

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKILI – KATKISIZ TlInS₂
FERROELEKTRİK KRİSTALLERİNİN
HİSTEREZİS LOOP ARAŞTIRILMASI**

Engin YAZICI

YÜKSEK LİSANS

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKILI – KATKISIZ TlInS₂
FERROELEKTRİK KRİSTALLERİNİN
HİSTEREZİS LOOP ARAŞTIRILMASI**

Engin YAZICI

YÜKSEK LİSANS

FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI

PROF. DR. MİR HASAN SEYİTSOY

GEBZE

2011

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KATKILI – KATKISIZ TlInS₂ FERROELEKTRİK KRİSTALLERİNİN HİSTEREZİS LOOP ARAŞTIRILMASI

YAZAR ADI: ENGİN YAZICI

Bu tez çalışmasında TlInS₂ (talyum indiyum sülfür) kristalinin katkılı ve katkısız durumlarda histerezis eğrileri incelenmiştir. Histerezis eğrilerini elde etmek için Sawyer – Tower Metodu kullanılmıştır. Bunun yanında katkılı ferroelektrik kristalin, ışığın farklı dalga boyları altında ölçümleri yapılmıştır. Işık, bu malzemenin histerezis eğrisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda karanlık ortamda yapılan histerezis eğrisi ölçümleri ile kıyaslanmıştır.

SUMMARY

THESIS SUBJECT: HYSTERESIS LOOPS INVESTIGATION OF PURE AND DOPED TlInS₂ FERROELECTRIC CRYSTALS

AUTHOR NAME: ENGİN YAZICI

In this thesis hysteresis loop of pure and doped TlInS₂ crystals have been investigated. Sawyer – Tower Method has been used. Doped TlInS₂ ferroelectric material has been exposed with lights with different frequencies. The effect of light on hysteresis loop has been examined. These findings have been compared with the hysteresis loops in dark.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince, tezimin teorik ve pratik tűm aőamalarında hiç bir yardımı esirgemedен maddi manevi her tűrlű desteęi veren kıymetli hocam Prof. Dr. Mirhasan Seyitsoy' a çok teőekkűr ederim.

alıőmalarımда gece gűndűz her zaman yanımda bűyűk bir destek olan kardeőim Enis Yazıcı' ya, deneysel aőamalarda bűyűk emeęi geçen arkadaőım Yasin Őahin' e ve deęerli katkılarından dolayı yine arkadaőım Yakup Bakıő' a sonsuz teőekkűrler ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
RESİMLER DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
2.FERROELEKTRİK MALZEMELERDE E-P EĞRİSİ	2
2.1.Ferroelektrik Kristaller	2
2.1.1.Ferroelektrik Kristallerin Sınıflandırılması	7
2.2.Simetrik ve Düzensiz Faz Geçişleri	8
2.3.TlInS ₂ Kristali	10
2.4.Kristal Kusurları	11
2.5.Kristal Kusurların Etkileri	13
2.6.Ferroelektrik Kristallerde Histerezis Eğrisi	13
2.7.TlInS ₂ Kristalinin Dielektrik Özellikleri	17

3.DENEYSEL METOD	22
3.1.Sawyer – Tower Metodu	22
3.2.DENEY DÜZENEĞİ	24
3.2.1.Pompa	25
3.2.2.Kreostat	26
3.2.3.Sensör	26
3.2.4.Lakeshore Cihazı	27
3.2.5.Sawyer - Tower Cihazı	27
3.2.6.Osiloskop	28
3.2.7.Cihazların Bağlantı Şeması	29
3.3.Deneyin Yapılışı	30
4.BULGULAR	31
4.1.Katkısız TlInS ₂ Kristali Ölçümleri	31
4.2.La Katkılı TlInS ₂ Kristali Ölçümleri	33
4.3.Yb Katkılı TlInS ₂ Kristali Ölçümleri	41
5.SONUÇ	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Tl :	Talyum
In :	İndiyum
S ₂ :	Sülfür
D :	Displacement vektörü
k _B :	Boltzman Sabiti
E :	Dış Elektrik Alan
E _c :	Zorlayıcı Elektrik Alan
P _r :	Kalıcı Polarizasyon
P _s :	Doyuma Ulaşmış Polarizasyon
χ :	Elektriksel Duyarlılık
P :	Elektrik Polarizasyon
T _c :	Curie Kritik Sıcaklığı
ω :	Frekans
ω _T :	Enine Mod Frekansı
F :	Helmholtz Serbest Enerjisi

U :	İç enerji
S :	Entropi
ρ_s :	Yük Kusuru Yoğunluğu
C :	Kapasitans (Yük Sığası)
Q :	Elektriksel Yük
V :	Voltaj
ϵ' :	Dielektrik Sabitinin Reel Kısmı
ϵ'' :	Dielektrik Sabitinin Sanal Kısmı
ϵ_∞ :	Dielektrik Sabitinin Minimumu
K :	Kelvin
La :	Lantanyum
Yb :	İtterbiyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Elektrik alan uygulanan malzemedeki yönelimler.	3
2.2 Bir su molekülünün polar yapısı.	3
2.3. Histerezis döngü diyagramı ($T < T_c$)	5
2.4 II.tür faz geçişinde dielektrik sabitinin maksimumu.	5
2.5. II. ve I. tür faz geçişinde sıcaklık- kutuplama grafiği	5
2.6. $BaTiO_3$ kristalinin $120^\circ C$ nin altındaki atomların kayma yönleri.	6
2.7. Polarizasyon – Serbest Enerji Grafikleri: a) Simetrik faz (paraelektrik)	
b) Ferroelektrik faz	9
2.8. Düzensiz faz değişimi sonucu oluşan yeni atomik pozisyonlar	
(siyah noktalar) ve yer değiştirmenin dalga yapısı.	10
2.9. $TlInS_2$ kristalinin faz geçiş diyagramı	10
2.10. $TlInS_2$ kristalinin geometrik yapısı; C kristalografik eksen , C^*	
psödötetragonal eksen, (a) InS_4 tetrahedron , (b) tetrahedral	
kompleks yapı [Sardarly et al, 2003].	12
2.11. FD Frenkel, SD Schottky kusurları [Srimala, 1985].	13
2.12. Malzeme içinde elektriksel yük kusurları ve perdelenmesi:	
a) $E_{dış} = 0$ b) $E_{dış} \neq 0$ [Morozovska and Eliseev, 2004].	13

- 2.13. a) İdeal kapasitörün b) İdeal direncin E-P grafikleri
[Stewart et al, 1999]. 15
- 2.14. a) Paralel bağlı ideal kapasitör + direnç b) Ferroelektrik malzeme için
E-P grafikleri [Stewart et al, 1999]. 15
- 2.15. Histerezis eğrisi ve kritik noktalar [Stewart et al, 1999]. 16
- 2.16. Elektrik alan uygulanacak malzemenin kesiti. 17
- 2.17. Malzemeye uygulanan elektrik alana karşı domainlerin gösterdiği
tepkinin modellenmesi. 17
- 2.18. TIInS₂ kristalinin katlara paralel 1 Khz frekanstaki
 ϵ' ve ϵ'' sıcaklık grafiği. 19
- 2.19. La katkılı TIInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin karanlık ortamda
sıcaklığa bağımlılığı [Seyidov et al, 2009]. 20
- 2.20. La katkılı TIInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağımlılığının
önceden elektrik alan uygulanarak ve uygulanmadan ölçümü
[Seyidov et al, 2009]. 21
- 3.1. Histerezis eğrisi ölçümünde domainlerin gösterimi. 23
- 3.2. Sawyer – Tower Yönteminde kullanılan devre şeması. 24
- 3.3. Deneyde kullanılan cihazların bağlantı şeması. 29

RESİMLER DİZİNİ

<u>Resim</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Ölçüm yapılan sistemin genel görüntüsü.	25
3.2. Pompa.	25
3.3. Kreostat , sensör ve silikon diyotun bulunduğu "closed cycle" sistemi.	26
3.4. Lineer sıcaklık ayarlarını yapan Lakeshore cihazı.	27
3.5. Sawyer - Tower cihazı.	28
3.6. Osiloskop.	28
4.1. Katkısız TlInS ₂ kristalinin sırasıyla 50 , 70, 90 ve 110 K sıcaklıklarında (yukarıdan aşağıya) ölçülmüş histerezis eğrileri.	31
4.2. Katkısız TlInS ₂ kristalinin 130, 150, 170 ve 190 K sıcaklıklarında (yukarıdan aşağıya) ölçülmüş histerezis eğrileri.	32
4.3. Karanlık ortamda 5 kV/cm elektrik alan altında sırayla 50, 80, 110 140, 200 ve 250 K sıcaklıklarda ölçülen histerezis eğrileri.	33
4.4. Beyaz ışık altında sırayla 50, 80, 110, 140, 200 ve 250 K sıcaklıklarda ölçülen histerezis eğrileri.	34
4.5. Başlangıç polarizasyonuna sahip La katkılı kristalin sırayla 50, 80, 110, 140, 210 ve 250 K sıcaklıklarda ölçülen histerezis eğrileri.	35

- 4.6. Başlangıç polarizasyonu sıfır olan La katkılı kristalin kırmızı ışık altında sırayla 15, 50, 80, 110, 210 ve 250 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri. 36
- 4.7. Polarize edilmiş La katkılı kristalin kırmızı ışık altında sırayla 12, 30, 50, 80, 120 ve 210 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri. 37
- 4.8. Mavi ışık altında sırayla 12, 30, 70, 110, 150 ve 250 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri. 38
- 4.9. Sarı ışık altında sırayla 12, 30, 70, 110, 200 ve 230 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri. 39
- 4.10. Yeşil ışık altında sırayla 12, 30, 70, 130, 190 ve 230 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri. 40
- 4.11. Yb katkılı $TlInS_2$ kristalin karanlık ortamda farklı sıcaklıklarda (30, 50, 70, 110, 170, 190 ve 210 K) histerezis eğrisi ölçümleri. 41

1. GİRİŞ

Bu tezde amaçlanan şey, katmanlı ferroelektrik ve yarı iletken olan TlInS_2 (talyum indiyum sülfür) kristallerinde, geniş bir sıcaklık aralığında histerezis eğrisinin incelenmesi ve dış etkilere maruz kaldığında oluşan histerezis eğrisinin davranışını incelemektir. Bunun için Sawyer – Tower Metodu kullanılmış ve elde edilen bulgular incelenmiştir.

Katıhal fiziğinde kristallerin dielektrik ve ferroelektrik özelliklerinin araştırılması teknolojik gelişmelere sağlayacağı katkılar düşünüldüğünde çok değerlidir. Çünkü kalıcı kutuplanmanın oluşumu ile sonuçlanan ferroelektrik faz geçişleri incelendiğinde, ferroelektrik maddelerin bir çok ilgi çekici özellik barındırdığı anlaşılmaktadır. Son yıllarda TlInS_2 bileşiminde ardışık ferroelektrik faz geçişlerinin bulunması büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle TlInS_2 kristallerde ölçeksiz fazın oluşumu bu kristallerde sıcaklık, optik ışınlar, elektrik alanı, basınç v.b.dış etkilere, aşırı duyarlılık ve hafıza etkisi gibi özelliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Ayrıca TlInS_2 kristalinde, hem ferroelektriklik özelliğinin hem de yarı iletken bir karakteristiğinin bir arada bulunduğunun fark edilmesi, bu kristal üzerinde daha kapsamlı araştırmalar yapılmasını sağlamıştır.

Bu tez çalışmasında kullanılan katkılı ve katkısız TlInS_2 kristalinin Sawyer - Tower metodu ile elde edilen histerezis eğrileri üzerinde katkıların, dış etkenlerin de (farklı dalga boylarındaki ışık altında ve elektrik alan altında) devreye girmesi ile beraber etkisi ve karanlık ortam ölçümlerindeki etkileri değerlendirilecek , katkısız bir kristalin histerezis eğrisi üzerindeki farklılıkları ile karşılaştırılacaktır.

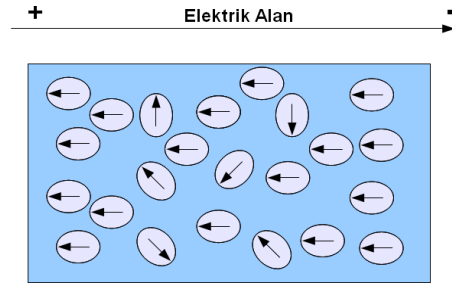
2. FERROELEKTRİK MALZEMELERDE E-P EĞRİSİ

2.1. Ferroelektrik Kristaller

Katıları metal ve metal olmayan diye ikiye ayırabiliriz. Bu iki tür katı arasındaki en büyük fark malzeme içinde bağlı olmayan elektron sayısının farklılığıdır. Bir metalin iletkenliği sıcaklık arttıkça düşer, metal olmayanların ise artar. Çünkü ametal malzemelerde bağlı elektronların oluşturduğu değerlik bandı tamamen doludur, buna karşılık iletkenlik bandı tamamen boştur. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda yalıtıcıdır. Sıcaklık arttıkça uyarılan değerlik elektronları iletkenlik bandına geçer ve iletkenlik sıcaklığın üstel fonksiyonu olarak artar. Saf olmayan bir yarı iletken yasak bandın genişliği Boltzman Sabiti ($k_B T$) ile kıyaslandığında çok büyükse yine yalıtıcı özellik gösterir. Kristal yapı katılanırsa veya kusur oluşturulmasıyla lokal enerji düzeylerinin oluşması sağlanır. Böylece bant yapısında yasak bandın bir kısmı doldurulabilir. Bu tür enerji düzeylerinin seviyesi ve dağılımı, katılmanın ve kusurların yoğunluğuna ve cinsine bağlıdır.

Yalıtıcılar düşük sıcaklıkta ve zayıf elektrik alanına maruz kaldıklarında elektrik akımı geçişine izin vermezler. Ancak uygulanan elektrik alanı, malzeme içinde elektrik alanı doğrultusunda elektriksel yük polarizasyonuna sebep olur.

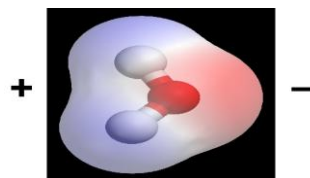
Normalde bir malzemeyi oluşturan moleküllerin polarizasyonu çok fazla olsa bile (su moleküllerinde olduğu gibi) trilyonlarca molekül her yöne doğru rastgele bir şekilde dağılacakları için malzeme içinde toplam polarizasyon sıfır olur. Yani, bir molekülün sağ yöne doğru olan polarizasyonu, başka bir molekülün sol yöne doğru olan polarizasyonu tarafından nötrlenir. Fakat bir malzemeye elektrik alan uygulanırsa moleküller o elektrik alanının etkisinde rastgele yönelmelerini terk ederek elektrik alanın yönünde yönelirler. Böylece malzemenin bir tarafı (+), diğer tarafı (-) yüklenmiş olur.



Şekil 2.1. Elektrik alan uygulanan malzemedeki yönelimler.

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi malzeme içindeki okla gösterilen bölgelere yönelim (domain) denir. Elektrik alan kaldırıldığında eğer malzeme içindeki yönelimler tamamen eski haline geri dönmüyorsa ve aynı zamanda sıcaklık ve diğer dış etkilerle birlikte malzeme içinde belli bir miktar polarizasyon kalıyorsa bu tür malzemelere "**ferroelektrik malzeme**" denir. “Ferro” eki, malzeme demir içerdiği için kullanılmış değildir. Ferroelektrik malzemeler, ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu bir özelliğe benzer bir karakter gösterdiği için isim olarak benzerlik kurulmuştur. Manyetik alan uygulanan birçok malzeme içinde mıknatıslanma oluşur. Manyetik alan kaldırıldığında bu mıknatıslanma da yok olur. Fakat bazı malzemelerde manyetik alan kaldırılmasına rağmen malzemede mıknatıslık özelliği kalıcı olur. Bu tür malzemelere ferromanyetik özelliğe sahip denir. Ferroelektrik malzemeler içinde de kalıcı elektrik alan elde edilebildiğinden bu isim tercih edilmiştir.

