

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKILI VE KATKISIZ ANTİFERROELEKTRİK KURŞUN
ZİRKONAT İNCE FİLM SIĞAÇLARIN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ebru MENŞUR ALKOY

Anabilim Dalı : Fizik

Danışman : Prof.Dr. Taner OSKAY

KOCAELİ, 2007

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


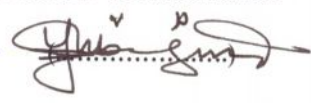



**KATKILI VE KATKISIZ ANTİFERROELEKTRİK KURŞUN
ZİRKONAT İNCE FİLM SIĞAÇLARIN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ebru MENŞUR ALKOY

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 04 Haziran 2007

Tezin Savunulduğu Tarih: 04 Ocak 2008

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Prof.Dr. Taner OSKAY	Prof.Dr. Yüksel GÜNEY	Yrd.Doç.Dr. Selim KARA
		
Üye	Üye	
Doç.Dr. Kadir ESMER	Doç.Dr. Muzaffer ZEREN	
		

KOCAELİ, 2007

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

İnsanlık tarihini bölümlere ayıran temel sınıflandırmayı takip edersek, bugün yaşamı kolaylaştırmak için yararlandığımız aygıtlara baktığımızda, belki de yaşadığımız çağa en uygun tanımlama Elektronik Malzeme Çağı olacaktır. Bu çağın en belirgin özelliği ise her geçen gün elektronik aygıtların boyutları küçülürken, işlevlerinin ve hızlarının ise tersine sürekli artmasıdır. Bu süreci mümkün kılan temel yaklaşımlar; tümleşik devrelerin kullanımı, devre bileşenlerinin ince film formunda elde edilmesi ve daha yüksek performansa sahip yeni malzemelerin geliştirilmesidir.

Bu tez çalışması da tam bu kesişim noktasında, antiferroelektrik karakterdeki $PbZrO_3$ 'ün, tümleşik devrelerin ana bileşenlerinden sıgaç uygulamalarına dönük olarak ince film formunda elde edilmesi ve elektriksel özelliklerinin incelenmesini temel almıştır. Katıların temel elektronik özellikleri atomik ve kristallografik boyuttaki etkileşimler ile belirlenmekle birlikte, aygıt uygulamalarına yani makro boyuta geçildiğinde, özellikle polikristalin katılarda mikroyapı, kristallografik yönelme, ikincil fazların varlığı gibi kütsel bazı etkenler belirleyici olmaktadır. Bu nedenle bu tez çalışması yapı-özellik ilişkilerini temel alan bir eksene oturtulmuş, filmlerin elektronik davranışı yapısal özelliklerle ilişki kurularak tartışılmıştır.

Tez çalışmam boyunca ve özellikle de tezin yazımı aşamasında bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bir bilimadamı olarak fakat bundan da öte insani vasıflarıyla kendime her zaman örnek aldığım değerli danışmanım ve hocam sayın Prof. Dr. Taner OSKAY'a minnet ve şükranlarımı sunmak istiyorum. Sayın tez izleme komite üyelerim Prof.Dr. Yüksel GÜNEY'e ve Doç.Dr. Muzaffer ZEREN'e komitemde ve jürimde yer aldıkları için teşekkür ederim. Ayrıca tez jürimde yer aldıkları ve değerli önerileri için Doç.Dr. Kadir ESMER'e ve Yrd. Doç.Dr. Selim KARA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez konusunu seçmemde yönlendirici olan, 2003 yılında kısa bir süreliğine Pennsylvania State University (ABD)'de yanında çalışma olanağı bulduğum, ferroelektrikler üzerine uluslararası bir üne sahip olan Prof. Robert E. NEWNHAM'a ve yine tez çalışmamı yürütmem için Nara Institute of Science and Technology (Japonya)'da laboratuvar olanaklarını sonuna kadar açan, çalışmamın yönlendirilmesi ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında ferroelektrik ince filmler konusundaki engin bilgi ve birikimini esirgemeyen Prof. Tadashi SHIOSAKI'ye teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Yine aynı grupta çalıştığım Assist. Prof. Hiroaki TAKEDA ve ailesine hem çalışmamdaki yardımları hem de arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Başta enstitü müdürümüz sayın Prof. Dr. İlhan Tekin ÖZTÜRK ve sevgili Leyla ŞENOL olmak üzere personeli olduğum KOU Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına bu süreçte bana gösterdikleri destek için teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca doktora yaptığım KOU Fizik Anabilim Dalına teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Elif KAÇAR'a ve enstitüye geldiğimden beri benden yardımlarını ve arkadaşlıklarını esirgemeyen Nasır ÇORUH, Abdülvehhab KAZDALOĞLU ve Murat ÜNLÜ'ye teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve varlıklarıyla bana her zaman huzur, mutluluk ve güç veren değerli aileme: sevgili annem ve babam Nesibe-Rahmi MENŞUR ile sevgili kardeşlerim Meltem ve A.Gökhan MENŞUR'a teşekkür ederim. Şu an uzakta da olsa yanımda olduğunu hep hissettiğim ikinci anneme, Adarsh SHARMA'ya sevgisi için sonsuz teşekkürler.

Son olarak biricik hayat arkadaşım Sedat ALKOY'a hem bu zorlu süreci benle paylaştığı için hem de hayatımı mutluluklarla donattığı için teşekkür ederim. Minik ışığım, Nur İpek kızım hayatıma kattığın güzellikler için sana da sonsuz teşekkürler. Bu tezi sana ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ.....	ix
SEMBOLLER.....	x
ÖZET.....	xi
İNGİLİZCE ÖZET.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tez Çalışmasının Gerekçesi.....	4
1.2. Tez Çalışmasının Amacı.....	7
2. KURAMSAL BİLGİ.....	9
2.1. Antiferroelektrik Malzemeler.....	9
2.2. Kurşun Zirkonat.....	11
2.2.1. Kendiliğinden kutuplanma.....	14
2.2.2. Kurşun zirkonatın kristal yapısı.....	23
2.2.3. Kurşun zirkonat faz denge diyagramı ve faz geçişleri.....	25
2.2.4. Elektrik alan etkili karakteristik çift kutuplanma histerisiz eğrisi.....	26
2.2.5. Kurşun zirkonat ince filmler.....	30
2.2.5.1. Kurşun zirkonat filmlerin genel özellikleri ve elde edilmesi.....	30
2.2.5.2. Kurşun zirkonat ince filmlerin uygulama alanları.....	32
2.3. Sol-jel Spin Kaplama Yöntemi.....	34
2.4. Sığaçlarda sızıntı akım karakteristikleri ve mekanizmaları.....	36
2.4.1. Schottky emisyonu.....	37
2.4.2. Poole-Frenkel emisyonu.....	38
2.4.3. Omik akım.....	38
2.4.4. Uzay yükü ile sınırlandırılmış akım (Space Charge Limited Current-SCLC).....	39
2.4.5. Diğer sızıntı akım mekanizmaları.....	39
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	41
3.1. İnce Film Örneklerinin Hazırlanması.....	41
3.2. Filmleri İnceleme Yöntemleri.....	47
4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Katkılı ve Katkısız PZ Filmlerin X-ışınları Kırınımı Analizleri.....	49
4.2. PZ Filmlerin Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	62
4.2.1. Tercihli yönlenmeye sahip olmayan filmlerin mikroyapısı.....	62
4.2.2. İki fazlı mikroyapının EDS ile incelenmesi ve tanımlanması.....	68
4.2.3. [111] _{pc} tercihli yönlenmesine sahip filmlerin mikroyapı incelemeleri.....	69
4.2.4. Mikroyapı ve yönlenme oluşum mekanizmaları.....	75
4.3. PZ Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	79
4.3.1. Tercihli yönlenmeye sahip olmayan filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi.....	82
4.3.2. [111] _{pc} tercihli yönlenmeye sahip katkısız PZ filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi.....	92
4.3.2.1. Elektrik alana bağlı histerisiz davranışlarının incelenmesi.....	92
4.3.2.2. Dielektrik davranışların oda sıcaklığında incelenmesi.....	107

4.3.2.3. Dielektrik özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimi	110
4.3.3. $[111]_{pc}$ tercihli yönelmeye sahip Ti ve Ce katkılı PZ filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi	118
4.3.3.1. Ti katkılı PZ filmlerin elektriksel özellikleri	118
4.3.3.2. Ce katkılı PZ filmlerin elektriksel özellikleri	131
4.4. Sızıntı Akım Karakteristiklerinin İncelenmesi	140
4.4.1. Katkısız PZ Filmlerin sızıntı akım incelemeleri	147
4.4.2. Ti katkılı PZ filmlerin sızıntı akım incelemeleri.....	153
4.4.3. Ce katkılı PZ filmlerin sızıntı akım incelemeleri.....	159
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	167
KAYNAKLAR.....	178
KİŞİSEL YAYINLAR.....	186
ÖZGEÇMİŞ.....	187

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Antiferroelektriklerde gözlenen karesel (square) ve ince-yatık (slanted) çift histerisiz eğrileri ve bu karakterdeki antiferroelektriklerin zorlanma-elektrik alan davranışı (Xu ve diğ., 2000a).....	13
Şekil 2.2: Çeşitli kutuplanma mekanizmaları.....	15
Şekil 2.3: Bir dielektrikteki “yerel” elektrik alan \vec{E}_L	18
Şekil 2.4: $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 'ün Curie sıcaklığının üzerinde gözlenen (a) kübik perovskit denge kristal yapısı ve (b) aynı yapının oksijen oktahedraları ile alternatif gösterimi.	24
Şekil 2.5: $PbZrO_3$ 'ün antiferroelektrik yapısı. Kesikli çizgiler tetragonal perovskit yapının (100) düzleminin izdüşümünü, sürekli çizgiler bu izdüşüm üzerinde ortorombik yapının konumunu ve oklar da Pb katyonlarının kayma doğrultularını göstermektedir. (Sawaguchi ve diğ., 1951).....	25
Şekil 2.6: $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ 'ün zirkonyumca zengin bölgede sıcaklığa bağlı faz denge diyagramı (Shirane ve diğ., 1951; Jaffe ve diğ., 1971).....	26
Şekil 2.7: Kendiliğinden kutupların çeşitli kristallerde konumlarının şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.8: Paraelektrik ve ferroelektriklerde kutuplanma (P) - elektrik alan (E) histerisiz eğrileri.....	28
Şekil 2.9: Antiferroelektrik $PbZrO_3$ 'de alan etkisiyle gerçekleşen AFE-FE faz dönüşümünü gösteren karakteristik çift histerisiz eğrisi (Bu histerisiz eğrisi bu tez çalışması için üretilen PZ ince film örneğinden elde edilmiştir).....	29
Şekil 2.10: Antiferroelektrik ince filmlerin üretim akım şeması.....	32
Şekil 2.11: Sol-jel yöntemi ile çeşitli seramik formların üretimi (http://www.chemat.com/html/solgel.html).....	35
Şekil 3.1: Yöntem A: Çözelti hazırlama ve filmlerin üretim akım şeması.....	43
Şekil 3.2: Yöntem B: Çözelti hazırlama ve filmlerin üretim akım şeması.....	46
Şekil 3.3: Elde edilen PZ filmlerin şematik gösterimi.....	47
Şekil 3.4: Antiferroelektrik PZ filmin ölçüm düzeneği.....	48
Şekil 4.1(a): Farklı sıcaklıklarda ve sayıda ısıl işlem görmüş A1, A12 ve A13 kodlu $PbZrO_3$ ince film numunelerin oda sıcaklığında alınmış XRD deseni (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a) ve (b) Literatürden rasgele yönelmeye sahip $PbZrO_3$ ince filmlerin XRD deseni ve piklerin ortorombik yapı temel alınarak indislenmesine ilişkin bir örnek (Bharadwaja veKrupanidhi, 2000a).....	50
Şekil 4.2: %20 mol Pb fazlasına sahip $PbZrO_3$ ince filminin XRD deseni. (a) B2 numunesi 250°C'de ve (b) B3 numunesi 150°C'de kurutularak elde edilmiştir (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b). Literatürden (c) rasgele ve (d) $[111]_{pc}$ yönelmeye sahip $PbZrO_3$ ince filmlerin XRD deseni ve piklerin yüksek sıcaklıktaki perovskite kübik yapı temel alınarak indislenmesine ilişkin iki örnek (Tang ve Tang, 2003; Tang ve diğ., 2004).....	56
Şekil 4.3: 0.2 M derişime sahip çözültiden farklı kalınlıklarda üretilmiş filmlerin XRD deseni.....	57
Şekil 4.4: 0.4 M derişime sahip çözültiden farklı kalınlıklarda üretilmiş filmlerin XRD deseni.....	58

Şekil 4.5: Farklı derişime sahip çözeltilerden 4 kat olarak üretilmiş filmlerin XRD deseni.	58
Şekil 4.6: Katkısız ve farklı oranlarda Ti katkılı filmlerin XRD deseni.	59
Şekil 4.7: Katkısız ve farklı oranlarda Ti- katkılı filmlerin düzlemler arası mesafelerinin Ti oranına bağlı grafiği.	60
Şekil 4.8: %1 Ce katkılı (B12) filmin XRD deseni.	61
Şekil 4.9: %5 Ce katkılı (B13) filmin XRD deseni.	61
Şekil 4.10: PZ ince filmlerin SEM mikrografları: (a) A11, (b) A5, (c) A2 ve (d) A4 numuneleri. (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).....	63
Şekil 4.11: (a) A1, (b) A6, (c) A7 ve (d) A8 katkısız ince film numunelerinin optik mikroskop mikrografları.	64
Şekil 4.12: (a) A1 (katkısız), (b) A12 (katkısız), (c) A15 (Er- katkılı) ve (d) A14 (Ce- katkılı) ince film numunelerinin SPM görüntüleri (filmler~120 nm kalınlığındadır) (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).....	65
Şekil 4.13: Ce katkılı PZ ince filmin (A10) matris ve rozet fazından alınmış SPM görüntüleri (Veri kontrast ölçütü 0-5 nm arasındadır).....	66
Şekil 4.14: (a) PZ ince filmin (A5) iki fazlı mikroyapısı ve (b) rozet-matris ara yüzeyinin yüksek büyütmede (x75000) incelenmesi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).	67
Şekil 4.15: (a) A11 filminin SEM görüntüsü ve (b) bu filmin Pb için elementel haritalaması (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).....	69
Şekil 4.16: (a) B1, (b) B2, (c) B3 kodlu katkısız PZ ince filmlerin SEM mikrografları. (d) (c)'nin yüksek büyütmede gösterimi (Menşur Alkoy ve diğ. 2005b).	71
Şekil 4.17: 400 nm lik filmin (B8) yüksek büyütmede yüzey görüntüsü ve yan-kesit SEM görüntüleri ile kolonsal tane ve taneler arası bölgeler için EDS çalışması (Menşur Alkoy ve diğ., 2006).	72
Şekil 4.18: Farklı kalınlıklara sahip B5, B6, ve B8 numunelerinin yüzey ve yan-kesit SEM görüntüleri (Menşur Alkoy ve diğ. 2006).	73
Şekil 4.19: Optimum üretim koşulları ile katkısız (B7), Ti (B11) ve Ce (B12 ve B13) katkılı olarak üretilen filmlerin SEM mikrografları (film kalınlıkları ~200 nm dir)..	74
Şekil 4.20: Polikristalin perovskite rozet ve nanokristalin pyrochlore matris fazından oluşan iki fazlı mikroyapının oluşum mekanizması.	76
Şekil 4.21: Tümüyle [111] _{pc} yönlenmiş PZ ince filmlerde düzgün boyut ve dağılıma sahip iri taneli mikroyapının oluşum mekanizması.	78
Şekil 4.22: (a) PZT'nin çeşitli metal elektrotlar kullanılması durumunda bozunma elektrik alanının metal iş fonksiyonuna bağlı olarak değişimi (Scott, 2000) (b) PZ filmlerin katmanlarının şematik yapısı, (c) PZ filmin yan-kesitten ve (d) yüzeyden alınan SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.23: 700 °C'de ısıl işlem görmüş katkısız A7 ve Cr- katkılı A9 numunelerinin (a) P-V histerisiz ve (b) J-V eğrileri (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).....	83
Şekil 4.24: Katkı elementlerinin 800 °C'de ısıl işlem görmüş 3 katlı 120 nm kalınlıktaki PZ ince filmlerin P-V histerisiz davranışına etkisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).....	84
Şekil 4.25: Isıl işlem sıcaklığının 3 katlı 120 nm kalınlıktaki Ce- katkılı PZ ince filmlerin (a)P-V histerisiz ve (b) J-V davranışına etkisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).....	89
Şekil 4.26: 600 °C'de ısıl işlem görmüş katkılı ve katkısız 6 katlı 240 nm kalınlıktaki PZ ince filmlerin (a) P-V histerisiz davranışı ve (b) polarizasyon doyum eğrileri (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).....	90

Şekil 4.27: Stokiyometrik çözelti ve 250°C kurutma sıcaklığı kullanılarak hazırlanmış B1 numunesinin (a) histerisiz eğrisi ve (b) kutuplanmanın doygunluk eğrisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).	93
Şekil 4.28: %20 mol Pb fazlası içeren çözelti ve 250°C kurutma sıcaklığı kullanılarak hazırlanmış B2 numunesinin (a) histerisiz eğrisi ve (b) kutuplanma doyum eğrisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).	96
Şekil 4.29: %20 mol Pb fazlası içeren çözelti ve 150°C kurutma sıcaklığı kullanılarak hazırlanmış B3 numunesinin (a) histerisiz eğrisi ve (b) kutuplanma doyum eğrisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).	98
Şekil 4.30: 0.2 M çözelti ile (a) 100 nm ve (b) 200 nm olarak hazırlanmış B5 ve B6 numunelerinin elektrik alana bağlı histerisiz eğrileri.	100
Şekil 4.31: 0.4 M çözelti ile (a) 200 nm ve (b) 400 nm olarak hazırlanmış B7 ve B8 numunelerinin elektrik alana bağlı histerisiz eğrileri.	101
Şekil 4.32: Çeşitli kalınlıklarda elde edilmiş PZ filmlerin elektrik alana bağlı (a) maksimum kutuplanma ve (b) sızıntı akım eğrileri.	103
Şekil 4.33: 100 nm kalınlığa sahip B5 numunesinin kutuplanmasının (a) 1-3 V ve (b) 4-6 V arasında gösterdiği değişim.	105
Şekil 4.34: 200 nm kalınlığa sahip B7 numunesi kutuplanmasının (a) 1-4 V ve (b) 5-7 V arasında gösterdiği değişim.	106
Şekil 4.35: B7 numunesi için sabit 1 kHz frekansta ve oda sıcaklığında elektrik alan şiddetine göre dielektrik sabitinin değişimi.	108
Şekil 4.36: B8 numunesi için sabit 1 kHz frekansta ve oda sıcaklığında elektrik alan şiddetine göre dielektrik sabitinin değişimi.	108
Şekil 4.37: (a) B7 ve (b) B8 numunelerinin oda sıcaklığında dielektrik sabiti ve dielektrik kayıplarının frekansa bağlı olarak değişimi.	109
Şekil 4.38: B7 numunesinin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	111
Şekil 4.39: B8 numunesinin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	111
Şekil 4.40: (a) Farklı kalınlıklara sahip PZ filmlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinin kıyaslanması ve (b) Pt altlık ile PZ film arasındaki örgü parametresi ve ısıl genleşme katsayıları arasındaki uyumsuzluğun filmlerde yarattığı mekanik gerilmelerin şematik gösterimi.	112
Şekil 4.41: Farklı kalınlıklara sahip PZ filmlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklığa bağlılığı.	113
Şekil 4.42: B8 numunesinin sıcaklığa bağlı olarak P-E histerisiz davranışları.	117
Şekil 4.43: Katkısız B7 ve % 5 Ti katkılı B9 filmlerinin oda sıcaklığında elektrik alana bağlı kutuplanma eğrileri.	120
Şekil 4.44: % 10 Ti katkılı B10 ve % 15 Ti katkılı B11 filmlerinin oda sıcaklığında elektrik alana bağlı kutuplanma eğrileri.	121
Şekil 4.45: B10 filminin oda sıcaklığında elektrik alana bağlı dielektrik sabitinin değişimi.	122
Şekil 4.46: Ti-katkılı ve katkısız PZ ince filmlerin (B7, B9, B10 ve B11) oda sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişimleri.	123
Şekil 4.47: Ti-katkılı ve katkısız PZ ince filmlerin (B7, B9, B10 ve B11)oda sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik kayıp değişimleri.	123
Şekil 4.48: B9 filminin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.	125
Şekil 4.49: B10 filminin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.	125

Şekil 4.50: B11 filminin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.	126
Şekil 4.51: 100 kHz'lik frekansta Ti katkısına bağlı olarak sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.	126
Şekil 4.52: %5 Ti-katkılı B9 filminin sıcaklığa bağlı olarak P-E histerisiz davranışları.	129
Şekil 4.53: %15 Ti-katkılı B11 filminin sıcaklığa bağlı olarak P-E histerisiz davranışları.	130
Şekil 4.54: % 5 Ce-katkılı B13 filminden farklı derinliklerden alınan XPS desenleri.	135
Şekil 4.55: (a) Farklı oranlarda Ce katkısı içeren PZ filmlerin derinden alınan XPS desenleri, (b) %1 Ce-katkılı B12 filminin ve (c) %5 Ce-katkılı B13 filminin $3d \frac{5}{2}$ piklerinin analizi.	136
Şekil 4.56: Ce katkılı (%1 Ce-B12 ve %5 Ce-B13) PZ filmlerin polarizasyonlarının elektrik alan ile değişimi.	138
Şekil 4.57: % 1 ve %5 Ce katkılı B12 ve B13 filmlerinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabitlerinin değişimi.	139
Şekil 4.58: Elektriksel ölçüm devresinin ve katmanlı filmin şematik yapısı	140
Şekil 4.59: Dielektriklerde basamak tipi gerilimin yol açtığı akımlar (Kao, 2004).	141
Şekil 4.60: Katkısız PZ ince filmlerin elektrik alana bağlı geçici akım eğrileri (a) B8 numunesi (400 nm) ve (b) B5 numunesi (100 nm).	142
Şekil 4.61: Sızıntı akım ölçümlerinde kullanılan gerilim-zaman dalga şekli.	143
Şekil 4.62: 400 nm katkısız B8 numunesinin sızıntı akım-voltaj eğrisi.	144
Şekil 4.63: 400 nm katkısız katkısız B8 numunesinin J-E eğrisi.	146
Şekil 4.64: Katkısız B8 numunesinin farklı gecikme sürelerine göre 200°C'de elde edilen J-E eğrileri.	146
Şekil 4.65: Katkısız B7 numunesinin farklı sıcaklıklardaki J-E eğrileri.	147
Şekil 4.66: Katkısız B7 numunesinin farklı sıcaklıklardaki SCLC analizi.	150
Şekil 4.67: Katkısız B7 numunesinin sıcaklıklardaki Schottky analizi.	151
Şekil 4.68: Katkısız B7 numunesinin farklı sıcaklıklardaki Poole-Frenkel analizi.	151
Şekil 4.69: (a) %5-Ti katkılı B9 ve (b) %15-Ti katkılı B11 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki J-E eğrileri.	154
Şekil 4.70: (a) %5-Ti katkılı B9 ve (b) %15-Ti katkılı B11 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki SCLC analizi.	156
Şekil 4.71: (a) %5-Ti katkılı B9 ve (b) %15-Ti katkılı B11 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki Schottky analizi.	157
Şekil 4.72: (a) %5-Ti katkılı B9 ve (b) %15-Ti katkılı B11 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki Poole-Frenkel analizi.	158
Şekil 4.73: %1- ve %5-Ce katkılı B12 ve B13 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki J-E eğrileri.	161
Şekil 4.74: %1- ve %5-Ce katkılı B12 ve B13 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki SCLC analizi.	163
Şekil 4.75: %1- ve %5-Ce katkılı B12 ve B13 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki Schottky analizi.	164
Şekil 4.76: %1- ve %5-Ce katkılı B12 ve B13 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki Poole-Frenkel analizi.	165

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1: A yöntemiyle elde edilen ince filmlerin üretim şartları.	42
Tablo 3.2: B yöntemiyle elde edilen ince filmlerin üretim şartları.....	44
Tablo 4.1: Bu çalışmada kullanılan elementlerin atomik ve iyonik yarıçapları.	86
Tablo 4.2: Katkısız PZ ince filmlerde I-V eğrilerinin analizinden elde edilen veriler.	153
Tablo 4.3: Ti-katkılı PZ ince filmlerde I-V eğrilerinin analizinden elde edilen veriler.	159
Tablo 4.4: Ce-katkılı PZ ince filmlerde I-V eğrilerinin analizinden elde edilen veriler.	166

SEMBOLLER

E	: Elektrik alan, (kV/cm)
E_c	: Zorlama (coercive) elektrik alan, (kV/cm)
I	: Akım, (A)
J	: Akım yoğunluğu, (A/cm^2)
k_B	: Boltzman sabiti, ($1,380622 \times 10^{23}$ J/K)
M	: Molarite
p	: Dipol momenti
P	: Kutuplanma, (C/cm^2)
P_s	: Kendiliğinden kutuplanma, (C/cm^2)
P_r	: Kalıntı kutuplanma, (C/cm^2)
T	: Sıcaklık, (K)
Q	: Yük, (C)
V	: Gerilim, (V)
q	: Elektronun yükü, ($1,6 \times 10^{-19}$ C)
ϵ_r	: Dielektrik sabiti
ϵ	: Dielektrik geçirgenlik, (F/m)
ϵ_0	: Vakumun dielektrik geçirgenliği ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m)
σ	: Yüze yük yoğunluğu, (C/cm^2)
μ	: Birim hacim başına düşen kutup çifti moment, (C/cm^3)
θ	: Sıcaklık, ($^{\circ}C$ veya K)
θ_0	: Curie-Weiss sıcaklığı, ($^{\circ}C$ veya K)
ρ	: Piroelektrik sabiti, (C/m^2K)
χ_e	: Elektriksel duyunluk

Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopisi (Atomic Force Microscopy)
AFE	: Antiferroelektrik
BT	: Baryum Titanat
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi (Energy Dispersive Spectroscopy)
DRAM	: Dinamik Rastgele Erişimli Hafıza (Dynamic Random Access Memory)
FE	: Ferroelektrik
MEMS	: Mikro Elektro Mekaniksel Sistem (Micro Electro Mechanical System)
PT	: Kurşun Titanat
PZ	: Kurşun Zirkonat
PZT	: Kurşun Zirkonat Titanat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy)
SIMS	: İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (Secondary Ion Mass Spectroscopy)
SPM	: Taramalı Prob Mikroskopisi (Scanning Probe Microscope)
XRD	: X-ışınları kırınımı (X-Ray Diffraction)
XPS	: X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRF	: X-ışınları Floresansı (X-Ray Fluorescence)

KATKILI VE KATKISIZ ANTİFERROELEKTRİK KURŞUN ZİRKONAT İNCE FİLM SİĞAÇLARIN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ebru MENŞUR ALKOY

Anahtar Kelimeler: İnce Film, Sol-jel, Antiferroelektrikler, Kurşun Zirkonat, Kristalografik Yönlenme, Kutuplanma, Sızıntı Akım, Dielektrik Sabiti, Katkılama.

Özet:

Antiferroelektrikler elektrik alan etkisiyle gerçekleşen antiferroelektrik-ferroelektrik faz geçişine bağlı olarak elektrik alanla tetiklenmiş büyük bir zorlanma sergilerler. Bu özellikleri nedeniyle mikroeletromekaniksel sistemlerde eyleyici olarak kullanım alanı bulurlar. Yüksek dielektrik katsayıları ve bünyelerinde depolanan enerjiyi ferroelektrik-antiferroelektrik faz geçişi sırasında sabit bir gerilimde aniden boşaltabilmeleri nedeniyle yüksek enerji yoğunluğuna sahip sığaç uygulamalarında da kullanılabilirler.

Bu tez çalışmasında katkısız ve katkılı antiferroelektrik kurşun zirkonat ($PbZrO_3$ - PZ) ince filmlerde yapı-özellik ilişkileri sığaç uygulamalarına dönük olarak incelenmiş ve özellikle elektriksel özellikler üzerinde durulmuştur. PZ ince filmler platin kaplı silisyum altlıklar üzerinde sol-jel yöntemiyle elde edilmiştir. Sol-jel sürecinde öncü çözeltiler kaynak malzemelerden hazırlanmıştır. Üretim sürecinde incelenen temel parametreler öncü çözeltinin bileşimi, derişimi, ısıtım işlem rejimi ve koşulları ve katkı elementleridir (titanyum ve seryum). Filmlerin yapısal özellikleri XRD, SEM, EDS, AFM, SIMS ve XPS ile incelenmiştir. Kurşun zirkonat ince filmlerin elektriksel özellikleri ve sızıntı akım karakteristikleri C-V, C-f, C-T, I-V ve P-V ölçümleriyle detaylı olarak analiz edilmiştir.

**INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL PROPERTIES OF THE DOPED
AND UNDOPED ANTIFERROELECTRIC LEAD ZIRCONATE
THIN FILM CAPACITORS**

Ebru MENŞUR ALKOY

Keywords: Thin Film, Sol-gel, Antiferroelectrics, Lead Zirconate, Crystallographic Orientation, Polarization, Leakage Current, Dielectric Constant, Doping.

Abstract:

Antiferroelectrics exhibit a large electric field induced strain due to field forced antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition that makes them attractive for actuator applications in microelectromechanical systems. They also find use in high energy density capacitors due to their high dielectric constant and their ability to instantaneously release the stored energy at a constant voltage during the ferroelectric-to-antiferroelectric phase transition.

In this dissertation study, the structure-property relationship in un-doped and doped antiferroelectric lead zirconate (PbZrO_3 - PZ) thin films were investigated for capacitor applications, giving a special emphasis on the electrical properties. The PZ thin films were obtained by sol-gel method on platinum coated silicon substrates. The precursor solutions for the sol-gel process were prepared from the source materials. Precursor solution composition, annealing regime and conditions, and doping elements (titanium and cerium) were the main process parameters that were investigated. The structural characterization of the films were carried out by XRD, SEM, EDS, AFM, SIMS and XPS. Electrical properties of the lead zirconate thin films were investigated and the leakage current behavior was analyzed in detail through C-V, C-f, C-T, I-V and P-V measurements.

1. GİRİŞ

Antiferroelektrik malzemeler elektrik alan etkisiyle ferroelektrik faza dönüştüklerinde açığa çıkan ve ferroelektriklere oranla çok daha yüksek olan zorlanma (strain) nedeniyle günümüz elektronik teknolojisinde özellikle eyleyici (actuator) uygulamaları için ilginç malzemelerdir. Ayrıca söz konusu olan bu antiferroelektrik-ferroelektrik faz geçişi sırasında sabit bir eşik geriliminde bünyelerindeki kutuplanma (polarizasyon) yükünü serbest bıraktıkları için yüksek enerji depolama sığaçları olarak da kullanılabilirler.

Antiferroelektrikler ferroelektrikler ile aynı grupta değerlendirilebilirler. Ferroelektrik malzemeler 1900'lerin başından itibaren tek kristal formunda ve 1940'lardan günümüze kadar da genellikle kütleli (bulk) polikristalin seramik formunda kullanılmışlardır. Benzer şekilde antiferroelektrik malzemeler de 1950'lerdeki keşiflerinden sonra genellikle polikristalin seramik formunda uygulama alanı bulmuşlardır. Tek kristallerin kusursuz olarak büyütülmesi genellikle güç olup üretim maliyetleri de oldukça yüksektir. Polikristalin seramiklerde ise üretim sürecinden kaynaklanan ve kaçınılması mümkün olmayan gözenekler ve tane sınırları bulunmaktadır. Bu kusurlar kullanım sırasında dielektrik bozunmaya (dielectric breakdown) yol açtığı için uygulama alanlarını ve koşullarını kısıtlamaktadır. Ayrıca tek kristal formunda malzemeler yöne bağımlı (anizotropik) özellik göstermektedir. Dolayısıyla belirli kristalografik doğrultularda elektriksel ve mekanik özellikleri diğer yönlerden daha yüksektir. Öte yandan polikristalin seramikler genellikle rastgele yönlenmeye sahip oldukları için bunların elektriksel ve mekanik özellikleri tek kristalin farklı yönlerdeki özelliklerinin bir ortalaması olmaktadır. Buna bağlı olarak da polikristalin seramik formunda üretilmiş bir bileşiğin fiziksel özellikleri aynı bileşiğin tek kristal formundaki fiziksel özelliklerine oranla daha düşüktür.

Antiferroelektrik ve ferroelektrik malzemeler yoğun olarak elektronik devrelerde devre elemanı olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca günümüz elektronik teknolojisinde kullanılan entegre devre elamanlarının boyutları son yirmi yıl içerisinde hızla küçüldüğü için buralarda kullanılacak malzemeler kütleli formun yerine ince film formunda kullanılmaya başlanmıştır.

İnce filmler genel bir tanım olarak kalınlığı 1µm'den daha ince olan iki boyutlu malzemelerdir. Kullanım alanlarına göre değişik altlıklar üzerine çeşitli teknikler kullanılarak elde edilirler. Günümüzde polimer, seramik veya metal gibi malzemeler ince film formunda üretilmektedir. Elektronik ve bilgisayar teknolojisinin hızla gelişmesi ile ince filmler hakkında yapılan araştırmalar da artmıştır. Son yıllarda buna paralel olarak ferroelektrik ve antiferroelektrik malzemeler ince film formunda çok geniş uygulama alanları bulmaktadır.

Bir malzemenin ince film formunda kullanımının, boyut açısından sağladığı avantaj dışında kullanım alanına göre de birçok avantajı vardır. Örneğin, ince filmler bünyelerinde dielektrik bozunmaya yol açacak gözenek vb. kusurlar içermedikleri için kütleli seramik formunda sahip olduklarından daha yüksek dielektrik dayanıma sahip olacaktır. Ayrıca uygun altlık üzerinde uygun koşullarda yönlenmiş olarak üretilirler ve bunun sonucunda polikristalin seramik formuna kıyasla anizotropik ve yüksek özellikler gösterirler. Bu avantajlara ek olarak ince filmlerin elektronik teknolojisinde kullanılmasını önemli kılan belki de en önemli avantajı kalınlığı kütleli malzemelere göre çok düşük olduğu için düşük çalışma voltajları gerektirmesidir. Tüm bu nedenlerle ferroelektrik ve antiferroelektrik malzemelerin ince film formunda üretimi ve kullanımı birçok avantaj içermektedir.

Ferroelektrik filmler entegre devrelerde özellikle hafıza elemanları (DRAM, NvRAM...), mikroöyleyiciler ve elektro-optik uygulamalarda kullanılmaktadır. Elektrik alan etkisiyle gerçekleşen faz geçişine bağlı olarak antiferroelektrik yapıdan ferroelektrik yapıya dönüşüm nedeniyle açığa çıkan yüksek zorlanma antiferroelektriklerin mikro elektronik ve mikro elektromekaniksel sistem (MEMS)

uygulamaları için yapılan araştırmalarda büyük bir artışa yol açmıştır (Park ve diğ., 1997; Nam ve Yoon 2001; Essig ve diğ., 1999; Maiwa ve Ichinose 2001). Antiferroelektrik filme uygulanan voltajın azaltılması ile birlikte ferroelektrik faz tekrar antiferroelektrik faza dönmektedir. Bu dönüşüm sırasında bünyede birikmiş olan kutuplanma yükü kritik bir eşik voltajında ani olarak serbest kalmaktadır. Antiferroelektriklerin bu özelliği de yüksek yoğunluklu yük depolama sığaç uygulamaları için ilgi çekici bir aday malzeme olarak araştırılmasına yol açmıştır (Bharadwaja ve Krupanidhi 2000a; Xu ve diğ., 1998).

Bu tez çalışmasında günümüz teknolojisinde ince film formunda en yaygın antiferroelektrik malzeme olarak kullanılan kurşun zirkonat- $PbZrO_3$ (PZ) ince filmler sol-jel yöntemi ile katkısız ve katkılı olarak elde edilerek yüksek yük depolama sığaç uygulaması için incelenmişlerdir. Tezin bölüm içerikleri şu şekildedir:

- Bölüm 1 tezin ana konusu çerçevesinde antiferroelektrik malzemeler ve ince filmlerle ilgili bilgilerin verildiği giriş bölümüdür. Ayrıca bu bölümde tezin gerekçesi ve amacı ayrıntılarıyla irdelenmiştir.
- Bölüm 2’de antiferroelektrik malzemeler ve tezin ana konusu olan antiferroelektrik kurşun zirkonat hakkında detaylı kuramsal bilgi verilmektedir. Kurşun zirkonatın bu tez çalışmasında üretim yöntemi olarak kullanılan sol-jel spin kaplama yöntemi ve kurşun zirkonatın kullanım alanları ve sızıntı akım mekanizmaları bu bölümde ayrıntıları ile ele alınmaktadır.
- Bölüm 3 deneysel çalışmada izlenen yöntemin detayları ile anlatıldığı bölümdür. İnce filmlerin hazırlanması ve filmlerin incelenmesi esnasında kullanılan yöntemler bu bölümde verilmiştir.
- Bölüm 4 tez çalışmasının sonuçlar ve tartışma kısmıdır. Bu bölümde üretilen tüm katkısız, Ti ve Ce katkılı filmlerin X-ışınları kırınım analizleri, mikroyapısal incelemeleri ve elektriksel özellikleri detaylı olarak verilerek tartışılmıştır. Ayrıca kurşun zirkonatın sığaç uygulamasına yönelik olarak incelenen sızıntı akım ölçümleri, karakteristikleri ve mekanizmaları yine bu bölümde ayrıntılı bir şekilde tartışılmaktadır.

- Bölüm 5’te tüm çalışmanın tamamına ait ve çalışmanın çıktılarının bir bütün olarak değerlendirildiği genel sonuçlar ve öneriler bulunmaktadır.
- Kaynaklar kısmında tezde referans olarak kullanılan tüm yayınlar, internet siteleri ve kitaplar listelenmiştir. Ayrıca son olarak tez çalışmasından özgün olarak çıkmış SCI yayınlar ve bildirilerin listesi bulunmaktadır.

1.1. Tez Çalışmasının Gerekçesi

Elektrik alan etkisiyle tetiklenen karakteristik antiferroelektrik-ferroelektrik faz geçişi antiferroelektriklere diğer katılarla kıyaslanamayacak eşsiz özellikler kazandırmış ve bunları olası uygulama alanları açısından ilgi çekici malzemeler haline getirmiştir. Mikroelektronik aygıtların yaygınlaşması ile birlikte antiferroelektriklerin ince film formunda üretimi ve kullanımına da ihtiyaç doğmuştur. Fakat literatüre bakıldığında antiferroelektrik ince filmler ferroelektrik ince filmlere oranla, üzerinde çok sınırlı sayıda çalışma yapılmış malzemelerdir. Örneğin, 1970-2007 yılları arasında Bilimsel Atıf Endeksine (SCI) taranan dergilerde ferroelektrik ince filmler üzerine yayınlanmış bilimsel makale sayısı 7000’e yakın iken antiferroelektrik ince filmler üzerine yayınlanmış bilimsel makale sayısı sadece 170’tir.

Yine yapılan detaylı literatür çalışmasında antiferroelektrik ince filmler üzerine yapılan bilimsel çalışmaların çoğunlukla, ince filmlerin çeşitli fiziksel veya kimyasal yöntemlerle sentezi ve elde edilen filmlerin özelliklerinin ölçülmesinden ibaret olduğu görülmüştür. Oysa gerek mikroöyleyici gerekse de yüksek enerji yoğunluğuna sahip sığaç uygulamalarına dönük olarak hazırlanan bir AFE filmin üretim koşulları–yapı–özellikler arasındaki ilişkilerden oluşan sacayağının ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ve net olarak ortaya konulması gerekmektedir.

Bir katının sadece kristal yapısı veya tek kristal formunda sahip olduğu özellikler o katının kullanımı sırasındaki özelliklerini veya performansını öngörmeye yeterli değildir. Örneğin bu tezin konusunu oluşturan antiferroelektrik kurşun zirkonatın (PZ) tek kristal formunda sıcaklığa bağlı olarak dengede olduğu kristal yapılar,

karakteristik faz geçiş sıcaklıkları ve elektriksel özellikleri 1950’li yıllarda ayrıntılı olarak incelenmiş ve teorik altyapısı ile ortaya konmuştur. Fakat tek kristallerin sahip olduğu noktasal (anyon ve kasyon boşlukları), düzlemsel (atomik dizilim hataları, dislokasyonlar) ve hacimsel (gözenekler) kusurlar nedeniyle elektrik alan etkili AFE-FE faz geçişi oda sıcaklığında gözlenememiştir. Bu kusurların dielektrik dayanımda yol açtığı düşüş nedeniyle PZ tek kristaller AFE-FE faz geçişi için gerekli yüksek elektrik alan değerlerine ulaşılardan dielektrik bozunmaya uğramaktadır. Oysa ince film formunda PZ’nin yüksek yoğunluğa ve çok sınırlı sayıda kusura sahip olarak üretilebilmesi nedeniyle, polikristalin PZ ince filmlerde bile AFE-FE faz geçişi oda sıcaklığında gözlenebilmektedir. Bu durum yapıda bulunan kusurların özelliklere etkisinin çarpıcı bir örneğidir.

Öte yandan ince film formunda da, polikristalin yapıdaki katıda yer alan tane sınırları ve üretim koşullarına bağlı olarak oluşabilecek ikincil tane-sınırı fazları katının tek kristal özelliklerinden yola çıkılarak öngörülemez yeni parametreler olarak karşımıza çıkmaktadır. Tane sınırları atomik dizilim açısından kusurlu bölgeler olduğundan iletkenlik-yalıtkanlık, sızıntı akım, vb. elektriksel özellikler açısından kristalin kendisinden veya tanelerin içerisinden farklı davranış gösteren bölgelerdir. Üretim koşullarına bağlı olarak tane sınırlarında ikincil fazlarda oluşabilir ve bu fazlar genellikle taneyi oluşturan katının bileşiminden ve kristal yapısından farklı bir bileşim ve yapıya sahip olduklarından elektriksel özellikler tümüyle farklıdır. Tüm bunlar kristal yapının yanında mikroyapının da özellikleri kontrol eden ve göz ardı edilemeyecek çok önemli bir etken olduğunu göstermektedir.

Yine polikristalin yapının açığa çıkardığı bir diğer etken de kristalografik yönlendirilmedir. Tek kristaller çeşitli fiziksel özellikler açısından anizotropi, yani yöne bağımlılık gösterir. Dolayısıyla bir tek kristalden makro boyutta bir aygıt hazırlanırken en yüksek özelliklerin elde edileceği yönlerde kesilen kristal parçaları kullanılmaktadır. Polikristalin bir yapıda ise her biri küçük birer tek kristal olan tanelerin rasgele (randomly) yönlendirmeleri durumunda polikristalin yapıdaki bir malzemede küresel bir tek kristaldeki anizotropi gözlenmez. Bunun yerine tek kristalin farklı yönlerdeki özelliklerinin bir ortalaması yani tek kristale oranla çok daha düşük elektriksel ve mekanik özellikler elde edilir. Polikristalin bir ince filmde

tek kristale yakın özellikler elde edebilmenin tek yolu filmin tercihli bir kristalografik yönlenmeye sahip olacak şekilde büyütülmesidir.

Bir katının içsel (intrinsic) özelliklerini değiştirmenin bir yolu da katkı elementlerinin kullanımı, yani kimyasal bileşimin kontrolüdür. Katkı elementleri kristal yapıyı değiştirebileceği gibi, aynı kristal yapıyı korurken birim kafes içerisinde yerleşeceği yeralan (substitutional) veya arayer (interstitial) konuma bağlı olarak sadece atomlar arası bağ mesafelerini ve bağ kuvvetlerini de değiştirebilir. Katılan katkı elementlerinin miktarına bağlı olarak tümüyle farklı kimyasal bileşime sahip ikincil fazlar oluşabilir. Öte yandan matrisi oluşturan atomlardan farklı değerliğe sahip katkı elementleri kullanılması durumunda elektronötrülüğün korunabilmesi için katyon veya anyon boşlukları oluşabilir.

Yine üretim koşullarına bağlı olarak, örneğin kurşun veya bizmut gibi, düşük buharlaşma sıcaklığına ve buhar basıncına sahip elementleri içeren kimyasal bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda sentezlenmesi sırasında bu elementler tercihli olarak yapıyı terk etmekte ve buna bağlı olarak bileşimde stokiyometriden sapmalar görülmekte, yapıda noktasal kusurlar açığa çıkmaktadır.

Tüm sayılan etkenler, yani;

- kristal yapı,
- kusurlar,
- mikroyapı,
- tercihli kristalografik yönlenme ve
- katkı elementleri

bir katının elektriksel, mekanik vb. tüm fiziksel özelliklerini temelden etkileyen parametrelerdir. Her hangi bir uygulama veya herhangi bir inceleme için üretilecek veya kullanılacak tüm malzemelerde bu etkenlerin derinlemesine incelenmesi, anlaşılması ve hassas bir şekilde kontrolü yapılan çalışmanın bilimselliği, güvenilirliği ve tutarlılığı açısından vazgeçilmez bir gerekliliktir.

1.2. Tez Çalışmasının Amacı

Yukarıda detaylı olarak sunulan gerekçelerin ışığında bu doktora tez çalışmasının temel amaçları şu şekilde sıralanabilir:

- Kurşun zirkonat esaslı ince filmlerin yüksek enerji yoğunluğuna sahip sığaç uygulamalarına dönük olarak sol-gel yöntemiyle ideal üretim koşullarının belirlenmesi,
- Üretim koşullarının filmlerin kristalleşmesine, mikroyapısına ve kristalografik yönlenmesine etkisinin belirlenmesi ve üretim koşulları ile yapısal özellikler arasındaki ilişkilerin irdelenmesi,
- Kristalinite, mikroyapı ve kristalografik yönlenme gibi yapısal özelliklerin filmlerin elektriksel özelliklerine etkisinin incelenmesi ve yapısal özellikler ile elektriksel özellikler arasındaki ilişkilerin irdelenmesi,
- Katkı elementlerinin mikroyapısal özelliklere etkisinin belirlenmesi ve bunların giderilerek katkı elementlerinin sadece içsel olarak elektriksel özelliklere etkisinin incelenmesi ve irdelenmesi,
- Katkısız ve katkılı olarak üretilen kurşun zirkonat filmlerde sızıntı akım mekanizmalarının detaylı incelemesi ve analizi.

Bu amaçlar doğrultusunda ince filmler, yaygın olarak sol-jel adıyla bilinen, kimyasal çözelti jelleştirme yöntemiyle üretilmiştir. Üretimde film bileşiminin ve sentez koşullarının hassas kontrolüne olanak sağladığı, görece düşük altyapı yatırımı gerektirdiği için sol-jel yöntemi tercih edilmiştir.

Sol-jel sentezinde incelenmek üzere seçilen üretim parametreleri;

- Öncü çözeltinin bileşimi ve kurşun içeriği,
- Ön ısıl işlem olarak da adlandırılabilir ve 500°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen, sol-gel kimyasallarının yapıdan uzaklaştırıldığı piroliz işleminin aşamaları ve sıcaklıkları,
- Filmin kristalleşmesini sağlayan ve 500°C'nin üzerimde yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıl işlemin sıcaklığı, süresi ve aşamaları,
- Katkı elementleridir.

Katkı elementi olarak literatürde PZ esaslı malzemelerde yaygın olarak kullanılmamış, yapısal ve elektriksel özelliklere etkisi çalışılmamış titanyum (Ti), seryum (Ce), erbiyum (Er) ve krom (Cr) seçilmiştir. Bu elementlerin seçilmesinin temel nedenleri aşağıda sırası ile açıklanmıştır:

- Titanyum, genellikle +4 değerlik taşıyan ve boyutu itibariyle Zr^{4+} katyonunun yerine geçen bir elementtir. Katkı oranı %7-7.5 sınırını aştığında, antiferroelektrik $PbZrO_3$ 'ün ferroelektrik karakter kazanmasını sağlayan kritik bir elementtir.
- Seryum, +3 veya +4 değerlik alabilen multivalent bir katyondur. Fakat katyon boyutunun kritik bir sınırdan yeralması nedeniyle +3 değerlik aldığı anda Pb^{2+} katyonunun yerine verici (donor), +4 değerlik aldığı anda ise Zr^{4+} katyonunun yerine eşdeğerlikli (isovalent) katkı elementi olarak geçmesi sözkonusu olacaktır.
- Erbiyum, +3 değerliklidir. Katyon boyutunun kritik bir sınırdan yeralması nedeniyle Pb^{2+} katyonunun yerine verici (donor) veya Zr^{4+} katyonunun yerine alıcı (acceptor) olarak geçebilecek ve konumuna bağlı olarak işlevi değişen bir katyondur.
- Krom, +3 ve +6 arasında değerlik alabilen multivalent bir elementtir. Değerliğine bağlı olarak Zr^{4+} katyonunun yerine alıcı veya verici olarak geçebilir.

2. KURAMSAL BİLGİ

2.1. Antiferroelektrik Malzemeler

Antiferroelektrik malzemelerin doğru olarak tanımlanması için genelden özele doğru bir sınıflandırma sunulmalıdır. Bu tez çalışmasında incelen kurşun zirkonat öncelikle dielektrik bir malzemedir. Genel bir tanımlama ile dielektrikler elektriksel direnci yüksek ve bant aralığı (E_g) 3eV'tan daha büyük olan katılardır. Dielektriklerin altında yeralan bir grup katı piezoelektrik özellik gösterir. Yani üzerlerine uygulanan mekanik gerilmeyle doğru orantılı bir elektriksel yük açığa çıkarırlar veya tersi durumda üzerlerine uygulanan elektrik alan şiddetiyle doğru orantılı bir şekil değişimi yaratırlar. Piezoelektriklerin de bir kısmı bünyelerinde kendiliğinden kutuplanma barındırır ve bu kutuplanma sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir. Bu katılara piroelektrikler adı verilir. Piroelektriklerin altında yeralan iki özel grup ise ferroelektrikler ve antiferroelektriklerdir. Ferroelektriklerde bünyede bulunan kendiliğinden kutuplanma (spontaneous polarization- P_s) bir dış elektrik alan altında yeniden yönlendirilebilmektedir. Antiferroelektriklerde ise bünyede bulunan kutup çiftleri ferroelektriklerden farklı olarak birbirlerine anti paralel yönlendikleri için net bir P_s sözkonusu değildir fakat elektrik alan altında kutup çiftlerinin yeniden yönlenmesi sonucu ferroelektrik bir faz elde edilebilir (Kao, 2004; Heartling, 1991).

Ferroelektrik malzemelerin en temel karakteristiği uygulanan elektrik alana (E) bağlı olarak malzemenin bünyesinde biriken kutuplanmanın (P) ölçülmesi sonucunda gözlenen histerisiz eğrisidir. Ferroelektrik malzemelerde elektrik alan altında dipoller birbirine paralel olarak aynı yönde yönelir ve elektrik alan kaldırıldığında bünyede kalıntı bir kutuplanma (remanent polarization- P_r) görülür. Öte yandan antiferroelektriklerde dipoller ferroelektriklerden farklı olarak, aynı sıra içinde aynı yönde yönelirken komşu sıralar da birbirine zıt yönde yönelmiştir. Bunun sonucunda yapıda net bir kendiliğinden kutuplanma ölçülemez ve kusursuz bir antiferroelektrik malzemedeki elektrik alan sıfır olduğunda kalıntı kutuplanma sıfır olmalıdır.

Oda sıcaklığında ve düşük elektrik alanlar altında kutuplanma-elektrik alan arasında doğrusal bir dielektrik davranış gösteren antiferroelektrikler yeterince yüksek pozitif veya negatif elektrik alan altında bir antiferroelektrik-ferroelektriklik faz dönüşümüne (AFE-FE) uğramaktadır. Alan etkili FE faz sadece yeterince yüksek alan uygulandığında kararlı olan bir fazdır ve düşük elektrik alanlarında FE faz tekrar AFE faza döner. (Zhai ve Chen., 2003). Bu dönüşüme yol açan büyük bir hacim değişimidir, çünkü FE fazın birim hücresi AFE fazın birim hücresinden daha büyüktür. Elektrik alan etkisiyle gerçekleşen bu dönüşüm beraberinde yaklaşık % 0.8 gibi büyük bir şekil değişimini de içermektedir (Xu ve diğ., 2000b). Söz konusu şekil değişimi ferroelektriklere kıyasla (genellikle <math><0.1\%</math>) oldukça yüksektir ve bu antiferroelektriklerin mikroeyleyici uygulamalarında diğer alternatif malzemelere göre büyük bir avantajdır (Xu ve diğ., 2000a). Öte yandan, yine elektrik alan etkisiyle elde edilen ferroelektrik faz elektrik alan kaldırıldığında tekrar AFE faza dönerken bünyesinde biriken kutuplanma yükünü sabit bir eşik voltajında ve bir anda boşaltmakta, yani sabit gerilim kaynağı (constant voltage source) gibi davranmaktadır (Bharadwaja ve Krupanidhi, 1999). Bu özellik ise yüksek enerji depolayan sığaç uygulamalarına dönük bir avantajdır.

Antiferroelektrikler ana olarak piezoelektrik malzemelerin alt grubu olduklarından antiferroelektrikliğin keşfinin tarihsel gelişimine bakılacak olursa piezoelektrikliğin keşfi ile başlamak doğru olacaktır. Piezoelektrikliğin 1880-1881 yılında Curie kardeşler tarafından keşfinden beri piezoelektrik etkiyi temel alan uygulamalar ile ilgili çalışmalar günümüze kadar devam etmiştir. Piezoelektrik malzemeler tarihsel gelişim sırasıyla dört temel grupta sınıflandırılabilir: Bunlar sırasıyla tek kristal quartz, tek kristal Rochelle tuzu, baryum titanat - BT (BaTiO_3) ve kurşun zirkonat titanat – PZT (PbZrTiO_3) seramiğidir (Haertling, 1991). Günümüzde inorganik ve organik malzemeleri içeren piezoelektrik ve ferroelektrik malzemeler vardır. Bu malzemeler başlangıçtan beri elektronik malzemeler olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin quartz kristali ilk olarak su altı dönüştürücüsü olarak kullanılmıştır ve sadece piezoelektrik etki göstermektedir. BaTiO_3 seramiği 1945'lerin sonuna doğru keşfedilmiştir ve yine sualtı dönüştürücüleri, iletişim cihazları ve sığaç gibi dielektrik uygulamalarda kullanılan ilk seramik malzeme olma özelliğine sahiptir.

PZT seramiği 1954'te keşfedilmiştir ve sığaç uygulamaları hariç diğer tüm alanlarda BT'nin yerine kullanılmaya başlanmıştır (Ren ve diğ., 2002). PZT seramiği yüksek elektromekaniksel çiftlenme faktörü, iyi frekans-sıcaklık karakteristikleri ve uygun kalite faktörü gibi özellikleri nedeniyle kullanım alanı bulmuştur. Geçen 30 yıl içinde ise piezoelektrik, antiferroelektrik ve ferroelektrik malzemelerin araştırmalarında çok büyük bir artış vardır. Bunların günümüz teknolojisinde gelecek vadeden malzemeler olmasının başlıca nedeni mikro elektronik uygulamalarıdır. Yarıiletken malzemeler ve yarıiletken teknolojisi ile piezoelektrik/ferroelektrik film araştırmaları arasındaki karşılıklı bilgi ve teknoloji alışverişi entegre ferroelektriklerin ortaya çıkışını sağlamıştır. Entegre devre teknolojisi geçmişten günümüze silisyum esaslı olarak gelişmiş olup ferroelektrik ince filmler de günümüzde bu nedenle silisyum altlıklar üzerinde üretilmektedir. Ferroelektrik filmler için olan söz konusu bu gelişmeler son yıllarda tümüyle antiferroelektrik ince filmler için de geçerlidir.

2.2. Kurşun Zirkonat

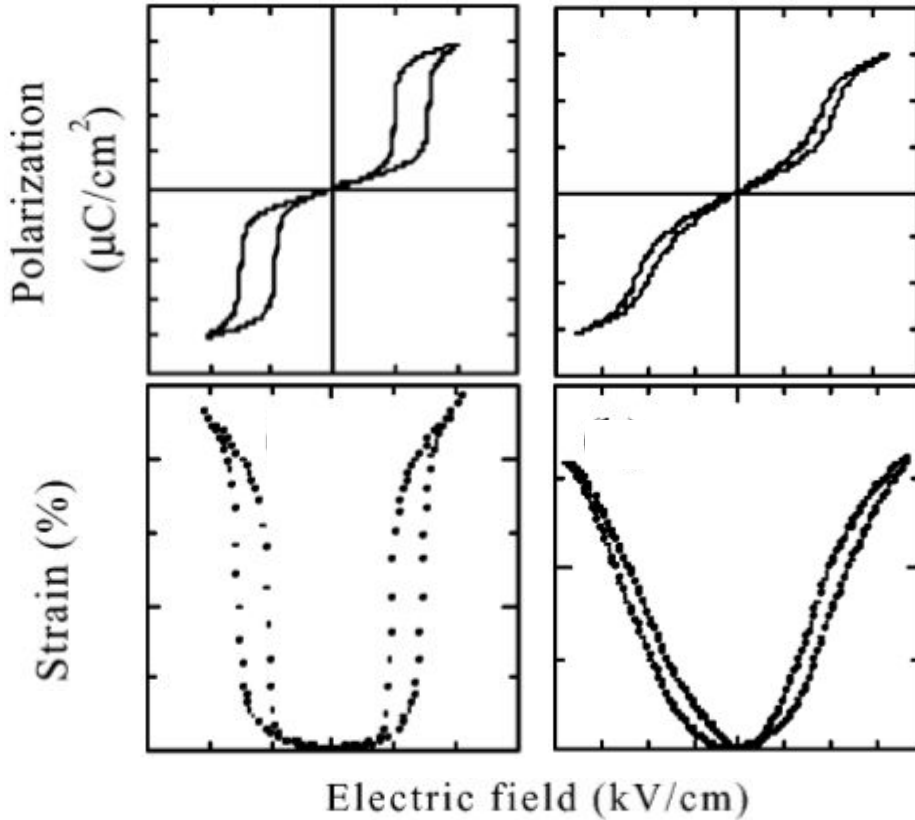
Ferroelektrik özelliğin 1945 yılında $BaTiO_3$ 'te gözlenmesinden sonra perovskite yapıdaki kurşun titanat [$PbTiO_3$ (PT)] ve perovskite yapıdaki ABO_3 tipi diğer oksitlerde de benzer incelemeler başladı. 1951 yılında Kittel teorik olarak antiferroelektrik malzemelerin var olabileceğini fakat dielektrik sabitinde ve ısı kapasitesinde gözlenecek anormalliğin ferroelektriklerden ayırt edilmesinin güç olacağını öne sürdü (Kittel, 1951). Ayrıca bu makalesinde antiferroelektriklerin birbirine komşu iki örgüde dipollerin birbirine zıt yönelmesi ile oluşacağını öngördü. İlk defa olarak Shirane ve diğ. (1951) deneysel olarak kurşun zirkonatın (PZ) sıcaklığa bağlı dielektrik özelliklerinde $BaTiO_3$ 'ye benzer bir davranış gözledi. Bu davranışın nedeni için iki açıklama önerildi: 1) PZ aşırı büyük koersif alana (coercive field- E_c) sahip ferroelektrik bir malzemeydi veya 2) PZ süper örgü yapısına sahip antiferroelektrik malzemeydi ve alt örgülerindeki dipolleri birbirlerine zıt yönde yönlendikleri için net bir kendiliğinden polarizasyonun ölçülmesi mümkün olmuyordu. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan P-E histerisiz ölçümleri sonucunda ilk defa Curie sıcaklığının hemen altında (PZ için Curie sıcaklığı yaklaşık $230^\circ C$ civarındadır) çift histerisiz eğrisi gözlemlendi. Bu çalışma sonucunda Shirane ve diğ.

(1951) ikinci önerilerini kanıtlamış oldular ve antiferroelektrikliğin var olduğu ilk defa deneysel olarak kanıtlandı. Yine bir başka grup tarafından yapılan detaylı X-ışınları kırınımı çalışması sonucu antiferroelektrik PZ'nin Kittel'in önerdiği gibi iki alt örgüden değil sekiz alt örgüden oluşan ve sekiz tane birim molekül içeren bir süper örgü yapısına sahip olduğu kanıtlandı (Sawaguchi ve diğ., 1951). Bunlara ek olarak yine 1951 yılında PZ'de çok düşük olmakla birlikte piezoelektrik etki gözlemlendi (Roberts, 1951).

PZ 1950'li yıllardan bu yana en önemli ve üzerinde en çok çalışılan antiferroelektrik malzeme olma özelliğini korumuştur. Kütleli formda kurşun zirkonat tek kristallerde oda sıcaklığında AFE fazdan FE faza dönüşümün bir sonucu olarak çift histerisiz eğrisi gözlenmektedir. Fakat polikristalin kurşun zirkonat seramikler, genellikle üretim sürecinden kaynaklanan gözenekler içerdiği için AFE-FE faz dönüşümü gözlenebilecek elektrik alanlara (300 kV/cm) ulaşmadan malzeme oda sıcaklığında elektriksel olarak bozunur. AFE-FE faz dönüşümü ve karakteristik çift histerisiz eğrisi sadece Curie sıcaklığının hemen altında, yani sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen antiferroelektrik-paraelektrik faz dönüşümü gerçekleşmeden hemen önce, kısa bir sıcaklık aralığında gözlenebilir. Bunun nedeni sıcaklığa bağlı olarak AFE-FE faz dönüşümü için gerekli olan kritik elektrik alanının azalmasıdır. Oda sıcaklığında kütleli seramiklerde söz konusu geçişin gözlenebilmesi ve antiferroelektriklerin pratik kullanımlarının mümkün olabilmesi için 1960'lı yıllarda PZ'nin bileşiminde değişiklikler yapılarak yeni antiferroelektrik malzemeler geliştirilmiştir (Berlincourt ve diğ., 1963). Bu antiferroelektrikler temel olarak lantanyum (La) katkılı kurşun zirkonat titanat stannat $[(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3 - \text{PLZTSn}]$ veya niyobyum (Nb) katkılı kurşun zirkonat titanat stannattır $[(\text{Pb},\text{Nb})(\text{Zr},\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3 - \text{PNZTSn}]$. Son kırk yıl içerisinde kütleli formda katkılı PZ türevlerinin yüksek enerji sığaça veya yüksek şekil değişimine sahip eyleyici uygulamalarına dönük çalışmalar artarak devam etmiştir (Pan ve diğ., 1989). Öte yandan ince film formunda PZ'ye bakıldığında; malzeme daha küçük tane boyutu, homojen mikroyapısı nedeniyle çok daha yüksek bir dielektrik dayanıma (dielectric strength) sahiptir. Yüksek elektrik alanlar altında bozunmaya uğramaz. Sonuç olarak karakteristik çift histerisiz eğrisi oda sıcaklığında

PZ ince filmlerde gözlenir ve PZ ince filmler yüksek elektrik alanlarında kütlelel PZ'ye göre çok yüksek bozunma dayanımı gösterdikleri için ilgi çekicidirler.

PZ'nin ince film formunda üretimi ilk olarak 1984 yılında sol-gel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Tani ve diğ., 1994). Katkılı PZTSn ince filmlerin ilk üretimi ise 1994 yılında gerçekleştirilmiştir (Brooks ve diğ., 1994). 1990'lı yıllardan bu yana PZ ve katkılı PZTSn ince filmlerin çeşitli tekniklerle üretimi ve uygulamalarına ilişkin çalışmalar giderek artış göstermiştir. Fakat antiferroelektrik ince filmlere ilişkin çalışmalarda genel olarak karşılaşılan problem uygulanan elektrik alan kaldırıldıktan sonra da malzemede kalıntı kutuplanma gözlenmesi ve P-E eğrilerinin karesel değil de ince olması yani AFE-FE dönüşümünün ani olarak değil de Şekil 2.1'de görüldüğü gibi daha yumuşak bir geçişle gerçekleşmesidir (Xu ve diğ., 2000a). Bu davranışın pratikte yarattığı problemlere PZ filmlerin uygulamalarına ilişkin alt başlıkta değinilecektir.

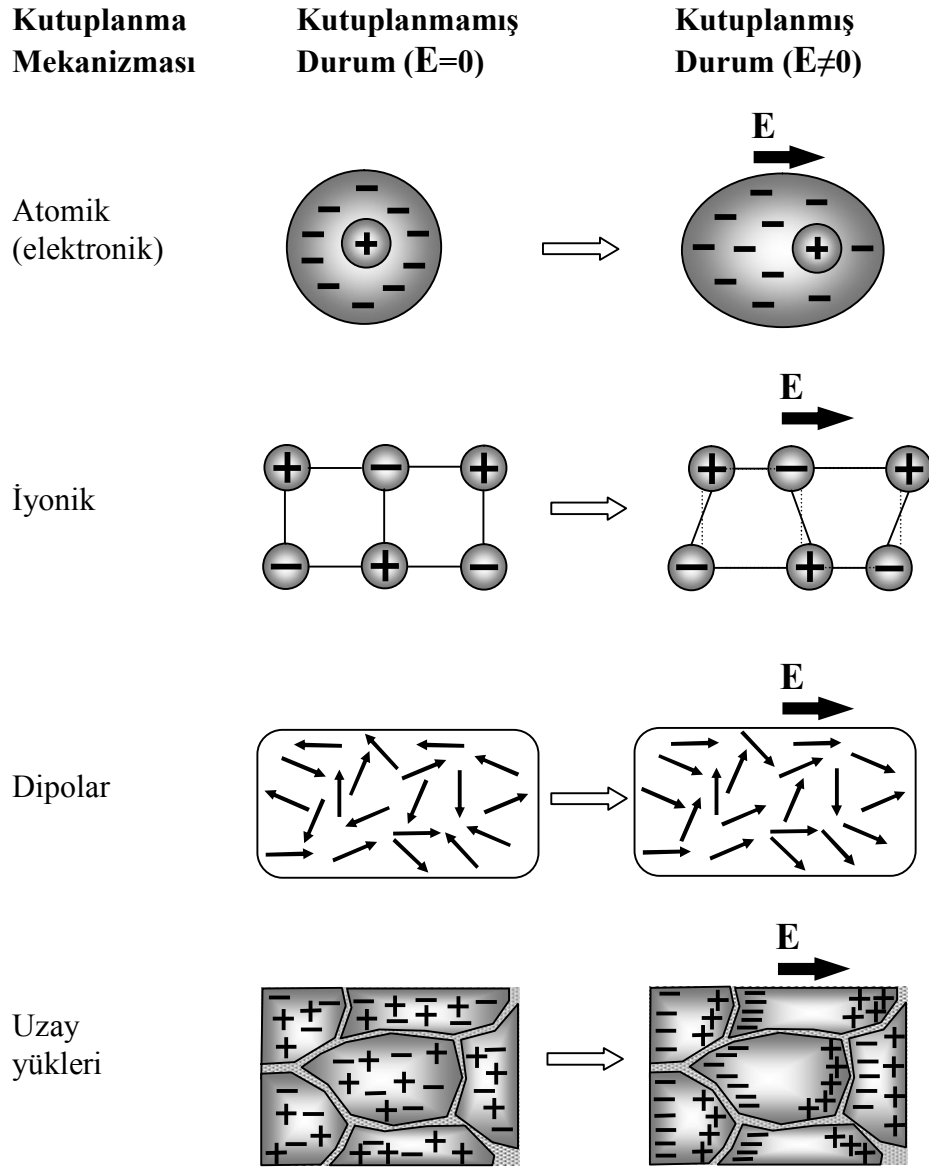


Şekil 2.1: Antiferroelektriklerde gözlenen karesel (square) ve ince-yatık (slanted) çift histerisiz eğrileri ve bu karakterdeki antiferroelektriklerin zorlanma-elektrik alan davranışı (Xu ve diğ., 2000a).

2.2.1. Kendiliğinden kutuplanma

Kurşun zirkonatin süper örgü kristal yapısı ve karakteristik çift kutuplanma histerisiz eğrisi tartışılmadan önce bunların ortaya çıkışına neden olan kendiliğinden kutuplanma kavramının açıklanması gerekmektedir. Bunun için öncelikle dielektrik malzemelerin statik elektrik alan altındaki davranışına bakılmalıdır. İdeal bir dielektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında uzun mesafede bir yük taşınımı söz konusu olmayacaktır. Sadece yüklerin sınırlı ve kısa mesafeli bir yeniden düzenlenmesi söz konusu olacaktır. Buna bağlı olarak da dielektrik bünyesinde dipol momentleri oluşacak ve dielektrik kutuplanmış olacaktır. Dielektriklerde dört tür kutuplanma mekanizması mevcuttur (Moulson ve Herbert, 2003):

- Atomik kutuplanma denilen ve her malzemede mevcut olan mekanizmada atomun çekirdeği etrafındaki elektronların çekirdeğe oranla küçük bir yer değiştirmesi sonucu kutup çifti oluşmaktadır (Şekil 2.2).
- İyonik malzemelerde ise bu mekanizmaya ek olarak katyon ve anyon alt kafeslerinin birbirlerine oranla denge konumlarından uzaklaşması sonucu kutup çiftlerinin oluşumu söz konusudur. Buna iyonik kutuplanma adı verilir.
- Su ve benzeri dipolar malzemelerde ise uygulanan elektrik alan etkisi ile moleküllerin alana paralel doğrultuda yönlendirilmesi ve buna bağlı dipol momentlerinin açığa çıkması söz konusudur. Buna dipolar kutuplanma adı verilir.
- Son olarak uzay yükü kutuplanması (space charge polarization) adı verilen mekanizmada ise yük taşıyıcılarının tane sınırı veya faz sınırı gibi bir potansiyel engelle karşılaşınca kadar sınırlı bir taşınımı ve buna bağlı kutup çiftlerinin oluşumu söz konusudur. Tüm bu mekanizmalar Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Çeşitli kutuplanma mekanizmaları.

