölçümleriyle ve elastik olmayan nötron saçılma deneyleriyle gözlenmiştir (Scott, 1974). Ferroelektrikliğin daha detaylı ve daha nicel incelenmesi için bu temel düşünceler önemli basamaklar teşkil etmiştir.

Ferroelektrik kristallere izotop yerleştirmenin bu kristallerin özelliklerinde önemli değişimler meydana getirdiği ve bu kristallerin fiziğinin daha iyi anlaşılmasına yol açtığı bilinmektedir. Bu, özellikle hidrojen bağlı ferroelektriklerde gözükmektedir. Hidrojen bağlı ferroelektriklerde iki izotop arasındaki (hidrojen ve döteryum) büyük kütle farkından dolayı döteryum yerleşimi çok büyük etkilere yol açmaktadır.

Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin fiziksel özellikleri, izotop yerleştirme sonucunda etkilenirler. Fakat bu etkilenmenin derecesi küçüktür. Ancak, Itoh ve ark. tarafında elde edilen buluş önemli bir gelişme sağlamıştır. SrTaO_3 'nın kuvantum paraelektrikliği birçok araştırmacının çok ilgisini çekmiştir, çünkü paraelektrik fazın kuvantum mekaniksel kararlılığı, dielektrik malzemelerde kuvantum etkinin ilk örneği olarak ifade edilmiştir. Son zamanlarda, düşük sıcaklıklarda SrTaO_3 kristalinde doğal ^{16}O atomlarının yerine izotopu ^{18}O 'le değişmesi ferroelektrikliği indüklediği gösterilmiştir (Bussmann ve ark., 2000 ; Ruiping ve Itoh, 2000, 2001 ; Kvyatkovskii, 2000 ; Konsin ve Sorkin, 2003).

İzotop yerleştirme ile ferroelektriklik indüklenmesinin doğasının anlaşılması için ferroelektrik yumuşak kipe karşılık gelen kuvvet sabitlerinin atomik kütlelerden nasıl etkilendiğinin bilinmesi gerekmektedir.

Dielektrik malzemelerde yapısal faz geçişleri üzerine hidrojen olmayan izotop etkilerinin incelenmesi fonon dinamikleriyle ilişkili olan geçişlerin mekanizmalarını açıklamak için çok önemli olmuştur. Dielektrik malzemelerde faz geçişlerinin değişik tipleri üzerine hidrojen olmayan izotop etkileri rapor edilmiştir (bölüm 2’de). BaTiO_3 (ferroelektrik) ve PbZrO_3 (antiferroelektrik) için ferroelektrik veya antiferroelektrik faz geçişi üzerine izotop etkileri gösterilmiştir (Hidaka ve Oka, 1990 ; Shigemitsu ve ark., 2000). Hidaka, BaTiO_3 gibi, perovskit yapıdaki ferroelektrik malzemelerdeki faz geçişlerinde geçiş sıcaklığı, T_c , üzerine hidrojen olmayan izotop etkileri daha yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modelini (sıfır sıcaklıkta) kullanarak teorik olarak tartışmamıştır. Sadece, yumuşak fononun kuvantum mekaniksel teorisini sıfır sıcaklıkta ($T = 0$) yüksek dereceli köşe (vertex) terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli ve sonlu sıcaklıkta ($T \neq 0$) akustik fononların termal sapmalarının yardımıyla bulmuştur. Ancak, bilindiği gibi ferroelektrik dinamiğine etki yapan fononlar akustik değil optik fononlar olduğu kabul edilmektedir. Bunun yanı sıra, bulmuş olduğu a değeri daha önce bilinen mikroskobik teoriyle ve deneysel çalışmalarla da uyuşmamaktadır (bölüm 2’de).

Yapılan çalışmada, tüm bu çelişkileri ve elektron-fonon etkileşiminin ferroelektrik’deki önemini göz önünde bulundurarak yumuşak fononun kuvantum mekaniksel teorisi, sadece sonlu sıcaklıklarda yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli yardımıyla incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen a değerinin daha önceki çalışmalarla uyumluluğunun tespit edilmesi için tek iyon modeli kullanılarak yumuşak fononun indirgenmiş kütlesi, m , ve faz geçiş sıcaklığı, T_0 , arasındaki bağıntıdan elde edilen a değerinin hangi aralıkta değiştiği hesaplanmıştır.

Bu çalışmada ABO_3 kimyasal formüllü perovskit yapıdaki ferroelektriklerdeki faz geçişlerinde genelleştirilmiş kuvvet sabiti, k_f , üzerine izotop etkisi teorik olarak incelenmiştir. Sonlu sıcaklıkta yüksek dereceli köşe terimli kuvantum-mekaniksel elektron-fonon etkileşme yöntemiyle yumuşak optik fononun sıcaklığa bağlı indirgenmiş kuvvet sabitinin teorisi açıklanmıştır. Yine bu model

yardımla ferroelektrik faz geçişiyle ilişkili olan enine optik fonona (yumuşak optik fonon) karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağılılığı hesaplanmıştır. Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin, mikroskobik parametreye bağlı (yumuşak kipin genliği) serbest enerjisi kullanılarak dielektrik özellikleri (dielektrik sabiti, kutuplanma, duygunluk, Curie sabiti vs.) üzerine izotop yerleştirmenin etkisi incelenmiştir. Bu model yardımıyla, yumuşak optik kipe karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin yapısı ve mikroskobik doğası incelenmiştir. Bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayrı kılan temel nokta, kullanılan modelde sıcaklığa bağlı herhangi bir terimin ihmal edilmemiş olmasıdır.

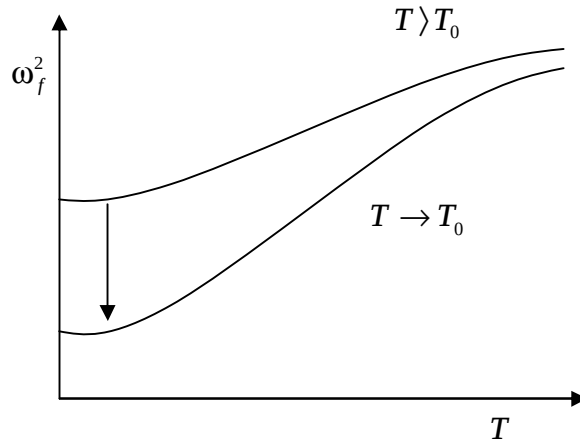
Hidaka'nın kabullenmeleriyle yola çıkılmasına rağmen türetilen denklemler daha açık ve net olmuştur. Yani elde edilen sonuçlar daha önceki çalışmalarla kıyas yapıldığında iyi sonuçlardır (bölüm 2'de). Buna ilaveten, Ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı, T_0 , ile indirgenmiş atomik kütle, m , arasındaki ilişkide a üssü, Hidaka tarafından bulunan a üssünden farklı olarak bulunmuştur. Bulunan a üssü, hem teorik hem de deneysel olarak yapılmış bir çok çalışma tarafından desteklenmektedir (Bussmann ve ark., 2001 ; Ruiping ve Itoh, 2000, 2001).

Ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı ile indirgenmiş atomik kütle arasındaki ilişki göz önüne alındığında ferroelektrik geçiş sıcaklığı ile atomik kütle arasındaki ilişkinin Λ terimine bağlı olduğu görülmüştür. $\Lambda \geq 1$ veya $\Lambda \leq 1$ durumunda, perovskit yapıdaki ferroelektriklerde atomik kütlenin artışına karşılık, geçiş sıcaklığının artması anlamına gelmektedir. Son zamanlardaki bir çok çalışma, bu ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı ile atomik kütle arasındaki doğru orantılı ilişkiyi desteklemektedir (Bussmann ve Buttner, 1990 ; Itoh ve ark., 1999 ; Kvyatkovskii, 2000, 2001, 2002 ; Konsin ve Sorkin, 2002, 2003). Ek olarak, ferroelektrik faz geçişine sebep olan yumuşak optik fonona karşılık gelen sıcaklığa bağlı kuvvet sabitinin başındaki terimin atomik kütleyle bağlı olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada, sonlu sıcaklıklarda perovskit yapıdaki ferroelektriğin serbest enerjisinden faydalanılarak tek iyon modeli yardımıyla ferroelektrik faz geçiş sıcaklığını indükleyen izotop etkiye nasıl bağlı olduğu elde edilmiştir. Ayrıca, bu model kullanılarak faz geçiş sıcaklığının klasik bölgede nasıl değiştiği hesaplanmıştır.

4.2 Yumuşak Optik Fononun İndirgenmiş Kuvvet Sabitinin Kuantum Mekaniksel Teorisi

Anharmonik durum, bazı kristal katılarda, yumuşak kiplerin varlığından açık olup ve gerçekte tüm kipler üzerinde aynı etkiye sahip olmamaktadır. Dolayısıyla, belirli bir sıcaklıkta frekansın sıfır olduğu kipe yumuşak kip denilmektedir (Şekil 4.1). Yumuşak kip gerçekleştiği zaman bu kipe eşlik eden atomik yerdeğiştirmeler zamandan bağımsız olurlar ve bu sebeple atomların kalıcı bir yerdeğiştirmesi gerçekleşmektedir. Bu durumda, dalga vektörü sıfır olduğunda (sonsuz dalgaboylu) enine bir optik kip ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, her bir birim hücre (her birim hücre içindeki farklı atomların yerdeğiştirmelerinin farklı olmasına rağmen) aynı değişikliğe maruz kalmaktadır. Böylece, yumuşak kip bir kristal yapıdan diğerine doğru olan faz geçişi için mekanizma temin etmektedir. Böyle bir geçiş, yerdeğişimli faz geçişi olarak anılmaktadır.



Şekil 4.1. Yumuşak fonon frekansın karesinin sıcaklığa bağlılığı.

Kuantum mekaniksel elektron-fonon etkileşmesinin genel ilkeleri doğrultusunda kuvvet sabiti iki kısma ayrılmıştır. Birincisi, sıfır sıcaklıkta yumuşak optik fononun kuvvet sabitinin sıcaklıktan bağımsız ve atomik kütleyle bağlı olduğu gösterilmiştir. İkincisi, sonlu sıcaklıkta optik fononların anharmonikliğinden meydana gelen kuvvet sabitinin hem kütleyle hem de sıcaklığa bağlı olduğu ifade

edilmiştir. Bu çalışmada, kuvantum mekaniksel etkinin herhangi bir çeşidinin sıcaklığa bağlı kısmı ihmal edilmemiştir.

Ferroelektrik faz geçişiyle ilişkili olan enine optik fonona karşılık gelen geliştirilmiş kuvvet sabitinin, $k_f(T)$, mikroskopik doğası ve yapısı incelenmiştir. Düşük sıcaklık aralığında farklı pertürbasyonların varlığı, kuvantum etkinin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Örgü dinamiği teorisinin genel ilkeleri doğrultusunda geliştirilmiş kuvvet sabiti, $k_f(T)$, harmonik kuvvet sabitleri k_h ve sıcaklık bağımlı anharmonik terimlerin $k_{ah}(T)$ toplamı olarak yazılmaktadır. Keyfi bir polar enine optik fonon kipinin harmonik kuvvet sabiti, k_h , kısa erimli etkileşmeler k^{sr} ve hücreler arası dipol-dipol etkileşmelerin k^{dd} katkısından oluşmaktadır.

Ferroelektrik faz geçişi ile ilişkili enine optik fonona karşılık gelen geliştirilmiş kuvvet sabiti;

$$k_f(T) = m_{TO} w_f^2(T) = k_h + k_{ah}(T) = k^{sr} + k^{dd} + k_{ah}(T) \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{m_{TO}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_{BO}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} + \frac{1}{3m_O}$$

şeklinde yazılabilir. Burada, m_{TO} yumuşak optik fononun veya enine optik fononun (TO) indirgenmiş kütlesidir; m_A , m_B ve m_O sırasıyla A , B ve O iyonlarının atomik kütleleri, w_f yumuşak optik fononun frekansıdır ve sıcaklıktan bağımsız harmonik kuvvet sabiti $k_h = k^{sr} + k^{dd}$ şeklinde yazılmıştır.

Ferroelektrik faz geçişinin, yumuşak optik fonon kavramıyla ilişkili olmasından dolayı, örgüdeki bazı optik fononların normal titreşimleri kristali kararsız duruma soktuğu söylenebilir. O zaman, bu optik fononlar belirli kararsız fononları (yumuşak optik fonon) oluştururlar. Bu yumuşak optik fononun frekansı ferroelektrik faz geçiş sıcaklığında neredeyse sıfır olmaktadır (Şekil 4.1). Bunun anlamı, bu yumuşak optik fonona karşılık gelen titreşimin faz geçiş sıcaklığında donmuş olması ve sonlu bir dipol moment değerine sahip, simetrisi farklı olan yeni bir yapı

üretmesidir. Bundan dolayı, ferroelektrik geçiş sıcaklığında, T_0 , yumuşak optik kipe karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabiti $k_f(T_0) = 0$ ilişkisinden elde edilmektedir. Genelleştirilmiş kuvvet sabiti üzerine hem sıcaklığın hem de izotop yerleştirmenin etkisinin varlığı yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme yöntemiyle bulunabilir. Bu şu anlama gelir, klasik tanımdan genelleştirilmiş kuvvet sabiti hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağlı olmaktadır (denklem 4.1).