Malzemedeki polarizasyonun şiddeti, malzemenin elektrik alana karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olan dielektrik sabitine (ϵ) bağlıdır. Bazı malzemeler doğal olarak polarizedir. Şekil 2.2’de görülen suyun moleküler yapısı kendiliğinden polarizasyon içerir. Bu tür moleküler yapıya sahip maddeler elektrik alan uygulandığında polarizasyon şiddetleri büyük olur.



Şekil 2.2. Bir su molekülünün polar yapısı.

Polarizasyonu, malzemenin birim yüzeyindeki yük yoğunluğu olarak tanımlayabiliriz. P polarizasyon, D displacement vektörü, E elektrik alan şiddeti ise:

$$D = \epsilon_0 E = E + 4\pi P \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte

$$\epsilon = 1 + 4\pi P/E = 1 + 4\pi\chi \quad (2.2)$$

olarak bulunabilir. Burada χ , maddenin elektriksel duyarlılığı olarak ifade edilir.

Dielektrik sabiti, yalıtkanla doldurulmuş bir kondansatörün sığasındaki değişim ölçülerek belirlenebilir. Bu tür maddelerde dielektrik sabitinin polarizasyonla orantılı olduğu görülür.

Kristalin sıcaklığı değiştirilirse, termal genişlemenin sonucu olarak, atomlar arası uzaklıklar ve geometrik yapı değişir. Kristal yapıdaki bu farklılık, polarizasyonun büyüklüğünü de değiştirir. Bu olay termal bir etki sonucunda oluşmuştur ve bu tür kristaller piroelektrik kristaller olarak isimlendirilirler. Ayrıca kristallerin polarizasyon durumları mekanik deformasyonlarla da değiştirilebilir. Bu olaya da piezoelektrik özellik denir. Piezoelektrik özellik sürekli polarizasyon özelliği taşımayan bazı kristallerde de gerçekleştirilebilir.

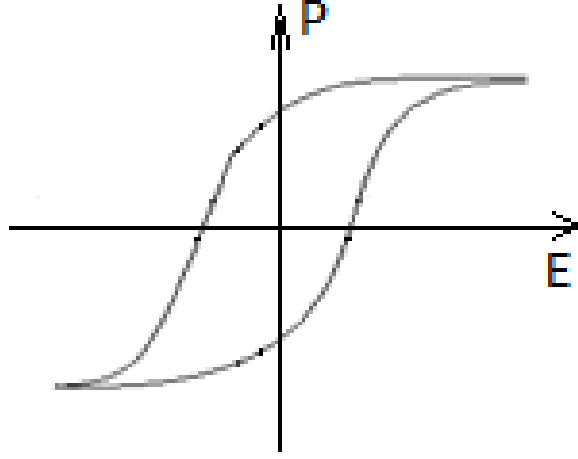
Zayıf elektriksel alanlarda polarizasyon doğrultusunu değiştiren kristallere ferroelektrikler denir. Ferroelektrik özellik hali, sıcaklık değiştirilerek Curie noktası denilen, kritik bir sıcaklık (T_c) değerinin üzerine çıkıldığında bozulabilir ve böylece ferroelektrik durumdan polarizasyonun bulunmadığı paraelektrik duruma geçilmiş olur [Durulu, 1992].

Bütün bu tanımların ışığında kristaller 32 simetri grubuna ayrılmıştır. Bunların 21'i simetrik olmayan yapıda (Piroelektrik), 10 tanesi simetrik yapıdadır. Simetrik olmayan yapıların sadece on tanesi ferroelektrik özelliktedir. Burada ferroelektrik olan simetritler 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, mm3, mm4, mm6'dır. Piroelektrik özellikteki

kristalleri lineer ve lineer olmayan diye ikiye ayırabiliriz. Lineer olmayanlar ferroelektrik özellik gösteren kristallerdir.

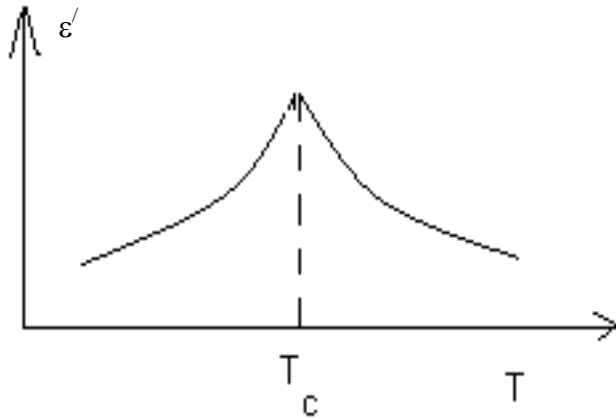
Kısaca bir kristalin ferroelektrik olması için :

1- Histerezis döngü olmalı (Elektrik Alan - Polarizasyon grafiği , Şekil 2.3).



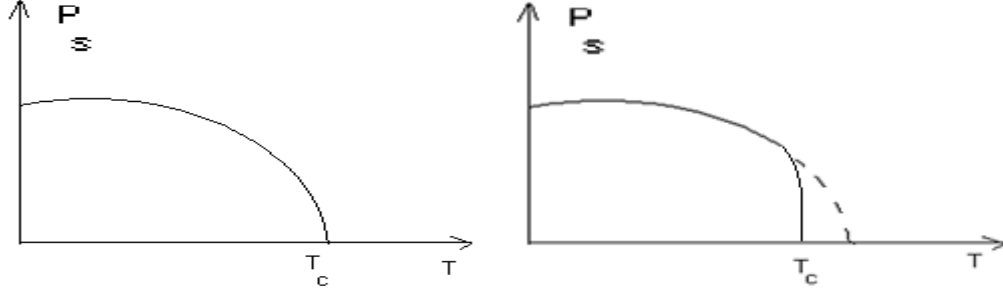
Şekil 2.3. Histerezis döngü diyagramı ($T < T_c$)

2- Faz geçiş sıcaklığında (T_c) dielektrik sabitin maksimumu olmalıdır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. II.tür faz geçişinde dielektrik sabitin maksimumu.

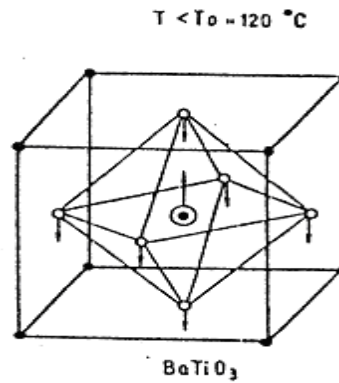
3- Piezoelektrik özelliğe sahip olmalı.



Şekil 2.5. II. ve I. tür faz geçişinde sıcaklık- kutuplama grafiği

Ferroelektrikler de kutuplama kritik sıcaklıkta atomik kayma sonucu yapısal faz geçişi ile meydana gelir. Böylece kristal bir yüksek simetrik fazdan (yüksek sıcaklıkta) bir düşük simetrik faza (düşük sıcaklıkta) geçerek yapısal bir değişikliğe uğrar buna Jahn-Teller bozunumu (biçim yitirmesi) denir ki bu kendiliğinden kutuplama sağlamaz. Bu geçiş ferrodistorsional olarak adlandırılır.

Bir örnek verecek olursak; BaTiO_3 $T_c=120^\circ\text{C}$ in üstünde kübik yapıya (mm^3) sahiptir. $T_c = 120^\circ\text{C}$ da yapısal faz geçişine uğrayarak merkezdeki Titan atomu, Ba ve O'lerin ters yönünde kaymaktadır. Böylece tetragonal yapıya geçer. (mm^4) $\text{O}_h^7 - \text{C}_{4v}^2$ (Şekil 2.6)



Şekil 2.6. BaTiO_3 kristalinin 120°C nin altındaki atomların kayma yönleri.

Ferroelektriklerde kutuplama mekanizması ile ilgili ferroelektrik düzen olarak adlandırılan iki basit mekanizma vardır. Birincisi yer değiştirme mekanizması displacive ferroelectricity ve ikincisi düzen mekanizması order-disorder tip ferroelectricity.

Displacive ferroelektrikliğin dielektrik sabiti LST (Lyddane – Sachs -Teller) denklemi ile tarif edilir.

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \quad (2.3)$$

$T \rightarrow T_c$ için ϵ_0 Curie –Weiss kanununa göre artar bu da enine mod frekansının (ω_T) azalması ile bu artış tarif edilir. [Hook and Hall,1998]

2.2.1. Ferroelektrik Kristallerin Sınıflandırılması

Ferroelektrik yapıda olduğu bilinen kristaller ve bunların düşük sıcaklıktaki polarize durumdan yüksek sıcaklıktaki polarize olmayan duruma geçişin olduğu, T_c geçiş sıcaklıkları önemlidir. Çünkü termal hareket, ferroelektrik durumu yok edici yönde etki yapar. Isıtılma esnasında bazı kristaller, ferroelektrik fazın kaybolmasından daha önce eridiği için, bu tür ferroelektrik kristallerde Curie noktası yoktur.

Ferroelektrik kristaller, düzenli- düzensiz geçişli ve yer değişimli olarak başlıca iki gruba ayrılırlar. Eğer paraelektrik fazda atomlar apolar bir bölge etrafında salınım yapıyorsa, yer değişimli bir faz geçişi sonucunda bu salınımlar polar bir noktaya kayar.

Eğer paraelektrik fazdaki salınımlar bir çift-kuyu veya çok-kuyu düzenindeki noktalar etrafında ise, düzenli-düzensiz geçiş sonucunda salınımlar bu kuyuların düzenli bir alt kümesi etrafında olur.

Son zamanlarda geçiş karakterini en dűşűk frekanslı (yumuşak) optik fonon kipleri frekansının dinamiğine bağlı olarak tanımlama eğilimi görűlmüştür. Eėer geçiş noktasında kristal içinde yumuşak bir kip ilerleyebiliyorsa geçiş yer değişimli olur. Yumuşak kip ilerlemeyip sönüyorsa gerçekte bir fonon yok demektir, sadece bu düzenli-düzensiz sistemin kuyuları arasında büyük genlikli bir sıçrama olur. Birçok ferroelektrik maddede bu iki uç durum arasındaki yumuşak fononlar oluşur. Düzenli-düzensiz sınıfındaki ferroelektrikler arasında hidrojen bağlı, yani ferroelektrik özelliklerin protonların hareketine bağımlı olduğu kristaller yer alır [Onaran 1999].

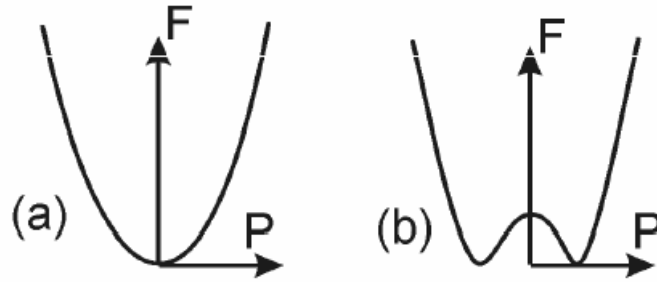
2.2. Simetrik ve Düzensiz Faz Geçişleri

Kristallerin sıcaklık veya basınçları değiştikçe bir kristal geometrisinden diğerine geçiş yapmaları mümkündür. Bu dönüşüme faz geçişi denir. Mutlak sıfırda kararlı olan bir yapı, olabilecek tüm kristal yapıları arasında en dűşűk iç enerjiye sahip olanıdır. Bu yapının hangisi olacağı basınçla değişebilir, çünkü atomik hacim küçűldüėünde sıkı paketlenmiş yapılar ve hatta metalik yapı daha elverişli duruma geçebilir. Örneėin, hidrojen ve ksenon yüksek basınç altında metalik karaktere geçerler. Başka bir yapı ilk durumdaki yapıya göre daha dűşűk frekansta bir yumuşak fonon spektrumuna sahip olabilir. Sıcaklık artırıldıkça bu yapıdaki fonon durumları ilk durum fononlarına göre daha çok sayıda uyarılır. Entropi, doluluk oranı ile artacağı için bu yapının entropisi ilk yapıya göre daha yüksek olur. O halde, sıcaklığın artmasına göre kararlı yapı ilk durumdan başka bir duruma dönüşebilir. T sıcaklığındaki kararlı yapı $F=U-TS$ serbest enerjisinin minimumu ile tayin edilir. Bir yapıdan diğerine geçiş olması için öyle bir T_c sıcaklığı olmalıdır ki; $F_A(T_c) = F_B(T_c)$ olsun.

Bazen birçok yapı mutlak sıfırda aynı iç enerjiye sahip olabilirler. Ancak bu yapıların fonon spektrumları tamamen farklı olabilir. Fonon enerjileri komşu atomların sayısı ve dağılımlarına bağlıdır. Bu büyüklüklerdeki değişim, yapının değişmesine bağlıdır. Bazı faz geçişlerinde numunenin makroskobik fiziksel özellikleri çok az değişim gösterir. Ancak geçiş, uygulanan bir strese bağlı ise kristalin mekanik şekil değişimi geçiş sıcaklığı yakınında çok daha kolay olur, çünkü iki fazın göreceli oranı gerilme altında değişecektir. Bazı yapısal faz geçişleri makroskobik elektrik özelliklerinde çarpıcı değişmelere neden olurlar.

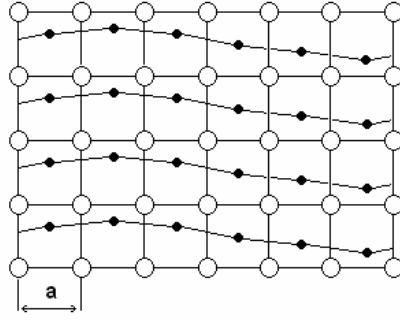
Ferroelektrik geçişler yapısal faz geçişlerinin bir alt grubunu oluştururlar. Bir alt grup kristalde kalıcı bir dielektrik polarizasyonu oluşmasıyla göze çarpar. Ferroelektrik maddeler hem teorik ve hem de teknik açıdan önemlidirler. nk genellikle dielektrik sabiti değerleri sıcaklığa kuvvetle ve anormal bir biçimde bağımlıdırlar. Bunlar arasında piezoelektrik etki, piroelektrik etki, elektro-optik etkiler sayılabilir.

Daha önce bahsedilen T_c sıcaklığının üzerinde genellikle ferroelektrik durum kaybolur. Bunun sebebi termal enerjinin, aynı doğrultudaki domainlerin yönlerini bozmasıdır. T_c sıcaklığının üzerinde kristal paraelektrik özellik gösterir. Paraelektrik terimi, mıknatıslanmadaki paramanyetizmadan esinlenerek üretilmiştir. Yani sıcaklık arttığında dielektrik sabitte ani bir dşuş gözlenir.



şekil 2.7. Polarizasyon – Serbest Enerji Grafikleri: a) Simetrik faz (paraelektrik), b) Ferroelektrik faz

Yapısal faz geçişlerinin büyük çoğunluğu yüksek sıcaklık fazının Brillouin bölgesinde özel bir noktada dalga vektörü ile uzanan bir karakteristik bozunmaya karşılık bir kristal kararsızlığı ile yükseltgenir. Bununla birlikte son yıllarda ters örgü vektörünün rasyonel fraksiyonu olarak ifade edilebilen bir dalga vektörüyle başlangıç bozulmasının ilişkilendirildiği yapısal faz değişimlerdeki gelişme ilgi çekici olmaktadır. Bu sonuçlar kesinlikle düzgün fazdaki bir kristalin durumuna benzememektedir ve bu durum düzensiz (incommensurate) faz olarak açıklanır [Axe, 1976]. Bu fazda kristal diğer kristal yapılarına benzemeyen bir yapı alır.



Şekil 2.8. Düzensiz faz değişimi sonucu oluşan yeni atomik pozisyonlar (siyah noktalar) ve yer değiştirmenin dalga yapısı.