En temel haliyle bir elektriksel kutup çifti birbirini ile eşit fakat zıt işaretli iki nokta yükünün birbirinden δx kadar bir mesafede ayrışması ile ortaya çıkar. Bu kutup çiftinin dipol momenti (\vec{p}) aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır ve pozitif doğrultusu eksi yükten artı yüke doğru bir vektör ile ifade edilir.

$$\vec{p} = Q\delta\vec{x} \quad (2.1)$$

Q burada yükü ifade etmektedir. Birim hacimdeki dipol momenti miktarına kutuplanma (\vec{P}) adı verilir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\vec{P} = \frac{\delta \vec{p}}{\delta V} = \vec{\sigma}_p \quad (2.2)$$

Burada $\vec{\sigma}_p$ kutuplanma yüzey yük yoğunluğunu ifade etmektedir. Gauss teoreminden, arasında vakum içeren ve $\vec{\sigma}$ yüzey yük yoğunluğuna sahip paralel plakalı sığaçtaki \vec{E} elektrik alanı aşağıdaki bağıntı ile verilir:

$$\vec{E} = \frac{\vec{\sigma}}{\epsilon_0} \quad (2.3)$$

ϵ_0 vakumun geçirgenliğini ifade etmektedir. Öte yandan sığaçın paralel plakaları arasına bir dielektrik yerleştirilmesi durumunda dielektriğin yüzeyinde birikecek kutuplanma yük yoğunluğu $\vec{\sigma}_p$ plakalardaki toplam yük yoğunluğunun $\vec{\sigma}_T$ bir kısmını kompanse edecektir. Bu durumda \vec{E} elektrik alanını açığa çıkaran etkin yük yoğunluğu $\vec{\sigma}_T - \vec{\sigma}_p$ olarak ifade edilecektir. Dolayısıyla (2.3) bağıntısı

$$\vec{E} = \frac{\vec{\sigma}_T - \vec{\sigma}_p}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

olarak yazılır. Burada toplam yük yoğunluğu $\vec{\sigma}_T$ dielektrik yer değiştirme vektörü \vec{D} 'nin büyüklüğüne eş değerdir. Dolayısıyla bu durum

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.5)$$

bağıntısı ile ifade edilebilir. Eğer dielektrik doğrusal ise yani malzeme içerisindeki kutuplanma uygulanan elektrik alanla orantılı ise aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$\vec{P} = \vec{\chi}_e \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.6)$$

Bu formülde $\vec{\chi}_e$ birimsiz bir sabit olup elektriksel duygunluk (electric susceptibility) adını alır. (2.5) bağıntısında \vec{P} ve \vec{E} 'nin birbirine paralel olduğu durumda $\vec{\chi}_e$ bir skaler çokluktur. Dolayısıyla dielektrik yer değiştirme aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{\chi}_e \epsilon_0 \vec{E} = (1 + \vec{\chi}_e) \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.7)$$

Bir dielektriğin geçirgenliği $\vec{\epsilon}$ aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir:

$$\vec{\epsilon} = (1 + \vec{\chi}_e) \epsilon_0 \quad (2.8)$$

Buradan dielektriğin bağıl geçirgenliği ($\vec{\epsilon}_r$) yani dielektrik sabiti

$$\vec{\epsilon}_r = \frac{\vec{\epsilon}}{\epsilon_0} = 1 + \vec{\chi}_e \quad (2.9)$$

olarak ifade edilmektedir.

Yukarıda sözü edilen dielektrikler alternatif akım altında kullanıldıklarında dielektrik sabitinin karmaşık bir sayı olarak ifade edilmesi gerekmektedir. Buna göre 2.7 nolu bağıntı elektrik alan etkisiyle indüklenen kutuplanma (\vec{P}^*) ve karmaşık (complex) dielektrik katsayısı ($\vec{\epsilon}_r^*$) arasında aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir (Hall ve diğ., 1998):

$$\vec{P}^* \cong \vec{D}^* = \epsilon_0 \vec{\epsilon}_r^* \vec{E}^* \quad (2.10)$$

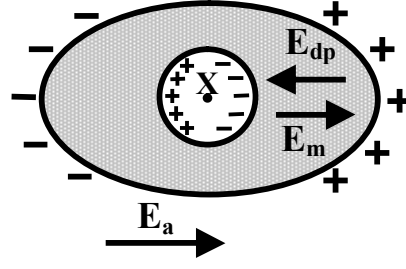
Bu bağıntı kutuplanma dalga şeklinin şiddeti ölçülerek karmaşık dielektrik katsayısının büyüklüğünün saptanmasına olanak verir. Dolayısıyla

$$\vec{\epsilon}_r^* = \vec{\epsilon}'_r + i\vec{\epsilon}''_r \quad (2.11)$$

bağıntısıyla ifade edilen dielektrik katsayının gerçek kısmı ($\vec{\epsilon}'_r$) P-V histerisiz eğrilerinin eğiminden elde edilebilir. Öte yandan her voltaj döngüsü sonucu birim hacimde açığa çıkan enerji kaybı olarak da ifade edilen histerisiz kayıpları (\vec{U}_H) P-V histerisiz eğrisinin alanından hesaplanabilir. Bu kayıplar dielektrik geçirgenlik katsayısının sanal kısmıyla ($\vec{\epsilon}''_r$) aşağıdaki bağıntı yoluyla ilişkilendirilebilir (Hall ve diğ., 1998).

$$\vec{U}_H = \pi \epsilon_0 \vec{\epsilon}''_r \vec{E}_0^2 \quad (2.12)$$

Bir dielektriğin içindeki atomlar veya iyonlar doğrudan uygulanan elektrik alana değil bir yerel elektrik alana (\vec{E}_L - local field) maruz kalmaktadır. Yerel alan kavramını açıklamak için Şekil 2.3'deki gibi dışarıdan uygulanan bir elektrik alana (\vec{E}_a) maruz kalan elipsoidal bir katının durumu incelenmelidir.



Şekil 2.3: Bir dielektrikteki “yerel” elektrik alan \vec{E}_L

Dış yüzeylerde biriken kutuplanma yüklerinden dolayı açığa çıkan, kutuplanmaya zıt yöndeki elektrik alanın (\vec{E}_{dp} - depolarizing field) tam olarak hesaplanmasına olanak vermesi nedeniyle bu analiz için bir elipsoid seçilmiştir. \vec{E}_a ve \vec{E}_{dp} 'nin elipsoide birlikte etkimesi sonucunda içerideki makroskobik elektrik alan (\vec{E}_m), $\vec{E}_a - \vec{E}_{dp}$ ile ifade edilebilir. Burada katının atomik boyutta kutuplanabilir birimlerden oluştuğu varsayılmaktadır. Bir birimin maruz kaldığı elektrik alan yerel elektrik alan (\vec{E}_L) veya Lorentz alanı olarak adlandırılmaktadır. Makroskobik elektrik alan (\vec{E}_m) dielektriği sürekli bir ortam (continuum) olarak varsaydığından \vec{E}_L 'den farklıdır. Maddenin atomik doğası gereği komşu dipollerin katkısı da \vec{E}_L 'ye ilave edilmelidir.

Lorentz \vec{E}_L 'yi hesaplariken Şekil 2.3'deki gibi dielektriğin ortasında X noktasını merkez alan küresel bölge tanımlamıştır. Bu bölgenin yarıçapı, kürenin dışı sürekli bir ortam kürenin içi ise dielektriğin süresiz atomik doğasını yansıtabilecek şekilde seçilmiştir. Bu küresel bölgeye etki eden yerel alan aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir:

$$\vec{E}_L = \vec{E}_m + \vec{E}_p + \vec{E}_d \quad (2.13)$$

Bu bağıntıda \vec{E}_p , küresel maddenin ortamdaki uzaklaştırıldığı varsayılırsa geride kalacak küresel boşluğun yüzeyindeki yüklerin yerel elektrik alana katkısını, \vec{E}_d ise bu küresel sınırın içerisindeki kutup çiftlerinin yerel elektrik alana katkısını ifade etmektedir. \vec{E}_p 'nin $\gamma \vec{P}$ olduğu bilinmektedir. Burada γ polarizasyon sabitidir. Fakat \vec{E}_d her bir dielektrik malzeme ve seçilen her bölge için ayrı ayrı

hesaplanmalıdır. Bununla birlikte yüksek simetriye sahip bazı katılar ve camlar için $\vec{E}_d = 0$ olarak kabul edilebilir (Moulson ve Herbert, 2003). Bu durumlarda;

$$\vec{E}_L = \vec{E}_m + \gamma \vec{P} \quad (2.14)$$

olarak tanımlanabilir.

Kutuplanabilir bir birimdeki dipol momentini (\vec{p}),

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_L \quad (2.15)$$

ile ifade edilebilir. Bu bağıntıda α birimin kutuplanabilirliği, bir diğer deyişle uygulanan birim elektrik alana karşılık açığa çıkan dipol momentidir. Dielektriği oluşturan bütün birimlerin aynı olduğu ve N yoğunluğuna sahip olduğu varsayılırsa kutuplanma (\vec{P}) aşağıdaki bağıntı ile tanımlanabilir:

$$\vec{P} = N \vec{p} = N \alpha (\vec{E}_m + \gamma \vec{P}) \quad (2.16)$$

(2.16) bağıntısı (2.6) bağıntısı ile eşitlenip yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \vec{E}_m} = \chi_e = \frac{N \alpha / \epsilon_0}{1 - N \alpha \gamma} \quad (2.17)$$

elde edilir. Bu bağıntıda polarizasyon sabitinin $\gamma = 1/3 \epsilon_0$ olduğu özel durumlarda (2.17) bağıntısı yeniden düzenlendiğinde Clausius-Mosotti bağıntısı elde edilmektedir.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} = \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (2.18)$$

Komşu dipollerin yerel elektrik alana (\vec{E}_L) katkısını sıfır kabul ettiği için bu bağıntının katılara uygulanabilirliği oldukça kısıtlıdır. Fakat (2.17) bağıntısında $N \alpha \gamma \rightarrow 1$ giderken elektriksel duyguluk $\chi_e \rightarrow \infty$ gidecektir. Yani bu durum fiziksel olarak açıklanacak olursa; bazı özel durumlarda örgü kutuplanması kutuplanmayı daha da kararlı hale getiren bir yerel alan oluşturacaktır. Bu da bir kendiliğinden kutuplanmaya (\vec{P}_s - spontaneous polarization), yani dışarıdan herhangi bir elektrik alan uygulanmadan örgü içerisinde kendiliğinden bir kutup çifti

oluşabileceğine işaret etmektedir. Bu şekilde kendiliğinden kutuplanmaya sahip malzemeler doğada bulunmakta veya sentetik olarak üretilmektedir. Bu tür malzemelere piroelektrik adı verilmektedir.

Kendiliğinden kutuplanma \vec{P}_s birim hacim başına düşen dipol momentinin miktarı veya birim alan başına düşen yük miktarı olarak tanımlanabilir (Xu, 1991). Genellikle kendiliğinden kutuplanma;

$$\vec{P}_s = \left[\iiint \vec{\mu} dv \right] / \text{hacim} \quad (2.19)$$

olarak ifade edilir ve burada $\vec{\mu}$ birim hacim başına düşen kutup çifti momentidir.

Elektriksel özellikler kristal yapıya güçlü bir şekilde bağlı olduğundan kendiliğinden kutuplanma eksenini genellikle bir kristal eksenidir. Kutupsal eksene sahip bir kristal piezoelektrik etki sergilediği halde kendiliğinden kutuplanma vektörüne sahip olmak zorunda değildir. Çünkü tüm eksenler boyunca toplam net elektrik moment kristalin simetrisinden dolayı sıfır olabilir. Böylece sadece belirli bir yönde kutup eksenine sahip kristal bu eksen boyunca bir kendiliğinden kutuplanma (\vec{P}_s) sergiler. Dışarıdan herhangi bir etki uygulanmaması durumunda bu kendiliğinden kutuplanma genellikle doğrudan ölçülemez. Çünkü kendiliğinden kutuplanma sonucu yüzeyde biriken bu yükler elektrik akımı ile taşınan dış/iç yük taşıyıcıları veya ikizlenme sınırlarındaki (twin boundaries) yükler tarafından kompanse edilebilir. \vec{P}_s 'nin değeri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir ve bu değişim ikizlenme olmayan kristallerde veya kutuplanmış polikristalin seramiklerde belirli kutup eksenlerine dik yüzeylerde yük yoğunluğundaki bir değişim olarak gözlenebilir. Kendiliğinden kutuplanma sergileyen ve bu özelliği sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren kristallere piroelektrik adı verilir ve piroelektrik etki bir sabitle tanımlanabilir. Eğer bir kristalde sıcaklıktaki değişim $\Delta\Theta$ ise kendiliğinden kutuplanma vektöründeki değişim,

$$\Delta\vec{P}_s = \vec{\rho} \Delta\Theta \quad (2.20)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Burada $\vec{\rho}$ üç bileşene sahip piroelektrik sabiti vektörüdür. Bu bileşenler,

$$\bar{\rho}_m = \partial \bar{P}_{sm} / \partial \Theta, \quad (m = 1, 2, 3) \quad (2.21)$$

olarak ifade edilir. Piroelektrik sabitinin birimi $\text{Cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dir. (2.7) bağıntısı ile verilen dielektrik yer değiştirme \bar{D} piezoelektrik bir kristalde aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\bar{D} = \bar{P}_s + \varepsilon \bar{E} + d \bar{T} \quad (2.22)$$

burada \bar{E} , ε , d ve \bar{T} sırasıyla elektrik alan, dielektrik geçirgenlik, piezoelektrik sabiti ve mekanik zorlamadır (stress). Sıcaklık değiştiğinde E ve T sabit tutulduğunda yukarıdaki bağıntı

$$\Delta \bar{D} = \bar{\rho} \Delta \Theta \quad \text{veya} \quad \bar{\rho} = \left(\partial \bar{D} / \partial \Theta \right)_{E,T} \quad (2.23)$$

olarak yazılır. Piroelektrik katsayının işareti pozitif veya negatif olabilir. Birçok kristal için katsayı negatiftir çünkü kendiliğinden kutuplanmaları sıcaklık artışı ile birlikte düşer. Piroelektrikler Curie sıcaklığı olarak adlandırılan (Θ_c) belirli bir sıcaklığın altında kendiliğinden kutuplanma sergilerken bu sıcaklığın üzerinde paraelektrik davranış gösterirler (Xu, 1991).

Piroelektriklerin bazılarında bünyede bulunan kendiliğinden kutuplanmanın yönü dıştan uygulanan bir elektrik alan altında değiştirilebilir. Kendiliğinden kutuplanması elektrik alan altında yeniden yönlendirilebilen bu tür kristallere ferroelektrikler adı verilir. Ferroelektriklik kavram olarak ilk defa 1912 yılında Erwin Schrödinger tarafından doçentlik tezinde tartışılmış ve ferroelektrik terimi ilk olarak sözkonusu tezde önerilmiştir (Fousek, 1994). Bununla birlikte ferroelektriklik deneysel anlamda ilk olarak 1921 yılında Valasek tarafından Rochelle tuzunda gözlenmiş ve tanımlanmıştır (Valasek, 1921). Curie sıcaklığının üzerinde paraelektrik faz kararlı iken bu kritik sıcaklığın altına inildiğinde bir faz geçişi gerçekleşmekte ve katı ferroelektrik faza dönüşmektedir. Curie noktası civarında ferroelektrik kristallerin termodinamik özellikleri (dielektrik, elastik, optik ve ısı özellikleri gibi) anormallikler göstermektedir. Örneğin ferroelektriklerin dielektrik sabitleri Θ_c 'ye yakın sıcaklıklarda çok yüksek (10^4 - 10^5 mertebelerinde) değerlere ulaşmaktadır. Çoğu ferroelektrikte de Curie sıcaklığının üzerinde, yani paraelektrik bölgede,

dielektrik sabitinin sıcaklığa bağımlılığı Curie-Weiss Kanunu adı verilen ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilen basit bir kanuna uygun davranış gösterir.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{(\Theta - \Theta_0)} \quad (\Theta > \Theta_0) \quad (2.24)$$

burada C Curie-Weiss sabiti, Θ_0 Curie-Weiss sıcaklığı ve Θ sıcaklıktır. Θ_0 sıcaklığı Curie sıcaklığından (Θ_c) farklıdır. Birinci derece faz geçişlerinde $\Theta_0 < \Theta_c$ iken ikinci derece faz geçişlerinde $\Theta_0 = \Theta_c$ 'dir.

Ferroelektriklerde elektrik dipollerin dizilimleri genellikle kristalin belli bölgelerinde düzenli ve aynı yönde meydana gelirken diğer bazı bölgelerde ise kendiliğinden kutuplanma ikizlenmeye benzer bir şekilde ters yönde olabilir. Kendiliğinden kutuplanmanın düzenli ve aynı yönde dizilime sahip olduğu böyle bölgelere ferroelektrik domen adı verilir. İki domen arasındaki ara yüzey ise domen duvarı olarak tanımlanır. Domenlerin oluşumuna ilişkin çeşitli açıklamalar mevcuttur. Fenomenolojik açıdan ele alındığında polidomen durumu bir sistemin mümkün olan en düşük serbest enerjiye sahip olduğu durumdur. Mikroskobik açıdan ele alındığında ise iki mümkün açıklama öne sürülmüştür (Xu, 1991): Bunlardan biri paraelektrik durumdan ferroelektrik duruma geçerken oluşan kendiliğinden kutuplanmanın kristal yüzeyinde yarattığı elektrostatik kuvvetlerden dolayı domenlerin oluştuğu, diğer açıklama ise paraelektrik durumdayken piezoelektrik özellik sergileyen kristallerde yapısal kusurlar ve içsel mekanik gerilmelerin domenlerin oluşumuna yol açtığıdır.

Kendiliğinden kutuplanma ferroelektrik kristallerde aynı yönde yani paralel dizilirken bazı özel durumlarda bazı kristallerde bu dizilim aynı sıradaki kutup çiftlerinin aynı yönde komşu sıralardaki kutup çiftlerinin ise bunlara zıt yani anti-paralel yönde dizilmesi şeklinde gerçekleşebilir. Bu tür kristallere antiferroelektrik adı verilmektedir. Antiferroelektriklerde anti-paralel dizilim nedeniyle tekrarlayan birim örgü tek bir hücreden oluşmamakta, bunun yerine antiferroelektrikler birden fazla sayıda hücre içeren bir süperörgü yapısına sahip olmaktadır. Bölüm 2.2.2'de antiferroelektrik PbZrO_3 'ün süperörgü kristal yapısı açıklanmıştır.

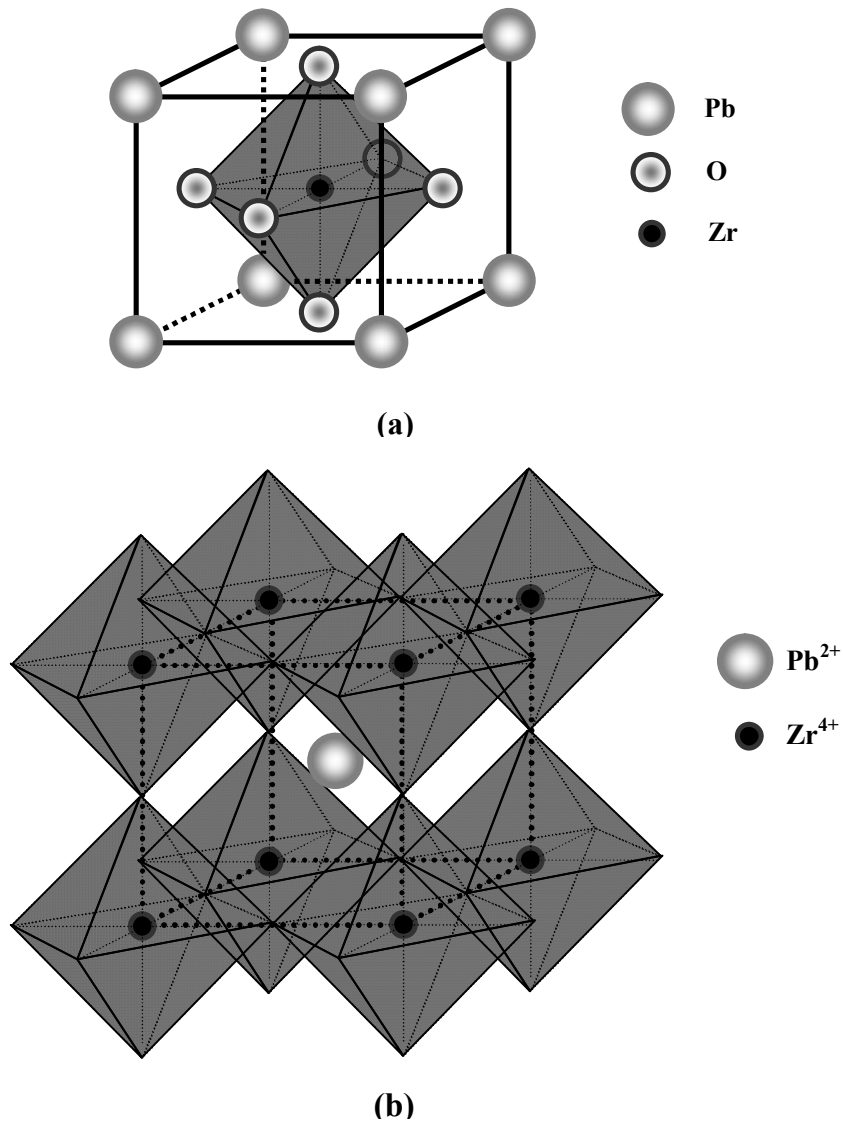
2.2.2. Kurşun zirkonatın kristal yapısı

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ bileşimindeki malzemeler Curie sıcaklığının üzerinde (paraelektrik fazda) kübik perovskite yapısına sahiptir (Şekil 2.4(a)). Bu kristal yapıda kübün köşelerinde +2 değerlikli büyük bir katyon (Pb), yüzeylerin merkezinde -2 değerlikli anyon (O) ve birim hücrenin merkezinde ise +4 değerlikli küçük bir katyon (Zr veya Ti) bulunmaktadır. Birim hücrede yer alan altı oksijen iyonu bir oktahedra oluşturmaktadır. Bu kristal yapının bir diğer gösterimi de Şekil 2.4(b)'de verilmiştir. Bu gösterimde sekiz tane oksijen oktahedrası köşelerindeki oksijenleri paylaşarak dizilmekte ve ortalarında kalan boşluğa Pb iyonu yerleşmektedir. Curie sıcaklığının altına inildiğinde $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ bir yapı geçişine (faz dönüşümüne) uğramakta ve bileşimine, yani bünyesinde bulunan Zr ve Ti'un miktarına bağlı olarak farklı kristal yapılara sahip olmaktadır.

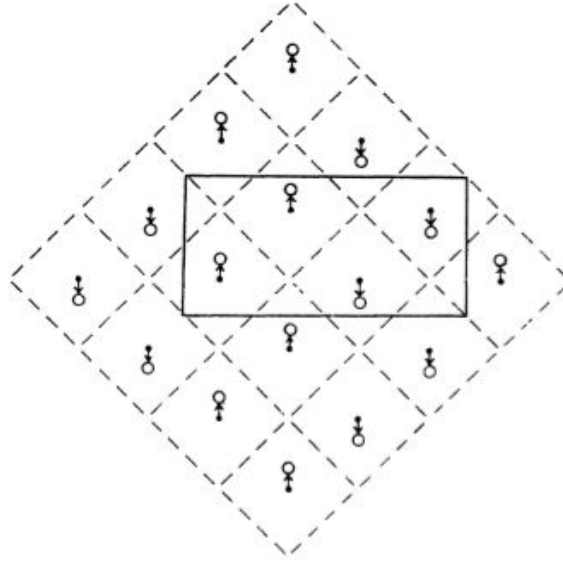
Oda sıcaklığında saf $PbZrO_3$ yaklaşık %7-7,5 Ti içeriğine kadar ortorombik yapıya sahiptir. Birim hücre sabitleri $a=0.5884$ nm, $b=1.1768$ nm ve $c=0.822$ nm olarak verilmektedir (Jona ve diğ., 1957). Fakat söz konusu yapı, $BaTiO_3$ veya titanyumca zengin PZT bileşimindeki ferroelektrik malzemelerde gözlenen, kübik yapının deformasyonu sonucu elde edilen basit bir kristal yapı değildir. PZ'nin ortorombik yapısı temelde bir süperlatis olup sekiz tane birim formül ($PbZrO_3$) ve sekiz tane tetragonal yapıda basit perovskite hücresi içermektedir (Sawaguchi ve diğ., 1951).

Bu şekilde bir süperlatis yapısının oluşması, Curie sıcaklığının altında iyonların denge konumlarından kaymaları sonucu elde edilen yeni kristal simetrisiyle ilişkilidir. Antiferroelektrik PZ'de temel olarak Pb atomu tetragonal basit perovskite yapının [110] doğrultusunda denge konumundan kayarak uzaklaşmaktadır. Fakat bu kayma aynı sıra içerisindeki Pb iyonları için aynı yönde olurken komşu sıralardaki Pb iyonları için zıt yönde gerçekleşmektedir (Şekil 2.5). Buna bağlı olarak da antiferroelektrik PZ perovskite hücre bazında bir kendiliğinden kutuplanmaya sahip olmakla birlikte komşu sıralardaki kutup çiftlerinin zıt yönde yönlenmesi nedeniyle denge durumunda makro boyutta net bir kutuplanmaya sahip değildir. Nitekim PZ düşük elektrik alan altında genel olarak dielektrik malzemelere özgü doğrusal bir P-E

ilişkinde sahiptir. Fakat artan elektrik alan altında birbirine zıt yönde yönelmiş kutup çiftleri alan etkisiyle ve uygulanan elektrik alana paralel yöne çevrilebilir. Bu etkiye bağlı olarak da yapıda yüksek negatif veya pozitif elektrik alanlar altında ferroelektrik davranış ve P-E arasında buna bağlı histerisiz davranış gözlenmektedir. Elektrik alan etkisiyle elde edilen ferroelektrik faz rombohedral kristal yapıya sahiptir ve bu yapıda kutup çiftleri [111] yönünde uzanmaktadır. Rombohedral yapı aynı zamanda Curie sıcaklığına yakın sıcaklıklarda (230°C) polikristalin PZ seramiklerde de denge fazı olarak gözlenmektedir (Shirane ve diğ., 1954).



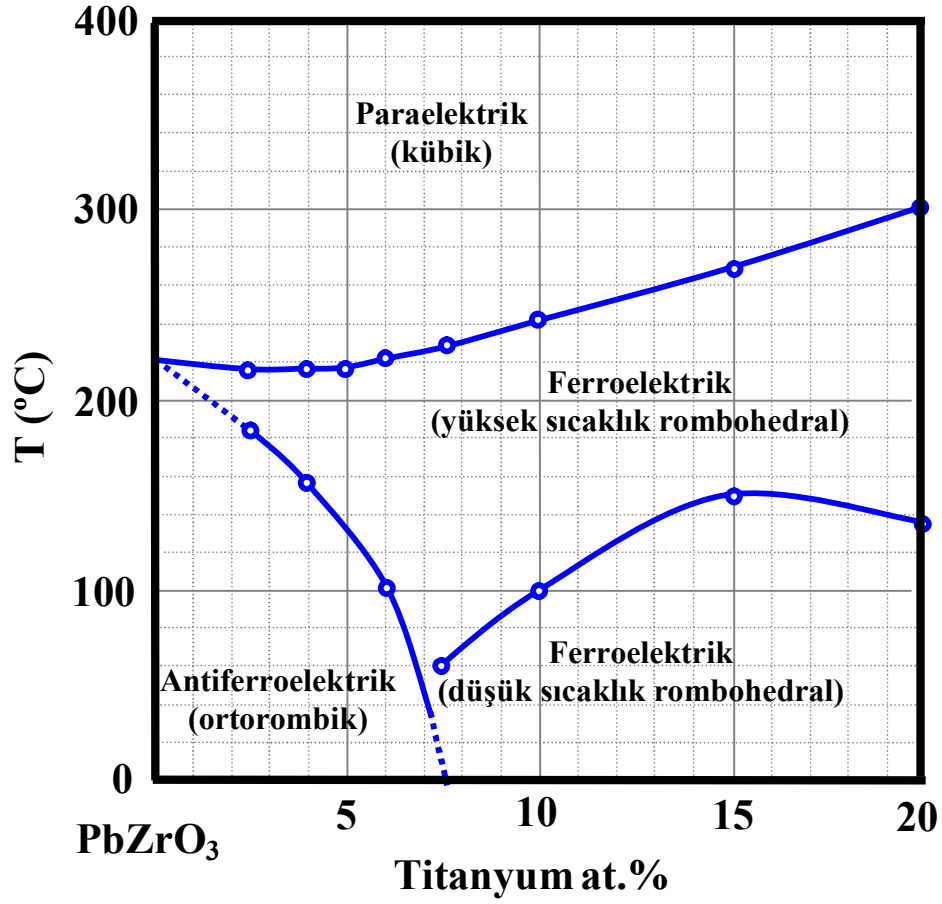
Şekil 2.4: $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 'ün Curie sıcaklığının üzerinde gözlenen (a) kübik perovskit denge kristal yapısı ve (b) aynı yapının oksijen oktahedraları ile alternatif gösterimi.



Şekil 2.5: PbZrO_3 'ün antiferroelektrik yapısı. Kesikli çizgiler tetragonal perovskit yapının (100) düzleminin izdüşümünü, sürekli çizgiler bu izdüşüm üzerinde ortorombik yapının konumunu ve oklar da Pb kationlarının kayma doğrultularını göstermektedir. (Sawaguchi ve diğ., 1951).

2.2.3. Kurşun zirkonat faz denge diyagramı ve faz geçişleri

En iyi bilinen ve en yaygın kullanılan ferroelektriklerden $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), PbZrO_3 (PZ) ve PbTiO_3 (PT)'nin katı eriyiğidir. Burada x Zr'un Zr+Ti'a göre bileşikteki oranını göstermektedir ($x = [\text{Zr}]/[\text{Zr} + \text{Ti}]$). PZT üzerine yapılan çalışmaların çoğu $x = 0.53$ - morfofotrofik faz sınırına yakın bileşimlerde yapılmaktadır. PZT'nin zirkonyumca zengin bileşikleri ($x = 1.0$ 'e yakın olan PbZrO_3 fazı ~%7-7.5 Ti içeriğine kadar) oda sıcaklığında antiferroelektrik karakterdedir ve faz diyagramı detaylı olarak Şekil 2.6'de verilmiştir. Kritik bir titanyum katkısından sonra malzeme rombohedral yapıda kristalleşmekte ve tamamen ferroelektrik özellik göstermektedir.



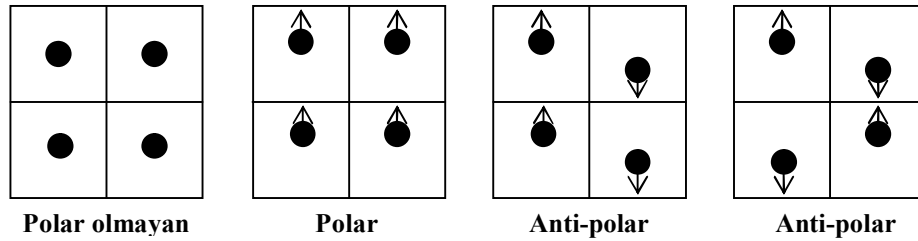
Şekil 2.6: Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃'ün zirkonyumca zengin bölgede sıcaklığa bağlı faz denge diyagramı (Shirane ve diğ., 1951; Jaffe ve diğ., 1971).

2.2.4. Elektrik alan etkili karakteristik çift kutuplanma histerisiz eğrisi

Curie sıcaklığının üzerinde PZT kübik perovskite yapıda kristalleşmektedir ve bu yapı simetri merkezine sahiptir. Öte yandan Curie sıcaklığının altına inilmesi ile birlikte malzeme polar bir karakter kazanmakta ve termodinamik açıdan eşdeğer iki denge konumuna sahip olmaktadır. Bu tür kristallere polar kristal adı verilmektedir. Bu denge konumlarında iyonlar kübik yapıdaki konumlarından kaymış şekilde bulunmaktadır. Özellikle perovskite yapının merkezinde yer alan ve küçük boyuta sahip Ti veya Zr atomu merkezden uzaklaşmış bir konum almaktadır. İyonların bu kayması artı (+) ve eksi (-) iyonlar için zıt yönde gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda da dışarıdan bir elektrik alan uygulanmaksızın birim örgü seviyesinde bir

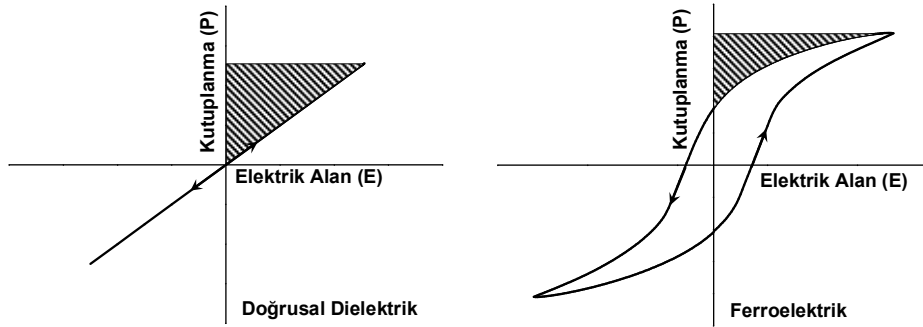
kutup çifti ve buna bağlı bir kendiliğinden kutuplanma (P_s) oluşmaktadır. Örneğin tetragonal yapıda merkezde yer alan $4+$ değerlikli iyon $\langle 001 \rangle$ doğrultusunda kaymaktadır. Fakat bu kristal yapıda altı tane eşdeğer $\langle 001 \rangle$ doğrultusu bulunmaktadır. Dolayısıyla kendiliğinden kutuplanmanın hangi yönde gelişeceği örnek üzerindeki elektriksel ve mekanik sınır koşullarına bağlıdır. Rasgele bir bölgede herhangi bir anda oluşacak ilk kutup çifti komşu hücrelerdeki iyonların da aynı yönde kaymaları için gerekli enerjiyi düşürecektir. Buna bağlı olarak da aynı bölgedeki kutup çiftleri aynı yönde yönelme eğilimi gösterecektir. Bir ferroelektrik kristal içerisinde kendiliğinden kutuplanmaların aynı doğrultuda yönlendikleri bölgelere ferroelektrik domen adı verilmektedir. Kristalin farklı noktalarında oluşmaya başlayan domenler büyüyerek bir noktada karşılaşmaktadırlar. Domenler karşılaştıklarında domenleri birbirinden ayıran sınır bölgelere ise domen duvarı adı verilmektedir. Domen duvarları arasındaki açı ferroelektrik fazın kristal yapısına bağlı olup örneğin tetragonal yapıda 180° ve 90° 'lik domen duvarları mevcuttur.

Ferroelektrik kristallerden farklı olarak bazı durumlarda bazı kristallerde kutup çiftlerinin karşılıklı etkileşimi sonucu bunların aynı yönde yönelmek yerine zıt yönde yönelmeleri daha düşük enerjili bir duruma yol açabilir. Bu tür kristallere anti-polar kristaller adı verilir. Şekil 2.7'te kutup çiftlerinin iki boyutlu bir kristal yapıda olası konumları ve yönelmeleri şematik olarak gösterilmiştir. Polar konum ile anti-polar konum arasındaki serbest enerji farkı çok küçük olan ve dışarıdan uygulanan bir elektrik alan veya mekanik zorlamaya bağlı olarak anti-polar yönelmiş kutup çiftlerinin polar konuma geçtikleri kristallere antiferroelektrik adı verilir (Uchino, 2000).



Şekil 2.7: Kendiliğinden kutupların çeşitli kristallerde konumlarının şematik gösterimi

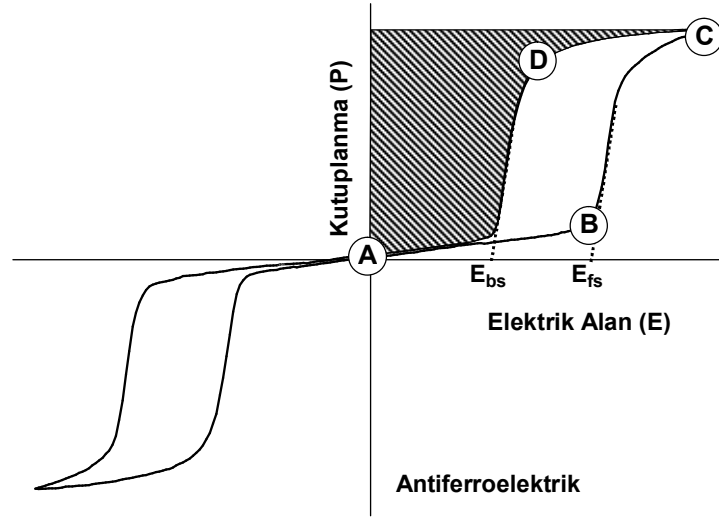
Şekil 2.8 bir paraelektrikte ve bir ferroelektrikte uygulanan elektrik alan (E) ve kutuplanma (P) arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Paraelektrik fazda P-E arasında doğrusal bir ilişki varken, ferroelektrik fazda ise kendiliğinden kutuplanmanın ve buna bağlı olarak oluşan domenlerin pozitif ve negatif yönlerde dönüşüne bağlı olarak bir histerisiz ortaya çıkmaktadır. Şekilde verilen eğrilerde taralı olarak gösterilen alanlar bu malzemelerden hazırlanmış bir sığağın depolayabileceği enerjiyi göstermektedir (Berlincourt, 1968).



Şekil 2.8: Paraelektrik ve ferroelektriklerde kutuplanma (P) - elektrik alan (E) histerisiz eğrileri

Antiferroelektrikte ise P-E arasındaki ilişki Şekil 2.9'da görüldüğü gibi AFE-FE faz dönüşümü sonucu ortaya çıkan çift histerisiz eğrisidir. Bu eğri antiferroelektriklerin en karakteristik özelliği olup, Sawyer-Tower devresi ile (Sawyer ve Tower, 1930) veya günümüzde modern ferroelektrik karakterizasyon sistemlerinde sanal topraklama içeren devreler (Radiant Tech. User Manual) ile paralel tabaka elektrotlar arasında yer alan antiferroelektriğe alternatif gerilim uygulanarak elde edilmektedir.

Antiferroelektriklerde komşu kutup çiftleri birbirine zıt (anti-paralel) yönde yönlendikleri için düşük elektrik alan değerlerinde antiferroelektrikler normal doğrusal bir dielektrik gibi davranmakta ve P ile E arasında doğrusal bir ilişki gözlenmektedir (Şekil 2.9, A ve B noktaları arası). Artan elektrik alan ileri dönüş (forward switching) adı verilen kritik bir değere (E_{fs}) ulaştığında birbirine zıt yönlenmiş olan kutup çiftleri elektrik alana paralel doğrultuda yönlenmeye başlamakta ve antiferroelektrik malzeme ferroelektrik bir yapıya kavuşmaktadır. Buna bağlı olarak kutuplanma hızla artmaktadır (Şekil 2.9, B ve C noktaları arası).



Şekil 2.9: Antiferroelektrik PbZrO₃'de alan etkisiyle gerçekleşen AFE-FE faz dönüşümünü gösteren karakteristik çift histerisiz eğrisi (Bu histerisiz eğrisi bu tez çalışması için üretilen PZ ince film örneğinden elde edilmiştir).

Bütün kutup çiftlerinin elektrik alana paralel yönde yönlenmesini tamamlamasıyla birlikte kutuplanma bir doyum noktasına ulaşmakta ve bunun ötesinde uygulanacak elektrik alan kutuplanmada daha fazla bir artışa yol açmamaktadır (Şekil 2.9, C noktası). Elektrik alanın azalması ile geri dönüş (backward switching) adı verilen kritik bir değere (E_{bs}) ulaşıldığında kutup çiftleri yine en düşük enerjili eski konumlarına geri dönmeye başlamakta (Şekil 2.9, D noktası) ve zıt yönlü bu dizilim nedeniyle kutuplanma hızlı bir şekilde ortadan kalkmaktadır. P-E histerisiz eğrisinin pozitif çeyreğinde gözlenen ve elektrik alan etkisiyle tetiklenen bu AFE-FE-AFE faz geçişleri ve buna bağlı olarak gözlenen ferroelektrik histerisiz eğrisi ters yönde uygulanan elektrik alan altında da kutup çiftlerinin benzer şekilde fakat ters yönde yönlenmesi sonucu yine gözlenmektedir. Söz konusu faz geçişleri ve kutup çiftlerinin yeniden yönlenmeleri sonucu antiferroelektriklere özgü çift histerisiz eğrisi elde edilmektedir. Şekil 2.9'de verilen egride taralı olarak gösterilen alan antiferroelektriklerden hazırlanmış bir sığaçın depolayabileceği enerjiyi göstermektedir (Berlincourt, 1968). Buradan da görüldüğü gibi antiferroelektrikler doğrusal dielektriklere oranla daha yüksek dielektrik sabitine sahip oldukları için ferroelektriklere oranla ise kalıntı kutuplanmaya sahip olmadıkları için yük depolama sığaları açısından daha üstün malzemelerdir.

2.2.5. Kurşun zirkonat ince filmler

2.2.5.1. Kurşun zirkonat filmlerin genel özellikleri ve elde edilmesi

İnce filmler genel bir tanımla 1 μm 'nin altında kalınlığa sahip olan ve kullanım alanına göre seçilen altlıklar üzerinde çeşitli yöntemlerle elde edilen malzemelerdir. İnce filmler kullanılan malzemeye bağlı olarak birçok kullanım ve uygulama alanına sahiptirler. İnce filmlerin kullanıldığı yerlerin en önemlileri: optik kaplamalar, algılayıcılar, düz panel ekranlar, mikro-elektro mekaniksel sistemler, mikro devreler, biomedikal aygıtlar, optiksel aletler, mikrodalga iletişim aygıtları, entegre devreler ve mikro elektrondur. (www.thinfilmmaterials.com). Günümüz teknolojisinde aygıt boyutları küçüldükçe bu konudaki araştırmalar da fazlasıyla artmıştır. Bu uygulamalarda kullanılacak malzemede yüksek hız, küçük boyut, günümüz aygıtlarına kolaylıkla entegre edilebilirlik gibi özellikler aranmaktadır. Bu nedenle kütleli malzemeler yerini ince filmlere bırakarak gerekli uyum sağlanmıştır.

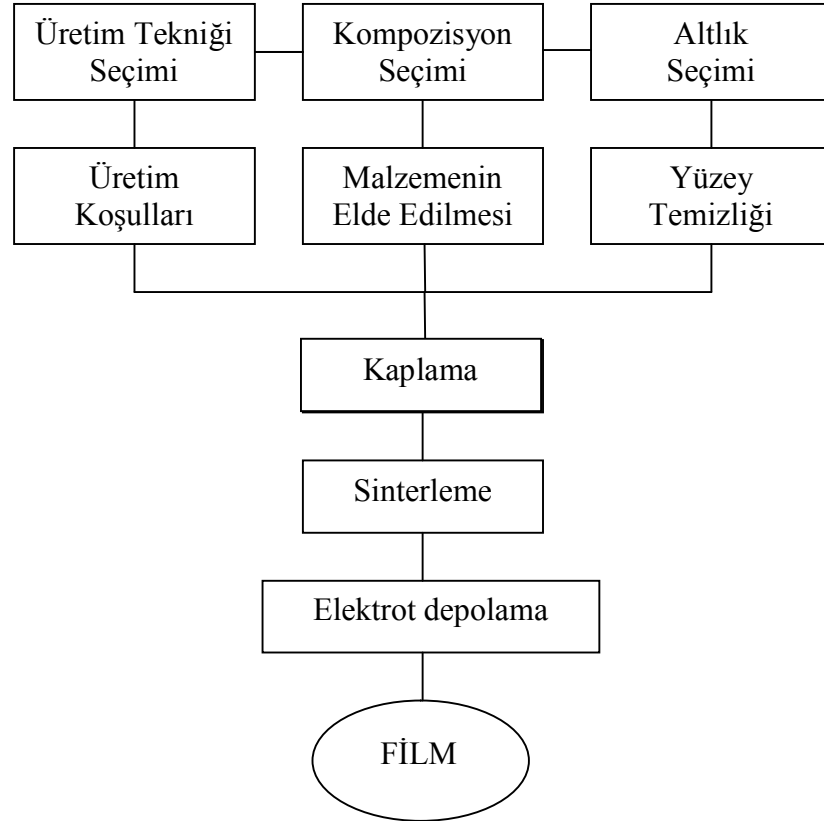
İnce filmlerin bu genel özelliklerini ferroelektrik ve antiferroelektrik filmlerin özelinde incelersek; yukarıda açıklananlara ek olarak ince filmlerin diğer bazı avantajları da vardır. Düşük çalışma voltajı, ekonomik üretim, tasarımın entegre devrelere uyumlu olması, nano seviyelerde üretim yapılabilmesi bunlardan bazılarıdır. Ayrıca birçok malzemeyi kütleli formuna nazaran ince film formunda üretmek göreceli olarak daha kolay olmaktadır. Örneğin ince film formunda üretilen malzemelerin sinterleme sıcaklıkları kütleli formunda üretimine göre birkaç yüz derece daha düşüktür. Bu da ince filmlerin bir diğer avantajıdır. Özellikle FE ve AFE filmler için düşük üretim sıcaklıkları çok büyük önem arz etmektedir (Haertling, 1991). Sadece antiferroelektrik kurşun zirkonata özgü bir avantaj da ince filmlerin kütleli formuna göre bir mertebe daha yüksek dielektrik dayanıma sahip olmasıdır. Kütleli formda PZ'nin bünyesinde kaçınılmaz olarak bulunan kusurlar ve gözenekler malzemenin dielektrik dayanımını düşürmekte ve bu nedenle oda sıcaklığında çift histerisiz eğrisi (~ 30 kV/cm) görülemeden malzeme dielektrik bozunmaya uğramaktadır. Oysa ince film formunda malzemenin yüksek yoğunluğa sahip olması ve gözenek içermemesi nedeniyle dielektrik dayanımı artmakta ve çift

histerisiz eğrisi gözlenebilecek elektrik alan değerlerine (~300 kV/cm) rahatlıkla ulaşabilmektedir (Pokharel ve Pandey, 1999).

Ferroelektrik ve antiferroelektrikler, malzemeler ailesinde özel bir yere sahiptirler. Çünkü bu tür malzemeler mekanik, optik, dielektrik, piezoelektrik (zorlama/zorlanmaya bağlı kutuplanma), ferroelektrik (elektrik alana bağlı kutuplanma) ve elektro-optik gibi birçok kullanışlı özelliği bünyelerinde aynı anda barındırırlar. Yani FE veya AFE olan bir malzeme aynı anda birkaç farklı özelliği ile değişik uygulama alanları bulmaktadır. (Haertling, 2001).

Ferroelektrik/antiferroelektrik filmlerin genel olarak elde edilmesini inceleyecek olursak temel olarak üretim yönteminin seçilmesi, kompozisyon (homojenlik ve stokiyometri), altlık seçimi, üretim parametreleri gibi birçok adım söz konusudur. Bu adımlar Şekil 2.10'de ana hatları ile açıklanmaktadır.

AFE ve FE filmler için elde edilecek filme uygun olarak kullanılan birçok altlık mevcuttur ve bu altlıklar malzemeye ve uygulama alanına göre seçilmektedir. Altlık, üzerinde büyüyecek filmin kristalleşme, yönlendirme, mikroyapı gibi temel yapısal özelliklerini etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Bir altlık seçiminde göz önünde bulundurulacak en önemli hususlar: altlık ve film arasındaki ısıl genleşme uyumluluğu, altlığın kaplama ve sinterleme sıcaklığı ile uyumlu olması, yönlendirme için örgü parametreleri eşleşmesi, üretim yöntemi uyumluluğu, altlıkların kolay bulunabilir olması ve fiyatının uygunluğudur (Haertling, 2001). AFE ve FE ince filmlerde en çok kullanılan iki altlık entegre uygulamalar için kullanılan silisyum (Si) ve elektro-optik dalga aygıtlarında kullanılan tek kristal alüminyum oksittir (sapphire). Ayrıca kullanılacak altlıklar belirli özel işlemler sonucu film kaplaması için temizleme işlemi yapılarak hazırlanmalıdır. Bu filmin altlık üzerine çok daha iyi tutunarak homojen olarak kaplanmasını sağlayan bir yöntemdir.



Şekil 2.10: Antiferroelektrik ince filmlerin üretim akım şeması.

Günümüzde ince film üretiminde kullanılan birçok teknik vardır. Öyle ki bir ince filmin uygulama alanı bulacağı yer açısından üretim tekniği de önemli olabilmektedir. FE ve AFE filmler için de günümüzde yüksek kalitede ve özellikle hafıza uygulamaları için istenen incelikte (~50 nm) filmlerin elde edilmesine olanak sağlayacak yöntemler mevcuttur. Bu filmlerin üretiminde kullanılan en popüler yöntemler magnetron sıçratma, sıvı faz epitaksiyel büyütme (LPE), moleküler demet epitaksiyel büyütme (MBE), kimyasal buhar çöktürme (CVD), metal-organik kimyasal buhar çöktürme (MOCVD) ve sol-jel'dir (Hirano ve diğ.,1991).

2.2.5.2. Kurşun zirkonat ince filmlerin uygulama alanları

FE ince filmler 1960'larda çalışılmaya başlanılmasına rağmen yapılan ilk çalışmalarda yüksek dielektrik geçirgenlikli sığaç uygulamaları için başarılı olunamamıştır. 1980'ler de ise hafıza elemanı (RAM) uygulamaları için başlatılan

araştırmalar hızlanarak günümüzde ticari uygulamaya ulaşılmıştır. Öte yandan kurşun zirkonat esaslı antiferroelektrik ince filmlerin uygulamaları ise bu malzemelerin sahip olduğu özellikler temel alınarak incelenebilir. Antiferroelektriklerin en temel karakteristiği elektrik alan etkisiyle tetiklenen AFE-FE faz dönüşümü sırasında açığa çıkan ve % 0,8'e ulaşabilen şekil değişimidir (Xu ve diğ., 2000b). Piezoelektriklere ve ferroelektriklere kıyasla (~% 0,1) çok daha yüksek olan bu şekil değişimi bu malzemelerin ince film formunda mikroelektromekaniksel sistemlerde mikroeyleyici olarak kullanımına olanak sağlamaktadır. Karesel histerisiz eğrisine sahip antiferroelektrik filmlerde (Şekil 2.1) bu şekil değişimi çok ani gerçekteştiği için dijital mikroeyleyicilerde kullanımı söz konusu iken, daha ince ve yatık histerisiz eğrilerine sahip antiferroelektrik filmlerde (Şekil 2.1) ise şekil değişimi geniş elektrik alan değerlerine yayıldığı için hassas analog mikroeyleyicilerde kullanımı mümkündür (Berlincourt, 1968; Xu ve diğ., 2000a).

Elektronik devrelerde kütleli formda veya mikroelektronik entegre devrelerde ince film formunda kullanılan sığaçlar genellikle düşük dielektrik sabitine sahip ($\epsilon_r < 100$) doğrusal dielektrik malzemelerdir. Fakat aygıtların ve devrelerin küçülmesi daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip sığaçlara ihtiyaç doğurmuştur. Bu ihtiyaçı da ancak ferroelektrik ve antiferroelektrik malzemeler ($\epsilon_r = 100-3000$) karşılayabilmektedir. Ferroelektrik sığaçlar gerilim artarken azalan bir sığaya sahip olma özelliğine sahipken antiferroelektrikler artan gerilime koşut olarak artan bir sığaya sahiptir. Dolayısıyla antiferroelektrikler ferroelektriklere kıyasla çok daha yüksek enerji yoğunluğuyla yük depolama kapasitesine sahiptirler. Buna bağlı olarak da AFE sığaçlar melez entegre güç elektroniğinde yüksek enerji yoğunluğuyla yük depolama kapasitesine sahip küçük boyutlu düşük kayıplı pasif bileşenler olarak, veya anlık gerilim artışlarını sınırlandıran ve devreyi koruyan bileşenler olarak kullanılabilir (Campbell ve diğ., 2002). Bu malzemelerde elektrik alan etkisiyle tetiklenen ferroelektrik faz, alan kaldırıldığında tekrar antiferroelektrik faza dönerken belirli bir kritik elektrik alan değerinde (E_{bs}) bünyesinde depoladığı bütün kutuplanma yükünü bir anda boşaltmaktadır ve elektrik alan tümüyle kaldırıldığında bünyesinde hiçbir kutuplanma yükü barındırmamaktadır. Bu özelliği nedeniyle antiferroelektriklerin yüksek enerji depolama sığacı olarak veya anlık akım kaynağı olarak kullanımı da

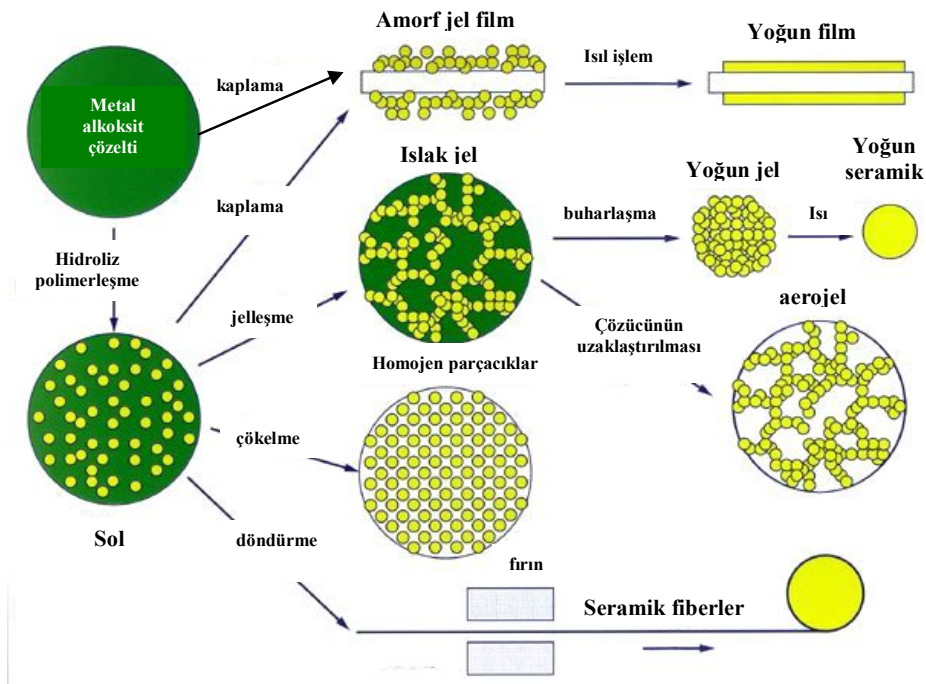
mümkündür (Bharadwaja ve Krupanidhi, 1999). Ayrıca antiferroelektrik ince filmlerin sahip olduğu enine elektro-optik özellikler ve çift kırıcılık (birefringence) özelliğinin elektrik alan ile değişimi bu malzemelerin entegre elektrooptik aygıtlarda kullanımının da yolunu açmıştır (Wang ve diğ., 1992). Elektrik alan etkisiyle tetiklenen AFE-FE faz geçişinin alan kaldırıldıktan sonra geri dönüşünün ışık yardımıyla durdurulmasını sağlayan fotoferroelektrik etki yardımıyla antiferroelektrik malzemelerde görüntü depolanmasının mümkün olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu da bu malzemelerin dijital optik hafıza olarak kullanımlarının yolunu açmıştır (Land, 1979).

2.3. Sol-jel Spin Kaplama Yöntemi

Ferroelektrik ve antiferroelektrik filmler en yoğun olarak elektron-demeti buharlaştırması (EBE), DC veya RF magnetron sıçratma, metal-organik kimyasal buhar çöktürme (MOCVD), atımlı (pulse) lazer kaplama (PLD) ve sol-jel gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilirler (Araujo ve diğ., 1996; Hirano ve diğ., 1991).

Sol-jel hariç bu yöntemlerin tümü pahalı cihazlar ve altyapı yatırımı gerektirmektedir. Öte yandan sol-jel bu avantajının yanında elde edilen ürünlerin saflığı, homojenliği ve düşük sentez sıcaklığı gibi üstünlüklere de sahiptir (Blum ve Gurkovich, 1985). Bu nedenlerle sol-jel yeni malzemeler elde etmek ve çeşitli ileri teknoloji kaplamaları yapmak için popüler bir yöntemdir. Genellikle seramik ve cam malzemeler elde etmek için kullanılır. Sol-jel, sistemin sıvı ‘sol’ fazından katı ‘jel’ fazına geçişini içerir. Sol-jel yöntemini uygulayarak çok ince veya küresel şekilli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik filtreler, yekpare seramikler ve camlar veya çok büyük gözenekli aerogeller elde etmek mümkündür (Şekil 2.11). Bu yöntemde ‘sol’ için başlangıç malzemeleri genellikle inorganik metal tuzları veya metal alkoksitlerin metal organik bileşenleridir. Sol-jel ile kaplama yapmak için daldırma kaplama, spin kaplama ve sprej kaplama olarak üç temel teknik kullanılmaktadır. Spin kaplama yönteminde ayarlanabilir bir hızla dönen bir tabla üzerine yerleştirilen altlığa çözelti damlatılmakta ve dönme esnasında ince bir amorf jel elde edilmektedir. Amorf film uygun ısıl işlem ve sinterleme

süreçleri sonucunda yoğunlaşmakta ve kristalleşmektedir. Bu yöntemle düzgün ve iyi özelliklere sahip film elde edilebilmesi için elde edilecek kompozisyona göre çözeltinin homojen bir şekilde ve istenen stokiyostride hazırlanması gereklidir. Şekil 2.11'dan görüldüğü gibi çözeltinin elde edilmek istenen kompozisyonun metal organikleri ile (M – O - C) hazırlanması gerekmektedir. Yine kompozisyona bağlı olarak bu başlangıç malzemelerinin çözünmesi için gerekli ana çözücü seçimi yapılmalıdır. Kontrollü reaksiyonlar sonucu M – O – M formunda homojen çözelti elde edilir. Ayrıca zamanla bir polimerleşme söz konusu olduğu için çözeltinin raf ömrüne ve kuru bir ortamda muhafazasına dikkat edilmelidir. Elde edilen filmin özelliklerini doğrudan etkilediği için yine bu yöntemde deney düzeneğinin bulunduğu ortamın tozdan olabildiğince arındırılmış ve nemsiz olması gerekmektedir.



Şekil 2.11: Sol-jel yöntemi ile çeşitli seramik formların üretimi
<http://www.chemat.com/html/solgel.html>

Kurşun zirkonat titanat (PZT) esaslı ince filmler sol-gel yöntemiyle ilk olarak 1984 yılında üretilmiştir (Fukushima ve diğ., 1984). Kurşun zirkonat antiferroelektrik filmler ise ilk olarak 1985 yılında üretilmiştir (Budd ve diğ., 1985).

2.4. Sıgacalarda sızıntı akım karakteristikleri ve mekanizmaları

Dielektrik karakteristiğe sahip olan yani akım geçişine izin vermeyen malzemelerde dielektrik bozunma (dielectric breakdown) söz konusu olabilir. Bu olay birçok nedene bağlı olarak (noktasal kusurlar, ara yüzey fazları, ikincil fazlar v.b.) gerçekleşir ve bünyede depolanmış olan yükün ani olarak boşalması ve malzeme içerisinde iletim yolları oluşması ile ortaya çıkar. Literatürde (Scott, 1998) bu olayın ferroelektrik/antiferroelektrik filmlerde kritik bir elektrik alan değerinde değil özgül bir akım yoğunluğu (J) eşik değerinde gerçekleştiği belirtilmektedir. Çeşitli mekanizmalara bağlı olarak (Scottky, Poole-Frenkel, uzay yükleri ile sınırlandırılmış, Fowler-Nordheim, iyonik) gerçekleşen sızıntı akım film içerisinde ısınmaya ve sonuçta dielektrik bozunmaya yol açmaktadır. Bu bozunma ısıl yük kaçışına (thermal runaway) yol açan kritik akım yoğunluğu değerinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle sıgacaların en önemli özelliklerinden bir tanesi sızıntı akım karakteristiğidir ve ferroelektrik/antiferroelektrik ince filmlerde bu konu yoğun olarak çalışılmaktadır. Sızıntı akım yüksek enerji yoğunluğuna sahip sıgac uygulamalarında yük depolama performansını doğrudan etkilediği ve yük taşınım mekanizmalarına ilişkin derinlemesine bilgi verdiği için önem arz etmektedir. Alınan ölçümler sonucu elde edilen akım – voltaj (I–V) değerleri akım yoğunluğu – elektrik alan (J – E) formuna dönüştürülmektedir. Sızıntı akım karakteristikleri de J-E eğrilerinin ayrıntılı olarak incelenmesi ile yorumlanır.

Antiferroelektrik kurşun zirkonat diğer kurşun içeren ferroelektrik ve antiferroelektrik malzemeler gibi kurşunun düşük buhar basıncına bağlı uçuculuğu nedeniyle genellikle Pb-boşluklarından oluşan katyonik noktasal kusurlar içerir. Bu nedenle kurşun zirkonat Pb-boşluklarından kaynaklanan alıcı (acceptor) kusurlara bağlı p-tipi yarıiletken davranışı göstermektedir. PZ'nin buna bağlı sızıntı akım karakteristiği ve olası akım mekanizmaları aşağıda denklemler ile sıralanmıştır (Mihara ve Watanabe, 1995 ; Chen ve diğ., 1998).

Ferroelektrik ve antiferroelektrik filmler için sızıntı akım ile ilgili çalışmalar incelendiğinde özellikle malzeme ve kompozisyona bağlı olarak sızıntı akım mertebesinin değiştiği gözlenmektedir. Kompozisyon dışında yine film kalınlığı,

ölçüm sıcaklığı, kullanılan elektrot malzemesi gibi özelliklerin de sızıntı akım değerleri için etkili olduğu görülmektedir. Bu değişkenlere bağlı olarak sızıntı akım mekanizmaları incelenmektedir. Özellikle sızıntı akımın sıcaklığa ve elektrik alana bağlı olarak değişimi ince film içerisinde baskın ve geçerli olan mekanizmanın ayırt edilmesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu incelemeler sonucunda ince filmlerde temel olarak dört farklı mekanizmanın geçerli olduğu anlaşılmıştır. Bu mekanizmalar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

2.4.1. Schottky emisyonu

Genel bir tanımla dielektrik ince film sığaç, metal-yalıtkan-metal (MIM) yapısındadır. Buna bağlı olarak ara yüzeyde eğer taşıyıcı miktarı az ise Schottky bariyeri oluşmaktadır. Bariyer yüksekliği (ϕ_B) metal malzemenin iş fonksiyonu, yarıiletken malzemenin elektron ilgisi gibi birçok parametreye bağlıdır. PZ'de taşıyıcı yükler olarak elektron boşlukları varsayıldığından, Schottky emisyonundan dolayı ortaya çıkan sızıntı akım J_{Sch} ,

$$J_{Sch} = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_i\epsilon_0}} \right)}{k_B T} \right] \quad (2.25)$$

olarak formüle edilir. Burada A^* bir sabit, ϕ_B yüzeydeki potansiyel yükseklik, ϵ_i ferroelektrik malzemede kızıl ötesi bölgede dinamik dielektrik sabiti, q birim yük, k_B Boltzman sabiti, T sıcaklık ve E dıştan uygulanan elektrik alandır. Sıcaklık ve elektrik alan bağımlılığı ana olarak sırasıyla ϕ_B ve ϵ_i tarafından kontrol edilir.

Literatürde ferroelektrik karakterdeki PZT ve BST [(Ba,Sr)TiO₃]'de Schottky tipi akım geçişi olduğuna ilişkin çalışmalar mevcuttur (Scott, 2000). Fakat film kalınlığına ve ölçüm yapılan gerilim aralığına bağlı olarak uzay yükleri ile sınırlandırılmış akım (SCLC) olduğu da belirtilmektedir (Shin ve diğ.,1999).

2.4.2. Poole-Frenkel emisyonu

Eğer film içerisindeki iletim, tuzak merkezlerinden güçlü bir elektrik alan altında ısı etkisi ile yayılan yük taşıyıcılarını temel alıyorsa bu durumda Schottky modelinin Poole-Frenkel tipi bir iletim modeline dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu tür iletim büyük bant aralığına sahip yalıtkanlarda geçerli olan bir mekanizmadır. Aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir (Mihara ve Watanabe, 1995).

$$J_{P-F} = BE \exp \left[\frac{-q \left(\phi_t - \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_i \epsilon_0}} \right)}{k_B T} \right] \quad (2.26)$$

Burada B sabit ve ϕ_t bir tuzak seviyesidir. Ferroelektrik ve antiferroelektrik ince filmler yüksek iyonizasyon enerjisine sahip büyük miktarlarda hareketli yükler içerdiklerinden bu iletim modeli PZ'deki sızıntı akımını açıklamak için kullanılabilir. Denklem (2.25) ve (2.26)'de görüldüğü gibi Schottky ve Poole-Frenkel tipi sızıntı akım mekanizmalarının elektrik alana bağımlılığı aynı karakterdedir, dolayısıyla bir ince filmde bu iki mekanizmadan hangisinin geçerli olduğunu ayırt etmek güçtür (Scott, 2000).

2.4.3. Omik akım

Film-elektrot ara yüzeyinde biriken yükler yeterince büyük ise ara yüzeyde enerji bandı bükülebilir ve elektrot film kontağı omik bir karakter alabilir. Bu durumda sızıntı akım ohmik bir karakter taşıyacaktır ve taşıyıcı hareketliliği ve taşıyıcı konsantrasyonunun çarpımı ile kontrol edilecektir. Böylece akım yoğunluğu (Mihara ve Watanabe, 1995),

$$J_{ohmic} = q\mu_p nE \quad (2.27)$$

olur. Burada n taşıyıcı konsantrasyonu ve μ_p taşıyıcı hareketliliğidir. μ_p 'nin sıcaklığa çok düşük bir bağımlılığı olduğu varsayıldığında omik akımın sıcaklığa bağımlılığı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$J_{ohmic} = q\mu_p n_o E \exp\left[\frac{-qE_a}{k_B T}\right] \quad (2.28)$$

E_a aktivasyon enerjisidir ve değerlik bandının sınırıyla alıcı seviyesi arasındaki farka eşittir (Mihara ve Watanabe, 1995).

2.4.4. Uzak yükü ile sınırlandırılmış akım (Space Charge Limited Current-SCLC)

Omik bir kontakın bulunması ve yalıtkanın içerisinde büyük miktarda yük taşıyıcılarının bulunması durumunda özgün hapsolme seviyelerine sahip uzak yükü ile sınırlandırılmış akım geçerli olabilir.

$$J_{SCLC} = C\mu_p \varepsilon_i \frac{V^2}{d^3} \exp\left[\frac{-qW_t}{k_B T}\right] \quad (2.29)$$

Burada C sabittir, d film kalınlığı ve W_t hapsolme seviyesidir. Dikkat edilmesi gereken bir unsur da yalıtkan malzemenin içerisinde bazı yük taşıyıcılarının olması durumunda düşük elektrik alanlarında omik akımın baskın olacağıdır. Yüksek elektrik alanlarında ise yük taşıyıcılar elektrottan fazlası ile akacak ve SCLC baskın olacaktır (Mihara ve Watanabe, 1995).

2.4.5. Diğer sızıntı akım mekanizmaları

Çok yüksek elektrik alanlarında bir kuantum mekanik tünelleme akımı olan Fowler-Nordheim akımı veya düşük sıcaklıklarda yük taşıyıcıların bir seviyeden diğer bir seviyeye geçişi ile (hopping current) ortaya çıkan akımlar da söz konusu olabilir. Fakat bir ince filmde hangi sızıntı akım mekanizmasının geçerli olduğunu belirlemek genellikle güçtür çünkü aynı anda birden fazla mekanizma geçerli olabilmekte veya

ölçüm yapılan gerilim ve sıcaklık aralığına bağlı olarak geçerli olan mekanizma değişebilmektedir (Scott,2000).

Özellikle sızıntı akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi Arrhenius denklemi ile ifade edilebilir. Bu denklem aşağıda verilmiştir:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (2.30)$$

Burada ΔE yük taşıyıcıların iletim sürecine katılabilmesi için aşmaları gereken aktivasyon enerjisini vermektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. İnce Film Örneklerinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında PZ ince filmlerin en uygun koşullarda üretimi sağlanana kadar farklı kaynak malzemeler ve ısıl işlem koşulları denenmiştir. Kullanılan tüm bu yöntemler gelişim sırası içinde ayrıntılı olarak anlatılacaktır. Çalışmanın tümünde film kaplama tekniği olarak sol-jel spin kaplama yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmanın başlangıcında PZ ince filmler katkısız ve katkılı olarak üretilmişlerdir. Filmlerin hazırlanması için kullanılan tüm sol-jel çözeltileri laboratuarda kaynak malzemelerden hazırlanmıştır. Kurşun ve zirkonyum için kaynak malzeme olarak sırasıyla kurşun asetat trihidrat $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$ ve zirkonyum (IV) n-propoxide $[Zr(O(CH_2)_2CH_3)_4]$ kullanılmıştır. Katkı malzemeleri olarak ise erbiyum (III) asetat hidrat [erbium (III) acetate hydrate- $(CH_3CO_2)_3Er \cdot xH_2O$], krom (III) asetil-asetonat [chromium (III) acetyl-acetonate- $(C_5H_8O_2)_3Cr$] ve seryum (III) asetat hidrat [cerium (III) acetate hydrate- $(CH_3CO_2)_3Ce \cdot xH_2O$] kullanılmıştır. Çözelti hazırlanırken çözücü olarak 2-methoxyethanol ($C_3H_8O_2$) katılmıştır.