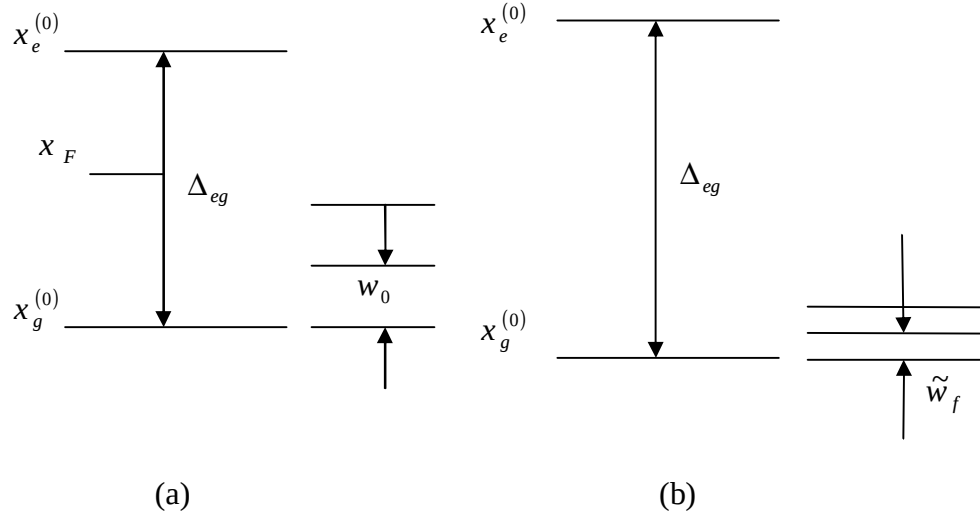
Fröhlich Hamiltoniyen'inden yararlanılarak (denklem 3.33) elektron-fonon etkileşmesi durumunda sistemin Hamiltoniyeni;

$$H = \sum_k \left(x_{e,k}^{(0)} c_{e,k}^+ c_{e,k} + x_{g,k}^{(0)} c_{g,k}^+ c_{g,k} \right) + \hbar \omega_0 \left(a^+ a + 1/2 \right) + \sum_k l_k \left(a^+ + a \right) \left(c_{e,k}^+ c_{g,k} + c_{g,k}^+ c_{e,k} \right) \quad (4.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $x_{e,k}^{(0)}$ ve $x_{g,k}^{(0)}$ sırasıyla k dalga vektörüyle perturbe olmamış uyarılan durumun elektronik band enerjisi ve temel durumun band enerjisidir. $c_{e,k}^+$ ve $c_{e,k}$; $c_{g,k}^+$ ve $c_{g,k}$; a^+ ve a sırasıyla uyarılmış durumun, taban durumun ve fononun yaratma ve yok etme operatörleridirler. Denklem 4.2'deki Hamiltoniyen'in parametreleri ve terimlerin anlamları literatürde verilmiş ve incelenmiştir (Hidaka, 1993). Bundan dolayı, bu çalışmada bu terimler detaylı bir şekilde incelenmemiştir.

Elektron-fonon teorisine göre, perovskit oksitlerde ferroelektriklik, oksijen $2p$ (valans bandı) durumları ile titanyum (Ti) veya niyobyum (Nb) $3d$ (iletim bandı) durumlarının dinamik hibridizasyonu tarafından oluşmaktadır. Bu nedenle, geniş aralıklı dielektriklerde elektron-fonon etkileşme modeli Şekil 4.2'de

gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Elektron-fonon etkileşme modeli.

Şekil 4.2 iki elektronik bandlı elektron-fonon etkileşme modelini göstermektedir. Şekil 4.2a etkileşmesiz durumu gösterirken, Şekil 4.2b etkileşmeli durumu göstermektedir. Elektron-fonon etkileşmesi esnasında Şekil 4.2b'deki iletim ve valans band aralığı genişlerken, fononun frekansı azalmaktadır. x_F Fermi seviyesidir ve taban durumu elektronik seviyesi $x_g^{(0)}$ ile uyarılmış durum elektronik seviyesi $x_e^{(0)}$ 'nin tam ortasındadır. Burada taban durumun elektronik seviyesi $x_g^{(0)}$, Fermi seviyesinden x_F çok çok düşük olduğu ve uyarılmış durumun elektronik seviyesi ise $x_e^{(0)}$ Fermi seviyesinden çok daha büyük olduğu kabul edilmektedir. Burada Fermi seviyesi sıfır olarak ($x_F = 0$) ele alınmaktadır.

Tüm hallerde yüksek sıcaklık fazı daha yüksek simetriye sahip olmaktadır. Sıcaklık kritik sıcaklığa doğru azaldıkça yumuşak kipe eşlik eden yerdeğiştirme büyümeye başlamaktadır. Dolayısıyla, iyonik katılardaki pozitif ve negatif iyonların enine optik yumuşak kipine eşlik eden, zıt yönlerdeki yerdeğiştirmeleri düşük sıcaklık fazının kalıcı bir elektriksel kutuplanmasına sebep olmaktadır (Şekil 4.2).

Ferroelektrik faz geçişine sebep olan yumuşak optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağlılığı hesaplanırken, sıcaklığa bağlı Matsubara Green fonksiyonundan faydalanılmıştır. (Mahan, 1981 ; Abrikosov, 1963 ; Kadanoff ve Baym, 1962).

Elektron ve fononun perturbe olmamış Green fonksiyonu sırasıyla $G^{(0)}$ ve $D^{(0)}$ şeklinde tanımlanmıştır. Matsubara formalizminde elektron ve fononun Green fonksiyonları;

$$G_{g,e}^{(0)} = \frac{1}{i\omega - \chi_{g,e}} \quad D^{(0)}(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_0 + id} - \frac{1}{\omega + \omega_0 - id} \quad (4.3)$$

şeklinde verilir. Burada g ve e sırasıyla temel durumu ve uyarılmış durumu işaret etmektedir. $\omega = p(2n+1)/b$ elektronların Matsubara frekansı, $\omega_0 = 2pn/b$ fononların Matsubara frekanslarıdır ve n bir tamsayıdır.

Etkileşen fononlar için Dyson denklemi;

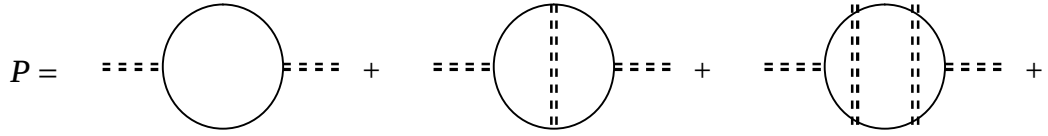
$$D(\omega) = \frac{D^0(\omega)}{1 - D^0(\omega)P(\omega)} \quad (4.4)$$

$$D(\omega) = \frac{2\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2 - 2\omega_0 P(\omega)}$$

şeklinde tanımlanır. Burada P fononun öz enerjisidir. Denklem 3.22'deki etkileşme teriminde potansiyel (V) yeterince küçük alınırsa, iterasyon sonucunda sonlu sıcaklıkta fononun öz enerjisi, harmonik ve harmonik olmayan terimlerin toplamı şeklinde yazılabilir.

$$P = P^{(0)} + P^{(1)} + P^{(2)} + \dots \quad (4.5)$$

Genellikle, $P^{(1)} + P^{(2)} + \dots$ terimine köşe terimi denilmektedir. Aslında, denklem 4.5'in sağındaki ifadeler sırasıyla fonon öz enerjisinin sıfıncı, birinci ve ikinci köşe terimlerini temsil etmektedirler. Genelleştirilmiş kuvvet sabiti üzerine izotop yerleştirmenin etkisinin önemi, köşe terimlerinden anlaşılır. Bu köşeler şematik olarak Şekil 4.3'de gösterilmiştir;



Şekil 4.3. Fononun öz enerjisinin şematik gösterimi.

Fononun öz enerjisine harmonik katkı $P^{(0)}$;

$$P^{(0)}(i\omega) = \frac{2l^2}{b} \sum_w G_g^{(0)}(x_g, i\omega) G_e^{(0)}(x_e, i\omega + i\omega_0) \quad (4.6)$$

$$= \frac{2l^2}{b} \sum \frac{1}{(i\omega - x_g)(i\omega + i\omega_0 - x_e)}$$

olarak yazılır. Burada l etkileşme katsayısıdır ve atomik kütleyle bağlıdır. Değeri $l \approx 1/(w_0 m)^{1/2}$ olarak değişmektedir (Bardeen ve Pines 1955 ; Konsin ve Sorkin, 2003). Denklem 4.6'da $\frac{1}{b} \sum$ gösterimi;

$$\frac{1}{b} \sum \frac{1}{(i\omega - x_g)(i\omega + i\omega_0 - x_e)} = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{N(z) dz}{(z - x_g)(z + i\omega_0 - x_e)} \quad (4.7)$$

şekline dönüştürülebilir. Burada $i\omega = z$, ve;

$$N(z) = \frac{1}{\exp(bz) + 1} \quad (4.8)$$

Fermi dağılım fonksiyonudur. $b = 1/k_B T$, k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır. Denklem 4.7'deki integralin kutupları x_g ve $x_e - iw_0$ dır. Bu kutuplar kullanılarak sıfırıncı fononun öz enerjisi $P^{(0)}$;

$$P^{(0)} = \frac{2l^2}{2\pi i} \int \frac{N(z)dz}{(z - x_g)(z + iw_0 - x_e)} \quad (4.9)$$

şeklinde elde edilir. Bu denklemin integral çözümü;

$$\begin{aligned} P^{(0)} &= 2l^2 \left[\frac{N(x_g)}{iw_0 + x_g - x_e} + \frac{N(x_e - iw_0)}{x_e - x_g - iw_0} \right] \\ &= -2l^2 \left[\frac{(\Delta_{eg} + iw_0)}{\{\exp(x_g / k_B T) + 1\}(\Delta_{eg}^2 - w_0^2)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(\Delta_{eg} + iw_0)}{\{\exp((x_e - iw_0) / k_B T) + 1\}(\Delta_{eg}^2 + w_0^2)} \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

olarak bulunur. Burada $\Delta_{eg} = x_e - x_g$ band aralığıdır. Fermi seviyesini ($x_F = 0$) referans olarak alınırsa denklem 4.10'deki elektronun uyarılmış durumdaki dağılım fonksiyonu $N(x_e - iw_0)$ hem sıfıra yakın ($T \rightarrow 0$) sıcaklıkta hem de sıfırdan farklı ($T \neq 0$) sıcaklıkta sıfır olabilir. Çünkü, her iki durumda da $x_e \gg k_B T$ dır. Denklem 4.10'da gerekli sadeleştirme yapılırsa;

$$P^{(0)} = -2l^2 \frac{(\Delta_{eg} + iw_0)}{\{\exp(x_g / k_B T) + 1\}(\Delta_{eg}^2 - w_0^2)} \quad (4.11)$$

bağıntısı elde edilir.

Benzer şekilde fonon öz enerjisinin birinci köşe terimi, $P^{(1)}$, aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\begin{aligned}
 P^{(1)}(iw) &= -\frac{2l^2}{b} \sum_w G_g^{(0)}(x_g, iw) G_e^{(0)}(x_e, iw + iw_0) \\
 &\quad \times \frac{l^2}{b} \sum_{w'} G_g^{(0)}(x_g, iw') G_e^{(0)}(x_e, iw' - iw_0) D^{(0)}(iw) \\
 &= -\frac{2l^2}{b} \sum_w \frac{1}{(iw - x_g)(iw + iw_0 - x_e)} \\
 &\quad \times \frac{l^2}{b} \sum_{w'} \frac{1}{(iw' - x_g)(iw' - iw_0 - x_e)} \\
 &\quad \times \left[\frac{1}{iw - iw' + iw_0 - w_0} - \frac{1}{iw - iw' + iw_0 + w_0} \right].
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

Denklem 4.12'deki w ve w' (burada; $iw = z$ ve $iw' = z'$) üzerindeki ikinci toplamın dönüşümü yapılırsa;

$$\begin{aligned}
 P^{(1)} &= -\frac{2l^4}{2\pi i} \int \frac{N(z)dz}{(z - x_g)(z + iw_0 - x_e)} \\
 &\quad \times \frac{1}{2\pi i} \int \frac{N(z')dz'}{(z' - x_g)(z' - iw_0 - x_e)} \\
 &\quad \times \left[\frac{1}{z - z' + iw_0 - w_0} - \frac{1}{z - z' + iw_0 + w_0} \right]
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

bağıntısını elde edilir. Denklem 4.13'deki ikinci integralin tekil noktaları $x_g, x_e + iw_0, iw + iw_0 - w_0$ ve $iw + iw_0 + w_0$ olarak bulunur. Bu tekil noktalar kullanılarak birinci köşe terimi;

$$\begin{aligned}
 P^{(1)} = & -\frac{2l^4}{2\pi i} \int \frac{N(z)dz}{(z-x_g)(z+iw_0-x_e)} \\
 & \times \left[\frac{N(x_g)}{(x_g-x_e-iw_0)} \left[\frac{1}{(z-x_g+iw_0-w_0)} - \frac{1}{(z-x_g+iw_0+w_0)} \right] \right. \\
 & + \frac{N(x_e+iw_0)}{(x_e-x_g+iw_0)} \left[\frac{1}{(x_e-z+w_0)} - \frac{1}{(x_e-z-w_0)} \right] \\
 & \left. + \frac{N(iw+iw_0+w_0)}{(z+iw_0+w_0-x_g)(z+w_0-x_e)} - \frac{N(iw+iw_0-w_0)}{(z+iw_0-w_0-x_g)(z-w_0-x_e)} \right].
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