$A^3B^3C_2^6$ kristallerinde yapısal faz geçişlerinin fark edilmesi 70'li yılların başına rastlar. Bu araştırmaların sonucu olarak [Vakrushev et. Al. 1984] katmanlı kristallerin noktasal grup simetrisinin C_{2h} dan C_2 noktasal gruba geçişi düşük sıcaklıklar bölgesinde tespit edilmiştir. 70'li yılların ortasında Raman saçılması incelemesinde $A^3B^3C_2^6$ kristallerden $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ Raman aktif enine optiksel modun yumuşamasını gözlemlenmiştir. Bu gözlemlerden sonra ortaya çıkan önemli sonuçlardan birisi bu kristallerde ferroelektrik fazların meydana geldiğinin anlaşılmasıdır [Aliev et. al. , 1984].

Nötron saçılması incelemesi sonucunda bu kristallerde sadece ferroelektrik faz değil sıcaklık düştükçe ferroelektrik fazdan önce ölçeksiz (incommensurate) fazın meydana gelmesi gözlenmiştir.[Strukov and Levanyuk,1997], [Vakrushev et. al., 1984] Dolayısıyla ardışıklı faz geçişleri $TlInS_2$ kristalinde sıcaklık ekseninde şekil 2.9' daki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.9. $TlInS_2$ kristalinin faz geçiş diyagramı.

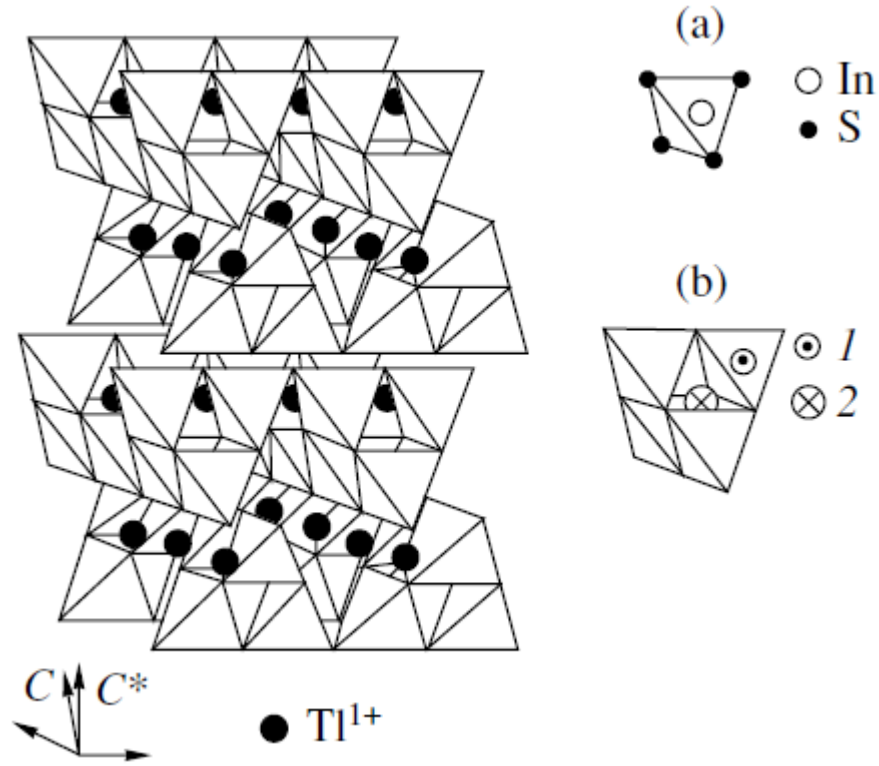
2.3. TlInS₂ Kristali

TlInS₂ Kristali $A^3B^3C_2^6$ kristal ailesinden, katmanlı kristallerden birisidir. Bu kristalleri Bridgman Teknolojisi yöntemi ile elde edilmektedir. Bunun için Tl, In ve S eşdeğer molekül oranında tartılarak kuvarz ampul içine yerleştirilir. Bu ampulün uç kısmı oldukça ince ve orta kısım ise boğumludur. Kristalleşme uç kısımdan başlar. Ampul difüzyon pompası yardımı ile 10^{-5} , 10^{-6} Atm. basınca kadar havası boşaltılıp vakum haline getirilir. Ampul içinde, önce yaklaşık 950 °C altında bir ön sentez yapılarak polikristal malzeme şekli oluşması sağlanır. Ön sentezden sonra ampul değişken (gradient) sıcaklık alanına sahip fırına yerleştirilir. Fırın üç bölgeden oluşmaktadır. Birinci bölge yüksek, ikinci ve üçüncü bölgelere sırasıyla daha düşük sıcaklıklara sahiptirler. Önce ampul yüksek sıcaklık bölgesine yerleştirilerek maddelerin erimesi sağlanarak bir veya iki gün bekletilir. Daha sonra fırın özel mekanizma aracılığıyla saatte 1-2 mm hızla hareket ettirilerek daha düşük sıcaklıktaki 2. bölgeye geçilir. Kristalleşme ilk olarak 2. bölgeye giren ampulün sivri olan ucunda başlar ve böylece bir kristalizasyon merkezi oluşur. Ampul sürekli olarak soğuk bölgeye geçtiğinde kristalleşme bütün hacme yayılır. Ampul bir sonraki bölme olan daha düşük sıcaklığa sahip üçüncü bölmeye geçtiğinde büyütülmüş kristal basamaklı olarak tavlansmaktadır. Böylece kristal büyütme sürecinin tamamı yaklaşık 5-6 gün sürer.

Katmanlı yapıya sahip TlInS₂ kristalinde Tl atomları katmanlar arası tetrahedrik boşluklarda yer alır (Şekil 2.10). Önceki katın InS₄ tetrahedrik zincirleri, diğer katın zincirlerine diktir. TlInS₂ kristalinde Tl ve In atomları 3A, S atomu ise 6A grubu elementleridir. Bundan dolayı $A^3B^3C_2^6$ ailesine dahil edilir. Kristal simetrisi c_{2h}^6 olan monoklinik grup simetrisine sahiptir. Elemanter hücre ise iki ardışık kattan oluşur. Uzay grup simetrisi ise noktasal grup simetrisinin 6 dönme işleminden sonra elemanter hücrenin tekrarlandığını ifade eder.

TlInS₂ kristali, düzensiz fazdan ferroelektrik faza geçiş yapan az sayıdaki yarıiletken bileşikler ailesindedir [Sardarly et al, 2003]. TlInS₂ kristalinin dielektrik özellikleri ve faz geçişleri üzerine literatürde çok sayıda çalışma vardır. Ancak bu tez

çalışmasında $TlInS_2$ kristalinin histerezis eğrisi incelenmiştir. $TlInS_2$ kristalinin geometrik yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

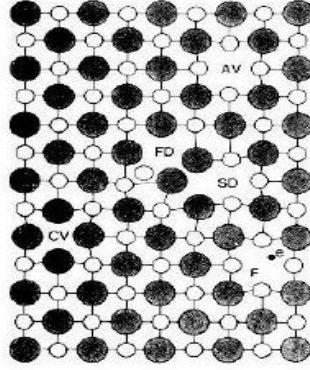


Şekil 2.10. $TlInS_2$ kristalinin geometrik yapısı; C kristalografik eksen, C^* psödötetragonal eksen, (a) InS_4 tetrahedron, (b) tetrahedral kompleks yapısı [Sardarly et al, 2003].

2.4. Kristal Kusurları

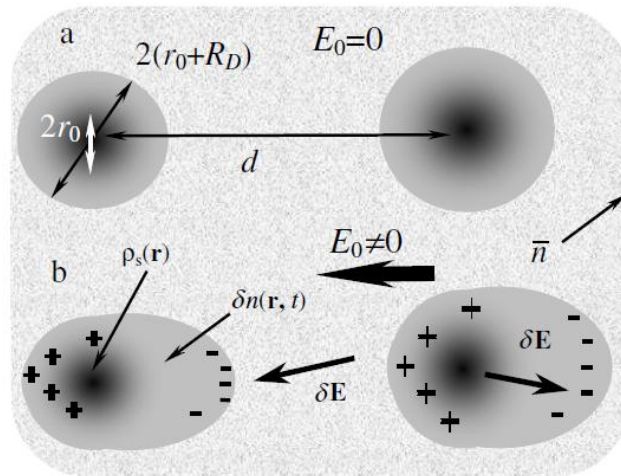
Kristal yapılar, birbirini tekrar eden kusursuz periyodik yapılar olarak tanımlansa da, gerçekte bu mükemmel yapıyı elde etmek çok zordur. Gerçek kristal malzemeler genelde periyodik dizilişte yapısal bozukluklar içerir. Kristal kusurları noktasal, çizgisel ve yüzeysel olmak üzere üç türe ayrılırlar. Eksik veya yer değiştirmiş atomlar noktasal kusurlara sebep olur. Periyodik yapıda bir çizgi boyunca kayma veya eksilme olursa çizgisel kusurlar oluşmuş olur. Kristalin yüzeyindeki anomaliler de yüzeysel kusurları oluşturur.

Noktasal kusurlar malzemenin mekanik özelliklerini çok etkilemese de elektriksel özelliklerini değiştirirler. Periyodik yapıdaki bozukluk yük çifti eksikliği ise "Schottky Kusuru", iyon dislokasyonu varsa "Frenkel Kusuru" adını alır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. FD Frenkel, SD Schottky kusurları [Srimala, 1985].

Elektriksel yük kusurları Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Burada r_0 yarıçaplı siyah alanla gösterilen yük kusuru (ρ_s) malzeme içindeki δn yoğunluklu serbest yükler tarafından perdelenmiştir. Malzeme elektrik alana maruz kalınca, yük kusurunu perdeleyen yük yoğunluğu polarize olur. Bu polarize alanlar malzeme içinde lokal elektrik alan sapmalarına (δE) sebep olur. Dolayısıyla, malzeme içinde displacement vektöründe sapmalar (δD) oluşur [Morozovska and Eliseev, 2004].



Şekil 2.12. Malzeme içinde elektriksel yük kusurları ve perdelenmesi:

a) $E_{dış} = 0$ b) $E_{dış} \neq 0$ [Morozovska and Eliseev, 2004].

Modellemenin kolaylaşması için, yük kusurlarının sanki-homojen olduğunu varsayalım. Her yük kusuru d kadar uzaklıkta ve n_d yoğunluğunda ise yük kusuru ile kristalin örgü sabiti (a) arasında şu bağıntı elde edilir [Morozovska and Eliseev, 2004]:

$$d \approx \frac{a}{\sqrt[3]{n_d}} \quad (2.4)$$

2.5. Kristal Kusurların Etkileri

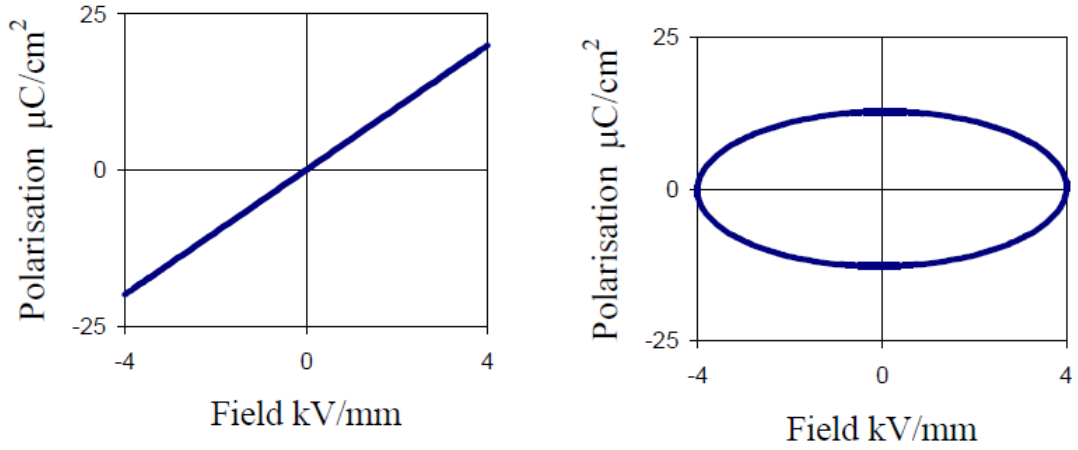
Yarıiletkenlerde kusurdan elektron katkısı varsa bu tür kusurlara donör denir. Donörler elektron katkısı yaptığı için, malzemenin elektronik yapısında yasak bant içinde yeni izinli enerji düzeyleri oluşmasını sağlayabilir. Malzeme içindeki kusur elektron alan veya boşluk (hole) katkısında bulunan bir kusur ise akseptör ismini alır. Aynı şekilde, akseptörler de yasak bant içinde izinli enerji seviyeleri oluşturabilir. Bu kusurlar malzemenin serbest yük yoğunluğunu, dolayısıyla iletkenliğini artırır. Donör ve akseptörlerin yoğunlukları ve iyonizasyon enerjileri önemlidir.

2.6. Ferroelektrik Kristallerde Histerezis Eğrisi

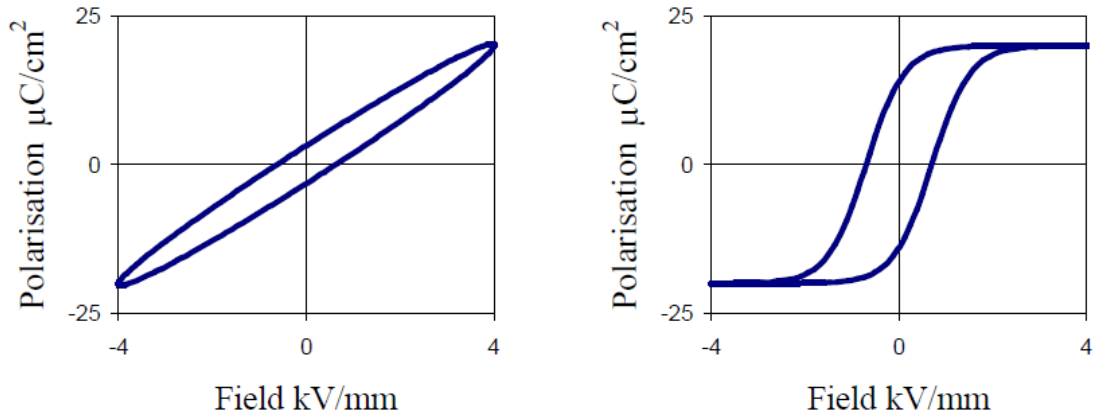
Histerezis kelimesi bir sebebin ortadan kalksa bile sonuçların hâlâ gözlenmesi durumudur. Malzeme biliminde bir maddenin bir etkiye gecikmeli olarak cevap vermesi anlamında da kullanılır. Histerezis eğrisi, bir ferroelektrik malzemenin polarizasyonunun elektrik alanla değişimini gözlemlemek için oluşturulan E-P grafiğiyle elde edilir. Malzemenin polarizasyonu, malzemenin elektrik alana dik yüzeyindeki yük yoğunluğu ile orantılı olduğundan grafiğin y eksenindeki değer, yüzeyel yük yoğunluğu ölçülerek elde edilir. Yatay eksen ise uygulanan elektrik alan şiddetinin değeridir.

Şekil 2.13'de gösterildiği gibi ideal bir kapasitör için E-P grafiği doğrusaldır. Doğrunun eğimi kapasitörün C sığası ile doğru orantılıdır. Çünkü ideal bir kapasitörde akımla voltaj arasında 90° faz farkı vardır. Dolayısıyla yük voltajla aynı

fazdadır. İdeal bir direnç için ise akımla voltaj aynı fazdadır ve E-P grafiği dairesel çıkar. Eğer bu iki devre elemanını paralel bağlarsak Şekil 2.14 a)' da görülen eğri elde edilir. Eğrinin eğimi kapasitörün sığası ile orantılıdır. Eğer daha az ideal devre elemanları kullanılırsa Şekil 2.14 b)'deki eğri elde edilir ki bu da ferroelektrik malzemelerin histerezis eğrisiyle benzerlik gösterir [Stewart et al, 1999].