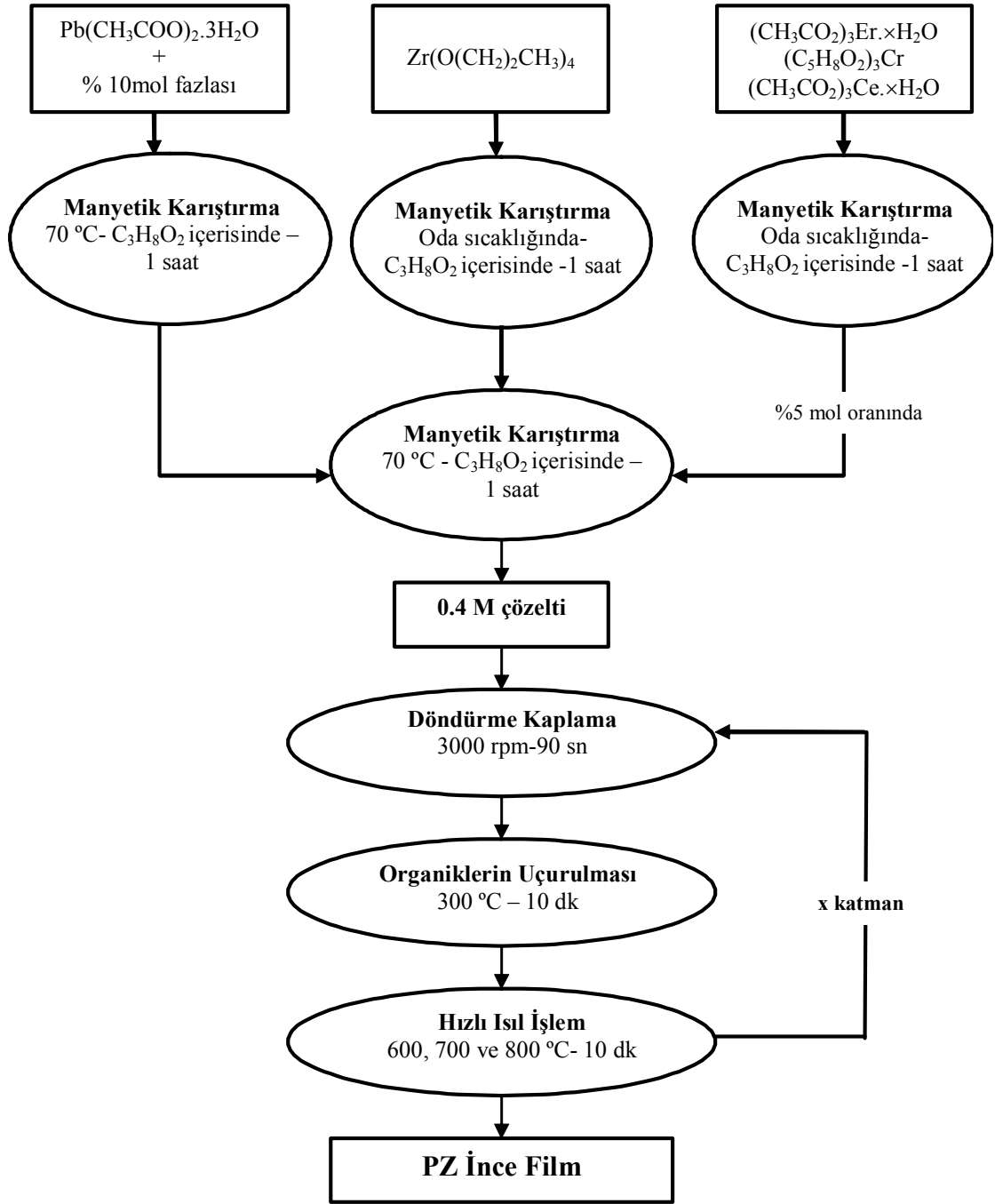
Çözeltinin hazırlanması şu şekildedir: Kurşun asetat trihidrat 2-methoxyethanol içerisinde $70^\circ C$ 'de bir saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kararlı bir çözelti elde edilmiştir. Isıl işlem boyunca meydana gelecek kurşun kaybını önlemek amacıyla çözeltiler % 10 mol kurşun fazlası ile hazırlanmıştır. Çözeltinin diğer kısmı oda sıcaklığında zirkonyum (IV) n-propoxide'ın 2-methoxyethanol içerisinde manyetik karıştırıcıda bir saat süreyle karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Nihai kurşun zirkonat çözeltisi bu iki çözeltinin $70^\circ C$ 'de 1 saat süreyle karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Çözelti konsantrasyonu 0.4 M'de sabit tutulmuştur. Katkı malzemelerinin çözeltisi ise yukarıdaki çözeltilerle aynı şekilde 2-methoxyethanol içerisinde oda sıcaklığında istenilen katkı malzemesinin çözdürülmesi suretiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katkı elementleri çözeltileri ana çözeltiye istenilen malzemenin % 5 mol oranında katılmıştır. Hazırlanan kurşun zirkonat çözeltileri $Pt_{[111]}/Ti/SiO_2/Si_{[100]}$

altlıklar üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Yapılan kaplama denemeleri sonucu, dönme hızı ve dönme zamanı sırasıyla 3000 rpm ve 90 sn ideal kaplama koşulları olarak belirlenmiştir. Bu koşullarla kaplanmış filmler içindeki organik malzemeleri uçurmak için 300°C’de 10 dk ısıtıcı tabla (hot plate) üzerinde ön ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Bu işlemde sonra filmlere son kristalleştirme için atmosferik koşullar altında bir kutu fırın içerisinde 600, 700 ve 800 °C’de 10 dakika hızlı ısıl işlem (Rapid Thermal Annealing - RTA) uygulanmıştır. Bu işlemler elde edilmek istenen film kalınlığına göre 3-10 defa tekrarlanmıştır. Burada anlatılan çözelti hazırlama ve film elde edilme yöntemine bu tez çalışmasında A yöntemi adı verilmiştir ve deney akım şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir. A yöntemi ile üretilen ince film örnekleri ve üretim koşulları ise Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: A yöntemiyle elde edilen ince filmlerin üretim şartları.

Numune Adı	Pb Fazlası (mol%)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Katkı Elementi	Katkı Oranı (mol%)	Kalınlık (nm)
A1	10	600	-	-	120
A2	10	600	-	-	240
A3	10	600	Ce	5	120
A4	10	600	Ce	5	240
A5	10	600	Er	5	240
A6	10	700	-	-	120
A7	10	700	-	-	240
A8	10	700	-	-	400
A9	10	700	Cr	5	240
A10	10	700	Ce	5	120
A11	10	700	Er	5	120
A12	10	800	-	-	120
A13	10	800	-	-	400
A14	10	800	Ce	5	120
A15	10	800	Er	5	120

Tez çalışmasının gelişimi esnasında A numunelerinin elektriksel ve yapısal sonuçları temel alınarak, filmlerin özelliklerinin daha da iyileştirilmesi ve çalışmaya bu şekilde devam edilmesi için çözelti hazırlama ve üretim koşulları değiştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle kristalleşmede ve yönlendirmede büyük rol oynayan ön ısıl işlem sıcaklıkları değiştirilerek B yöntemi olarak isimlendirilen yeni bir yöntemle çözeltiler ve filmler hazırlanmıştır.



Şekil 3.1: Yöntem A: Çözelti hazırlama ve filmlerin üretim akım şeması.

B yönteminde PZ ince filmlerin üretimi için hazırlanan çözeltilerde kaynak malzemeler olarak kurşun asetat trihidrat [lead acetate trihydrate- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] ve zirkonyum (IV) n-butoxide in n-butanol ve ana çözücü olarak 2-methoxyethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) kullanılmıştır. Bu kısımda molarite bir değişken olarak incelendiği için çözeltiler 0.1 M, 0.2 M ve 0.4 M olarak hazırlanmıştır. Ayrıca

önceki çözelti hazırlama yöntemine ek olarak, kurşun ve zirkonyum kaynaklarının neme duyarlı oldukları ve nem etkisi ile bozdukları göz önüne alınarak dehidrasyon basamağı eklenmiştir. Bu basamak, yaşlanma zamanının ve nemin etkisiyle, hazırlanan çözelti içinde meydana gelebilecek polimerleşmenin gecikmesinde etkilidir.

Hazırlanan kurşun zirkonat çözeltileri yine Pt₍₁₁₁₎/Ti/SiO₂/Si₍₁₀₀₎ altlıklar üzerine sol-jel döndürme (spin) kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Dönme hızı ve dönme zamanı sırasıyla 3000 rpm ve 60 sn olarak kullanılmıştır. B yöntemi için deney akım şeması Şekil 3.2’de dir. Ayrıca B yöntemi ile üretilen ince film örnekleri ve üretim koşulları ise Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: B yöntemiyle elde edilen ince filmlerin üretim şartları.

Numune Adı	Pb Fazlası (mol%)	Kurutma Sıcaklığı (°C)	Molarite (M)	Katkı Elementi	Katkı Oranı (mol%)	Kalınlık (nm)
B1	0	250	0,4	-	-	200
B2	20	250	0,4	-	-	200
B3	20	150	0,4	-	-	200
B4	20	150	0,1	-	-	50
B5	20	150	0,2	-	-	100
B6	20	150	0,2	-	-	200
B7	20	150	0,4	-	-	200
B8	20	150	0,4	-	-	400
B9	20	150	0,4	Ti	5	200
B10	20	150	0,4	Ti	10	200
B11	20	150	0,4	Ti	15	200
B12	20	150	0,4	Ce	1	200
B13	20	150	0,4	Ce	5	200

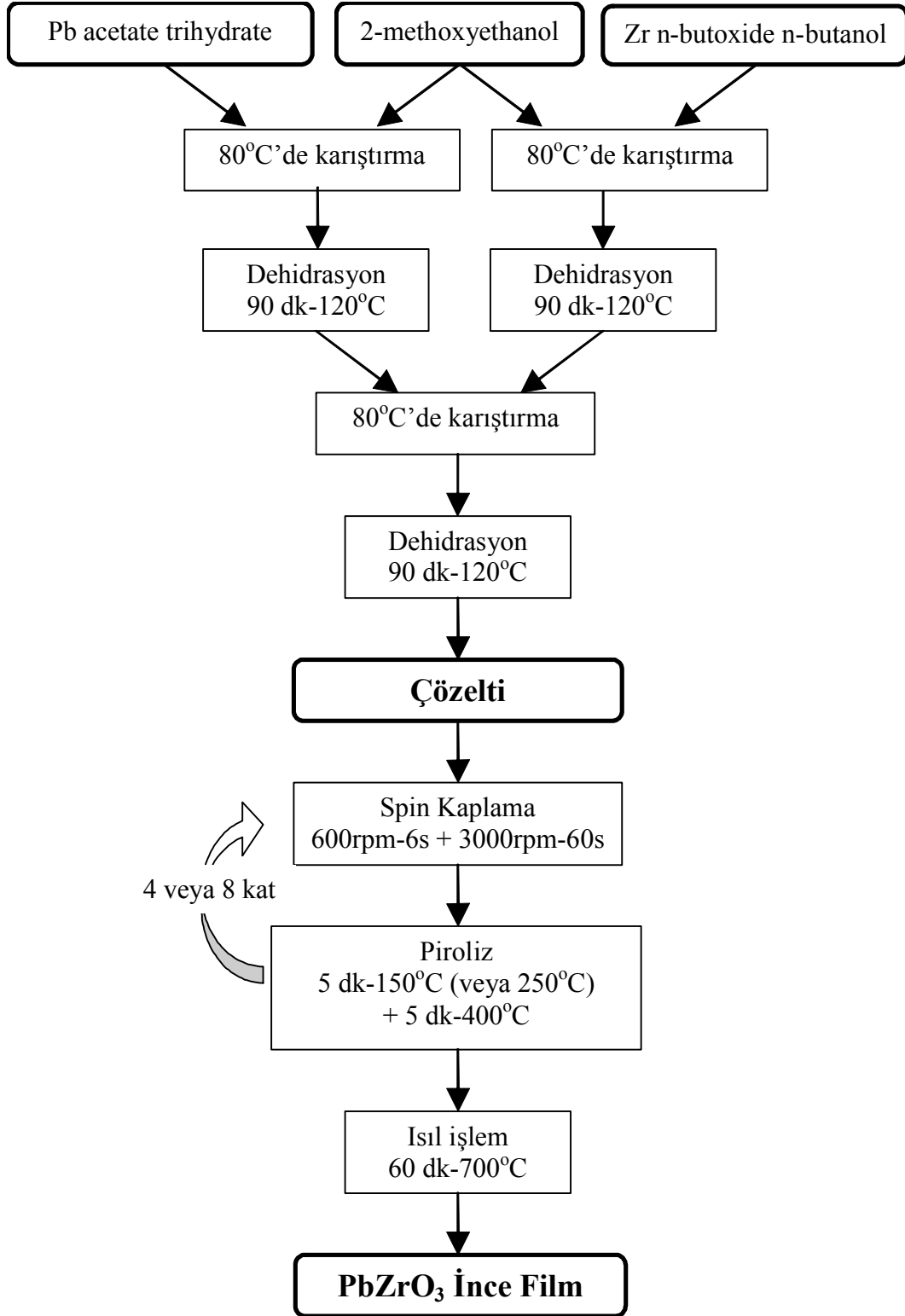
Üretim koşulları açısından B yönteminde yapılan ana değişiklik, ön ısıl işlemin kurutma ve piroliz olmak üzere iki kademeli olarak yapılmasıdır. Birinci kademe kurutma sıcaklığı olarak adlandırılıp 150 veya 250°C gibi düşük sıcaklık değerleri kullanılmıştır. Literatürden ferroelektrik ince filmlerin üretimi esnasında kurutma sıcaklığının kristalleşmede ve filmlerin yönlenmesinde kritik bir rol oynadığı belirlenmiştir. Bu nedenle pirolizden önce organiklerin daha kontrollü olarak yapıyı terk etmesi ve filmlerin altlıklar üzerinde daha kontrollü olarak büyümesi için düşük

sıcaklıklarda kurutma işlemi uygulanmıştır. Ölçüm ve incelemeler sonucunda 150°C-5 dk kurutma sıcaklığının en ideal yapısal ve elektriksel özelliklere sahip filmlerin üretimi için gereken kurutma sıcaklığı olduğuna karar verilmiştir. Daha sonra piroliz (400°C-5 dk) uygulanmıştır. Bir başka önemli değişiklik ise ana ısıl işlemin her katmandan sonra değil istenilen kalınlık (katman sayısı) elde edildikten sonra yapılmasıdır. Filmlerin elde edilme işleminin kolay ve tekrarlanabilir olması önemli olduğundan ana ısıl işlemin sonda tek bir basamak olarak uygulanması büyük bir avantajdır. Ana ısıl işlem istenilen kalınlığa ulaşıldıktan sonra 700°C de bir saat olarak uygulanmıştır. Ayrıntılı deney akım şeması Şekil 3.2'dedir.

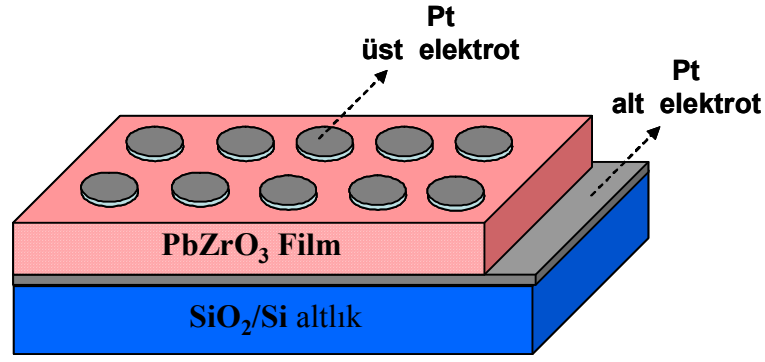
B yöntemi çalışmanın geri kalan kısmında tüm PZ ince filmlerin üretimi için kullanılmasına karar verilen optimum yöntemdir. Tablo 3.2'den de görüldüğü gibi Ti etkisi %0'dan %15 Ti katkısına kadar incelenmiştir. Ti kaynağı olarak titanyum (IV) tetraisopropoxide kullanılmıştır. Ayrıca son olarak seryumun (Ce) PZ ince filme katkısı (%5, %2,5 ve %1 mol olarak) detaylı ve sistematik olarak incelenmiştir. Ce için kaynak malzeme seryum (III) asetat monohidratı $[Ce(CH_3COO)_3 \cdot H_2O]$.

Sol-jel çözeltilerinde özellikle 5-6 aydan sonra yoğun olarak görülen yaşlanma etkisi (aging) gözönüne alınarak kurşun zirkonat çözeltileri belirli dönemlerde taze olarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada Pt kaplı silisyum altlıklar, filmler üretilmeden önce temiz odada özel bir üniteye üzerlerindeki olası kirlilikleri uzaklaştırmak için ozon ve UV radyasyon kullanılarak temizleme işlemi uygulanmıştır.

Elde edilen filmlerin genel olarak şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi filmler platin kaplı silisyum altlıklar üzerinde elde edilmişlerdir. Elektrik ölçümleri için platin (Pt) elektrotlar RF magnetron sıçratma aletiyle filmler üzerine 200 nm kalınlığında ve 100, 200 ve 400 µm çapında kaplanmıştır.



Şekil 3.2: Yöntem B: Çözelti hazırlama ve filmlerin üretim akım şeması.



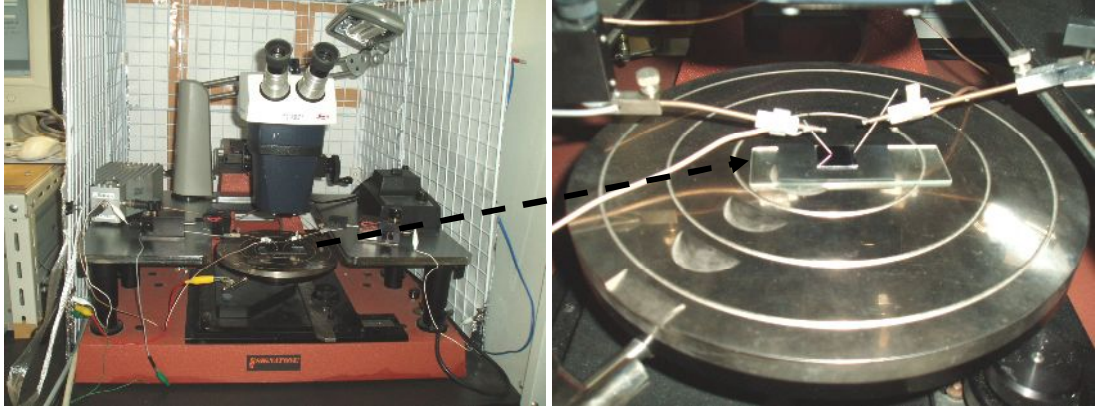
Şekil 3.3: Elde edilen PZ filmlerin şematik gösterimi.

3.2. Filmleri İnceleme Yöntemleri

Filmlerin incelenmesi şu şekilde yapılmıştır:

- Kurşun zirkonat (PZ) ince filmlerin kristalleşmesi ve faz oluşumu Philips XPert X-ışınları kırınım (XRD) cihazı ile Cu-K_α radyasyonu altında incelenmiştir.
- Filmlerin mikroyapısal incelemeleri ve kalınlık ölçümleri için Jeol JSM-6301F alan yayınlı taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır.
- Yüzey karakteristiklerinin incelenmesi için ise Digital Instruments Nanoscope IV taramalı prop mikroskobu (SPM) ve optik mikroskop kullanılmıştır.
- Filmlerin kimyasal kompozisyonu Philips MagiX X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) ile belirlenmiştir.
- Elementel derinlik profili Physical Electronics ikincil iyon kütle spektrometresi (Secondary Ion Mass Spectrometer-SIMS) ile çıkarılmıştır.
- Seryumun değeri ve bağ enerjisi Kratos AXIS X-ışınları fotoelektron spektrometresi (X-ray photoelectron Spectrometer-XPS) ile saptanmıştır.

Kutuplanma-voltaj, kapasitans-voltaj, akım yoğunluğu-voltaj gibi elektrik özellikler AixACCT-TF 2000 ve Radiant RT6000 ferreolektrik test sistemleriyle ölçülmüştür. Şekil 3.4'te ferreolektrik test sisteminde ölçüm düzeneği gösterilmiştir. Kapasitans-frekans, kapasitans-sıcaklık karakteristiği HP 4194A empedans ölçüm cihazıyla incelenmiştir.

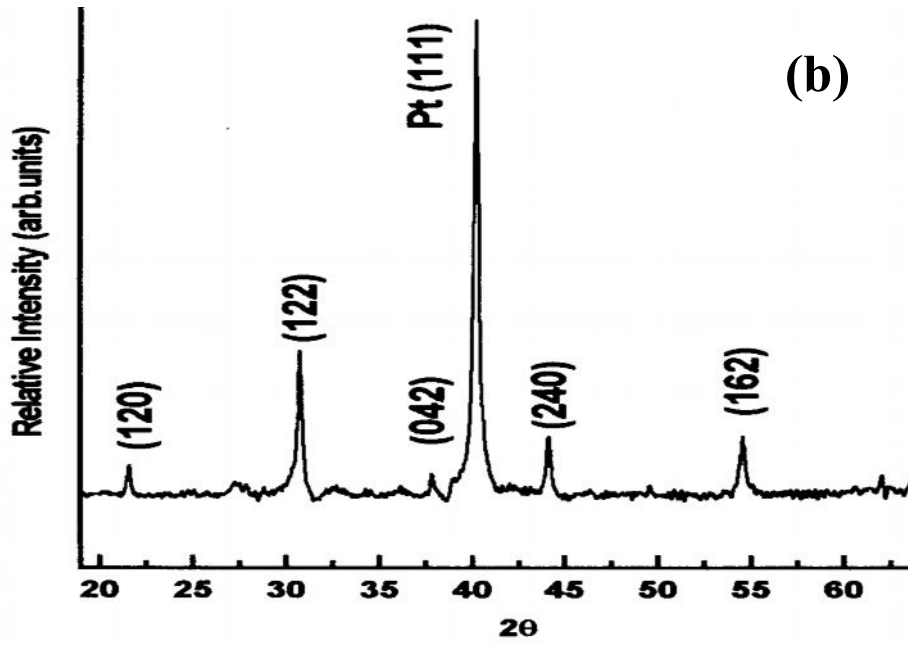
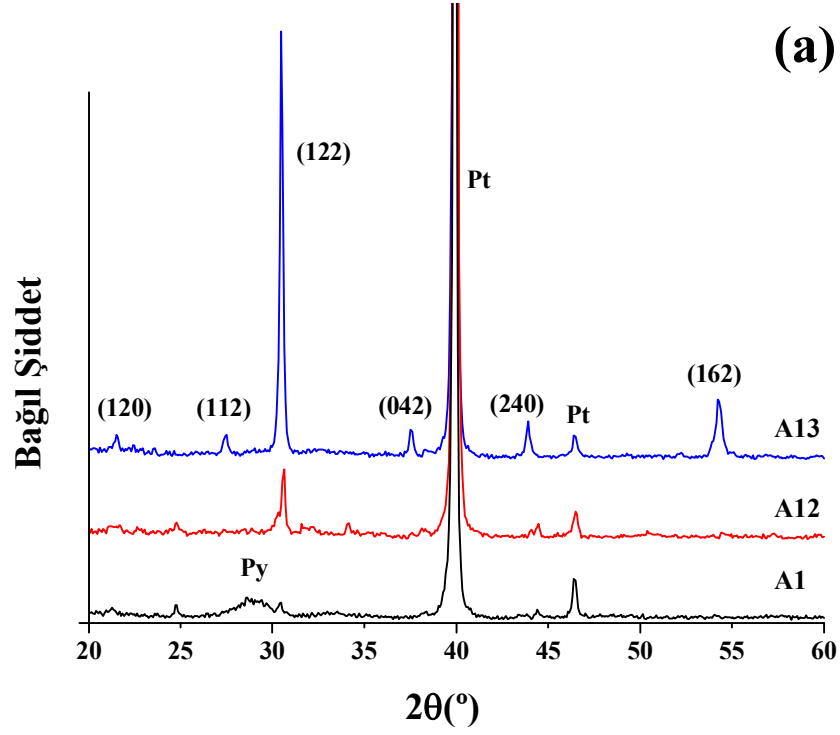


Şekil 3.4: Antiferroelektrik PZ filmin ölçüm düzeneği.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Katkılı ve Katkısız PZ Filmlerin X-ışınları Kırınımı Analizleri

Bu tez çalışmasının ilk kısmında A kodlu ince film numuneleri incelenmiştir. X-ışınları kırınımı (XRD) incelemeleri ve analizler, tüm A filmlerinin sıcaklıktan ve katkı malzemesinden bağımsız olarak, tercihli bir yönlenmeye sahip olmadan rasgele yönlendiğini ve özellikle yüksek sıcaklıklarda saf kübik perovskite yapıda kristalleştiğini göstermektedir. $Pt_{[111]}/Ti/SiO_2/Si_{[100]}$ altlıklar üzerinde sol-jel spin kaplama yöntemi ile elde edilmiş bu filmlerden birkaçının faz analizleri Şekil 4.1(a)'da sunulmaktadır. Tezde sonuçları sunulan tüm XRD ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. Bu sıcaklıkta, Kuramsal Bilgi bölümünde Şekil 2.5'te de gösterildiği gibi, $PbZrO_3$ 'ün kararlı yapısı ortorombik perovskite'tır. Şekildeki XRD pikleri, ölçümlerin alındığı XRD cihazının veritabanından ve literatürden yararlanılarak ve ortorombik yapı temel alınarak indislenmiştir. Fakat Curie sıcaklığının üzerinde PZ'nin ana örgüsü kübik perovskite yapı olduğu için literatürde XRD piklerinin kübik yapı temel alınarak indislendiği çalışmalar da mevcuttur (Tang ve Tang, 2003). Bu durumda indisleme yapılırken indisin altına 'pc' ibaresi eklenmektedir. Bu ibare psödokübik, yani kübik benzeri indisleme yapıldığını işaret etmektedir. Ortorombik ve kübik indislemeye önem arzeden birbirine eşdeğer pikler şu şekilde sıralanabilir: $(120)_{ort} \equiv (100)_{pc}$, $(122)_{ort} \equiv (110)_{pc}$, $(042)_{ort} \equiv (111)_{pc}$ ve $(240)_{ort} \equiv (200)_{pc}$. Şekil 4.1(a)'da görüldüğü gibi farklı düzlemlerden gerçekleşen kırınımın pik şiddetleri birbirinden farklıdır. XRD cihazının veri tabanında rasgele yönelmeye sahip bir numunenin her bir düzlemine ait piklerin bağıl şiddetleri verilmiştir. Tümünüyle perovskite yapıda kristalleşmiş ve kristalleşmesini tamamlamış A13 numunesinden alınan XRD desenindeki piklerin bağıl şiddetleri XRD veri tabanındaki değerler ile kıyaslanarak bu numunenin rasgele yönelmeye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç ayrıca Şekil 4.1(b)'de rasgele yönelmeye sahip PZ ince filmlerin XRD deseni ve indislenmesine ilişkin literatürden alınmış bir örnek ile de doğrulanmıştır. Yine Şekilde 4.1(a)'da "Py" kısaltması kübik pyrochlore yapısına ait temel piki ifade etmektedir.



Şekil 4.1(a): Farklı sıcaklıklarda ve sayıda ısıl işlem görmüş A1, A2 ve A3 kodlu PbZrO_3 ince film numunelerin oda sıcaklığında alınmış XRD deseni (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a) ve (b) Literatürden rasgele yönelmeye sahip PbZrO_3 ince filmlerin XRD deseni ve piklerin ortorombik yapı temel alınarak indislenmesine ilişkin bir örnek (Bharadwaja veKrupanidhi, 2000a).

İnce filmlerde epitaksiyel film büyümesi veya tercihli yönlendirme elde edilmek istendiğinde tek kristal altlıklar veya çeşitli ara katmanlar kullanılabilir. Ferroelektrik ve antiferroelektrik ince filmlerin ise uygulama alanları ve yarıiletken üretim teknolojilerine uygunluğu sebebiyle platin (Pt) kaplı silisyum altlıklar üzerinde elde edilmesi genellikle tercih edilmektedir. Bununla birlikte PZ ince filmlerin epitaksiyel olarak Pt-kaplı altlıklar üzerinde sol-jel yöntemiyle elde edilmesi oldukça zordur (Bae ve diğ., 2000). Film yönlendirmesinin son ısıtma işlem sıcaklığından bağımsız, kurutma sıcaklığına ise oldukça bağlı olduğu bulunmuştur. Bae ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada kurutma eşik sıcaklığı 300-340°C olarak belirlenmiştir. Söz konusu çalışmada bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda kurutma sonucu [100] psedö kübik ([100]_{pc}) yönlendirme, daha düşük sıcaklıklarda kurutmada ise rastgele yönlendirme daha baskındır. Tani ve diğ. (1994) ise yaptıkları çalışmada TiO₂ ara yüzey kullanarak [111]_{pc} yönlendirmeye sahip PZ filmler ve buna ek olarak üç ay-bekletilmiş çözeltilerle [100]_{pc} yönlendirilmiş filmler elde etmişlerdir. Literatürde çözeltilerin yaşlanmasının filmlerin kristalografik yönlendirmesine etkisi yaşlanmış çözeltilerde zamanla polimerleşme tepkimelerinin gerçekleşmesi ile ilişkilendirilmektedir (Zhang ve diğ., 2002). Oluşan doğrusal zincir polimerler spin kaplama işlemi sırasında merkez-kaç kuvvetleri etkisiyle altlık yüzeyine paralel uzanmakta ve bu durum ısıtma işlemi sırasında filmlerin kristalografik yönlendirmesini etkilemektedir (Kushida ve diğ., 1993). Benzer bir etki öncül sol-jel çözeltilerinin neme maruz kalması ve hidrolize olması durumunda da gözlenmektedir.

Bu literatür bilgileri gözönüne alınarak bu çalışmada ürettiğimiz PZ filmleri incelediğimizde (Şekil 4.1(a)) çeşitli kalınlıklarda ve sıcaklıklarda filmlerin tümünün rastgele yönlendirmeye sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca katkı elementleri de film yönlendirmesinde bir değişiklik yaratmamıştır (burada şekil olarak verilmemiştir). Bu rastgele yönlendirme ara yüzey kullanılmaması ve kullanılan çözeltilerin bekletilmemiş taze çözeltiler olmasıyla açıklanabilir. Film yönlendirmesinde bunlardan çok daha etkili ve önemli bir diğer etken de filmlere kristalleşmeleri esnasında uygulanan ısıtma işlem rejimleri ve özellikle kurutma sıcaklıklarıdır. Çalışmanın bu kısmında filmlerin kurutma işlemi 300°C'de yapılmış olup Bae ve diğ. (2000) çalışmasında olduğu gibi rastgele yönlendirme elde edilmiştir. Bu kurutma sıcaklığı ve uygulanan ısıtma işlem yöntemi ile filmler tercihli olarak yönlendirilememiştir.

Ayrıca elde edilen PZ filmlerin Şekil 4.1(a)'da sunulan faz analizleri 120 nm kalınlıktaki A1 numunesinde 600°C'de yapılan ısıtma işleminin perovskite yapının kristalleşmesi için yeterli olmadığını ortaya koymaktadır. Bu sıcaklıkta $2\theta \approx 29^\circ$ civarında yarı-kararlı pyrochlore (P_y) fazına ait geniş bir pik gözlenmektedir. Söz konusu pikin genişliği bu fazın nanoboyutta olduğuna işaret etmektedir.

Pyrochlore kübik süper örgü yapısına sahip, $Pb_2Zr_2O_7$ formülü ile ifade edilebilecek, kurşunca fakir bir fazdır (Shimakawa ve diğ., 1999; Vanderah ve diğ., 2005). Pyrochlore, perovskite yapının gelişimi sırasında belirli sıcaklık aralıklarında öncelikle oluşan ve daha sonra perovskite yapının çekirdeklenip büyümesini sağlayarak kaybolan yarı kararlı, paraelektrik özellikler taşıyan bir fazdır. Paraelektrik karakterde olması ve iletkenliğinin perovskite yapıya kıyasla yüksek olması nedeniyle perovskite yapıdaki ferroelektrik ve antiferroelektriklerde, yapıda kalması durumunda elektriksel özellikleri olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle yapıda kalıntı pyrochlore fazı istenmemektedir.

Peng ve Desu'nun (1994) $Pb(Zr,Ti)O_3$ ince filmlerde yapı gelişimine ilişkin çalışmaları PZT'de Zr/Ti oranına bağlı olarak pyrochlore – perovskite faz dönüşüm sıcaklığının değiştiğini işaret etmektedir. Buna göre %0 Zr içeren PZT bileşimde ($PbTiO_3$) pyrochlore fazı 425°C'de perovskite fazına dönüşmeye başlamakta ve 450°C'de dönüşüm tümüyle tamamlanmaktadır. Öte yandan Zr oranı arttıkça faz dönüşüm sıcaklığı da artmakta ve %100 Zr içeren PZT bileşimlerinde ($PbZrO_3$) pyrochlore fazı 550°C'de perovskite fazına dönüşmeye başlamakta ve bu dönüşüm ancak 650°C'de tamamlanmaktadır. Yarı-kararlı pyrochlore fazının kararlılık aralığı artan Zr içeriğine bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca Polli ve diğ. (2000) PZT'de kurşun içeriği ve ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak oluşan fazları incelediği çalışmasında 700°C'yi stokiometrik veya kurşun fazlası içeren bileşimlerdeki PZT'de perovskite fazının tek başına kararlı olduğu en düşük sıcaklık olarak belirtmiştir.

Bu tez çalışmasında 600°C ısıtma işlem görmüş PZ ince filmlerde (A1) büyük oranda pyrochlore fazı gözlenmesi ve bununla birlikte perovskite fazına ait piklerin de

görülmesi literatür ile uyum içerisindedir. 600°C, iki fazın birlikte dengede buldukları bölgenin sınırları içerisindedir. Buna ek olarak, 600°C'de A1 numunesinin XRD deseninde ortorombik perovskite yapısındaki PZ'nin (122) ve (240) düzlemlerinden kırınımına ait küçük piklerin gözlenmesi de perovskite fazının kristalleşmeye başladığının işaretidir. Öte yandan 800°C'de ısıtılma işlemi görmüş yine 120 nm kalınlıktaki A12 numunesinin XRD deseninde pyrochlore fazına ait herhangi bir pike rastlanmamakta ve (122) düzlemine ait kırınım piki perovskite yapının daha da fazla kristalleştığını göstermektedir (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a). 800°C sadece perovskite fazının kararlı bulunduğu bölgededir ve bu bölgede sadece perovskite fazına ait piklerin gözlenmesi yine literatür ile örtüşmektedir (Peng ve Desu, 1994).

Bu tez çalışmasında aynı sıcaklıkta film kalınlığı arttığında yapının tümüyle perovskite yapıda kristalleşmesini tamamladığı görülmektedir. Kullanılan üretim yönteminde piroliz ve kristalizasyon ısıtılma işlemi her kat kaplandıktan sonra uygulanmıştır. Dolayısıyla artan katman sayısı alttaki katmanların daha fazla sayıda, yani daha uzun süre ısıtılma işlemi görmesi anlamına gelmektedir. Böylece 10 katlı (400 nm) A13 numunesi aynı koşullarda üretilmiş 3 katlı (120 nm) A12 numunesine göre daha yüksek oranda kristalleşecektir. Ayrıca daha ince bir filmde daha düşük bir numune hacminden kırınım gerçekleştiği için daha düşük şiddette pikler elde edilebilecektir. Bu nedenlere bağlı olarak 800°C'de ısıtılma işlemi görmüş 400 nm A13 numunesi Şekil 4.1(a)'da da görüldüğü gibi daha yüksek şiddette ve farklı kristal düzlemlerinden kırınım pikleri vermiştir.

Sonraki bölümlerde A ince film numunelerinin ayrıntılarıyla tartışılacak olan mikroyapı ve elektrik ölçümleri sonuçlarından kristalografik yönelmenin tüm elektriksel özelliklere çok büyük katkısı olduğu görülmüştür. Elektriksel özellikler incelenirken bu nokta ayrıntılı olarak tartışılacaktır. Polli ve diğ.'nin (2000) çalışmasında da işaret edildiği gibi pyrochlore – perovskite dönüşümünün daha düşük sıcaklıklarda tamamlanması ve saf perovskite fazının elde edilebilmesi açısından filmlerin Pb içeriği de kritik bir öneme sahiptir. Başlangıç çözeltilerindeki Pb içeriği arttıkça filmler daha düşük sıcaklıklarda pyrochlore – perovskite

dönüşümünü tamamlamaktadır. Filmlerin yönlenmiş olarak ve saf perovskite fazında elde edilebilmesi için üretim sıcaklıkları ve üretim aşamaları değiştirilmiştir.

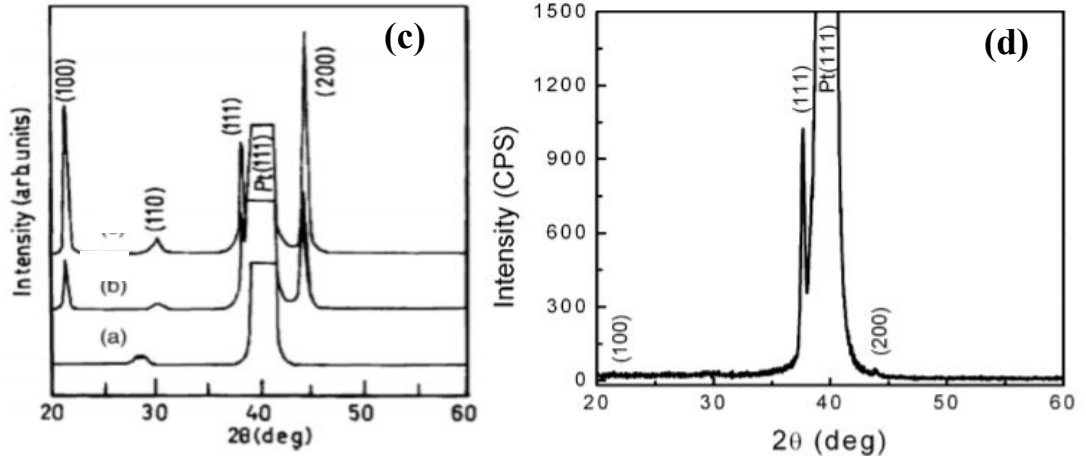
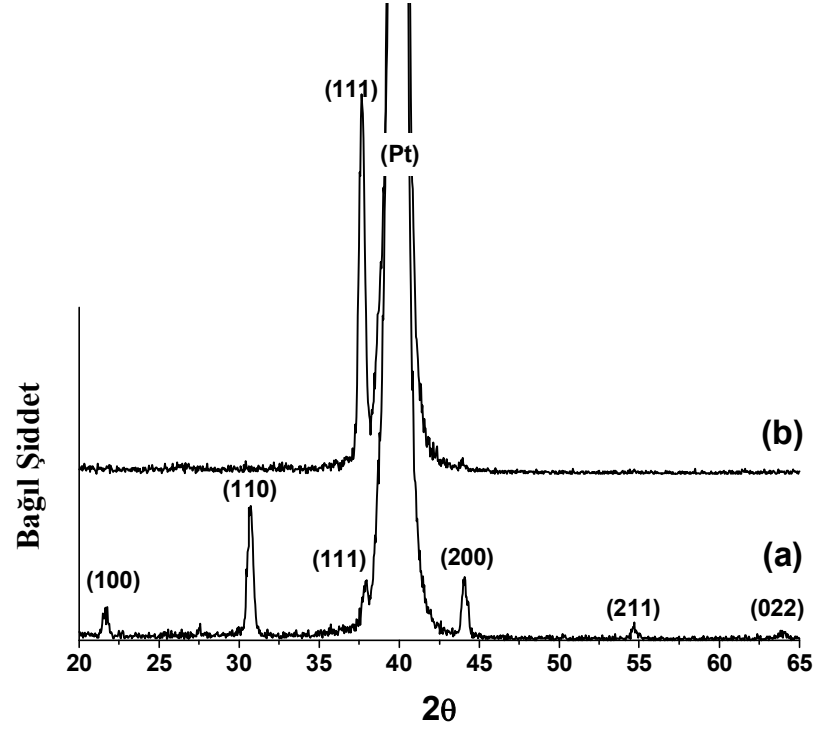
B üretim yöntemi olarak adlandırılan ve detayları Bölüm 3'te Şekil 3.2'de ve Tablo 3.2'de verilen bu yeni deneysel süreçte öncelikle stokiometrik ve %20 Pb fazlası içeren 0.4 M konsantrasyona sahip taze çözeltiler hazırlanarak PZ filmler bu çözeltilerden elde edilmiştir. Ayrıca bu kısımda molarite etkisi de bir değişken olarak inceleneceğinden çözeltiler üç farklı molaritede (0.1 M, 0.2 M ve 0.4 M) hazırlanmıştır.

%20 Pb fazlası içeren 0.4 M çözelti ile B yöntemiyle hazırlanan PZ ince film numunelerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu numunelerin X-ışınları kırınım desenleri oda sıcaklığında alınmıştır. Bu sıcaklıkta kararlı faz daha önceki paragraflarda ve Şekil 4.1'in tartışılması sırasında açıklandığı gibi ortorombik yapı olmakla birlikte, yönlenmiş filmlerde literatürdeki eğilim takip edilerek (Şekil 4.2(c)) pikler yüksek sıcaklık kübik perovskite yapı temel alınarak psödokübik olarak indislenmiştir. Şekil 4.2'deki iki numune arasındaki tek fark kullanılan kurutma sıcaklıklarıdır. Şekil 4.2(a)'daki B2 numunesinin kurutma sıcaklığı 250°C olup diğer tüm üretim koşulları yukarıda açıklandığı gibidir. Bu şekilden görüldüğü gibi bu film yine belirli bir yönde değil rastgele yönlenmeye sahiptir. Stokiometrik çözelti ile aynı şartlarda hazırlanan PZ filmler için de aynı sonuç elde edilmiştir (şekil burada gösterilmemiştir).

Bununla birlikte Şekil 4.2(b)'deki B3 numunesinde kurutma sıcaklığı 150°C'ye indirildiğinde PbZrO_3 fazının sadece $(111)_{\text{pc}}$ düzleminden kırınım gerçekleşmiş ve XRD deseninde yalnızca $(111)_{\text{pc}}$ düzleminden pik alınmıştır, diğer düzlemlerden hiçbir kırınım piki gözlenmemiştir. Bu durum da PZ ince filmlerin $(111)_{\text{pc}}$ düzlemlerinin film yüzeyine paralel uzandıklarını ve dolayısıyla $[111]_{\text{pc}}$ kristalografik doğrultularının da film yüzeyine dik olarak yönlendiklerini, yani filmlerin tamamen $[111]_{\text{pc}}$ yönlenmiş olduklarını işaret etmektedir (Şekil 4.2(b)) (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b). Literatürde de benzer şekilde $[111]_{\text{pc}}$ yönlenmiş PZ filmlerin XRD desenlerine ait bir örnek Şekil 4.2(d)'de gösterilmiştir.

Literatürde sol-jel yöntemiyle çeşitli kristalografik yönlenmelere sahip PZ ince filmlerin üretildikleri bildirilmiştir. Bunlara örnek olarak $[100]_{\text{LaNiO}_3/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}}$ (Zhai ve diğ., 2002) veya doğrudan $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ altlıklar kullanarak $[001]_{\text{pc}}$ (Tani ve diğ.,1994), $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ altlıklar (Tani ve diğ.,1994) veya doğrudan $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ altlıklar kullanılarak $[111]_{\text{pc}}$ (Tang ve diğ., 2004) yönlenmeye sahip PZ ince filmlerin elde edildiği çalışmalar verilebilir.

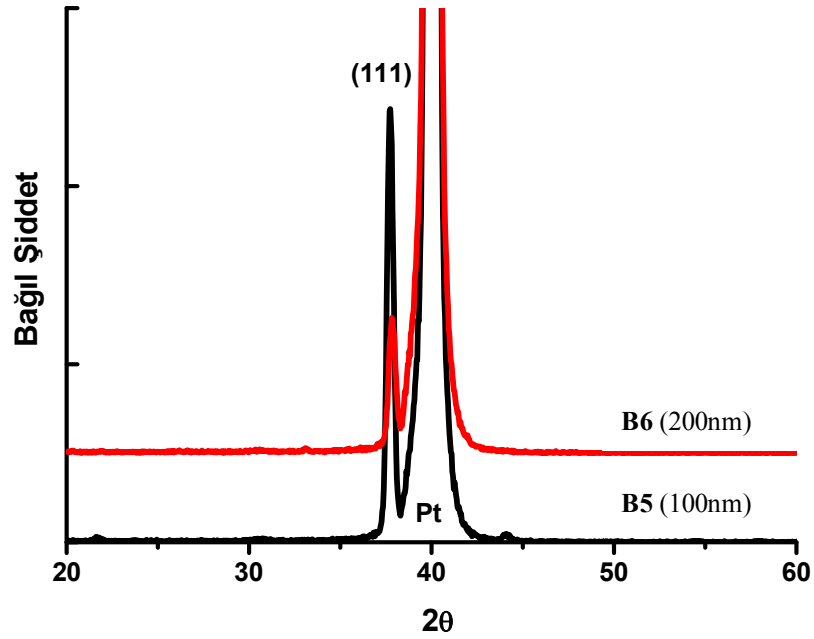
Şekil 4.2(b)'den kurutma sıcaklığı 150°C 'ye indirilerek elde ettiğimiz (B3 numunesi) PZ filmin tamamen $[111]_{\text{pc}}$ yönlenmeye sahip olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında 150°C kurutma sıcaklığında tercihli yönlenmenin olmasının nedeni, literatürde Huang ve diğerlerinin (1999a ve 1999b) $[111]_{\text{pc}}$ olarak yönlenmiş PZT ince filmlerin elde edilmesinde önerdikleri mekanizmayla açıklanabilir. $[111]_{\text{pc}}$ yönlenmiş PZT filmler için önerilen mekanizma; düşük kurutma sıcaklıklarında kurşunun elektrod-film arayüzeyine difüzyonu ve platin elektrod ile tepkimesi sonucu kübik yapıda, $[111]$ yönlenmiş yarı kararlı bir intermetalik fazın (Pt_3Pb) oluşmasına dayanmaktadır. Bu Pt_3Pb intermetalik fazının örgü sabiti ($a=0,405$ nm) platin (Pt) ile karşılaştırıldığında ($a=0,39231$ nm) PZT ile çok daha iyi uyum sağlamaktadır. Bu nedenle, oluşan yarı kararlı intermetalik faz boyunca $[111]_{\text{pc}}$ yönü doğrultusunda perovskite yapı çekirdeklenmektedir. Perovskite yapının 400°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda çekirdeklenmeye başlamasıyla birlikte yarı kararlı intermetalik faz bozunmakta ve yok olmaktadır (Huang ve diğ., 1999a ve 1999b). Kurutma sıcaklığının düşmesi Pt_3Pb fazının kararlılık süresini artırmakta ve dolayısıyla perovskite yapının $[111]_{\text{pc}}$ yönünde büyümesini teşvik etmektedir. PbZrO_3 de PZT gibi Curie sıcaklığının üzerinde (230°C) kübik perovskite yapıya sahiptir ve ısı işlem sırasında perovskite faz öncelikle kübik yapıda kristalleşmekte ve daha sonra Curie sıcaklığının altına soğutulduğunda ortorombik yapıya dönüşmektedir. Dolayısıyla PZT'de gözlenen ve $[111]_{\text{pc}}$ yönlenmeyi teşvik eden bu mekanizmanın bu tez çalışmasında PZ için de geçerli olduğu sonucuna varılmıştır.



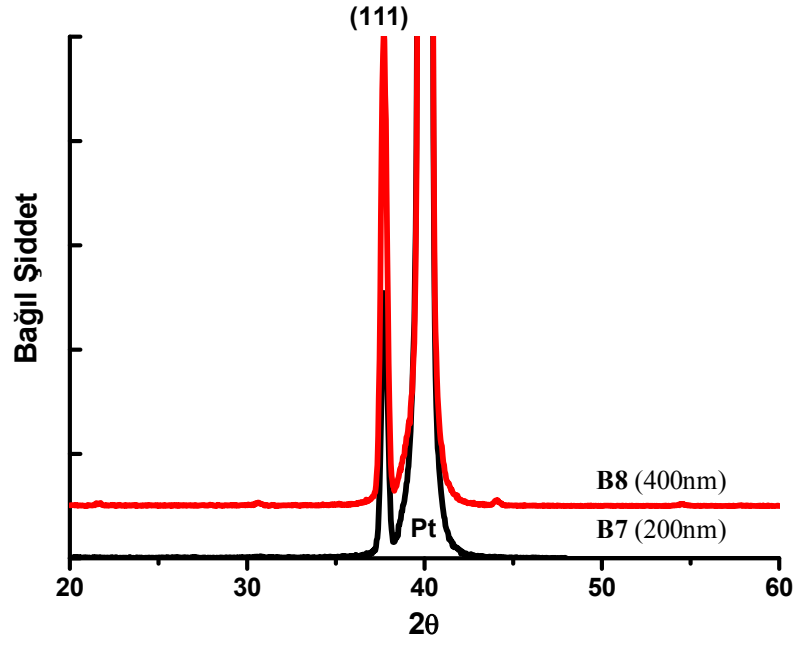
Şekil 4.2: %20 mol Pb fazlasına sahip $PbZrO_3$ ince filminin XRD deseni. (a) B2 numunesi $250^\circ C$ 'de ve (b) B3 numunesi $150^\circ C$ 'de kurularak elde edilmiştir (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b). Literatürden (c) rasgele ve (d) $[111]_{pc}$ yönelmeye sahip $PbZrO_3$ ince filmlerin XRD deseni ve piklerin yüksek sıcaklıktaki perovskite kübik yapı temel alınarak indislenmesine ilişkin iki örnek (Tang ve Tang, 2003; Tang ve diğ., 2004).

Tüm bu çalışmadan sonra $[111]_{pc}$ yönünde tercihli olarak yönlenmiş PZ ince filmlerin üretim şartları kullanılarak daha sonra üretilen tüm filmlerin yönlenmiş olarak elde edilmesi sağlanmıştır. Bir başka deyişle bu şartlar çalışmanın geri kalan tüm kısmında optimum üretim şartları olarak kullanılmıştır. Bu noktaya kadar hazırlanan filmler (B1, B2 ve B3 numuneleri) 0.4 M ve 4 kat (~200 nm) olarak üretilmiştir. Bir sonraki aşamada molaritenin ve kalınlığın etkisini incelemek için filmler çeşitli kalınlıklarda 0.1 M, 0.2 M ve 0.4 M çözeltiler ile üretilmiştir.

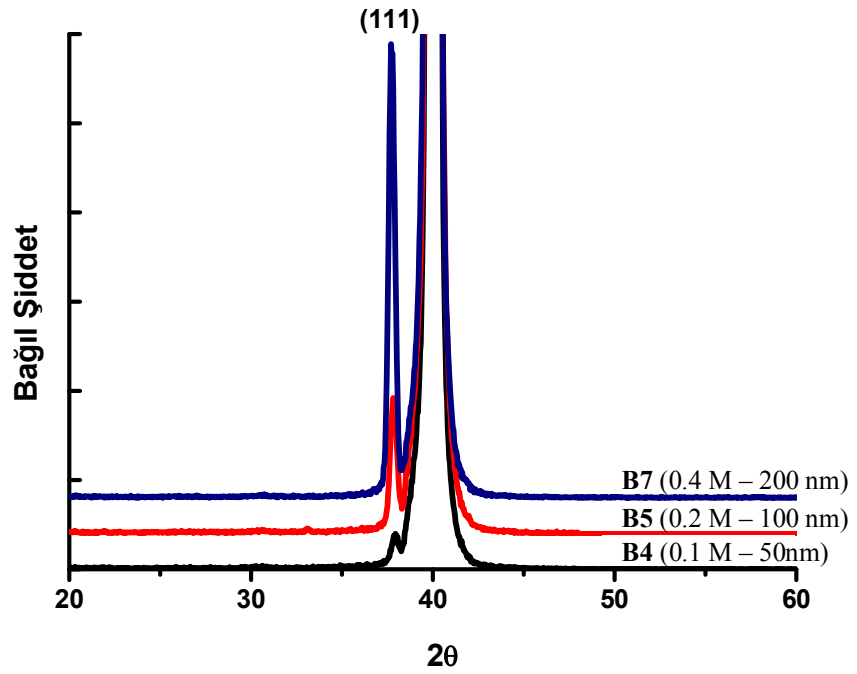
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de sırasıyla 0.2 M (B5 ve B6 numuneleri) ve 0.4 M (B7 ve B8 numuneleri) olan filmlerin X-ışınları kırınım desenleri film kalınlıkları ile birlikte görülmektedir. 4 kat ve 8 kat olarak elde edilen tüm bu filmlerin yönlenmesinin $[111]_{pc}$ olduğu görülmektedir. Sadece artan kalınlığa bağlı olarak pik şiddetleri artmıştır. Şekil 4.5’de ise 0.1 M (B4), 0.2 M (B5) ve 0.4 M (B7) gibi çeşitli molaritelere sahip çözeltilerden 4 kat olarak üretilmiş PZ ince filmlerin kıyaslamalı olarak X-ışınları kırınım deseni görülmektedir. Sonuç olarak bu üç şekilden net olarak molarite farkının sadece kalınlık farkına yol açtığı ve yönlenmede bir değişiklik yaratmadığı görülmüştür.



Şekil 4.3: 0.2 M derişime sahip çözeltilerden farklı kalınlıklarda üretilmiş filmlerin XRD deseni.

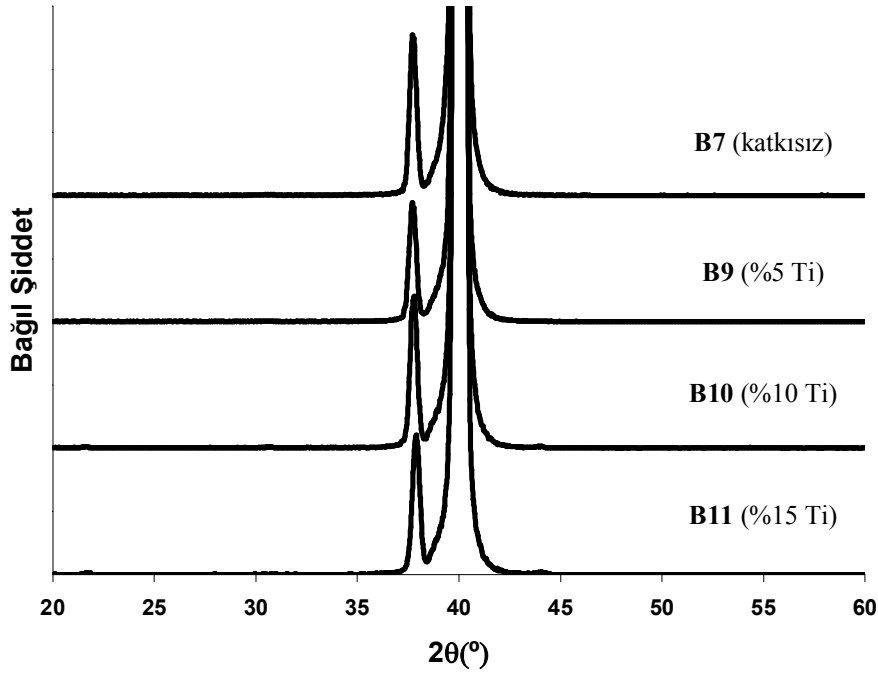


Şekil 4.4: 0.4 M derişime sahip çözeltiden farklı kalınlıklarda üretilmiş filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.5: Farklı derişime sahip çözellilerden 4 kat olarak üretilmiş filmlerin XRD deseni.

PZ filmler bu noktadan sonra titanyum (Ti) ve seryum (Ce) katkıları olarak hazırlanmıştır. Şekil 4.6'da 200 nm kalınlığında hazırlanan katkısız (B7) ve sırasıyla %5 (B9), %10 (B10) ve %15 (B11) Ti katkıları PZ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Şekil 4.6'dan tüm filmlerin tamamen $[111]_{pc}$ tercihli yönlenmeye sahip olduğu görülmektedir. İkinci bir faza ait hiçbir pik görülmemektedir. 2θ açısı katkısız PZ'den başlayarak Ti katkısına göre incelendiğinde, antiferroelektriklikten ($Ti > \%7,5$) ferroelektrikliğe doğru piklerde kayma olduğu gözlenmektedir. Katkısız PZ'den %15 Ti katkıları PZ'ye kadar sırasıyla $2\theta = 37.7^\circ, 37.7^\circ, 37.82^\circ$ ve 37.9° 'dur. Buna göre $d_{(111)}$ düzlemler arası mesafesinin Ti katkısına göre değişimi Şekil 4.7'de verilmektedir.



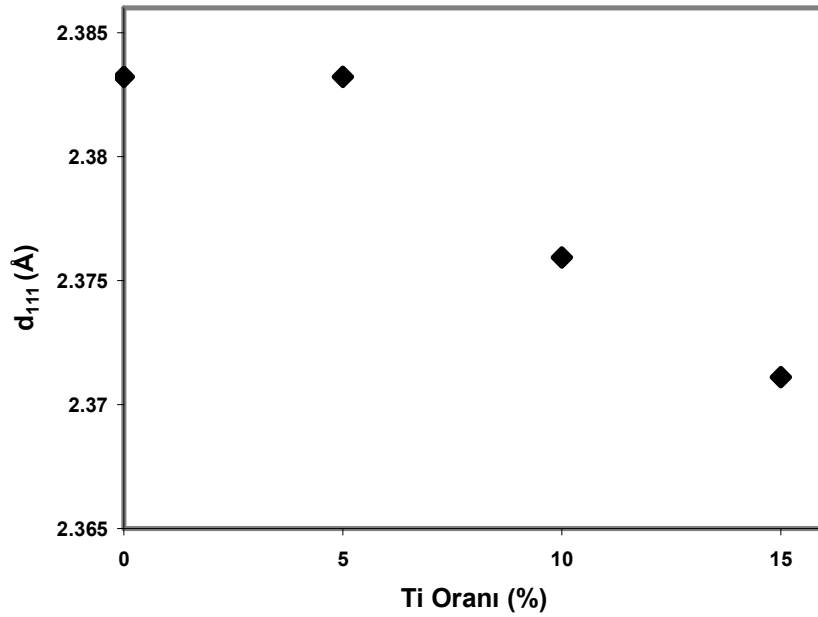
Şekil 4.6: Katkısız ve farklı oranlarda Ti katkıları filmlerin XRD deseni.

Ti katkıları filmlerde $[111]_{pc}$ piklerinde yüksek açılara doğru gözlenen bu kayma Bragg kırınım kanununa ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$) göre $d_{(111)}$ atom düzlemleri arası mesafenin azaldığına işaret etmektedir. Kristal yapının hacimsel köşegenine karşılık gelen bu azalma ise birim kafes boyutlarında genel bir boyut küçülmesine işaret etmektedir. Artan Ti oranına bağlı olarak kafes boyutundaki gerçekleşen bu küçülme literatürde kütleli formda (Shirane ve diğ., 1952(a) ve 1952(b)) ve ince film formunda (Wang ve diğ., 2004a) kurşun zirkonat üzerine yapılan benzer çalışmalar ile örtüşmektedir.

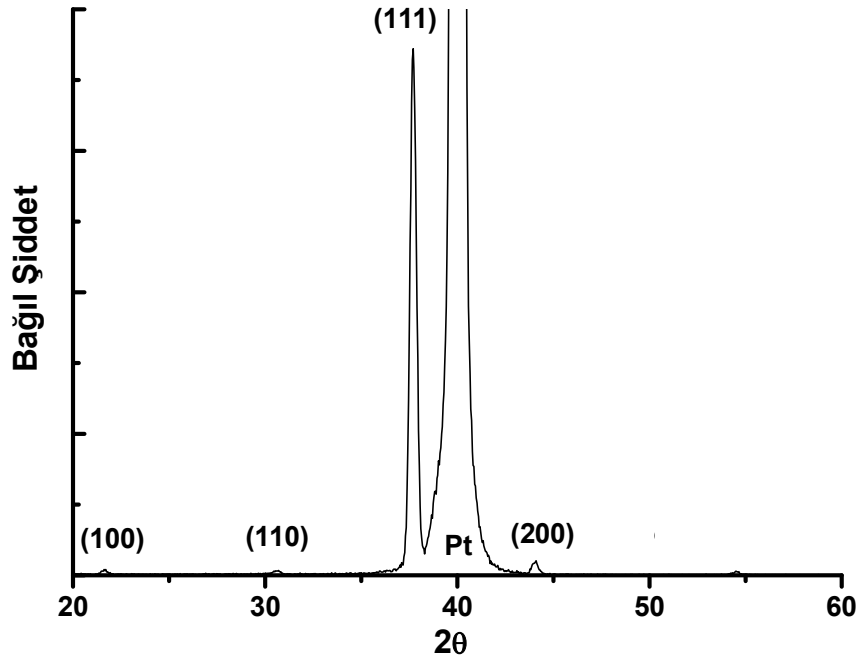
Küçülmenin nedeni kafes içerisinde oktahedral boşlukta bulunan 4+ değerlikli Zr iyonunun ($86 \times 10^{-12} \text{m}$) yerini alan Ti iyonunun ($74.5 \times 10^{-12} \text{m}$) Zr'a kıyasla daha küçük boyuta sahip olmasıdır. Dolayısıyla kurşun zirkonattaki Ti oranı arttıkça birim kafes boyutları daha da küçülmüştür.

Bu çalışmada, yapıda bulunan Ti miktarı başlangıç öncü çözeltisi hazırlanırken hassas olarak eklenmiş ve daha sonra da ısıl işlemden geçmiş filmlerdeki Ti miktarı X-ışınları fluoroskopi analizi ile doğrulanmıştır.

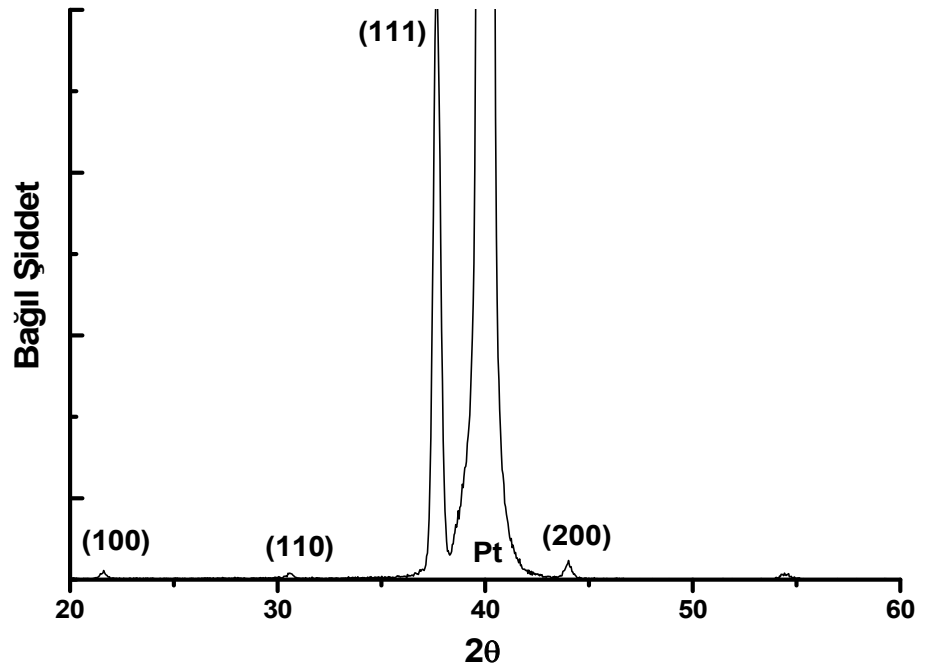
Ti katkısından sonra, %1 (B12) ve %5 (B13) oranlarında Ce katkılı filmlerin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmektedir. Tüm filmler yine tamamen $[111]_{\text{pc}}$ tercihli yönlenmeye sahiptirler. Fakat Ce katkısı titanyumda olduğu gibi bir pik kaymasına yol açmamıştır. Çünkü Ti katkısı yapının AFE'den FE'e geçişine neden olmuştur. Fakat bu durum Ce katkısı için söz konusu değildir.



Şekil 4.7: Katkısız ve farklı oranlarda Ti-katkılı filmlerin düzlemler arası mesafelerinin Ti oranına bağlı grafiği.



Şekil 4.8: %1 Ce katkılı (B12) filmin XRD deseni.



Şekil 4.9: %5 Ce katkılı (B13) filmin XRD deseni.

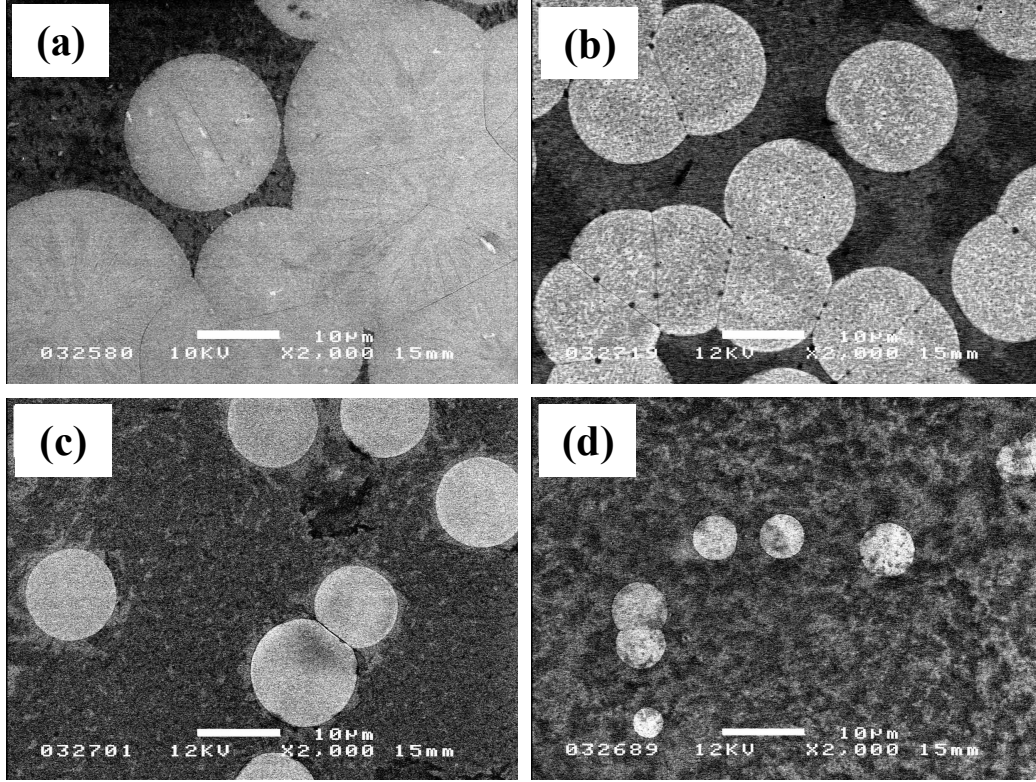
4.2. PZ Filmlerin Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi

PZ filmlerin X-ışınları ile yapısal analizleri yapıp kristalografik yönlenmeleri sunulduktan sonra bu bölümde mikroyapısal özellikleri incelenecektir. Mikroyapısal özellikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik mikroskop ve taramalı prob mikroskobu (SPM) ile incelenmiştir.

4.2.1. Tercihli yönlenmeye sahip olmayan filmlerin mikroyapısı

Mikroyapı incelemelerine A ince film numuneleri ile başlanmıştır. Yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop incelemeleri A numunelerinin iki fazlı mikroyapıya sahip olduklarını göstermektedir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11). Bu ikili mikroyapı yuvarlak şekilde rozetlere benzer olan faz (rozet fazı olarak isimlendirilebilir) ile bunların arasında bulunan ikinci bir fazdan (matris fazı) oluşmaktadır. Benzer bir mikroyapı başka araştırmacılar tarafından zirkonyumca zengin PZT bileşimlerinde (Pintilie ve diğ., 2004a ve 2004b), sentez sırasında kurşun kaybına uğrayan PZT bileşimlerinde (Wang ve diğ., 1999, 2000, 2001 ve 2004b) ve üretim koşullarına bağlı olarak bazı PZT bileşimlerinde de (Es-Souni ve diğ., 2001 ve 2002) gözlenmiştir. Bu tez çalışması ve literatürdeki benzer çalışmalar göz önüne alındığında rozet ve matristen oluşan bu iki fazlı mikroyapının üretim koşullarına bağlı olarak PZT'nin zirkonyumca zengin bileşimlerinde yaygın olarak görülen bir faz olduğu sonucuna varılmıştır.

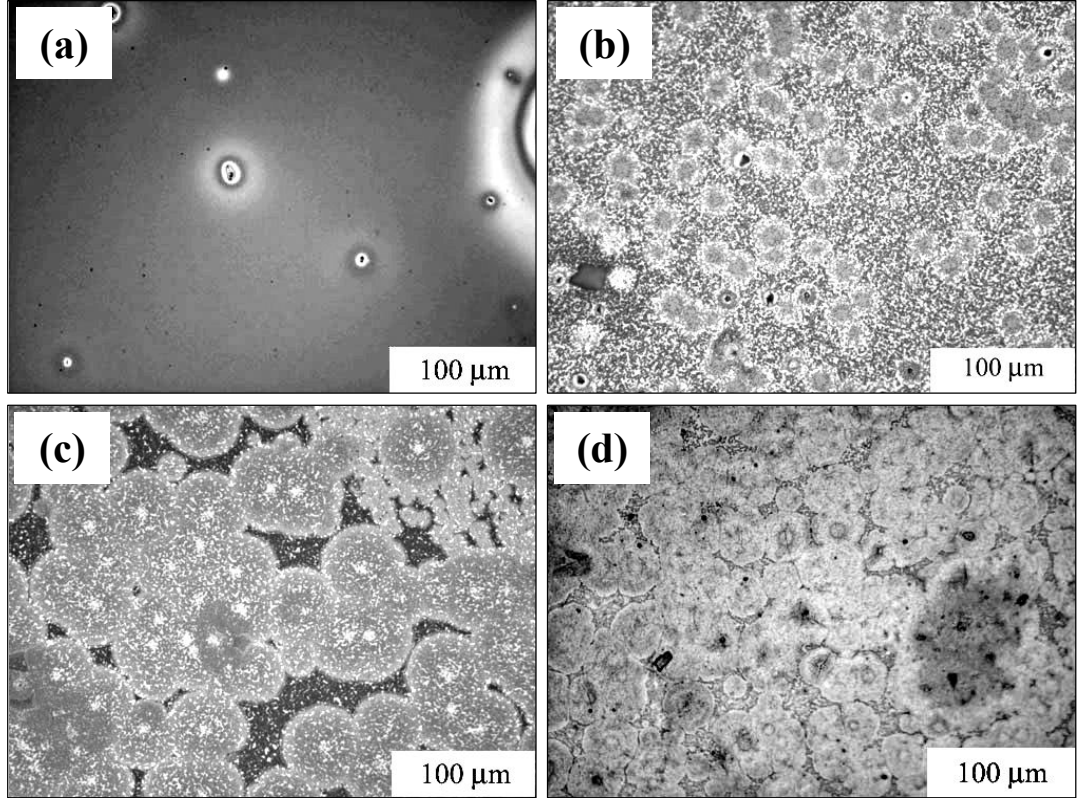
Şekil 4.10'da verilen SEM mikrograflarından görüldüğü gibi katkı elementine bağlı olarak iki fazlı mikroyapıdaki rozet fazının miktarı ve büyüklüğü değişmektedir. Örneğin Şekil 4.10(b)'de Er katkılı A5 filminin rozet yapısı filmin yüzeyini büyük oranda kaplarken ve rozetlerin çapı 10 μm 'nin üzerinde iken aynı şartlarda üretilmiş Ce katkılı A4 filminde rozetler 3-5 μm boyutunda ve eser miktardadır (Şekil 4.10(d)). Bu sonuçlar katkı elementlerinin çekirdeklenme ve büyümeye önemli oranda etki ettiğini göstermektedir (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a). Katkı elementlerine bağlı olarak rozet fazının miktarı ve yaygınlığında görülen bu değişim literatürde Nb ilavesine bağlı olarak Zr'ca zengin PZT'de de gözlenmiştir (Pintilie ve diğ., 2004a ve 2004b).



Şekil 4.10: PZ ince filmlerin SEM mikrografları: (a) A11, (b) A5, (c) A2 ve (d) A4 numuneleri. (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a)

Şekil 4.10(b), 4.10(c) ve 4.10(d)'de mikroyapısı verilen sırasıyla A5, A2 ve A4 kodlu filmler 600°C'de yaklaşık 240 nm olarak üretilmiştir. Fakat katkı ve katkısız PZ filmler aynı sıcaklıkta 120 nm olarak üretildiğinde yok denecek kadar az rozet fazı olduğu saptanmıştır. Şekil 4.11(a)'da verilen optik mikrograf bunu açık bir şekilde göstermektedir. Bu gözlem artan film kalınlığının kristalleşmeyi arttırdığına işaret etmektedir.