şeklinde elde edilir. $x_e + iw_0$ tekil noktasından $N(x_e + iw)$ faktörü hem $T \rightarrow 0$ hem de $T \neq 0$ limitinde sıfır olmaktadır. Çünkü her iki limitte $x_e \gg k_B T$ durumu söz konusu olmaktadır. Denklem 4.14'deki $N(iw + iw_0 + w_0)$ ve $N(iw + iw_0 - w_0)$ faktörleri;

$$\begin{aligned}
 N(iw + iw_0 + w_0) &= -\frac{1}{\{\exp(w_0/k_B T) - 1\}} = -B(w_0) \\
 N(iw + iw_0 - w_0) &= 1 + B(w_0)
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

olarak bulunur. Burada, $w = p(2n+1)/b$ Matsubara fermiyonik frekansdır ve n bir tamsayıdır. Ayrıca, $w_0 = 2pn/b$ Matsubara bozonik frekansdır. Denklem 4.15'de $B(w_0)$, w_0 frekanslı fononun Planck dağılım fonksiyonudur. Denklem 4.15 göz önüne alınarak denklem 4.14;

$$\begin{aligned}
P^{(1)} = & -\frac{2l^4}{2\pi i} \int \frac{N(z)dz}{(z-x_g)(z+iw_0-x_e)} \\
& \times \left[\frac{N(x_g)}{(x_g-x_e-iw_0)} \left[\frac{1}{(x_g-z-iw_0-w_0)} - \frac{1}{(x_g-z-iw_0+w_0)} \right] \right. \\
& + \frac{N(x_e+iw_0)}{(x_e-x_g+iw_0)} \left[\frac{1}{(x_e-z+w_0)} - \frac{1}{(x_e-z-w_0)} \right] \\
& \left. - \frac{B(w_0)}{(z+iw_0+w_0-x_g)(z+w_0-x_e)} - \frac{1+B(w_0)}{(z+iw_0-w_0-x_g)(z-w_0-x_e)} \right]
\end{aligned} \tag{4.16}$$

ile sonuçlanır. Denklem 4.16'deki integralin tekil noktaları $x_g, x_e-iw_0, x_g-w_0-iw_0, x_g+w_0-iw_0, x_e-w_0$ ve x_e+w_0 olarak bulunur. x_e+iw_0 ve x_e-iw_0 tekil noktalarındaki $N(x_e-iw)$ ve $N(x_e+iw)$ faktörler sıfır olur. Çünkü bu faktörler $T \rightarrow 0$ ve $T \neq 0$ limitlerinde $x_e \gg k_B T$ çok çok büyüktür. Bu yüzden denklem 4.16;

$$\begin{aligned}
P^{(1)} = & -\frac{2l^4}{2\pi i} \int \frac{N(z)dz}{(z-x_g)(z+iw_0-x_e)} \\
& \times \left[\frac{N(x_g)}{(x_g-x_e-iw_0)} \left[\frac{1}{(x_g-z-iw_0-w_0)} - \frac{1}{(x_g-z-iw_0+w_0)} \right] \right. \\
& \left. - \frac{B(w_0)}{(z+iw_0+w_0-x_g)(z+w_0-x_e)} - \frac{1+B(w_0)}{(z+iw_0-w_0-x_g)(z-w_0-x_e)} \right]
\end{aligned} \tag{4.17}$$

olarak ifade edilir. Burada denklem 4.16'de $w_0 = 2pn/b$ ve $\Delta_{eg} = x_e - x_g$ nicelikleri kullanılırsa, o zaman denklem 4.16;

$$\begin{aligned}
P^{(1)} = -2l^4 & \left[-\frac{1}{\{\exp(x_g / k_B T) + 1\}^2 w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2)} \right. \\
& + \frac{\Delta_{eg} - w_0 - i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp(x_g / k_B T) + 1\} \{\exp((x_g - w_0) / k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} + w_0)} \\
& + \frac{\Delta_{eg} + w_0 + i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp(x_g / k_B T) + 1\} \{\exp((x_g + w_0) / k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} - w_0)} \\
& - \frac{4\Delta_{eg} w_0 - 2i\Delta_{eg}^2 + 2iw_0^2}{\{\exp(w_0 / k_B T) - 1\} \{\exp(x_g / k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \\
& + \frac{\Delta_{eg} - w_0 - i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp(w_0 / k_B T) - 1\} \{\exp((x_g - w_0) / k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} + w_0)} \\
& - \frac{\Delta_{eg} + w_0 + i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp(w_0 / k_B T) - 1\} \{\exp((x_g + w_0) / k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} - w_0)} \\
& + \frac{\Delta_{eg} - w_0 + i\Delta_{eg} + iw_0}{\{\exp(x_g / k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} + w_0)} \\
& \left. - \frac{\Delta_{eg} + w_0 + i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp((x_g + w_0) / k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} - w_0)} \right] \quad (4.18)
\end{aligned}$$

formuna dönüştürülür.

İndirgenmiş fonon frekansının $w(T)$ sıcaklığa bağlılığının hesaplanması için denklem 4.4'deki payda sıfıra eşitlenir. Daha sonra denklem 4.10 ve 4.18 denklem 4.4'e yerleştirilerek indirgenmiş fonon frekansı;

$$w^2 = w_0^2 + 2w_0 P(w) \quad (4.19)$$

şeklinde bulunur. Denklem 4.5 kullanılarak;

$$w^2 = w_0^2 + 2w_0 [P^{(0)} + P^{(1)}] \quad (4.20)$$

denklemini elde edilir. Daha sonra bulunmuş olan sıfırıncı ve birinci fononun öz enerjisi kullanılırsa;

$$\begin{aligned}
w^2 = w_0^2 - 2w_0 & \left[2l^2 \frac{\Delta_{eg} + iw_0}{\{\exp(x_g/k_B T) + 1\}(\Delta_{eg}^2 + w_0^2)} \right. \\
& + 2l^4 \left[- \frac{1}{\{\exp(x_g/k_B T) + 1\}^2 w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2)} \right. \\
& + \frac{\Delta_{eg} - w_0 - i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp(x_g/k_B T) + 1\}\{\exp((x_g - w_0)/k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} + w_0)} \\
& + \frac{\Delta_{eg} + w_0 + i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp(x_g/k_B T) + 1\}\{\exp((x_g + w_0)/k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} - w_0)} \\
& - \frac{4\Delta_{eg}w_0 - 2i\Delta_{eg}^2 + 2iw_0^2}{\{\exp(w_0/k_B T) - 1\}\{\exp(x_g/k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \\
& + \frac{\Delta_{eg} - w_0 - i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp(w_0/k_B T) - 1\}\{\exp((x_g - w_0)/k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} + w_0)} \\
& - \frac{\Delta_{eg} + w_0 + i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp(w_0/k_B T) - 1\}\{\exp((x_g + w_0)/k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} - w_0)} \quad (4.21) \\
& + \frac{\Delta_{eg} - w_0 + i\Delta_{eg} + iw_0}{\{\exp(x_g/k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} + w_0)} \\
& \left. - \frac{\Delta_{eg} + w_0 + i\Delta_{eg} - iw_0}{\{\exp((x_g - w_0)/k_B T) + 1\} 2w_0 (\Delta_{eg}^2 + w_0^2) (\Delta_{eg} - w_0)} \right] \Bigg]
\end{aligned}$$

olarak ifade edilir. Yumuşak optik fonon frekansının, sıcaklıktan bağımsız ve sıcaklığa bağımlı terimlerinin bulunması için denklem 4.21'in $1/k_B T \ll 1$ ve $1/k_B T \gg 1$ limitlerinde nasıl davranış sergilediği bilinmelidir. Bu iki terimin bulunması için denklem 4.21'de sanal kısmın sıfır ve $w_0 \ll \Delta_{eg}$ limitinin olduğu varsayılmıştır. Böylece, kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşmesinin genel ilkeleri doğrultusunda yumuşak optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin değeri bulunur. Ayrıca, bulunan bu kuvvet sabiti yardımıyla ferroelektrik faz geçiş sıcaklığının da elde edilmesi mümkündür.

I) Denklem 4.21'de $\left(\frac{1}{k_B T}\right) \gg 1$ ($T \rightarrow 0$) limiti durumunda;

$$\begin{aligned}
 w^2 = w_0^2 - 2w_0 \left[2l^2 \frac{\Delta_{eg}(\Delta_{eg}^2 - w_0^2)}{(\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \right. \\
 + 2l^4 \left[-\frac{(\Delta_{eg}^2 - w_0^2)}{w_0(\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} + \frac{(\Delta_{eg} - w_0)^2}{2w_0(\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} + \frac{(\Delta_{eg} + w_0)^2}{2w_0(\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \right. \\
 \left. \left. + \frac{(\Delta_{eg} - w_0)^2}{2w_0(\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} - \frac{(\Delta_{eg} + w_0)^2}{2w_0(\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \right] \right]
 \end{aligned} \quad (4.22)$$

denklemini elde edilir. Yukarıda bahsedilen limitler doğrultusunda gerekli sadeleştirme yapılırsa;

$$\begin{aligned}
 w^2 = w_0^2 - 2w_0 \left[\frac{2l^2}{\Delta_{eg}} - \frac{4l^4}{\Delta_{eg}^3} \right] \\
 w^2 = w_0^2 \left(1 - \frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} + \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} \right)
 \end{aligned} \quad (4.23)$$

sıcaklıktan bağımsız yumuşak fononun frekansı elde edilir. Bu açıklamaya ilaveten denklem 4.23'deki frekansın, l terimi $(w_0 m)^{-1/2}$ fonksiyonu olarak değiştiğinden dolayı atomik kütleyle bağlı olduğu söylenir. Böylece, $T \rightarrow 0$ durumunda yumuşak optik fonon frekansının sıcaklıktan bağımsız bir terim olduğu denklem 4.23'de görülür. Hatta denklem 4.23'de görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda yumuşak fononun frekansı, $4l^2 / w_0 \Delta_{eg} > 1$ durumunda negatif olur. Bu yüzden, w^2 'nin harmonik değerlerinin en azından birinin negatif olduğu (böyle bir hesaplama $T = 0$ 'a karşı gelir) söylenir. Bu da yapının kararsızlığına neden olur.

Denklem 4.23'de $T \rightarrow 0$ durumunda sıcaklıktan bağımsız kuvvet sabiti, yumuşak optik fononun sıcaklıktan bağımsız frekansı, w , ile indirgenmiş kütlelerinin, m , çarpımı şeklinde elde edilebilir. Bu durumda;

$$k = mw^2 \quad (4.24)$$

$$= k_0 \left[1 - \frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} + \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} \right]$$

bağıntısı bulunur. Denklem 4.24 incelendiğinde kuvvet sabitin, $T \rightarrow 0$ limitinde ve $4l^2 / w_0 \Delta_{eg} > 1$ durumunda her zaman negatif olur. Aslında, birçok durumda perturbasyon, harmonik kuvvet sabitlerini k_h öncül olarak etkiler. Buda yapının kararsızlığına sebep olur. Görülüyor ki, $T \rightarrow 0$ limitinde k , sıcaklıktan bağımsız olurken atomik kütleyle bağlı olmaktadır. Etkileşme katsayısı l indirgenmiş kütleinin $(w_0 m)^{-1/2}$ fonksiyonu olarak değiştiği için, denklem 4.24'deki harmonik kuvvet sabitinin indirgenmiş kütleyle bağlı olduğu görülmektedir. Aksine, harmonik olmayan kuvvet sabiti, k_{ah} , sonlu sıcaklıkta hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağlı kalmaktadır. Bu ilişkinin görülebilmesi için sonlu sıcaklıkta köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme yönteminden faydalanılmalıdır.

$$\text{II)} \quad \text{Denklem 4.21'de } \left(\frac{1}{k_B T} \right) \ll 1 \quad (T \neq 0) \text{ durumu için;}$$

$$\begin{aligned}
w^2 = w_0^2 - 2w_0 \left[2l^2 \frac{\Delta_{eg} (\Delta_{eg}^2 + w_0^2)}{(\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \right. \\
+ 2l^4 \left[-\frac{(\Delta_{eg}^2 - w_0^2)}{w_0 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} + \frac{(\Delta_{eg} - w_0)^2}{2w_0 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} + \frac{(\Delta_{eg} + w_0)^2}{2w_0 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \right. \\
- \frac{4k_B T \Delta_{eg}}{2w_0 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} + \frac{k_B T (\Delta_{eg} - w_0)^2}{2w_0^2 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} - \frac{k_B T (\Delta_{eg} + w_0)^2}{2w_0^2 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \\
\left. \left. + \frac{(\Delta_{eg} - w_0)^2}{2w_0 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} - \frac{(\Delta_{eg} + w_0)^2}{2w_0 (\Delta_{eg}^4 - w_0^4)} \right] \right]
\end{aligned} \tag{4.25}$$

şeklinde bulunur. Yukarıda bahsedilen limitler doğrultusunda gerekli sadeleştirme yapılırsa;

$$\begin{aligned}
w^2 = w_0^2 - w_0 \left[\frac{4l^2}{\Delta_{eg}} - \frac{8l^4}{\Delta_{eg}^3} \right] + FT \\
w^2 = w_0^2 \left(1 - \frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} + \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} \right) + FT
\end{aligned} \tag{4.26}$$

bağıntısı elde edilir. Burada, $F = 16k_B l^4 / \Delta_{eg}^3$ kütleyle bağlı bir terimdir. Çünkü l terimi $(w_0 m)^{-1/2}$ fonksiyonu olarak değişmektedir. Hidaka, Bu terimin bir sabit olduğunu varsaymış ve değerini vermemiştir ve hatta, kütlede bağımsız bir terim olduğunu ifade etmiştir (Hidaka, 1993). Fakat bu çalışmadan görüldüğü üzere, l terimi indirgenmiş kütleyle bağlı olduğundan dolayı, F terimi indirgenmiş kütleyle bağlı bir değişkendir. Denklem 4.26'de ilk terim sıcaklığa ve atomik kütleyle bağlı olmamasına rağmen, ikinci terim atomik kütleyle ve üçüncü terim ise hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağlı kalmaktadır.