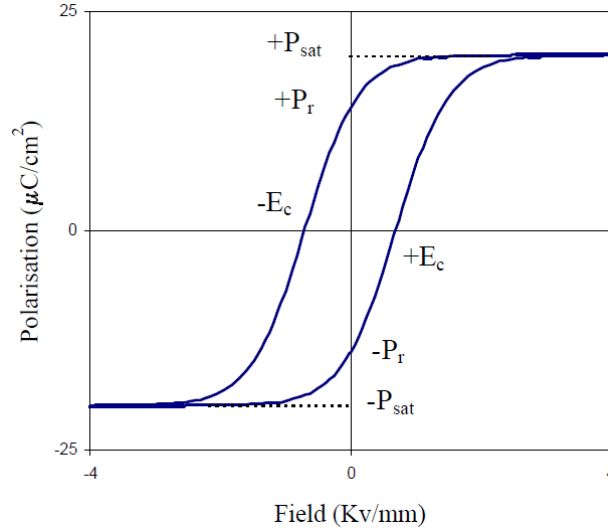
Şekil 2.13. a) İdeal kapasitörün b) İdeal direncin E-P grafikleri [Stewart et al, 1999].



Şekil 2.14. a) Paralel bağlı ideal kapasitör + direnç b) Ferroelektrik malzeme için E-P grafikleri [Stewart et al, 1999].

Şekil 2.15'da histerezis eğrisinden elde edilen bazı fiziksel kavramlar şunlardır: E_c zorlayıcı elektrik alan, P_r kalıcı polarizasyon, P_s doyuma ulaşmış polarizasyon olarak adlandırılabilir. Ferroelektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında

domainlerin yönelimi değişir. Fakat elektrik alan kaldırıldığında, bazı domainler eski hallerine geri gelmezler. Malzemenin ilk duruma gelmesi için uygulanması gereken ters yönde elektrik alan E_c değeridir. Uygulanan elektrik alan kaldırıldığında malzeme içinde kalan polarizasyon P_r değeridir. Malzemeye uygulanan elektrik alan çok artırılrsa da içerdeki polarizasyon miktarı maksimum bir değere kadar artırılabilir. Bu maksimum değer P_s 'dir.



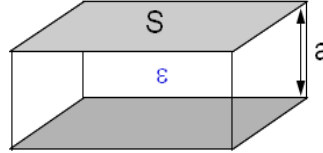
Şekil 2.15. Histerezis eğrisi ve kritik noktalar [Stewart et al, 1999].

Piezoelektrik malzemelerde histerezis eğrisi birçok nitel bilgi vermektedir. Meselâ, malzemenin ne seviyede lineer olmayan davranış sergilediği E-P grafiğine bakarak görülür. Dielektrik sabitinin elektrik alan uygulandığında sergileyeceği karakteristiği anlamak için histerezis eğrisi incelenir. Düşük elektrik alan uygulandığında ise E-P eğrisi Şekil 2.15' e benzeyecektir ama polarizasyon doyuma yaklaştıkça eğrinin sınır kısımları hafifçe sivrileşir.

E-P eğrisi üzerinde nicel incelemeler de yapmak mümkündür. Yüksek elektrik alan altında veya farklı frekanslarda kapasitansın ne kadar olduğu ve kaybının ne oranda olacağı belirlenebilir. Ayrıca elektronik cihazın kendi kendine ısınma etkisi de incelenebilir [Stewart et al, 1999]. Malzemenin dielektrik sabiti (ϵ), dolayısıyla üretilecek kapasitörün sığası (C), E-P grafiğinin tanjantıyla doğru orantılıdır.

$$C = \epsilon \frac{S}{a} \quad (2.5)$$

Şekil 2.16'da da görüldüğü gibi, yukarıdaki denklemde S malzemenin kesit alanı, a iki yüzey arasındaki mesafedir. Dolayısıyla dielektrik sabiti kapasitansa ve polarizasyona doğrudan bağlıdır.

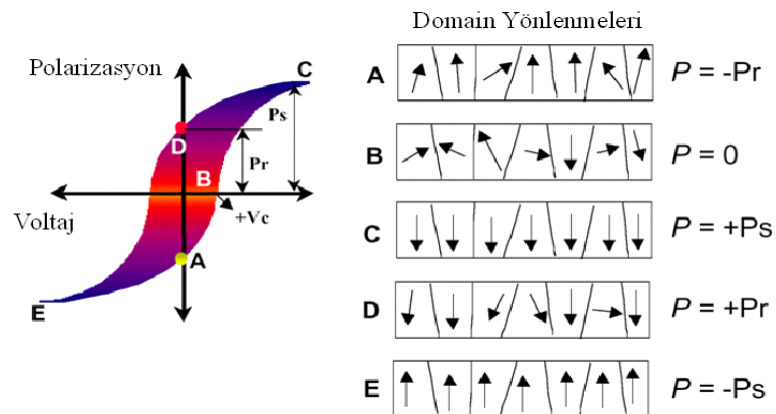


Şekil 2.16. Elektrik alan uygulanacak malzemenin kesiti.

$$\epsilon \sim C = \frac{\partial Q}{\partial V} \approx \frac{\partial P}{\partial E} \quad (2.6)$$

Denklem 2.6., dielektrik sabiti ile polarizasyon ve elektrik alan arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir.

Son olarak polarizasyon ve elektrik alan büyüklüklerinin grafiği ile elde edilen histerezis eğrisinde, domainlerin yönelimlerinin modellenmesi Şekil 2.17' de verilmektedir.

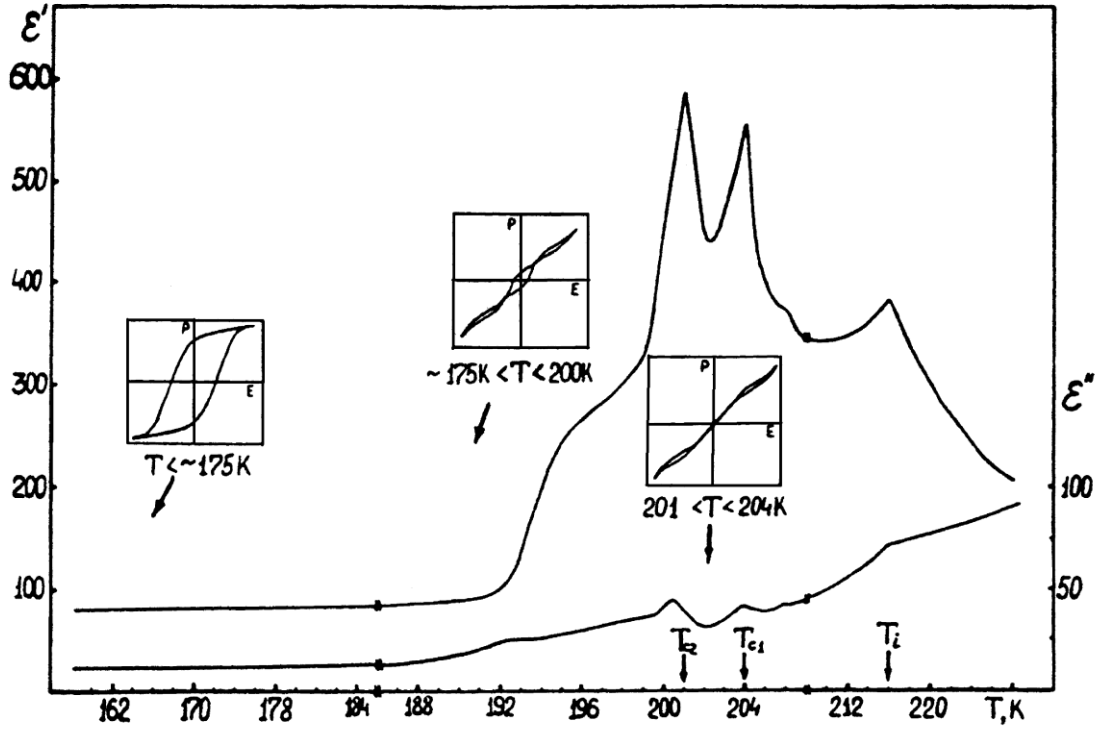


Şekil 2.17. Malzemeye uygulanan elektrikle karşı domainlerin gösterdiği tepkinin modellenmesi.

2.7. TlInS_2 Kristalinin Dielektrik Özellikleri

Ayrıntılı şekilde yapılan dielektrik incelemelerde Şekil 2.4'te gösterilen faz geçişlerin ardışıklığı daima komplike bir şekilde ortaya çıkmıştır [Salaev et al, 1992]. Diğer bir deyişle ferroelektrik faz geçişinin dışında 201K ve 204K dielektrik sabitin piki ve 207K 'de ölçekli fazda dielektrik sabitin bir anomalisi gözlenmiştir. Ferroelektrik fazda ise 196K civarında omuza benzer bir şekilde dielektrik sabitin davranışı gözlenmiştir. Bu sıraladığımız anomalilerde kendiliğinden kutuplanmanın değişimleri gözlenmiştir (Şekil 2.18). Yani 204K ve 201K arasında antipolar histerezis döngüleri ortaya çıkmıştır.

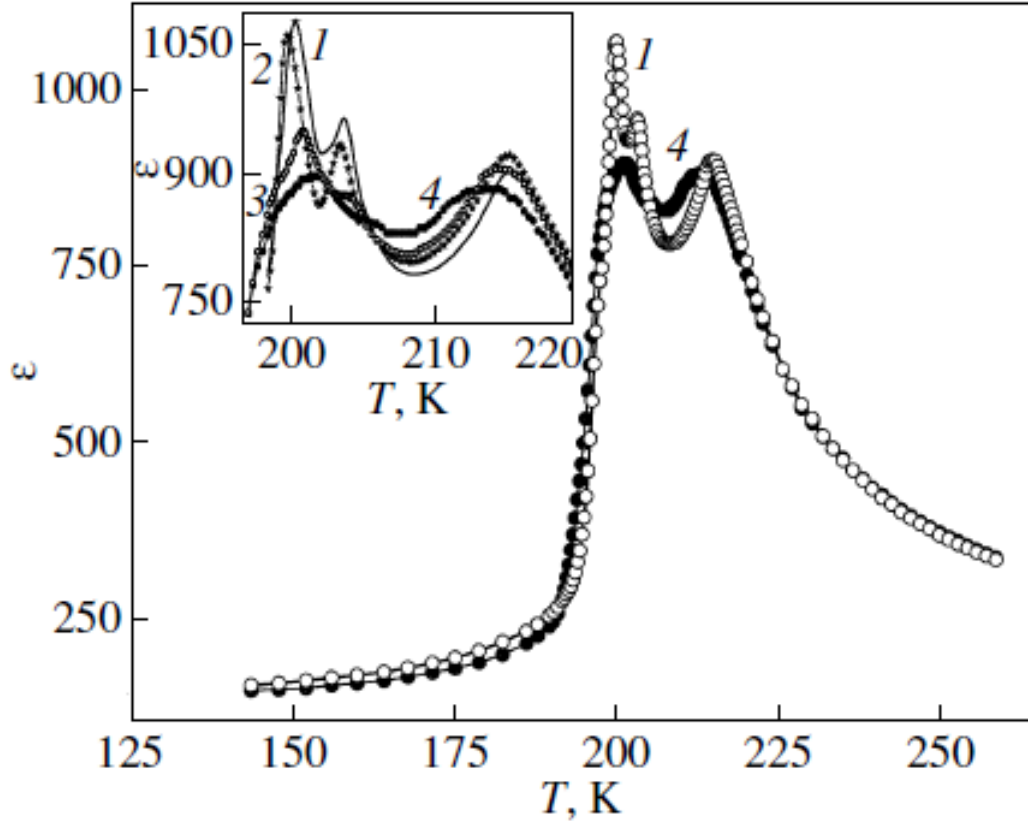
Sıcaklık ferroelektrik faz geçişinin altına indiğinde antipolar özelliği ortaya koyan histerezis döngüleri 3 katlı döngülere dönüşmüştür. 3 katlı döngülerin sıcaklık bölgesi 200K ile 175K aralığında gözlenmektedir bu da 3 katlı histerezis döngülerin gözlendiği sıcaklık bölgesinde bu kristalde 201K-204 K sıcaklığında mevcut olan antipolar fazın polar bölgeleri ile 201K altında ortaya çıkan ferroelektrik fazın polar bölgeleri ile bir arada bulunmalarını ortaya koymaktadır. Yaklaşık olarak 170K-175K altında normal ferroelektrik faza has olan döngü şekline dönüşür. Aynı zamanda “omuz” şeklinde ortaya çıkan dielektrik sabiti, sıcaklık aralığında dielektrik sabitinin sıcaklıkla metastabil durumlarının var olduğunu vurgulayan dielektrik sabitin davranış tespit edilmiştir: Isıtma ve soğutma yönlerinde ölçülen dielektrik sabit birbirini tekrarlamayacak şekilde birbirine doğru yaklaşmaktadır. Bu metastabil durumların gerçekleşmesi için uzun zaman gerektiğini ve dolayısıyla uzun bir durulma zamanlarının olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan bu bölgede, reel dielektrik sabiti (ϵ') farklı frekanslarda ölçümlerden relaksasyon kaymalarda gözlenmişti. Bütün bu sıraladığımız verilere dayanarak ferroelektrik faz geçişin altında en az 2 relaksatörün bir arada olması sonucuna varılmıştı.



Şekil 2.18. TIInS₂ kristalinin katlara paralel 1 Khz frekanstaki ϵ' ve ϵ'' sıcaklık grafiği.

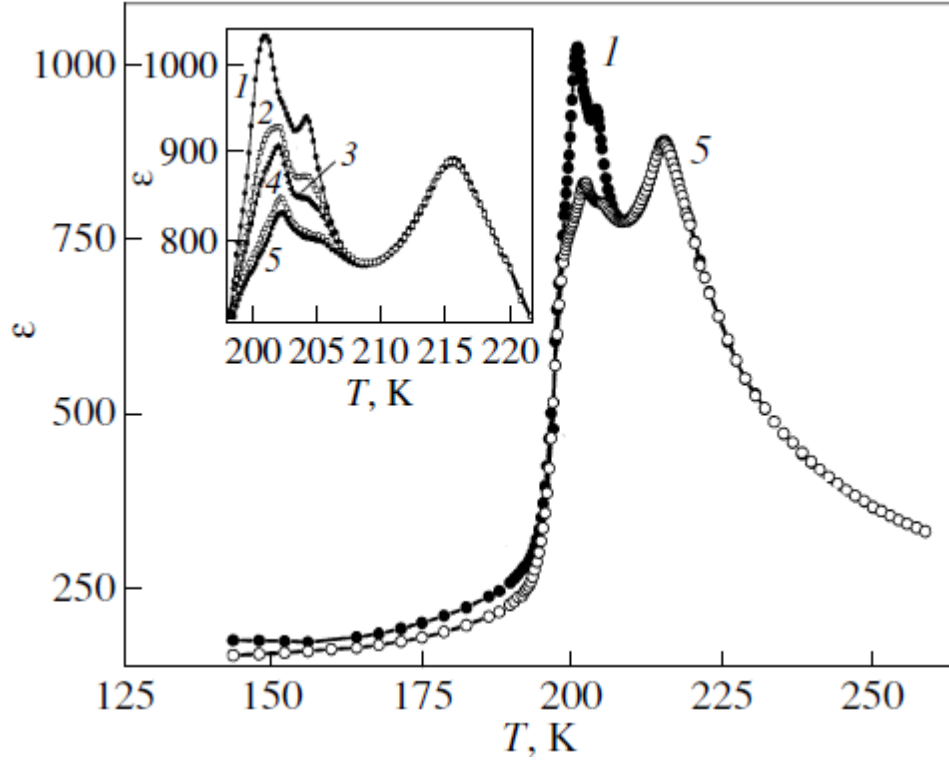
Ne gibi relaksatörlerin bu kristalde gösterilen sıcaklık bölgesinde (170K-200K) meydana geldiği sorusu düşünüldüğünde; bu sıcaklık aralığında kristal ferroelektrik fazda olduğu ve aynı zamanda burada antipolar bir düzen içinde gözlemlendiği söylenebilir. Demek ki bu sıcaklık aralığında 2 farklı polar alt örgü birbiri ile etkileşerek bir sıcaklık aralığında bulunmaktadır. Bu alt örgülerden birisi ferroelektrik diğeri ise antipolar alt örgülerdir. Dielektrik özelliklerin incelenmesi sonucu bir diğer sıra dışı davranışı ölçsüz fazlara has olan bir özelliktir. TIInS₂ ve TlGaSe₂ kristalinde [S.S. Babaev et al, 2005] ölçsüz fazda (memory effect) hafıza olayı gözlenmiştir. Hafıza olayı dielektrik sabitin sıcaklık değişiminde ölçsüz fazda anomali şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu hafıza olayına bağlı olarak ölçsüz faz geçişin sıcaklığı T_i ve ferroelektrik faz geçişin sıcaklığı T_c sıcaklıkların farklı kaymaları ortaya konmuştur. Gözlenen fiziksel olay kusurlar yoğunluğun dalgalanması modeli ile açıklanmıştır. Yani ölçsüz fazda kusurlar yoğunluğu dalgası bu faza has olan modülasyon dalgası ile katkı durumlarda yerleşmiş yük taşıyıcılar aracılığıyla etkileşmektedir. Katkı durumlarında yerleşmiş yük yoğunluğu sıcaklıkla aktivite

edilen yoğunluktur. Dolayısıyla ısıtma veya soğutma süreçlerinde bu yoğunlukların değişimi faz geçişlerinin sıcaklıklarının kaymasından sorumlu olduğu gösterilmiştir.