Katman sayısı ve sıcaklığın mikroyapıya etkisi Şekil 4.11'de farklı kalınlıklardaki A1, A6, A7 ve A8 kodlu katkısız PZ ince film numuneleri için sergilenmiştir. Artan ısı işlem sıcaklığı ve film kalınlığına bağlı olarak rozet fazının bağıl miktarının ve film yüzey alanına oranının arttığı gözlenmiştir. 700 °C'de ısı işlem görmüş 240 nm (A7) ve 400 nm (A8) kalınlığa sahip filmlerde görüldüğü gibi rozetlerin boyutu artmış ve giderek birbirilerine temas ederek film yüzeyini büyük oranda kaplamıştır (Şekil 4.11(c) ve Şekil 4.11(d)). Bu özellik hem katkısız hem katkılı filmler için geçerlidir.

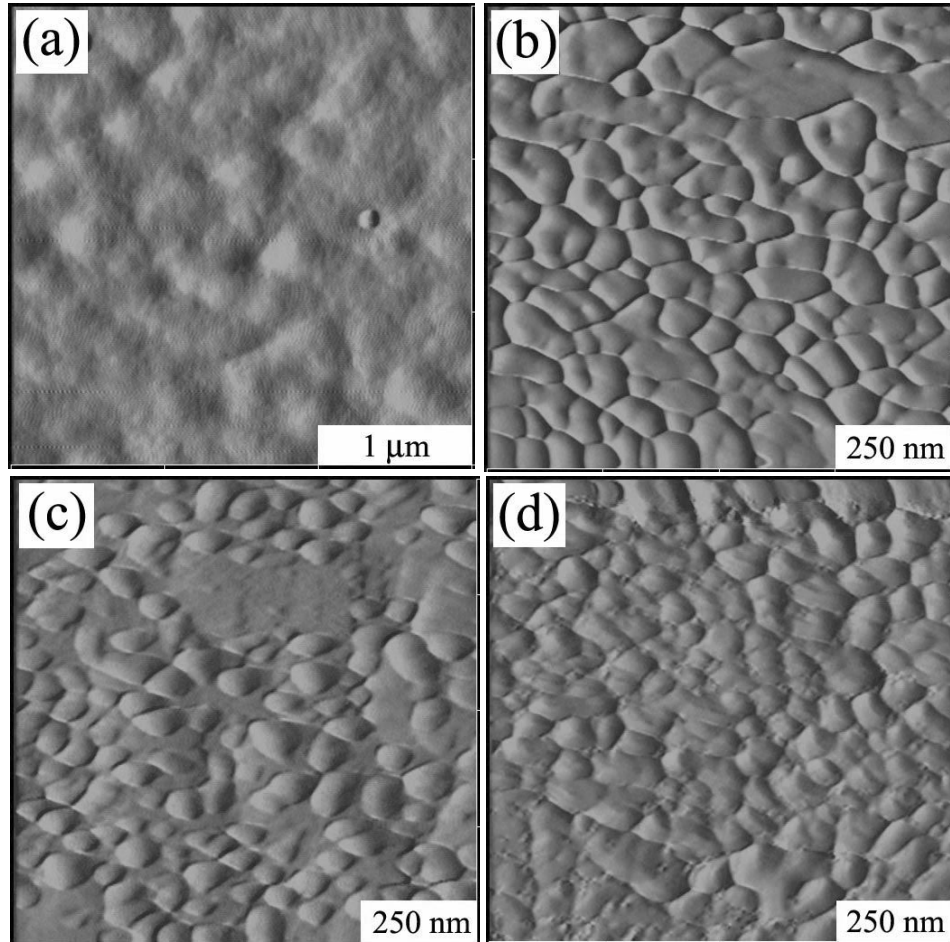


Şekil 4.11: (a) A1, (b) A6, (c) A7 ve (d) A8 katkısız ince film numunelerinin optik mikroskop mikrografları.

Burada gözlenen katman etkisi aslında filmin kalınlığı ile ilgili değil üretim yöntemiyle ilgilidir. Deneysel kısımda da açıklandığı gibi filmlerin üretimi sırasında organikleri uçurma ve kristalleştirme ısı işlemleri her katta tekrarlanmıştır. Dolayısıyla katman sayısı arttıkça alttaki katmanların gördüğü ısı işlem sayısı ve süresi de artmaktadır. Buna bağlı olarak daha kalın filmlerde rozet fazının daha yüksek oranda olduğu açıktır. Benzer bir mikroyapı katkılı filmlerde de gözlenmiştir.

Filmlerin mikroyapısal özellikleri ve yüzey morfolojisi taramalı prob mikroskobu (SPM) ile daha da ayrıntılı olarak incelenmiştir. A1 filminin yüzeyinde rasgele bir bölgeden yapılan SPM incelemesi Şekil 4.12(a) verilmiştir. Bu SPM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi A1 filmi belirgin bir karakteristiğe sahip değildir. Çünkü 600°C, 120 nm kalınlıklı PZ filmlerin perovskite fazında kristalleşmesi için yeterli bir ısı işlem sıcaklığı değildir. Bu sonuç aynı film için XRD ve SEM sonuçlarını destekler niteliktedir. Öte yandan sıcaklık 800°C'ye çıkarıldığında filmlerin yüzeyleri büyük oranda rozetler ile kaplanmıştır. Şekil 4.12(b)'de A12 filminin rozetlerinin birinden

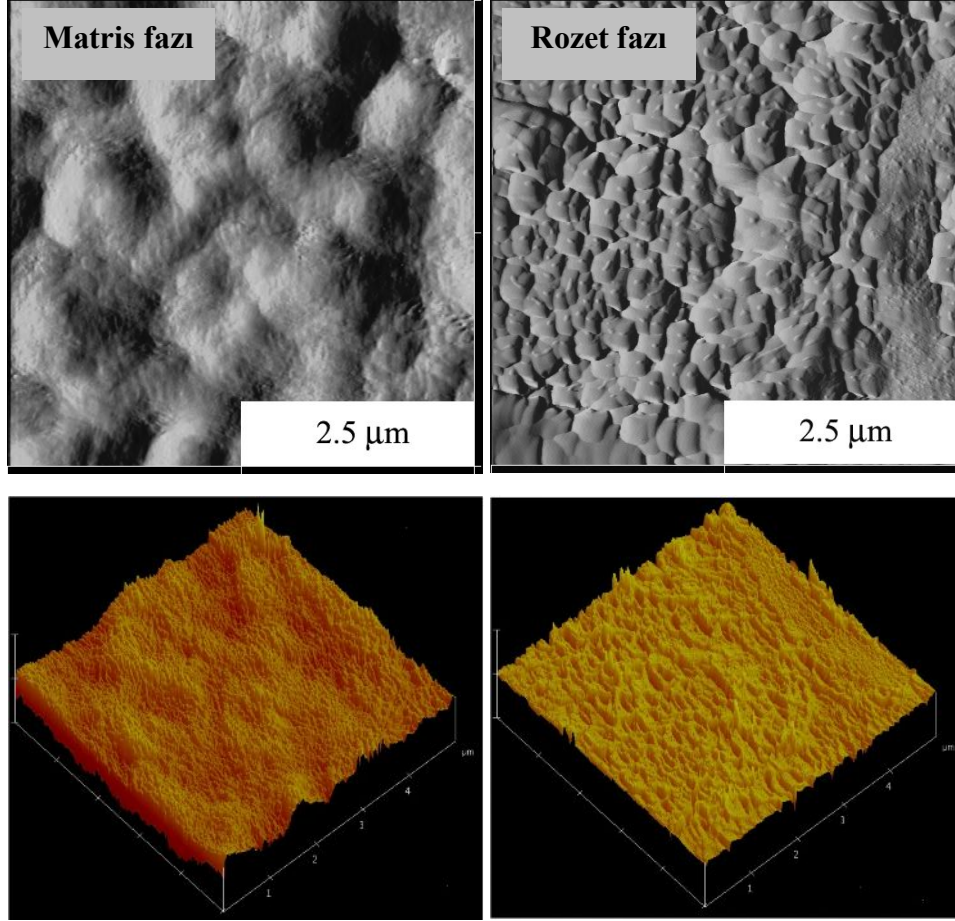
alınan SPM görüntüsü verilmiştir. Bu mikrografta da görüldüğü gibi rozet polikristalin bir yapıya sahiptir. Şekil 4.12(c) ve 4.12(d) ise A15 ve A14 film numuneleri ile katkı elementlerinin etkisi görülmektedir. Bu mikrograflardan katkı elementlerinin sadece rozet/matris oranında değil aynı zamanda rozet içerisindeki tane morfolojisinde de farklılığa yol açtığı görülmektedir (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).



Şekil 4.12: (a) A1 (katkısız), (b) A12 (katkısız), (c) A15 (Er-katkılı) ve (d) A14 (Ce-katkılı) ince film numunelerinin SPM görüntüleri (filmler~120 nm kalınlığındadır) (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).

Bunlara ek olarak SPM ile rozet ve matris yapıları karşılaştırılmalı olarak A10 üzerinde incelenmiştir (Şekil 4.13). Buradan anlaşılacağı gibi rozet fazı tamamen polikristalin bir yapıya sahipken matris fazı 700°C’de de belirgin bir karakteristiğe sahip görünmemektedir. Matris fazının rozete oranla daha kaba bir yüzeye sahip

olduğu da yine Şekil 4.13'te verilen topografik görüntülerde görülmektedir. Matris ve rozet fazının bu yapısı tüm A film numuneleri için geçerlidir.

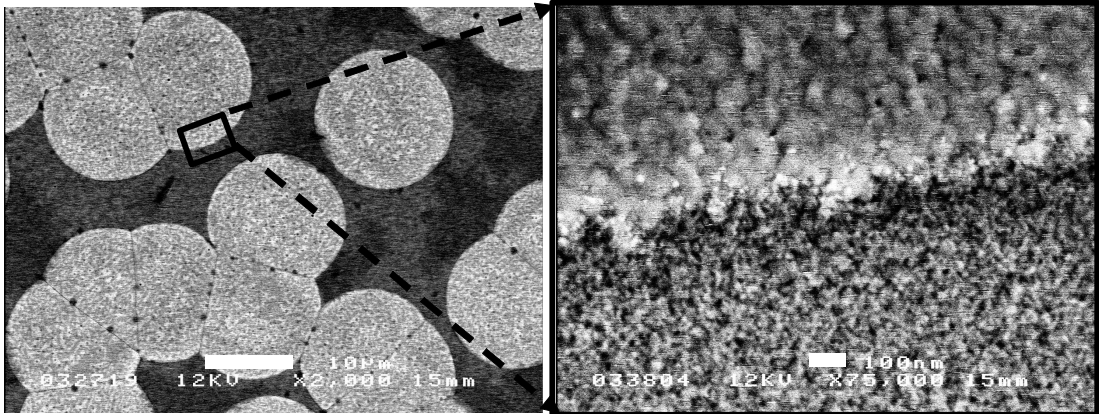


Şekil 4.13: Ce katkılı PZ ince filmin (A10) matris ve rozet fazından alınmış SPM görüntüleri (Veri kontrast ölçütü 0-5 nm arasındadır).

Rozet ve matris fazı taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde SPM ile gözlenemeyen detaylarda görülebilmektedir. Şekil 4.14(a)'da verilen iki fazlı mikroyapının rozet-matris ara yüzeyi daha yüksek büyütmede incelendiğinde (Şekil 4.14(b)) her iki fazın da polikristalin bir yapıya sahip olduğu ve iki faz arasındaki temel morfolojik farkın tane boyutu olduğu görülmektedir. Matris fazı çok ince taneli (~10 nm) bir yapıya sahipken rozet fazı daha iri taneli (~100 nm) bir yapıya sahiptir (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b). Literatürde matris fazının nanokristalin yapıda pyrochlore olduğu öne sürülmekte (Wang ve diğ., 1999, 2000, 2001 ve 2004b; Pintilie ve diğ., 2004a ve 2004b) ve hatta bazı çalışmalarda (Es-Souni ve diğ., 2001 ve 2002) matris fazının tane yapısı içermeyen bir görünüm arzettiği belirtilmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen ve Şekil 4.14'te verilen mikroyapı pyrochlore fazının

nanokristalin (nanometre mertebelerinde boyuta sahip kristalin tanelerden oluşan) yapısını açık bir şekilde ilk kez ortaya koymaktadır. Pyrochlore matris fazının tane boyutu bu şekilden de görüldüğü gibi çok küçüktür (~10 nm), dolayısıyla bu fazın XRD ile saptanması güçtür. Nitekim literatürde de bu güçlükten bahsedilmiştir (Pintilie ve diğ., 2004a ve 2004b). Bununla birlikte Şekil 4.1(a)'da verilen XRD sonuçları da PZ ince filmlerde özellikle düşük ısı işlem sıcaklığı uygulandığında kristalin bir pyrochlore fazının varlığına işaret etmektedir. XRD deseninde pyrochlore'a ait 29°deki pikin genişliği de bu fazın nanoboyutunun bir diğer kanıtıdır.

Literatürde kurşun kaybına bağlı olarak iki fazlı mikroyapının gözleendiği çalışmalarda (Wang ve diğ., 1999, 2000, 2001 ve 2004b) rozet fazının kristalin bir yapıya sahip olduğu ve perovskite yapısında kristalleştiği belirtilmiştir. Yine Wang ve diğ. bu çalışmalarında artan rozet miktarına bağlı olarak XRD desenlerinde perovskite pik şiddetlerinde artış gözlemiştir. Literatürdeki adı geçen çalışmalarda göre rozet yapısının kristalin bir yapıya sahip olduğu X-ışınları kırınımı incelemeleri ile açık bir şekilde kanıtlanmıştır. Literatüre koşut bir şekilde bu tez çalışmasında da X-ışınları ile filmin perovskite kristalin yapıda olduğu gösterilmiştir. Ayrıca tezde bu noktaya kadar sunulan deneysel sonuçlarda XRD desenleri ve mikroyapılar birlikte incelendiğinde artan rozet fazına paralel olarak XRD pik şiddetlerinin arttığı, yani kristalinitenin arttığı da gösterilmiştir.



Şekil 4.14: (a) PZ ince filmin (A5) iki fazlı mikroyapısı ve (b) rozet-matris ara yüzeyinin yüksek büyütmede (x75000) incelenmesi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).

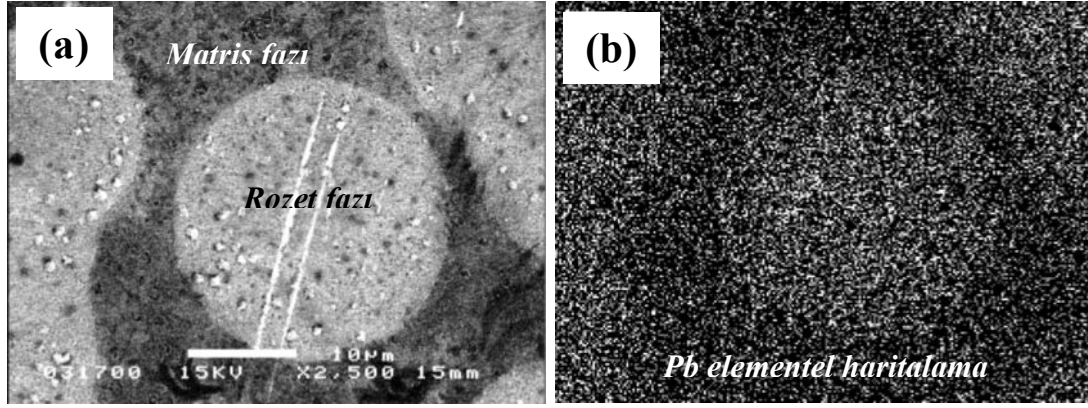
Fakat bu tez çalışmasının bu noktada literatüre getirdiği asıl özgün katkı, Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'te sunulan mikroyapı görüntülerinde de görüldüğü gibi rozet yapısının polikristalin bir yapıya sahip olduğunun, yani her bir rozetin çok sayıda taneden oluştuğunun SEM ve SPM görüntüleri ile net olarak ilk kez kanıtlanmış olmasıdır. Literatürde rozet yapısı ve filmlerin genel olarak mikroyapıları detaylı olarak incelenmemiştir, fakat mikroyapının fiziksel özellikler ve bu özelliklerin yorumlanması noktasında kritik bir öneme sahip olduğu tezin ileriki bölümlerinde sergilenmiştir. Yine Şekil 4.14(b)'de rozet-matris arayüzeyinden alınan görüntü de literatürde pyrochlore fazının nano boyutta tanelerden oluştuğuna yönelik teorik öneriyi net olarak deneysel verilerle destekleyen ilk SEM mikrografıdır. Yapılan mikroyapı incelemeleri iki fazlı mikroyapının oluşumu ve gelişimine ilişkin aydınlatıcı bir çalışma olmuştur ve buna ilişkin önerilen mekanizma bölüm 4.2.4'te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

4.2.2. İki fazlı mikroyapının EDS ile incelenmesi ve tanımlanması

Bu noktaya kadar SEM ve optik mikrografları incelenen tüm filmlerde yapının rozet ve matris fazı olarak isimlendirilen iki fazdan oluştuğu görülmektedir. Mikroyapının elektriksel özellikler üzerinde büyük etkisi vardır ve bu nedenle bu yapının çok daha iyi anlaşılması ve mümkünse daha da iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle matris ve rozet fazının oluşumu ve aralarındaki farkın neden kaynaklandığı taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS) ile detaylı olarak incelenmiştir. Kurşun zirkonat yapısında kurşun (Pb) zirkonyuma oranla çok daha düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve uçucudur. Isıl işlem sıcaklığı yükseldikçe de uçuculuğu artmaktadır. Bu nedenle SEM-EDS ile yapılan elementel dağılım analizinde Pb üzerinde odaklanılmıştır. Bu amaçla örnek olarak A11 filmi incelenmiştir. Şekil 4.15(a)'da SEM görüntüsü verilen bölgenin Şekil 4.15(b)'de EDS ile kurşun için yapılmış elementel haritalama analizi sunulmuştur.

Şekil 4.15'te Pb için yapılan SEM-EDS çalışmasından açıkça görülmektedir ki rozet fazı kurşunca zengin bir yapıya sahiptir. Buna karşılık olarak rozetler arası faza yani matris fazına baktığımızda bu faz kurşunca fakir bir yapıya sahiptir (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a). Bu sonuçlar pyrochlore fazının perovskite fazına oranla kurşunca daha

fakir olduğu ve dolayısıyla kurşun eksikliği durumunda oluşma olasılığının daha yüksek olduğunu işaret eden literatürle (Es-Souni ve diğ., 2001 ve 2002) uyum içerisindedir.



Şekil 4.15: (a) A11 filminin SEM görüntüsü ve (b) bu filmin Pb için elementel haritalaması (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).

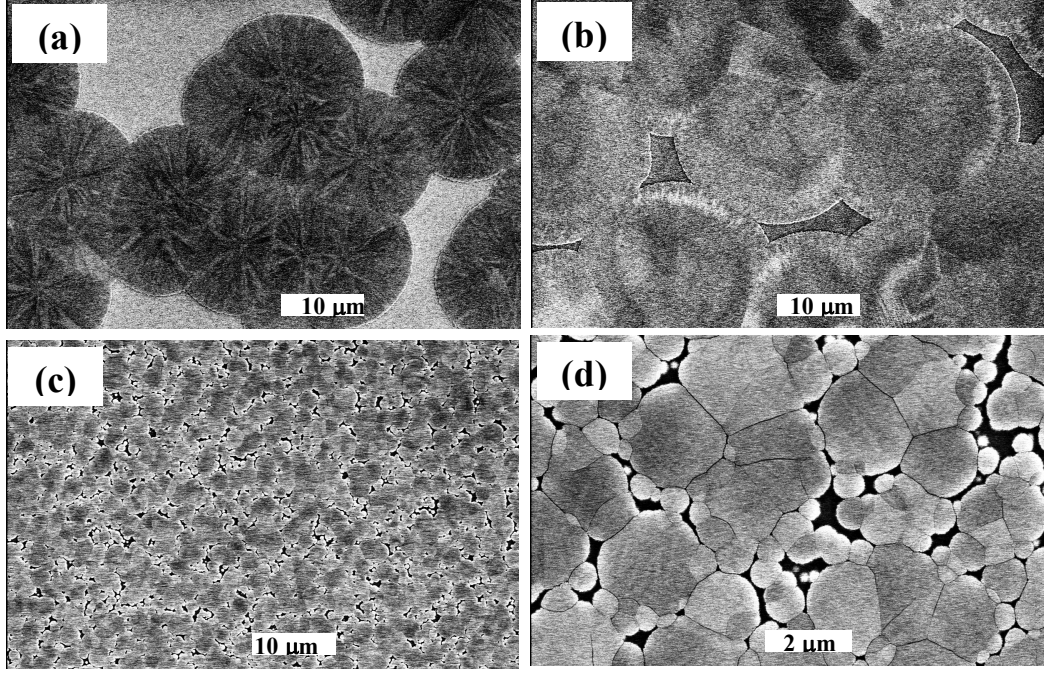
4.2.3. $[111]_{pc}$ tercihli yönlenmesine sahip filmlerin mikroyapı incelemeleri

XRD incelemelerinden anlaşıldığı üzere A yöntemiyle üretilen filmlerinin hiçbiri tercihli bir kristalografik yönlenmeye sahip değildir. Üretim koşulları film özellikleri üzerinde çok etkili olduğundan daha iyi özellikler elde etmek için üretim yönteminde bir takım değişiklikler yapılmıştır. Böylece PZ filmler B yöntemi (Şekil 3.2) kullanılarak elde edildiğinde, $[111]_{pc}$ tercihli yönlenmeye sahip filmler elde edilmiştir. Bu kısımda $[111]_{pc}$ yönlenme ile elde edilen B kodlu filmlerin mikroyapısal özellikleri incelenerek tartışılacaktır. Bu numunelerin üretim koşulları Tablo 3.2’de ayrıntılarıyla sunulmuştur.

Şekil 4.16’da 200 nm kalınlığa sahip olan B1, B2 ve B3 numunelerinin SEM mikrografları görülmektedir. B1 filminin SEM görüntüsüne baktığımızda (Şekil 4.16(a)) mikroyapının genel olarak geniş yuvarlak bölgeler olan rozetler ile yine bunların arasındaki matris fazından oluştuğu görülmektedir. Bu yapı Bölüm 4.2.1’de incelenen ve A yöntemiyle elde edilen filmlere benzer bir yapıdır. Fakat rozet oranı B yöntemi ile stokiometrik çözelti kullanarak elde edilen filmde bile artarak bir

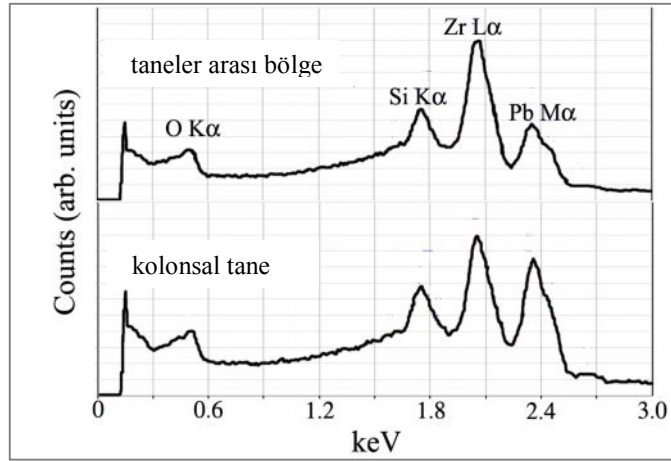
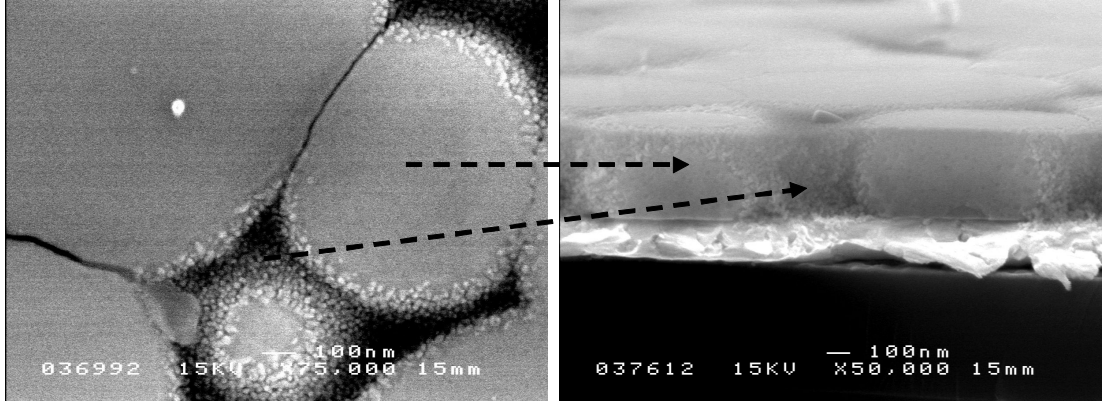
iyileştirme elde edilmiştir (Şekil 4.16(a)). SEM enerji dağılım spektroskopisi incelemeleri sonucu bir önceki kısımda açıklandığı gibi rozetler kurşunca zengin fakat matris fazı kurşunca fakir bölgelerdir. Yapıdaki bu kurşun eksikliğinin telafi edilmesi ve olabildiğince homojen bir mikroyapı elde edilebilmesi için öncü çözeltiye %20 mol kurşun ilavesi yapılmıştır. Yani B yönteminde ilk değişiklik bu kurşun ilavesi olup PZ filmler %20 mol Pb fazlasına sahip çözelti ile elde edilmiştir. Şekil 4.16(b)'de %20 Pb fazlasına sahip B2 kodlu filmin SEM mikrografi görülmektedir. Buradan da açıkça görüleceği gibi Pb artışı ile kristalizasyonda ve perovskite fazında artış olmuştur. Böylece daha iyi bir mikroyapı elde edilmiştir. Kurşun ilavesi ile rozet fazı çok daha genişlemiş ve nerdeyse tüm yüzeyi kaplamıştır. İkinci faz olan matris fazı istendiği gibi çok azdır.

Sonuç olarak stokiyometrik (B1) ve Pb fazlasına sahip çözeltiden hazırlanan (B2) filmler kıyaslandığında Pb fazlasına sahip çözeltiden hazırlanan PZ filmin mikroyapısı beklendiği gibi çok daha iyidir, yani rozet oranı çok daha fazladır. Fakat PZ filmler hala iki fazlı mikroyapıya sahiptir. Ayrıca bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak tartışılacağı gibi bu ikili mikroyapı elektriksel özellikler üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Yine literatürdeki çeşitli çalışmalara (Bae ve diğ. 2000; Huang ve diğ., 1999a ve 1999b) baktığımızda üretim koşullarından özellikle piroliz aşamasındaki kurutma sıcaklığının özellikler açısından çok kritik olduğu belirtilmektedir. Bundan dolayı üniform bir mikroyapı ve tercihli yönelme için kurutma sıcaklığı 250°C'den 150°C'ye değiştirilmiştir. Bu koşullar ile üretilen B3 filminin mikroyapısı incelendiğinde (Şekil 4.16(c)) iki fazlı mikroyapı yerini homojen ve taneli bir mikroyapıya bırakmıştır, fakat yinede çok az da olsa taneler arasında karanlık bölgeler görülmektedir. B3 filminin mikroyapısı daha yüksek büyütmede incelendiğinde (Şekil 4.16(d)) çok küçük ölçekte rozet fazına benzer bir yapının tekrar ettiği görülmektedir. Buna ek olarak yine bu perovskite fazın arasında çok sınırlı ikincil faz bölgeleri bulunmaktadır (Menşur Alkoy ve diğ. 2005b).



Şekil 4.16: (a) B1, (b) B2, (c) B3 kodlu katkısız PZ ince filmlerin SEM mikrografları. (d) (c)'nin yüksek büyütmede gösterimi (Menşur Alkoy ve diğ. 2005b).

Bu bölgeler daha da detaylı bir şekilde ve yüksek büyütmede 200 nm yerine 400 nm kalınlıklı olarak aynı şartlarda üretilmiş bir film üzerinde incelenmiştir. Bu amaçla Şekil 4.17'de B8 filminin yüksek büyütmede, yüzeysel ve yan-kesit SEM mikrografları görülmektedir. Bu mikrograftan da net olarak görüldüğü gibi bu filmin yapısı A örneklerinden tümüyle farklıdır. Öncelikle rozet fazına benzeyen açık kontrasta sahip bölgelerin polikristalin olmadığı, tersine tek kristal yapıda ve kolonsal taneler olduğu çok net olarak görülmektedir. Kolonsal tanelerin arasında daha öncede belirtildiği gibi yine çok küçük taneli (~10 nm) bölgeler açıkça görülmektedir. Bu bölgelerin elemental olarak içeriklerini incelemek ve varsa bileşim farklılıklarını ortaya koymak için hem kolonsal taneler üzerine hem de taneler arası bölgelere SEM-EDS ile enerji dağılım analizi yapılmıştır (Menşur Alkoy ve diğ. 2006).

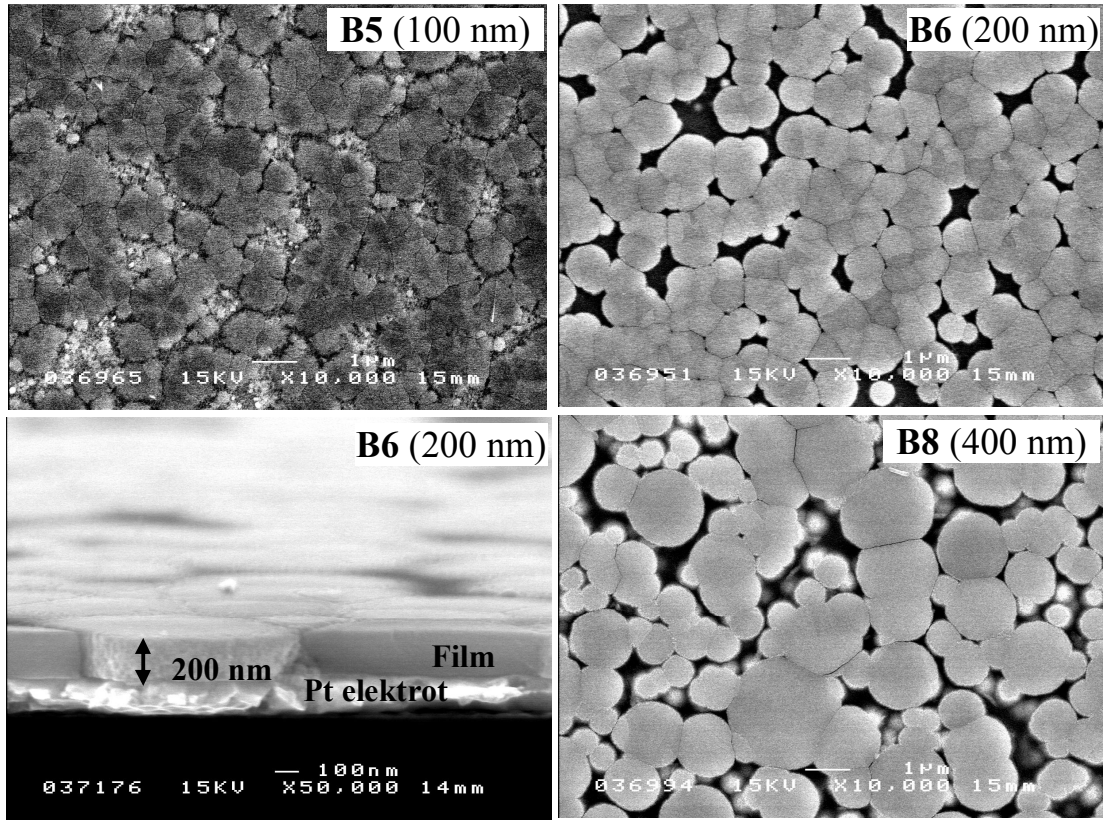


Şekil 4.17: 400 nm lik filmin (B8) yüksek büyütmede yüzey görüntüsü ve yan-kesit SEM görüntüleri ile kolonsal tane ve taneler arası bölgeler için EDS çalışması (Menşur Alkoy ve diğ., 2006).

Şekil 4.17'teki EDS analizinden taneler arasındaki bölgelerde kurşun pikinin ($Pb M\alpha$) taneye kıyasla çok daha zayıf olduğu net olarak görülmektedir. Bu sonuç diğer EDS sonuçları ile uyum halindedir. $[111]_{pc}$ yönlenmiş PZ ince filmlerin yüksek büyütmelerde yapılan SEM ve SEM-EDS incelemeleri sonucunda iki fazlı mikroyapının tümüyle ortadan kaldırıldığı, görece düzgün bir mikroyapının elde edildiği, fakat çok kısıtlı olmakla birlikte yapıda ikincil bir tane sınırı fazının kaçınılmaz olduğu görülmektedir. Sonuç olarak optimum koşullar B3 filmi itibarıyla son şeklini almış ve diğer tüm B filmleri aynı şartlarda elde edilmiştir. Filmlerin kalınlığı SEM kesit fotoğraflarından ~ 200 nm (50 nm/katman) olarak belirlenmiştir (Menşur Alkoy ve diğ., 2006).

Bu noktadan sonra XRD sonuçları (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) Bölüm 4.1'de tartışılmış olan, konsantrasyon etkisinin incelendiği B4, B5, B6, B7 ve B8 katkısız PZ film

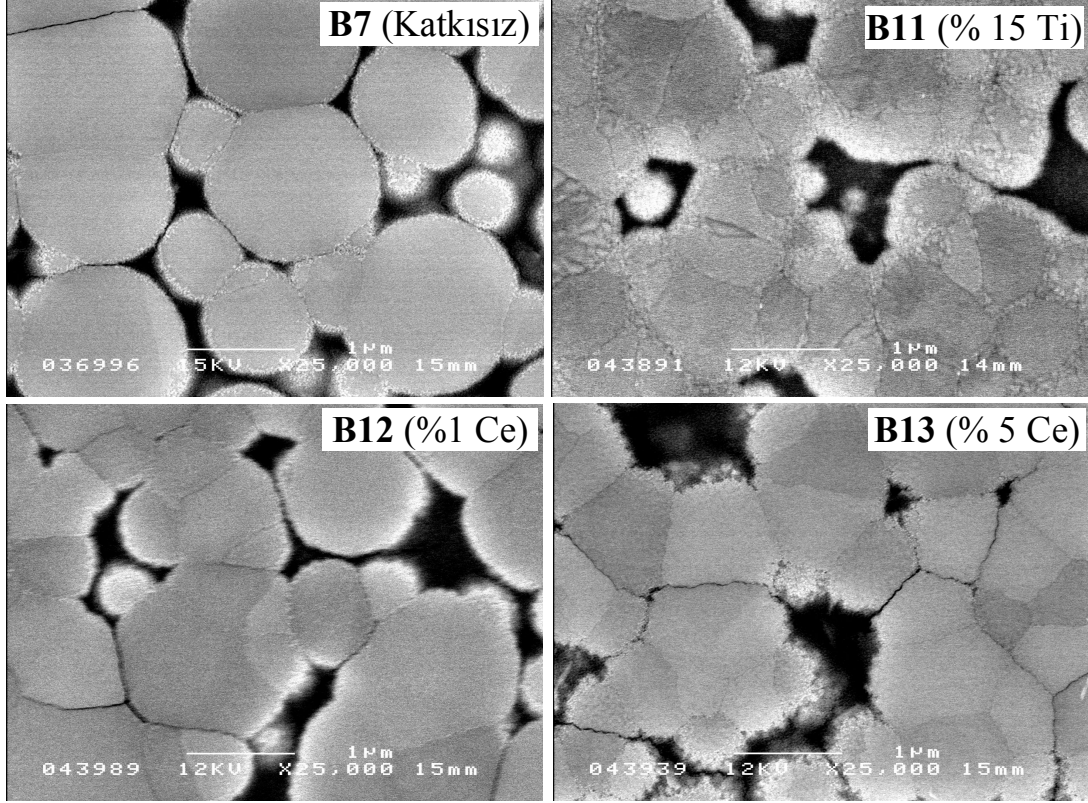
numunelerinin mikroyapıları incelenmiştir. Hazırlanan 50 nm kalınlığındaki B4 filminin XRD incelemelerinden filmin perovskite faza sahip olduğu anlaşılmasına rağmen SEM incelemelerinde kristalizasyonunun çok düşük olduğu görülmüştür. Düşük kristalizasyonun sonucu olarak 50 nm gibi bir kalınlıktaki filmde elektriksel ölçüm alınamamıştır ve bu nedenle B4 numunesi incelenmemiştir. Şekil 4.18’de sırasıyla B5 (100 nm), B6 (200 nm) ve B8 (400 nm) filmlerinin SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.18: Farklı kalınlıklara sahip B5, B6, ve B8 numunelerinin yüzey ve yan-kesit SEM görüntüleri (Menşur Alkoy ve diğ. 2006).

Şekil 4.18’den B5 filminin kristalizasyonunun diğer filmlere göre çok düşük olduğu görülmektedir. Fakat film kalınlığı arttıkça kristalizasyon da artmıştır. 200 ve 400 nm kalınlığındaki B6 ve B8 filmlerinin genel mikroyapısı hemen hemen aynı olduğu halde kalınlık arttıkça tanelerin büyüklükleri artmıştır. Ayrıca B6 filminin yan-kesit SEM mikrografından filmin kolonsal tane büyümesine sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu özellik tüm filmler için geçerlidir. Bu bölümde incelenen katkısız

PZ filmlerden sonra Tablo 3.2’de üretim şartları ve katkı oranları verilen titanyum (Ti) ve seryum (Ce) katkılı PZ filmler hazırlanmıştır.



Şekil 4.19: Optimum üretim koşulları ile katkısız (B7), Ti (B11) ve Ce (B12 ve B13) katkılı olarak üretilen filmlerin SEM mikrografları (film kalınlıkları ~200 nm dir).

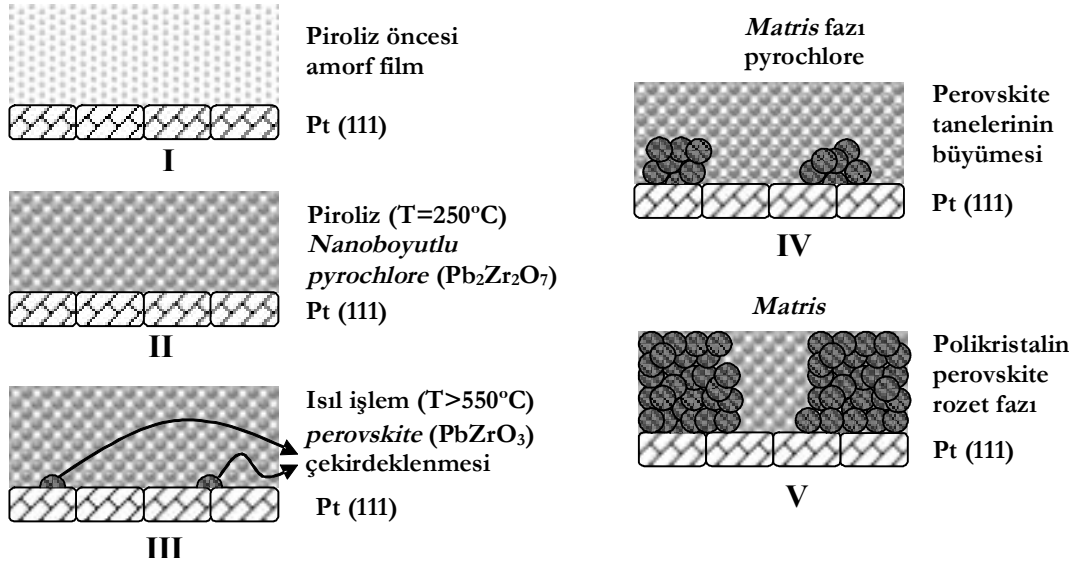
Şekil 4.19’da katkısız B7, Ti-katkılı B11 ve Ce-katkılı B12 ve B13 filmlerinin SEM mikrografları aynı büyütmede (x25,000) verilmiştir. XRD sonuçlarından yönlende bir değişiklik olmadığı anlaşılrsa da bu şekilden katkı elementlerinin filmin mikroyapısında az da olsa değişikliklere yol açtığı açıkça görülmektedir. Katkısız PZ filmlerin taneleri genellikle yuvarlak şekilli iken katkı elementleri özellikle tane sınırlarında görülen bu yuvarlaklığı ortadan kaldırmışlardır. Ayrıca Ti katkısı ile tanelerin birleşmiş alt tanelerden oluştuğu anlaşılmaktadır.

4.2.4. Mikroyapı ve yönlenme oluşum mekanizmaları

Çalışmanın ilk bölümünde A yöntemiyle hazırlanan PZ ince filmlerde iki fazlı bir mikroyapı olduğu gözlenmişti. Yapılan detaylı mikroyapı incelemeleri ve Pb elementel dağılım haritalamaları sonucunda bu mikroyapının oluşumuna ilişkin bu tez çalışmasında Şekil 4.20'de şematik olarak özetlenen aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. İki fazlı mikroyapının perovskite fazının heterojen bir şekilde çekirdeklenmesini temel alan bir mekanizma ile olduğu düşünülmektedir. Isıl işlem öncesi amorf bir yapıya sahip olan filmde (Aşama I) sıcaklığın artışı ile birlikte piroliz sırasında nanokristalin pyrochlore fazı homojen bir çekirdeklenme ile filmin tümünde oluşmaya başlar (Aşama II). Sıcaklık 550°C'ye ulaştığında perovskite fazı en düşük enerjiye sahip olan film-elektrod arayüzeyinde, bölgesel olarak filmde bulunabilecek Pb'ce zengin noktalardan (Es-Souni ve diğ., 2001) çekirdeklenmeye başlar (Aşama III).

Bu aşamadan sonra ilk oluşan perovskite çekirdekleri sonradan oluşacak çekirdekler için düşük enerjili büyüme yüzeyleri yaratacağından, perovskite fazının büyümesi pyrochlore-perovskite arayüzeyinde yeni çekirdeklerin oluşumu ve büyümesi ile devam edecektir (Aşama IV). Pyrochlore fazı perovskite'a oranla kurşunca daha fakir olduğundan bu büyüme sürekli olarak pyrochlore matristen büyüme cephesine Pb atomlarının taşınımı ile devam edecektir. İki boyutlu bir ince filmde bu tür bir büyüme, ilk perovskite çekirdeklerinin olduğu belirli merkezlerden radyal olarak iki boyutta polikristalin perovskite bölgelerinin (Rozet fazı) genişlemesi şeklinde ilerleyecektir (Aşama V).

Rozet bölgeleri ortamda yeterli kurşun bulunduğu ve yeterli süre tanıdığı sürece yeni perovskite tanelerinin büyüme cephesinde çekirdeklenmesi yoluyla genişlemeye devam edecektir. Bu büyüme oluşan çekirdeklerin boyutu nedeniyle tercihli değil rasgele bir karakterde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla perovskite yapı rasgele yönlenmeye sahip olarak büyümektedir. Genişleyen iki rozet bölgesinin karşılaşması durumunda iki bölge arasında düz bir ara yüzey, bir sınır çizgisi oluşacaktır. Bu durum örneğin Şekil 4.14(a) net olarak görülmektedir.



Şekil 4.20: Polikristalin perovskite rozet ve nanokristalin pyrochlore matris fazından oluşan iki fazlı mikroyapının oluşum mekanizması.

Öncü çözeltiliye eklenen kurşun fazlasının mikroyapıda yarattığı iyileştirme [Şekil 4.16(a) ve 4.16(b)] burada önerilen büyüme mekanizmasını desteklemektedir. Burada söz konusu olan iki boyutlu bir büyüme süreci olduğundan rozet fazının miktarı ve yüzeyi ne oranda kaplayacağı bu büyüme süreci için tanınan ısı işlem süresine bağlıdır. Fakat rozet ile matris fazları arasında gözlenen Pb dağılım farkı [Şekil 4.15(b)] kurşunun bu büyüme mekanizmasında kritik bir öneme sahip olduğunu göstermektedir. Kurşunun buharlaşma sıcaklığı ve buhar basıncı yapıyı oluşturan diğer atomlara kıyasla daha düşük olduğundan artan ısı işlem süresine ve sıcaklığına bağlı olarak film yüzeyinden artan miktarda bir kurşun kaybı olacaktır.

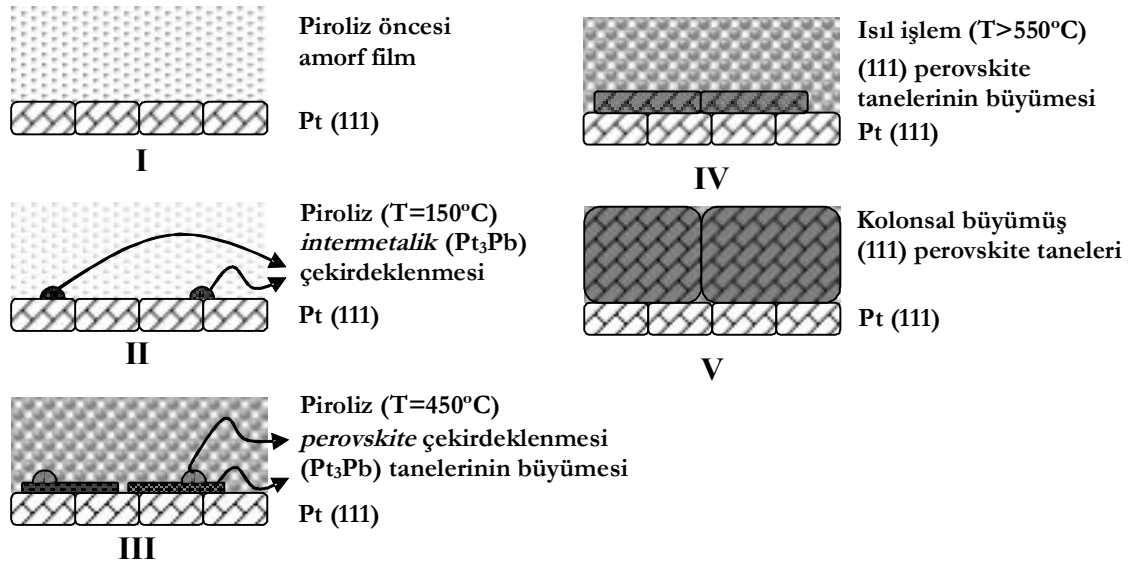
Öte yandan artan ısı işlem süresi ve sıcaklığı perovskite rozet fazının daha hızlı çekirdeklenmesi ve daha büyük bir alana yayılmasını sağlayacaktır. Fakat önceden de belirtildiği gibi bu büyüme kurşunun büyüme cephesine taşınımı ile mümkündür. Dolayısıyla artan ısı işlem süresi ve sıcaklığı rozetlerin büyümesini zıt yönde etkileyen ve birbirini rekabet halinde olan iki sürece yol açacaktır. Bu nedenle rozet fazının büyümesi ve filmin tamamıyla perovskite fazına dönüşümü için ortamda kurşun fazlasına ihtiyaç vardır. Nitekim %20 mol Pb fazlasına sahip çözeltiden hazırlanan filmler stokiometrik çözeltiden hazırlananlara kıyasla çok daha geniş

rozet bölgesine sahiptir. Fakat yapı halen iki fazlıdır ve rozetler arasında halen ikincil pyrochlore fazı bulunmaktadır. Ayrıca rozetler de polikristalin (çok taneli) bir yapıdadır. Bütün bu özellikler bir sonraki bölümde de açıklandığı ve deneysel sonuçlarla kanıtlandığı gibi elektriksel özelliklerde ciddi problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle iki fazlı mikroyapının tümüyle ortadan kaldırılması için üretim koşullarında değişiklikler yapılmış ve düşük kurutma sıcaklığı kullanılarak B yöntemi ile yeni filmler üretilmiştir.

Literatürde PZT esaslı ince filmlerin pirolizi aşamasındaki kurutma sıcaklığının film yönlenmesinde ve mikroyapısında kritik bir öneme sahip olduğu belirtilmektedir (Bae ve diğ. 2000; Huang ve diğ., 1999a ve 1999b). Bu tez çalışmasında da daha düzgün bir mikroyapı ve tercihli yönlenmeye sahip bir film elde edilmesi istendiği için kurutma sıcaklığı 250°C'den 150°C'ye indirilmiştir. Bunun sonucunda Şekil 4.16(c) ve 4.16(d)'de görüldüğü gibi tümüyle farklı bir mikroyapı ve tümüyle [111]_{pc} yönlenmiş bir film elde edilmiştir. Bu mikroyapıda perovskite taneleri çok daha büyük boyutta ve kolonsal (film-elektrot ara yüzeyinden filmin üst yüzeyine kadar kesintisiz uzanan taneler) yapıdadır. Bu filmin büyümesine ilişkin önerilen mekanizma da Şekil 4.21'de özetlenmiş ve aşağıda açıklanmıştır. Bu mikroyapının oluşumunda yarı kararlı bir intermetalik fazın rol aldığı düşünülmektedir.

Literatürde (Huang ve diğ., 1999a ve 1999b) PZT'nin [111]_{pc} büyümesinde rol alan bir Pt₃Pb fazının varlığı saptanmıştır. Kübik yapıya sahip bu faz özellikle daha düşük kurutma sıcaklıklarında elektrot-film ara yüzeyinde [111] doğrultusunda çekirdeklenmektedir. Perovskite kristalleşmesinden önce oluşan bu intermetalik fazın birim kafes parametreleri platin altlığı oranla PZT ile daha yakın bir uyuma sahip olduğundan PZT'nin bu intermetalik faz üzerinde [111]_{pc} doğrultuda çekirdeklenmesi ve büyümesi Pt üzerinde büyümesine göre çok daha kolay olmaktadır. Bu intermetalik fazın tane boyutu da platine oranla çok daha büyük olduğundan yüzeyinde daha büyük PZT tanelerinin epitaksiyel olarak çekirdeklenip büyümesine olanak sağlamaktadır. Sıcaklığın artışı ile birlikte bu faz kararlılığını yitirmekte ve çözünerek yok olmaktadır. Kurutma sıcaklığının düşük olmasının bu fazın kararlılık ömrünü artırdığı saptanmıştır (Huang ve diğ., 1999a ve 1999b). Bu tez çalışmasında üretilen [111]_{pc} yönlenmiş PZ ince filmlerde de benzer şekilde bir

mekanizmanın geçerli olduğu düşünülmektedir. Yani ilk etapta ısıtma işlemi öncesi amorf olan filmde (Aşama I) düşük kurutma sıcaklığına bağlı olarak yarı kararlı Pt_3Pb fazı oluşmakta (Aşama II) ve artan piroliz ve ısıtma sıcaklığı ile perovskite taneleri büyük Pt_3Pb taneleri üzerinde tercihli olarak $[111]_{pc}$ yönünde çekirdeklenmeye başlamaktadır (Aşama III). Artan ısıtma sıcaklığı ve süresi ile birlikte yarı kararlı Pt_3Pb fazı çözünüp yok olmakta ve yerini kolonsal büyüyen büyük perovskite tanelerine bırakmaktadır (Aşama IV). Tüm bu süreçler yine nanokristalin pyrochlore fazının içerisinde gerçekleştiği için ve filmin başlangıçtaki Pb içeriği kritik bir önem taşıdığı için kolonsal taneler arasında çok az miktarda da olsa nano boyutlu pyrochlore tanelerinin kalması kaçınılmaz olmaktadır (Şekil 4.17 ve 4.18).



Şekil 4.21: Tümüyle $[111]_{pc}$ yönlenmiş PZ ince filmlerde düzgün boyut ve dağılıma sahip iri taneli mikroyapının oluşum mekanizması.

4.3. PZ Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada kutuplanmanın (P), sığanın (C) ve sızıntı akım yoğunluğunun (J) elektriksel alana (E) bağlı değişimleri incelenen en temel özelliklerdir. Bunlara ek olarak bazı numunelerde bu özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Ferroelektrik/antiferroelektrik filmlerin uygulamalarında dielektrik bozunma, yani yalıtkan davranış göstermesi gereken bir katının bir anda yıkıcı miktarda akım geçişine olanak tanınması, önemli bir problemdir. Bozunma süreci ilk olarak yüksek enerjili elektronların diğer elektronlara çarparak onları da sürece katmasıyla başlar, yani bu elektronlar bir çığ yaratır. Sıcaklıkla etkin hale gelen iyon hareketliliği vb. mekanizmalar devrede olmayacağı için dielektriklerde gerçek anlamda elektronik bozunma sadece çok düşük sıcaklıklarda ve çok düşük elektriksel iletkenliğe sahip malzemelerde gerçekleşir. Oksit esaslı ferroelektriklerdeki bozunma da geniş bir yelpazedeki diğer dielektrik katımlarla benzer olacaktır. Yani bozunma, elektronların yarattığı çığdan sonra ısıl enerjinin etkisiyle akımın geçmeye devam etmesi şeklinde ilerler. Filmin ve elektrotun elektronik özellikleri bozunma olayının sayısal olarak tanımlanmasında anahtar rol oynar (Scott, 1998). Nicel olarak bu olay

$$eE_B\lambda = ch\nu \quad (4.1)$$

denklemlerle anlaşılır (Scott, 1998). Burada e elektron yükü, E_B bozunmanın gerçekleştiği elektrik alan, λ katottan filme giren elektronların ortalama serbest yolu, c deneysel katsayıdır. $h\nu$ Von Hippel teorisinde kuantumlanmış fakat tanımlanmamış enerjidir. $h\nu$ Scott (1998) tarafından film-elektrot arayüzeyinin kontak potansiyeli olarak tanımlanmıştır. Buna göre (4.1) eşitliği şu şekilde yazılır:

$$eE_B\lambda = c(\phi_M - \phi_{FE}) \quad (4.2)$$

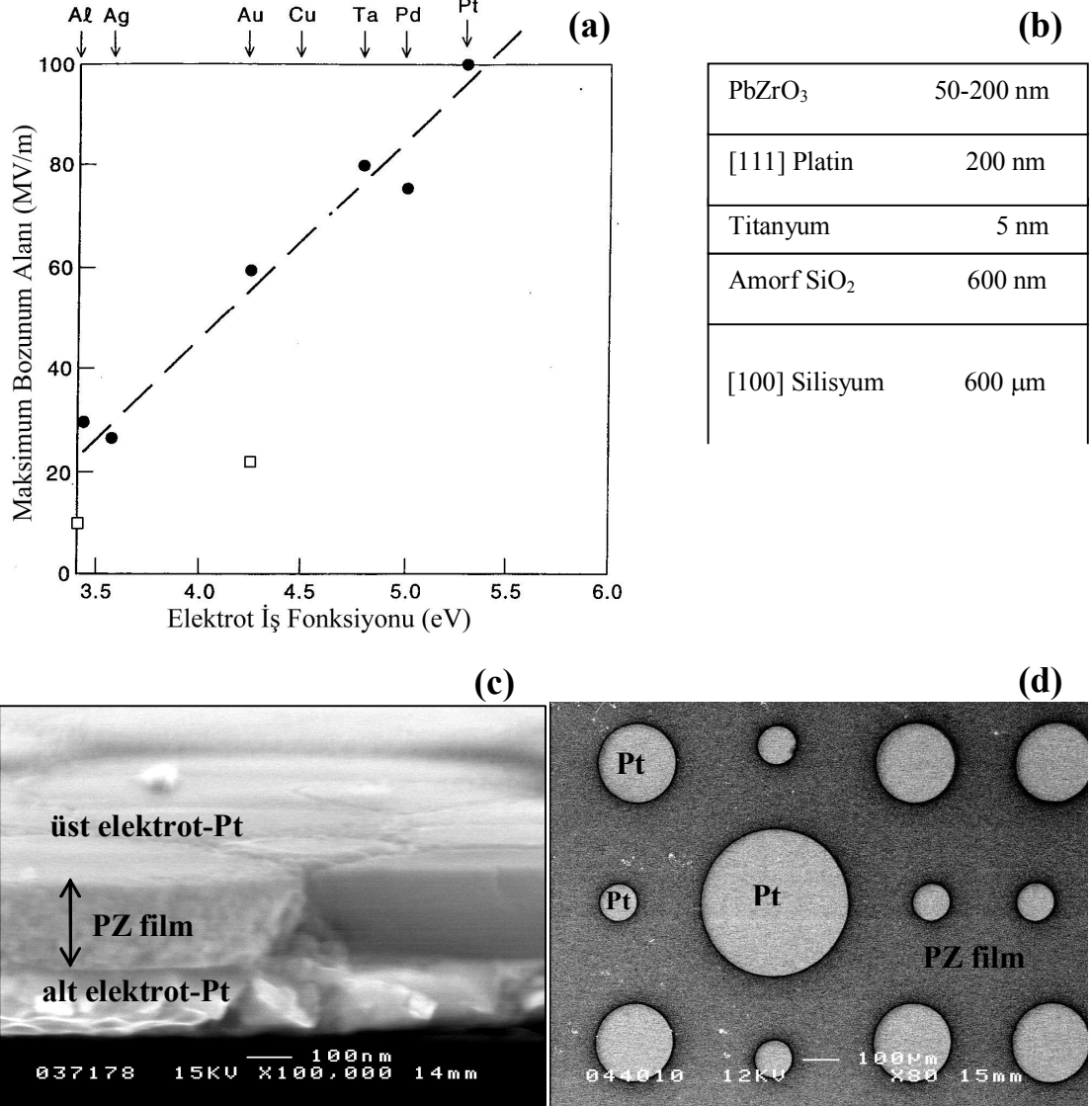
ϕ_M ve ϕ_{FE} sırasıyla metalin ve filmin iş fonksiyonudur. PZT ve BST (Baryum Stronsyum Titanat) için ϕ_{FE} yerine ϕ'_{FE} yazılır ve burada üs ifadesi safsızlık seviyesini ifade etmektedir (yüzey alıcı seviyesi). PLT (Kurşun Lantanum Titanat) /Pt filminin Ni, Cr veya Ti ile omik kontak meydana getirirken Pt, Au veya Ag ile

Schottky kontak oluşturduğu gösterilmiştir. Ferroelektrik filmlerin elektronik özelliklerinde tuzaklar (trap) büyük rol oynamaktadır ve bu nedenle film-elektrot kontağı basit bant diyagramları ile açıklanamaz (Scott, 1998).

Şekil 4.22(a)'da PZT'nin çeşitli metal elektrotlar kullanılması durumunda bozunma elektrik alanının-metal iş fonksiyonuna bağlı olarak değişimini gösteren literatürden alınmış bir grafik verilmiştir (Scott, 2000). Grafikte içi dolu noktasal simgeler Pt alt elektrot üzerine kaplanmış PZT filmde kullanılan farklı üst elektrot metallerini simgelerken, içi boş karesel simgeler Al ve Au alt elektrotlar üzerine kaplanmış PZT filmde Pt üst elektrot kullanılması durumundaki bozunma alanını göstermektedir. Buradan da görüldüğü gibi bozunma elektrik alanı ve metal iş fonksiyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu grafikte de görüldüğü gibi elektrot olarak kullanılabilen metaller arasında en yüksek iş fonksiyonuna sahip olan ve dolayısıyla en yüksek bozunma elektrik alan değerine ulaşılabilen elektrot malzemesi platindir. Yüksek iş fonksiyonu yanında kimyasal kararlılığı ve yüksek sıcaklık dayanımı (Dawber ve diğ., 2005) nedeniyle de tercih edilen platin hali hazırdaki entegre devre teknolojisinde en yaygın kullanıma sahip elektrot malzemelerindedir. Tüm bu verilerin ışığında ve Platin elektrotların avantajları göz önüne alındığında bu tez çalışmasında da Platin alt ve üst elektrotların kullanılması tercih edilmiştir.

Tez çalışmasında PZ filmler ticari olarak kullanılan, Sharp firması tarafından üretilmiş Pt kaplı silisyum altlıklar üzerine kaplanmışlardır. Filmin tabakasal yapısı, her tabakanın varsa kristalografik yönelmesi ve kalınlığı Şekil 4.22(b)'de gösterilmiştir. Bu şekilde de görüldüğü gibi kullanılan altlıklar çok katmanlı bir yapıya sahiptir. Ticari altlıklar silisyum tek kristalinden [100] kristalografik doğrultusuna dik kesilmiş ve optik kalitede parlatılmış 600µm kalınlıktaki yarıiletken Si waferların bir yüzeyinin ısıl oksitleme (thermal oxidation) yöntemiyle 600nm derinliğe kadar yalıtkan SiO₂'ye dönüştürülmesi yoluyla hazırlanır. SiO₂ tabakasının üzerine kaplanacak Pt elektrot tabakasının yapışmasının sağlanması amacıyla, magnetron sıçratma yöntemiyle 5 nm kalınlıkta Ti ara tabakası kaplanmaktadır. Son işlem olarak 200 nm kalınlıktaki Pt elektrotlar DC magnetron sıçratma yöntemiyle kaplanmaktadır. Söz konusu ticari altlıkların üzerine PbZrO₃ filmler spin kaplama yöntemi ile elde edildikten sonra üst Pt elektrotlar bir şablon kullanılarak RF

magnetron sıçratma metoduyla 200 nm kalınlığında laboratuarda kaplanmıştır. Bu şablon ile üst elektrotlar 100, 200 ve 400µm çaplarında elde edilmişlerdir. Şekil 4.22(c) ve 4.22(d)'de PZ ince filmin sırasıyla yan kesit ve üst elektrotlarında açıkça görülebileceği yüzey SEM mikrografları verilmiştir.



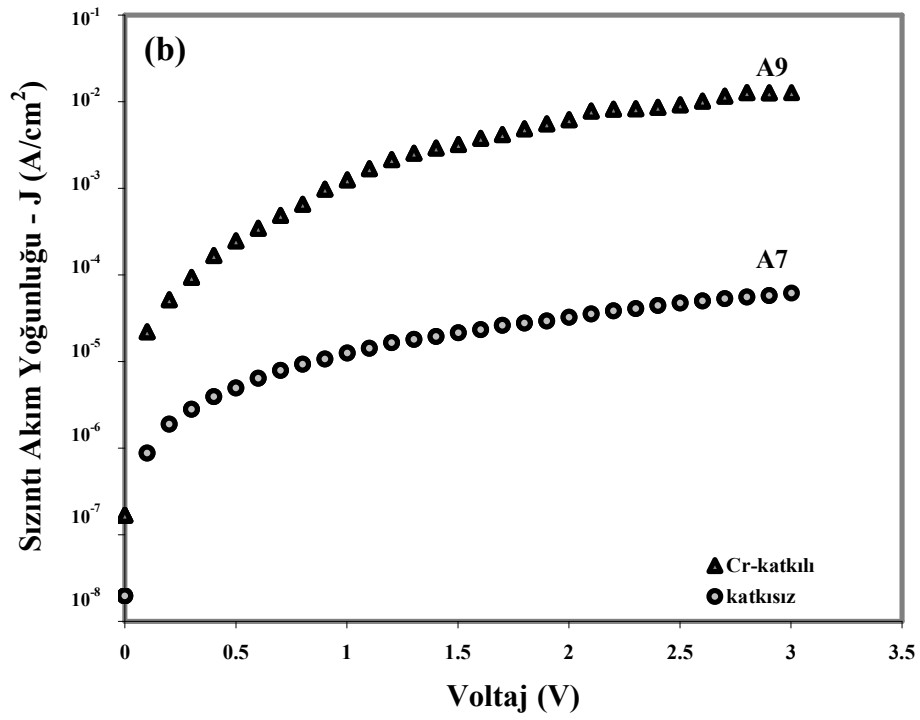
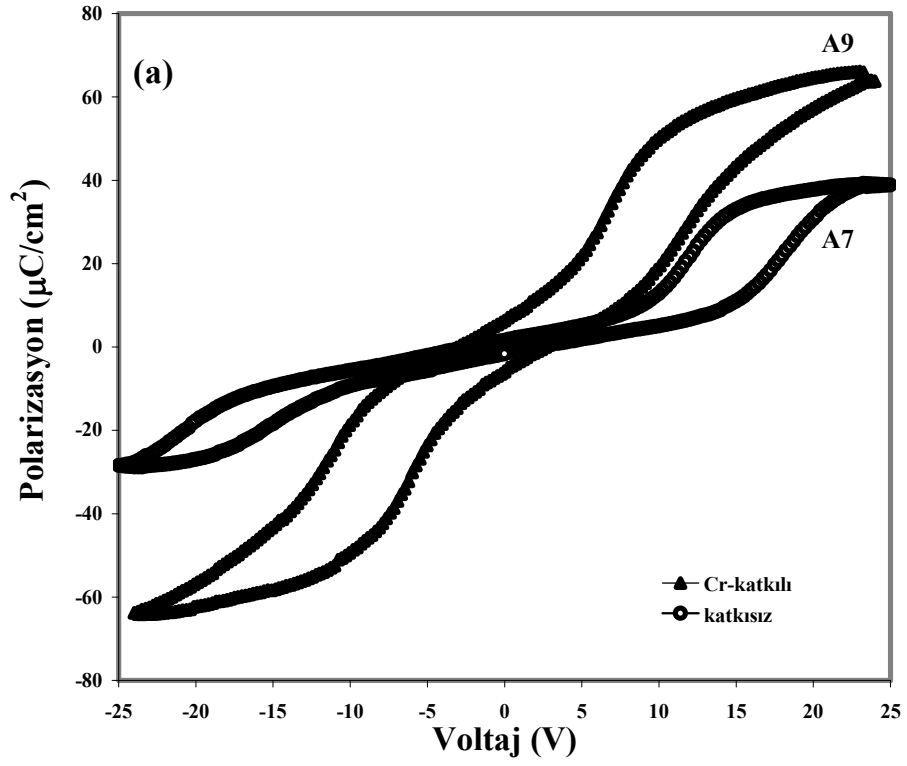
Şekil 4.22: (a) PZT'nin çeşitli metal elektrotlar kullanılması durumunda bozunma elektrik alanının metal iş fonksiyonuna bağlı olarak değişimi (Scott, 2000) (b) PZ filmlerin katmanlarının şematik yapısı, (c) PZ filmin yan-kesitten ve (d) yüzeyden alınan SEM görüntüsü.

4.3.1. Tercihli yönlenmeye sahip olmayan filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi

Bu tez çalışmasında ilk olarak Bölüm 4.2.2’de mikroyapı incelemeleri ayrıntılı olarak tartışılan A kodlu katkılı ve katkısız PZ filmlerin (Tablo 3.1) elektriksel özellikleri incelenecektir. Bu filmler daha önce de açıklandığı gibi Şekil 3.1’de verilen akım şemasındaki deneysel A yöntemi izlenerek elde edilmişlerdir. Bu filmlerin kristalografik yönlenmesi rasgele olup tercihli bir yönlenmeye sahip değildirlir.

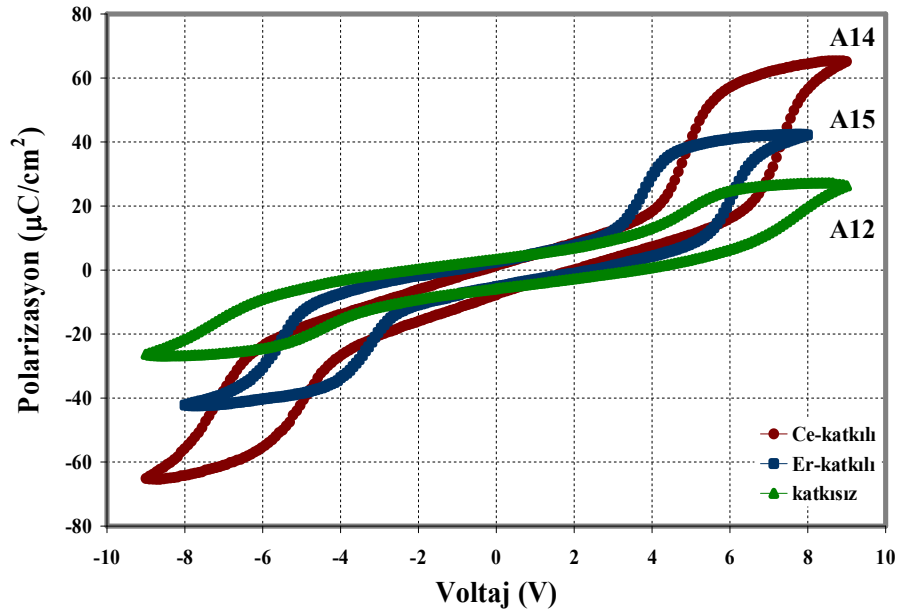
Çalışmanın bu kısmının temel amacı katkı elementlerinin, ısıl işlem sıcaklığının ve film kalınlığının, filmlerin elektriksel özelliklerine etkisinin incelenmesidir. (Mikroyapı sonuçları kısmında bu değişkenlerin mikroyapı üzerindeki etkisi yorumlanmıştır (Bölüm 4.2.2)). Polikristalin yapıdaki bu filmlerde mikroyapının elektriksel özellikler üzerinde büyük etkisi vardır. Bu nedenle üretilen tüm ince filmlerin kutuplanma-voltaj (P-V) ölçümleri yapılarak, elde edilen sonuçlar yapı-özellik ilişkisi temel alınarak yorumlanmıştır.

İlk olarak katkı elementlerinin elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 700°C’de ısıl işlem görmüş katkısız A7 ve Cr-katkılı A9 PZ ince filmlerin P-V histerisiz eğrileri Şekil 4.23’da verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi her iki film de antiferroelektriklikte görülmesi gereken çift histerisiz eğrisine sahiptir. P-V eğrilerinden görüldüğü gibi katkısız A7 numunesinde 39 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ mertebelerinde olan doyumluk kutuplanma değeri (P_{max}), A9 numunesinde Cr katkısı ile birlikte 66 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ mertebelerine ulaşmıştır. Fakat aynı zamanda Cr katkısı ile daha şişkin, yani histerisiz eğrisi içinde kalan alanı daha büyük, bir P-V histerisiz eğrisi ortaya çıkmıştır. Antiferroelektrik malzemelerde elektrik alan uygulanmadığında sıfır olması gereken kalıntı kutuplanma bu filmlerde sıfırdan büyük bir değere ($P_r \neq 0$) sahiptir. Ayrıca Şekil 4.23(b)’de verilen sızıntı akım yoğunluğu ölçüm sonuçlarından da görüldüğü gibi Cr katkılı A9 numunesinde sızıntı akım değerleri katkısız A7 numunesine oranla çok daha yüksektir.



Şekil 4.23: 700 °C’de ısıtılmış katkısız A7 ve Cr-katkılı A9 numunelerinin (a) P-V histerisiz ve (b) J-V eğrileri (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).

Mikroyapı tartışmasında yüksek sıcaklıklarda yapının tümüyle kristalin bir faza dönüştüğü ve perovskite yapıya sahip rozet fazının miktarının önemli oranda arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda katkı elementlerinin yüksek sıcaklıklarda elektrik özelliklere etkisini incelemek için 800°C ısıtma işlemi uygulanarak üretilmiş katkısız A12, Ce- katkılı A14 ve Er- katkılı A15 numunelerinin P-V histerisiz eğrileri Şekil 4.24'te karşılaştırılmıştır. Her üç film de çift histerisiz davranışı göstermektedir ve buna göre yapının antiferroelektrik fazda olduğu söylenebilir. A14 ve A15 numunelerinin histerisiz eğrilerinden görülmektedir ki Ce ve Er ilavesi doygunluk kutuplanmasını önemli ölçüde arttırmıştır ve özellikle Ce katkılı A14 numunesinde doygunluk polarizasyonu $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ mertebelerine ulaşmıştır.