Denklem 4.26'deki yumuşak optik fonon frekansının sıcaklığa bağıllığı;

$$w^2 = F(T - T_c) \quad (4.27)$$

$$T_c = \frac{w_0^2}{F} \left[\frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} - \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} - 1 \right]$$

şeklinde gösterilir. Denklem 4.27 yeniden düzenlenirse;

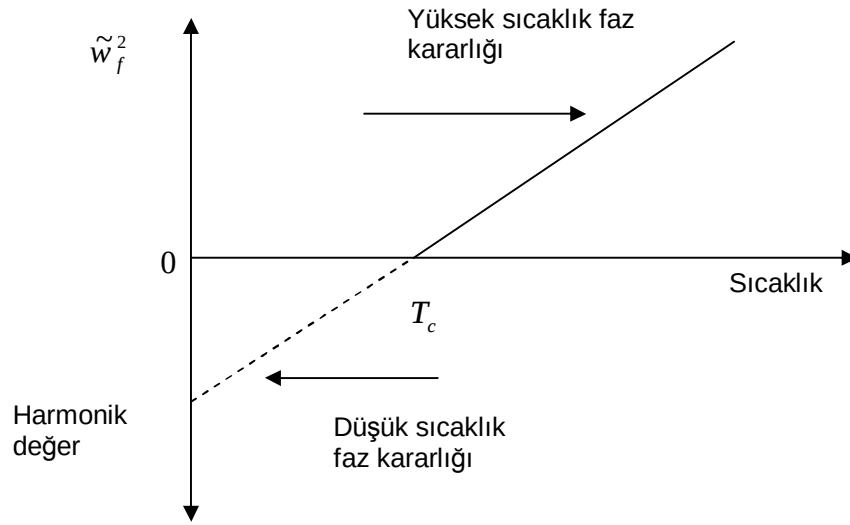
$$w^2 = \frac{w_0^2 |A|}{T_c} (T - T_c) \quad (4.28)$$

$$A = \left(\frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} - \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} - 1 \right)$$

şeklini alır. Bu denkleme dayanılarak yumuşak kip frekansının sıcaklığa bağıllığı Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

Ferroelektrik faz geçişi sergileyen malzemelerin yüksek sıcaklık fazında örgü dinamik hesaplamalar yapılırsa, w^2 ’nin harmonik değerlerinin en azından biri negatif olarak (böyle bir hesaplama $T = 0$ karşı gelir) hesaplanır. Bu, malzemenin faz geçişine eşlik eden bozulmalara göre, potansiyel enerjinin maksimumda olmasından kaynaklanır. Bu bozulmalar, özel bir fononla oluşan atomik yerdeğiştirmelere karşılık gelir. w^2 ’nin negatif değeri, yerdeğişimli kararsızlığın karakteristik bir özelliğini teşkil eder. Böyle bir hesaplama sıfır sıcaklığa karşılık gelir ve düşük sıcaklıktaki kararlı fazın düşük simetrlili bozulmuş faz olduğu sonucunu verir. Ancak, yüksek sıcaklarda yüksek simetri fazı kararlı olur ve bu yüzden, fonon için pozitif w^2 değeri beklenir. Şekil 4.4’de w^2 ’nin sıcaklık bağıllığı verilmiştir. Sıcaklık artıkça w^2 değeri artmakta ve daha az negatif olmaktadır. En sonunda w^2 ’nin değeri sıfıra ulaşmakta ve bu noktanın üzerindeki sıcaklarda yüksek simetri fazı kararlı kalmaktadır. w^2 ’nin sıfır olduğu sıcaklık ikinci mertebeden faz geçişi olarak tanımlanmaktadır.

Şekil 4.4 tersine çevrilerek incelenirse, yüksek sıcaklık fazından sıcaklığı düşürerek, frekansı azalan bir fonona sahip olunur ve sonunda fononun frekansı sıfıra ulaşır. Bu noktada, düşük simetrlili yapı yerdeğişimli faz geçişi sergilemektedir ve fonon frekansı yumuşamaktadır. Çünkü, fonon frekansının değeri sıcaklığı düşürmekle yumuşamaktadır. Bu fonon yumuşak fonon olarak adlandırılır.



Şekil 4.4. Yumuşak kip frekansının sıcaklığa bağlı gösterimi.

Sonlu sıcaklıkta enine optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin, k_f , yumuşak optik fononun sıcaklığa bağlı genelleştirilmiş frekansı, w_f , ile indirgenmiş kütlelerinin, m , çarpımı şeklinde elde edilebilir. Bu durumda;

$$k_f = mw_f^2 = k_0 - \frac{k_0}{w_0} \left[\frac{4l^2}{\Delta_{eg}} - \frac{8l^4}{\Delta_{eg}^3} \right] + FT \quad (4.29)$$

$$= k_0 \left(1 - \frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} + \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} \right) + FT$$

şeklinde bulunur. Denklem 4.29'deki yumuşak optik fonon kuvvet sabitinin sıcaklığa bağlılığı;

$$k_f = F(T - T_c) \quad (4.30)$$

$$T_c = \frac{k_0}{F} \left[\frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} - \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} - 1 \right]$$

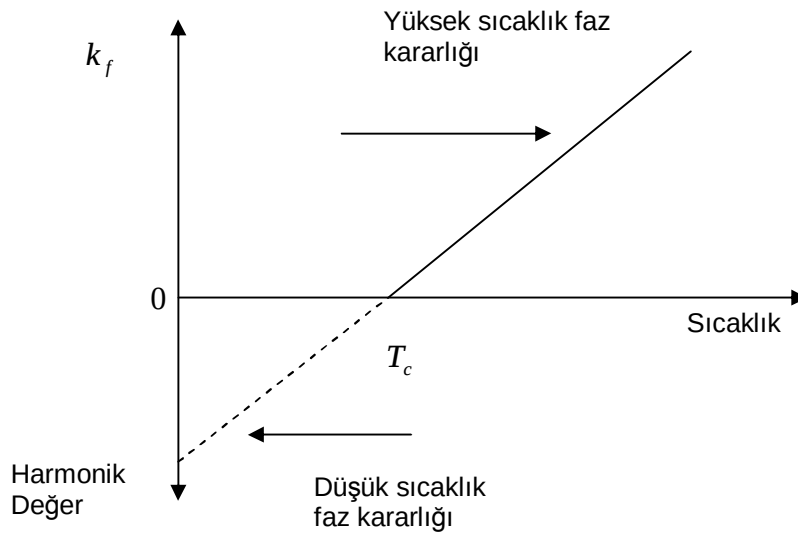
şeklinde yazılır. Denklem 4.30;

$$k_f = \frac{k_0 |A|}{T_c} (T - T_c) \quad (4.31)$$

$$F = \frac{k_0}{T_c} \left[\frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} - \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} - 1 \right]$$

şeklinde elde edilir. Burada, k_f 'nin sıcaklıkla değişmesi örgünün ısısal genleşmesi ve diğer anharmonik örgü etkileşmelerinden kaynaklandığı söylenir.

Denklem 4.31'e dayanılarak yumuşak kipin kuvvet sabitinin sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Yumuşak kip kuvvet sabitinin sıcaklığa bağlı gösterimi.

Denklem 4.29 aşağıdaki ifadeyle;

$$\Lambda = \frac{4l^2}{\Delta_{eg}w_0}, \quad l^2 \approx \frac{1}{w_0m} \quad (4.32)$$

sadeleştirilirse, genelleştirilmiş kuvvet sabiti k_f ;

$$k_f = k_0 \left[1 - \Lambda + \frac{w_0}{2\Delta_{eg}} \Lambda^2 \right] + FT \quad (4.33)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 4.32'deki Λ terimi indirgenmiş kütleden bağımsız bir terim olduğu görülmektedir. Çünkü, etkileşme katsayısındaki l 'nın indirgenmiş kütle bağılılığı w_0 frekansı tarafından iptal edilmektedir.

Denklem 4.23'de $k_f(T)$ katsayıları, ferroelektrik özelliklerde önemli rol oynamaktadır. Denklem 4.1'de faydalanılarak kısa ve uzun erimli kuvvet sabitleri;

$$k^{sr} = k_0 \quad (4.34)$$

$$k^{dd} = -k_0 \left(\Lambda - \frac{w_0 \Lambda^2}{\Delta_{eg}} \right)$$

şeklinde bulunur. Denklem 4.34'de görüldüğü gibi perovskit yapıdaki ferroelektriklerde kısa erimli kuvvet sabiti, $k^{sr} > 0$, ve uzun erimli kuvvet sabiti, $k^{dd} < 0$, şeklinde elde edilmiştir. 4.34'deki uzun erimli kuvvet sabitinin, k^{dd} , atomik kütleye bağlı olduğu söylenebilir. Bu yüzden, düşük sıcaklık ($T \rightarrow 0$) durumunda farklı pertürbasyonların varlığı kuvantum etkinin gerekliliğini ortaya koyar. Bu durumda, atomlar arası kısa erimli etkileşmelerin yanında uzun erimli etkileşmelerin olduğu söylenebilir. Bu nedenle, perovskit yapıdaki ferroelektriklerde uzun erimli

dipol etkileşmeler, yumuşak kip ve diğer kiplerin harmonik katkılarını azaltarak harmonik olmayan durumların ortaya çıkmasına sebep olur.

Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin düşük frekans dielektrik özellikleri geçirgenliğe, tek fonon katkısıyla tanımlanmaktadır. Denklem 3.48 ve 4.31 göz önüne alınırsa düşük frekans dielektrik özellik;

$$e(T) = e_0 + \frac{Z^2(f)k_v}{k_f(T)} \quad (4.35)$$

$$e(T) = e_0 + \frac{Z^2(f)T_c k_v}{k_0 |A|(T - T_c)}$$

ile tanımlanır. Yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli ile elde edilen denklem 4.35 Curie Weiss kanununu sağlamaktadır. Ferroelektrik faz geçişi civarında yüksek dielektrik geçirgenliği herhangi bir anormallik olmamasına rağmen düşük dielektrik geçirgenliğinde anormal davranışlar olması, ferroelektrik özelliklerin oluşmasına kristal örgüsü tarafından oynanan önemli rolün direk göstergesidir. Ayrıca, denklem 4.36'deki sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti, atomik kütleyle de bağlı kalır.

Enine optik fonona karşılık gelen titreşimin faz geçiş sıcaklığında donmuş olması ve sonlu bir dipol momentine değerine sahip olması, simetrisi farklı olan yeni bir yapı üretmektedir. Bundan dolayı, ferroelektrik geçiş sıcaklığında, T_0 , yumuşak optik kipe karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabiti $k_f(T_0) = 0$ şeklinde tanımlanmıştır. Denklem 4.29'da $k_f(T_0) = 0$ bağıntısının yardımıyla ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı, T_0 ,

$$\begin{aligned}
T_0 &= \frac{k_0}{F} \left[\Lambda - \frac{w_0}{2\Delta_{eg}} \Lambda^2 - 1 \right] \\
&= \frac{k_0 \Delta_{eg}^3}{16k_B l^4} \left[\frac{4l^2}{w_0 \Delta_{eg}} - \frac{8l^4}{w_0 \Delta_{eg}^3} - 1 \right]
\end{aligned} \tag{4.36}$$

şeklinde bulunur. w_0 , ($m^{-1/2}$ fonksiyonu olarak) indirgenmiş kütleyle bağlı olduğu için ferroelektrik geçiş sıcaklığı ile atomik kütle arasındaki ilişki deneye uyumludur. Perovskit yapıdaki ferroelektriklerdeki faz geçişleri üzerine yapılan deneysel çalışmalar ferroelektrik geçiş sıcaklığı ile atomik kütle arasındaki ilişkinin doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Bu yüzden, yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli kullanılarak T_0 ile m arasındaki ilişkinin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülür (bölüm 2’de).

Denklem 4.26 ve 4.29’de görüldüğü gibi, yumuşak fonon frekansı ile indirgenmiş kuvvet sabiti hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağlı kalmaktadır.

Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin faz geçiş sıcaklıklarının izotop yerleştirmeyele değiştiği gözlenmiştir (denklem 4.36). Perovskit yapıdaki ferroelektriklerde aynı elementin farklı izotop karışımları yapıldığında faz geçiş sıcaklığının değiştiği görülmüştür. Bu yüzden, faz geçiş sıcaklığının izotop kütlelerine bağlılığı, örgü titreşimleri ve elektron-örgü etkileşimlerinin perovskit yapıdaki ferroelektriklerde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Aslında bu temel bir sonuçtur, çünkü perovskit yapıdaki ferroelektriklerde faz geçiş sıcaklığı, örgü iyonlarının çekirdeğinin kütlelerinin bir özelliğidir. Çekirdeğin kütleindeki değişim kristaldeki fononun özellikleri üzerine etki (örneğin fonon frekansındaki değişim) yapmaktadır. Bu nedenle, ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı, T_0 , ile yumuşak optik fononun indirgenmiş kütlesi, m , arasındaki ilişki;

$$T_0 \propto m^a \tag{4.37}$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada, a T_0 ile m ilişkisinde m 'nun kuvvetidir. Denklem 4.37'den yararlanılarak a ;

$$a = \frac{m}{T_0} \frac{dT_0}{dm} = \frac{m}{T_0} \frac{d}{dm} \left(\frac{k_0}{F} \left[\Lambda - \frac{\sqrt{k_0}}{\sqrt{m}} \frac{\Lambda^2 - 1}{2\Delta_{eg}} \right] \right) \quad (4.38)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem 4.38'de gerekli sadeleştirme yapılırsa;

$$a = 1 - \frac{1}{2 - \frac{4\Delta_{eg}(\Lambda - 1)}{w_0\Lambda^2}} = 1 - \frac{1}{2 - \frac{w_0\Delta_{eg}^4 \left(\frac{4l^2}{w_0\Delta_{eg}} - 1 \right)}{l^4}} \quad (4.39)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 4.39'da görüldüğü gibi a , hem band aralığından hem de ferroelektrik faz geçişine sebep olan enine optik kipin indirgenmiş kütlelerinden etkilenmektedir.