Şekil 2.19. La katkılı TIInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin karanlık ortamda sıcaklığa bağımlılığı (a) [Seyidov et al, 2009]

Şekil 2.19’da katkılı ferroelektrik malzemenin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinin değişimi gösterilmiştir. Ölçüm 1kHz frekanslı akım altında yapılmıştır. 1 numaralı eğri karanlık ortamda elde edilen verilerden oluşturulmuştur. 2,3 ve 4 numaralı eğriler sırayla 0.925, 1.14 ve 1.35 W/cm² güç yoğunluğuna sahip beyaz ışık altında elde edilmiştir. Küçük kutu içerisinde ~196K ile ~220K sıcaklıkları arasında sıcaklığa bağlı dielektrik katsayısının davranışındaki anomali gözlemlenmiştir.



Şekil 2.20. La katkılı TlInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığının önceden elektrik alan uygulanarak ve uygulanmadan ölçümü (b) [Seyidov et al, 2009].

Yine Şekil 2.20' de La katkılı TlInS₂ kristalinin farklı sıcaklıklarda dielektrik sabitinin değişimi gösterilmiştir. Ölçümler 1 kHz frekansta ve karanlık ortamda yapılmıştır. 1 numaralı eğride malzemeye daha önce elektrik alan uygulanmamıştır. 2-5 numaralı eğrilerde ise malzeme ölçüm alınmadan önce sabit elektrik alan altında polarize edilmiştir. Sabit elektrik alanın şiddeti 2'den 5'e sırayla 0.2, 0.4, 1.0 ve 2.0 kV/cm değerlerine sahiptir. Malzemedeki katkı oranı %0.37'dir [Seyidov et al, 2009].

3. DENEYSEL METOD

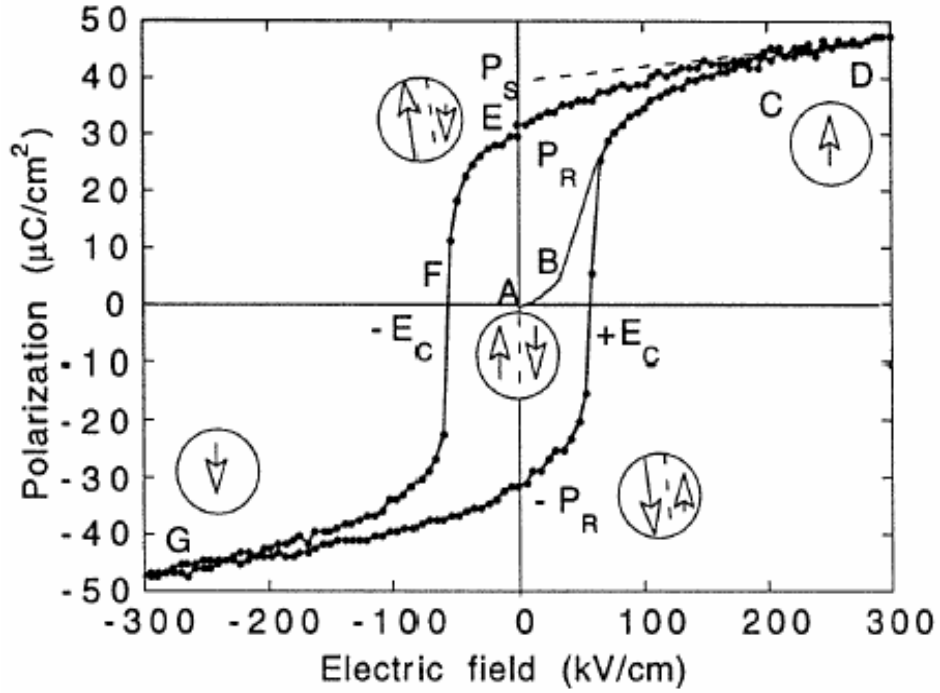
Ferroelektriklerin histerezis eğrisine ulaşmak için literatürde değişik yöntemler mevcuttur. En çok kullanılan yöntemler Histerezis-metre ve Sawyer – Tower yöntemleridir.

Histerezis-metre yönteminde Ferroelektrik malzemeli kapasitöre voltaj uygulanır. Ferroelektrik malzemedan geçen akım ölçülür. Bu akım yükseltilir ve lineer bir kapasitöre gönderilir. Kapasitansı bilinen bu lineer kapasitörde voltaj ölçülür ve yükü hesaplanır. Hesaplanan yük, ferroelektrik malzemedan oluşan kapasitörün yüküyle orantılıdır. Ferroelektrik malzemedde ölçülen voltaj ve hesaplanan yük değerleri Histerezis eğrisi çizmek için kullanılır [Mosley and Schrader, 2009].

Bu çalışmada kullanılan TiInS_2 kristalinin histerezis eğrisini elde etmek için "Sawyer – Tower" metodu kullanılmıştır. Sawyer – Tower metodunda malzemeye AC gerilimi uygulanır ve osiloskop yardımıyla histerezis eğrisi daha kolay bir şekilde görselleştirilir.

3.1. Sawyer – Tower Metodu

Bu metotta malzeme üzerine uygulanan elektrik alanın etkisiyle malzeme içinde polarizasyon gerçekleşir. Elektrik alanın yönü sürekli zıt yönde değiştiği için polarizasyon da malzemeye uygulanan elektrik alanın etkisinde değişir. Polarizasyonun zamana bağlı olarak elektrik alanla değişiminin grafiği bize malzemenin dielektrik özellikleri hakkında bilgi verir.



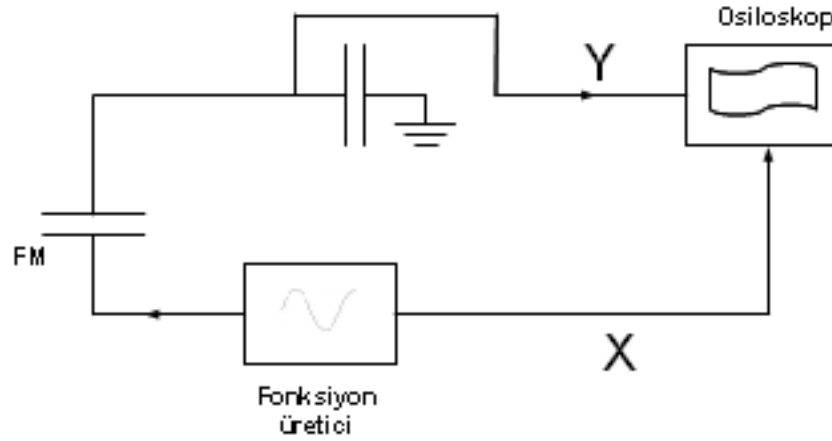
Şekil 3.1. Histerezis eğrisi ölçümünde domainlerin gösterimi.

Sawyer – Tower Metodunda malzemeye voltaj uygulandığında polarizasyon başlar. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, elektrik alan artırıldıkça polarizasyon da hızlı ve lineer olmayan bir şekilde artar (BC aralığı). Belli bir aşamadan sonra elektrik alan değeri artırılmasına rağmen polarizasyon değeri bir noktaya ulaşır (CD aralığı). Elektrik alan değeri sıfıra düşürülürken, bazı domainler eski durumlarına geri dönerler. Ama sıfır elektrik alan değerine gelindiğinde ferroelektrik malzeme belli bir miktar polarizasyon içerir {kalıcı polarizasyon P_R }. (E noktası) Sıfır polarizasyon için voltaj ters yönde artırılmalıdır. Polarizasyonu sıfırlamak için uygulanması gereken elektrik alan daha önce de bahsedildiği gibi zorlayıcı elektrik alan (coercive field) E_c olarak adlandırılır.

Zorlayıcı elektrik alan şiddeti (E_c) düşük olursa malzeme istenilen şekilde, az enerji harcayarak kolayca polarize edilebilir. Bu da hafıza elemanları olarak cihaz üretiminde uygun malzemelere işaret eder. Eğer histerezis eğrisi geniş olursa malzeme içerisinde yüksek enerji depolanabileceğini gösterir.

3.2. DENEY DÜZENEGİ

Sawyer – Tower Metodunda kullanılan devre elemanları Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Ferroelektrik malzemeye (FM) gönderilen elektrik sinyali osiloskopta kanal 1’e bağlanmıştır. Malzemedan çıkan elektrik sinyali de kanal 2’ye gönderilmiştir. Kanal 1’de okunan değer malzemeye uygulanan elektrik alan ile orantılıdır. Kanal 2’ye gönderilen sinyal ise malzeme yüzeyindeki yük yoğunluğuyla, dolayısıyla polarizasyonla doğru orantılıdır. Kanal 1 x eksenini, kanal 2 de y eksenini olarak osiloskoptan okunur.



Şekil 3.2. Sawyer – Tower Yönteminde kullanılan devre şeması.

Ferroelektrik malzemenin kapasitansının nicel değerini öğrenmek için şu yöntem kullanılır: Seri bağlı kapasitörlerde yükler aynıdır. Standart kapasitörün kapasitansı (C) biliniyorsa voltaj ölçümü neticesinde Denklem 2.6’da verildiği gibi yük (Q) hesaplanır. Seri bağlı olan ferroelektrik kapasitörle standart kapasitörün voltajları ölçülürse ferroelektrik kapasitörün yükü belirlenebilir.

Deney düzeneği Resim 3.1’de gösterildiği şekilde kurulmuştur. Düzeneğin iki temel birimi bulunmaktadır. Birinci kısım sıcaklık ünitesi olarak, diğer kısmı ise histerezis eğrilerin gözlemlenebildiği ölçüm birimi olarak çalışmaktadır.



Resim 3.1. Ölçüm yapılan sistemin genel görüntüsü.

3.2.1. Pompa

Kreostatta kristalin bulunduğu kısımdaki basıncı düşürmek için kullanılmaktadır. Deneyin düşük basınç altında yapılması gerekir. Çünkü He (helyum) sıcaklığına inildiğinde ortamda bulunan su buharı önce sıvı sonra katı hale dönüştüğünden bu durum hem kontaklardaki iletkenliği etkiler hem de kreostata zarar verebilir. Kullanılan pompa, mekanik bir pompadır ve yaklaşık olarak 10^{-4} milibar basınca kadar düşebilmektedir. Bu değer, deney için yeterli bir kapasitedir.(Resim 3.2)



Resim 3.2. Pompa.

3.2.2. Kreostat

Kreostat kristalin bulunduğu yerdir. Düşük basınç altında sıcaklık değişimlerinin uygulanabilmesi için kullanılır. "Closed Cycle" olarak adlandırılan bu yapının içinde sıvı helyumun bulunduğu bir bölüm ve sensör, kristal ve ısıtıcının bulunduğu diğer bölüm mevcuttur (Resim 3.3).



Resim 3.3. Kreostat , sensör ve silikon diyotun bulunduğu "closed cycle" sistemi.

3.2.3. Sensör

Sensör, sıcaklık değişiminin ölçülmesine yarayan cihazdır. Kreostatın içinde, kristalin bulunduğu bakır metalin üzerine konulur. Laboratuarda sensör olarak Silikon - Diyot kullanılmaktadır. Silikon kullanılmasının nedeni direncinin ohmik özellik göstermesidir. Sensör bağlantısı sadece Lakeshore ile kurulmuştur (Resim 3.3).

3.2.4. Lakeshore Cihazı

Lakeshore çizgisel bir sıcaklık değişimi sağlayan cihazdır. Lakeshore cihazının, kristalin sıcaklığına göre direnci değişen bir sensörle bağlantısı vardır. Bu direncin değeri ve sensörün çeşidine göre Lakeshore cihazı işlemleri otomatik olarak kendi içinde yapar. Sıcaklık değerine göre ısıtıcı üzerindeki akımı değiştirir. Lakeshore ile 0,1K değerinde sıcaklık değişimleri elde edilebilir veya sistemin belli bir sıcaklıkta dengede tutulması sağlanabilir. Laboratuarda “340 Temperature Controller” model Lakeshore kullanılmaktadır. (Resim 3.4)



Resim 3.4. Lineer sıcaklık ayarlarını yapan Lakeshore cihazı..

3.2.5. Sawyer - Tower Cihazı

Sawyer- Tower cihazı alternatif akımla çalışan bir cihazdır. Şebekeden gelen 220 volt sinüzoidal elektrik sinyalini lineer bir yapıya (üçgen dalga) dönüştürür. Bu sayede malzemeye uygulanan elektrik alan doğrusal bir şekilde artıp azalmakta ve Ohmik davranıştan ne kadar sapma yaptığı net olarak görülmektedir. Osiloskoptan histerezis eğrisinin görüntüsü bu şekilde elde edilebilmektedir (Resim 3.5).



Resim 3.5. Sawyer - Tower cihazı

3.2.6. Osiloskop

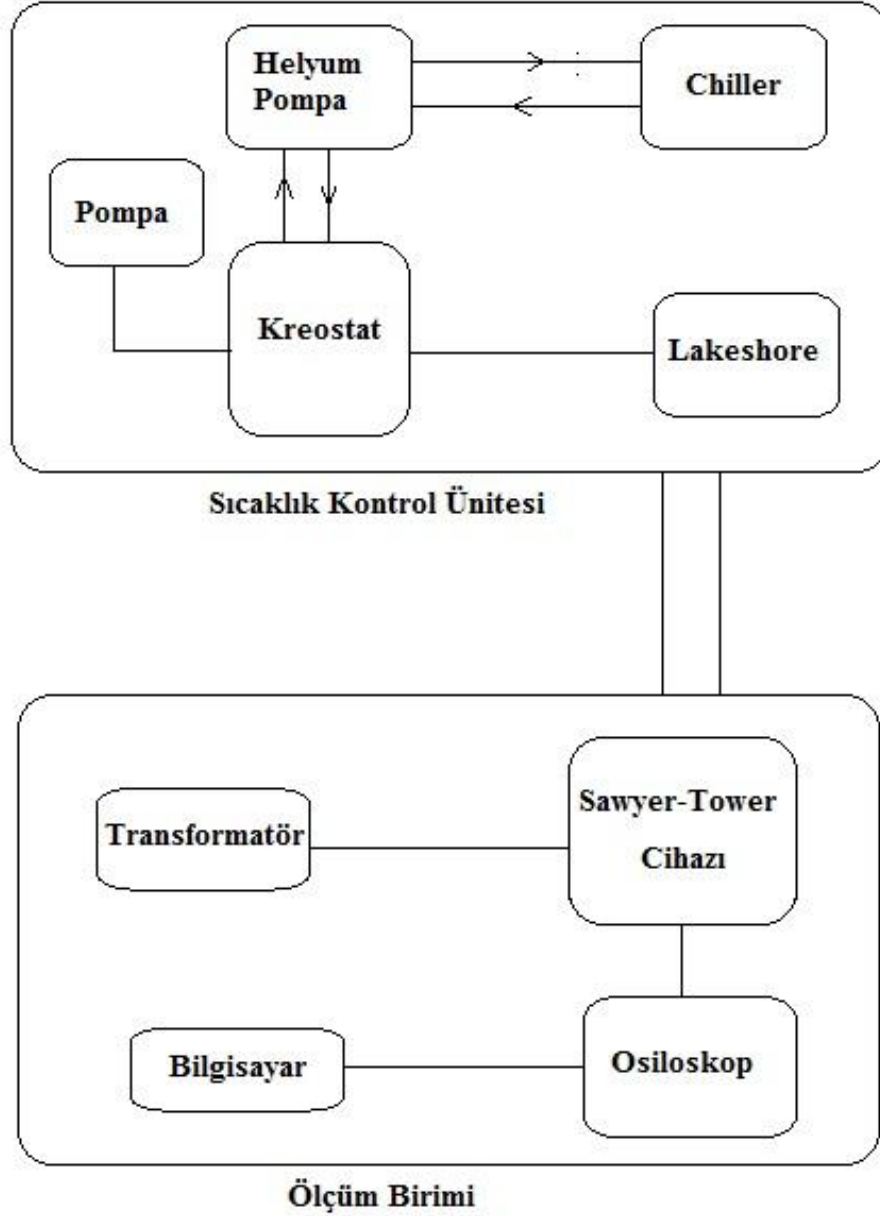
Yapılan işlemler sonucunda ortaya çıkan histerezis eğrisi dijital olarak ekrana yansımakta ve bu şekilde kaydedilmektedir. Laboratuarda kullanılan dijital osiloskop Tektronix markadır (Resim 3.6).