Şekil 4.24: Katkı elementlerinin 800 °C'de ısıtma işlemi görmüş 3 katlı 120 nm kalınlıktaki PZ ince filmlerin P-V histerisiz davranışına etkisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).

Katkı elementlerinin tercihli yönelmeye sahip olmayan PZ filmlerde mikroyapı üzerindeki çarpıcı etkisi (rozet fazının miktarı ve rozetlerin büyüklüğü gibi) Bölüm 4.2.1'de ayrıntılı olarak sergilenmişti. Mikroyapıda gözlenen söz konusu değişimlerin elektriksel özellikleri etkilemesi de kaçınılmaz olacaktır. Fakat burada katkı elementlerinin mikroyapıdan önce içsel (intrinsic), yani atomik boyuttaki olası

etkileri tartışılacaktır. Bu çalışmada kullanılan katkı elementleri daha önce PZ esaslı malzemelerde yaygın olarak kullanılmamış olup, katkı elementlerinin atomik boyutta veya birim hücre temelinde özellikleri nasıl ve hangi mekanizmayla etkilediği literatürde çalışılmamıştır. Dolayısıyla antiferroelektrik PZ filmler tartışılırken yine aynı aileden olan ferroelektrik ince filmlerin literatüründen de yararlanılacaktır.

Kristalin bir katıya eklenen katkı elementleri yerleştikleri konuma ve aldıkları değeriğe göre katı içerisinde noktasal kusurlar yaratabilmektedir. Katıların içerisindeki noktasal kusurların konumu ve elektriksel yükünün ifade edilmesinde Kröger-Vink notasyonundan yararlanılır (Moulson ve Herbert, 2003). Kröger-Vink notasyonunda bir kusur $[M_s^c]$ genel sembolü ile ifade edilir. Burada M kusurun türünü ifade etmektedir. Kusurlar; atomlar (Pb, Zr vb.), atom boşlukları (V), elektronlar (e) veya elektron boşluklarından (h) oluşabilir. Kusuru ifade eden simgenin alt indisi (s) kusurun kristal yapıdaki konumunu, üst indisi (c) ise kusurun yarattığı elektriksel yükü ifade eder. Pozitif yükler (\cdot), negatif yükler ($'$) ve nötr durum (\times) ile ifade edilir. Örneğin; $[Ce_{Pb}^{\cdot}] \rightarrow Pb^{2+}$ konumuna yerleşmiş bir Ce^{3+} atomu pozitif (+1) yüklü bir kusur yaratır veya $[V_o^{\cdot\cdot}] \rightarrow$ Yapıyı terk eden bir O^{2-} anyonu geride pozitif (+2) yüklü bir oksijen boşluğu bırakır.

Katkı elementlerinin koordinasyon sayısına ve oksidasyon durumuna bağlı olarak iyonik yarıçapları incelendiğinde PZ kristal yapısı içerisinde yerleşebilecekleri konumlar ve konumlarına bağlı olarak olası etkileri üzerine öngörülerde bulunulabilir. Tablo 4.1'de PZ'yi oluşturan ve bu çalışmada kullanılan katkı elementlerinin atomik ve iyonik yarıçapları verilmiştir. Tablo 4.1'deki veriler ve bir iyonun ancak boyut olarak kendisinden en fazla %15 farklı boyuta sahip bir iyonun yerini alabileceği kuralı takip edilerek bu iyonların ABO_3 perovskite yapısında hangi iyonun yerine geçebileceği belirlenebilir (Boyle et al. 2002).

Ayrıca +2 ile +6 arasında değerlikleri alabilen Cr'un +4'ün üzerinde değerlik alması durumunda yapıdaki +2 değerlikli oksijen boşluklarının $[V_o^{\cdot\cdot}]$ miktarını azaltma

olasılığı vardır. Ferroelektrik ve antiferroelektrik filmlerde genellikle yorulma probleminin sorumlusu olarak gösterilen $[V_o^{**}]$ 'ün azalmasına bağlı olarak yorulma dayanımının artması sözkonusu olabilir (Zhang ve Whatmore, 2004). Öte yandan ferroelektriklerde alıcı katkı elementleri yük dengesi açısından yapıda oksijen boşluklarına $[V_o^{**}]$ yol açmaktadır. Sözkonusu oksijen boşlukları da artan iyonik iletkenliğe ve daha yüksek sızıntı akıma (leakage current) yol açmaktadır (Moulson & Herbert, 2003). Sızıntı akım yoğunluğu ölçümü sonucu Şekil 4.23(b)'de verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi Cr katkılı A9 numunesinde sızıntı akım değerleri katkısız A7 numunesine oranla çok daha yüksektir.

Tablo 4.1: Bu çalışmada kullanılan elementlerin atomik ve iyonik yarıçapları.

Element	Atomik Yarıçap	İyon	İyonik Yarıçap	
			6 koordinasyon	12 koordinasyon
Kurşun	1.80 Å	Pb ²⁺	-	1.20 Å
Zirkonyum	1.55 Å	Zr ⁴⁺	0.79 Å	-
Erbiyum	1.75 Å	Er ³⁺	1.03 Å	1.03 Å
Seryum	1.85 Å	Ce ³⁺	-	1.15 Å
		Ce ⁴⁺	0.92 Å	-
Krom	1.40 Å	Cr ²⁺	0.87 Å	-
		Cr ³⁺	0.75 Å	-
		Cr ⁴⁺	0.69 Å	-
		Cr ⁵⁺	0.63 Å	-
		Cr ⁶⁺	0.58 Å	-

Öte yandan +3 değerlikli büyük bir katyon olan Er'un lantanitler serisinin ilk elementi olan La'a benzer bir şekilde verici katkı elementi olarak 12 koordinasyonlu Pb'nin yerine veya alıcı bir katyon olarak 6 koordinasyonlu Zr'nin yerine geçmesi mümkündür. Pb konumunda olması durumunda Pb'ye oranla daha küçük boyutta olan Er'un Cr'a benzer şekilde daha hareketli bir katyon olarak davranması ve Şekil 4.24'te A15 numunesinde görüldüğü gibi polarizasyonu arttırması beklenebilir. Amfoterik bir özellik göstermesi yani karışık bir şekilde her iki konumda bulunması durumunda yapıda oluşabilecek yük dengesizliğini kendi kendine telafi edecektir.

Öte yandan +3 veya +4 değerlik alabilen Ce, değerliğine bağlı olarak verici katyon olarak Pb'nin yerine veya eş değerlikli katkı elementi olarak Zr'un yerine yerleşecektir. Alıcı katkı elementlerinin elektriksel özelliklere etkisi Şekil 4.23'ün tartışmasında açıklanmıştır.

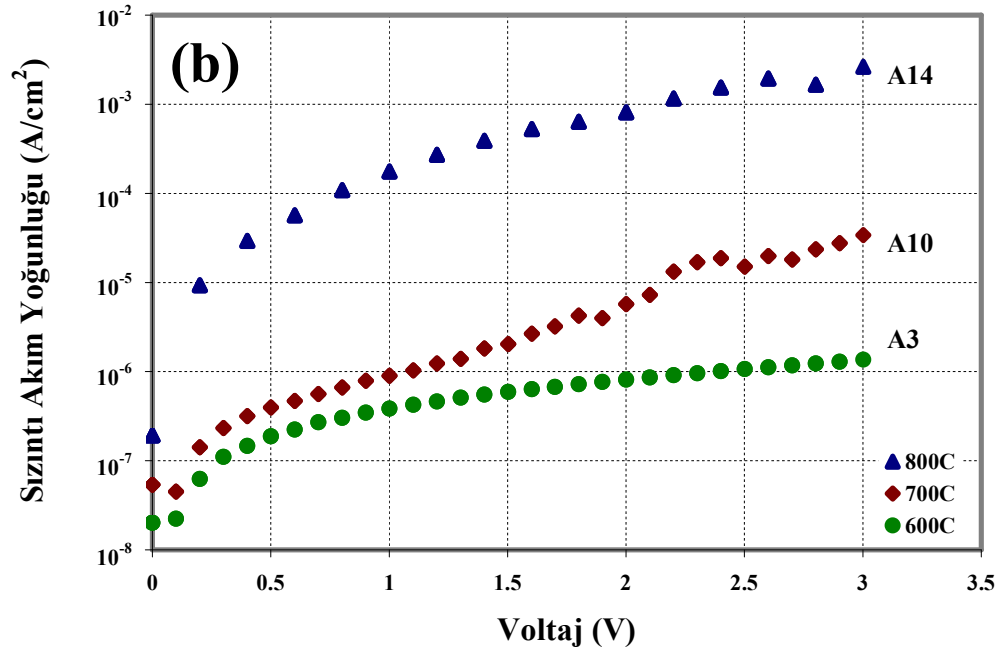
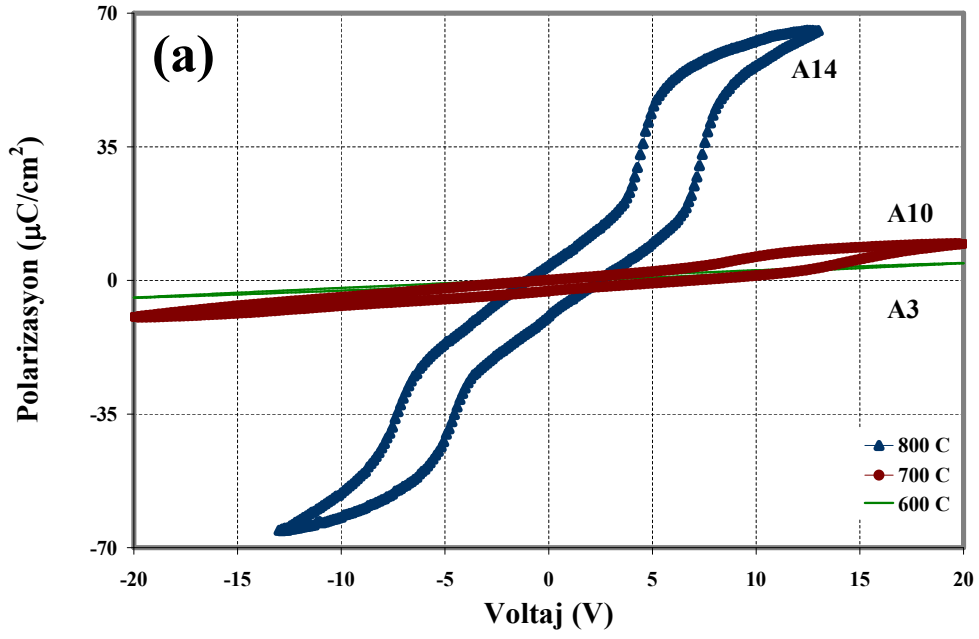
Ferroelektriklerde verici katkı elementleri (donor) yapıda üretim esnasında Pb buharlaşmasını dengelemek amacıyla oluşan oksijen boşluklarını $[V_o^{**}]$ elektriksel yük açısından dengeleyerek sayılarını azaltır ve buna bağlı olarak yüksek dirence ve düşük sızıntı akımlara yol açar. Fakat aynı zamanda verici katkı elementleri perovskite yapıda elektriksel açıdan Pb konumundaki -2 değerlikli katyon boşlukları $[V_{Pb}^{**}]$ ile dengelenir. Bu atom boşlukları ise yüksek dielektrik sabitlerine ve yüksek kayıplara yol açar. Dolayısıyla Ce ve Er'un elektriksel özellikler üzerinde yaratacağı etki diğer iyonlara nazaran daha karmaşık olacaktır ve kristal kafes içerisinde yer aldıkları konum ve yarattıkları noktasal kusurlara bağlı olacaktır. Öte yandan bu çalışmada katkı elementlerinin etkisi sadece yukarıda açıklanan nedenlerle değil aynı zamanda mikroyapı üzerinde yarattıkları farklılıklardan da kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak Şekil 4.24'da ki eğrilerin şişkinliğinin, yani eğrinin içinde kalan alanın büyüklüğünün de iki fazlı mikroyapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlara ek olarak P-V eğrilerinin analizinden bir malzemenin dielektrik özelliklerine ilişkin birçok önemli bilgi edinilebilir. Şekil 4.24 incelendiğinde, kuramsal bilgi kısmında verilen 2.10 ve 2.12 bağıntılarından, Ce (A14) ve Er (A15) katkısının PZ'nin dielektrik sabitini arttırdığı fakat her üç filmde de eğrilerin şişkinliği dielektrik kayıpların yüksek olduğuna işaret etmektedir.

Katkı elementlerinin etkisinden sonra ısı işlem sıcaklığının elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Şekil 4.25'de farklı ısı işlem sıcaklıklarında 120 nm kalınlıkta üretilmiş olan Ce-katkılı (A3, A10 ve A14) PZ ince filmlerin histerisiz eğrileri görülmektedir. Burada, daha önce mikroyapı tartışmalarında açıklandığı gibi 600°C'de ısı işlem görmüş A3 numunesinde tam bir kristalleşme görülmemekte dolayısıyla P-V eğrisinden de anlaşılacağı gibi antiferroelektrik davranış gözlenmemektedir. 600°C'de üretilmiş film tümüyle doğrusal bir dielektrik davranış sergilemektedir. Fakat ısı işlem sıcaklığının artmasıyla birlikte 700°C'de A10

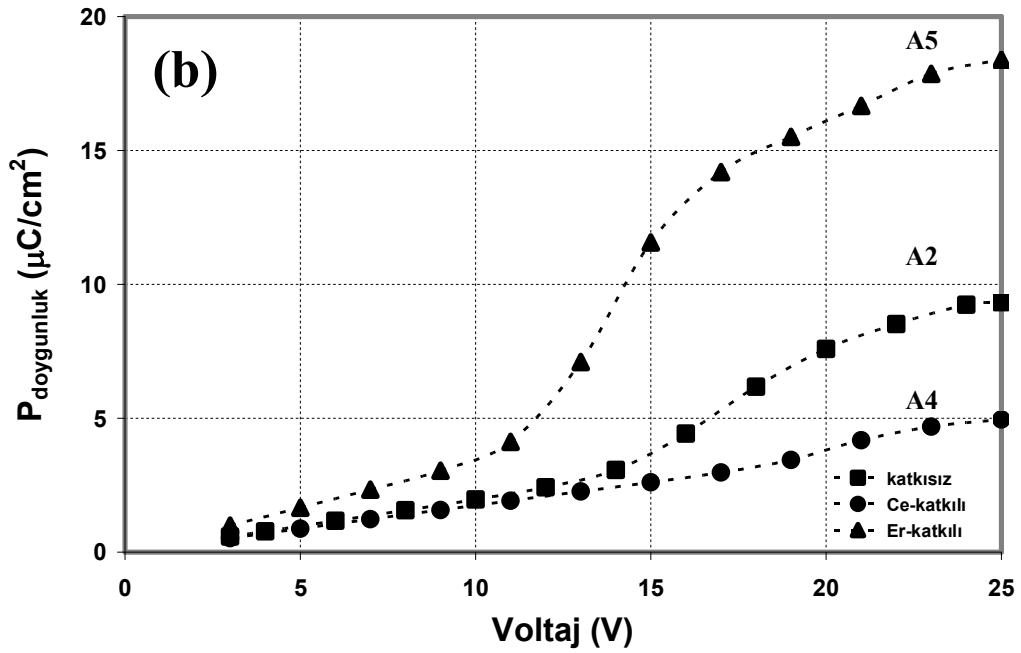
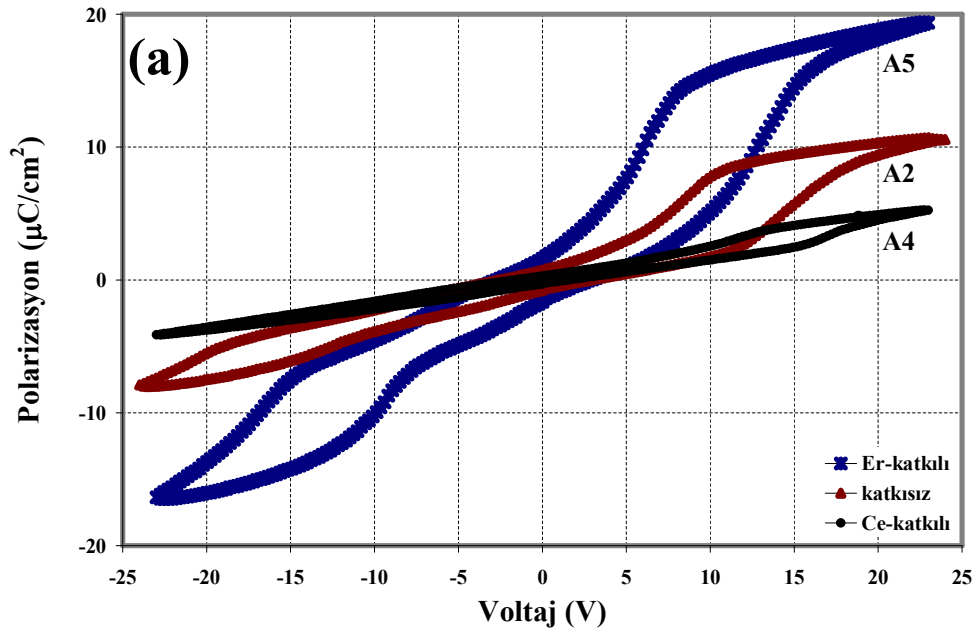
numunesine ait P-V eğrisinin pozitif çeyreğinde (quadrant) bir histerisiz davranışı başlamıştır. Bununla birlikte negatif çeyreğinde henüz böyle bir davranış gözlenmemesi antiferroelektrik yapının halen tümüyle oluşmamış olduğuna işaret etmektedir. Eğrideki asimetrinin pozitif yönde oluşması ise ölçüm sırasında kullanılan üçgensel dalga formunun öncelikle pozitif yönde uygulanmış olmasındandır.

Mikroyapı incelemelerinde artan ısı işlem sıcaklığıyla birlikte kristalin perovskite rozet fazının miktarının arttığı belirlenmişti. Nitekim elektriksel ölçüm sonuçlarıyla da açık bir şekilde desteklediği gibi artan kristalleşme ve kristalin faz miktarıyla yapı tümüyle antiferroelektrik faza geçiş yapmakta ve elektriksel özellikler çok ciddi miktarda iyileşmektedir. Şekil 4.25(a)'da 800°C'de A14 numunesinin tamamıyla antiferroelektrik özellik gösterdiği görülmektedir. Öte yandan artan sıcaklığa bağlı olarak histerisiz eğrilerinin düşük elektrik alanlardaki bölgelerinde artan bir şişkinlik ve kalıntı polarizasyon gözlenmiştir. Buna paralel olarak Şekil 4.25(b)'de aynı filmlerin J-V davranışında da artan sıcaklığa bağlı olarak artan bir sızıntı akım görülmektedir.

Bu bölümde son olarak incelenen parametre filmlerde katman sayısı, dolayısıyla kalınlık etkisidir. Mikroyapı kısmında da detaylı olarak açıklandığı gibi filmlerde katman sayısı arttıkça yapıdaki rozet fazının miktarı artmaktadır. Bunun nedeni katman sayısı arttıkça her katta ısı işlem yapılması sonucu filmin alt katmanlarının gördüğü ısı işlem sayısı ve süresinin artması ve buna bağlı olarak kristalizasyonun daha iyi bir şekilde gerçekleşmesidir. Isı işlem sıcaklığının mikroyapıya ve elektriksel özelliklere etkisi tartışılırken, artan sıcaklıkla birlikte kristalizasyonun arttığı ve bunun sonucunda da elektriksel özelliklerin önemli bir biçimde iyileşip arttığı gözlenmişti. Artan katmanlarla birlikte kristalizasyonun arttığı sonucuna varıldığına göre, elektriksel özelliklerde görülecek iyileşme ve artma beklenen bir sonuç olacaktır. Bunun için Şekil 4.26(a)'da 600°C'de ısı işlem görmüş 6 katlı 240 nm kalınlıktaki A2, A4 ve A5 numunelerinin histerisiz eğrileri ve voltaja bağlı doyum polarizasyon değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.25: Isıl işlem sıcaklığının 3 katlı 120 nm kalınlıktaki Ce-katkılı PZ ince filmlerin (a)P-V histerisiz ve (b) J-V davranışına etkisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).



Şekil 4.26: 600 °C’de ısıl işlem görmüş katkılı ve katkısız 6 katlı 240 nm kalınlıktaki PZ ince filmlerin (a) P-V histerisiz davranışı ve (b) polarizasyon doyum eğrileri (Menşur Alkoy ve diğ., 2005a).

600°C’de ısıl işlem görmüş 3 katlı Ce-katkılı A3 numunesi daha öncede açıklandığı ve Şekil 4.25(a)’da sergilendiği gibi tümüyle dielektrik davranış gösterirken, aynı sıcaklıkta ısıl işlem görmüş 6 katlı Ce-katkılı A4 numunesi ise Şekil 4.26(a)’da

görüldüğü gibi antiferroelektrik malzemelere özgü çift histerisiz eğrisi sergilemektedir. Şekil 4.26(b)'de ise 6 katlı filmlerin ferroelektrik ve antiferroelektrik malzemelere özgü doğrusal olmayan (non-linear) bir polarizasyon davranışı sergilediği görülmektedir. Yani aynı sıcaklıkta üretilen bu filmlerde artan katman etkisiyle antiferroelektrikliğe 600°C gibi düşük sıcaklıklarda bile ulaşılabilinmektedir. Bu da, katman sayısının ve dolayısıyla ısıl işlem sayısının kullanım alanına göre bir avantaj sağladığını ortaya koymaktadır. Çünkü silisyum yarıiletken teknolojisiyle uyumlu entegre sığaçlar ve cihazlar için düşük ısıl işlem sıcaklıklarında istenen yapıya ulaşmak ve özellikleri elde etmek her zaman için amaçlanan bir durumdur.

Bu noktaya kadar elde edilen bu sonuçlar yapı-özellik ilişkisi içinde yorumlanıp ele alınarak çalışmanın devamı ve ilerlemesi için bu sonuçlar kullanılmıştır. Bu bölümde elektriksel özellikleri verilen filmlerin yapısal özellikleri özetlenecek olursa; çalışmanın bu ilk kısmında üretilen PZ filmler ister saf ister katkılı olsun hepsi rasgele yönlenmeye sahiptirler. Üretilen bu katkısız ve katkılı PZ ince filmlerin mikroyapısı polikristalin perovskite rozet ve kurşunca fakir nanokristalin pyrochlore matris fazı olmak üzere iki farklı fazdan oluşmaktadır. Artan sıcaklık ve katman sayısıyla birlikte yapıdaki rozet fazı miktarı artmıştır. 600°C'de ısıl işlem görmüş 3 katlı ince filmlerden bu sıcaklık ve sürenin antiferroelektrik fazın oluşumu için yeterli olmadığı belirlenmiştir. Katkı elementlerinin iyi kristalleşmiş filmlerde elektriksel özellikleri önemli oranda iyileştirdiği belirlenmiştir. En yüksek polarizasyon değerine 700°C'de ısıl işlem görmüş Cr katkılı PZ ince filmi sahiptir. Bu tez çalışmasının bu noktaya kadar tartışılan ilk kısmında elde edilen doyum kutuplanma değerleri (39-66 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen değerlerden (35-40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) çok daha yüksektir (Bharadwaja ve Krupanidhi, 1999; Zhai ve diğ., 2002). Artan ısıl işlem sıcaklığı, sayısı ve süresine bağlı olarak elektriksel özelliklerin iyileştiği belirlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar ışığında öncelikle yapısal özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu sonuçlardan üretim sıcaklığı olarak 700°C seçilmiştir. Çünkü bu ısıl işlem sıcaklığı PZ filmlerin kristalizasyonu için yeterli ve gereklidir ve bu nedenle

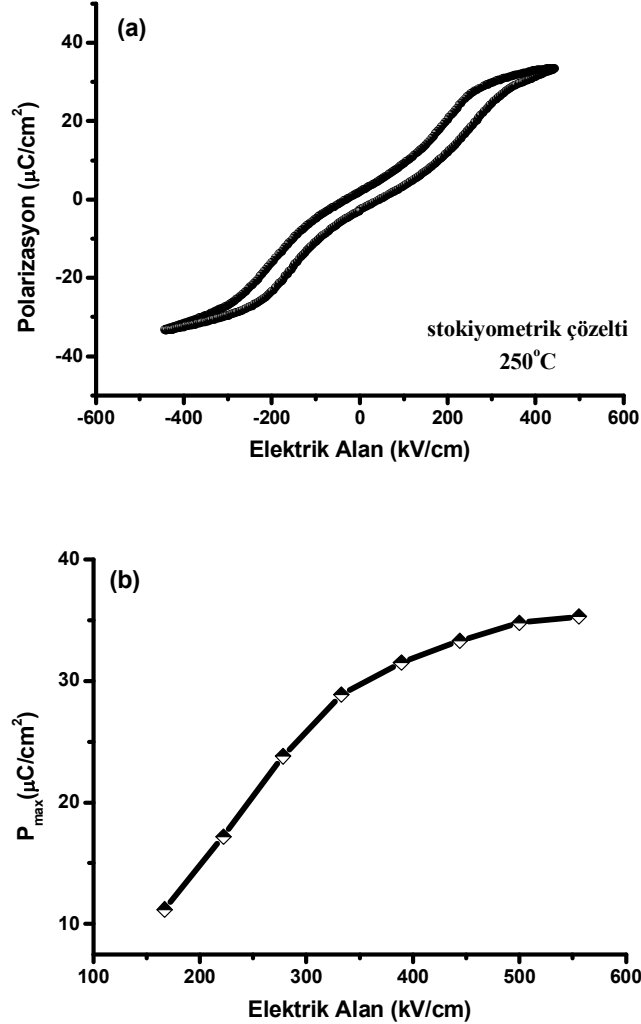
çalışmaya sadece bu üretim sıcaklığı ile devam edilmesine karar verilmiştir. Yönlenme ve mikroyapının homojenliğinin filmlerin elektriksel özelliklerini doğrudan etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada ilk olarak üretilen ve elektriksel özellikleri yukarıda tartışılan filmlerin sonuçlarından ilk olarak ele alınması gereken temel problemin mikroyapının iyileştirilmesi olduğu saptanmıştır. Çünkü üretimi idealleştirilmemiş, heterojen mikroyapıya sahip bir PZ ince filmde katkı elementlerine bağlı olarak elektriksel özelliklerde gözlenen iyileştirmenin yalnızca katkı elementlerinin birim kafes içerisindeki konumu ve oksidasyon durumlarından mı, yoksa yalnızca mikroyapıdan mı veya ikisinin karışımından mı kaynaklandığının net olarak ortaya konulması imkansızdır. $[111]_{pc}$ yönlenmesine sahip filmlerin elde edilmesi için çalışmanın bundan sonraki aşamasında üretim koşulları değiştirilmiştir.

4.3.2. $[111]_{pc}$ tercihli yönlenmeye sahip katkısız PZ filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi

4.3.2.1. Elektrik alana bağlı histerisiz davranışlarının incelenmesi

B yöntemiyle hazırlanan numunelerde elektriksel ölçüm sonuçlarının sistematik yorumu için ilk olarak stokiometrik çözelti ile hazırlanmış ve 250°C kurutma sıcaklığı ile üretilen B1 numunesi incelenmiştir. B1 numunesinin alan etkisiyle elde edilmiş polarizasyon davranışı ve polarizasyon doyum eğrisi Şekil 4.27'de görülmektedir. Film beklendiği gibi antiferroelektrik malzemelere özgü karakteristik çift histerisiz eğrisine sahiptir. Ayrıca A yöntemi ile üretilen katkısız PZ filmlere kıyasla daha düzgün mikroyapıya (Şekil 4.15(a)) ve histerisiz eğrisine sahiptir. Öte yandan Şekil 4.27(a)'dan görüldüğü gibi AFE fazdan FE fazına geçiş çok keskin olmayıp histerisiz eğrisi de yana yatık (slanted) ve olması gerekenden çok daha incedir. Bunun nedeni bu filmin kristalografik olarak rasgele yönlenmeye sahip olmasıdır. Çünkü FE faza geçiş sırasında rasgele yönlenmeden dolayı, elektrik alan uygulandığında tüm kutup çiftleri tek bir yönde tam olarak yönlenmemektedir ve bu da histerisiz eğrisinde yana yatıklığa yol açmakta, keskin bir dönüş (switching) ve karesel bir görünüş sağlayamamaktadır. Stokiometrik çözülden hazırlanan B1

numunesinin Şekil 4.27(b)'deki doyum eğrisinden de görüldüğü gibi maksimum kutuplanması 550 kV/cm'lik elektrik alan altında yaklaşık $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'dir.



Şekil 4.27: Stokiyometrik çözelti ve 250°C kurutma sıcaklığı kullanılarak hazırlanmış B1 numunesinin (a) histerisiz eğrisi ve (b) kutuplanmanın doyunluk eğrisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).

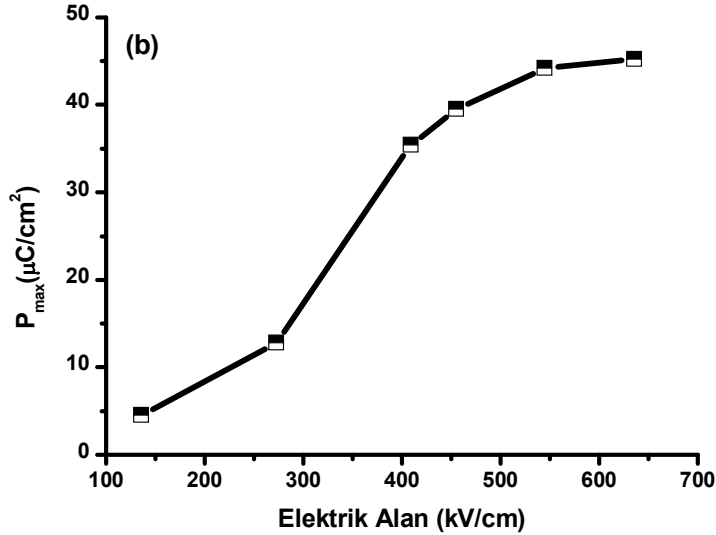
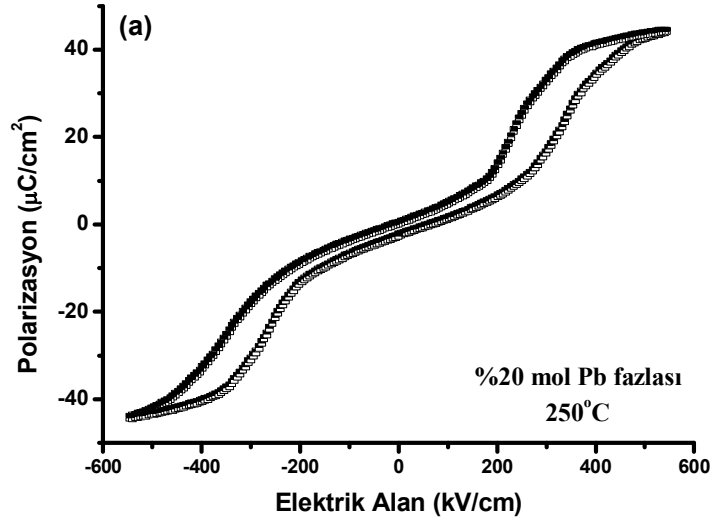
Antiferroelektrik ince filmlerde oda sıcaklığında elektrik alan sıfır olduğunda kutuplanmanın sıfır olması ve düşük elektrik alanlarında kutuplanma-elektrik alan (P-E) davranışının doğrusal olması gerekmektedir. Şekil 4.27(a)'daki histerisiz eğrisi tekrar incelendiğinde düşük elektrik alanlarında şişkin bir bölge görülmektedir ve ayrıca elektrik alan sıfır olduğunda ($E=0$) bünyede bulunmaması gereken bir kalıntı kutuplanma gözlenmektedir. Bir önceki bölümde incelenen katkısız ve katkılı PZ filmlerde de bu şişkinlik ve kalıntı kutuplanma gözlenmiştir. Bu şişkinliğin nedeni

filmlerin mikroyapısı temel alınarak ve sızıntı akım davranışları ile bağlantı kurularak açıklanabilir. Bir önceki bölümde Şekil 4.23(b) ve 4.25(b) verilen sızıntı akım eğrilerinde şişkin P-E eğrilerine sahip numunelerin sızıntı akımlarının da daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla sızıntı akım ile antiferroelektriklerin P-E eğrilerinde gözlenen şişkinlik ve kalıntı kutuplanma arasında bir ilişki söz konusudur. Sızıntı akımın bu kadar yüksek olmasının temel nedeni mikroyapının homojen olmamasıdır. Filmler Şekil 4.14'te ve 4.16(a)'da görüldüğü gibi iki fazlı bir mikroyapıya sahiptir. Yine Şekil 4.15'te EDS elementel haritalamasında verildiği ve önceki bölümlerde tartışıldığı gibi bu iki fazlı yapı nanokristalin paraelektrik pyrochlore matris fazından ve perovskite antiferroelektrik rozet fazından oluşmaktadır. Pyrochlore fazı perovskite faza oranla daha yüksek iletkenliğe ve dielektrik kayıplara sahip istenmeyen bir fazdır ve pyrochlore fazı bu nedenle çok yüksek mertebelerde sızıntı akıma neden olmaktadır. Sızıntı akım özellikle düşük elektrik alanlarda P-E histerisiz eğrilerinde kutuplanmada bir artış olarak açığa çıkmaktadır (Jang ve Yoon, 1998).

Bu açıklamaların ışığında stokiometrik çözeltiden elde edilen B1 numunesinin Şekil 4.16(a)'daki mikroyapısına baktığımızda perovskite rozet fazının arasında pyrochlore fazının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu tür iki fazlı mikroyapıda elektrik ölçümleri için filmin üst yüzeyine kaplanan Pt elektrotların altında hem perovskite rozet fazı içeren bölgeler hem de bunların arasında pyrochlore matris fazı bulunacaktır. Bu fazlar, biri yüksek dirence ve yüksek sığaya sahip, diğeri ise düşük dirence, düşük sığaya ve yüksek dielektrik kayıplara sahip ve birbiri ile paralel bağlı iki sığaç gibi davranacaktır. Bu tür bir sığaç ikilisinin histerisiz eğrisinde sızıntı akımdan kaynaklanan söz konusu kalıntı kutuplanmanın görülmesi normaldir. Böylece bu filminin histerisiz eğrisinde görülen bu şişkinliğin nedeni açıklanabilir. Bu filmin elektrik alana bağlı doyum kutuplanmasının (P_{max}) değişimine baktığımızda elektrik alan arttıkça belli bir noktadan sonra doyuma ulaşması gereken doygunluk kutuplanmasının hala arttığı görülmektedir (Şekil 4.27(b)). Bu yine filmin mükemmel özelliklere henüz sahip olmadığını göstermektedir. Sızıntı akımın yüksekliği nedeniyle kutuplanma doyuma ulaşamamaktadır (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).

Stokiyometrik çözelti ile hazırlanan bu filmde alınan XRD ve elektrik ölçüm sonuçları ile özellikle mikroyapı temel alınarak yapılan yukarıdaki tartışmalar sonucunda yeni filmin %20 Pb fazlı ile hazırlanmasına karar verilmiştir. Mikroyapı kısmında tartışıldığı gibi, özellikle EDS sonuçları ışığında, kurşun fazlı kullanılmasına karar verilmesinin ana nedeni rozet fazının miktarını artırarak kristalleşmeyi iyileştirmek ve istenmeyen ikinci fazı olabildiğince azaltmaktır. Şekil 4.28(a)'da %20 Pb fazlı içeren çözelti ve 250°C kurutma sıcaklığında üretilmiş B2 numunesinin kutuplanma-elektrik alan (P-E) histerisiz eğrisi görülmektedir. Stokiyometrik çözelti ile hazırlanan B1 numunesinin histerisiz eğrisine göre B2 numunesinin P-E eğrisinin şeklindeki yana yatıklık ve incelik azalmıştır ve aynı zamanda düşük elektrik alanlarında yüksek sızıntı akımdan dolayı görülen şişkinlik de azalmıştır. Elektriksel özellikte gerçekleşen bu olumlu gelişme açıklanacak olursa, Pb fazlı yapıdaki istenmeyen pyrochlore fazını beklendiği gibi çok büyük ölçüde azalttığından dolayı (Şekil 4.16(b)) antiferroelektrik çift histerisiz eğrisi daha belirgin ve karakteristik şekle gelmiştir. Fakat filmin rasgele yönlenmeye sahip olması nedeniyle AFE fazdan FE faza geçiş hala belirgin ve keskin değildir. Ayrıca düşük elektrik alanlarında histerisiz eğrisindeki şişkinlik yapıdaki paralel faz azaldığı ve dolayısıyla sızıntı akım azaldığı için azalmıştır ama hala tam olarak sıfır değildir. Şekil 4.28(b)'ye baktığımızda bu defa doygunluk kutuplanmasının yine tam doyuma ulaşmadığı fakat bir iyileşme elde edildiği görülmektedir (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).

250°C kurutma sıcaklığında üretilen ve rasgele yönlenmeye sahip B1 ve B2 numunelerinde gözlenen yana yatık (slanted) ve ince (slim) histerisiz eğrilerine sahip antiferroelektriklere literatürde de sıkça rastlanmaktadır (Xu ve diğ., 1998). Bu tür antiferroelektriklerde histerisiz çok daha azdır, AFE-FE faz dönüşümüne bağlı olarak açığa çıkan hacim değişimi daha sınırlıdır ve elektrik alan etkisiyle tetiklenen AFE-FE faz geçişinin gerçekleşebildiği sıcaklıklar daha geniş bir aralığa yayılmıştır. Ayrıca elektrik alan kaldırıldığında da yapıda kalıntı bir kutuplanma gözlenir. Bu tür karakteristiğe sahip AFE malzemeler genellikle daha yüksek zorlanma (strain), hızlı tepki süresi (response time) ve hassas konumlandırma (precise positioning) gerektiren analog eyleyici uygulamalarına uygundur (Xu ve diğ., 2000a).



Şekil 4.28: %20 mol Pb fazlası içeren çözelti ve 250°C kurutma sıcaklığı kullanılarak hazırlanmış B2 numunesinin (a) histerisiz eğrisi ve (b) kutuplanma doyum eğrisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).

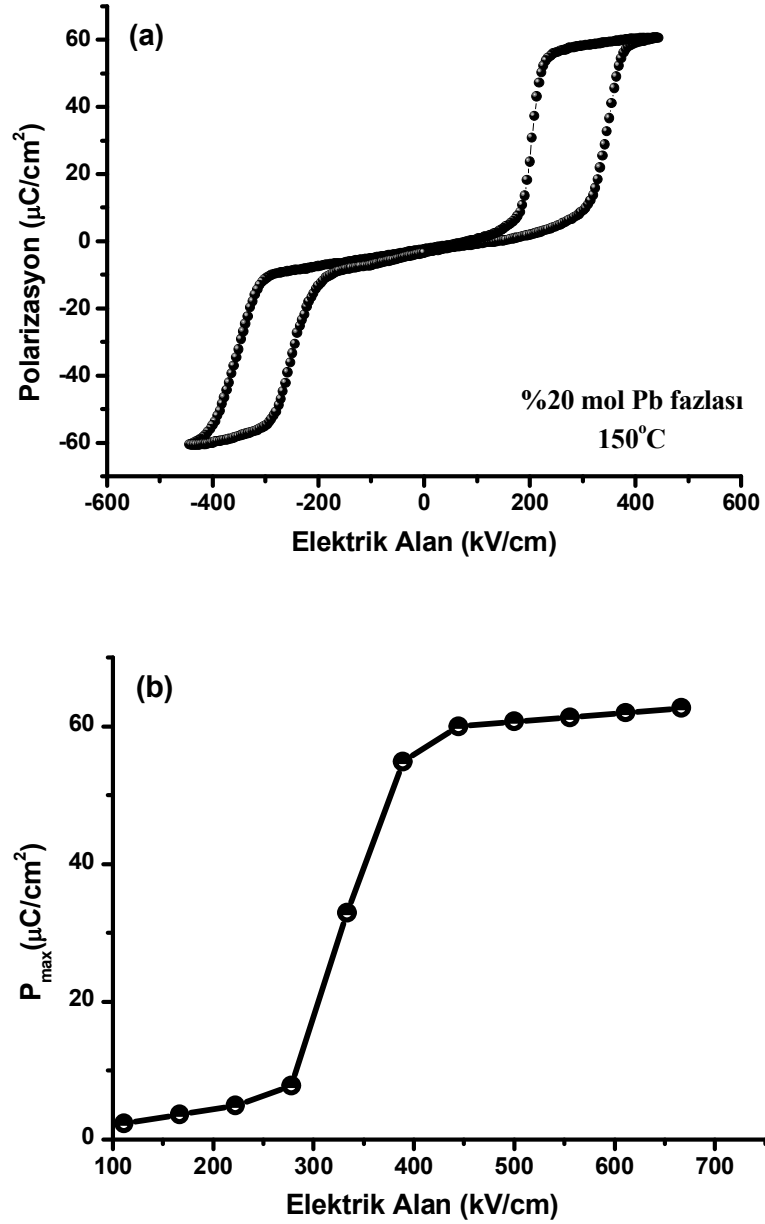
Bu çalışma çerçevesinde yapılan deneyler ve literatür taraması (Bae ve diğ. 2000; Huang ve diğ., 1999a ve 1999b) sonucunda kurutma sıcaklığı 150°C'ye indirilerek elde edilen B3 filminin XRD incelemesinden, bu filmin $[111]_{\text{pc}}$ tercihli kristalografik yönlenmeye sahip olduğu saptanmıştır (Şekil 4.2). Bu filmin mikroyapısına baktığımızda artık yapıda istenmeyen paraelektrik pyrochlore fazının kalmadığı görülmektedir (Şekil 4.16(c)). P-E histerisiz eğrisinden filmin tamamen kusursuz bir şekilde karakteristik karesel (square) çift histerisiz eğrisine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.29). Ayrıca istendiği gibi, düşük elektrik alanlarında histerisiz

eğrisi doğrusal davranışa sahiptir ve $E=0$ olduğunda ise bünyedeki kalıcı kutuplanma sıfırdır. Bu iyileştirme pyrochlore fazının [Şekil 4.16(c)]'de de görüldüğü gibi yok edilmesi ve bununla ilintili olarak açığa çıkan sızıntı akımın ortadan kaldırılması ile sağlanabilmiştir. B3 filmi için 550 kV/cm'lik elektrik alan altında maksimum kutuplanma $61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dir.

Doygunluk kutuplanmasının elektrik alana bağlı değişimini gösteren Şekil 4.29(b)'ye baktığımızda antiferroelektrikten ferroelektriğe olan faz dönüşümünün belirli bir elektrik alanda (B3 numunesi için ~ 300 kV/cm) ani olarak gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca bu faz dönüşümünden sonra maksimum kutuplanmada elektrik alana bağlı artma yoktur. Bu film için P_{max} yaklaşık 400 kV/cm'den sonra doyuma ulaşmaktadır.

Histerisiz eğrisinin karesel karakteristiği, yüksek doygunluk kutuplanma değerleri ve AFE-FE faz geçişinin belirli bir eşik elektrik alanda ani olarak gözlenmesinin temel nedeni üretilen filmlerin tamamıyla $[111]_{\text{pc}}$ yönlenmeye sahip olmasıdır. Tezin Kuramsal Bilgi bölümünde antiferroelektrik PZ'nin kristal yapısına ilişkin verilen bilgilerde de belirtildiği gibi PZ'nin ortorombik süper örgüsü aslında sekiz adet temel tetragonal perovskite kafesinden oluşmaktadır (Sawaguchi ve diğ., 1951). Bu yapıya antiferroelektrik karakteri veren zıt yönlü kutup çiftleri tetragonal yapının taban köşegenine paralel, yani $[110]$ yönünde uzanmaktadır (Jona ve diğ., 1957). Fakat bu yapının elektrik alan etkisi ile FE faza geçişi sırasında temel tetragonal yapı rombohedral yapıya dönüşür ve bu yapıda ferroelektrikliği sağlayan paralel yönlenmiş kutup çiftleri hacim köşegenine paralel, yani $[111]$ yönünde uzanmaktadır (Shirane ve Hosino, 1954). Dolayısıyla taneleri $[111]_{\text{pc}}$ yönlenmiş bir filmde, film düzlemine dik doğrultuda uygulanan bir elektrik alan etkisiyle ferroelektrik faza geçiş sağlandığında, bu tanelerin içerisinde yer alan temel rombohedral kafeslerin doğal kutuplanma doğrultusu olan $[111]$ yönü zaten elektrik alana paralel olacaktır. Buna bağlı olarak da elektrik alan uygulandığında sadece 180° lik domen dönüşü kutup çiftlerinin tümüyle elektrik alana paralel yönlenmesine yeterli olacaktır. Tüm bu nedenlerde histerisiz eğrisinde doygunluk kutuplanma değeri rasgele yönlenmiş filmlere kıyasla çok daha yüksek çıkarken, AFE-FE dönüşü de kritik bir elektrik alan değerinde ani olarak gerçekleşecektir. Bu da histerisiz eğrisine geniş ve karesel bir

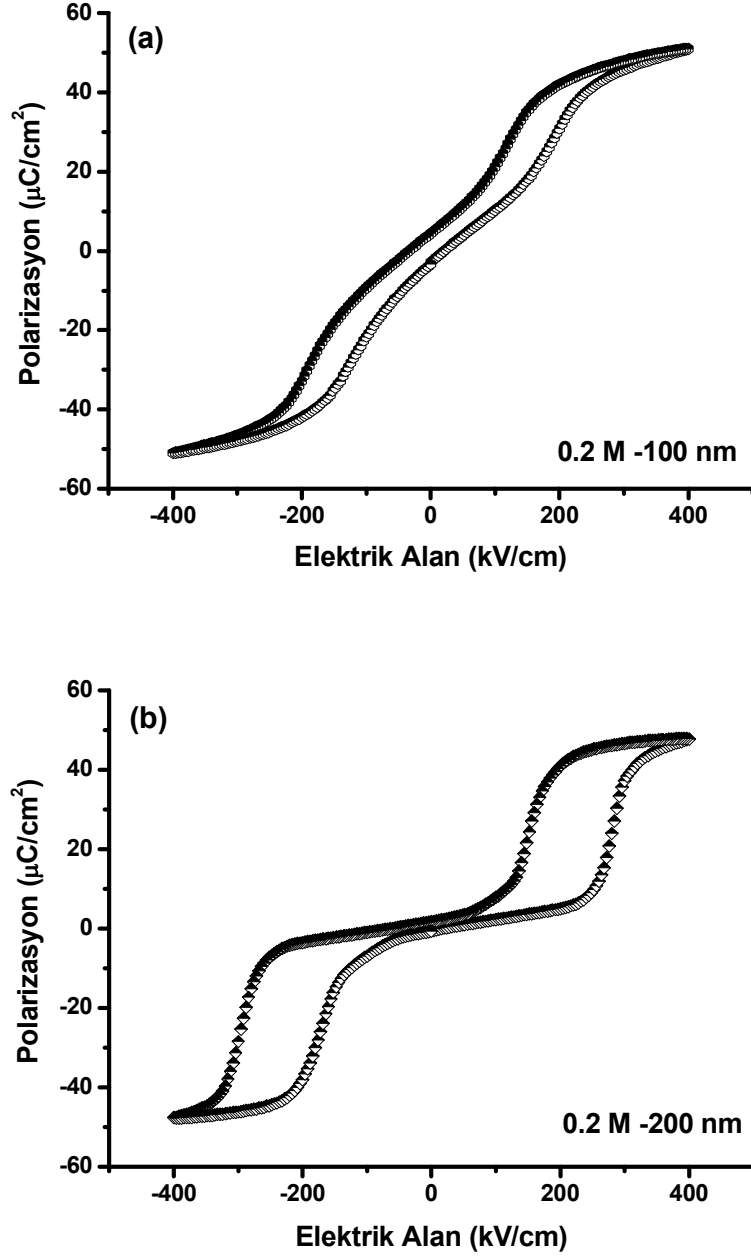
karakter kazandıracaktır. Bu tür karesel histerisiz eğrisine sahip antiferroelektrikler yüksek enerji depolama sığaçları ve çoklu yonga (multichip) sistemlerinde bağlaşımı kesme sığaçları (decoupling capacitors) olarak kullanıma uygundur (Xu ve diğ., 1998).



Şekil 4.29: %20 mol Pb fazlası içeren çözelti ve 150°C kurutma sıcaklığı kullanılarak hazırlanmış B3 numunesinin (a) histerisiz eğrisi ve (b) kutuplanma doyum eğrisi (Menşur Alkoy ve diğ., 2005b).

Yapılan sistemli iyileştirmeler sonucu Şekil 4.29'daki B3 numunesinin P-E histerisiz eğrisinden kusursuz sayılabilecek yapıda PZ film elde edildiği görülmektedir. B3 numunesinin elde edildiği koşullar artık optimum şartlardır. Bunun hemen ardından molarite etkisinin incelendiği B4, B5, B6, B7 ve B8 numunelerinin P-E histerisiz özellikleri incelenmiştir. Bu filmlerin mikroyapı yüzey incelemeleri ve kalınlık ölçümü (Şekil 4.18) SEM ile yapılmıştır ve tüm sonuçlar mikroyapı bölümünde (Bölüm 4.2.3) ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Bu filmlerin XRD incelemelerinden molarite ve kalınlığa göre (111) pikinin şiddeti dışında bir değişiklik gözlenmemiştir. Dolayısıyla elektriksel özelliklerde kalınlığa bağlı olarak gözlenecek farklar temelde mikroyapı ve kalınlığın yarattığı içsel (intrinsic) etkilerle ilintili olacaktır. Aşağıda bu filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiş ve sonuçlar irdelenmiştir.

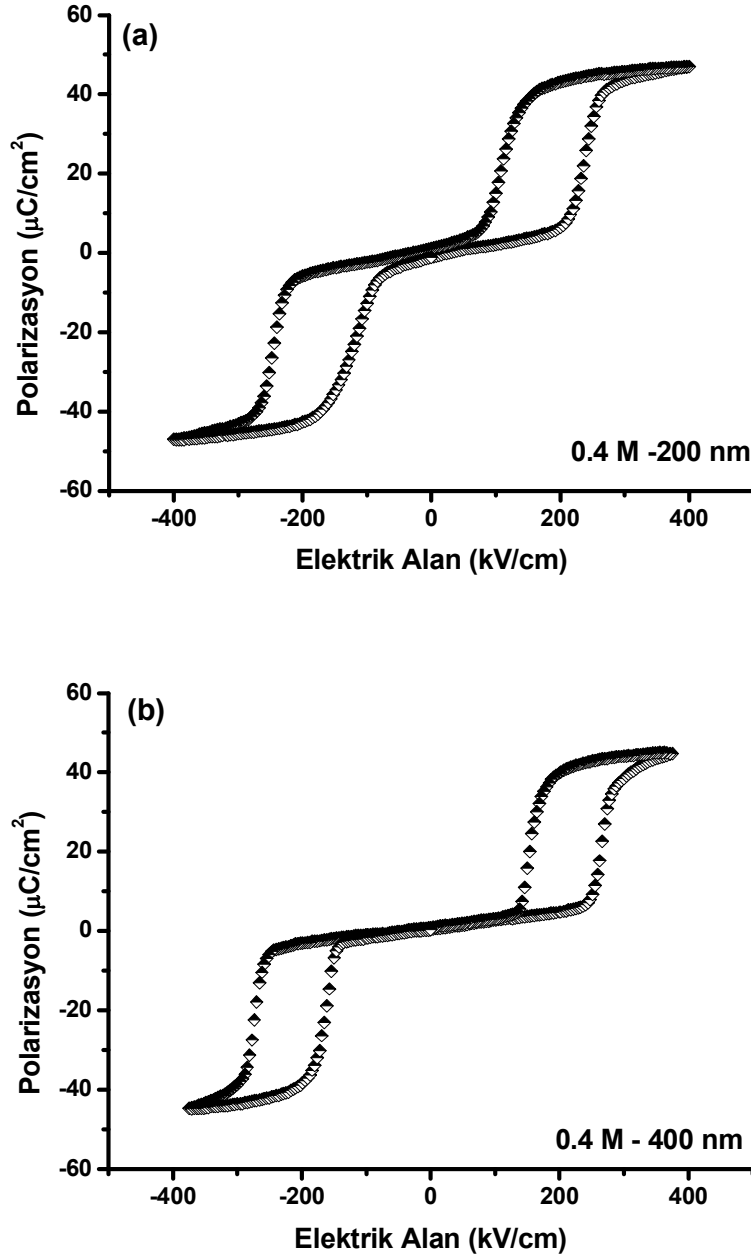
0.1 M çözeltilerden 50 nm kalınlıkta hazırlanan B4 numunesinden histerisiz eğrisi alınamamıştır. Bunun nedeni bu filmlerin aşırı ince oluşu ve bu nedenle tam kristalleşmenin sağlanamamış olmasıdır. Öte yandan 0.2 M-100 nm (4 kat) ve 200 nm (8 kat) olarak hazırlanan sırasıyla B5 ve B6 kodlu filmlerin P-E histerisiz eğrilerine baktığımızda (Şekil 4.30) oda sıcaklığında her iki filmde karakteristik çift histerisiz eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Fakat 100 nm kalınlıktaki B5 filminin histerisiz eğrisinde AFE fazdan FE faza dönüşüm keskin bir şekilde gerçekleşmemektedir ve eğri ince bir şekle sahiptir. Bu eğrilerden AFE-FE faz dönüşümü için gerekli olan kritik elektrik alan (E_{fs}) ve FE-AFE faz dönüşümü için gerekli olan kritik elektrik alan (E_{bs}) değerleri histerisiz eğrilerinin en dik ve düz bölgesine teğet geçen doğruyu belirleyip bu doğrunun x-eksenini kestiği noktadan belirlenir (Brooks ve diğ., 1994). İleri dönüş (E_{fs}) ve geri dönüş (E_{bs}) için gerekli kritik elektrik alan değerleri sırasıyla 85 kV/cm ve 25 kV/cm olarak ölçülmüştür. Doygunluk kutuplanma değeri $51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dir. Filmin kalınlığı 200 nm'ye arttırıldığında (B6 numunesi), bu film kusursuz karesel çift P-E histerisiz eğrisine sahiptir. İleri dönüş (E_{fs}) ve geri dönüş (E_{bs}) için gerekli kritik elektrik alan değerleri sırasıyla 250 kV/cm ve 125 kV/cm olarak ölçülmüştür. Doygunluk kutuplanma değeri yine $48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Ayrıca B5 filmde düşük elektrik alanlarda görülen şişkinlik B6 filmde yoktur.



Şekil 4.30: 0.2 M çözelti ile (a) 100 nm ve (b) 200 nm olarak hazırlanmış B5 ve B6 numunelerinin elektrik alana bağlı histerisiz eğrileri.

Şekil 4.31’de ise bu defa 0.4 M çözeltiden hazırlanan 200 nm kalınlıklı B7 ve 400 nm kalınlığındaki B8 filmlerinin P-E histerisiz eğrileri görülmektedir. Her iki filmde kusursuz karesel çift histerisiz eğrisine sahiptirler. Buradan bir defa daha net olarak görülmektedir ki özellikler üzerinde çözelti molaritesi değil filmin hazırlandığı kalınlık etkilidir. Yani farklı molaritelerde olmalarına rağmen aynı kalınlığa sahip B6

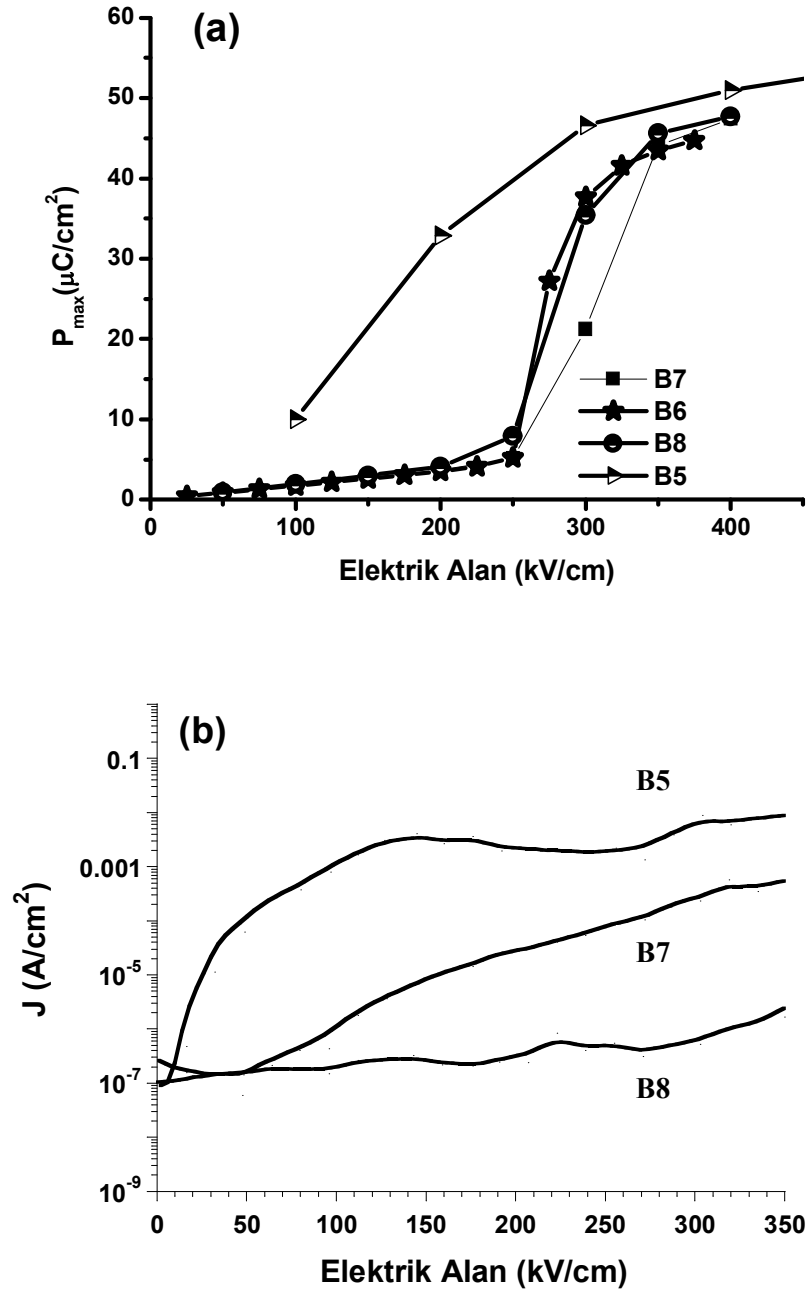
ve B7 numunelerinin P-E histerisiz eğrileri benzerlik sergilemektedir. B7 filminin ileri dönüş (E_{fs}) ve geri dönüş (E_{bs}) için gerekli kritik elektrik alan değerleri sırasıyla 275 kV/cm ve 155 kV/cm olarak ölçülmüştür. Doygunluk kutuplanma değeri $48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dir. B8 filminin (E_{fs}) ve (E_{bs}) değerleri ise sırasıyla 250 kV/cm ve 135 kV/cm olarak ölçülmüştür. Doygunluk kutuplanma değeri $45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.31: 0.4 M çözelti ile (a) 200 nm ve (b) 400 nm olarak hazırlanmış B7 ve B8 numunelerinin elektrik alana bağlı histerisiz eğrileri.

Bunlara ek olarak bu filmlerin elektrik alana bağılı P_{max} 'larının doyum karakteristiğini incelediğimizde (Şekil 4.32(a)) 100 nm kalınlığındaki B5 numunesinin diğerlerine göre çok farklı bir davranış sergilediği görülmektedir. İncelenen üç farklı kalınlıktaki filmde 100 nm kalınlıktaki B5'in diğerlerinden farklı bir P-E histerisiz davranışı göstermesinin birkaç farklı nedeni olduğu düşünülmektedir. Öncelikle, Şekil 4.18'de görüldüğü gibi B5 numunesinin tane yapısı ve morfolojisi kristalleşmenin henüz tamamlanmamış olduğunu göstermektedir. Ayrıca paraelektrik pyrochlore fazının bir miktarda olsa halen bünyede bulunduğu görülmektedir. Öte yandan film kalınlığı arttıkça filmin maruz kaldığı ön ısı işlem süresi de arttığından kristalleşme çok daha iyidir. Filmler optimum şartlarda üretildiği için 200 nm ve daha kalın filmlerde (B6, B7 ve B8) istenmeyen ikincil faz neredeyse bulunmamaktadır. Kristalleşmenin düşük oluşu ve ikincil pyrochlore fazının varlığı B5 numunesinde düşük elektrik alanlarda sızıntı akımdan kaynaklanan bir şişkinliğe yol açmıştır.

Farklı kalınlıktaki filmlerin sızıntı akım seviyelerine bakıldığında (Şekil 4.32(b)) özellikle düşük elektrik alanlarda B5 numunesinin sızıntı akımının diğer filmlerden üç merteye yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Bu sonuçlar mikroyapı, ikincil faz, sızıntı akım ve P-E histerisiz davranışı arasındaki ilişkiyi açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu şişkinliğin bir diğer nedeni ise çok ince filmlerde, film-altlık arasındaki ısı genleşme ve kafes sabiti uyumsuzlukları nedeniyle oluşan mekanik gerilmelerdir. Xu ve diğerlerinin (2000) antiferroelektrik ince filmlerde gerilmenin etkisi üzerine yaptıkları bir çalışma, belirli bir kalınlığın altında film içerisindeki mekanik çekme gerilmeleri nedeniyle ferroelektrik fazın kararlı hale gelebileceğini göstermiştir. Bu faz varlığını çift histerisiz eğrisinde düşük elektrik alanlarda şişkinlik ve kalıntı bir kutuplanma ile açığa vurmaktadır. Özellikle $[111]_{pc}$ yönlenmeye sahip filmlerde elektrik alan etkisiyle gerçekleşen AFE-FE faz geçişine bağılı olarak film yüzeyine paralel doğrultularda bir genişleme gerçekleşmektedir. Bu genişleme film içerisinde varolan çekme gerilmelerinin bir kısmını gidermekte ve bu sayede FE faz kararlı hale gelmektedir. Şekil 4.32'de, 100 nm kalınlıktaki B5 numunesi için verilen doyum eğrisinin diğer filmlerden farklı davranması da düşük kristalleşme ve ikincil faz nedeniyle açığa çıkan sızıntı akım ve iç gerilmeleri azalttığı için ferroelektrik fazın kararlı hale gelmesinden kaynaklanmaktadır.



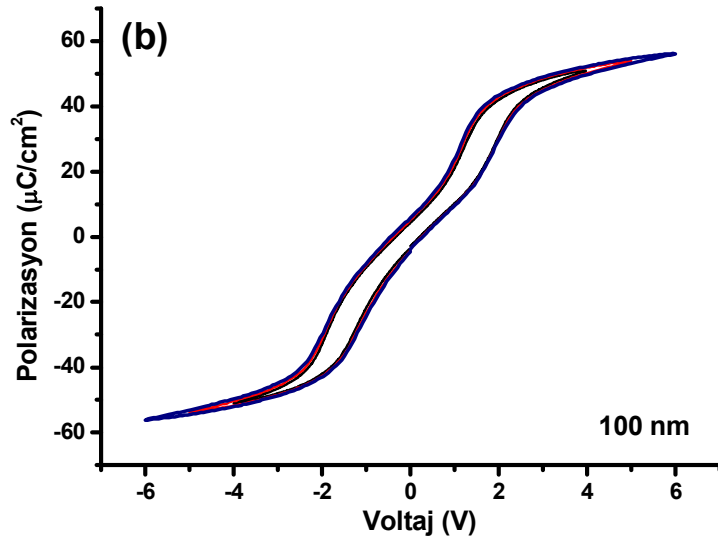
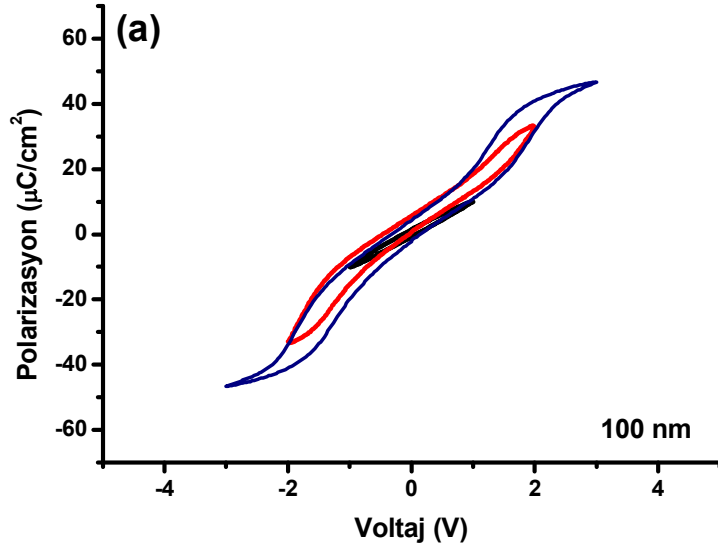
Şekil 4.32: Çeşitli kalınlıklarda elde edilmiş PZ filmlerin elektrik alana bağlı (a) maksimum kutuplanma ve (b) sızıntı akım eğrileri.

200 nm ve 400 nm kalınlığındaki B6, B7 ve B8 numunelerinin doyum polarizasyonuna baktığımızda ise hemen hemen aynı karakteristiği sergiledikleri görülmektedir (Şekil 4.32). Bunun nedeni daha önce her bir örnek için ayrı ayrı ayrıntı olarak açıklandığı gibi bu filmlerin neredeyse tümüyle ve sadece perovskite

fazda kristalleşmiş olmalarıdır. 250 kV/cm'ye kadar antiferroelektrik malzemelere özgü doğrusal bir davranış göstermektedirler ve 250 kV/cm civarında bu filmlerin P-E histerisiz eğrilerinde AFE fazdan FE faza geçişi gösteren keskin dönüşüm burada da gözlenmektedir. Filmlerin maksimum polarizasyonları bu faz dönüşümünden sonra son değerini alarak daha yüksek elektrik alanlarında çok büyük artışlar göstermeyerek doyuma ulaşmışlardır. 200nm ve 400 nm kalınlığındaki B6, B7 ve B8 numuneleri için AFE-FE dönüşü çok keskindir. Bu da kusursuz sayılabilecek antiferroelektrik özelliğe işarettir.

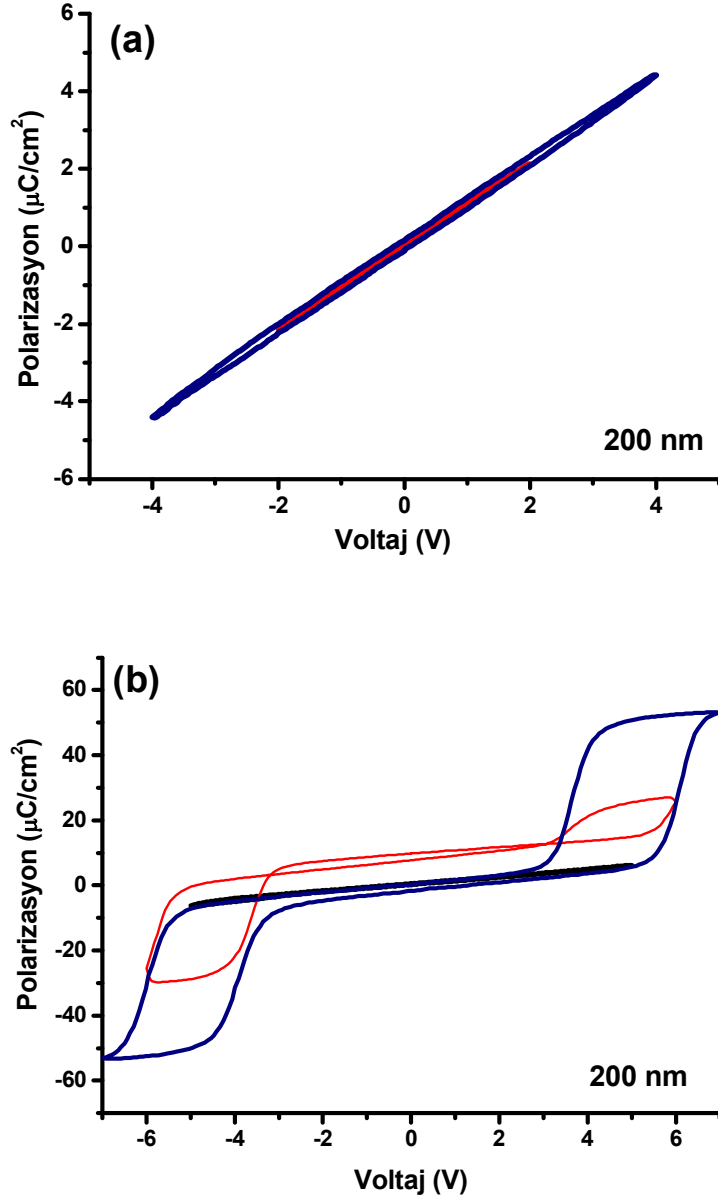
Tüm bu sonuçlar gözönüne alındığında molarite değişiminin temel olarak filmin kalınlığında değişikliğe yol açtığı, bunun dışında yapısal veya elektriksel özelliklerde kayda değer başka bir değişikliğe yol açmadığı sonucuna varılmıştır. Özellikle farklı molaritelere sahip olmalarına karşın 200 nm kalınlığa sahip B6 ve B7 numuneleri hem yapısal hem de elektriksel olarak aynı özellikleri sergilemektedirler. Bundan dolayı molarite değil bu hususta asıl parametre kalınlıktır.

Film kalınlığının düşük elektrik alanlarından itibaren P-E histerisiz eğrilerinin karakteristiğine ve AFE-FE faz dönüşümüne etkisi ayrıca detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 4.33'de B5 numunesinin artan voltajlara bağlı olarak histerisiz eğrileri görülmektedir. Şekil 4.33(a)'da 1 V'ta alınan ölçüm doğrusal dielektriklere özgü bir davranış sergilemektedir. Fakat 2 V'tan itibaren çift histerisiz eğrisine benzer bir eğri gözlenmeye başlanmakla birlikte düşük elektrik alanlarda ciddi bir şişkinlik de görülmektedir. Bu da bu numune için 2 V'tan itibaren AFE-FE faz geçişinin başladığını fakat yukarıda açıklandığı gibi sızıntı akım ve ferroelektrik fazın kararlı hale gelmesi olaylarının da bu noktada etkin olmaya başladıklarını göstermektedir. Öte yandan 3 V'ta bu numune için karakteristik eğri görülmekte ve bundan sonra artan voltaja bağlı olarak eğride daha fazla bir şişme gözlenmemekte, fakat max kutuplanma değerinde sürekli bir artış görülmektedir [Şekil 4.33(b)]. Yani numune sızıntı akımdan dolayı doygunluğa ulaşamamaktadır.