Hidaka, BaTiO₃'daki a 'nın değerini incelemiştir. Bulmuş olduğu a değerinin $-\infty$ ile 0 arasında değiştiğini söylemiştir. Fakat burada bir çelişki ortaya çıkmaktadır. Çünkü kendi çalışmalarına bakılırsa a , $-\infty$ ile $+\infty$ arasında değişebilmektedir. Ayrıca, bu çalışmada yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli yardımıyla elde edilmiş a değeri Hidaka'nın bulmuş olduğu a değerinden farklı olarak bulunmuştur.

$\Lambda \leq 1$ veya $\Lambda \geq 1$ durumunda denklem 4.39'daki bağıntının her zaman sıfırdan büyük olduğu görülür. Yani $a > 0$ olur. Bu ise ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı ile indirgenmiş kütle arasındaki ilişkinin her zaman doğru orantılı olduğunu gösterir. Dolayısıyla, perovskit yapıdaki ferroelektriklerde herhangi bir elementin izotopu yerleştirilerek faz geçiş sıcaklığının nasıl değiştiği elde edilebilir. Bu denklemden faydalanılarak değişik perovskit yapıdaki ferroelektriklerde " a " üssünün aralığı bulunabilir.

Normal metal süperiletkenlikte elektron-fonon etkileşmesi durumunda a değeri -0.5 mertebesinde olmaktadır. Bunun aksine, yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli yardımıyla, ABO_3 kimyasal bileşimine sahip perovskit yapıdaki ferroelektrik malzemelerdeki a değeri her zaman pozitif değer almaktadır. Örneğin, Denklem 4.39'da $\Delta \rightarrow 1$ durumunda $a = 1/2$ dır. Bu yüzden, a değerinin 0 ile $+\infty$ arasında değişebildiği söylenebilir. Burada, kutuplanabilirlik modeli yardımıyla kuvantum paraelektrik yapıdaki kuazi (yaklaşık) perovskit yapıdaki ferroelektriklerde a teriminin pozitif değer aldığı ifade edilmiştir. (Bussmann ve Büttner, 1990).

Süperiletkenlerin aksine perovskit yapıdaki ferroelektriklerde (ABO_3 'de; ^{16}O 'nın yerine izotopu ^{18}O yerleştirdiğinde) α daima pozitif olarak bulunmuştur. Burada α güçlü bir şekilde T_0 'a ve ayrıca μ 'ye bağlı olmaktadır. Yeterince büyük T_0 için α sifıra yönelmektedir. Yani, büyük geçiş sıcaklıklarına sahip ferroelektriklerde izotop etki sıfır gözükmemektedir.

Sonuç olarak Hidaka'nın bulmuş olduğu a değeri daha önce bilinen mikroskobik teoriyle ve deneysel çalışmalarla uyuşmamaktadır ve yumuşak fononun kuvantum mekaniksel teorisini, sıfır sıcaklıkta ($T = 0$) yüksek dereceli köşe (vertex) terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli ve sonlu sıcaklıkta ($T \neq 0$) akustik fononların termal sapmalarının yardımıyla bulmuştur. Ancak, bilindiği gibi ferroelektrik dinamiğine etki yapan fononların akustik değil optik olduğu kabul edilmektedir.

Bu çalışmada, sonlu sıcaklıkta yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel etkileşme modeli kullanılarak: I) Ferroelektrik faz geçişine neden olan yumuşak optik fononun indirgenmiş kuvvet sabitinin, sonlu sıcaklıkta sıcaklıktan bağımsız ve sıcaklığa bağlı olan iki terimin toplamı şeklinde elde edilmiştir. II) Ferroelektriğe sebep olan yumuşak enine optik fonon frekansının hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağlı olduğu bulunmuştur. III) Sıcaklığa bağlı kuvvet sabitin başındaki terimin bir sabit olmadığı, bir değere sahip ve kütleyle bağlı olduğu ifade edilmiştir. IV) Perovskit yapıdaki ferroelektriklerde kısa erimli kuvvet sabiti $k^{sr} > 0$ ve uzun erimli kuvvet sabiti $k^{dd} < 0$ şeklinde elde edilmiştir. V) Ferroelektrik faz

geçiş sıcaklığı ile yumuşak fononun indirgenmiş kütlesi arasındaki ilişkinin doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Yani, sonlu sıcaklıklarda T_0 ile m ilişkisindeki m 'nün kuvvet terimi, α , pozitif olarak elde edilmiştir. Bulunan α terimi daha önce yapılmış olan hem teorik hem de deneysel çalışmalarla uyduğu ispatlanmıştır. VI) Elde edilen bir çok denklem daha önce yapılan çalışmalara benzememekte (Hidaka, 1993) ve elde edilen sonuçlar daha kabul görür sonuçlar olduğu söylenmiştir (bölüm 2'de). VI) Bu çalışmayı, diğer çalışmalardan ayrı kılan temel nokta, kullanılan modelde sıcaklığa bağlı herhangi bir terim ihmal edilmemiş olmasıdır.

Geçiş civarında yumuşak kipin genliği genellikle küçük olmaktadır. Bu şartlar altında Landau modelinin temel kabulüne göre malzemenin serbest enerjisi kipin genliğinin (düzen parametresi) serisi cinsinden açmak mümkün olur. Denklem 3.46'da faydalanarak serbest enerji;

$$F(u_f; T) = F_0 + \frac{1}{2}k_f(T)u_f^2 + \frac{\beta_1}{4}u_f^4 + \frac{\beta_2}{6}u_f^6 + \dots \quad (4.40)$$

şeklinde ifade edilir. Daha öncede de söylendiği gibi F_0 , b_1 ve b_2 sıcaklıktan bağımsız terimlerdir. Burada yumuşak kipin genliği denklem 3.68'de verilmiştir. Denklem 4.31 göz önüne alınarak denklem 4.40;

$$F(u_f; T) = F_0 + \frac{b_0(T - T_c)}{2}u_f^2 + \frac{b_1}{4}u_f^4 + \frac{b_2}{6}u_f^6 + \dots \quad (4.41)$$

olarak ifade edilir. Burada $b_0 = \frac{k_0|A|}{T_c}$ olarak ifade edilmektedir. Denklem 4.41'deki

b_1 katsayısı pozitif ise b_2 katsayısının katabileceği bir yenilik yoktur ve ihmal edilebilir. Sıfır elektrik alanındaki yumuşak kipin genliği denklem 4.41'den bulunur;

$$\frac{\partial F}{\partial u_f} = b_0(T - T_c)u_f + b_1u_f^3 = 0. \quad (4.42)$$

Denklem 4.42'e bakıldığında ya $u_f = 0$ yada $u_f^2 = (b_0 / b_1)(T - T_c)$ olur. $T \geq T_c$ için denklem 4.42'in kökü ancak $u_f = 0$ 'da olabilir. $T < T_c$ için sıfır elektrik alanda Landau serbest enerjisinin minimum olduğu yerde;

$$|u_f| = \left(\frac{b_0}{b_1} \right)^{1/2} (T - T_c)^{1/2} \quad (4.43)$$

şeklinde olur. Burada faz geçişi ikinci derecedendir. Çünkü geçiş sıcaklığında yumuşak kip genliğinin değeri, sıcaklığa bağlı olarak sürekli bir şekilde sıfıra gitmektedir. Örneğin, LiTaO_3 'deki geçiş ikinci derecedendir. Denklem 4.43'de görüldüğü gibi yumuşak modun genliği, hem sıcaklığın hem de indirgenmiş kütlenin bir fonksiyonu olduğu görülmektedir.

Denklem 4.41'deki b_1 katsayısı negatif ($b_1 < 0$) ise b_2 katsayısı hesaba katılmalıdır. Çünkü serbest enerjinin sonsuza gitmesini engellemek için b_2 katsayısını hesaba katmak gerekmektedir ve değeri pozitif olmalıdır. Denge koşulu göz önüne alınarak;

$$(b_0(T - T_c) - |b_1|u_f^2 + b_2u_f^4)u_f^2 = 0 \quad (4.44)$$

şeklinde yazılır. Burada, ya $u_f = 0$ dır ya da;

$$u_f^2 = \frac{|b_1| \pm \sqrt{b_1^2 - 4b_0b_2(T - T_c)}}{2b_2} \quad (4.45)$$

şeklinde olmalıdır. Geçiş sıcaklığında paraelektrik ve ferroelektrik durumların serbest enerjileri eşit olmalıdır. Denklem 4.45'de sıcaklık geçiş sıcaklığına eşit

olduğunda birinci derece geçiş sergilendiği görülür. Örneğin, BaTiO₃'deki geçiş birinci derecedendir.

Denklem 4.41'den yararlanılarak perovskit yapıdaki malzemelerin duygunluğu hesaplanır. Duygunluk;

$$c^{-1} = \left(\frac{d^2 F(u_f; T)}{du_f^2} \right) = \frac{k_0 |A|}{T_c} (T - T_c) \quad (4.46)$$

$$c = \frac{C}{(T - T_c)}, \quad C = \frac{T_c}{k_0 |A|}$$

olarak ifade edilir. Burada C , Curie Weiss sabitidir. Denklem 4.46'da görüldüğü gibi duygunluk, hem sıcaklığın hem de indirgenmiş kütlenin bir fonksiyonu olarak değişir. Curie Weiss sabiti her malzeme için farklı bir değere sahiptir. Çünkü bu sabit malzemenin geçiş sıcaklığına bağlı olmaktadır. Ayrıca denklem 4.46'daki Curie Weiss sabiti hem sıcaklığın hem de indirgenmiş kütlenin fonksiyonu olarak değişmektedir. Denklem 4.46, geçiş sıcaklığı üstünde Curie Weiss yasasını sağlarken geçiş sıcaklığı altında bu yasayı sağlamamaktadır. Ferroelektrik faz geçişi civarında malzeme duygunluğunun anormal davranışlar sergilemesi, ferroelektrik özelliklerin oluşmasına, kristal örgüsü tarafından oynanan önemli rolün doğrudan göstergesidir.

4.3 Tek İyon Modelinde Faz Geçiş Sıcaklığı

Tek iyon modelinde, biri hariç (B alt örgüsü) diğer bütün alt örgülerin atomları denge durumlarında kabul edilir ve B alt örgüsündeki her bir atom, potansiyel enerjisine eklenen küçük anharmonik terimi olan bağımsız harmonik salıncı gibi davranır. Salıncılar sadece B alt örgüsünün ortalama yerdeğiştirmesi ile indüklenen, ortalama iç elektrik alan aracılığı ile etkileşmektedir. Basitleştirilmiş diğer modeller gibi tek iyon modeli de gerçek malzemeler üzerinde çok sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Fakat aynı zamanda, bu model karmaşık tekniklere (örneğin, ferroelektrik yumuşak fonon kiplerinin anharmonik etkileşmelerinin

renormalize perturbasyon teorisi gibi) ihtiyaç duymaksızın malzeme hakkında yeterli bir anlayış vermektedir.

Curie sıcaklığı T_0 ;

$$k_f(T_0) = 0 \quad (4.47)$$

denklemin çözümü olarak verilir. Denklem 3.63'e göre;

$$k_f(T) = V_0(1 - \xi) + \xi^2 \overline{bu^2}(T)$$

$$b = 3b_1 + 2b_2 \quad (4.48)$$

$$\overline{u^2}(T) = \frac{\hbar}{2M\Omega} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T}, \quad \Omega = \sqrt{\frac{a}{M}},$$

şeklinde ifade edilir. Burada M ferroelektrik olarak aktif iyonun kütlesidir.

$k_f(T) = k_h + k_{ah}(T)$ bağıntısı göz önüne alınırsa;

$$k_h = V_0(1 - x), \quad x = \frac{V_0}{a} \quad (4.49)$$

olduğu bulunur. Böylece denklem 4.47 tekrar yazılırsa;

$$x^2 \overline{bu^2}(T_0) = -k_0 = (x - 1)V_0 \quad \text{veya} \quad \overline{u^2}(T_0) = (1 - x^{-1}) \frac{a}{b} \quad (4.50)$$

ifadesi bulunur. Yüksek sıcaklık limitinde ($T \geq \hbar\Omega/2$);

$$\frac{\hbar}{2} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T} = \frac{1}{z} + \hbar^2 \frac{z}{12} - \hbar^4 \frac{z^3}{720} \dots = \frac{1}{z} \left(1 + \frac{(\hbar\Omega)^2}{12} - \frac{(\hbar\Omega)^4}{720} \dots \right) \quad (4.51)$$

açılımı kullanılırsa denklem 3.66 ve 3.68 açılımında ($T \geq \hbar\Omega/2$) için;

$$\overline{u^2}(T) = \frac{T}{a} + \frac{\hbar^2}{12} \frac{1}{MT} \quad (4.52)$$

olduğu görülebilir. 4.52 ve 4.50 denklemleri kullanılarak, $\overline{u^2}(T)$ klasik değerine ilk kuvantum düzeltmesi olan T_c denklemi elde edilebilir;

$$T_0^2 - (1 - \xi^{-1}) \frac{a^2}{b} T_0 + \frac{1}{12} (\hbar\Omega)^2 = 0. \quad (4.53)$$

Üçüncü terim (kuvantum neden) ihmal edilirse, tek iyon modelinde Curie sıcaklığı için verilen klasik ifade elde edilmiş olur;

$$T_0^{cl} = (1 - x^{-1}) \frac{a^2}{b} = (1 - x^{-1}) E^{sr}. \quad (4.54)$$

Burada $E^{sr} = a^2/b$ gösterimi kısa erimli etkileşme enerjisi için kullanılmıştır. Denklem 4.54'den $T_0^{cl} (0K)$ için fiziksel olarak anlamlı değer sadece $x > 1$ için, yani eğer $a < V_0$ ise, olduğu bulunur. Denklem 4.53 yeniden düzenlendikten sonra;

$$T_0^2 - T_0^{cl} T_0 + \frac{1}{12} (\hbar\Omega)^2 = 0 \quad (4.55)$$

bağıntısı elde edilir. İleri hesaplamalar için boyutsuz t ve d parametreleri;

$$t \equiv \frac{T_0}{T_0^{cl}}, \quad d^2 = \left(\frac{\hbar\Omega}{T_0^{cl}} \right)^2. \quad (4.56)$$

şeklinde tanımlanırsa denklem 4.55 aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenir;

$$t^2 - t + \frac{1}{12}d^2 = 0. \quad (4.57)$$

Bu denklemin çözümü hemen alınabilir;

$$t = \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{1}{3}d^2}}{2}. \quad (4.58)$$

Denklem 4.57'nin fiziksel olarak anlamlı çözümü olması için;

$$d \leq \sqrt{3} \quad \Rightarrow \quad T_0^{cl} \geq \frac{\hbar\Omega}{\sqrt{3}} \quad (4.59)$$

şeklinde olmalıdır. Denklem 4.56'dan;

$$1 \geq t \geq \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad T_0^{cl} \geq T_0 \geq \frac{1}{2}T_0^{cl} \quad \Rightarrow \quad T_0 \geq \frac{\hbar\Omega}{2\sqrt{3}} \quad (4.60)$$

olduğu görülür. $\frac{\hbar\Omega}{T_c} = 2\sqrt{3}$ değeri kullanılarak (T_c 'nin minimum değerine karşı gelen) denklem 4.60'a göre, birinci ve ikinci terimlerin her ikisinin bire eşit olduğu, fakat üçüncü terimin 1/5'e eşit olduğu bulunabilir. Böylece, sadece birinci kuvantum düzeltmesi göz önüne alınarak denklem 4.60'deki şart erişilinceye kadar klasik terim düzenlenmektedir.