Resim 3.6. Osiloskop.

3.2.7. Cihazların Bağlantı Şeması

Tez çalışmasında kullanılan cihazların bağlantı şeması Şekil 3.3' te gösterilmiştir. Sistem, sıcaklık kontrol ünitesi ve ölçüm birimi olmak üzere iki temel bölümden oluşmaktadır.



Şekil 3.3. Deneyde kullanılan cihazların bağlantı şeması.

3.3. Deneyin Yapılışı

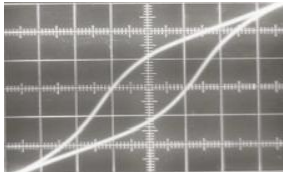
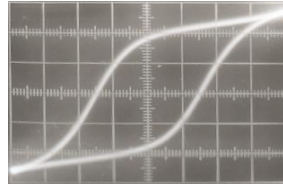
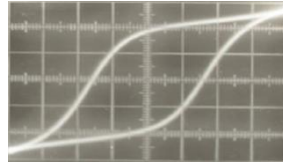
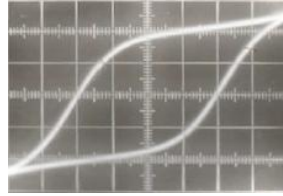
Daha önce hazırlanmış olan kristal malzeme paralel kontaktlama yapılarak kreostat cihazının içine yerleştirilir. Vakum 10^{-3} milibar olacak şekilde ayarlanır. Daha sonra oda sıcaklığında Sawyer - Tower cihazına bağlı osiloskoptaki Elektrik alan - Polarizasyon eğrisi lineer olacak şekilde ayarlanır. Bundan hemen sonra sıcaklık He sıcaklığına kadar düşürülür. Buradan itibaren her 10K' de bir ölçüm olacak şekilde sıcaklık artırılarak oda sıcaklığına yaklaşıncaya kadar osiloskoptan kayıt alınır.

Bu yapılan işlemler daha sonra kristale uygulanabilecek farklı gerilimlerde ve farklı dalga boylarında (mavi, yeşil , sarı ve kırmızı filtrelerle) tekrar edilerek oluşan farklı dielektrik histerezis eğrileri osiloskobun da yardımıyla bir yazılım kullanarak bilgisayarda data olarak kayıt altına alınır.

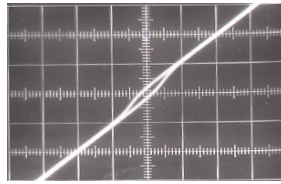
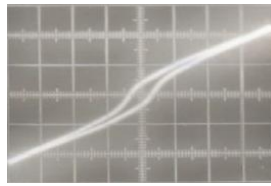
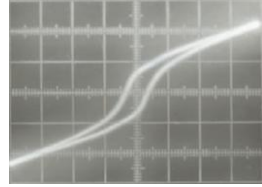
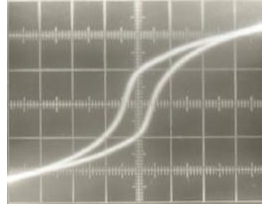
BULGULAR

4.1. Katkısız TlInS₂ Kristali Ölçümleri

Aşağıdaki resimlerde farklı sıcaklıklarda katkısız malzemenin ölçülen histerezis eğrileri görünmektedir. Şekillerde soldan sağa ve yukarıdan aşağıya doğru sıcaklık değeri artış göstermektedir. osiloskop ölçümlerini gösteren bütün resimlerde dikey eksen malzemenin polarizasyonunu, yatay eksen malzemeye uygulanan elektrik alanı göstermektedir. Kristale uygulanan elektrik alanın seviyesi maksimum 5 kV/cm büyüklüğündedir.



Resim 4.1. Katkısız TlInS₂ kristalinin sırasıyla 50 , 70, 90 ve 110 K sıcaklıklarında (yukarıdan aşağıya) ölçülmüş histerezis eğrileri.

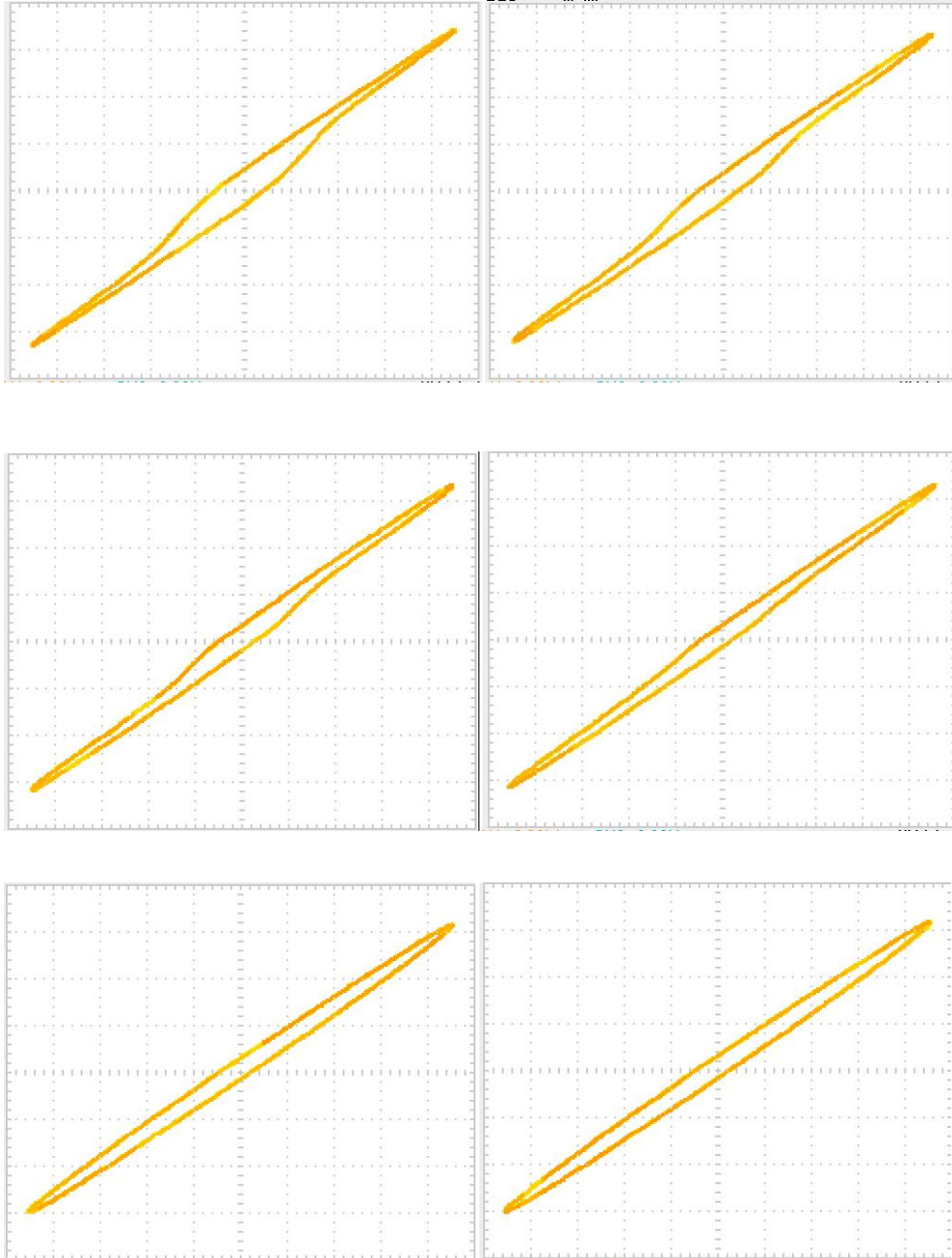


Resim 4.2. Katkısız TlInS₂ kristalinin 130, 150, 170 ve 190 K sıcaklıklarında (yukarıdan aşağıya) ölçülmüş histerezis eğrileri.

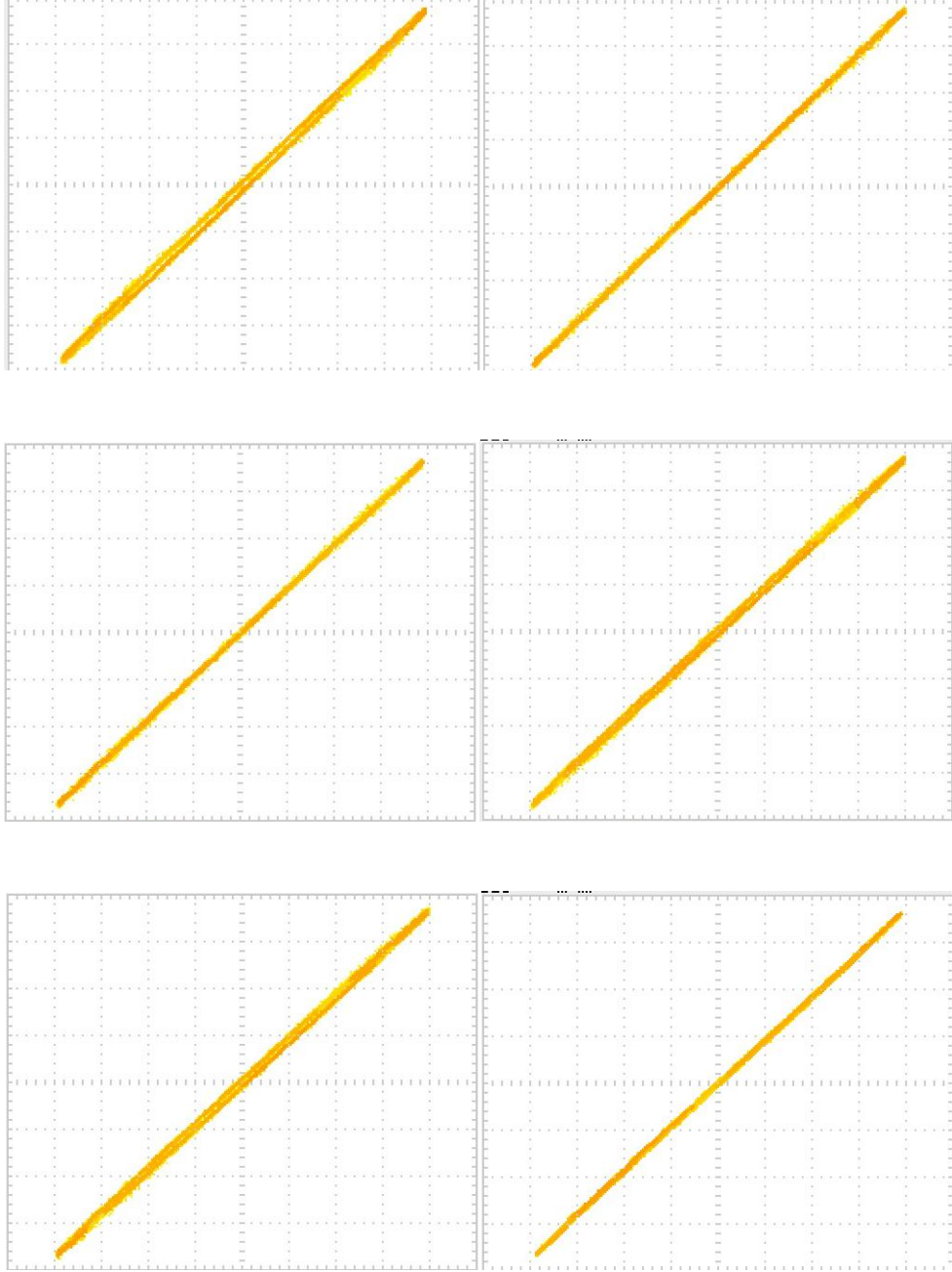
Osiloskop görüntülerinden de (Resim 4.1 ve Resim 4.2) görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça histerezis eğrisinde belirli bir incelme olmaktadır. Zorlayıcı elektrik alan E_c değeri 200 K değerine yaklaştıkça sifıra yakınsamaktadır. Bölüm 2’de bahsedildiği üzere, 201 K üzerindeki sıcaklıklarda katkısız TlInS₂ kristali ferroelektrik özelliğini kaybetme eğilimindedir. Bu yüzden son resimde histerezis eğrisi içinde kalan alan çok küçülmüştür. Dar alanlı histerezis eğrisine sahip kapasitörlerde depolanabilen enerji miktarı da azdır. 201 K faz geçişi sıcaklığına yaklaştıkça histerezis eğrinin bozulduğu ve grafiğin lineer bir yapıya doğru yakınsadığı gözlemlenmiştir (Resim 4.3).

4.2. La Katkılı TlInS₂ Kristali Ölçümleri

Bu çalışmada kullanılan La (Lantanyum) katkıli kristalde katkılanma oranı (atomik kütle üzerinden) % 0.37'dir. Aşağıdaki şekillerde karanlık ortamda alınmış ölçümler görünmektedir. Resimler soldan sağa ve yukarıdan aşağıya doğru sıralanmıştır. Ölçümler 5 kV/cm elektrik alan altında elde edilmiştir.