Şekil 4.33: 100 nm kalınlığa sahip B5 numunesinin kutuplanmasının (a) 1-3 V ve (b) 4-6 V arasında gösterdiği değişim.

200 nm kalınlıktaki B7 numunesi için aynı değişimi incelediğimizde (Şekil 4.34) ± 5 V' a kadar (250 kV/cm) histerisiz eğrisi doğrusal dielektriklere özgü mükemmel bir doğrusal davranış gösterirken bu voltajdan sonra faz geçişi keskin ve ani bir şekilde gerçekleşerek çift histerisiz eğrisi görülmektedir. B7 numunesi ± 6 V itibariyle karakteristik karesel histerisiz eğrisi sergileyerek ± 7 V'dan sonra tamamen doyuma ulaşmıştır.



Şekil 4.34: 200 nm kalınlığa sahip B7 numunesi kutuplanmasının (a) 1-4 V ve (b) 5-7 V arasında gösterdiği değişim.

200 nm kalınlığındaki B7 numunesinde yapılan bu ölçümler, bu film için çalışma voltajının 7V olduğunu açıkça göstermektedir. Çalışma voltajı P_{max} 'ın doyuma ulaştığı ilk voltajdır. Kalınlığa bağlı olarak değişmektedir. Şekil 4.33 ve 4.34'te sunulan sonuçlar 100 nm gibi düşük kalınlıkların filmlerin elektriksel özellikleri açısından olumsuz etki yarattığını açık bir şekilde göstermektedir. Bu nedenle diğer elektriksel özellikler artık optimum kalınlıklar olarak kabul edilen 200 ve 400 nm filmler üzerinde incelenecektir

4.3.2.2. Dielektrik davranışların oda sıcaklığında incelenmesi

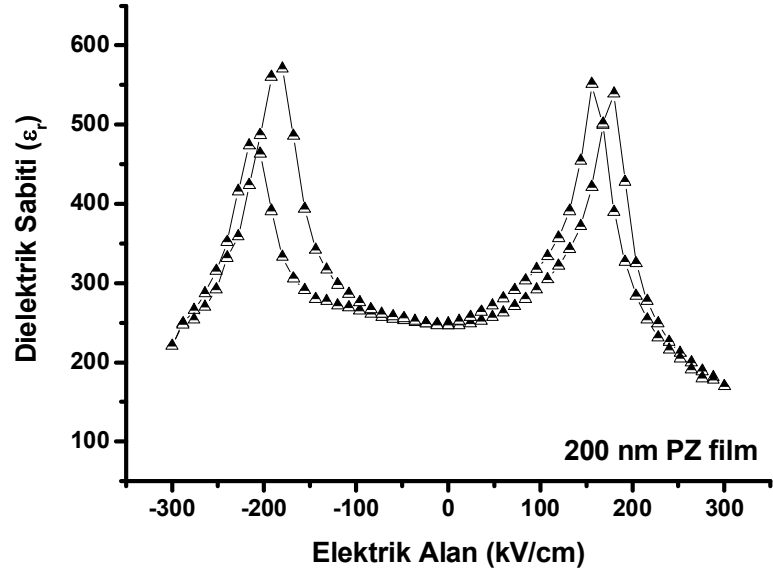
Bu çalışmada üretilen PZ ince filmlerin dielektrik özellikleri kapasitans-voltaj (C-V), kapasitans-frekans (C-f) ve kapasitans-sıcaklık (C-T) ölçümlerinden elde edilen verilerle incelenmiştir. C-V ölçümlerinden elde edilen sığa değerleri ve

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{t} \quad (4.3)$$

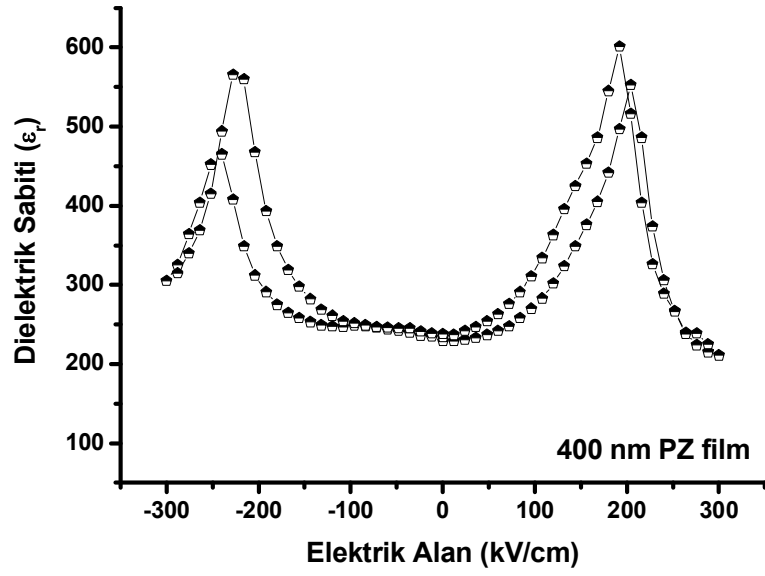
bağıntısı kullanılarak ince film numunelerin dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. Bu bağıntıda C sığa, ε_0 vakumun geçirgenliği, ε_r bağıl geçirgenlik (dielektrik sabiti), A elektrot alanı ve t film kalınlığıdır.

Katkısız PZ filmlerin dielektrik davranışların incelenmesi farklı kalınlıklara sahip iki örnek üzerinde (200 nm-B7 ve 400 nm B8) yapılmıştır. Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da B7 ve B8 numunelerinin dielektrik sabitlerinin oda sıcaklığında 1 kHz sabit frekansta, değişen DC ön gerilim altında değişimleri görülmektedir. Bu ölçümler AixACCT TF 2000 ferroelektrik test cihazında alınmıştır. Dielektrik sabitinin elektrik alana bağlı değişim eğrisi hem pozitif hem de negatif bölgede çift pik sergilemektedir. C-V eğrisi P-V eğrisinin türevi olduğu için, bu grafikteki pik noktaları da ileri ve geri dönüşüm E_c 'lerine karşılık gelmektedir. Her iki film için de dielektrik sabiti oda sıcaklığında sıfır elektrik alanda yaklaşık 230-240 aralığında olup bu değer literatür değerleriyle uyum içindedir (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2000a).

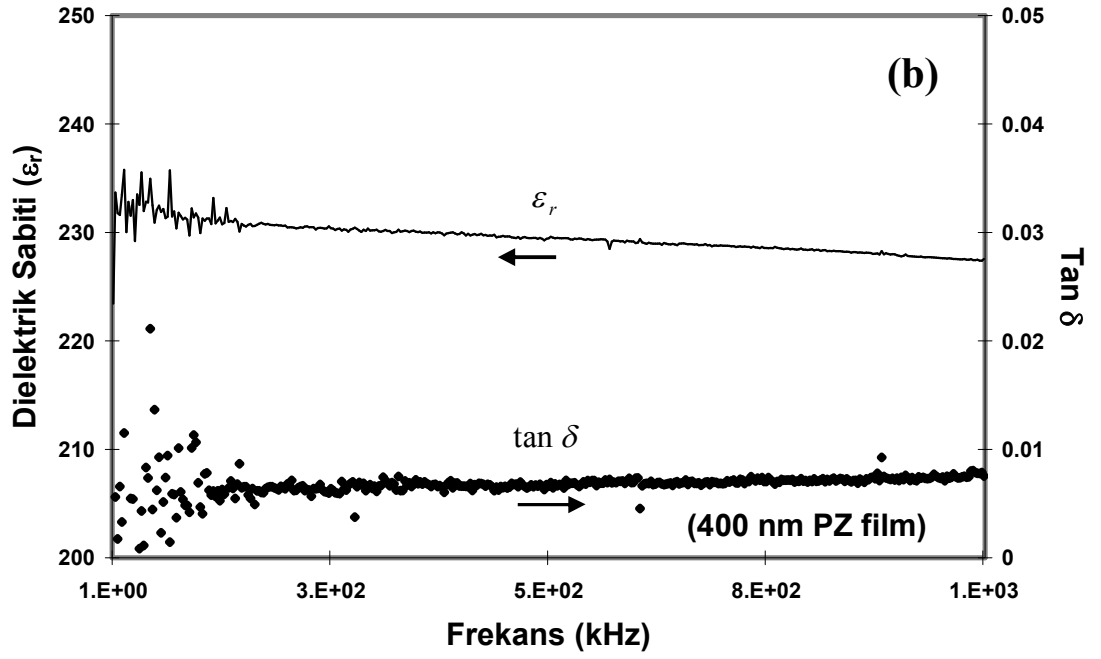
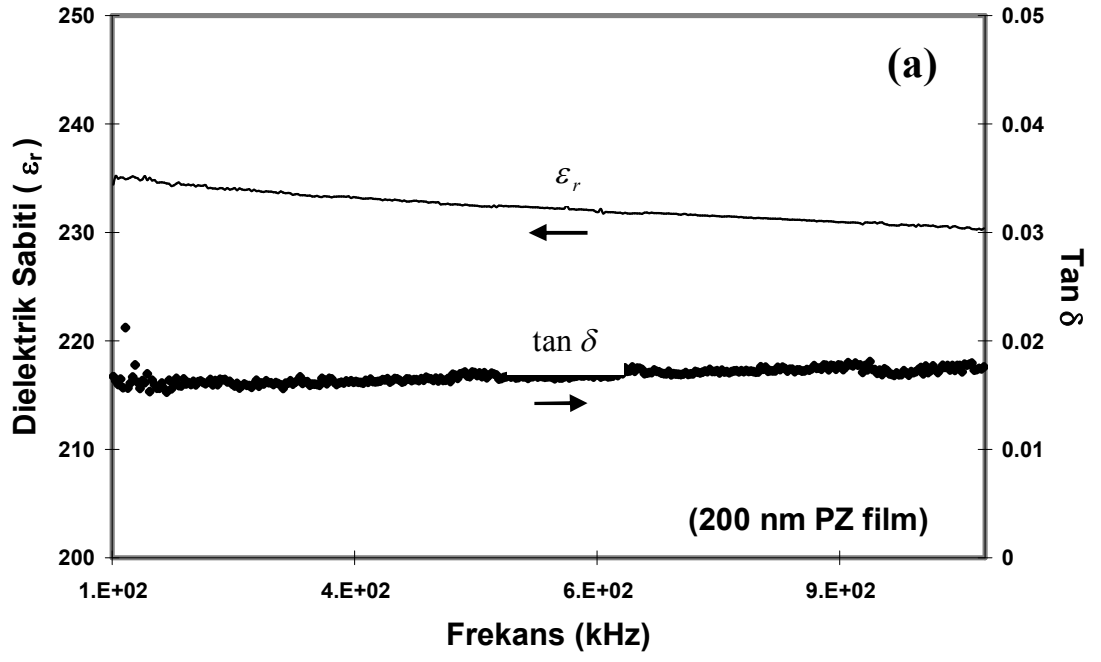
Şekil 4.37'de ise sırasıyla yine B7 ve B8 numunelerinin oda sıcaklığında 1-1000 kHz arasındaki frekansla bağıl dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değişimi verilmiştir. Bu ölçüm HP 4194A Impedans Analyzer cihazında alınmıştır. Dielektrik sabiti her iki film için de bir önceki ölçümlerle uyumlu olup ~ 235 dir. Ölçülen frekans aralığı boyunca dielektrik kaybın ($\tan \delta$) B7 numunesinde % 2 civarında olduğu ve frekans değişimi boyunca da sabit kaldığı görülürken (Şekil 3.37(a)) B7 numunesinde ise dielektrik kayıp %1 mertebelerine düşmüştür (Şekil 3.37(b)). Bu da ikincil faz azaldığında kaybın da en aza indirildiğini göstermektedir.



Şekil 4.35: B7 numunesi için sabit 1 kHz frekansta ve oda sıcaklığında elektrik alan şiddetine göre dielektrik sabitinin değişimi.



Şekil 4.36: B8 numunesi için sabit 1 kHz frekansta ve oda sıcaklığında elektrik alan şiddetine göre dielektrik sabitinin değişimi.

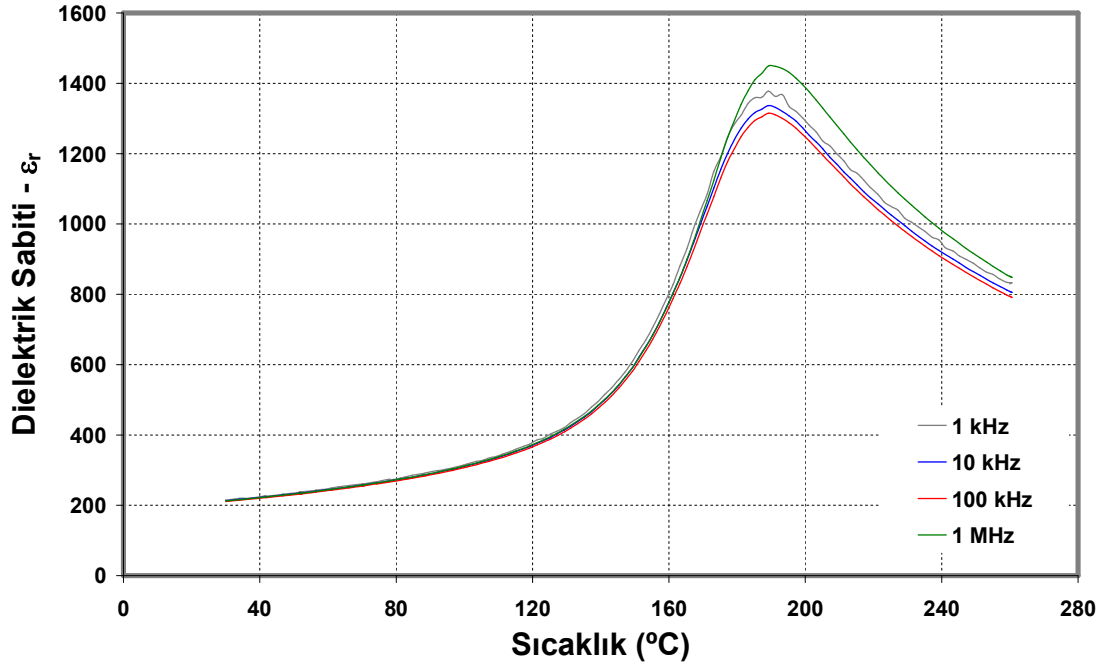


Şekil 4.37: (a) B7 ve (b) B8 numunelerinin oda sıcaklığında dielektrik sabiti ve dielektrik kayıplarının frekansa bağlı olarak değişimi.

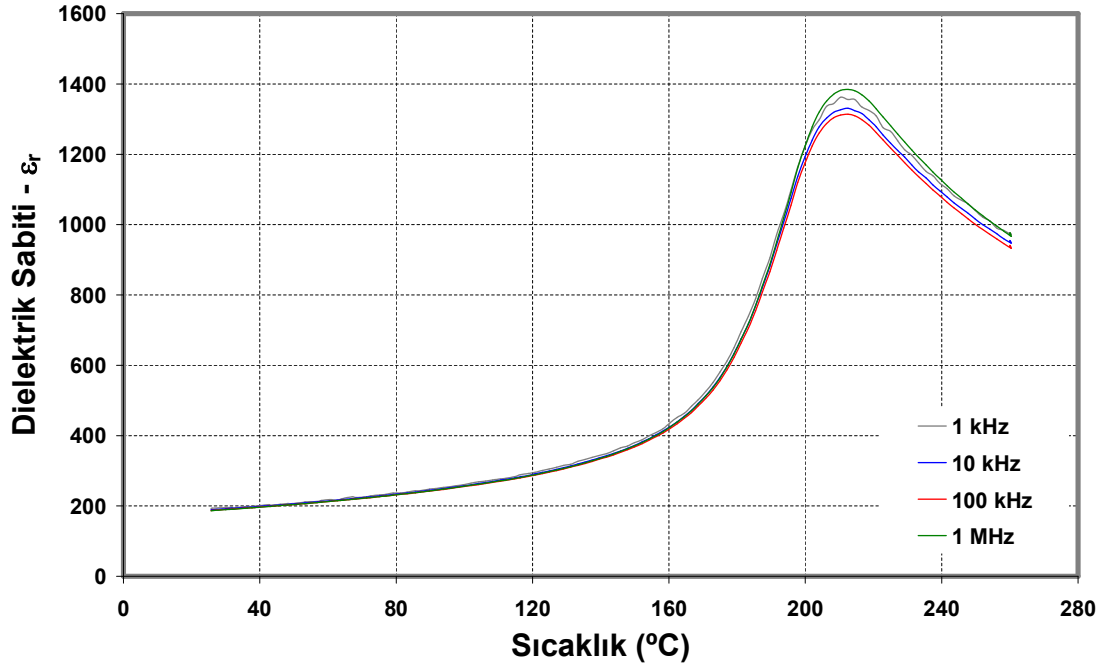
4.3.2.3. Dielektrik özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimi

Dielektrik sabitinin elektrik alana ve frekansa bağlı değişim incelemelerinden sonra son olarak oda sıcaklığından başlayarak, sıcaklığa bağlı değişimi 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz gibi farklı frekanslarda incelenmiştir. Şekil 4.38’de B7 filminin dielektrik sabitinin bu defa sıcaklığa bağlı olarak farklı frekanslarda gösterdiği davranış görülmektedir. Bu filmin oda sıcaklığında dielektrik sabiti ~220 olup diğer tüm ölçümlerle ve literatürle (Zhai ve diğ., 2004; Bharadwaja ve Krupanidhi, 2000a) uyum içindedir. Yine aynı şekilde, B7 için Curie sıcaklığının ~185 °C olduğu ölçülmüştür ve bu değer tek kristal PZ için 230°C olan değerinden düşüktür. Aynı ölçümler B8 filmi için yapıldığında (Şekil 4.39) davranışın aynı olduğu fakat Curie sıcaklığının 220°C civarında olduğu görülmektedir. Bu değer tek kristal PZ için olan Curie sıcaklığı değerine oldukça yakındır (Shirane ve diğ., 1951). Her iki şekilde de görüldüğü gibi, dielektrik sabiti düşük sıcaklıklarda farklı ölçüm frekansına bağlı olarak herhangi bir değişim göstermezken Curie sıcaklığına yakın bölgelerde frekansa bağlı olarak bir miktar değişim göstermektedir. Fakat yine bu şekiller dikkatli bir şekilde incelendiğinde Curie sıcaklığının ölçüm frekansına bağlı olarak değişmediği görülmektedir. Frekansa bağlı olarak Curie sıcaklığında değişim olması temel olarak relaxor ferroelektriklere özgü bir davranışken, PZ ince filmlerde böyle bir davranış gözlenmemesi, bu filmlerin relaxor değil de normal ferroelektrik karakterde olduklarına işaret etmektedir. Relaxor davranış ileriki bölümlerde görüleceği gibi Ti katkılı PZ filmlerde gözlenmiş ve tartışılmıştır.

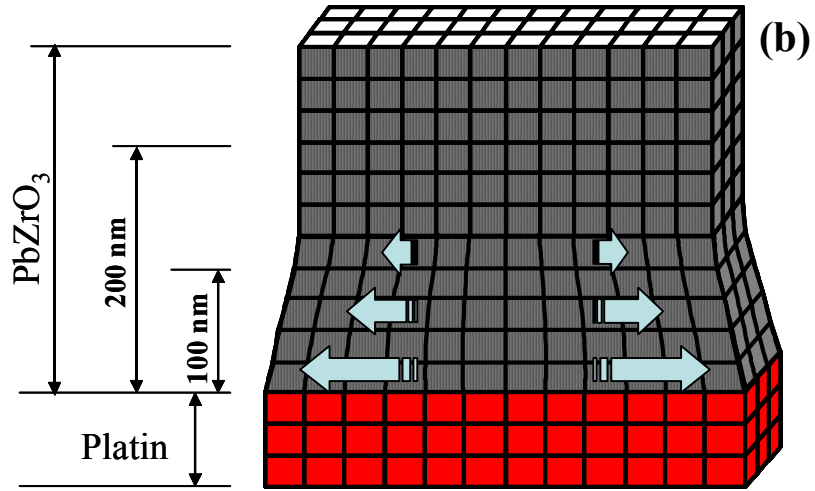
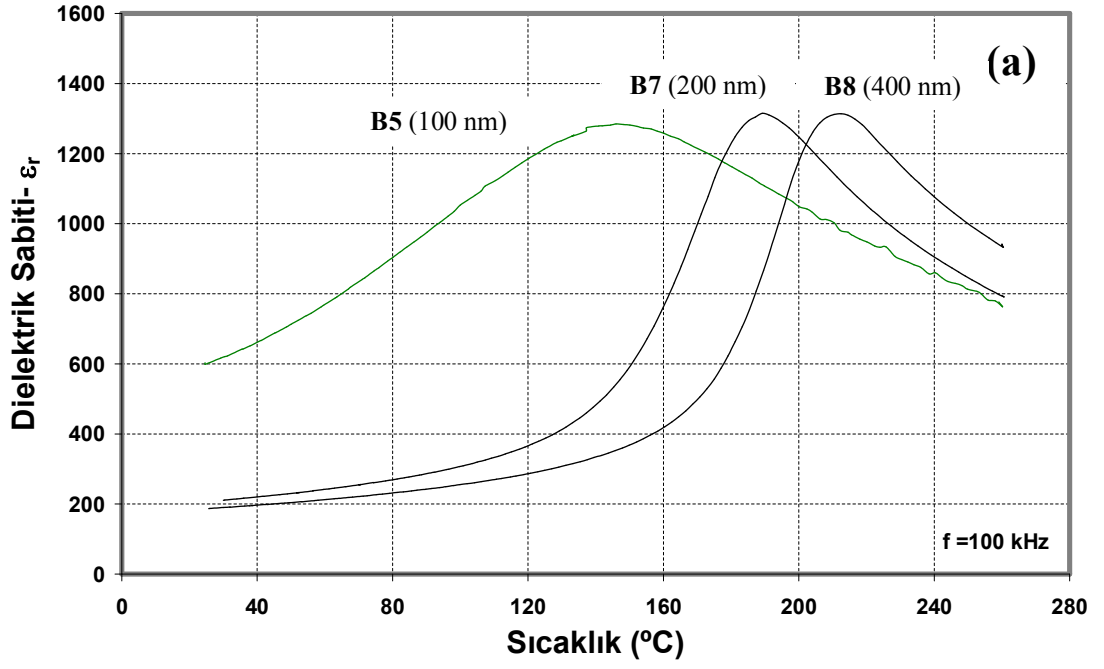
Şekil 4.40’da ise 100, 200 ve 400 nm gibi farklı kalınlıklardaki filmlerin 100 kHz’de sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitlerinin değişimi kıyaslamalı olarak görülmektedir. Buradan 100 nm kalınlığa sahip B5 kodlu filmin farklı bir davranış sergilediği açıktır. Farklı kalınlıklara sahip filmlerin dielektrik kayıplarının sıcaklığa bağlı değişimleri kıyaslandığında ise yine B5 filminin dielektrik kaybının hem çok yüksek hem de davranışın farklı olduğu görülür (Şekil 4.41). Oda sıcaklığında frekansa bağlı incelemelerde olduğu gibi B8 numunesinin dielektrik kaybı sıcaklığa göre de %1 gibi çok düşük bir değere sahiptir. Bu da uygulamalarda istenilen bir durumdur.



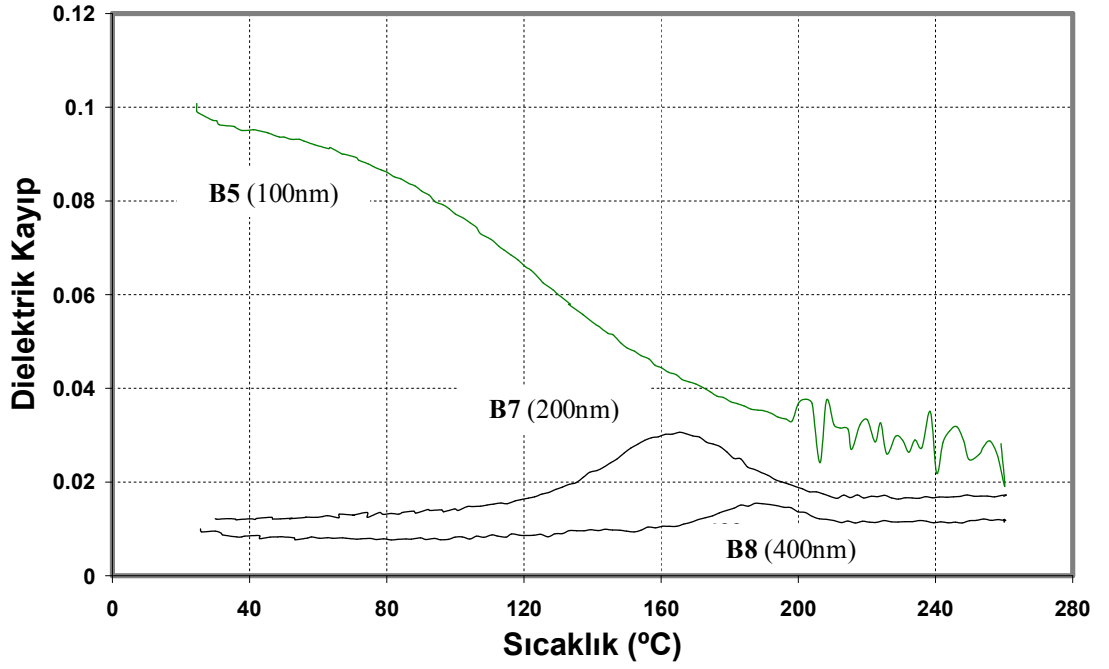
Şekil 4.38: B7 numunesinin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.39: B8 numunesinin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.40: (a) Farklı kalınlıklara sahip PZ filmlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinin kıyaslanması ve (b) Pt altlık ile PZ film arasındaki örgü parametresi ve ısı genleşme katsayıları arasındaki uyumsuzluğun filmlerde yarattığı mekanik gerilmelerin şematik gösterimi.



Şekil 4.41: Farklı kalınlıklara sahip PZ filmlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 4.40(a)'da farklı kalınlıklardaki filmlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklığa bağlı davranışına bakılacak olursa; paraelektrik-antiferroelektrik faz geçişini ifade eden Curie sıcaklığı film kalınlığının azalmasına bağlı olarak azalmıştır. Ayrıca 400 ve 200 nm kalınlıktaki B8 ve B7 numunelerinde bu faz geçişi çok daha keskin, 100 nm kalınlıktaki B5 numunesinde oldukça geniş bir sıcaklık aralığına yayılmış yani bulanıklaşmıştır (diffuse). Bu filmde faz geçişinin 150°C'ler civarına kadar düştüğü görülmektedir. Dielektrik kayıplarda da Şekil 4.41'de görüldüğü gibi kalınlığa bağlı olarak bir fark gözlenmiştir.

Literatürde kütleli seramiklerle kıyaslandığında genel olarak ince filmlerin Curie sıcaklığında gözlenen düşme ve dielektrik sabitinin pikinde gözlenen genişleme filmlerin daha küçük tane boyutuna sahip olması ve taneler arası gerilmeler ile açıklanmıştır (Bharadwaja ve Krupanidhi, 1999). Fakat Şekil 4.40'ta görülen durum farklı kalınlıklara sahip filmler arasında gözlenen bir farklılıktır ve her üç filmin tane boyutları kıyaslandığında büyük bir farklılık yoktur (Bkz. Şekil 4.18). Dolayısıyla Bharadwaja ve Krupanidhi'nin açıklaması bu tez çalışmasında elde edilen bulgular

için geçerli değildir. Yine aynı araştırmacılar bir başka çalışmalarında (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2000a) film kalınlığı boyunca çok sayıda tane içeren (multigranular) mikroyapıya sahip kurşun zirkonat filmlerde, söz konusu çok taneli yapı ve tanelerarası etkileşim nedeniyle film kalınlığına bağlı olarak sadece Curie sıcaklığında değil, dielektrik sabitinde de bir değişme gözlemiştir. Fakat bu tez çalışmasında üretilen ve yukarıdaki şekillerde özellikleri verilen filmler Şekil 4.17 ve 4.18'de verilen kesit mikroyapı görüntülerinde de açık olarak görüldüğü gibi kolonsal tane yapısına sahiptirler, yani tanelerin kalınlığı film kalınlığına eşittir. Dolayısıyla dielektrik sabitinde Bharadwaja ve Krupanidhi'nin (2000a) çalışmasına benzer bir değişme gözlenmemiştir. Tersine farklı kalınlıktaki filmlerin Curie sıcaklığındaki dielektrik sabitleri Şekil 4.40'ta da görüldüğü gibi birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Bu tez çalışmasında film kalınlığına bağlı olarak dielektrik özelliklerde genel bir değişim gözlenmiştir. Kurşun zirkonat film kalınlığı azaldıkça dielektrik sabiti ve Curie sıcaklığında değişim ve kayıplarda artış eğilimi Zhai ve diğerlerinin (2002) çalışmasında da gözlenmiş fakat bu konuda bir açıklama sunulmamıştır.

Bu tez çalışmasında faz geçişlerinde filmin incelmesine bağlı olarak gözlenen bulanıklık ve Curie sıcaklığındaki düşmenin literatürdeki benzer gözlemlerden yararlanılarak açıklanamayacağı anlaşıldıktan sonra özgün bir açıklama önerilmiştir: Platin alt elektrot ile ortorombik yapıdaki PZ'nin örgü parametreleri ve ısıl genişleme katsayıları tam olarak örtüşmemektedir. PZ'nin örgüsü platine kıyasla küçük, genişleme katsayısı ise daha yüksektir. Ayrıca yüksek sıcaklıktan soğuma esnasında kübik paraelektrik (PE) → ortorombik AFE faz geçişi sırasında (Curie sıcaklığında) % 0,27'lik bir hacimsel büzülme gerçekleşmektedir (Xu ve diğ., 1999). Isıl işleme tabi tutulan film yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına soğutulurken faz geçişi sırasında söz konusu büyük hacimsel büzülme uğramakta fakat altlık olarak kullanılan silisyum veya elektrot olarak kullanılan platinde benzer bir ani şekil değişimi söz konusu olmadığı için filmin bünyesinde mekanik gerilmeler oluşmaktadır. Bu çekme gerilmeleri en yüksek değerine film-elektrot ara yüzeyinde ulaşacak, Şekil 4.40(b)'deki şematik çizim ile ifade edilmeye çalışıldığı gibi daha ince filmlerde ($t < 200$ nm) gerilmeler daha etkin olacaktır ve film elektrot arayüzeyinden uzaklaştıkça gerilmeler azalacaktır. Dolayısıyla film kalınlığı

inceldikçe faz geçişini zorlaştıran gerilmeler artacak, faz geçişi için gerekli olan enerji miktarı artacak ve bu nedenle yüksek sıcaklıktan soğuma esnasında PZ'nin bulk Curie sıcaklığına $T=230^{\circ}\text{C}$ ulaşıldığında $\text{PE} \rightarrow \text{AFE}$ faz geçişi gerçekleşmeyecektir. Mekanik gerilme ve büzülmenin yarattığı engelin üstesinden gelebilmesi ve faz geçişinin gerçekleşmesi için sisteme fazladan enerji gereklidir. Bu enerji aşırı soğuma ile elde edilir. Yani örnek olarak 100 nm'lik B5 numunesinde 150°C 'ye inildiğinde sistemde yeterli enerji birikecek ve faz geçişi gerçekleşecektir. Öte yandan daha kalın filmlerde ise bu gerilmeler ara yüzeyden uzaklaştıkça azaldığı için faz geçişini engellemeyecek ve malzemenin kütleli formundaki özelliklerine yakın özellikler elde edilecektir.

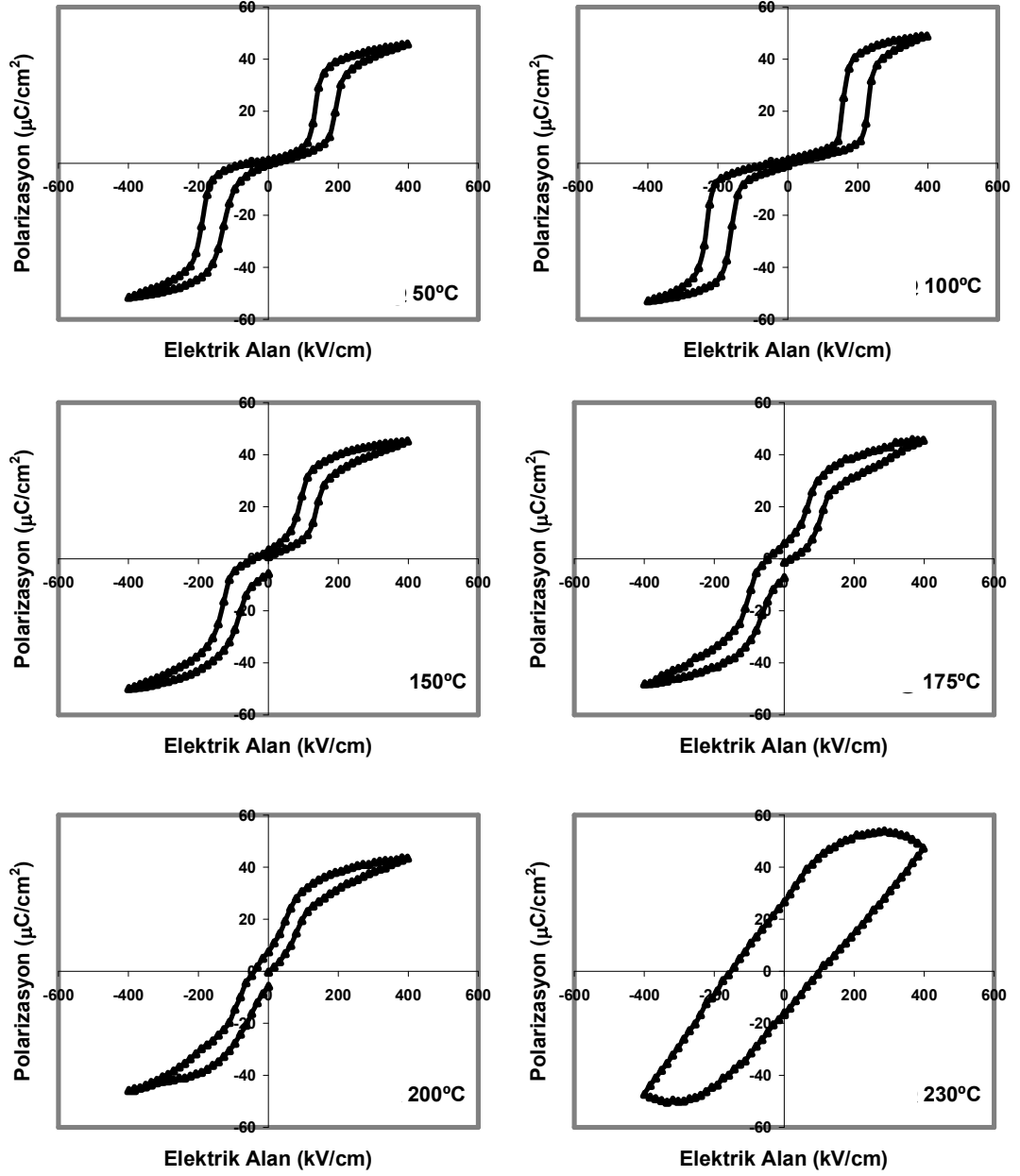
Şekil 4.40(a)'da dikkat çekici bir diğer nokta ise farklı kalınlıktaki filmlerin Curie sıcaklığındaki pik dielektrik sabitleri yaklaşık olarak birbirine yakın değerlere sahipken oda sıcaklığında 100 nm kalınlıktaki B5 numunesinin diğer iki numuneye kıyasla çok daha yüksek dielektrik sabitine sahip olmasıdır. Bu durum da yine film-elektrot arayüzeyinde oluşan mekanik gerilmelerin etkisi ile açıklanabilir. Kuramsal bilgi kısmında açıklandığı gibi PZ'de elektrik alan etkisiyle tetiklenen bir $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ faz geçişi sözkonusudur. Yine Şekil 4.42'nin tartışılmasında da belirtildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak da Curie sıcaklığının hemen altında birkaç derecelik kısıtlı bir aralıkta kararlı bir ferroelektrik faz mevcuttur. Elektrik alan veya sıcaklık etkisiyle elde edilen rombohedral yapıdaki bu ferroelektrik fazın örgü parametresi ortorombik yapıdaki AFE faza kıyasla daha büyüktür. Dolayısıyla elektrik alan veya sıcaklık etkisiyle gerçekleşen $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ faz geçişi sonucu oluşan hacimsel genleşme film-altlık arayüzeyindeki mekanik gerilmelerin bir miktar azalması ve filmin kısmen rahatlamasına yol açar. Özellikle ince filmlerde ($t < 200$ nm) daha etkin olan bu gerilmelerin rahatlaması rombohedral yapıdaki FE fazın elektrik alan kaldırıldıktan veya film oda sıcaklığına soğutulduktan sonra da kısmen kararlılığını korumasına yol açar. Kararlılığını kısmen koruyan bu ferroelektrik faz dielektrik özelliklerde kısmen artışa yol açacaktır. Oda sıcaklığında B5 filminin daha yüksek dielektrik sabitine sahip olmasına neden olan ikinci etkende bu numunede faz geçişinin geniş bir sıcaklık aralığına yayılmış (difuse) olması ve daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesidir. Bu etkenlere bağlı olarak dielektrik sabitinin Curie sıcaklığından oda sıcaklığına doğru düşüşü daha yavaş gerçekleşecektir.

Şekil 4.41'deki dielektrik kayıplarda gözlenen farklılık ise filmin mikroyapısıyla ilgilidir. Farklı kalınlıktaki filmlerin Şekil 4.18'de verilen mikroyapılarında da görüldüğü gibi 200 ve 400 nm kalınlıktaki B7 ve B8 numunelerinin mikroyapısı ve kristalleşme miktarı birbirine benzer olduğundan bu filmlerin dielektrik kayıplarının da benzer şekilde %1-3 arasında değiştiği belirlenmiştir. Fakat 100 nm olan B5 numunesinin bünyesinde bulunan iletkenliği ve dielektrik kayıpları PZ'ye göre daha yüksek olan ikincil pyrochlore fazı ve bu filmin diğerlerine oranla daha düşük kristalleşme miktarı nedeniyle B5 filmi çok daha yüksek dielektrik kayba sahiptir.

Tüm bu incelemelere ek olarak filmlerin histerisiz davranışlarının sıcaklıkla ilişkisi araştırılmıştır. Katkısız PZ film için örnek olarak B8 numunesi ele alınmıştır ve bu incelemeler Şekil 4.42'dedir. Oda sıcaklığındaki mükemmel karesel antiferroelektrik çift histerisiz eğrisi ile kıyasladığımızda 100°C'ye dek histerisiz eğrisinde belirgin bir değişim yoktur. Bu sıcaklığın üzerinde ise histerisiz eğrisi küçülmeye başlamakta, yani AFE-FE ve FE-AFE faz geçişleri daha düşük kritik elektrik alan değerlerinde gerçekleşmektedir. E_{fs} ve E_{bs} 'de gözlenen bu düşüş yüksek sıcaklıklarda artan ısı enerjisi ve iyon hareketliliğine bağlı olarak faz geçişlerinin çok daha kolay gerçekleştiğini ve daha az enerji gerektirdiğini işaret etmektedir. 150°C itibarıyla yapıda çok az da olsa bir miktar kalıcı kutuplanma gözlenmeye başlamıştır. 175°C'de kalıcı kutuplanma ve histerisiz eğrisindeki şişkinlik net olarak gözlenmektedir. Gözlenen bu kalıntı kutuplanma gerçek bir kafes kutuplanması olmayıp, yine sıcaklık etkisiyle kusurların hareketliliğinin artması sonucu sızıntı akım değerlerinin ve filmin iletkenliğinin artmasından kaynaklanmaktadır.

PZ'nin Curie sıcaklığına yaklaştıkça antiferroelektrik çift histerisiz eğrisi kısa bir sıcaklık aralığında (~225°C) kaybolmakta ve film ferroelektrik benzeri tek histerisiz eğrisi sergilemektedir. Benzer gözlemler diğer başka araştırmacılar tarafından da yapılmış (Maiwa ve Ichinose, 2001; Bharadwaja ve Krupanidhi, 2000a), fakat bu davranış için herhangi bir açıklama getirilmemiştir. Bu davranış, Curie sıcaklığı civarında çok az bir sıcaklık aralığında saf PZ'nin ferroelektrik faza sahip olduğuna işaret etmektedir. Curie sıcaklığından sonra (~230°C) ise yüksek sıcaklıklardaki ısı yayılımı (heat dissipation) ve kutup çiftlerinin tane sınırları ve film-elektrot ara

yüzeyi boyunca birbirini kilitlemesinden kaynaklanan şişkin bir karakter göstermektedir (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2000a).



Şekil 4.42: B8 numunesinin sıcaklığa bağlı olarak P-E histerisiz davranışları.

4.3.3. $[111]_{pc}$ tercihli yönlenmeye sahip Ti ve Ce katkılı PZ filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi

Katkısız PZ filmlerin özelliklerinin ayrıntılı bu incelemelerinden sonra katkı elementlerinin PZ filmlerin özellikleri üzerindeki etkisi ele alınmıştır. Katkı elementleri olarak titanyum (Ti) ve seryum (Ce) kullanılmıştır.

4.3.3.1. Ti katkılı PZ filmlerin elektriksel özellikleri

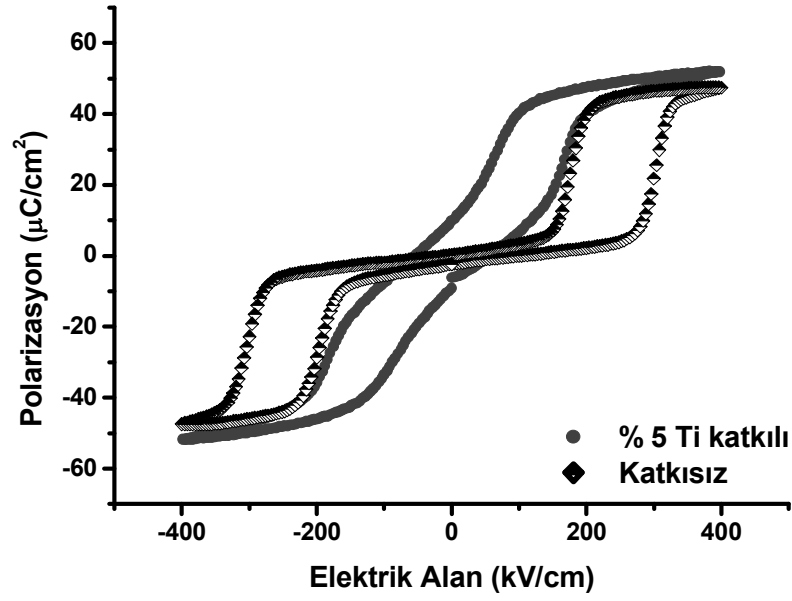
Bu bölümde titanyum (Ti) katkılı ve katkısız PZ ince filmlerin ferroelektrik özellikleri temel olarak polarizasyonun elektrik alana bağımlılığı ölçülerek (P-E) elde edilen histerisiz eğrileri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bunlara ek olarak dielektrik sabiti-elektrik alan ($\epsilon_r - E$), dielektrik sabiti-frekans ölçümleri ile de ferroelektrik özellikler daha da ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Sıcaklığa bağlı elektriksel özellikler ise dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve polarizasyon-elektrik alan histerisiz davranışının sıcaklığa bağlı değişimlerinin ölçülmesi ile incelenmiştir.

Kurşun zirkonata Ti katkısının elektriksel özellikler üzerindeki etkisinin sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilmesi için $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PZT) ikili denge faz diyagramında her bir sıcaklık aralığında ve derişim oranında dengede olan fazların göz önüne alınması gerekmektedir. PZT'nin Şekil 2.6'da verilen Zr ve Ti oranlarına bağlı faz diyagramından da açıkça görülmektedir ki %7-7.5 Ti katkısına kadar PZ antiferroelektrik özellik göstermekte olup (Shirane ve diğ., 1952c) ortorombik süper kafes yapısına sahiptir (Jona ve diğ., 1957). Bundan daha fazla Ti katkısı ile filmler artık ferroelektrik özellik sergilemekte ve rombohedral kristal yapıya sahip olmaktadır. Fakat bu rombohedral ferroelektrik faz bölgesi Şekil 2.6'da görüldüğü gibi aslında iki alt bölgeye ayrılmaktadır; bir düşük sıcaklık rombohedral (R_{DS}) bir de yüksek sıcaklık rombohedral (R_{YS}) fazlar. Bu iki fazın birbirinden temel farkları; oksijen oktahedralarının $[111]$ kutuplanma eksenine paralel yöndeki eğiklikleri (eksenden sapmaları) ve buna bağlı olarak R_{YS} fazı tek bir $PbZrO_3$ molekülü içerirken R_{DS} fazının iki molekül içeren ve iki alt kafesten oluşan bir süper kafes yapısında olmasıdır (Michel ve diğ., 1969; Leung, 2003).

Ti etkisi değişen Ti oranına bağlı olarak B9, B10 ve B11 numuneleri ile sistematik olarak ele alınmıştır. Bunun için katkısız B7 ve Ti katkılı PZ filmlerin polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz eğrileri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Ti katkılı filmler %5, 10 ve 15 gibi üç farklı Ti katkısı ile 200 nm olarak üretilmişlerdir. Katkısız B7 ve %5 Ti katkılı B9 PZ filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen P-E eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.43'de verilmiştir. 200 nm kalınlığa sahip katkısız PZ film olan B7 numunesi için P-E eğrisine bakıldığında, $E=0$ 'da yaklaşık sıfır kalıntı polarizasyonu içeren karesel eğrilere sahiptir ve bu özellikteki eğriler antiferroelektrik bir malzemeye ait olabilecek en mükemmel şekildedirler. Yine aynı şekilden %5 Ti-katkılı B9 filminin de antiferroelektrik özellik sergilediği görölmektedir. Fakat katkısız filmden farklı olarak antiferroelektrik histerisiz eğrisi karesel değil şişkin bir eğri olup, bu film elektrik alan kaldırıldığında ($E=0$) kalıntı polarizasyona (P_r) sahiptir.

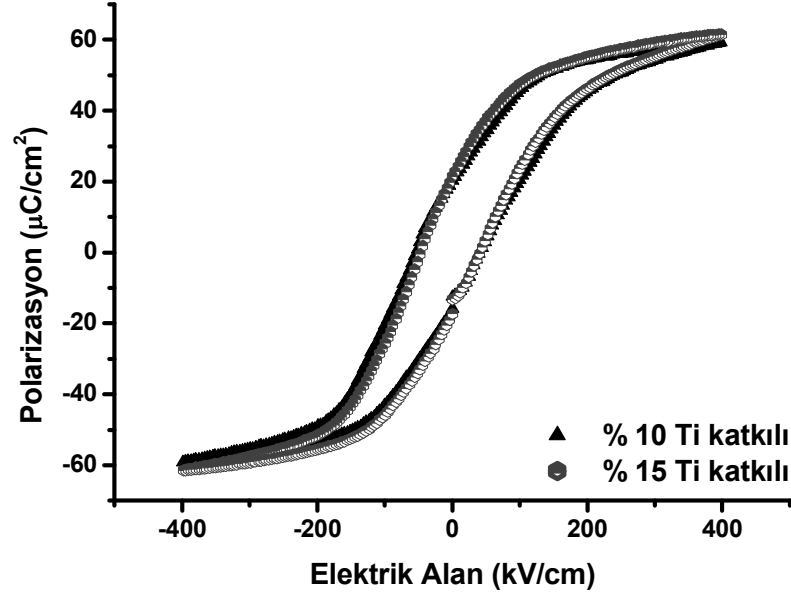
%5 Ti katkısı ile görölen kalıntı polarizasyon şu şekilde açıklanabilir: P-E eğrisinde görölen Literatürde saf $PbZrO_3$ katılan Ti, V, Ta, La gibi katkı elementlerinin ferroelektrik fazı kısmen kararlı hale getirdikleri bildirilmektedir (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2003). Özellikle film bileşimini AFE-FE faz sınırına yaklaştıran (yaklaşık 7-7.5% Ti) Ti katkısı, ortorombik yapıdaki AFE faz ile rombohedral yapıdaki FE faz arasındaki enerji farkının giderek azalması nedeniyle ferroelektrik fazın çok kolay bir şekilde kararlı hale gelebilmesine neden olmaktadır. [Leung ve diğ., 2002; Heremans et al., 2000]. Öte yandan Xu ve diğerlerinin (2000) alışmalarında işaret ettikleri gibi film-elektrot ara yüzeyinde ısıl genleşme katsayılarının ve kafes sabitlerinin farklılığından dolayı yüksek mekanik gerilmeler açığa çıkabilmektedir. Bu gerilmeler PZ filmi çekme gerilmeleri altında tutarken, özellikle $[111]_{pc}$ tercihli yönlenmeye sahip filmlerde AFE-FE faz geçişi film yüzeyine paralel yönde bir genilemeye, yani film bünyesindeki mekanik gerilmelerin bir miktar da olsa rahatlamasına yol açmaktadır. Ti oranı yüksek antiferroelektrik PZ bileşimlerinde AFE-FE faz arasındaki serbest enerji farkının saf PZ'dekine oranla daha az olması nedeniyle bu malzemelerde elektrik alan etkisiyle oluşan FE faz kısmen kararlı hale gelebilmekte ve elektrik alan kaldırıldığında da tümüyle AFE faza dönüşmeyebilmektedir. Çeşitli katkı elementleri içeren (özellikle Ti-katkılı) kurşun zirkonatta kısmen kararlı hale gelen ferroelektrik faz P-E histerisiz

eğrisinde elektrik alan kaldırıldığında geride kalan kalıntı bir kutuplanma olarak gözlenmektedir. Bu çalışmada %5 Ti-katkılı filmlerde gözlenen şişkinlik ve kalıntı kutuplanmanın nedeni de ferroelektrik fazın kısmen kararlı hale gelmesidir. Benzer sonuçlara Ti-katkılı PZ [Seveno ve diğ., 2001] ve $Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr,Ti,Sn)O_3$ [Brooks ve diğ., 1994] ince filmlerde ve Ti-katkılı $Pb_{0.97}Y_{0.02}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{1-y}Ti_y]O_3$ seramiklerde de [Nam ve diğ., 2001] rastlanmıştır.



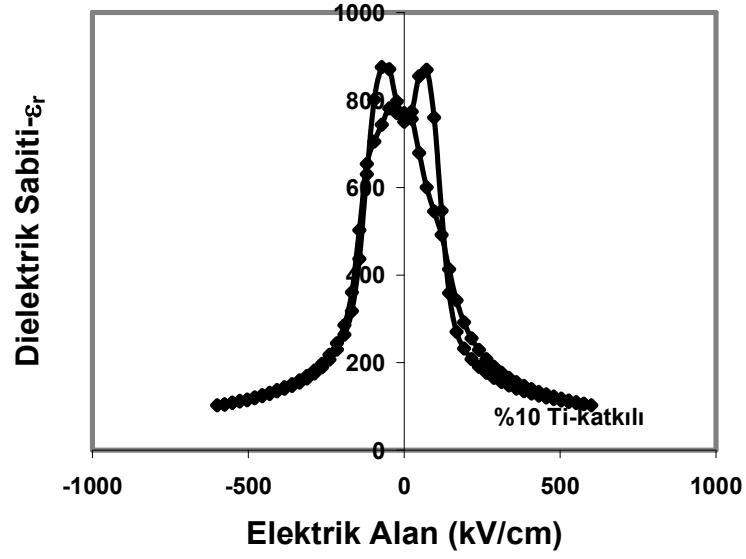
Şekil 4.43: Katkısız B7 ve % 5 Ti katkılı B9 filmlerinin oda sıcaklığında elektrik alana bağlı kutuplanma eğrileri.

% 10 Ti (B10) ve %15 Ti (B11) katkılı PZ filmlerin P-E histerisiz davranışlarına bakıldığında bu filmlerin tamamen ferroelektrik özellikte olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.44). Bu filmler için artık ferroelektrikliğin temeli olan karakteristik kalıntı kutuplanmadan (P_r) söz edilebilir. Bu filmlerde $P_r=17-20 \mu C/cm^2$, doygunluk kutuplanması $P_{max}=60 \mu C/cm^2$ (400 kV/cm'de) ve domen dönüşü için gerekli kritik elektrik alan (coercive field) $E_c =45-55 kV/cm'$ dir.



Şekil 4.44: % 10 Ti katkı B10 ve % 15 Ti katkı B11 filmlerinin oda sıcaklığında elektrik alana bağlı kutuplanma eğrileri.

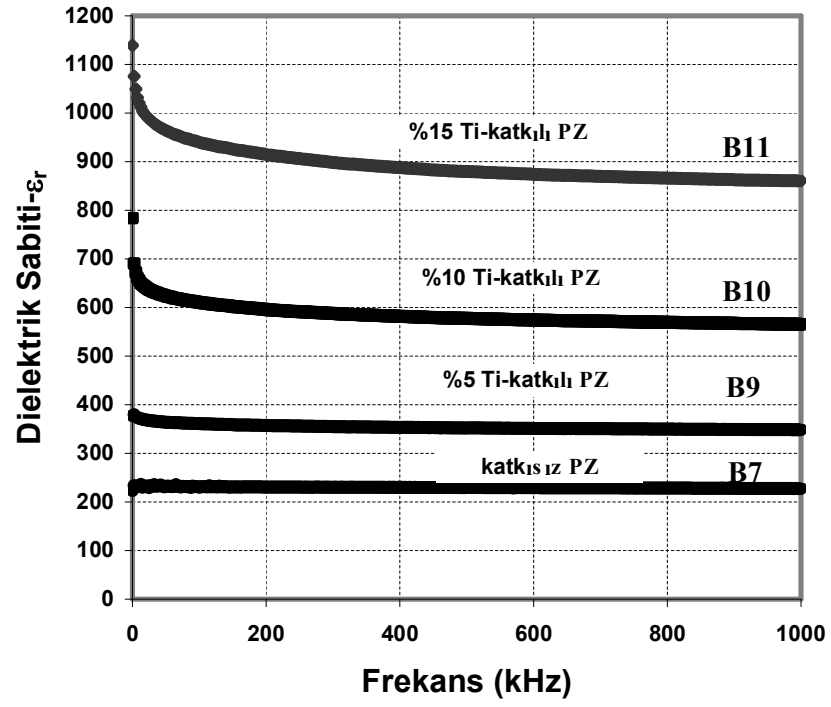
PZ filmlerin dielektrik sabitleri tüm filmler için değişen DC biasın bir fonksiyonu olarak 1 kHz'de ölçülmüştür. Dielektrik sabitinin elektrik alan ile değişimi katkısız PZ için bir önceki bölümde incelenmiş olup bu eğrinin, pozitif ve negatif elektrik alan kısımlarında da iki piki bulunan bir kelebek eğrisi olduğu gözlenmişti (Şekil 4.35 ve Şekil 4.36). Bu eğri antiferroelektrikler için AFE-FE geçişi sergileyen karakteristik bir eğridir. Şekil 4.45'de ise %10 Ti katkı B10 kodlu PZ filmin oda sıcaklığında elektrik alana bağlı dielektrik sabiti değişim eğrisi görülmektedir. Bu kompozisyonda yapı ferroelektrik fazda olduğundan şekilden de görüldüğü gibi elde edilen bu eğri karakteristik ferroelektrik kelebek eğrisidir (butterfly curve). Buradan da görüldüğü gibi bu kompozisyonda bir AFE-FE faz dönüşümü söz konusu olmadığından eğri tek yerde pik vermektedir. Dielektrik sabitinin değerine baktığımızda B10 filmi ferroelektrik özellikte olduğu için bu değer katkısız antiferroelektrik filme göre çok yüksektir. Katkısız PZ film için (B7) dielektrik sabiti ~240 iken %10 Ti katkısı ile (B10) bu değer 800 civarındadır. Aynı şekilde %15 Ti katkısı ile (B11) yapı zaten ferroelektrik bölgededir ve dielektrik sabiti bu film için 1100 civarındadır.



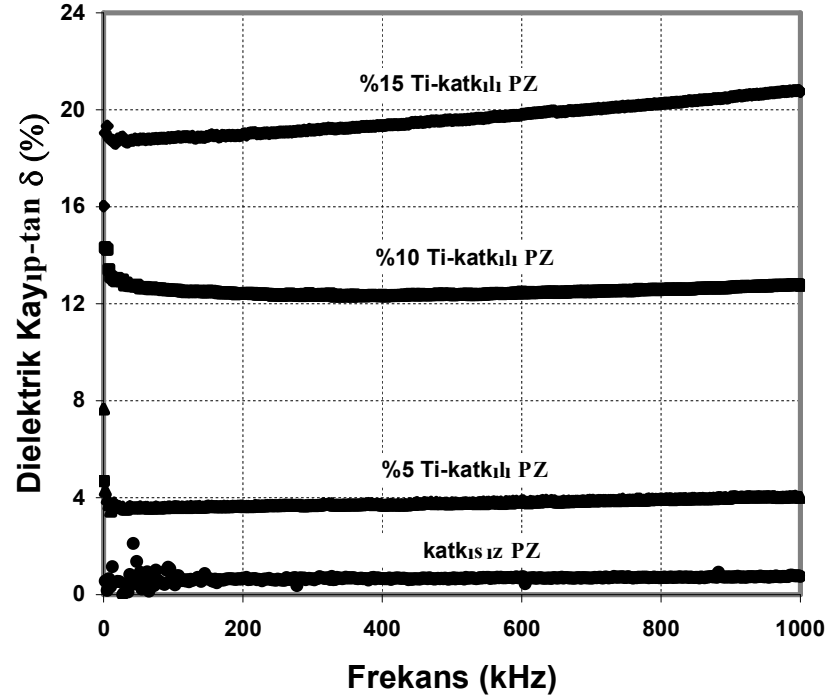
Şekil 4.45: B10 filminin oda sıcaklığında elektrik alana bağlı dielektrik sabitinin değişimi.

Yine oda sıcaklığında dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi Ti katkısına göre incelendiğinde değerlerde bu katkıya göre büyük bir farklılık gözlenmektedir (Şekil 4.46). Ti katkısına göre dielektrik sabiti artmakta olup %10 ve %15 Ti katkısı ile ferroelektrik bölgeye geçildiğinden bu yüzdelerdeki Ti katkıları ile PZT kompozisyonlarıyla kıyaslanabilir bir değer elde edilmiştir.

Şekil 4.46'ten de açıkça görülmektedir ki saf PZ için 230-240 civarlarındaki dielektrik sabiti %15 Ti katkısı ile 1100 değerine kadar artmıştır. Bu artış bünyede artan Ti oranına bağlı olarak artan ferroelektrik aktiviteden kaynaklanmaktadır. Ayrıca gözlenen bu artış PZT bileşimlerinde morfotrofik faz sınırına doğru yaklaşıırken bütün dielektrik ve piezoelektrik özelliklerin artması genel eğilimi ile örtüşmektedir (Jaffe et al., 1971). Dielektrik kaybın frekansa bağımlılığı kompozisyona göre incelendiğinde Ti katkısı arttıkça kayıp büyümekte olup katkısız PZ'de kayıp %2 den çok daha küçük değerdedir (Şekil 4.47).



Şekil 4.46: Ti-katkılı ve katkısız PZ ince filmlerin (B7, B9, B10 ve B11) oda sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişimleri.

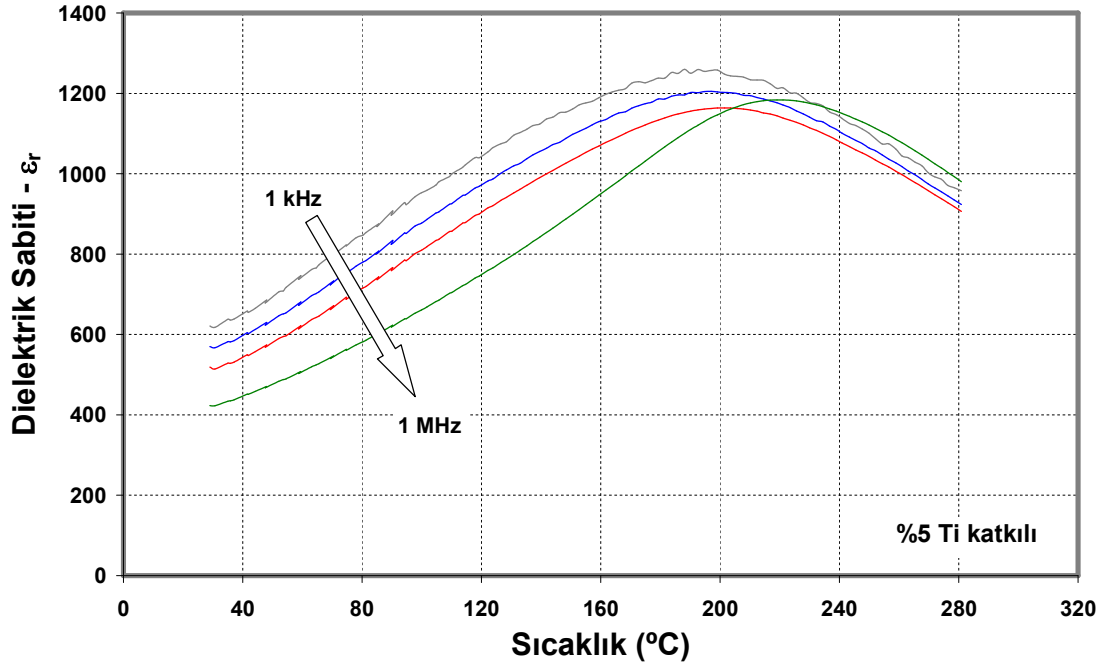


Şekil 4.47: Ti-katkılı ve katkısız PZ ince filmlerin (B7, B9, B10 ve B11)oda sıcaklığında frekansa bağlı dielektrik kayıp değişimleri.

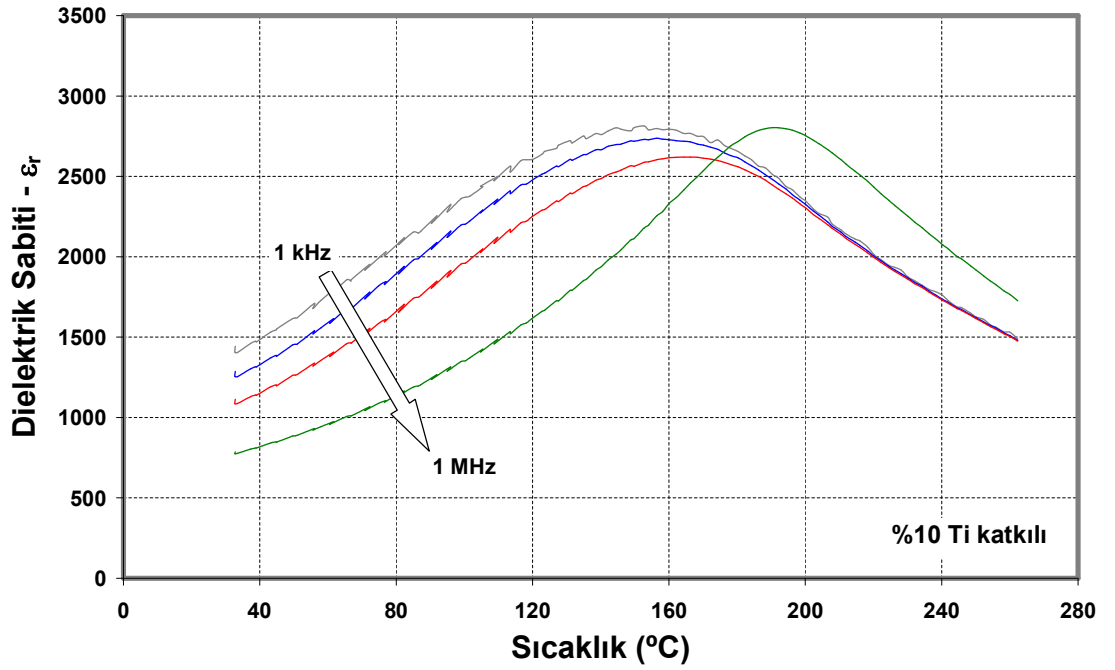
Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’da sırasıyla B9, B10 ve B11 filmleri için dielektrik sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinin farklı frekanslarda alınan ölçümlerinin sonuçları görülmektedir. Her üç grafikte de çarpıcı olan ve Ti-katkılı filmleri saf PZ filmlerden farklı kılan temel nokta dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminin güçlü bir şekilde frekansa bağımlılık göstermesidir. Bu grafikler saf PZ’nin dielektrik davranışını gösteren Şekil 4.38 ve 4.39’la kıyaslandığında farklılık açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Curie sıcaklığının ölçüm frekansına bağlı olarak artması relaxor ferroelektriklere özgü bir davranıştır (Jaffe ve diğ., 1971).

Bu alt bölümün girişinde, titanyum katkısına bağlı olarak PZ’nin sahip olduğu denge fazlarından bahsedilirken, düşük sıcaklık rombohedral yapıdaki ferroelektrik PZ’nin (Şekil 2.5) iki alt kafese sahip bir süper kafes yapısına sahip olduğu belirtilmişti. Bu rombohedral yapıyı yüksek sıcaklık rombohedral ferroelektrik formdan ayırt eden temel noktanın ise oksijen oktahedrasının $[111]_{pc}$ kutuplanma ekseninden sapması olduğu açıklanmıştı. Viehland ve diğerlerinin (1995, 1996) zirkonyumca zengin kurşun zirkonat titanat bileşiklerinde yaptıkları yapısal incelemeler, oksijen oktahedrasının eksenden kayıklığının rasgele ve düzensiz olduğunu ve bu düzensizliğin uzun mesafeli kutupsal düzeni bozduğunu göstermektedir. Uzun mesafeli kutupsal düzensizlik ise malzemenin bünyesinde yarı kararlı bir duruma ve dielektrik özelliklerde relaxor’lere benzer gevşemeye (relaxation) yol açmaktadır. Bu gevşeme de Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’da görüldüğü gibi en belirgin olarak Curie sıcaklığının frekansa bağlı olarak değişmesi şeklinde açığa çıkmaktadır.

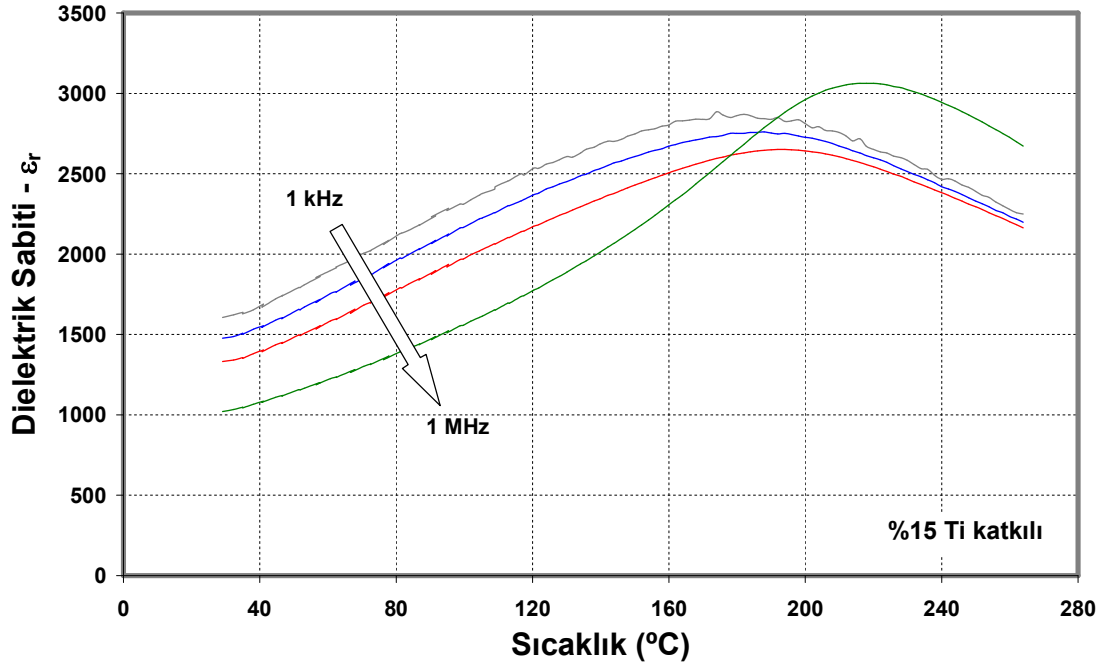
Gevşeme davranışının bir diğer temel göstergesi ise sıcaklığa bağlı faz geçişinin daha geniş bir sıcaklık aralığında ve daha yumuşak bir şekilde gerçekleşmesidir. Nitekim Şekil 4.40’taki saf PZ’nin dielektrik eğrisi ile kıyaslandığında; saf PZ keskin bir pike, yani faz geçişine sahipken Ti ilavesi ile bu geçiş Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’da görüldüğü gibi yumuşamaktadır.



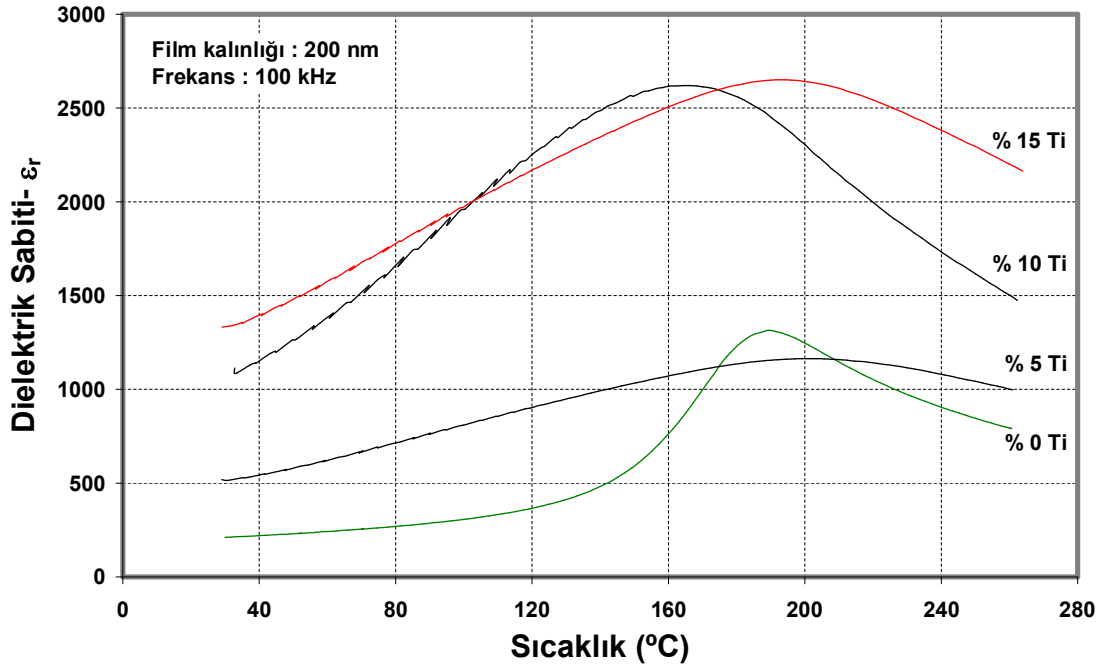
Şekil 4.48: B9 filminin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.