4.55 denklemi kullanılarak izotopik kayma ΔT_0^{ist} (M kütleli atom için $M + \Delta M$ kütleli izotop yerleştirmesi ile) şu şekilde elde edilebilir;

$$\Delta T_0^{iso} = \frac{\partial T_0}{\partial M} \Delta M = \frac{(\hbar\Omega)^2}{2T_0 - T_0^{cl}} \cdot \frac{\Delta M}{12M}. \quad (4.61)$$

Anharmonik parametreler kısa erimli bir doğaya sahiptir, çünkü karşı gelen örgü toplamı hızlı yakınsamaktadır. Böylece $a(s)$ ve $b_1(s)$, $b_2(s)$ 'nin empirik olmayan hesaplamaları kümesel ab-initio yöntem kullanılarak bulunabilir. Diğer taraftan $V_0(s)$ 'nin empirik olmayan hesaplanması için gerçek temel ilkelerden ifadeler, hücreler arası dipol-dipol etkileşmenin, optik kuvvet sabiti $k^{dd}(s)$ 'e katkısını bulmaya yönelik kullanılabilir.

4.3.1 Tek İyon Modelinde Parametrelerin Empirik Olmayan Hesaplanması

Tek iyon modelinin doğasında var olan Harmonik (a, V_0) ve anharmonik (b_1, b_2, b) parametrelerin mikroskobik olarak belirlenmesi göz önüne alınmıştır. Fiziksel anlamları ve tanımları gereği ferroelektrik olarak aktif olan iyon için (s alt örgüsündeki);

$$\begin{aligned} a(s) &= \Phi_{xx}(ss, \dot{\mathbf{R}} - \dot{\mathbf{R}}' = 0) = \Phi_{yy}(ss, \dot{\mathbf{R}} - \dot{\mathbf{R}}' = 0) \\ &= \Phi_{zz}(ss, \dot{\mathbf{R}} - \dot{\mathbf{R}}' = 0) \approx k^{sr}(s) \end{aligned} \quad (4.62)$$

$$\begin{aligned} V_0(s) &= - \sum_{R \neq R'} \Phi_{xx}(ss, \dot{\mathbf{R}} - \dot{\mathbf{R}}') = - \sum_{R \neq R'} \Phi_{yy}(ss, \dot{\mathbf{R}} - \dot{\mathbf{R}}') \\ &= - \sum_{R \neq R'} \Phi_{zz}(ss, \dot{\mathbf{R}} - \dot{\mathbf{R}}') \approx -k^{dd}(s), \end{aligned} \quad (4.63)$$

şeklinde verilir. Burada $\Phi_{ij}(st, \dot{\mathbf{R}} - \dot{\mathbf{R}}')$ koordinat uzayında kuvvet sabit matrisinin bileşenleridir (R – Bravais örgüsü vektörüdür), $k^{sr}(s)$ s alt örgüsüne ait atom için yerel harmonik kuvvet sabitidir ve tamamıyla kısa erimli atomlar arası kuvvetler aracılığı ile belirlenmiştir. Oysaki $k^{dd}(s)$ uzun erimli hücreler arası dipol-dipol etkileşmeleri aracılığı ile belirlenmiştir.

Bu iki kuvvet sabitinin fiziksel anlamları aşağıdaki durumlar göz önüne alınırsa açığa çıkar:

1) s alt örgüsüne ait olan sadece bir atom $\mathbf{u}(s)$ kadar yer değiştirirken diğer bütün atomlar denge konumlarında sabit tutulursa kaydırılan atoma etkiyen kuvvet $k^{sr}(s)\mathbf{u}(s)$ değerine eşit olabilir.

2) s alt örgüsüne ait bütün atomlar $\mathbf{u}(s)$ kadar yer değiştirirken (yani s alt örgüsünün bütünü $\mathbf{u}(s)$ kadar yer değiştirilirse) diğer alt örgülerdeki bütün atomlar denge konumlarında sabit tutulursa kaydırılan alt örgüdeki her bir atoma etkiyen kuvvet $(k^{sr}(s) + k^{dd}(s))\mathbf{u}(s)$ değerine eşit olabilir. Anharmonik parametreler, karşı gelen örgü toplamı hızlı yakınsıyor olduğundan dolayı kısa erimlidirler. Bu yüzden $a(s)$ ve $b_1(s)$, $b_2(s)$ 'nin empririk olmayan hesaplamaları için kümesel ab-initio metodu kullanılır. Diğer taraftan $V_0(s)$ 'nin hesaplanması için diyagonal optik kuvvet sabitleri $k^{dd}(s)$ 'e (Kvyatkovskii, 1985, 1993, 2000) hücreler arası dipol-dipol etkileşme katkısının bulunması için gerçek temel ilkelerden hesap yapılabilir. Kübik kristal için;

$$k_{ii}^{dd}(s) = -k_v \frac{Z_{ii}^2(s)}{e_\infty + 2}, \quad (4.64)$$

eşitliği geçerlidir. Burada; $Z_{ij}(s)$ s alt örgüsü için Born etkin yük ifadesidir

$k_v = \frac{4pe^2}{v_0}$ ile verilmektedir. Ayrıca, ABX_3 formundaki kübik perovskit için;

$$Z_{ii}(A) = Z(A); \quad Z_{ii}(B) = Z(B)$$

$$Z_{xx}(X_I) = Z_{yy}(X_I) = Z_{yy}(X_{II}) = Z_{zz}(X_{II}) = Z_{zz}(X_{III}) \quad (4.65)$$

$$= Z_{xx}(X_{III}) = Z_\perp(X); \quad Z_{xx}(X_{II}) = Z_{yy}(X_{III}) = Z_{zz}(X_I) = Z_{II}(X)$$

değerleri göz önüne alınır. $Z(A), Z(B), Z_{\perp}(O)$ and $Z_{\parallel}(O)$ değerleri, bir çok ferroelektrik oksitler için bilinmektedir. (Zhong ve ark., 1994). Rutil yapısındaki bazı bileşikler ve kübik perovskit yapılar için kümesel ab-initio hesaplama metodu Kvyatkovskii tarafından açıklanmıştır (Kvyatkovskii, 2001, 2002).

4.4 Perovskit Yapı İçindeki Atomların Yerel Adyabatik Potansiyel Hesapları

4.4.1 Kümesel Metod ve Toplam Enerji Hesaplama Metodu

Daha önce açıklandığı gibi perovskit bileşiklerin veya bunlarla ilgili katı çözeltilerin özelliklerinin yeterli bir tanımı için atomların içinde bulunduğu yerel adyabatik potansiyel bilgisine ihtiyaç duyulabilir.

Çizelge 4.1’de BaTiO_3 ve KNbO_3 ’ta Ti ve Nb atomları için yerel adyabatik potansiyel hesabı için kümesel ab-initio hesaplama yönteminin sonuçları verilmiştir.

Bir örgü noktasında bulunan atomun yerel adyabatik potansiyelinin hesaplanması için denge durumundan olan atomik yerdeğiştirmenin fonksiyonu olarak toplam kristal enerjisi $\Delta E(h)$ hesaplanmalıdır. Bu hesap yapılırken kalan atomların perovskit kübik yapı içinde kendi denge durumunda oldukları kabul edilir [(O.E. Kvyatkovskii, 2001, 2002) referanslarında verilen yaklaşım kullanılmıştır]. Bu metod ilgilenilen kristal parçasını izole etme mantığına dayanır. Bu yapılırken doğru nokta simetrisi ve kimyasal bağlanma garanti altına alınmalıdır. Daha sonra bu kristal parçası, yarı moleküler küme ile taklit edilir. B atomu için kimyasal bağlanma ve bu bağlanma ile belirlenen yerel özellikleri yeniden üreten en küçük küme $[B(\text{OH})_6]^{n-}$ oktahedral (B = Ti için $n = 2$, B = Nb için $n = 1$) kümesidir. Kümenin yükünü indirmek için kırılmış olan O-B bağlarına hidrojen atomu 1°A mesafede eklenmiştir. Tanım gereği yerel potansiyel, kristalin biçimi bozulmuş ve bozulmamış durumları arasındaki toplam enerjilerin farkı olarak tanımlanır;

$$\Delta E(h) = E(h) - E(0). \quad (4.66)$$

Burada Δ merkezi atomun örgü noktasından yerdeğiştirmesidir. Hesaplamalar;

$$\Delta E(h) \approx \Delta E^{cl}(h) \quad (4.67)$$

yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır. E^{cl} kümenin toplam enerjisidir. Toplam enerjiler ve tek elektron küme özellikleri Hartree-Fock-Roothaan ab-initio MOLCAO SCF formalizmi kullanılarak GAMESS (Genel atomik ve moleküler elektronik yapı sistemi) kuvantum kimyası paketinin kişisel bilgisayar (PC) sürümünde yapılmıştır. Korelasyon etkileri Moller-Plescet pertürbasyon teorisi (MP2) dahilinde değerlendirilmiştir. Hesaplamalarda oksijen atomu için TZV (10s6p)/[5s3p] baz seti Dunning'in d- tipi polarizasyon fonksiyonu ile birlikte; Hidrojen atomu için, Dunning ve Hyla'nin DZV baz seti ve Ti ile Nb için (Hyla ve ark., 1981) çalışmalarından alınan büzülmemiş baz kümesi (13s,7p,5d) ve (14s,8s,7d) kullanılmıştır.

Kristaldeki atom, örneğin s alt örgüsüne aitmiş gibi göz önüne alınmalı ve merkezi denge durumundan yerdeğiştirme olarak tanımlanmalıdır. Yerel kuvvet sabitleri $k^{loc}(s) = k^{sr}(s)$, toplam kristal enerjisinin, bu atomun $h_i(s)$ yerdeğiştirmelerinin kuvvet serisindeki ikinci mertebeden terimlerin katsayıları olarak tanımlanır;

$$\begin{aligned} \Delta E(h) = & \frac{1}{2} k^{loc}(s) h^2 + \frac{1}{4} b_1 (h_1^4 + h_2^4 + h_3^4) \\ & + \frac{1}{2} b_2 (h_1^2 h_2^2 + h_1^2 h_3^2 + h_2^2 h_3^2) + J(h^6). \end{aligned} \quad (4.68)$$

Sağ taraftaki dördüncü terim, ΔE açılımındaki altıncı mertebeden anharmonik terimleri içermektedir. Denklem 4.68 göre $k^{loc} = 2\Delta E(h)/h^2 \big|_{h=0}$ (simetri açısında 4.68 denklemini doğrusal terim içermemektedir) dir. Optik kuvvet sabitleri $k(s)$ 'lerin tersine, yerel kuvvet sabitleri $k^{loc}(s)$ 'ler sadece kısa erimli etkileşmelerden kaynaklı katkı içermektedir, yani $k^{loc}(s) = k^{sr}(s)$ dir. Optik kuvvet

sabitleri ise uzun erimli hücreler arası dipol-dipol etkileşmelerden katkılar sağlamaktadır (Kvyatkovskii, 1985, 1993, 2000 ; Kvyatkovskii ve Maksimov, 1988). $k^{loc}(s)$ 'e Madelung enerji katkısı kübik perovskitlerde A ve B noktaları için sıfırdır.