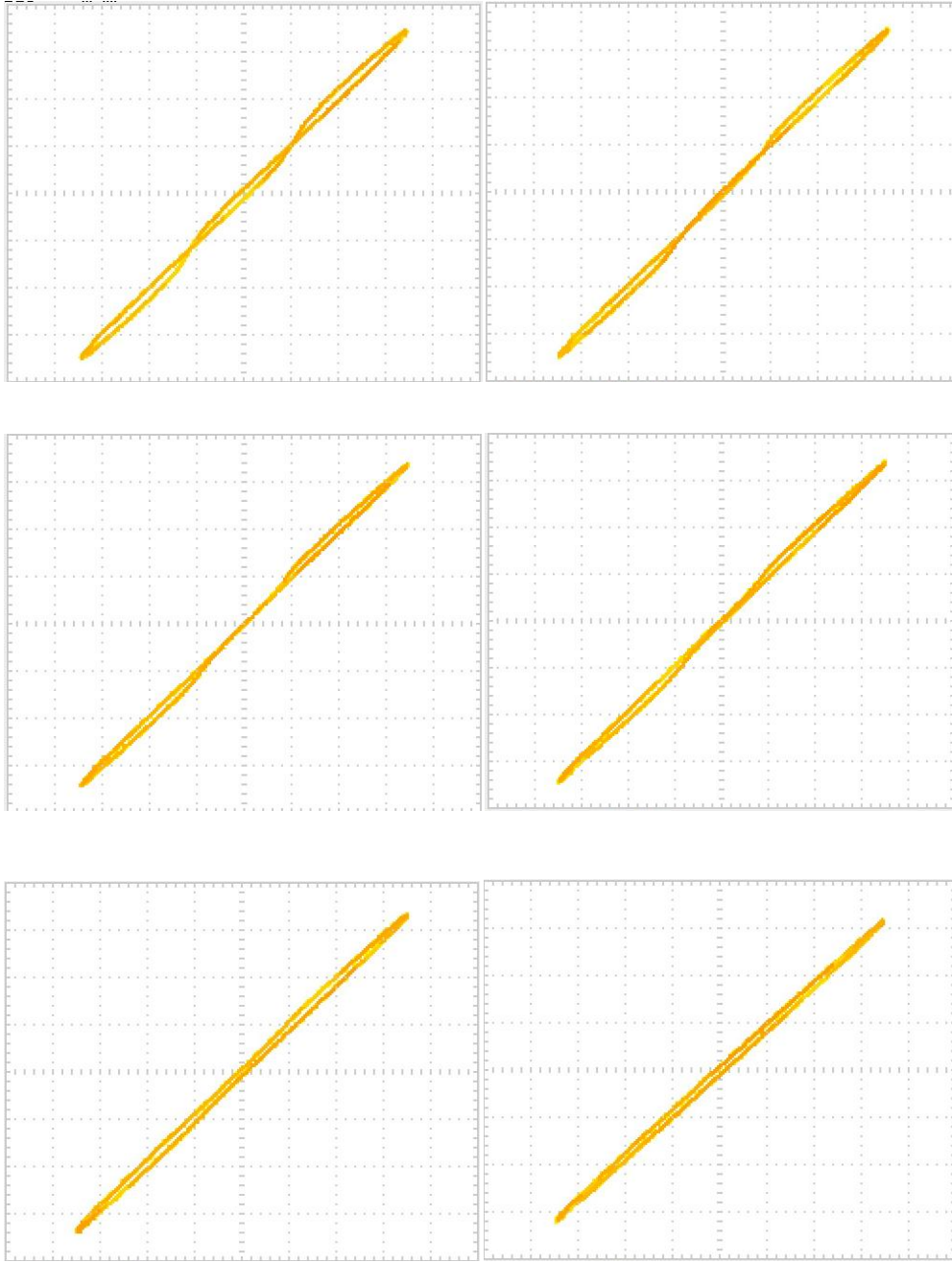


Resim 4.3. Karanlık ortamda 5 kV/cm elektrik alan altında sırayla 50, 80, 110, 140, 200 ve 250 K sıcaklıklarda ölçülen histerezis eğrileri.



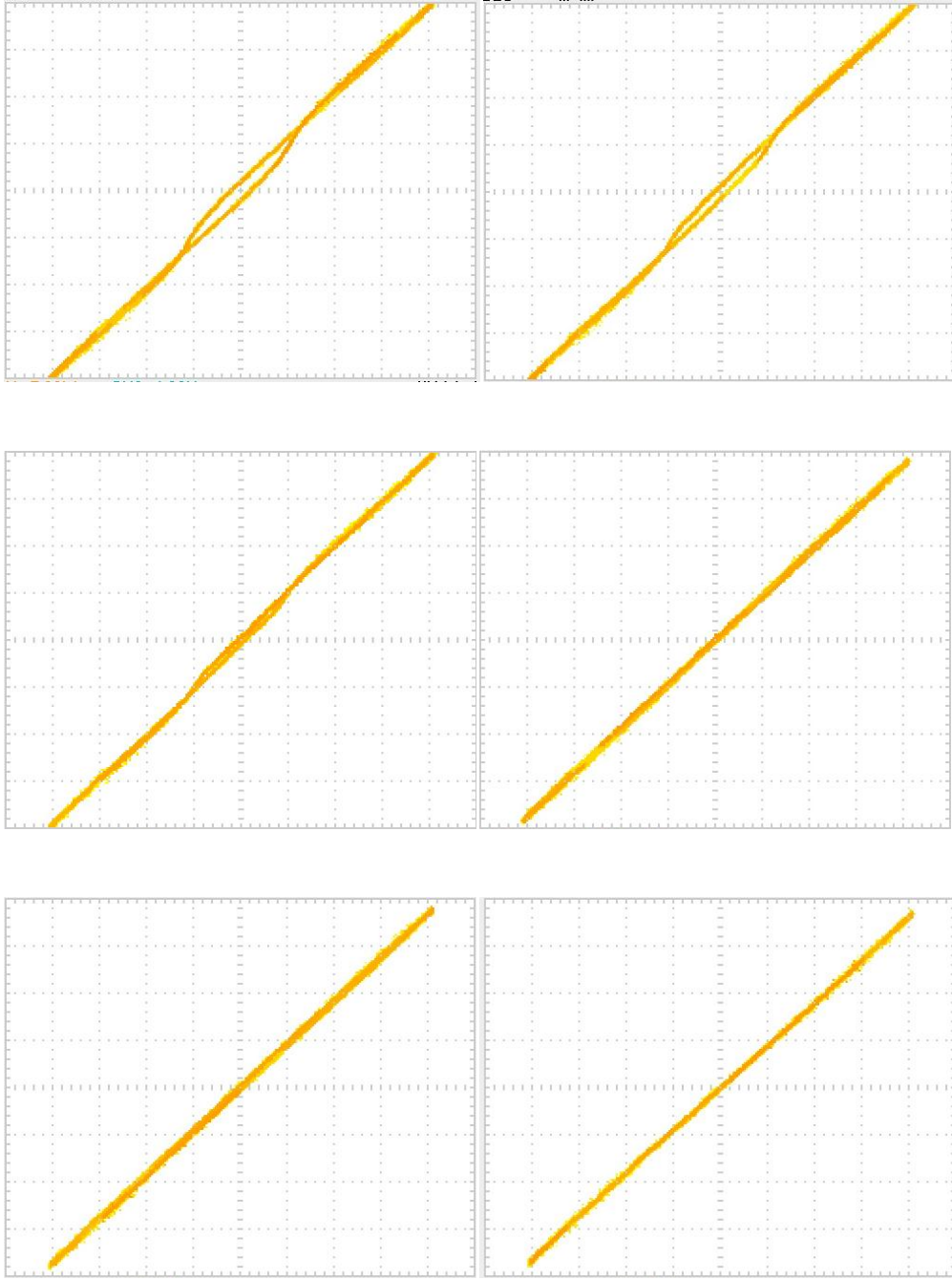
Resim 4.4. Beyaz ışık altında sırayla 50, 80, 110, 140, 200 ve 250 K sıcaklıklarda ölçülen histerezis eğrileri.

Yukarıdaki malzeme örnekleri başlangıçta polarize değildir. Fakat malzeme önceden elektrik alan altında bekletilerek polarize edildiğinde yapılan ölçümlerde çıkan histerezis eğrileri değişiklik göstermektedir. Resim 4.5'te görülen eğriler 3.3kV/cm elektrik alan altında bekletilen kristalden elde edilmiştir.

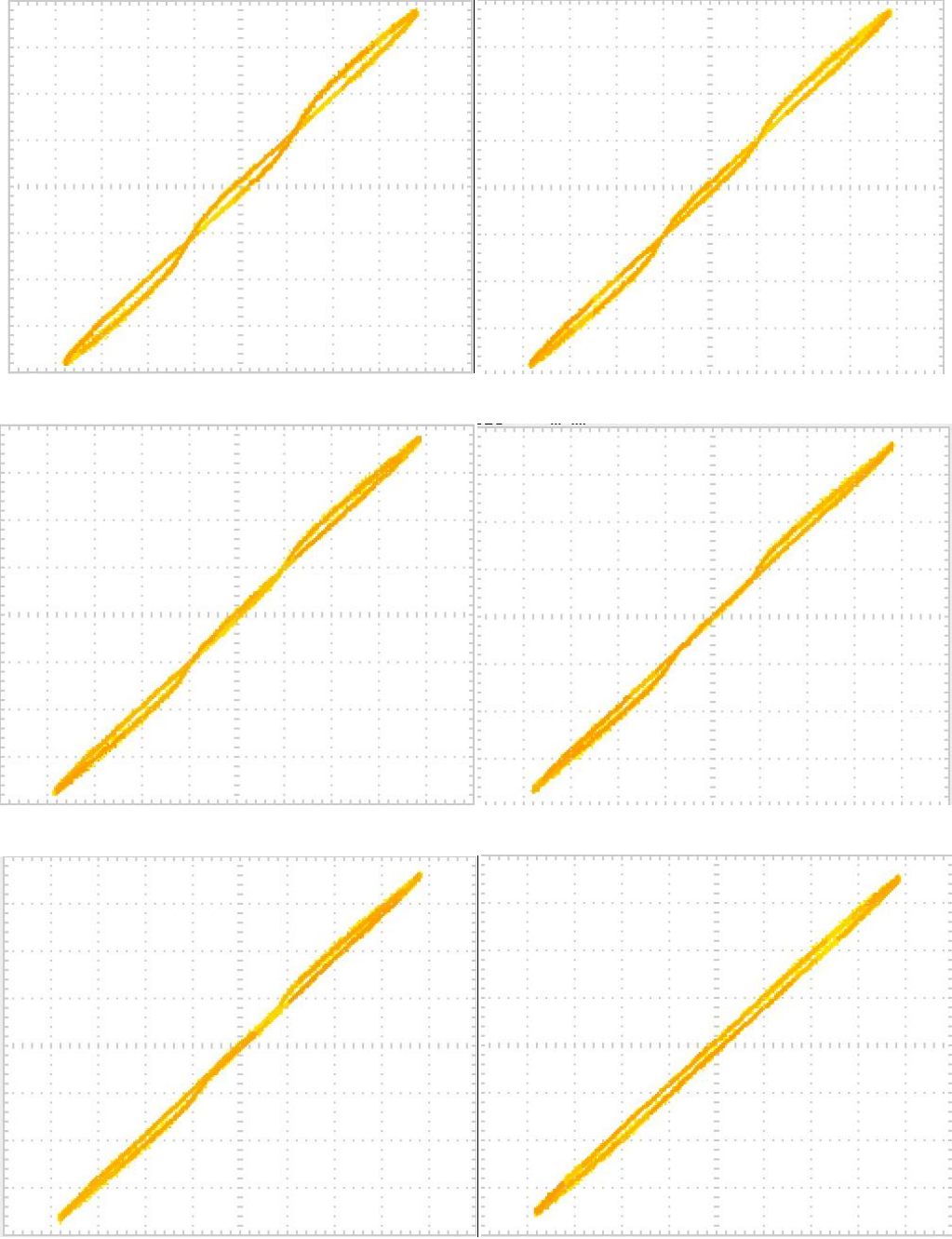


Resim 4.5. Başlangıç polarizasyonuna sahip La katkılı kristalin sırayla 50, 80, 110, 140, 210 ve 250 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri.

Başlangıç polarizasyonu sıfır olan La katkılı kristalin kırmızı ışık altında histerezis eğrileri Resim 4.6' de ve polarize edilmiş La katkılı kristalin kırmızı ışık altında elde edilen histerezis eğrileri de Resim 4.7'de verilmiştir.

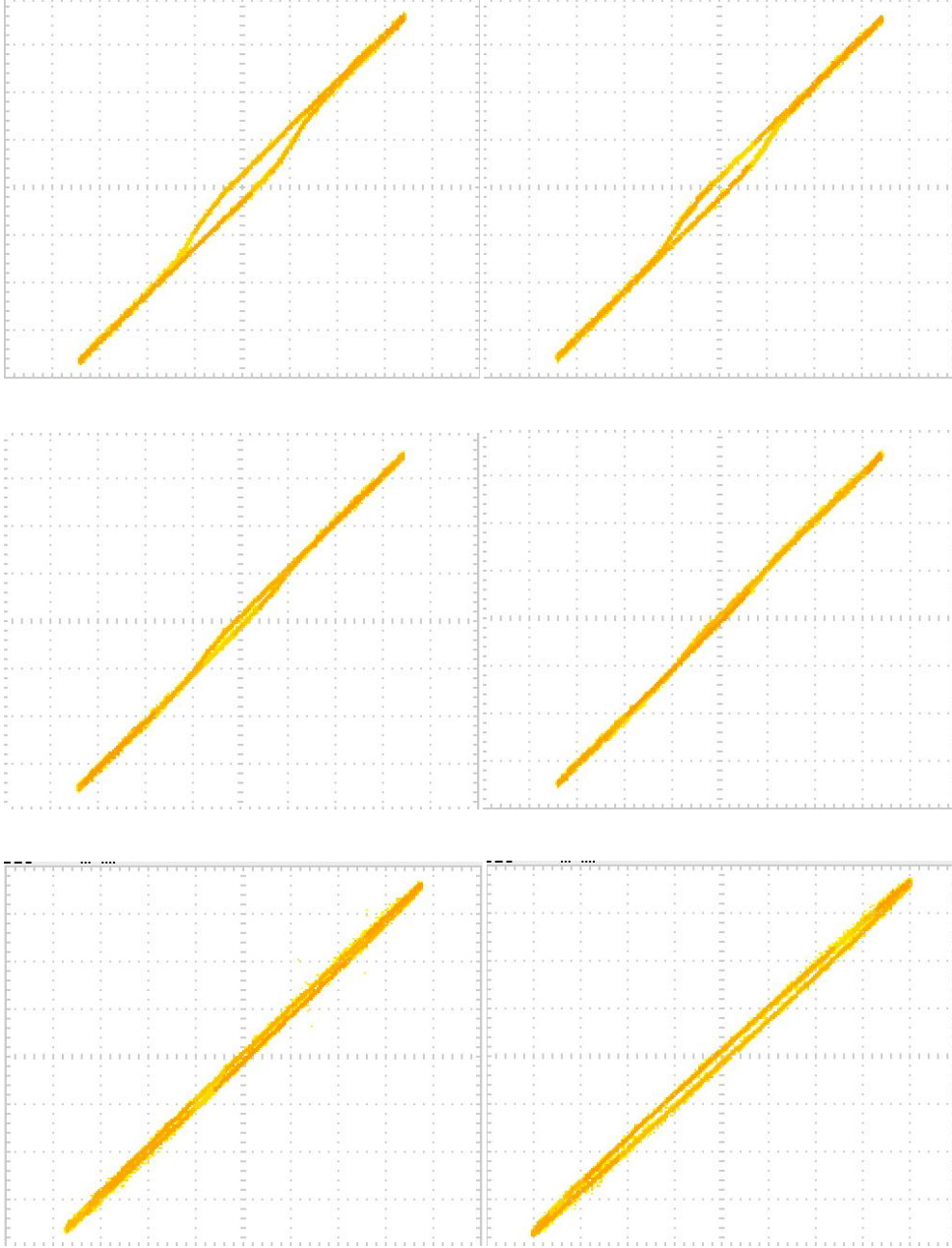


Resim 4.6. Başlangıç polarizasyonu sıfır olan La katkılı kristalin kırmızı ışık altında sırayla 15, 50, 80, 130, 210 ve 250 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri.