Şekil 4.49: B10 filminin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.



Şekil 4.50: B11 filminin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.



Şekil 4.51: 100 kHz'lik frekansta Ti katkısına bağlı olarak sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.

Ti-katısına bağı olarak dielektrik davranışın değişimi Şekil 4.51’de verilmiştir. Bu grafikte 100 kHz frekansında alınan ölçümler kıyaslanmıştır. Bütün filmler 200 nm kalınlıkta, Şekil 4.6’da görüldüğü gibi tümüyle $[111]_{pc}$ yönlenmeye sahip ve Şekil 4.19’da görüldüğü gibi düzgün bir mikroyapıya sahiptir. Burada farklılığı yaratan etken titanyum katkısının içsel (intrinsic) etkisidir. Filmlerin oda sıcaklığındaki dielektrik sabitleri Şekil 4.46’da ki sonuçları doğrular niteliktedir ve artan Ti oranına bağı olarak artmaktadır. Daha önce de açıklandığı gibi bu temelde artan ferroelektrik aktiviteye yani Bölüm 2’de kendiliğinden kutuplanma başlığı altında tartışıldığı gibi dielektrik sabitine dipolar kutuplanma mekanizmasının ve kendiliğinden kutuplanmanın katkıda bulunmasına bağı bir artıştır. Dielektrik sabitlerinin faz geçiş sıcaklıklarındaki pik değerleri de kendi içinde belirli bir ilişkiye sahiptir. Her ikisi de antiferroelektrik faz bölgesinde yeralan katkısız (B7) ve %5 Ti-katkılı (B9) filmlerin pik değerleri birbirine yakinken, her ikisi de ferroelektrik bölgede yeralan %10 ve %15 Ti-katkılı filmlerin (B10 ve B11) pik değerleri de birbiri ile tutarlılık göstermektedir. Ferroelektrik karakterdeki filmler yine bekleneceğı ve bir önceki paragrafta nedeni açıklandığı gibi antiferroelektriklere oranla çok daha yüksek pik değerlere sahiptir.

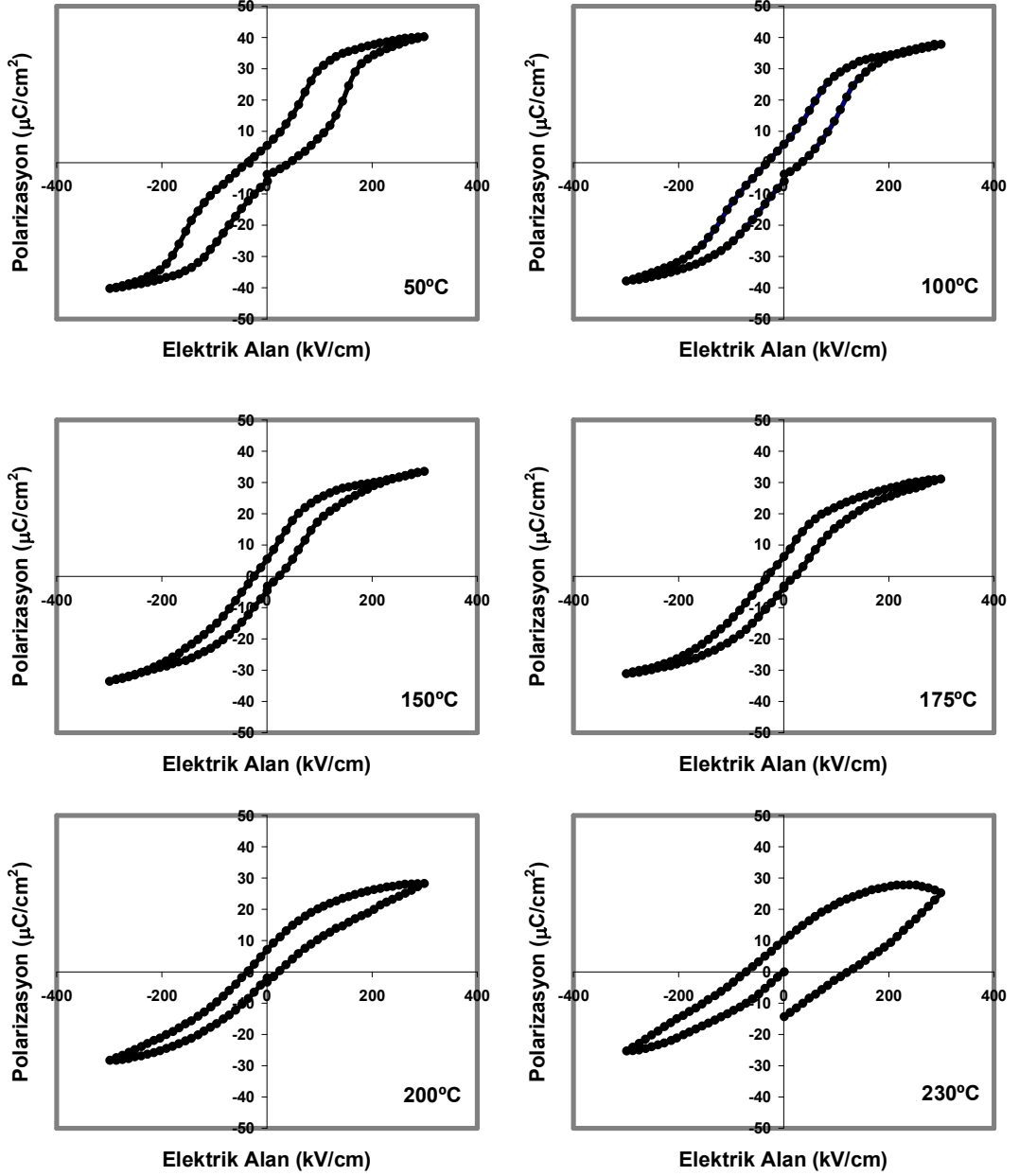
Bu grafikte Ti içeriğine bağı olarak filmlerin faz geçiş sıcaklıkları ise daha farklı bir davranış sergilemektedir ve derinlemesine yorumlanması gerekmektedir. Katkısız PZ filmlerin faz geçiş sıcaklığı 190°C civarındadır ve oldukça keskin bir pik vermektedir. Bu sıcaklığın tek kristal PZ’ye göre düşük olmasının nedeni bir önceki bölümde açıklanmıştır. Pikin keskin olmasının nedeni ise katkısız PZ filmin birinci dereceden (first order) bir faz geçişi göstermesidir (Pokharel ve Pandey, 2002). %5 Ti-katkılı filmlerde ise faz geçiş sıcaklığı 200°C civarındadır. Şekil 2.5’te verilen $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ faz diyagramı ve literatür bilgisi (Shirane ve diğ., 1952c), temel alındığında %5 Ti içeriğı için bu geçiş sıcaklığı normaldir. Öte yandan yine faz diyagramına bakıldığında bu kompozisyonda 140°C’ler civarında antiferroelektrik fazdan ferroelektrik faza da geçiş söz konusudur. Literatürde (Pokharel ve Pandey, 1999) zayıf AFE-FE dönüşümlerinin antiferroelektrik $(Pb_{0.90}Ba_{0.10})ZrO_3$ seramiklerinin dielektrik sabiti - sıcaklık eğrilerinde anormalliklere yol açtığı belirtilmektedir. Ayrıca yine yukarıda açıklandığı gibi %5 Ti-katkılı filmlerde relaxor benzeri bir dielektrik gevşeme ve buna bağı olarak dielektrik sabiti – sıcaklık

eğrisinde bir genişleme ve yumuşama görülebilir. Tüm bu belirtilen nedenler %5 Ti-katkılı PZ filmin eğrisini açıklamaktadır. Öte yandan %10 ve %15 Ti-katkılı PZ filmlerin Curie sıcaklıklarının Şekil 2.5'ten de görüldüğü gibi katkısız PZ'ye göre daha yüksek olması gerekir. Fakat dielektrik ölçümlerin yapıldığı sistemin üst sıcaklık sınırı 280°C olduğu için bu kompozisyonlarda ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığının net olarak gözlenmesi güç olabilir. Öte yandan bu kompozisyonlarda faz geçişi sadece ferroelektrik-paraelektrik geçiş ile sınırlı değildir. Daha düşük sıcaklıklarda (%10 Ti-katkılı filmde 100°C ve %15 Ti-katkılı filmde 150°C) düşük sıcaklık rombohedral (R_{DS}) yapıdan yüksek sıcaklık rombohedral (R_{YS}) yapıya geçiş de mevcuttur. Söz konusu geçişlerin Curie sıcaklığındaki faz geçişi ile örtüşmesi ve önceki paragraflarda belirtildiği gibi R_{DS} 'nin relaxor benzeri bir özellik göstermesi nedeniyle bu filmlerin dielektrik davranışının Şekil 4.51'deki gibi geniş ve yumuşak piklere sahip olduğu düşünülmektedir.

Dielektrik özelliklerin bu incelemelerinden sonra Ti katkılı filmler için de histerisiz eğrisinin sıcaklık ile değişim ilişkisi gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte P-E histerisiz eğrisinde meydana gelen değişim sırasıyla %5 ve %15 Ti katkılı filmler için oda sıcaklığından 240°C'ye kadar incelenmiştir. Böylece tümüyle antiferroelektrik karakterdeki katkısız PZ'nin sıcaklığa bağlı P-E davranışından sonra (Şekil 4.42) kısmen ferroelektrik karakter de taşıyan antiferroelektrik ve tümüyle ferroelektrik özellikteki filmlerin sıcaklığa bağlı histerisiz davranışları da detaylı olarak ortaya konmuştur.

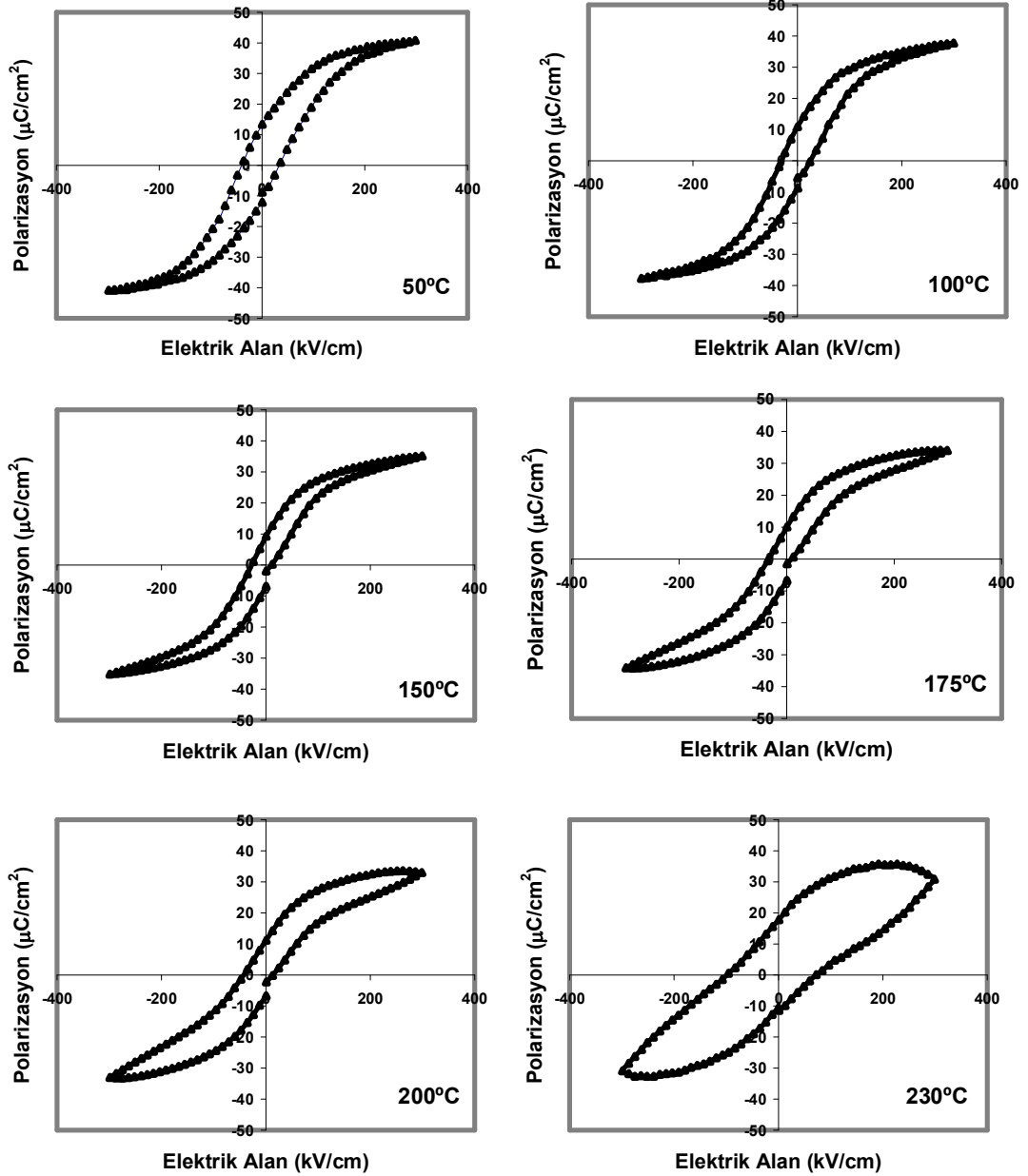
%5 Ti katkılı B9 filmi için P-E'nin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.52'de görülmektedir. Film oda sıcaklığında antiferroelektrik çift histerisiz eğrisine sahiptir. Fakat %5 Ti katkısı ile eğride gözlenen şişkinlik önceki paragraflarda da açıklandığı gibi filmde ferroelektrik fazın da bir miktar bulunduğu belirtilmiştir. Çünkü faz diyagramından da anlaşılacağı gibi ~%8 Ti'dan sonraki bölge ferroelektrik bölge olup %5 Ti katkısı ile de azda olsa ferroelektrik etki görülmeye başlanmıştır. Bu film için artan sıcaklıkla birlikte 100°C'ye kadar histerisiz eğrilerinin içinde kalan bölgenin azalması dışında büyük bir değişiklik yoktur. Fakat 140°C'den itibaren ferroelektrik faza dönüşüm gerçekleşmektedir. Nitekim 150°C'de verilen P-E eğrisi tümüyle ferroelektrik karakterdedir. 200°C'den itibaren artan iyonik hareketlilik ve iletkenlik

nedeniyle sızıntı akım artmakta ve bu bileşenin katkısı nedeniyle P-E eğrisi şişkin bir yapı kazanmaktadır. Yine bu film için Curie sıcaklığı 250°C'den yüksek olduğu için bu ölçüm aleti ile yapılan ölçümlerle ortaya konamamıştır.



Şekil 4.52: %5 Ti-katkılı B9 filminin sıcaklığa bağlı olarak P-E histerisiz davranışları.

Şekil 4.53'de ise %15 Ti katkılı B11 filmi için sıcaklığa bağlı histerisiz eğrileri incelendiğinde ferroelektrik fazın ve eğrilerin 150°C'ye kadar koersif alanda (E_c) bir azalma hariç hemen hiçbir değişme göstermediği görülmektedir. 175°C'den itibaren artan iyon hareketliliği nedeniyle açığa çıkan sızıntı akıma bağlı yapay bir şişkinlik gözlenmektedir.

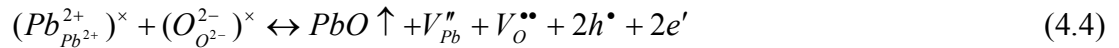


Şekil 4.53: %15 Ti-katkılı B11 filminin sıcaklığa bağlı olarak P-E histerisiz davranışları.

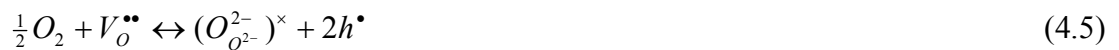
4.3.3.2. Ce katkılı PZ filmlerin elektriksel özellikleri

Önceki bölümde elektriksel özelliklere etkisi incelenen Ti, PbZrO₃ yapısına eş değerlikli (isovalent) katkı elementi olarak girmektedir, yani yerini aldığı Zr⁴⁺ ile aynı değeriğe sahiptir. Dolayısıyla Ti katkısının temel etkisi PZ'nin yapısına ferroelektrik bir karakter kazandırma yönündedir. Bu bölümde ise seryum (Ce) katkısının özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Seryum 3+ veya 4+ değeriği alabilen çok değerlikli (multivalent) bir katyondur. Ayrıca seryumu diğer katyonlardan ayırt eden bir diğer özelliği de aldığı değeriğe bağlı olarak ABO₃ bileşimindeki perovskite kristal kafesinde (Şekil 2.4) 2+ değerlikli A katyonunun konumuna verici (donor) katkı elementi olarak veya 4+ değerlikli B katyonun yerine eş değerlikli (isovalent) katyon olarak yerleşebilmesidir (Majumder ve diğ., 1997 ve 2003). Seryumun değeriğine bağlı olarak filmin elektriksel özellikleri, özellikle de dielektrik sabiti ve iletkenliğinde (sızıntı akım davranışında) önemli değişiklikler söz konusu olabilir. Seryum katkılı filmlerden alınan elektriksel ölçüm sonuçları sunulmadan önce bu katyonun yapıda yaratabileceği noktasal kusurların tartışılması yerinde olacaktır.

PbZrO₃ gibi kurşun içeren perovskite tipi bileşiklerde kurşun oksidin düşük buhar basıncı ve uçuculuğu nedeniyle yapıda Pb katyon ve bunlarla bağlantılı elektron boşlukları (holes) oluşmaktadır. Yine bu süreçte yapıyı terk eden oksijen de geride oksijen boşlukları ve fazladan elektronlar bırakmaktadır. Bu noktasal kusurlar Kröger-Vink notasyonuna göre aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



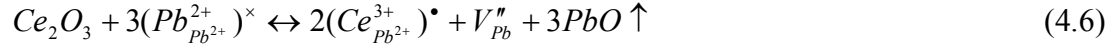
Fakat oksijen altında veya atmosferik koşullarda ısı işleme tabi tutulan bu malzemelerde oksijen tekrar yapıya girerek oksijen boşluklarının derişimini azaltmaktadır (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2003).



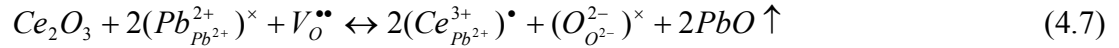
Bu süreçlere bağlı olarak, Pb-esaslı ferro/antiferroelektriklerin yapısında katyon boşlukları oksijen boşluklarından daha fazla olmakta ve bu nedenle de bu

malzemelerde p-tipi yarı iletkenlik gözlenmektedir (Jaffe ve diğ., 1971; Moulson & Herbert, 2003).

Perovskite yapısındaki $PbZrO_3$ 'e üç değerlikli seryum (Ce^{3+}) eklendiğinde bu katyon boyutu (128 pm) nedeniyle ancak kurşunun yerini alabilmektedir (Pb^{2+} - 143 pm). Bu durumda da eğer yapıda PbO kaybı olacaksa;



bağıntısında ifade edildiği gibi kusurlar oluşacaktır. Burada üç kurşun iyonu iki tane seryum iyonu ile yer değiştirmiştir ve (-2) yüklü bir kurşun boşluğu açığa çıkmıştır. Bu durumda elektriksel özellikleri ve iletkenliği kontrol eden temel etken Pb boşluğu olacaktır. Bu kafes boşluğu elektron boşluklarını kendisine çekerek hapseden derin bir tuzak (deep trap) gibi davranacaktır, yani iletkenliği düşürecektir (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2003). Öte yandan bünyeden PbO kaybı olmadığı varsayılırsa;



bağıntısı uyarınca kusurlar oluşacaktır. Burada bünyeye katılan her iki seryum iyonu yapıdaki bir tane oksijen boşluğunun ortadan kalkmasına neden olacaktır. Ayrıca seryumun sağladığı fazladan elektronlar sayesinde elektron boşluklarından kaynaklanan p-tipi iletkenlik düşecek malzemenin direnci artacaktır (Jaffe ve diğ., 1971; Bharadwaja ve Krupanidhi, 2003).

Gerçekte ince filmlerin yüzeyinde ve tane sınırlarında PbO kaybı filmin bünyesine oranla daha fazla olacağından, genellikle deneysel olarak yukarıda açıklanan iki mekanizmanın arasında bir durum geçerli olacaktır. Bununla birlikte deneysel çalışmalarda yüksek oranlarda verici katkı yapıldığında daha fazla katyon ve oksijen boşlukları oluşacağından (4.6) nolu bağıntının geçerli olduğu, daha düşük katkı oranlarında ise (4.7) nolu bağıntının geçerli olduğu gözlenmiştir (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2003).

Katkı elementlerinin iletkenliğe yönelik etkilerinin yanında dielektrik özelliklere ve domen hareketliliğine de etkileri büyüktür. Bu etkiler temel olarak katkı elementinin bünyede yarattığı noktasal kusurun hareketliliği ile ilgilidir. Yapıya dışarıdan

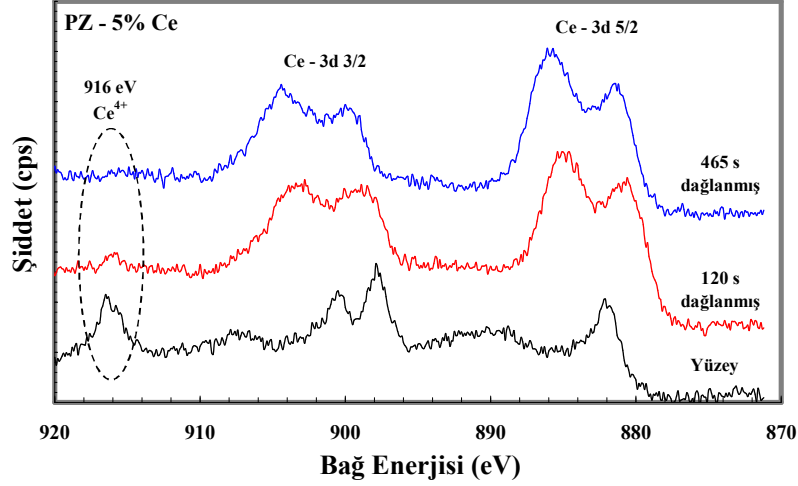
eklenen alıcı veya verici katyonlar yarattıkları kusur ile bir çift oluşturmakta ve birlikte hareket etmektedirler. Yani örneğin PZ bünyesine eklenecek Ce^{3+} yaratacağı kurşun boşluğu ile $(Ce_{Pb^{2+}}^{3+} - V_{Pb}^{''})$ şeklinde bir kusur çifti oluştururken, yine PZ bünyesine eklenecek ve Zr^{4+} yerine yerleşecek Cr^{3+} yaratacağı oksijen boşluğu ile $(Cr_{Zr^{4+}}^{3+} - V_O^{''})$ şeklinde bir kusur çifti oluşturacaktır. Perovskite yapısında (Şekil 2.4) katyonlar birbirinden oksijen iyonları ile ayrılmaktadır, dolayısıyla bir katyon boşluğunun hareket edebilmesi için yüksek bir enerji engelini aşması gerekmektedir. Öte yandan oksijen iyonları birbiri ile bağlantılı bir yapıda olduğundan bir oksijen boşluğunun hareket etmesi katyon boşluğunun hareketine göre çok daha az enerji gerektirmektedir (Moulson & Herbert, 2003). Bu nedenle de perovskite yapıdaki ferro/antiferroelektriklerde temel hareketli iyonik bileşen oksijen boşluklarıdır. Elektrik alan etkisiyle dipollerin yeniden yönelmesi ve domen duvarlarının hareketi sırasında oksijen boşlukları kolaylıkla hareket etmekte buna bağlı olarak da oksijen boşluğu içeren kusur çiftleri elektrik alana paralel yönelmektedir. Bu yönelmenin sonucunda kusur çiftinin etrafında yerel bir elektrik alan (local field) oluşmakta ve bu elektrik alan domen duvarını kararlı hale getirerek hareketini engellemektedir. Yani oksijen boşluğu yaratan alıcı (acceptor) katkı elementleri domen duvarlarını sabitlemektedir. Bu da dielektrik sabitinde ve dielektrik kayıplarda düşmeye, koersif alanda da artmaya neden olmaktadır. Oysa donör katkısı sonucu ortaya çıkan katyon boşluklarının hareketi güç olacağından elektrik alandan etkilenmemektedirler, fakat donör katkısı (4.7) bağıntısı uyarınca bünyede var olan oksijen boşluklarını azaltacaktır. Bunun sonucunda oksijen boşluklarının yukarıda açıklanan olumsuz etkisi azalacak, buna bağlı olarak domen hareketliliği artacak, dielektrik sabitinde ve dielektrik kayıplarda artış görülecektir (Jaffe ve diğ., 1971; Moulson & Herbert, 2003).

Seryumun dört değerliğe (4+) sahip olması durumunda ise boyutu (111 pm) nedeniyle perovskite yapısında zirkonyumun yerini tercih edecektir (Zr^{4+} - 98 pm). Bu durumda yerini aldığı katyon ile aynı değerliğe sahip olduğu için herhangi bir noktasal kusura yol açmayacaktır. Sadece boyutunun büyük olması nedeniyle birim kafes boyutlarında bir miktar artış veya içsel gerilmeler oluşmasına neden olması muhtemeldir.

Yukarıda sunulan tüm bu tartışmalar göstermektedir ki seryum katkısının elektriksel özellikler üzerindeki etkisinin sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilmesi için öncelikle seryumun $PbZrO_3$ ince filmlerin yapısında aldığı değerliğin, yani oksidasyon durumunun ve buna bağlı olarak kafes içerisindeki yerinin belirlenmesi gereklidir. Bu tez çalışmasında seryumun oksidasyon durumunun belirlenmesinde X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisinden (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) yararlanılmıştır. Seryum iki farklı oksidasyon durumuna ($3+$ ve $4+$) sahip olduğundan XPS deseni oldukça karmaşıktır. Literatürde seryumun oksidasyon durumu ile ilgili çalışmalarda genellikle Ce 3d kabuğunun bağ enerjilerinin incelendiği görülmüştür (Mullins ve diğ., 1998; Gavarini ve diğ., 2003; Mekki, 2005). Seryumun 3d kabuğu hem Ce^{3+} hem de Ce^{4+} oksidasyon durumları için $3d_{\frac{3}{2}}$ ve $3d_{\frac{5}{2}}$ spin-orbit seviyelerinde çoklu pikler vermektedir. Fakat Ce^{3+} 'da bu pikler ikişer alt pik içerirken Ce^{4+} 'da üçer alt pik içermektedir (Gavarini ve diğ., 2003). Bununla birlikte, özellikle katı içerisindeki seryum atomlarının bazılarının $3+$ bazılarının ise $4+$ değerlikli olması durumunda ikisini ayırtırmak oldukça güçtür. İki oksidasyon durumunu birbirinden ayıran temel fark 916 eV seviyelerinde bağ enerjisine sahip ve yalnızca Ce^{4+} 'da gözlenen piktir (Mekki, 2005). Ayrıca özellikle ince film yapısında ısıtılma sırasında filmin yüzeyi ve içinin farklı oksijen konsantrasyonlarına maruz kalması nedeniyle farklı oksidasyon durumlarına sahip olabilmektedir (Arenas ve Damborenea, 2004). Bu nedenle ince filmlerin XPS incelemesinde farklı derinliklerde analiz yapılarak sonuçların kıyaslanması daha sağlıklı sonuç verecektir.

Bu tez çalışmasında da öncelikle %5 Ce-katkılı PZ ince filmin (B13 kodlu) yüzeyinden XPS analizi yapılmış, daha sonra 120 saniye Argon gazı bombardımanı ile yüzey tabakası kaldırılarak (~3 nm) derinden analiz yapılmış, bunu takiben 345 saniye daha Argon bombardımanı yapılmış ve analiz daha derinden tekrarlanmıştır. XPS desenleri Şekil 4.54'te sunulmuştur. Görüldüğü gibi doğrudan film yüzeyinden alınan analizde elde edilen desen daha derinden alınan iki desenden tümüyle farklıdır. Özellikle 916 eV'teki pik göz önüne alındığında ve literatürle (Mullins ve diğ., 1998; Gavarini ve diğ., 2003; Mekki, 2005) kıyaslandığında film yüzeyinde seryumun tümüyle Ce^{4+} oksidasyonuna sahip olduğu açıktır. Fakat derine inildiğinde seryum temel olarak Ce^{3+} oksidasyon durumundadır. Ce^{4+} CeO_2 şeklinde Ce^{3+} ise Ce_2O_3 şeklinde bileşik oluşturduğundan seryumun $4+$ değerliği oksijen zengin ortamda

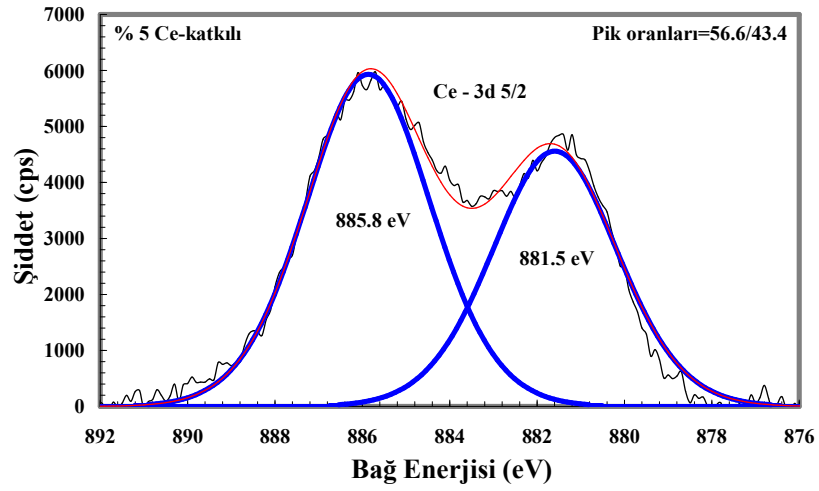
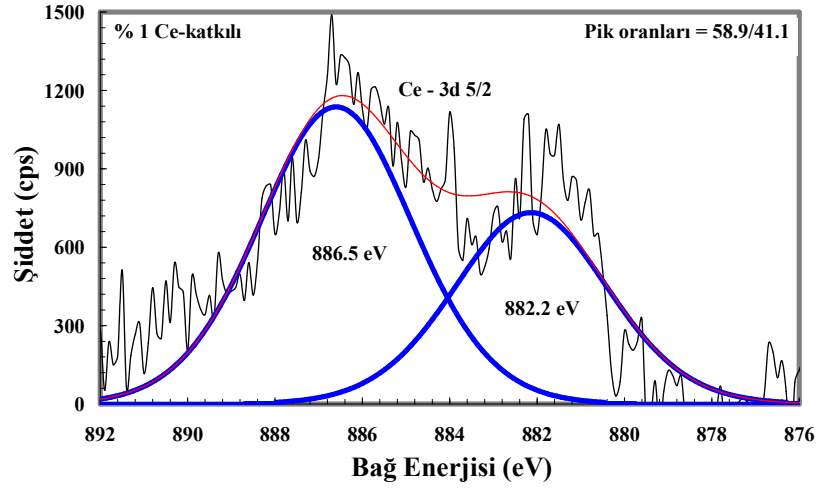
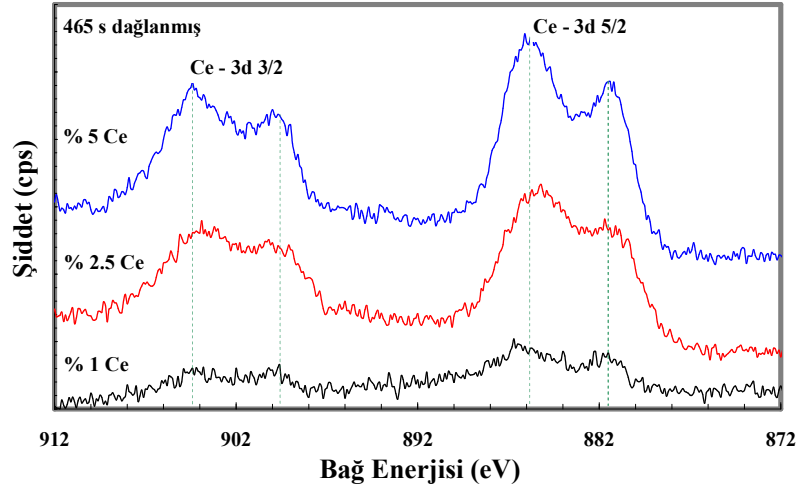
aldığı açıktır. Yüzey ile filmin içi arasındaki bu fark ısıl işlem sırasında yüzeyin atmosfere açık olması ve oksijen alabilmesi, filmin içerisine oksijen yayılımının ise daha güç olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.54: % 5 Ce-katkılı B13 filminden farklı derinliklerden alınan XPS desenleri.

PZ filmlerde seryumun temel olarak Ce^{3+} oksidasyon durumunda olduğu ortaya konduktan sonra filmlerin Ce içeriğine bağlı olarak oksidasyon durumunda bir değişiklik olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 4.55(a)'da farklı Ce içeriğine sahip PZ filmlerin 3d kabuğuna ait piklerinin karşılaştırması verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi artan Ce oranına bağlı olarak Ce 3d piklerinin şiddeti artmaktadır. Nicel bir analiz yapabilmek için %1 Ce- (B12) ve %5 Ce-katkılı (B13) PZ filmlerin $3d \frac{5}{2}$ pikleri daha detaylı olarak incelenmiştir. Ce^{3+} oksidasyon durumunda $3d \frac{5}{2}$ 'nin iki alt pikten oluştuğu göz önüne alınarak, XPS'in Eğri Analizi yazılımı kullanılarak $3d \frac{5}{2}$ 'i oluşturan pikler belirlenmiştir. Eğrilerin altında kalan alanların oranına bakılarak Ce oranının oksidasyon durumuna etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.55(b) ve 4.55(c)'de görüldüğü gibi iki farklı Ce içeriğine sahip filmlerin $3d \frac{5}{2}$ pikleri arasındaki temel fark piklerin şiddetidir. $3d \frac{5}{2}$ 'yi oluşturan iki alt pikin konumları (bağ enerjileri) ve birbirine oranı grafiklerin üzerinde belirtilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi ikisi arasında kayda değer bir farklılık yoktur. Dolayısıyla filmin Ce içeriği ne olursa olsun seryumun $3+$ değerliğe sahip olduğu söylenebilir.



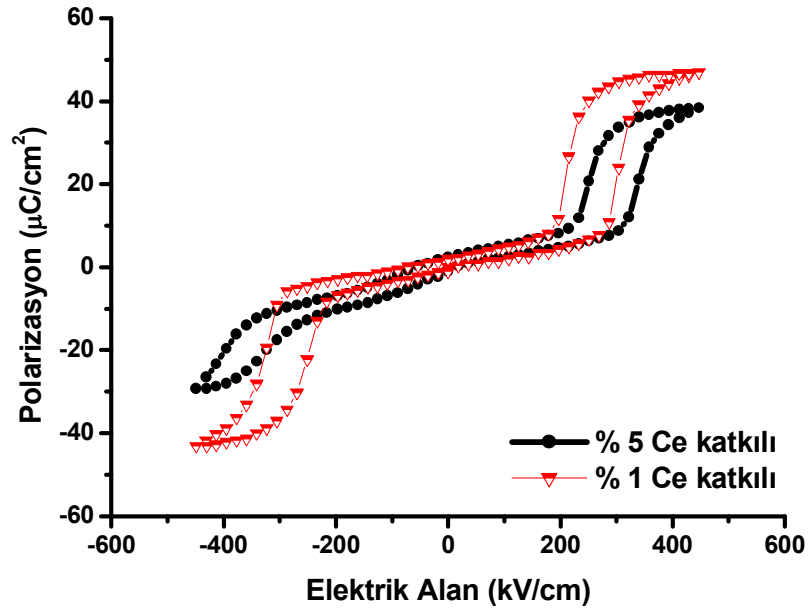
Şekil 4.55: (a) Farklı oranlarda Ce katkısı içeren PZ filmlerin derinden alınan XPS desenleri, (b) %1 Ce-katkılı B12 filminin ve (c) %5 Ce-katkılı B13 filminin $3d \frac{5}{2}$ piklerinin analizi.

X ışınları kısmında görüldüğü gibi Ce katkılı bu filmler de tamamen $[111]_{pc}$ yönlenmeye sahiptirler (Şekil 4.8). Bu filmlerin mikroyapıları da Şekil 4.19'da verildiği gibi katkısız PZ'nin mikroyapısı ile paralellik göstermektedir. Buna göre seryumun etkisi içsel boyutta olacaktır. XPS yardımıyla yapılan tüm analizlerde seryum katkılı PZ filmlerde seryumun temel olarak (3+) değerliğe sahip olduğu ve dolayısıyla perovskite kristal kafeste Pb'nin yerini aldığını göstermektedir. Elektriksel ölçüm sonuçları tüm bu bilgilerin ışığında değerlendirilecektir.

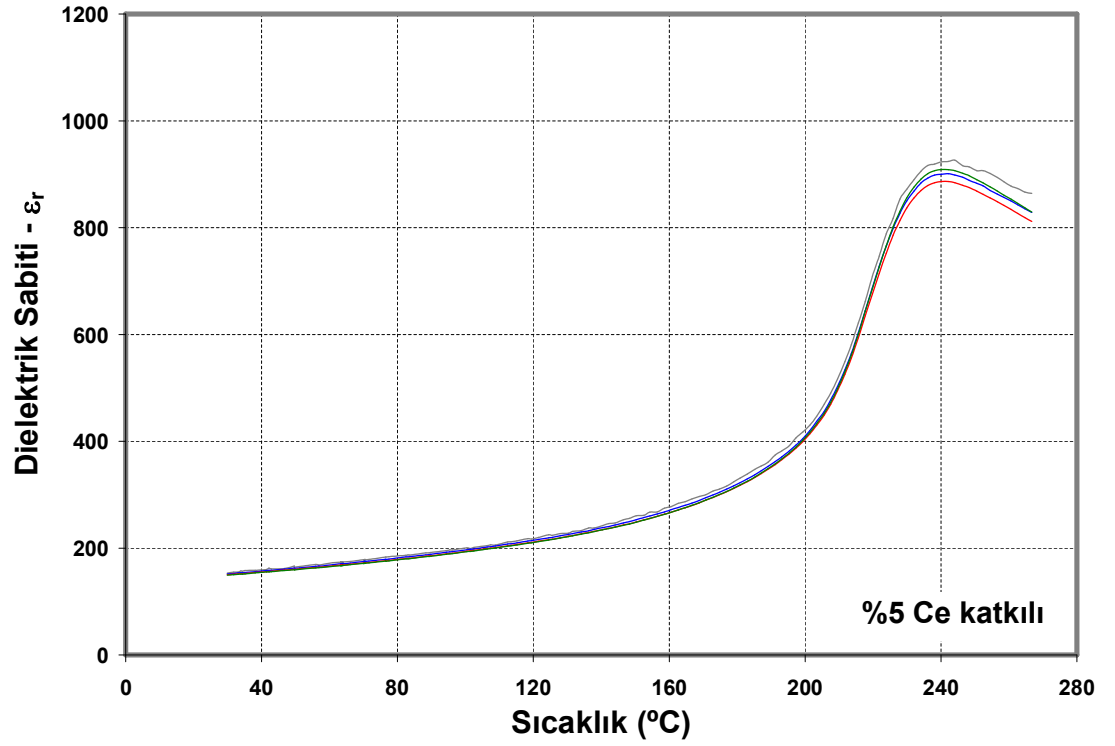
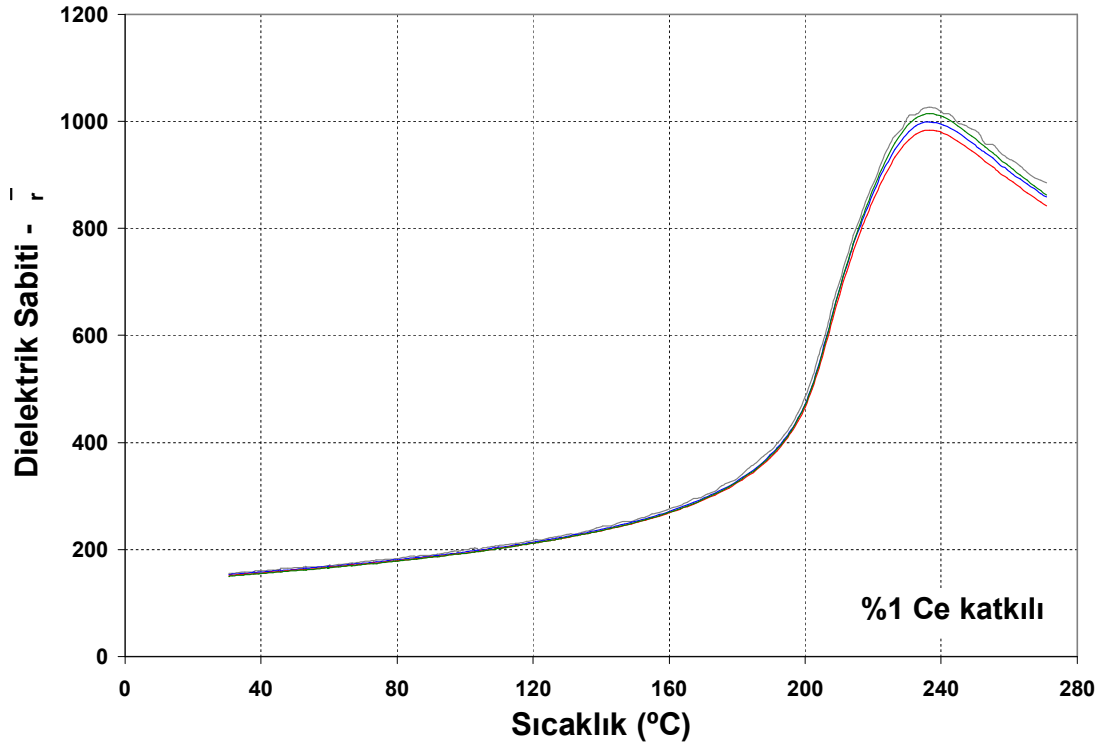
XPS incelemelerinden sonra %1 Ce katkılı PZ film olan B12 numunesi ile %5 Ce katkılı PZ film olan B13 numunesinin dielektrik özellikleri karşılaştırılmalı ve ayrıntı olarak ele alınmıştır. Şekil 4.56'da B12 ve B13 numunelerinin histerisiz eğrileri verilmiştir. Buradan % 1 oranında Ce katkısı katkısız PZ ile kıyaslandığında doyum polarizasyonunda ve davranışta bir değişikliğe yol açmazken %5 Ce katkısı ile doyum polarizasyon değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçlar literatürde (Majumder ve diğ., 2003) artan Ce içeriğine bağlı olarak PZT esaslı filmlerin polarizasyon değerlerinde düşüş gözlenen çalışmalarla koştü özelliktedir. Yine Şekil 4.56'daki eğrinin şeklinden aynı kalınlıktaki %1 katkılı (B12) filmine kıyasla %5 Ce katkılı (B13) PZ'nin doyuma ulaşmadığı görülmektedir. Literatürde (Majumder ve diğ., 2003; Miyayama ve Noguchi, 2005) ferroelektrik karakterdeki filmlerde artan Ce içeriğine bağlı olarak koersif elektrik alanının arttığı bildirilmiştir. Artan koersif alana paralel olarak Ce katkılı PZ filmlerin AFE-FE faz geçişi için gerekli elektrik alan değerinin artması ve buna bağlı olarak tam doyum göstermeyen P-E eğrilerinin elde edilmesi beklenen bir durumdur.

Sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi grafikleri Şekil 4.57'de B12 ve B13 Ce katkılı filmleri için verilmiştir. Dielektrik sabiti değerleri oda sıcaklığında her iki katkı yüzdesi için de aynı mertebe olup 150 civarındadır. Curie sıcaklığı ise yine her iki katkı yüzdesi için aynıdır ve $T_c = 230^\circ C$ olup bu sıcaklık değeri katkısız PZ ile uyumludur. Şekil 4.57'de dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimine bakıldığında ise katkısız PZ'ye benzer bir şekilde frekansa bağımlılık göstermediği görülmüştür.

P-E ve dielektrik sabiti ölçüm sonuçları ve bu kısmın başında Ce katkısının yaratacağı noktasal kusurların etkisine ilişkin sunulan tartışma göz önüne alındığında Ce katkısının polarizasyon ve dielektrik sabiti üzerinde bir miktar düşüşe yol açtığı görülmüştür. Bunun, PbO kaybına bağlı olarak Pb katyon boşluklarının (V_{Pb}'') oluşması ve dolayısıyla Ce ilavesinin etkin bir şekilde oksijen boşluklarını ($V_O^{\bullet\bullet}$) azaltmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.56: Ce katkılı (%1 Ce-B12 ve %5 Ce-B13) PZ filmlerin polarizasyonlarının elektrik alan ile değişimi.

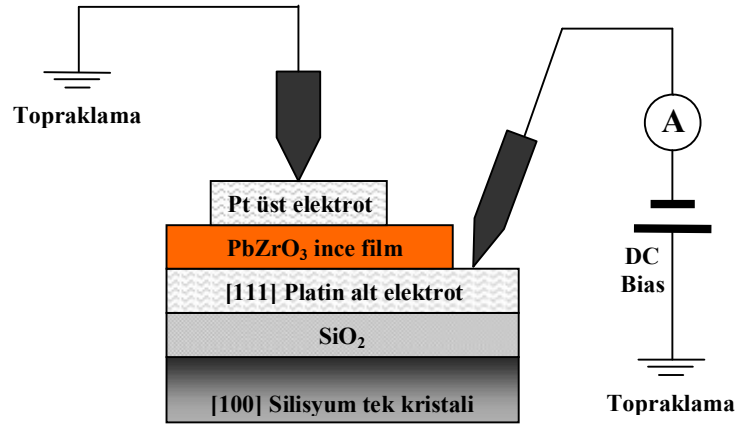


Şekil 4.57: % 1 ve %5 Ce katkı B12 ve B13 filmlerinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabitlerinin değişimi.

4.4. Sızıntı Akım Karakteristiklerinin İncelenmesi

PbZrO₃ esaslı ince filmlerin sığaç uygulamalarına dönük olarak incelenmesi gereken en temel karakteristiklerinden biri de sızıntı akım davranışıdır. Sızıntı akım, elektriksel olarak yüklenen bir sığağın bu yükü bünyesinde ne kadar etkin bir şekilde ve ne kadar uzun bir süre depolayabileceğinin, yani sığağın performansının temel göstergelerindedir. Bu davranışın incelenmesi ayrıca sığaç içerisinde yük taşınım mekanizmalarını da açıklığa kavuşturmaktadır. Literatürde PZ ince filmlerin sızıntı akım davranışına ilişkin çok az sayıda çalışma vardır ve sadece La-katkılı PZ ince filmler incelenmiştir (Bharadwaja ve Krupanidhi, 1999 ve 2000a; Yao ve diğ., 2004). Bu tez çalışmasında üretilen katkısız ve katkılı PZ ince filmlerin sığaç uygulamalarına dönük olarak özellikleri incelendiğinden çalışmanın son kısmında sızıntı akım karakteristiği üzerinde yoğunlaşmıştır.

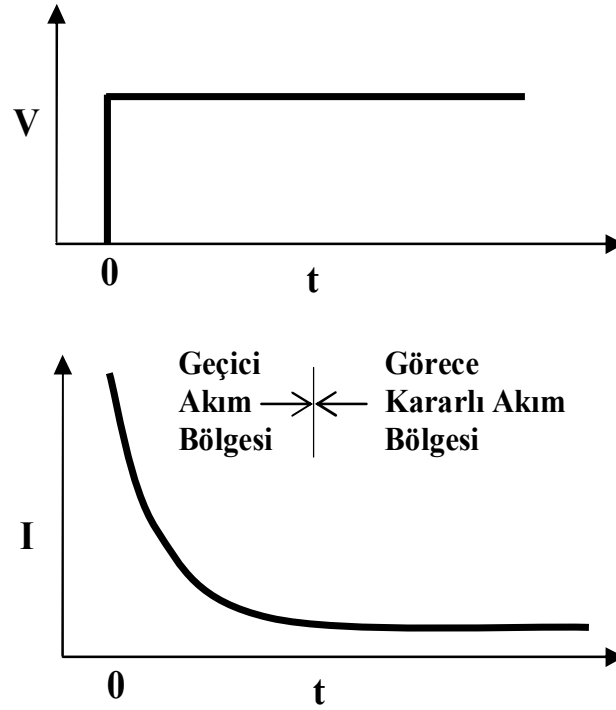
Sızıntı akım ölçümleri için platin alt elektrotlar üzerinde büyütülen PZ ince filmlerin üst yüzeylerine, bir maske kullanılarak, RF magnetron sıçratma yöntemiyle 100, 200 ve 400 µm çapında platin elektrotlar kaplanmış ve Şekil 4.58'deki gibi bir metal-yalıtkan-metal sandviç yapısı elde edilmiştir.



Şekil 4.58: Elektriksel ölçüm devresinin ve katmanlı filmin şematik yapısı

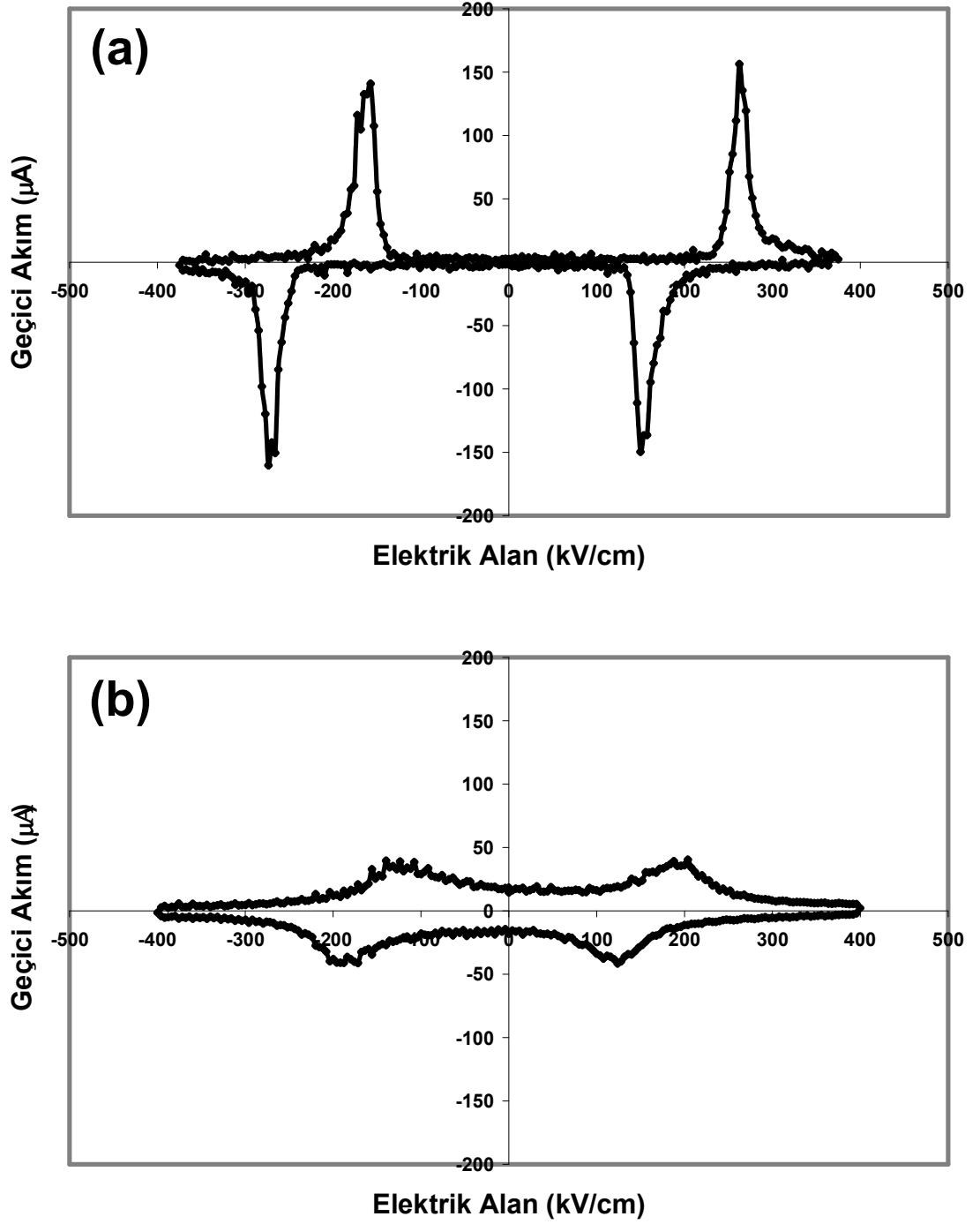
İki metal elektrot arasında yer alan bir sığaça basamak tipi bir gerilim uygulandıktan hemen sonra yükleme akımının (charging current) Şekil 4.59'daki gibi azalarak kararlı bir düzeye indiği bilinmektedir (Kao, 2004). Birinci bölgedeki akıma geçici akım (transient current) veya kutuplanma akımı (polarization current), ikinci

bölgedeki akıma ise kararlı akım (steady current) veya sızıntı akım (leakage current) adı verilebilir. Gerilim düzeyinden bağımsız olarak bütün yalıtkanlarda gerçekleşen bu olay iyonik iletkenlik, dipolar polarizasyon ve elektronik iletkenlik mekanizmaların biri veya birkaçına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Özellikle yüksek dielektrik geçirgenlik katsayısına sahip veya iyonik safsızlıklar içeren malzemelerde iyonik iletkenlik mekanizması, ferro/antiferroelektrik gibi polar katılarda ise dipolar polarizasyon ön plana çıkmaktadır.



Şekil 4.59: Dielektriklerde basamak tipi gerilimin yol açtığı akımlar (Kao, 2004).

Şekil 4.60'ta artan elektrik alanına bağlı olarak geçici akımın değişimi görülmektedir. Bu eğrideki piklerin konumları aynı zamanda AFE-FE faz geçişine ve buna bağlı dipollerin 180°'lik yön dönüşümüne karşılık gelen kritik elektrik alan değerlerini (coercive field) ifade etmektedir.

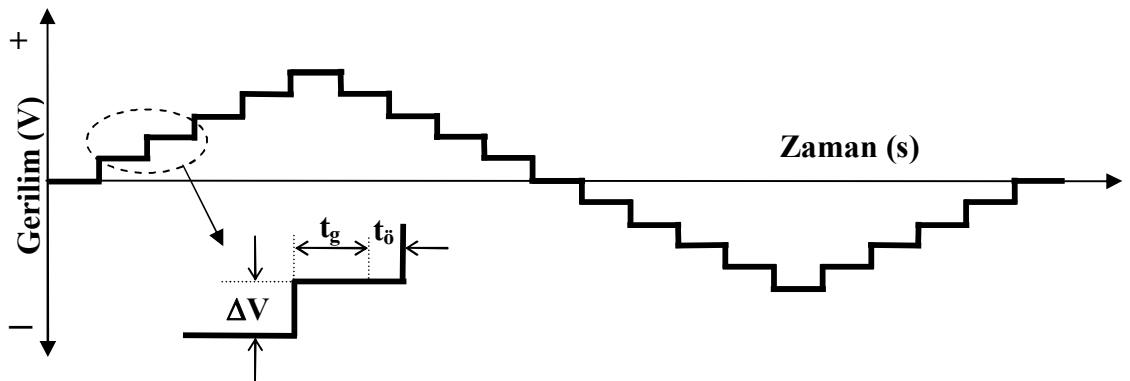


Şekil 4.60: Katkısız PZ ince filmlerin elektrik alana bağlı geçici akım eğrileri (a) B8 numunesi (400 nm) ve (b) B5 numunesi (100 nm).

Şekil 4.60'ta, pozitif akım-pozitif alan çeyreğinde görülen pik, elektrik alan pozitif yönde artırılırken gerçekleşen dipollerin yön dönüşüm noktasına karşılık gelmekte olup ileri dönüş (forward switching- E_c) olarak adlandırılmaktadır. Öte yandan negatif akım-pozitif alan çeyreğinde görülen pik ise elektrik alan azaltılırken gerçekleşen

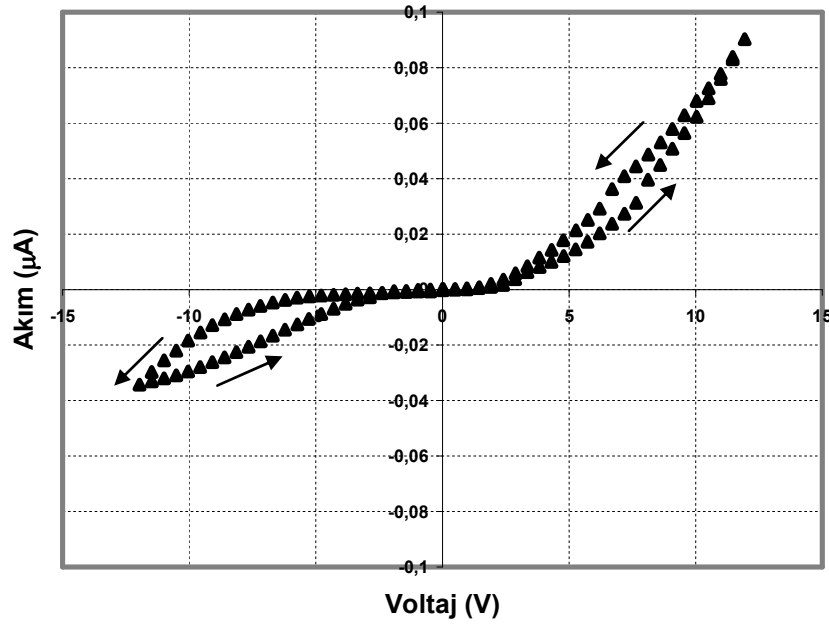
dipollerin yön dönüşüm noktası olup geri dönüş (backward switching- E_{bc}) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 4.60(a)'da gözlenen eğri 400 nm kalınlıktaki B8 numunesine aittir. Bu eğri 200 nm kalınlığındaki B7 numunesi için de Şekil 4.60 (a) ile hemen hemen aynıdır. Çünkü histerisiz eğrisi bu kalınlıkta da kareseldir. Elektrik alan uygulanmadığı ve elektrik alanın düşük olduğu bölgelerde PZ ince filmler AFE özellik göstermektedirler ve temel olarak doğrusal dielektrik davranış gösterdiklerinden akım geçişine izin vermemektedirler. Buna bağlı olarak bu bölgelerde Şekil 4.60(a)'da sıfıra yakın bir geçici akım gözlenmektedir. Öte yandan Şekil 4.60(b)'de, 100 nm kalınlıktaki B5 numunesine ait geçici akım eğrisinde görüldüğü gibi sızıntı akımın yüksek olması durumunda buna bağlı olarak elektrik alan tümüyle kaldırıldığında bile sızıntı akımdan kaynaklanan bir akım geçişi gerçekleşmektedir. 100 nm filmlerde gözlenen yüksek sızıntı akımın yapısal ve mikroyapısal nedenleri 4.2.3 ve 4.3.2 nolu alt bölümlerde geniş olarak tartışılmıştır.

Bu noktaya kadar tartışılan, geçici akımın sızıntı akım üzerindeki etkisinin ortadan kaldırılması ve gerçek anlamda sızıntı akımın ölçülebilmesi için Şekil 4.61'te gösterilen gerilim-zaman karakteristiği kullanılmıştır. Burada gerilim artışı ΔV kadar basamaklarla uygulanmaktadır. Her artış sonrasında bir t_g gecikme süresi tanınmakta ve polarizasyon akımının sığaçtan boşalması ve kararlı akım bölgesine geçilmesi beklenmektedir. Daha sonra t_0 kadar bir sürede ölçüm alınmaktadır. Ölçüm süresi t_0 bütün ölçümlerde 0.5 ms olarak sabitlenmiştir. Gecikme süresi t_g ise 100 ms ile 5000 ms arasında değiştirilmiştir.



Şekil 4.61: Sızıntı akım ölçümlerinde kullanılan gerilim-zaman dalga şekli.

Yukarıda açıklandığı gibi elektrot katmanları ve Şekil 4.61'deki dalga şekli kullanılarak alınan akım (I) – voltaj (V) ölçümlerinin bir örneği Şekil 4.62'de gösterilmiştir. Katkısız B8 numunesinden alınan bu karakteristik ölçümde de görüldüğü gibi sızıntı akım değerleri gerilimin azaldığı ölçümlerde (geri dönüş bölgelerinde) gerilimin artışına göre bir miktar daha yüksek çıkmaktadır. Bunun gerilimin artışı sırasında hareketli hale gelen yük taşıyıcıların bu hareketliliği geri dönüş sırasında da sürdürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat aradaki fark oldukça düşük düzeydedir.



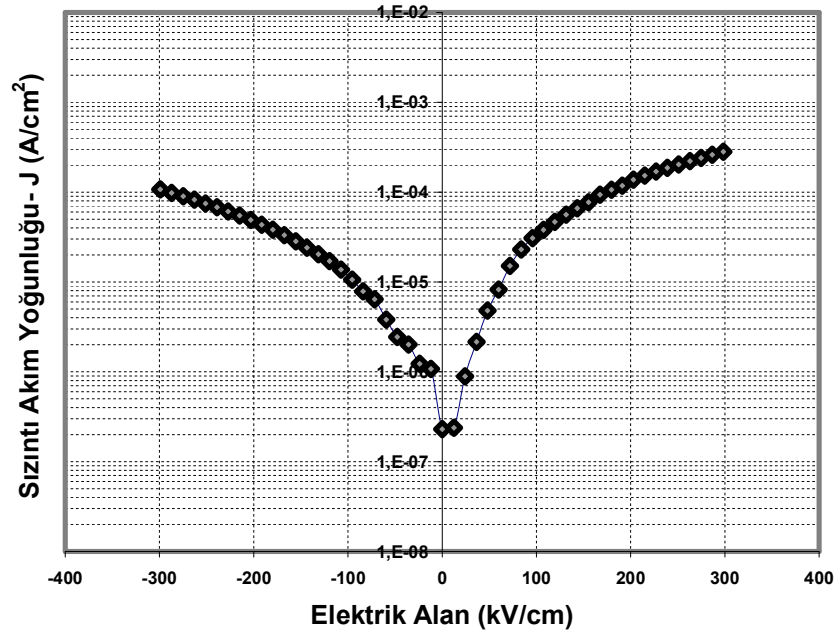
Şekil 4.62: 400 nm katkısız B8 numunesinin sızıntı akım-voltaj eğrisi.

Sızıntı akımın analizi için gerilimin artışı ve azalması sırasında elde edilen I-V ölçüm verilerinin ortalaması ve mutlak değeri alınmaktadır. Bu şekilde işlenen veriler film kalınlığı ve elektrot boyutları dikkate alınarak sızıntı akım yoğunluğu (J) – elektrik alan (E) formatına dönüştürülmektedir. Şekil 4.62'de verilen ham ölçüm sonuçları, veriler işlendikten sonra J-E formatında Şekil 4.63'de sunulmuştur.

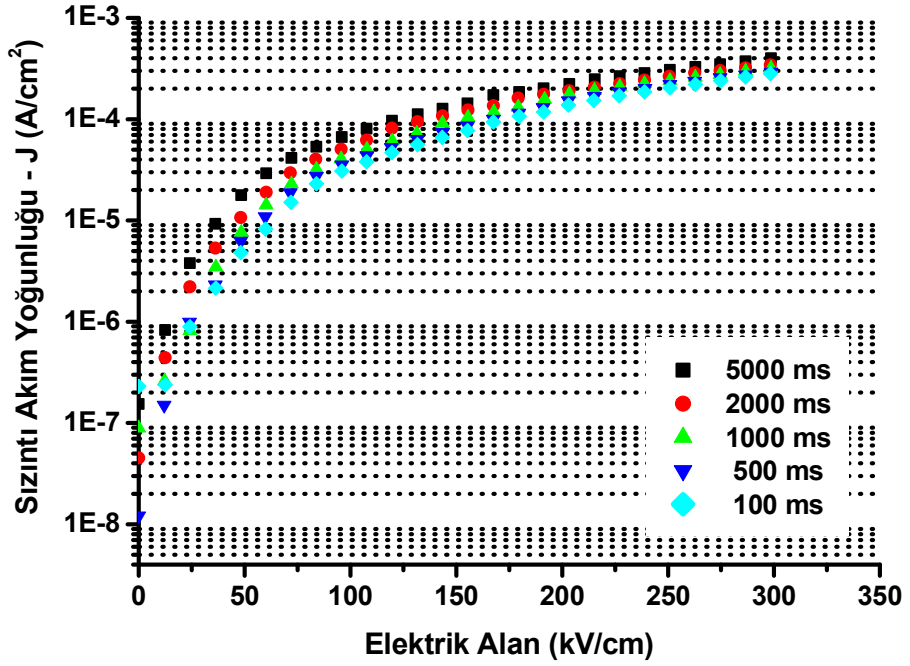
Şekil 4.62 ve 4.63'te pozitif ve negatif gerilim altında yapılan ölçümlerin sonuçları arasındaki mertebeli farklılığı alt ve üst elektrotlar arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Her iki elektrot da platin esaslı olmakla birlikte alt elektrot, altlığı üreten Sharp firması tarafından DC magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak 400°C'de kaplanmıştır. PZ filmin bu alt elektrot üzerinde eldesi sırasında yapılan

bütün uzun süreli yüksek sıcaklık (600-800°C’te 60 dakika) ısıl işlemleri doğrudan bu alt elektrodun kristalliğine ve mikroyapısına da kaçınılmaz olarak etki etmiştir. Üst elektrot ise PZ film elde edildikten sonra laboratuarda RF magnetron sıçratma yöntemiyle oda sıcaklığında kaplanmış ve sonrasında 600°C’de sadece 10 dakika süreyle normalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Dolayısıyla alt ve üst elektrotlar aynı malzemeden yani [111] yönlenmiş platinden elde edilmiş olmakla birlikte üretim koşulları ve ısıl işlem geçmişi elektrodun iş fonksiyonu veya kontak potansiyeli gibi elektriksel özelliklerini etkilemekte ve ölçüm sonuçlarında kaçınılmaz olarak bir miktar asimetriye yol açmaktadır. Fakat Şekil 4.63’te de görüldüğü gibi sözkonusu asimetri sızıntı akım karakteristiğinde bir değişikliğe yol açmamaktadır. Bu nedenle sızıntı akım mekanizmaları incelenirken eğrinin sadece pozitif kısmı dikkate alınmıştır.

Sızıntı akım analizine geçilmeden önce incelenen bir diğer parametre de Şekil 4.59 ve 4.61’de tartışılan gecikme süresinin (t_g) ölçüm sonuçlarına etkisidir. Bu amaçla katkısız PZ ince filmin 200°C’deki sızıntı akım karakteristiği farklı gecikme süreleri kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.64’te sunulan sonuçların da işaret ettiği gibi gecikme süresi sızıntı akım mertebelerini etkilemekle birlikte akımın genel karakteristiğinde bir değişiklik yaratmamaktadır. Bu sonuçları temel alarak, çok sayıda numuneden birden fazla sayıda ve farklı sıcaklıklarda tekrarlanan ölçümlerin toplam süresinin kabul edilebilir seviyelerde tutulması açısından bütün ölçümler sadece 100 ve 1000 ms’de alınmıştır. Bir sonraki bölümde sunulan analizler $t_g=100$ ms’de alınan veriler üzerinde yapılmıştır. 400 nm kalınlıktaki B8 filminin sergilediği yukarıda sunulan sızıntı akım davranışları bu çalışmada üretilen katkısız PZ filmlerin karakteristiği olup 200 nm kalınlıktaki B7 filminde de benzer davranış gözlenmiştir. Sızıntı akım davranışının analizinde ise katkılı filmlerle kıyaslanabilmesi açısından B7 filminin sonuçları kullanılmıştır.



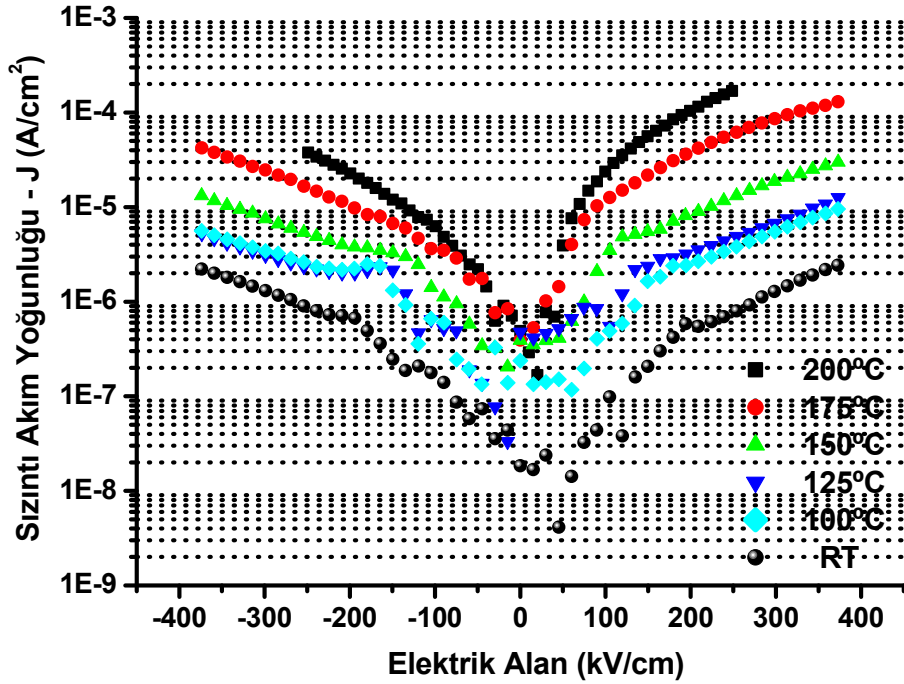
Şekil 4.63: 400 nm katkısız katkısız B8 numunesinin J-E eğrisi.



Şekil 4.64: Katkısız B8 numunesinin farklı gecikme sürelerine göre 200°C’de elde edilen J-E eğrileri.

4.4.1. Katkısız PZ Filmlerin sızıntı akım incelemeleri

Sızıntı akım mekanizmalarının tanımlanması ve ısıyla aktive olan süreçlerin de incelenebilmesi amacıyla I-V ölçümleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında değişen sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. Şekil 4.65'te 200 nm kalınlığında katkısız B7 numunesinin farklı sıcaklıklardaki J-E grafiği verilmiştir.



Şekil 4.65: Katkısız B7 numunesinin farklı sıcaklıklardaki J-E eğrileri.