Baretin tek iyon modeli ile yapılan hesapların sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Çizelge 4.1 yerel kuvvet sabitleri $k^{loc}(s)$ 'in kümesel ab-initio hesaplama sonuçlarını içermektedir, yani denklem 4.53'e göre harmonik parametre, "a", BaTiO₃ ve KNbO₃ kübik perovskitlerde Ti ve Nb atomu için hesaplanmıştır. Bu bileşikler için hemen görülür ki yerel kuvvet sabitleri, atomik kuvvet sabitleri, $k_{at} = e^2 / r_0^3 \cong 2eV / A^{0.2}$ (r_0 , B-O bağ uzunluğudur), ile kıyaslandığında pozitif ve büyük oldukları görülmektedir. $k^{loc}(B)$ değerleri Nb ve Ti oksitleri için en büyüktür, bu da B-O bağ kovalentliğini dengede tutan etkinin işareti olmaktadır. Bu sonuçlar B atomunun, perovskit yapıdaki malzemenin paraelektrik fazında merkez dışı olması kabullenmesine getirmektedir. Ti ve Nb alt örgüleri için denklem 4.56'den, (Zhong ve ark., 1994) çalışmalarından alınan Born-etkin yük değerlerine karşı gelen, V_0 değerleri Çizelge 4.1'in alt kısmında verilmiştir. Düşük sıcaklıktaki kübik paraelektrik fazın ferroelektrik karasızlığı korunmuş ve denklem 4.46'de ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı için pozitif değer elde edildiği görülmüştür. Böylece ab-initio hesaplama sonuçlarının hepsi burada yeniden üretilmiştir. Diğer yeni sonuçlar, kümesel ab-initio metod kullanılarak hesaplanan anharmonik sabitler b_1 ve b_2 dirler. Görülüyor ki bu niceliklerde harmonik sabit a gibi elektron korelasyonundan etkilenmektedirler. Denklem 4.48'de a ve $b = 3b_1 + 2b_2$ hesaplanan değerleri kullanılarak bulunan Curie sıcaklığı için klasik limit T_0^{cl} Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu değerler Curie sıcaklığı için deneysel değerler $T_0^{exp}(\text{BaTiO}_3) = 400$ K ve $T_0^{exp}(\text{KNbO}_3) = 700$ K karşılaştırılabilir ve deneyle nicel bir uyuma olduğu söylenebilir. Bu, alınmış olan kümenin küçüklüğü ve tek iyon modelinin basitliğinden kaynaklı doğal bir sonuçtur. T_0 'a olan iki harmonik katkı (a ve V_0)'in çok kuvvetli yok oluşuna dikkat edilmelidir, yani $(1-x^{-1})$ çok küçüktür, çünkü

(TiO₆) ve (NbO₆) oktahedronlarında kısa erimli etkileşmenin enerji değeri büyüktür (Çizelge 4.1’de E^{sr} değeri).

Çizelge 4.1. BaTiO₃ ve KNbO₃’ta Ti ve Nb atomları için yerel adyabatik potansiyel hesabı için kümesel ab-initio hesaplama yöntemin sonuçları.

	BaTiO ₃		KNbO ₃	
	RHF	RHF+MP2	RHF	RHF+MP2
a , eV/Å ²	19.1	19.4	34.31	36.85
$\hbar\Omega$, K	471	475	454	471
$\xi = \frac{V_0}{a}$	1.034	1.018	1.029	0.958
b_1 , eV/Å ⁴	99.1	103.5	144.1	147.7
b_2 , eV/Å ⁴	-34.6	-43.3	-72.2	-84.6
$b=3b_1+2b_2$, eV/Å ⁴	224.2	223.7	287.9	271.8
$E^{sr} = \frac{a^2}{b}$, 10 ⁴ K	1.89	1.95	4.745	4.798
$T_0^{cl} = (1-\xi^{-1})E^{sr}$, K	621	345	1337	< 0
T_0 , K	590	277	1324	—
$\Delta T_0^{quant} = T_0 - T_0^{cl}$, K	-31	-68	-13	—
ΔT_0^{iso} , K	$^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{50}\text{Ti}$	1.4	3.8	—
	$^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{46}\text{Ti}$	-1.4	-3.8	—
V_0 , eV/Å ²	19.74		34.31	

Ele alınan mikroskobik yaklaşım ferroelektrik perovskitlerde Curie sıcaklığına kuvantum istatistiğinin etkilerini göz önüne alma şansı ve BaTiO₃ ve KNbO₃’de Curie sıcaklığındaki kuvantum kaymasının hesaplanmasına izin

vermektedir. Bu problem, $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{46}\text{Ti}$ veya $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{50}\text{Ti}$ izotopik yerleştirmesi ile (Hidaka ve Oka, 1987) tarafından BaTiO_3 'de Curie sıcaklığında bir kayma bulunmasından ve BaTiO_3 'de ferroelektrik faz geçişi sıcaklığı üzerine kuvantum salınımların etkilerinin Monte Carlo Simülasyonu sonuçları (Zhong ve Vanderbilt, 1996) göz önüne alındığında ilginç bir problemdir (Çizelge 4.1). Çizelge 4.1'de, denklem 4.53 ve 4.58 kullanılarak hesaplanan gerçek Curie sıcaklığı değerleri ve denklem 4.66'deki ilk kuvantum düzeltmesi göz önüne alan değerleri de verilmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında perovskit yapıdaki ferroelektrik kristallerdeki yapısal faz geçişlerinde geçiş sıcaklığı, T_c , ve genelleştirilmiş kuvvet sabiti, k_f , üzerine izotop etkisi iki ayrı model kullanılarak açıklanmıştır.

Birinci model, Matsubara Green fonksiyonları yardımıyla sonlu sıcaklıkta yüksek dereceli köşe (vertex) terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modelidir. Bu model aracılığı ile elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir: Ferroelektrik faz geçişine sebep olan yumuşak kipin indirgenmiş kuvvet sabitinin kuvantum mekaniksel teorisi oluşturulmuştur (denklem 4.1). Ferroelektrik faz geçişine sebep olan enine optik fononun frekansının ve kuvvet sabitinin, hem sıcaklığa hem de kütleye bağlı olduğu bulunmuştur (denklem 4.26 ve 4.29). Sıcaklığa bağlı kuvvet sabitinin başındaki terimin bir sabit olmadığı, bir değere sahip ve kütleye bağlı olduğu ifade edilmiştir (denklem 4.26). Faz geçiş sıcaklığı ile yumuşak optik kipin indirgenmiş kütlesi arasındaki bağıntı verilmiştir (denklem 4.37). Ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı ile yumuşak fononun indirgenmiş kütlesi arasındaki ilişkinin doğru orantılı olduğu bulunmuştur (denklem 4.36). Yani, sonlu sıcaklıklarda T_0 ile m ilişkisindeki m 'nin kuvvet terimin, α , pozitif olarak elde edilmiştir (denklem 4.39). Bulunan α teriminin, hem teorik hem de deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür (bölüm 2'de). Faz geçişi ile ilişkili olan kuvvet sabitinin, yumuşak optik fononun indirgenmiş kütlesiyle doğru orantılı olduğu elde edilmiştir (denklem 4.33). Yani, hafif izotopla zenginleştirilmiş örgünün kuvvet sabiti, daha ağır izotopla zenginleştirilmiş örgünün kuvvet sabitinden daha küçük olduğu bulunmuştur. Çünkü hafif izotopla zenginleştirilmiş örgü, ağır izotopla zenginleştirilmiş örgüden daha fazla sıfır nokta sapmaya sahip olmaktadır. Bundan dolayı, genelleştirilmiş kuvvet sabiti hem sıcaklıkla hem de indirgenmiş kütleye doğru orantılı olarak değişmektedir (denklem 4.33). Perovskit yapıdaki ferroelektrik malzemelerdeki faz geçişleri üzerine izotop yerleştirmenin etkisi nicel olarak incelenmiş ve deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.1). Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin, mikroskobik parametreye bağlı (yumuşak kipin

genliği) serbest enerjisi kullanılarak dielektrik özellikleri (dielektrik sabiti, kutuplanma, duygunluk, Curie sabiti gibi) üzerine izotop yerleştirmenin etkisi incelenmiştir. Bu model yardımıyla, yumuşak optik kipe karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin yapısı ve mikroskobik doğası incelenmiştir (denklem 4.40). Bu çalışmayı, diğer çalışmalardan ayrı kılan temel nokta, kullanılan modelde sıcaklığa bağlı herhangi bir terim ihmal edilmemiş olmasıdır.

İkinci model, tek iyon modelidir. Sonlu sıcaklıklarda perovskit yapısındaki ferroelektrik malzemenin serbest enerjisi, optik serbestlik derecesinin homojen zorlama ile etkileşme terimi yok sayılarak ifade edilmiştir. Bu serbest enerjiden faydalanılarak Baret'in tek iyon modeli yardımıyla, izotop yerleştirmenin ferroelektrik faz geçiş sıcaklığını nasıl indüklediği belirlenmiştir (denklem 4.61). Ayrıca, bu modelde faz geçiş sıcaklığının klasik bölgede nasıl değiştiği ifade edilmiş ve yapılan hesapların sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de verilen sonuçlar, iki yöntemle elde edilmiştir. Bunlar herhangi bir etkileşme göz önüne alınmaksızın yapılan Hartree-Fock (RHF) hesaplamaları ve elektron-elektron korelasyonunu da hesaba katan Moller Pleset Perturbasyon yöntemi (RHF+MP2) dir. Kümesel yaklaşım yapılarak, b_1 , b_2 anharmonik parametreleri ve toplam enerji ifadesi GAMESS kuantum kimya paket programı aracılığıyla hesaplanmıştır.

BaTiO₃'nın geçiş sıcaklığı üzerine izotop etkisi konusunda Hidaka'nın bulmuş olduğu a değeri, daha önce bilinen mikroskobik teoriyle ve deneysel çalışmalarla uyuşmamaktadır (Bussmann ve Buttner, 1990 ; Itoh ve ark., 1999 ; Kvyatkovskii, 2000, 2001, 2002). Hidaka, yumuşak fononun kuvantum mekaniksel teorisini sıfır sıcaklıkta ($T = 0$) yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli ve sonlu sıcaklıkta ($T \neq 0$) akustik fononların termal sapmaları yardımıyla bulmuştur. Ancak, bilindiği gibi ferroelektrik dinamiğine etki yapan fononlar akustik değil optik fononlardır.

Tüm bu çelişkiler ve elektron-fonon etkileşiminin ferroelektrik'deki önemi göz önünde bulundurularak yapılan çalışmada yumuşak fononun kuvantum mekaniksel teorisi, sonlu sıcaklıklarda yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli yardımıyla bulunmuştur. Ayrıca, elde

edilen a değerinin daha önceki çalışmalarla uyumluluğunu tespit etmek için tek iyon modeli kullanılarak yumuşak fononun indirgenmiş kütlesi, m , ve faz geçiş sıcaklığı, T_0 , arasındaki bağıntıdan elde edilen a değerinin hangi aralıkta değiştiği araştırılmıştır (Çizelge 4.1).

Çalışmanın birinci kısmında Hidaka'nın kabullenmeleriyle yola çıkılmasına rağmen türetilen denklemler daha açık olmuştur. Yapılan çalışmanın sonuçları birçok malzemenin fiziksel özelliklerini incelemek için iyi bir taban oluşturulabilir ve perovskit yapıdaki ferroelektrik malzemelerin fiziksel özelliği hakkında sağlıklı bilgiye sahip olunabilir.

İzotop yerleştirme ile indüklenen ferroelektrik örgü kararsızlığının sebebinin anharmonik etkileşimler ve kuvantum kaynaklı olduğu gösterilmiştir (denklem 4.26 ve 4.60). Ayrıca, atomik kütlelerin artışından meydana gelen ferroelektrik geçişin, sıfır nokta atomik hareketin baskısı sonucunda olduğu belirlenmiştir (denklem 4.23).

Örgü titreşimlerinin kuvantum mekanik teorisine göre atomlar $T \rightarrow 0$ 'da bile hareket ettiklerinden dolayı kristalin temel durum enerjisine bir katkı sağlamaktadırlar. Bundan dolayı, sıfır nokta enerjisinin atomik kuvvet sabitlerine katkı verdiği ve bu sabitlerin atomik kütleyle bağlı olduğu gösterilmiştir (denklem 4.24).

İzotop yerleştirmeye indüklenen ferroelektrik örgü kararsızlığının, kuvantum limitte ferroelektrik yumuşak kipe karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitindeki anharmonik terimlerin atomik kütleyle bağlı olmasından dolayı oluştuğu gösterilmiştir. İzotop değişimiyle indüklenen düşük sıcaklık ferroelektrikliğin bir kıstası formüle edilmiştir (denklem 4.39 ve 4.61). Ancak, bu bütün perovskit yapıdaki ferroelektriklerde, ferroelektrik kararsızlığın izotop değişimiyle indükleneyeceği anlamına gelmez. Örneğin, KNbO_3 'de ferroelektrikliğin izotop değişimiyle indüklendiği görülmemiştir (Çizelge 4.1).

İleriki çalışmalarda: Monte Carlo ve Path integrallerin yardımıyla perovskit yapıdaki malzemelerde kuvantum etkinin teorisi çalışılabilir ve elde edilmiş olan sonuçlar test edilebilir. Bu yaklaşımlar kullanılarak kübik perovskit bileşiklerde yapısal faz geçişleri üzerinde kuvantum sapmaların etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- ABRAHAMSON, S. C., and KEVE, E. T., 1971. Structural Basis of Ferroelectricity and Ferroelasticity. *Ferroelectrics*, 2: 129-154.
- ABRAHAMSON, S. C., KURTZ, S. K., and JAMIESON, P. B., 1968. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics. *Phys.Rev.*, 172: 551-553.
- ABRIKOSOV, A. A., GORKOV, L. P., DZIALOSHINSKI, I. E., and SILVERMAN, R. A., 1963. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*. Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
- ANDERSON, P. W., 1960. In *Fizika Dielektrikov*. Akad. Nauk., SSSR, Moscow.
- BANTLE, W., 1942. Heat Capacity of Seignette-Electric Substance Dielectric Measurements on KD_2PO_4 . *Helv. Phys. Acta*, 15: 373-404.
- BARRETT, J. H., 1952. Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals. *Phys.Rev.*, 86: 118-120.
- BARDEEN, J., and PINES, D., 1955. Electron-Phonon Interaction in Metals. *Phys. Rev.*, 99: 1140-1150.
- BILZ, H., BUSSMANN, A., BENEDEK, G., BUTTNER, H., and STRAUCH, D., 1980. Microscopic Model of Ferroelectric Soft Modes. *Ferroelectrics*, 25: 339-342.
- BILZ, H., BENEDEK, G., and BUSSMANN, A. H., 1987. Theory of Ferroelectricity: The Polarizability Model. *Phys. Rev. B*, 35: 4840-4849.
- BLINC, R., and ZEKI, B., 1974. *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. Elsevier, New York.
- BORN, M., and HUANG, K., 1954. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford.
- BUSH, G., 1938. New Dielectrics of The Rochelle Salt Type. *Helv. Phys. Acta*, 11: 269-298.
- BUSSMANN, A. H., BILZ, H., and BENEDEK, G., 1989. Applications of The Polarizability Model to Various Displacive-Type Ferroelectric Systems. *Phys.Rev.B*, 39: 9214-9223.