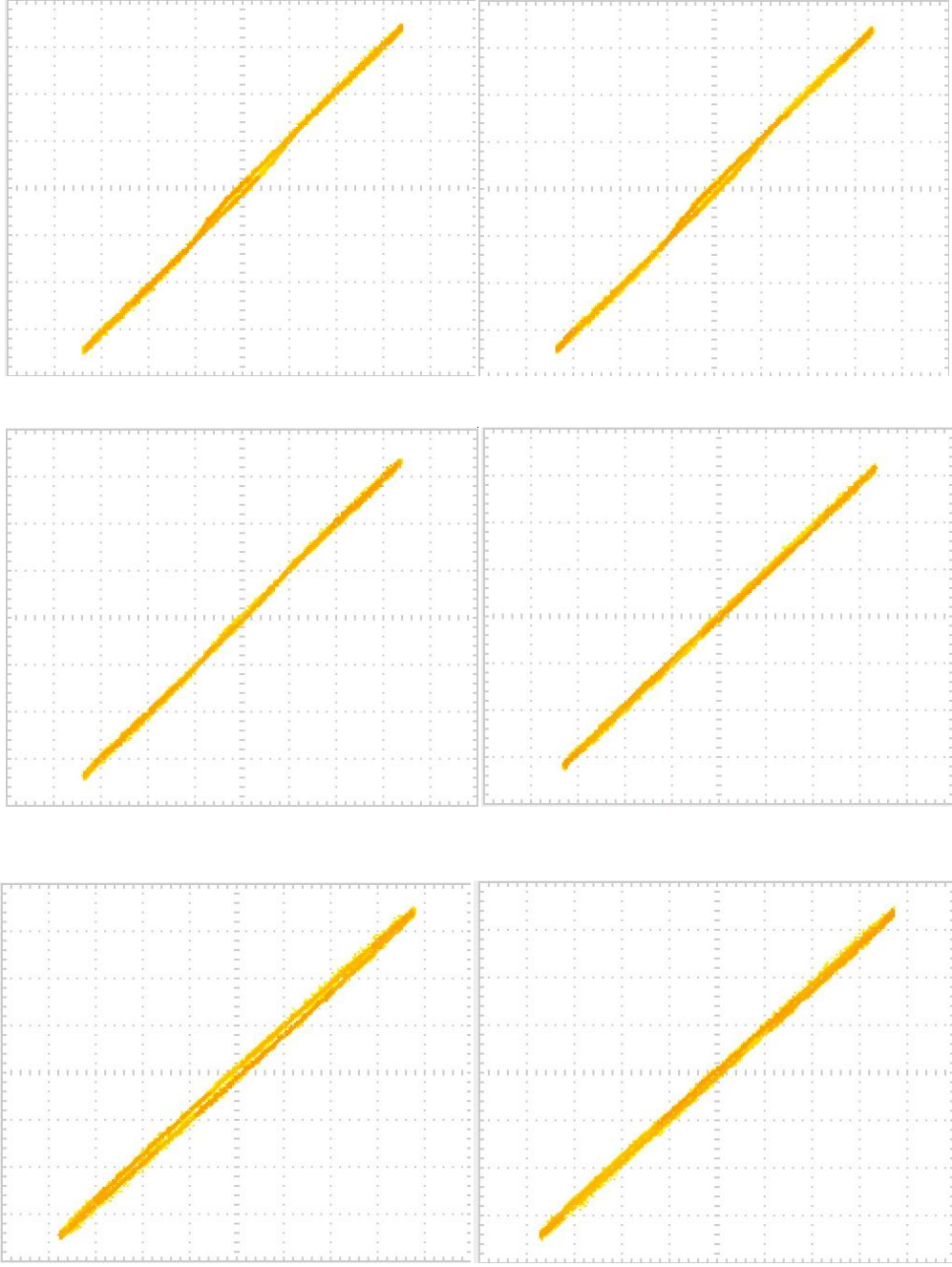


Resim 4.7. Polarize edilmiş La katkılı kristalin kırmızı ışık altında sırayla 12, 30, 50, 80, 120 ve 210 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri.

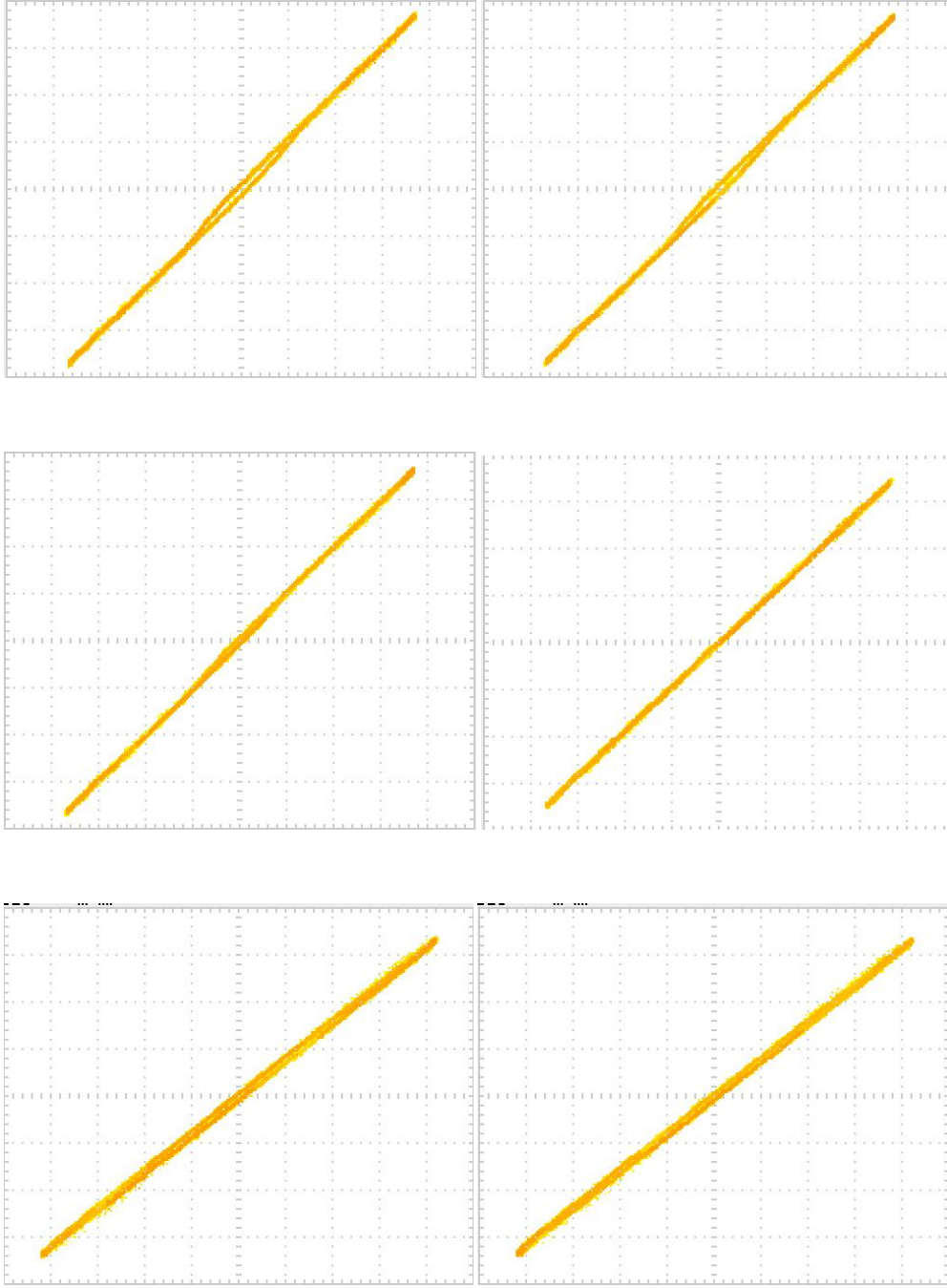
Aşağıdaki osiloskop görüntülerinde farklı dalga boylarına sahip ışık altında ilk polarizasyonu sıfır olan kristalin histerezis eğrileri verilmiştir (soldan sağa - yukarıdan aşağıya doğru).



Resim 4.8. Mavi ışık altında sırayla 12, 30, 70, 110, 150 ve 250 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri.



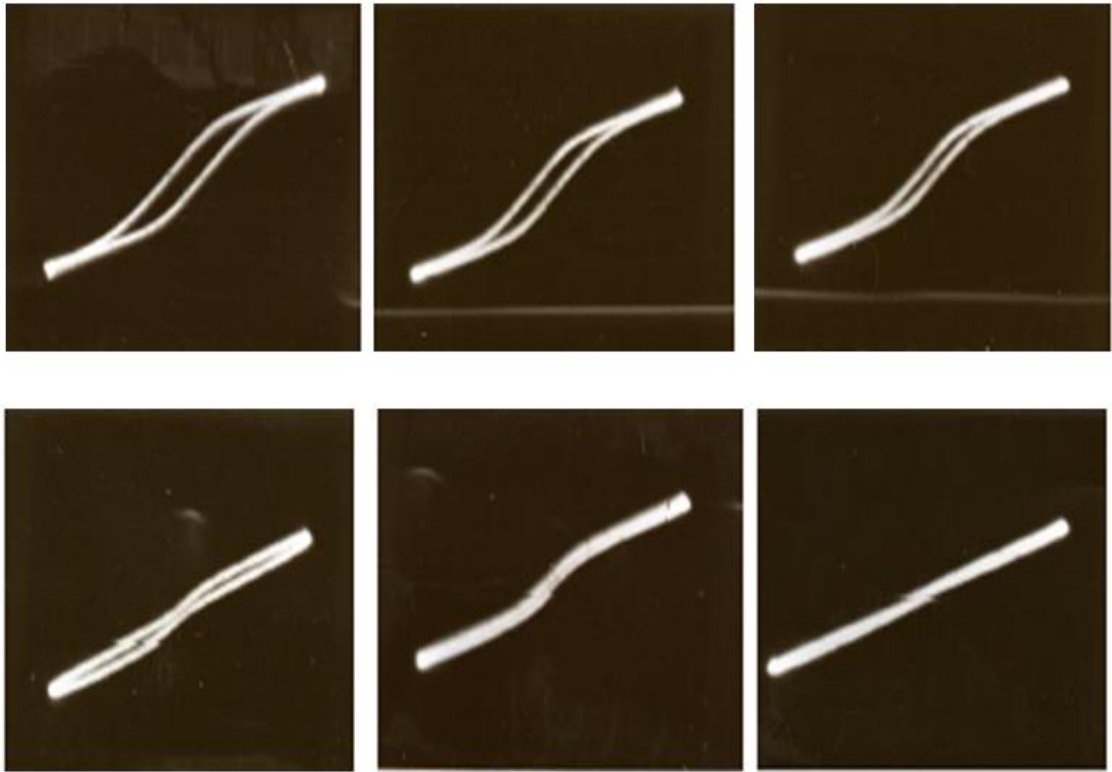
Resim 4.9. Sarı ışık altında sırayla 12, 30, 70, 110, 200 ve 230 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri.



Resim 4.10. Yeşil ışık altında sırayla 12, 30, 70, 130, 190 ve 230 K sıcaklıklarda elde edilen histerezis eğrileri.

4.2. Yb Katkılı TlInS₂ Kristali Ölçümleri

Bu çalışmada kullanılan Yb (İtterbiyum) katkıli kristalin katkılanma oranı (atomik kütle) % 0.1'dir. yapılan ölçümler karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Uygulanan elektrik alan 5kV/cm'dir.



Resim 4.11. Yb katkıli TlInS₂ kristalin karanlık ortamda farklı sıcaklıklarda (30, 50, 70, 110, 170, 190 ve 210 K) histerezis eğrisi ölçümleri.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında katkısız TlInS_2 kristali ile Lantanyum (La) ve İtterbiyum (Yb) katkılı TlInS_2 kristaline ait histerezis eğrileri hem dış etkilere maruz bırakılarak (ışık altında ve elektrik alan altında) hem de karanlık ortamda ölçülerek elde edilmiştir.

Bulgulara göre, ışık altında yapılan ölçümler, katkılı kristallerin dielektrik histerezis eğrilerinde farklılık ortaya çıkarmıştır. Bu veri, bizi kullanılan katkı malzemesinin optik-aktif bir etkisinin olduğu sonucuna götürür. Resim 4.4 ve 4.5 kıyaslandığında, beyaz ışığa maruz bırakılan La katkılı TlInS_2 kristalinin karanlık ortama göre histerezis eğrileri değişiyor. Farklı dalga boylarında ışık altında da ölçümler yapılmıştır. Histerezis eğrisinin özellikle düşük frekanslı (kırmızı ışık) görünür ışıktan daha çok etkilendiği ve düşük sıcaklıklarda histerezis döngününün 3 ilmekli bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

Bir süre elektrik alana maruz bırakılarak belli bir polarizasyon kazandırılan katkılı kristal için histerezis eğrileri ilmekli yapıda çıkmıştır. Kalıcı polarizasyon değerlerinin bu tür bir uygulama sonucunda değiştirilebildiği elde edilmiştir. Ayrıca bu bulgu bize katkılı kristalin, kullanılan katkı maddesinden kaynaklanan bir elektrik-aktif özelliğe sahip olduğunu gösterir. Bu durumun oluşmasında katkının ve kırmızı ışığın etkisinin ne oranda olduğunu anlamak için daha kapsamlı bir çalışma yapılması gerekliliği açıktır.

Yapılan bu çalışmada kullanılan katkı malzemelerinin, dış etkenlere yani elektrik alana ve ışığa duyarlı oldukları ve böylece kristalin elektrik – optik özelliklerini önemli ölçüde etkiledikleri gözlemlenmiştir.

Elde edilen histerezis eğrilerden anlaşılmıştır ki ferroelektrik kristallerin katkılanmamış saf halleri ile katkılanmış durumdaki ölçümlerinin analiz edilmesi, özellikle hafıza elemanları gibi teknolojik cihazların daha ucuz ve daha uzun ömürlü olarak elde edilmelerinde önemli katkılar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

1. Durulu T. N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ankara (1992)
2. Hook J. R., Hall H. E., *Katıhal Fiziği* (1998)
3. Kaşif Onaran, *Malzeme Bilimi*, Bilim Teknik Yayınevi (1999)
4. Axe J. D., *Oak Ridge Laboratory Report Conf - 760601-p1 353-78* (1976)
5. Vakrushev S.B., Zhdanova V.V., et.al. JETP Letters, 39, 291(1984)
6. Aliev R.A., Allakhverdiev K.R., et. al. Phys.Solid State, 26, 775 (1984)
7. R. M. Sardarly, O. A. Samedov, I. Sh. Sadykhov, A. I. Nadzhafov, N. A. Eyubova, T. S. Mamedov, *Inorganic Materials* 39, 327 (2003)
8. R. M. Sardarly, O. A. Samedov, A. I. Nadzhafov, and I. Sh. Sadykhov, *Physics of the Solid State*, Vol. 45, No. 6, 1137–1140 (2003)
9. Srimala, <http://www.scribd.com/doc/17475095/Crystal-Defect-Compatibility-Mode>
10. A. Morozovska, E. Eliseev, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 8937–8956 (2004)
11. M. Stewart, M. G. Cain, D. A. Hall, “*Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis*”, *NPL Report CMMT(A) 152*, Middlesex (1999)
12. Salaev F.M., Allakhverdiev K.R., Mikailov F.A., *Ferroelectrics*, 131, 163 (1992)
13. Babaev S.S , Başaran E., Mamadov T. G., Mikailov F. A., Salehli F. M., MirHasan Yu Seyidov and Suleymanov R. A. :*Cond.Matt.*, 17, 1985-1993 (2005)

14. M. H. Seyidov, R. A. Suleymanov, S. S. Babaev, T. G. Mammadov, A. I. Nadjafov and G. M. Sharifov , Physics of the Solid State, 51 - 2, 264–269 (2009).

15. L E Mosley, J S Schrader, “Hysteresis Measurements of Multi-Layer Ceramic Capacitors Using a Sawyer-Tower Circuit”,
http://ecadigitallibrary.com/pdf/CARTSUSA07/5_3309.pdf (2009).

ÖZGEÇMİŞ

Engin Yazıcı 20.08.1972 yılında Kırklareli' nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Yozgat' ta tamamladı. 1993 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Astronomi - Uzay Bilimleri bölümünde başladığı lisans eğitimine 1996 yılında ara verdi. Çeşitli kuruluşlarda bilgi işlem yöneticiliği yaptıktan sonra yarım kalan eğitime geri dönerek 2003 yılında Astronomi - Matematik programından mezun oldu. 2009 yılında ise Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Anabilim dalında lisans üstü eğitime başladı. 2003 yılından beri özel eğitim kurumlarında Matematik Öğretmenliği yapmakta olan Engin Yazıcı evli ve iki çocuk babasıdır.