- BUSSMANN, A. H., and BUTTNER, H., 1990. Isotope Effect on Displacive-Type Ferroelectric-Phase-Transition Temperatures. *Phys.Rev. B*, 41: 9581-9584.
- BUSSMANN, A. H., and BUTTNER, H., 1992. Ferroelectricity in Oxides. *Nature*, 360: 541.
- BUSSMANN, A. H., BISHOP, A. R., and BENEDEK, G., 1996. Quasiharmonic Periodic Traveling-Wave Solutions in Anharmonic Potentials. *Phys.Rev. B*, 53: 11521-11530.
- BUSSMANN, A. H., 1997. Electron-Phonon-Interaction-Driven Anharmonic Mode-Mode Coupling in Ferroelectrics: The Origin of Acoustic-Mode Anomalies. *Phys.Rev.B*, 56: 10762-10765.
- BUSSMANN, A. H., BUTTNER, H., and BISHOP, A. R., 2000. Stabilization of Ferroelectricity in Quantum Paraelectrics by Isotopic Substitution. *J.Phys.Con.Mat.*, 12: L115-L120.
- BUSSMANN, A. H., HELMUT, B., and NARESH, D., 2001. Isotope Induced Ferroelectricity. *Journal of Superconductivity*, 14: 269-272.
- CATTOPADHYAY, T., et. al., 1984. Temperature and Pressure Induced Phase Transition in IV-VI Compounds. *Rev. Phys. Appl.*, 19: 807-813.
- COHRAN, W., 1961. Crystal Stability and The Theory of Ferroelectricity. *Adv. Phys.*, 10: 401-420.
- DEVONSHIRE, A. F., 1949. Theory of Barium Titanate I. *Phil.Mag.*, 40: 1040-1063.
- DEVONSHIRE, A. F., 1951. Theory of Barium Titanate II. *Phil.Mag.*, 42: 1065-1079.
- DEVONSHIRE, A. F., 1954. Theory of Ferroelectrics. *Adv.Phys.*, 3: 85-130.
- GHOSEZ, E., COCKAYNE, E., WAGHMARE, U. V., and RABE, K. M., 1999. Lattice dynamics of BaTiO₃, PbTiO₃, and PbZrO₃A Comparative First-Principles Study. *Phys. Rev. B*, 60: 836–843.
- GINZBURG, V. L., 1945. The Dielectric Properties of Crystals of Seignettelectric Substances and of Barium Titanate. *Zh.Eksp.Teor.Fiz.*, 15: 739-749.

- GINZBURG, V. L., 1949. Polarizasyon and Piezoelectric Effect in BaTiO₃ Near the Ferroelectric Transition Point. *Zh.Eksp.Teor.Fiz.*, 19: 36-41.
- HIDAKA, T., and OKA, K., 1987. Isotope Effect on BaTiO₃ Ferroelectric Phase Transitions. *Phys. Rev. B*, 35: 8502-8508.
- HIDAKA, T., and OKA, K., 1990. Nonhydrogen Isotope Effects on Structural Phase Transitions in Dielectric Crystals. *Phys. Rev. B*, 42: 8295-8304.
- HIDAKA, T., 1993. Theory of The Non-hydrogen-Isotope Effect on Displacive-Type Ferroelectricity. *Phys. Rev. B*, 48: 9313-9320.
- HOLDEN, A. N., MATTHIAS, B. T., MERZ, W. J., and REMEIK, J. P., 1955. New Class of Ferroelectrics. *Phys.Rev.*, 98: 546.
- HYLA, I., DEMUYNCK, J., STRICH, A., and BENARD, M., 1981. Gaussian Basis Sets for The Transition Metals of The First and Second Series. *Journal of Chemical Physics*, 75: 3954-3961.
- ITOH, M., WANG, R., INAGUMA, Y., YAMAGUCHI, T., SHAN, Y. J., and NAKAMURA, T., 1999. Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite. *Phys. Rev. Lett.*, 82: 3540-3543.
- ITOH, M., and RUIPING, W., 2000. Quantum ferroelectricity in SrTiO₃ induced by oxygen isotope Exchange. *Applied Physics Letters*, 76: 221-223.
- JAFFE, B., ROTH, R. S., and MARZULLO, S., 1954. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. *J. Appl. Phys.*, 25: 809-810.
- KITTEL, C., 1951. Theory of Antiferroelectric Crystals. *Phys. Rev.*, 82: 729-732.
- KONSIN, P., and SORKIN, B., 2002. Microscopic Electron-Phonon Theory of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. *Ferroelectrics*, 270: 399-404.
- KONSIN, P., and SORKIN, B., 2003. Dependence of The Dielectric Constant on Electric Field in SrTi(¹⁶O_{1-x} ¹⁸O_x)₃ at Oxygen Substitution. *Ferroelectrics*, 283: 23-38.
- KUGEL, G., FONTANA, M. D., and KRESS, W., 1987. Lattice Dynamics of KTa_{1-x}Nb_xO₃ Solid Solutions in The Cubic Phase. *Phys. Rev. B*, 35: 813-820.

- KVYATKOVSKII, O. E., 1985. Internal Field Effects in Semiconductors and Insulators. *Fiz. Tverd. Tela*, 27: 2673-2682.
- KVYATKOVSKII, O. E., and MAKSIMOV, E. G., 1988. Microscopic Theory of The Lattice Dynamics and The Nature of The Ferroelectric Instability in Crystals. *Usp. Fiz. Nauk.*, 154: 3-48.
- KVYATKOVSKII, O. E., 1993. Structure of The Dipole Tensor and Influence of The Dipole-Dipole Interaction on Dielectric Properties and Long-Wavelength Optical Lattice Vibrations in Insulators and Semiconductors. *Fiz. Tverd. Tela*, 25: 2154-2169.
- KVYATKOVSKII, O. E., 2000. Quantum Effects in Incipient and Low-Temperature Ferroelectrics. *Phys. Solid State*, 43: 1401-1419.
- KVYATKOVSKII, O. E., 2001. Theory of Isotope Effect in Displacive Ferroelectrics. *Solid State Communications*, 117: 455-459.
- KVYATKOVSKII, O. E., 2002. Theory of Isotope Effect in $\text{SrTi}(\text{}^{16}\text{O}_{1-x}\text{}^{18}\text{O}_x)$, *Ferroelectrics*, 265: 59-66.
- KVYATKOVSKII, O. E., 2002. On The Nature of Ferroelectricity in $\text{Sr}/\text{sub } 1-x/\text{A}/\text{sub } x/\text{TiO}/\text{sub } 3/$ and $\text{KTa}/\text{sub } 1-x/\text{Nb}/\text{sub } x/\text{O}/\text{sub } 3/$ Solid Solutions. *Phys. Solid State*, 44: 1135.
- LINE, M. E., and GLASS, A. M., 1977. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Pres, Oxford.
- LINE, M. E., 1969. Statistical Theory for Displacement Ferroelectrics. *Phys. Rev.*, 177: 797-812 .
- MAHAN, G. D., 1986. Many Particle Physics. Plenum Press, New York.
- MARADUDIN, A. A., et. al., 1963, "Solid State Physics", Suppl3, Academic Press Ny.
- MATTHIAS, B. T., 1949. New Ferroelectric Crystals. *Phys. Rev.*, 75: 1771.
- MATTHIAS, B. T., and REMAIKE, J. P., 1949. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure. *Phys. Rev.*, 76: 1886-1887.
- MATTHIAS, B. T., and REMEIKA, J. P. 1956. Ferroelectricity in Ammonium Sulfate. *Phys. Rev.*, 103: 262.

- MAXWELL, E., 1950. Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury
Phys.Rev., 78: 477.
- MERZ, W. J., 1949. The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain
Crystals. Phys. Rev., 76: 1221-1225.
- MIGONI, R., BILZ., H., and BAUERLE, D., 1976. Origin of Raman Scattering and
Ferroelectricity in Oxidic Perovskites. Phys.Rev.Lett., 37: 1155-1158.
- MUELLER, H., 1940. Properties of Rochelle Salt. Phys. Rev., 57: 829-839.
- MUELLER, H., 1940. Properties of Rochelle Salt. III. Phys. Rev., 58: 565-573.
- PEPINSKY, R., JONA, F., and SHIRANE, G., 1956. Ferroelectricity in The Alums.
Phys.Rev., 102: 1181-1182.
- REYNOLDS, C. A., SERIN, B., WRIGHT, W. H., and NESBITT, L. B., 1950.
Superconductivity of Isotopes of Mercury. Phys.Rev., 78: 487.
- RUIPING, W., and ITOH, M., 2001. Suppression of the quantum fluctuation in ¹⁸O-
enriched strontium titanate. Phys. Rev. B, 64: 174104.
- ROBERTS, S., 1947. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate.
Phys.Rev., 71: 890-895.
- ROBERTS, S., 1950. Dielectric Properties of Lead Zirconate and Lead Zirconate. J.
Am. Ceram. Soc., 33: 63-66.
- SAMARA, G. A., 1973. Effects of Deuteration on The Static Ferroelectric
Properties of Potassium Dihydrogen Phosphate. Ferroelectrics, 5: 25-37.
- SAWADA, S., NOMURA, S., FUJII, S., and YOSHIDA, I., 1958. Ferroelectricity in
NaNO₂", Phys. Rev. Lett., 1: 320-321.
- SAWAGUCHI, E. J., 1953. Ferroelectricity Versus Antiferroelectricity in The Solid
Solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃. Phys.Soc. Jpn., 8: 615-629.
- SAWYER, C. B., and TOWER, C. H., 1930. Rochelle Salt as a Dielectric. Phys.
Rev., 35: 269-273.
- SCHMELTZER, D., 1983. Quantum Ferroelectrics: A Renormalization-Group
Study. Phys.Rev.B, 28: 459-461.
- SCOTT, J. F., 1974. Soft Mode Spectroscopy: Experimental Studies of Structural
PhaseTransitions. Rev. Mod. Phys., 46: 83-128.

- SHIGEMATSU, H., NAKADAIRA, H., FUTATSUGI, T., and MATSUI, T., 2000. Ti Isotope Effect on Ferroelectric Phase Transition of PbTiO_3 Studied by Heat Capacity Measurement. Elsevier, *Thermochimica Acta*, 352-353.
- SHIRANE, G., HOSHINO, S., and SUZUKI, K., 1957. X-Ray Study of The Phase Transition in Lead Titanate. *Phys. Rev.*, 80: 1105-1106.
- SHIRANE, G., 1974. Neutron Scattering Studies of Structural Phase Transitions at Brookhaven. *Rev. Mod.Phys.*, 46: 437-449.
- SLATER, J. C., 1950. The Lorentz Correction in Barium Titanate. *Phys. Rev.*, 78: 748-761.
- SLATER, J. C., 1941. Theory of The Transition in KH_2PO_4 . *J. Chem. Phys.*, 9: 16-33.
- SMOLENSKII, G. A., 1950. Nev Ferroelectric of Complex Composition of the Type $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Sov.Phys.Solid State*, 1: 150-151.
- TAKAGI, Y., 1948. Theory of the Transition in KH_2PO_4 . *J.Phys.Soc.Jpn.*, 3: 271-272.
- TAKAGI, Y., 1952. Ferroelectricity and Antiferroelectricity of a Crystal Containing Rotatable Polar Molecules. *Phys.Rev.*, 85: 315-324.
- THOMAS, H., 1971. In *Structural Phase Transitions and Soft Modes*. Ed. Samuelsen, E.J, P. 15 Universitetsvorleiget, Oslo.
- VALASEK, J., 1920. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, 15: 537-481.
- WAINER, E., and SALOMON, A. N., 1943. Titanium Alloy Mig. Co.Elect.Rep., 9: 10.
- WEYRICH, K. H., and SIEMS, R., 1985. Deformation Charge Distribution and Total Energy for Perovskites. *Z. Phys.*, 61: 63-68.
- WUL, B. M., and GOLDMAN, I. M., 1945. Dielectric Constant of Barium Titanate as a Function of Strenght of an Alternating Field. *C.R. Acad. Sci. URSS.*, 46: 177-179.
- XU, Y., 1991. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. North Holland.

- YAMADA, Y., and SHIRANE, G., 1969. Neutron Scattering and Nature of the Soft Optical Phonon in SrTiO_3 . J. Phys. Soc.Jap., 26: 396-403.
- ZHONG, W., KING-SMITH, R. D., and VANDERBILT, D., 1994. Giant LO-TO Splittings in Perovskite Ferroelectrics. Phys. Rev. Lett., 72: 3618-3621.
- ZHONG, W., and VANDERBILT, D., 1996. Effect of Quantum Fluctuations on Structural Phase Transitions in SrTiO_3 and BaTiO_3 . Phys. Rev. B, 53: 5047–5050.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Van-Gürpınar'a bağlı Savacık köy'ünde doğdum. İlkokul öğrenimimi 1986'da Hacıbekir İlkokulunda, orta ve lise öğrenimimi 1993 yılında Mehmet Akif Ersoy Lisesinde tamamladım. Aynı yıl Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandım. 1997'de fizik bölümünü birincilikle bitirdim. 1997 yılında fizik bölümünün açmış olduğu Arş.Gör. sınavını kazandım ve aynı yıl yüksek lisansa başladım. 2000 yılında yüksek lisansı bitirdim ve 2001'de Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde doktora başladım.