Bu şekilde de net olarak görüldüğü gibi katkısız PZ filmlerde iki farklı sızıntı akım davranışı gözlenmiştir. Düşük voltajlarda akım yoğunluğu elektrik alana düzensiz ve kararsız bir bağımlılık göstermektedir. Belirli bir kritik eşik elektrik alan değerinin üzerinde ise kararlı ve düzenli bir değişim gözlenmektedir. Bu davranış değişikliği oda sıcaklığında 200 kV/cm'de gerçekleşirken 200°C'ye çıkıldığında 100 kV/cm'ye kadar inmektedir. Benzer davranış Bharadwaja and Krupanidhi (1999) tarafından da atımlı lazer kaplama (pulsed laser deposition-PLD) yöntemiyle elde edilen PZ ince filmlerde gözlenmiştir. Yine Şekil 4.65'te görüldüğü gibi yüksek elektrik alan bölgesinde (yani eşik değerinin üzerinde) sızıntı akım yoğunluğu eğrileri aynı karakteristiği sergilemektedir. Analizler bu kararlı bölgede yapılmıştır,

100kV/cm'nin altında düşük elektrik alanlardaki akım yoğunluğu değerleri oldukça düşük olduğu ve kararsız bir davranış sergilediğinden dikkate alınmamıştır. Bu davranışlar 400 nm kalınlıktaki B8 numunesi için de hemen hemen aynıdır.

Sızıntı akım yoğunluğunun analizinde üç temel mekanizma üzerinde durulmuştur. Bu mekanizmalar antiferroelektrik ve ferroelektrik filmlerde baskın olduğu literatürde belirtilen uzay yükleriyle sınırlandırılmış akım (space charge limited current - SCLC), Schottky yayını (emission) ve Poole-Frenkel yayınıdır (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2000b; Mihara ve Watanabe, 1995; Chen ve diğ., 1998). Omik akım genellikle düşük elektrik alanlarda etkin olduğu için dikkate alınmamıştır. Yine tezin Kuramsal Bilgi kısmında 2.4 alt başlığında sıralanan sızıntı akım mekanizmalarından kuantum mekanik Fowler-Nordheim tünelleme akımı sıcaklığa bağımlılık göstermemektedir (Mihara ve Watanabe, 1995). Oysa Şekil 4.65'te de görüldüğü gibi PZ ince filmlerde sızıntı akım yoğunluğu sıcaklığa kuvvetli bir bağımlılık göstermektedir. Bu nedenle Fowler-Nordheim mekanizması da analizlerde göz önüne alınmamıştır.

Antiferroelektrik ince filmlerde yük taşıyıcıların derişimi az olduğunda, ferroelektriklere benzer bir şekilde, metal-film arayüzeyinde Schottky tipi bir kontak ve engel (barrier) oluşabilir. Bu durumda sızıntı akım Schottky yayını tarafından kontrol edilecektir. Bu yayını aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir (Mihara ve Watanabe, 1995; Chen ve diğ., 1998):

$$J_{Sch} = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_i\epsilon_0}} \right)}{k_B T} \right] \quad (4.8)$$

Burada A^* bir sabit, ϕ_B yüzeydeki potansiyel yükseklik (Schottky engeli yükseli), ϵ_i ferroelektrik malzemede kızıl ötesi bölgede dinamik dielektrik sabiti, q birim yük, k_B Boltzman sabiti, T sıcaklık ve E dıştan uygulanan elektrik alanıdır. Sıcaklık ve elektrik alan bağımlılığı ana olarak sırasıyla ϕ_B ve ϵ_i tarafından kontrol edilir.

Öte yandan sızıntı akım, hapsoldükleri tuzaklardan ısı enerjisi yardımıyla etkin hale gelen ve yaygın yük taşıyıcılar tarafından kontrol ediliyorsa, bu durumda Poole-Frenkel yayılımı söz konusudur ve akım ile elektrik alan arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir (Mihara ve Watanabe, 1995; Chen ve diğ., 1998):

$$J_{P=F} = BE \exp \left[\frac{-q \left(\phi_t - \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_i \epsilon_0}} \right)}{k_B T} \right] \quad (4.9)$$

Burada B sabit ve ϕ_t bir tuzak seviyesidir.

Son olarak eğer alıcı (acceptor) safsızlıkların veya kusurların film yüzeyindeki derişimi PZ'nin enerji bandının bükülmesine yol açacak kadar yüksekse, metal-film arayüzeyi omik kontak karakteri kazanacaktır. Böyle bir durumda film içerisinde çok sayıda yük taşıyıcı mevcutsa, yüksek elektrik alanlar altında, özgün tuzak seviyelerine sahip uzay yükleri ile sınırlandırılmış akım (SCLC) baskın olacaktır. SCLC akımı aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir (Mihara ve Watanabe, 1995):

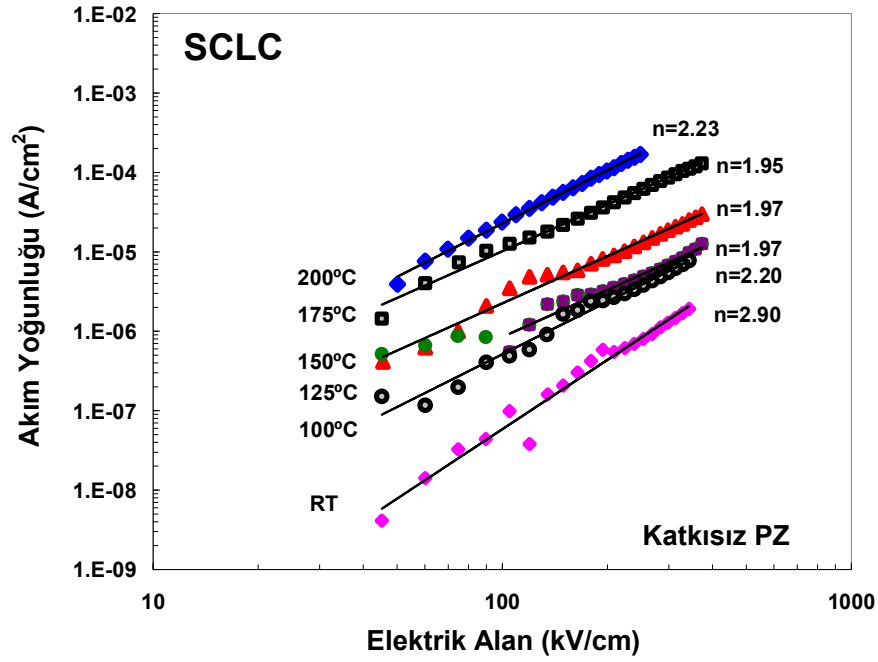
$$J_{SCLC} = C \mu_p \epsilon_i \frac{E^2}{d} \exp \left[\frac{-q W_t}{k_B T} \right] \quad (4.10)$$

Burada C sabittir, d film kalınlığı ve W_t hapsolme seviyesidir.

Sızıntı akım analizine ilk olarak (4.10) bağıntısı basitleştirilerek, akım yoğunluğunun

$$J \propto E^n \quad (4.11)$$

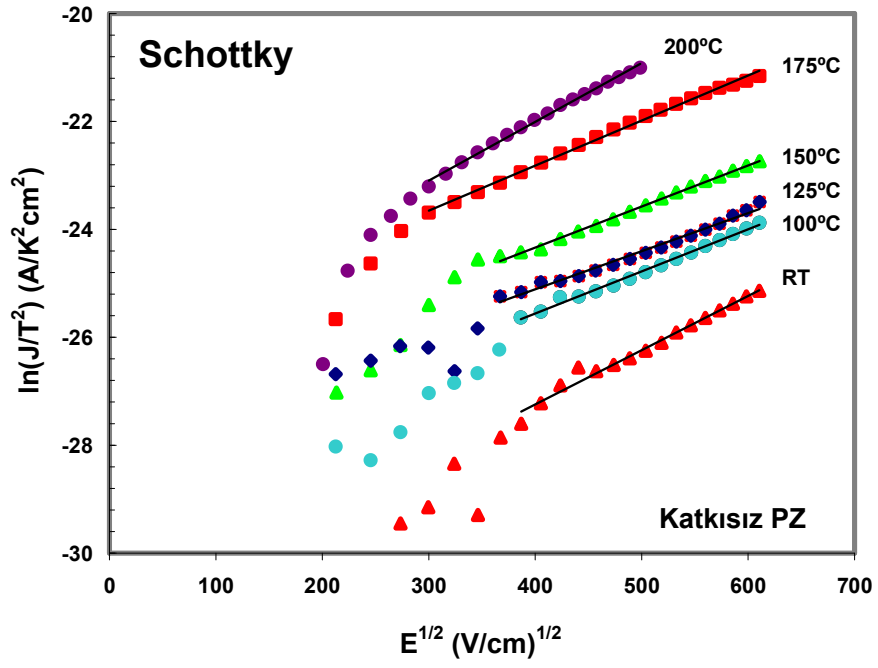
şeklinde elektrik alana bağımlılığı incelenerek başlanmıştır. Katkısız B7 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda, J-E davranışı log-log eksenleri kullanılarak Şekil 4.66'da çizilmiştir.



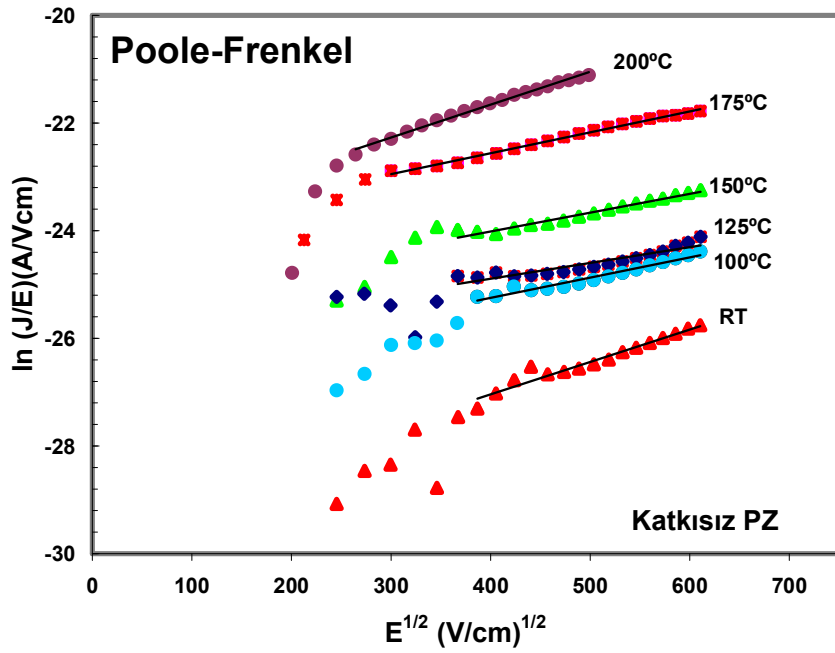
Şekil 4.66: Katkısız B7 numunesinin farklı sıcaklıklardaki SCLC analizi.

Bu grafikte veri noktalarına doğru uydurularak bu doğrunun eğimi yani (4.11) bağıntısındaki n değeri hesaplanmıştır. Bu değerler grafikte ve Tablo 4.2’de verilmiştir. Oda sıcaklığındaki ölçüm hariç tutulduğunda diğer sıcaklıklardaki ölçümler $n=2$ 'ye oldukça yakın değerler vermektedir. Dolayısıyla ilk analiz sonuçlarından katkısız PZ'nin SCLC modeline uygun davrandığı söylenebilir. Fakat kesin yargıya varılabilmesi için bu veriler üzerinde Schottky ve Poole-Frenkel analizleri de yapılmıştır.

(4.8) bağıntısına göre sızıntı akım ve elektrik alan ölçüm verileri $\ln(J/T^2) - \sqrt{E}$ arasında çizilen bir grafikte bir doğru veriyorsa sızıntı akımı Schottky yayınının kontrol ettiği söylenebilir. Öte yandan (4.9) bağıntısına göre aynı veriler $\ln(J/E) - \sqrt{E}$ arasında çizilen bir grafikte bir doğru veriyorsa bu durumda da sızıntı akımı Poole-Frenkel yayınının kontrol ettiği söylenebilir. Her iki durumda da doğruların eğiminden optik frekanstaki dielektrik geçirgenlik katsayısı hesaplanabilir. Katkısız PZ ince filmin sızıntı akım verileri Şekil 4.67 ve 4.68’de sırasıyla Schottky ve Poole-Frenkel modeline göre hesaplanarak çizilmiştir.



Şekil 4.67: Katkısız B7 numunesin sıcaklıklardaki Schottky analizi.



Şekil 4.68: Katkısız B7 numunesinin farklı sıcaklıklardaki Poole-Frenkel analizi.

Bu iki grafikte de görüldüğü gibi PZ ince filmlerin sızıntı akım yoğunlukları her iki mekanizmaya da uyumlu görünmektedir ve yüksek elektrik alan bölgeleri doğrusal bir ilişkiye uygun davranmaktadır. Her iki mekanizma da nitel olarak benzer elektrik alan bağımlılığı sergilediklerinden baskın mekanizmanın ayırt edilebilmesi için ek analizlere ihtiyaç vardır. Nitekim literatürde ferroelektrik PZT ince filmler üzerine yapılan çalışmalarda benzer analizler yapılmış ve iki mekanizmayı birbirinde ayırt etmek için üç farklı yöntem önerilmiştir (Al-Shareef ve Dimos, 1997; Chen ve diğ., 1998; Mihara ve Watanabe, 1995). Bu mekanizmalar; sızıntı akımın sıcaklık bağımlılığının incelenmesi, farklı iş fonksiyonuna sahip üst elektrotların aynı film üzerinden ölçüm almada kullanılması ve sonuçların kıyaslanması ve son olarak optik frekans dielektrik geçirgenlik katsayısının (ϵ_i) bu eğrilerden hesaplanması ve literatürde başka tekniklerle elde edilmiş değerlerle kıyaslanmasıdır. Bu tez çalışmasında üçüncü teknik kullanılmıştır.

Şekil 4.67 ve 4.68'de veri noktalarına uydurulan doğruların eğiminden ϵ_i hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Bir katının kırma indisi (η) ile ϵ_i arasındaki

$$\epsilon_i = \eta^2 \quad (4.12)$$

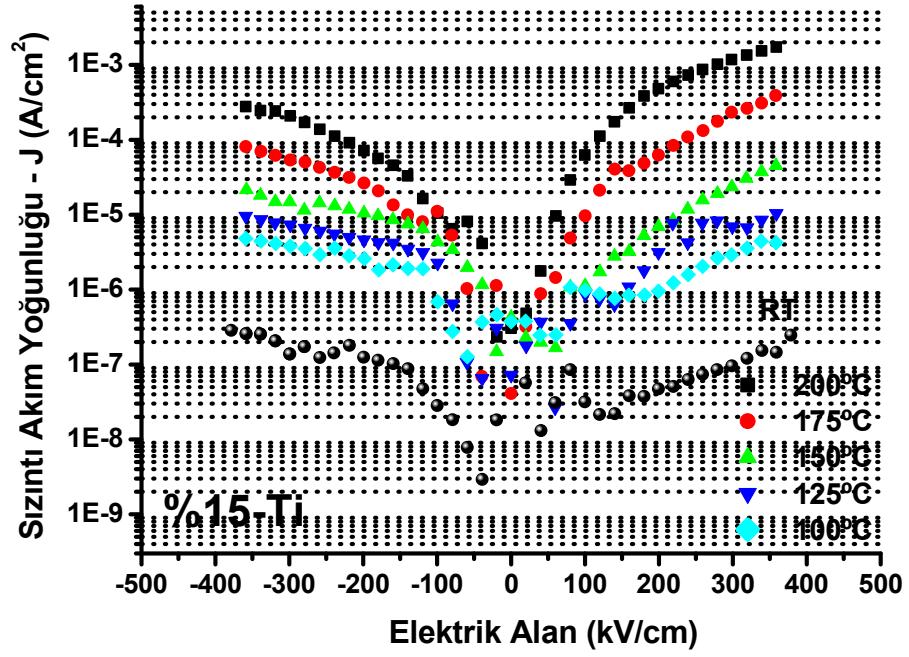
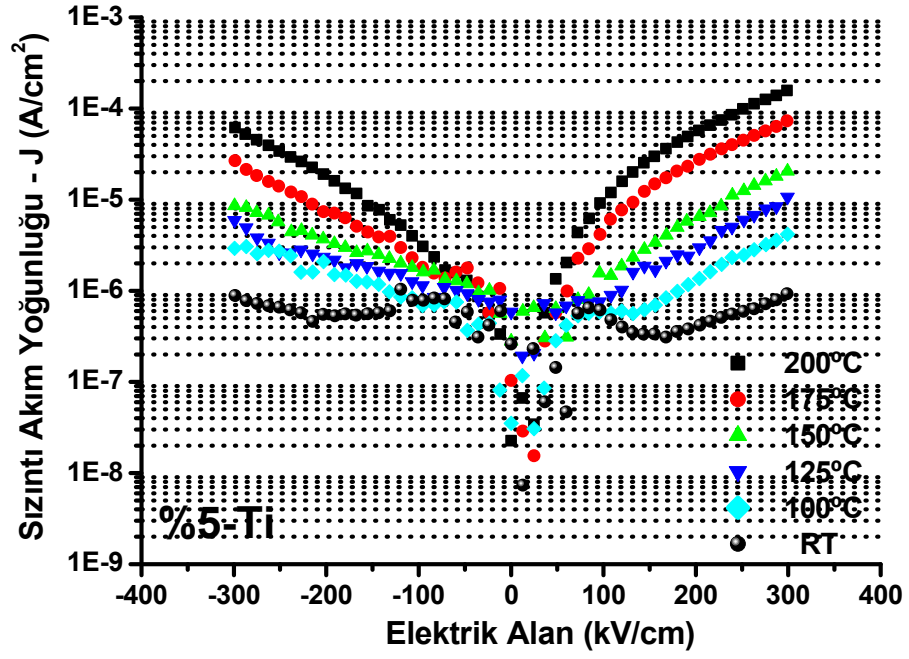
bağıntısı kullanılarak ϵ_i optik yöntemlerle de hesaplanabilir. Literatürde PZ tek kristalleri ve PZ ince filmlerin kırma indisinin 2.2 ile 2.8 arasında değiştiği bildirilmektedir (Jona ve diğ., 1955; Moret ve diğ., 2002; Tang ve diğ., 2000). Bu η değerleri (4.12) bağıntısı uyarınca 4.84 ile 7.84 arasında değişen ϵ_i değerleri verecektir. Şekil 4.67 ve Şekil 4.68'deki eğimlerden hesaplanan değerler Tablo 4.2'de verilmektedir. Eğrilerin eğiminden elde edilen ϵ_i değerlerine bakıldığında katkısız PZ ince filmlerde Schottky veya Poole-Frenkel yayılımının söz konusu olmadığı, sızıntı akımda uzay yükleriyle sınırlandırılmış akımlarının (SCLC) baskın mekanizma olduğu açık olarak görülmektedir. Bharadwaja ve Krupanidhi'nin çalışmaları da (2000b) PZ ince filmlerde SCLC'yi etkin iletim mekanizması olarak önermektedir.

Tablo 4.2: Katkısız PZ ince filmlerde I-V eğrilerinin analizinden elde edilen veriler.

Sıcaklık (°C)	<i>SCLC</i> n	<i>Schottky</i>		<i>P-F</i>	
		ϵ_i	ϕ_B (eV)	ϵ_i	ϕ_t (eV)
200	2.23	0.72	1.07	9.29	0.98
175	1.95	1.40	1.01	25	0.93
150	1.97	1.87	0.99	35	0.92
125	1.97	2.40	0.96	58	0.89
100	2.20	2.30	0.92	38	0.86
RT	2.90	1.80	0.87	20	0.82

4.4.2. Ti katkılı PZ filmlerin sızıntı akım incelemeleri

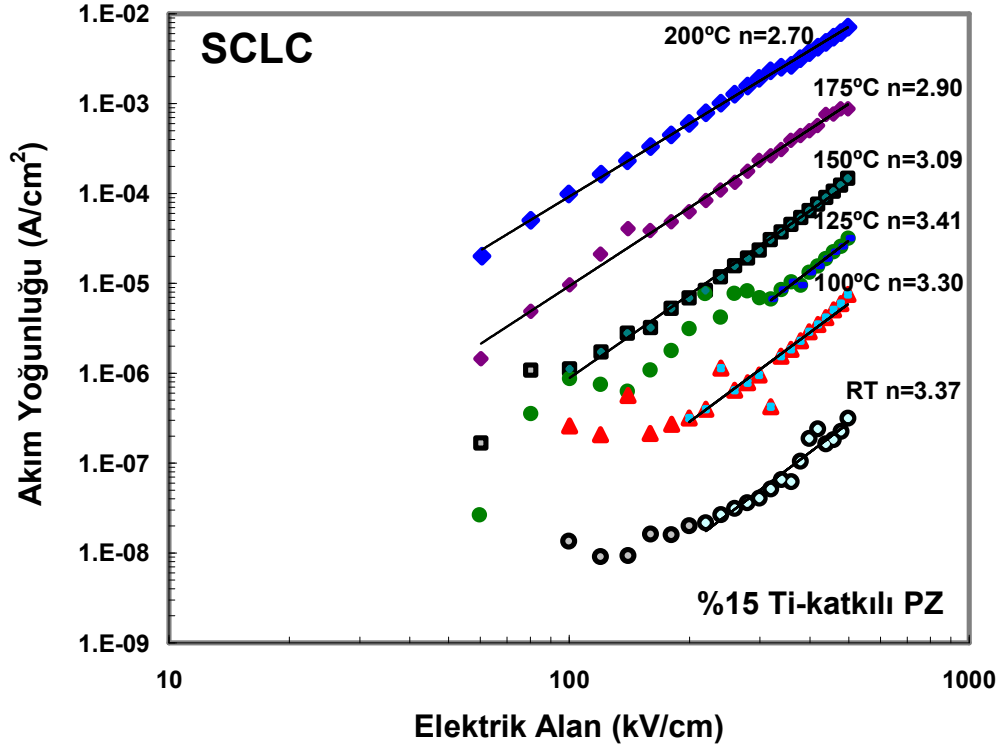
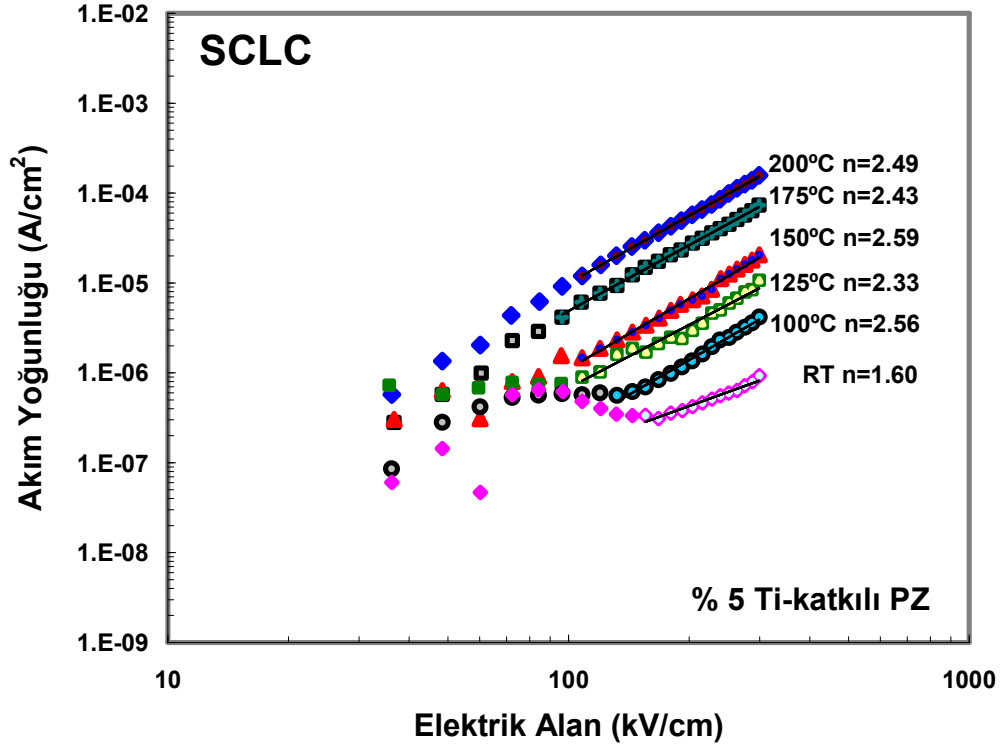
Katkısız PZ filmler üzerinde yapılan detaylı ölçüm ve analizler Ti katkılı filmlerde de tekrarlanmıştır. Şekil 4.69(a) ve (b)'de görüldüğü gibi Ti-katkılı B9 ve B11 numunelerinin sızıntı akım davranışları özellikle düşük sıcaklıklarda katkısız PZ filmlerden tümüyle farklı bir davranış göstermektedir. %5 ve %15 Ti katkılı B9 ve B11 numuneleri için Şekil 4.69'daki J-E eğrilerinden özellikle 100-150 kV/cm'ye kadar bir negatif direnç bölgesi (artan elektrik alana karşılık azalan bir akım yoğunluğu) açık bir şekilde görülmektedir. Literatürde ferroelektrik filmlerde buna benzer negatif direnç davranışının tuzakların dolmasına bağlı gerçekleşen bir süreç olduğu düşünülmektedir (Scott, 2000). Diğer Pb-içeren perovskite tipi katılarda olduğu gibi PbZrO₃'te de Pb kation boşlukları nedeniyle p-tipi yarı-iletken davranışı olduğu söylenebilir. Söz konusu tuzaklarda PZ'nin üretim sürecinde açığa çıkan kation ve anyon boşluklarından kaynaklanmaktadır. Bharadwaja ve Krupanidhi'nin çalışmaları PZ içerisinde iki tür tuzığa işaret etmektedir (2000b). Bunlar filmin yüzey tabakalarına yakın oksijen boşluklarından oluşan sığ tuzaklar ve filmin daha derinlerinde yeralan kation boşluklarının oluşturduğu derin tuzaklardır. Bu tuzakların konumu, diğer iyonlarla koordinasyonu ve komşuluk ilişkileri, elektrostatik etkileşimi ve dolayısıyla hareketliliği, bu tuzakların farklı aktivasyon enerjilerine ve sıcaklık bağımlılığına sahip olmalarına neden olmaktadır. Bu tuzaklar ve bunlardan dolayı açığa çıkan uzay yükleri PZ ince filmlerin iletkenliğinde önemli bir rol oynamaktadır (Bharadwaja ve Krupanidhi, 2000b).



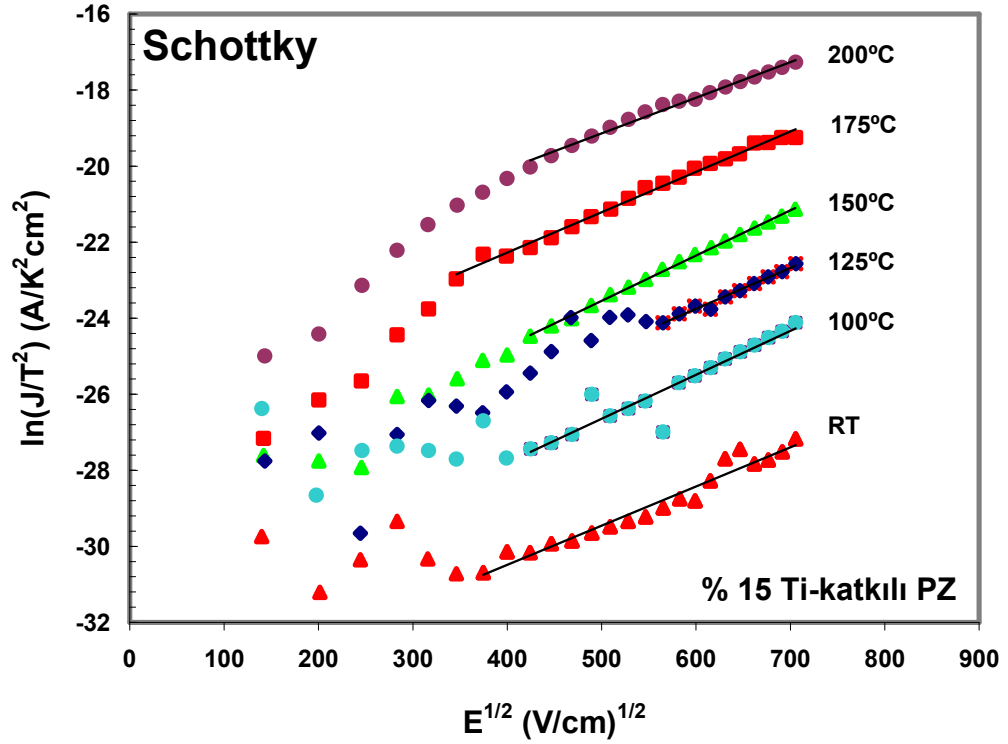
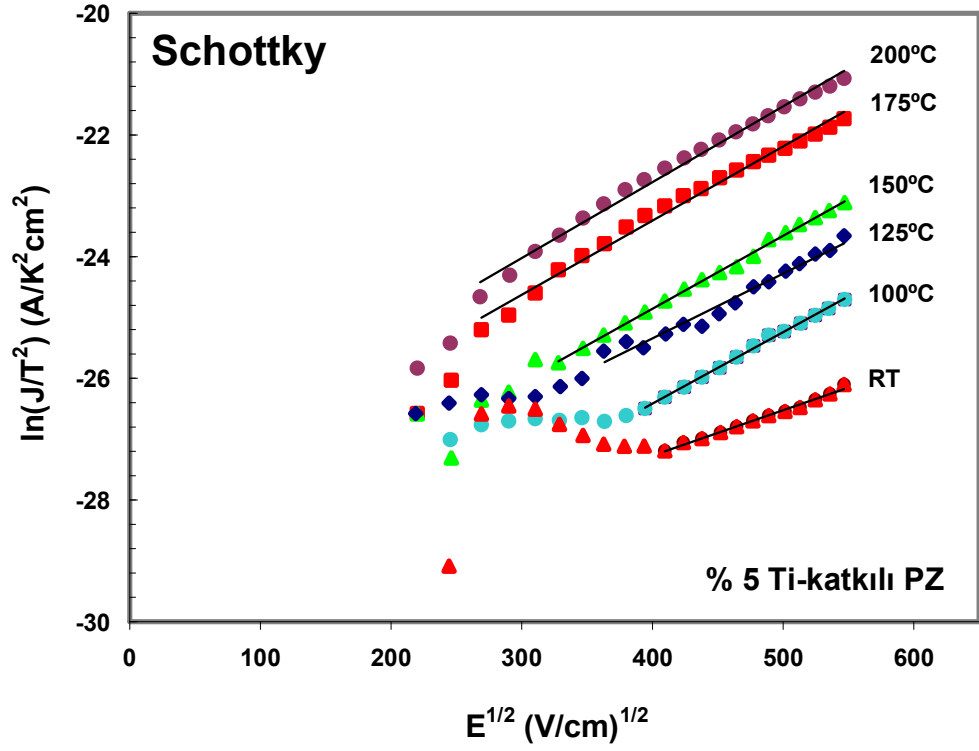
Şekil 4.69: (a) %5-Ti katkılı B9 ve (b) %15-Ti katkılı B11 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki J-E eğrileri.

Ti-katkılı filmlerin sızıntı akım yoğunluğu ile elektrik alan arasındaki ilişki ve (4.11) nolu bağıntıya göre n üssel katsayısının belirlenmesi amacıyla deneysel olarak elde edilen veriler Şekil 4.70’te $\log J - \log E$ grafiğinde sunulmuştur. Bu grafikte eğrilere uydurulan doğruları veren denklemin üssü hem grafikte hem de Tablo 4.3’te sunulmuştur. Üssel değerler incelendiğinde Ti-katkılı filmlerin sızıntı akım yoğunluklarının daha büyük bir elektrik alan bağımlılığına sahip olduğu ($n > 2$) görülmektedir. Bu nedenle analizin ikinci aşamasına geçilmiş ve Şekil 4.71 ve 4.72’de sırasıyla Schottky ve Poole-Frenkel mekanizmaları incelenmiştir. Bu iki şekilde de görüldüğü gibi Ti-katkılı filmlerin sızıntı akım davranışı her iki mekanizmaya da uyum göstermektedir. Mekanizmaları ayırtmak ve kesin yargıya varabilmek amacıyla grafiklerdeki doğruların eğiminden ε_i hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.3’te verilmiştir. Bu tabloda verilen değerler, (4.12) bağıntısından literatürde PZ için verilen kırınım indisi değerleri kullanılarak hesaplanan ε_i ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmadan açıkça görülmektedir ki, Schottky modelinin verdiği ε_i değerleri 4,84-7,84 aralığının çok altında iken Poole-Frenkel modelinin verdiği ε_i değerleri sözkonusu aralığa düşmektedir. Bu sonuçlar Ti katkısına bağlı olarak PZ’deki iletkenliğinin SCLC kontrollü bir mekanizmadan Poole-Frenkel tipi bir yayılım mekanizmasının kontrolüne geçtiğini göstermektedir. Bu da yapıda katyon boşluklarından kaynaklanan yük taşıyıcıların bulunduğu işaret etmektedir.

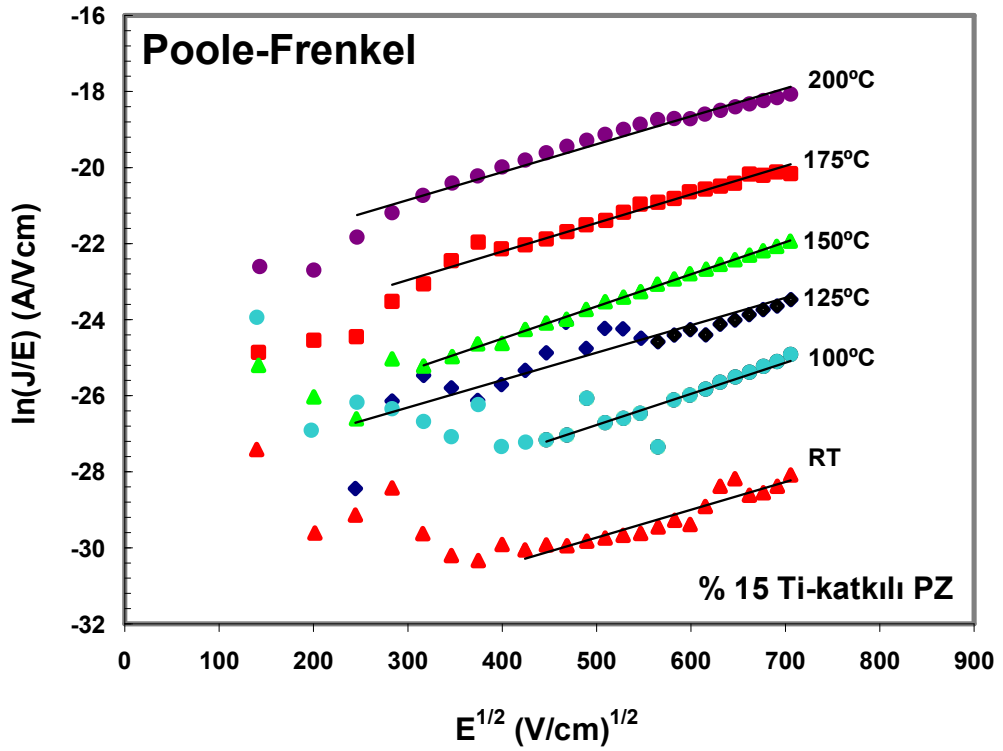
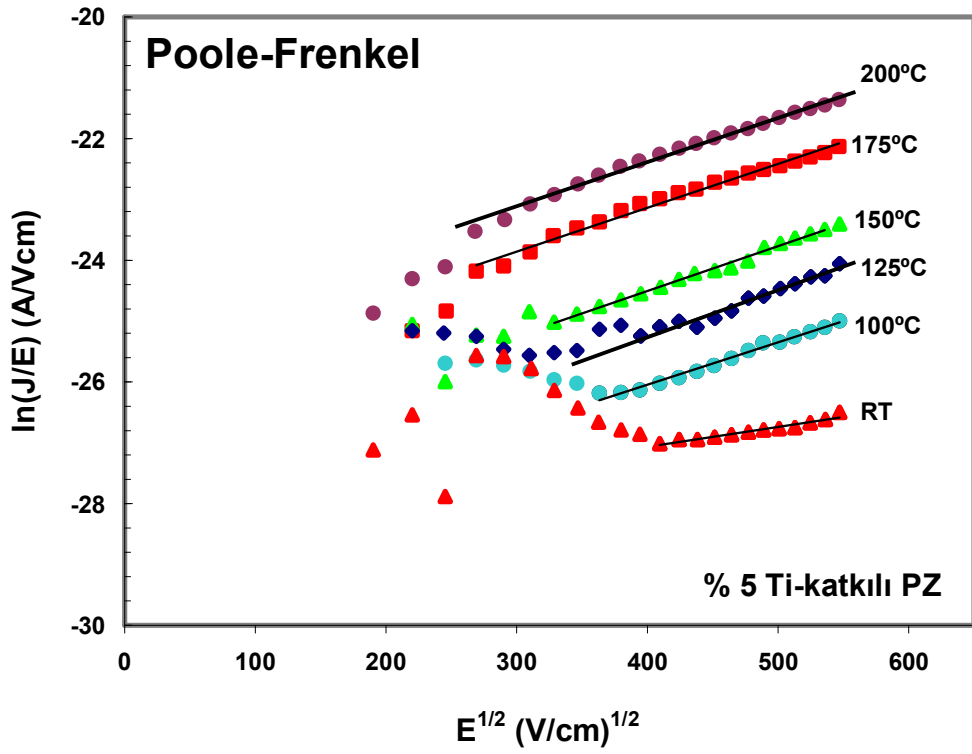
Bu mekanizmada, PZ ince filmlerin üretimi sırasında kurşun oksidin düşük sıcaklıklarda bile yüksek uçuculuğu nedeniyle kaçınılmaz olarak oluşan Pb katyon boşlukları derin tuzaklar yaratmaktadır. Bu tuzaklarda PZ’de p-tipi iletkenliği sağlayan elektron boşluklarını (holes) hapsederek iletkenliği kontrol etmektedir. Artan sıcaklığa bağlı olarak bu tuzaklar etkin hale gelmekte, yani hapsedtikleri elektron boşlukları ısı enerjisinin etkisiyle serbest kalmakta ve iletkenliğe yol açmaktadır. Deneysel veriler ve Şekil 4.72’de çizilen doğruların dikey eksenini kestiği değerler ve (4.9) bağıntısı kullanılarak Poole-Frenkel tuzaklarının enerji seviyeleri de (ϕ_t) yaklaşık 1 eV olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.3).



Şekil 4.70: (a) %5-Ti katkılı B9 ve (b) %15-Ti katkılı B11 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki SCLC analizi.



Şekil 4.71: (a) %5-Ti katkılı B9 ve (b) %15-Ti katkılı B11 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki Schottky analizi.



Şekil 4.72: (a) %5-Ti katkılı B9 ve (b) %15-Ti katkılı B11 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki Poole-Frenkel analizi.

Tablo 4.3: Ti-katkılı PZ ince filmlerde I-V eğrilerinin analizinden elde edilen veriler.

Temp. (°C)	5% Ti (B9)					15% Ti (B11)				
	SCLC n	Schottky		P-F		SCLC n	Schottky		P-F	
		ϵ_i	ϕ_B (eV)	ϵ_i	ϕ_t (eV)		ϵ_i	ϕ_B (eV)	ϵ_i	ϕ_t (eV)
200	2.49	2.20	1.13	6.50	1.03	2.70	0.98	0.97	6.48	0.94
175	2.43	0.64	1.09	7.42	1.00	2.90	0.85	1.02	6.80	0.97
150	2.64	0.94	1.07	7.80	1.00	3.31	0.76	1.07	6.12	1.02
125	2.33	0.84	1.02	8.40	0.97	3.41	1.04	1.04	8.40	0.98
100	2.56	0.99	1.00	11.3	0.93	3.30	1.60	1.04	8.20	0.99
RT	1.60	3.2	0.84	68.0	0.80	3.37	1.70	0.96	13.0	0.93

Yukarıda sunulan tartışmanın tek istisnasını oda sıcaklığındaki ölçümler oluşturmaktadır. Bu ölçümler Şekil 4.69 ve Şekil 4.72 arasında verilen tüm şekiller ve Tablo 4.3'te sunulan hasaplama sonuçlarından da görüldüğü gibi net ve kesin olarak tek bir mekanizma ile açıklanamayacak karmaşık bir sızıntı akım davranışı sergilemektedir. Poole-Frenkel yayılımı sıcaklık ile etkinleşen bir iletim mekanizması olduğundan oda sıcaklığındaki ölçümlerin bu mekanizmanın etkinleşmesi için yeterli olmadığı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu noktada oda sıcaklığında ki iletkenliğin birden çok mekanizma ile kontrol edildiği kabul edilebilir, fakat bu önermenin doğrulanması, daha derinlemesine ve detaylı bir gelecek çalışma konusu olacaktır.

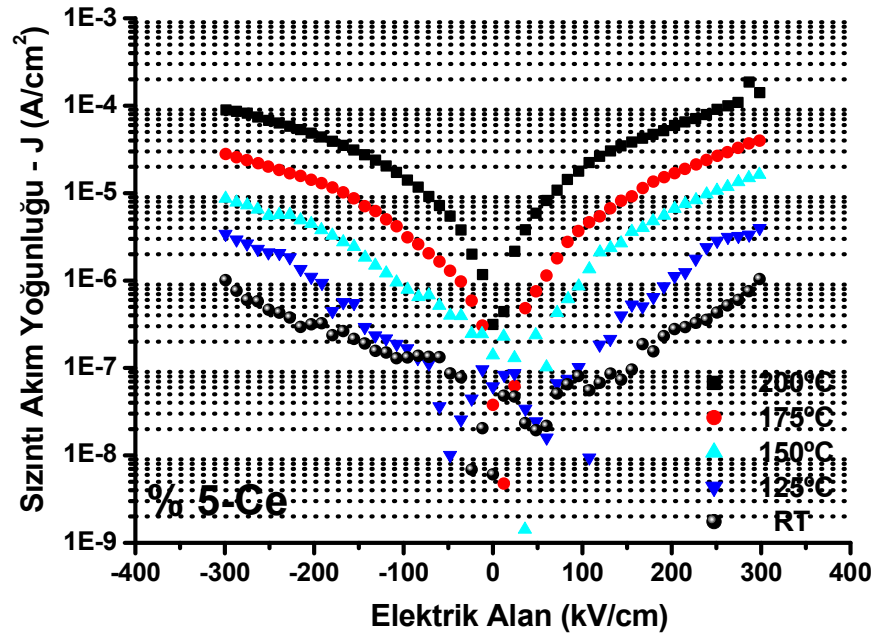
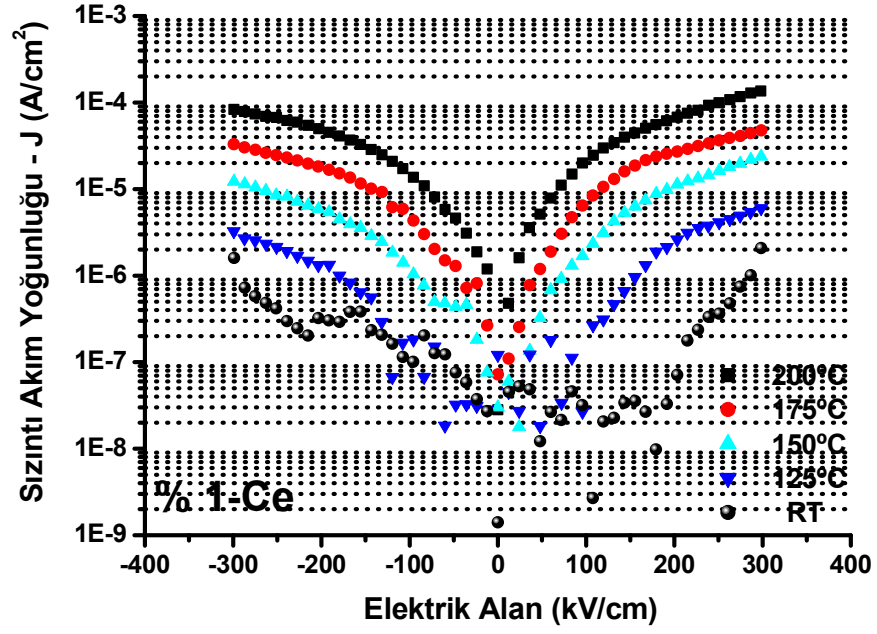
4.4.3. Ce katkılı PZ filmlerin sızıntı akım incelemeleri

Katkısız ile %5 ve %15 Ti-katkılı PZ filmler için yapılan detaylı ölçüm ve analizler %1 ve %5 Ce-katkılı B12 ve B13 numunelerinde de tekrarlanmıştır. Titanyum katkısı, PZ-PT denge diyagramına göre %7,5 Ti katkısından sonra antiferroelektrik-ferroelektrik faz değişimi olduğu göz önüne alınarak, %5 ve %15 Ti olarak belirlenirken, B12 numunesinde seryum için %1 Ce katkısı gibi küçük bir katkılandırma miktarının da etkisi incelenmiştir. B13 numunesindeki %5 Ce katkısından sonra ise hazırlanan çözeltinin doyduğu ve Ce'un PZ içinde çözünmeyerek fazlasının ikincil bir faz olarak çöktüğü gözlenmiştir. Bu nedenlerle %1 ve %5 Ce katkısı ele alınmıştır.

Şekil 4.73'te görüldüğü gibi her iki Ce yüzdesi için de, katkısız ve Ti-katkılı PZ filmlerin sızıntı akım davranışlarından farklı olarak, elektrik alana bağlı keskin iki farklı davranış gözlenmemektedir. %1 ve %5 Ce-katkılı B12 ve B13 numunelerinin Şekil 4.73'teki J-E eğrileri katkısız B7 numunesinin Şekil 4.65'teki J-E eğrileri ile kıyaslandığında Ce katkısının sızıntı akım mertebelerinde ciddi bir azalmaya yol açtığı görülmektedir.

Örneğin 150 kV/cm'de 125°C sıcaklığında katkısız B7 numunesi için sızıntı akım yoğunluğu 2×10^{-6} A/cm² iken %1 Ce-katkılı B12 numunesi için bu değer yaklaşık 9×10^{-7} A/cm² ve %5 Ce-katkılı B13 numunesi için 3×10^{-7} A/cm² dir. Farklı bir nokta ele alındığında, örneğin 300 kV/cm'de bu defa 175°C sıcaklığında sızıntı akım yoğunluğu değerlerine bakıldığında; katkısız, %1- ve %5-Ce katkılı B7, B12 ve B13 numunelerinin sızıntı akım değerleri sırasıyla 9×10^{-5} A/cm², 6×10^{-5} A/cm² ve 3×10^{-6} A/cm²'dir. Buradan da anlaşılacağı gibi özellikle %5 Ce katkısı ile birlikte sızıntı akımda bu iyileşmenin arttığı görülmektedir.

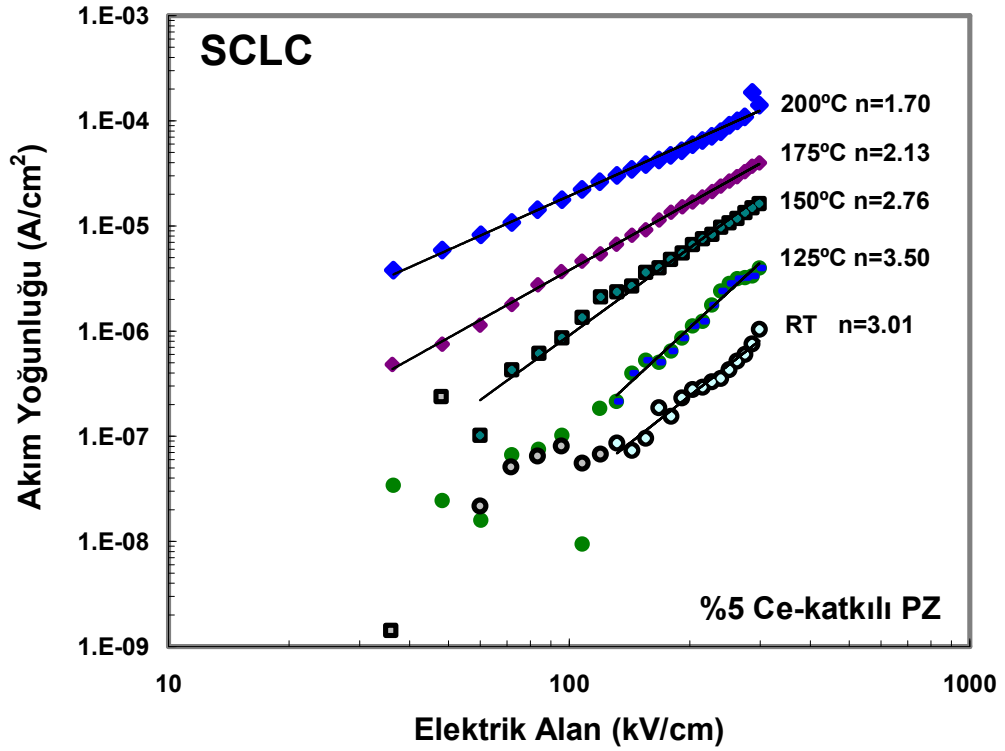
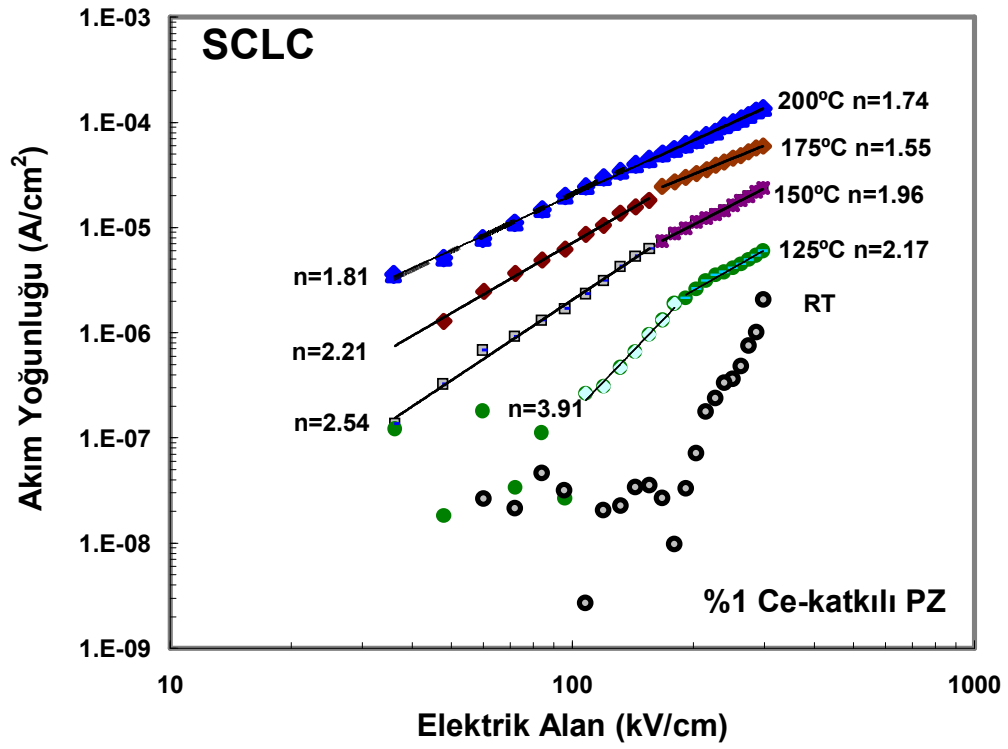
Bu iyileşme seryumun Şekil 4.54'te verilen XPS analizi sonuçlarında da görüldüğü gibi 3+ değerlik taşımasıyla ilgilidir. 3+ değerlikli seryum perovskite yapısında 2+ değerlikli Pb katyonunun yerine verici (donor) katkı elementi olarak geçmekte ve filmin kurşun içeriğine bağlı olarak kurşunca fakir koşullarda (4.6) bağıntısı uyarınca kurşun katyon boşlukları (V_{Pb}'') yaratmakta veya kurşunca zengin koşullarda (4.7) bağıntısı uyarınca oksijen anyon boşluklarının (V_O^{**}) sayısını azaltmaktadır. Filmler, ısıtılma işlemi sırasında buharlaşma yoluyla gerçekleşen kurşun kayıplarını en aza indirmek için, kurşunca zengin bir öncü çözelti kullanılarak hazırlandığından bu çalışmada ikinci senaryo, yani (4.7) bağıntısı uyarınca (V_O^{**}) derişiminde bir miktar azalma gerçekleştiği düşünülmektedir. Ferroelektrik/antiferroelektrik filmlerde sızıntı akıma katkıda bulunan ve yük taşınımını, yani iletkenliği sağlayan temel mekanizmalardan birinin oksijen boşluklarının hareketi olduğu bilindiğinden, oksijen boşluklarının derişimini azaltacak katkıların sızıntı akımda düşüşe yol açması beklenebilir. Nitekim Şekil 4.73'te, artan Ce içeriğine bağlı olarak sızıntı akımda gözlenen düşüş bu çerçevede değerlendirilip açıklanabilir.



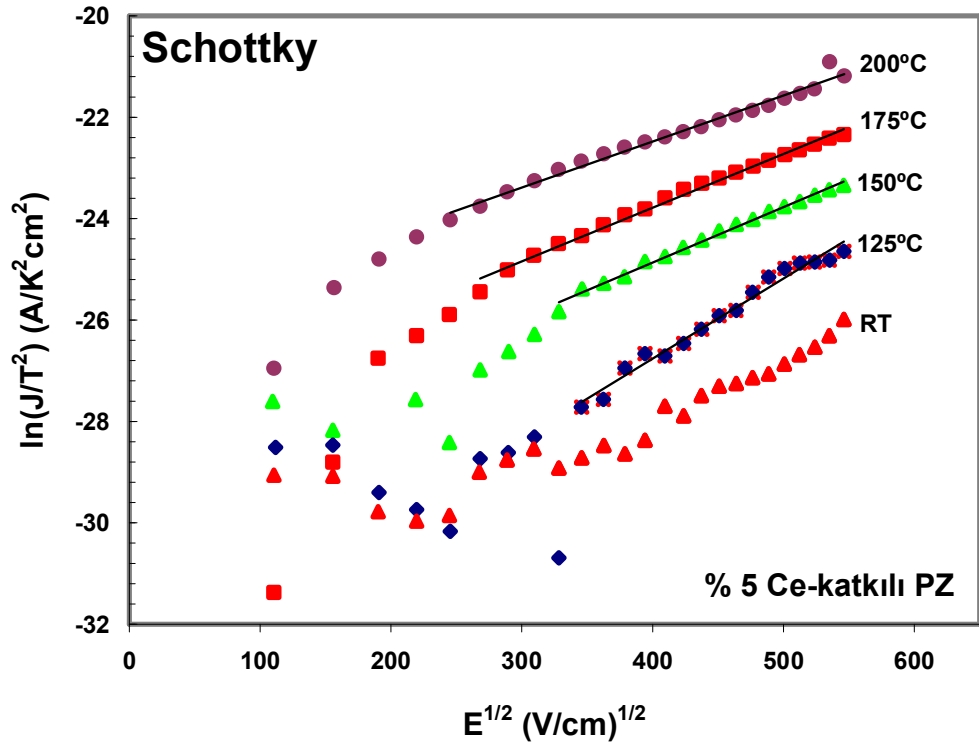
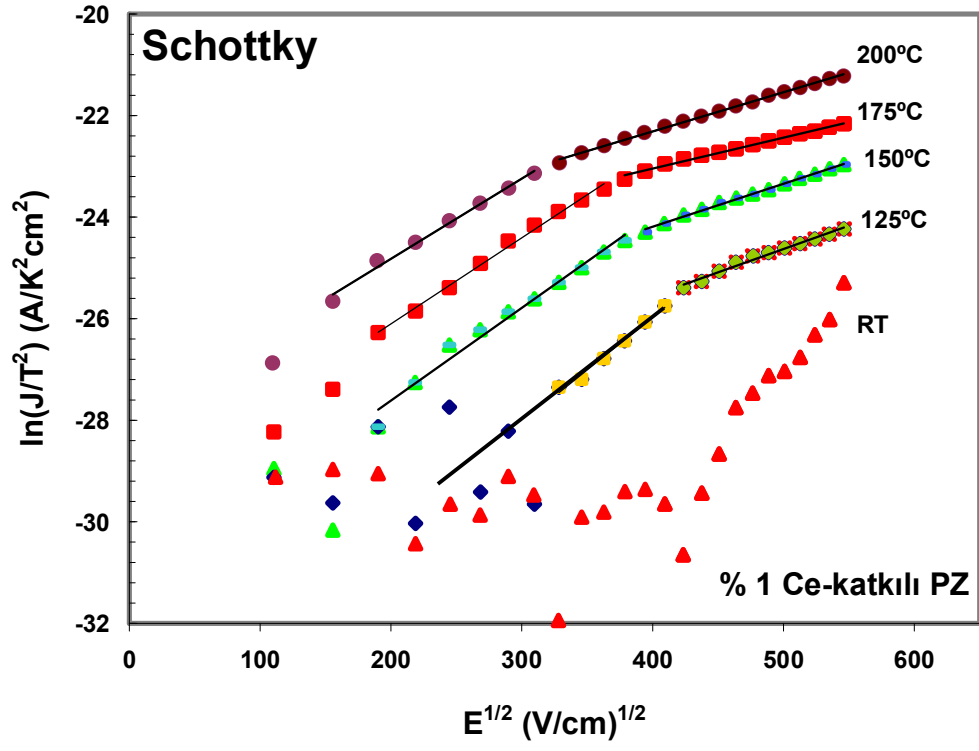
Şekil 4.73: %1- ve %5-Ce katkılı B12 ve B13 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki J-E eğrileri.

Bu sonuçlardan sonra Ce katkısının hangi mekanizmaya yol açtığını anlamak için diğer filmlerde olduğu gibi sistematik analizler yapılmıştır. Ce-katkılı filmlerin sızıntı akım yoğunluğu ile elektrik alan arasındaki ilişki ve (4.11) nolu bağıntıya göre n üssel katsayısının belirlenmesi amacıyla deneysel olarak elde edilen veriler Şekil 4.74'te $\log J - \log E$ grafiğinde sunulmuştur. Şekil 4.74(a) grafiğinde de görüldüğü gibi %1 Ce-katkılı B12 numunesinde elektrik alana bağlı olarak iki farklı davranış net bir şekilde gözlenmektedir. Bu davranış farklılığı veri noktalarına iki farklı eğri uydurularak incelenmiştir. Öte yandan, Şekil 4.74(b) grafiğinde de görüldüğü gibi, %5 Ce-katkılı B13 numunesinde tek bir davranış gözlenmiş ve bu nedenle verilere tek bir eğri uydurulmuştur. Bu grafiklerde eğrilere uydurulan doğruları veren denklemin üssü hem grafiklerde hem de Tablo 4.4'de sunulmuştur. %1 Ce-katkılı B12 numunesinde oda sıcaklığındaki ölçüm hariç tutulduğunda; düşük elektrik alan değerlerinde yüksek sıcaklıklarda, yüksek elektrik alan bölgesinde ise bütün sıcaklıklardaki ölçümlerde $n=2$ 'ye oldukça yakın değerler vermektedir. Dolayısıyla ilk analiz sonuçlarından %1 Ce-katkılı PZ'nin özellikle yüksek elektrik alanlarda SCLC modeline uygun davrandığı söylenebilir. %5 Ce-katkılı B13 numunesinde ise yüksek sıcaklıklarda $n=2$ 'ye oldukça yakın değerler vermekte, dolayısıyla SCLC modeline uygun davranmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise bu modelden sapma görülmektedir.

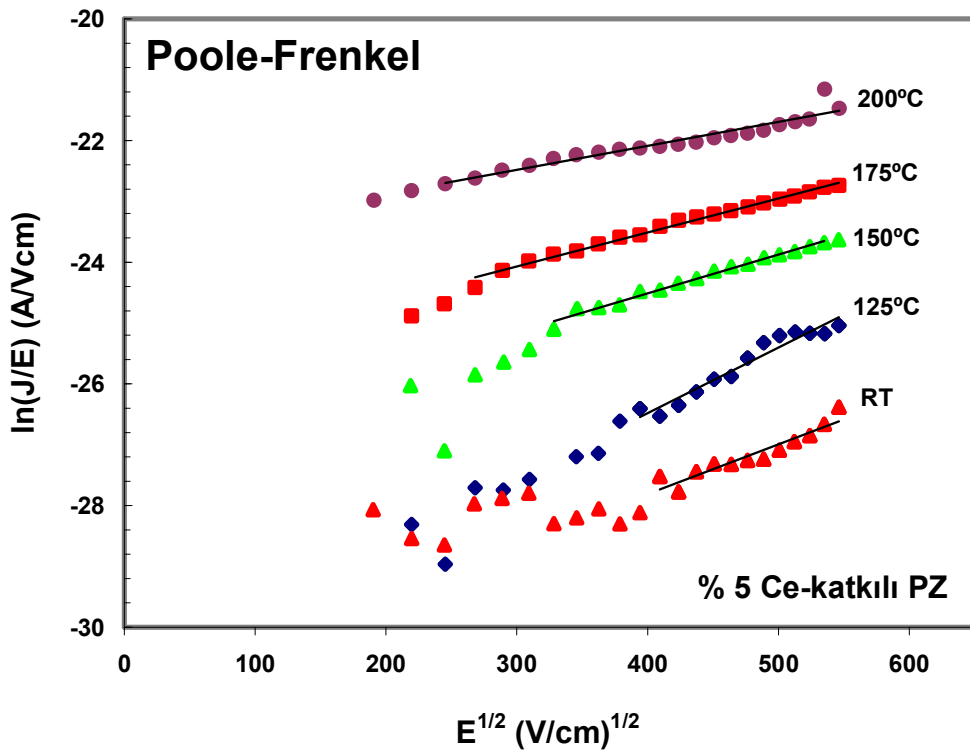
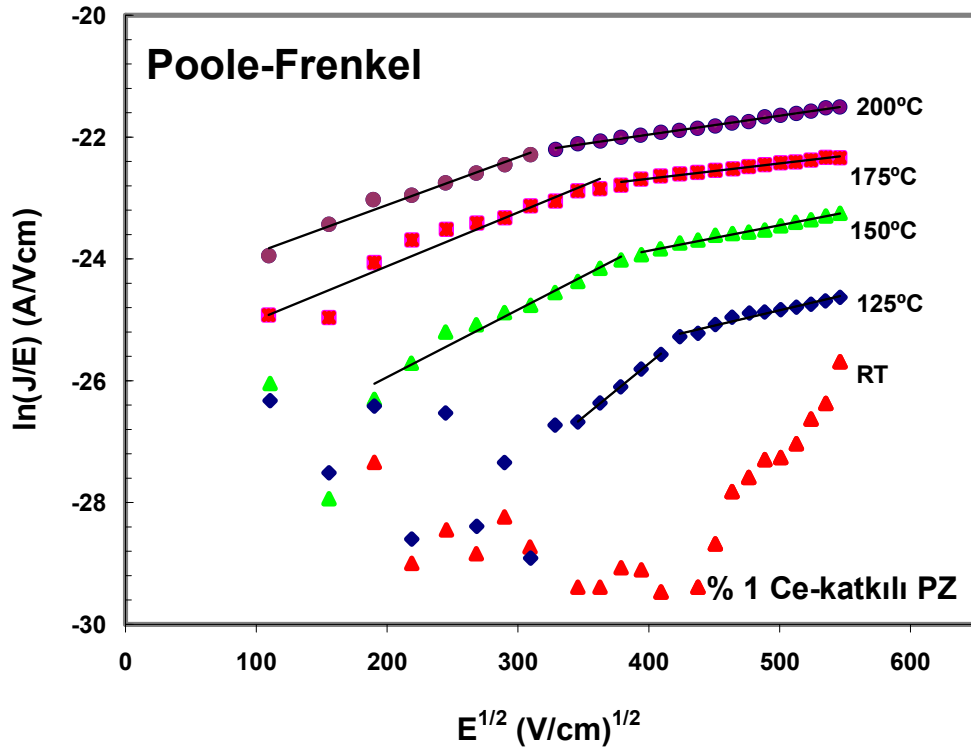
Ce-katkılı filmlerin sızıntı akım mekanizmasına ilişkin kesin yargıya varılabilmesi için bu veriler üzerinde Schottky ve Poole-Frenkel analizleri de yapılmıştır ve bu grafikler Şekil 4.75 ve 4.76'da sırasıyla verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi veri noktalarına her iki mekanizma için de doğru uydurulabilmektedir. Dolayısıyla mekanizmaları ayırtırmak ve kesin yargıya varabilmek amacıyla grafiklerdeki doğruların eğiminden yine ε_i hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir. Bu tabloda verilen değerler, literatürde PZ için verilen kırınım indisi değerlerinden (4.12) bağıntısı kullanılarak hesaplanan ε_i ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.74: %1- ve %5-Ce katkılı B12 ve B13 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki SCLC analizi.



Şekil 4.75: %1- ve %5-Ce katkılı B12 ve B13 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki Schottky analizi.



Şekil 4.76: %1- ve %5-Ce katkılı B12 ve B13 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki Poole-Frenkel analizi.

Tablo 4.4'teki karşılaştırmadan görülmektedir ki, %1 Ce'lu B12 numunesinde yüksek elektrik alanlarda Schottky modelinin verdiği ε_i değerleri 4,84-7,84 aralığının çok altında iken yine yüksek elektrik alanlarda Poole-Frenkel modelinin verdiği ε_i değerleri sözkonusu aralığın içine veya yakınına düşmektedir. Dolayısıyla sızıntı akım bu bölgede SCLC modelinin yanında Poole-Frenkel modeline de uyum sağlamaktadır, yani karışık bir mekanizma söz konusudur. Yine %1 Ce'lu B12 numunesinde düşük elektrik alan bölgesinde ise Poole-Frenkel mekanizmasından elde edilen ε_i değerleri oldukça yüksektir. Bu bölgede özellikle düşük sıcaklıklarda SCLC mekanizmasına da uyum görülmektedir. Analiz sonuçlarından bu bölgeye ilişkin kesin bir yargıya varmak mümkün olmamıştır. Büyük olasılıkla birden fazla mekanizma etkindir ve bu nedenle net olarak tanımlamaya olanak vermemektedir. %5 Ce'lu B13 numunesinde ise Tablo 4.4'teki analiz sonuçları yüksek sıcaklıklarda SCLC mekanizmasının, düşük sıcaklıklarda ise Poole-Frenkel mekanizmasının geçerliliğini net bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar T_i katkısına benzer bir şekilde Ce katkısının da PZ'nin iletkenliğinde SCLC kontrollü bir mekanizmadan Poole-Frenkel tipi bir yayılım mekanizmasına geçişe işaret etmektedir. Bu durumun donör olarak davranan seryumun kurşun katyon boşlukları (V_{Pb}'') yaratmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pb katyon boşluklarının yarattığı derin tuzakların enerji seviyeleri (ϕ_t) deneysel veriler ve Şekil 4.76'da çizilen doğruların dikey eksenini kestiği değerler ve (4.9) bağıntısı kullanılarak yaklaşık 1 eV olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.4).

Tablo 4.4: Ce-katkılı PZ ince filmlerde I-V eğrilerinin analizinden elde edilen veriler.

Temp. (°C)	1% Ce (B12)					5% Ce (B13)				
	SCLC n	Schottky		P-F		SCLC n	Schottky		P-F	
		ε_i	ϕ_B (eV)	ε_i	ϕ_t (eV)		ε_i	ϕ_B (eV)	ε_i	ϕ_t (eV)
200	1.81	1.45	1.03	35.9	0.95	1.70	1.00	1.06	21.6	0.96
	1.74	0.34	1.14	5.67	1.00					
175	2.21	2.59	0.98	61.6	0.90	2.13	0.4	1.09	12.2	0.99
	1.55	0.33	1.13	4.9	1.03					
150	2.54	1.53	1.14	24.4	0.93	2.76	0.74	1.08	10.5	0.99
	1.96	0.32	1.01	3.5	1.03					
125	3.91	1.44	1.07	19.5	0.94	3.50	0.50	1.10	4.18	1.05
	2.17	0.28	1.17	1.57	1.79					
RT	-	-	-			3.01	-	-	-	-

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada PZ filmler katkılı ve katkısız olarak sistematik bir şekilde elde edilerek öncelikle yapısal özellikleri ortaya konmuştur. Daha sonra üretim koşulları ve bu yapısal özellikleri (kristalografik yönelme, mikroyapı, bileşim v.s.) ile ilintili olarak tezin ana konusu olan elektriksel ölçümler yorumlanmıştır. Tüm sonuçlara bir bütün olarak bakıldığında polarizasyon, sızıntı akım v.s. gibi elektriksel özelliklerin tek başına tam olarak yorumlanamayacağı, üretim şartlarının ve yapısal özelliklerin de birçok fiziksel mekanizmayı açıklamak için kesinlikle ortaya konulması ve özelliklere etkisinin belirlenmesi gerektiği görülmektedir. Bu tez çalışmasının deneysel sonuçları ayrı başlıklar altında bir düzen içerisinde incelenmiştir ve çalışmanın her aşaması bir önceki aşamanın sonuçları göz önüne alınarak planlanmıştır. Elektriksel özelliklerin mikroyapısal, kristalografik ve atomik temellerinin doğru yorumlanabilmesi için öncelikle üretim koşullarının hassas kontrolü yoluyla mükemmel yakın karakterde filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Tüm sonuçlara birbiriyle bağlantılı olarak bakıldığında çalışmanın bütünlüğü daha da açık şekilde görülmektedir.

Bu tez çalışmasında ilk olarak katkısız ve Ce-, Cr-, Er- katkılı $PbZrO_3$ filmler ele alınmıştır. Çalışmanın bu bölümünden elde edilen deneysel verilerin ışığında şu genel sonuçlara varılmıştır:

1. Farklı kalınlıklara sahip PZ filmler her ara katmanda piroliz ve ısıl işleme esas alan üretim yöntemi ile elde edildiklerinde tamamen perovskite yapıda kristalleşmekte ve katkı elementlerinden bağımsız olarak rastgele yönelmektedirler.
2. $700^{\circ}C$ ve $800^{\circ}C$ 'de ısıl işleme tabi tutulan filmler tamamen kristalin perovskite fazda kristalleşirken, $600^{\circ}C$ 'deki filmlerde nanokristalin pyrochlore ve kristalin perovskite faz karışık olarak bulunmaktadır.
3. SEM, EDS ve SPM ile yapılan detaylı mikroyapı incelemeleri sonucunda, bu filmlerin kurşunca zengin geniş yuvarlak perovskite rozetlerden ve bunların

aralarında nanokristalin pyrochlore matrinden oluşan iki fazlı bir mikroyapıya sahip olduğu görülmüştür. Isıl işlem sıcaklığına ve katkı elementine göre bu iki fazın dağılımı yani birbirine oranının farklılık gösterdiği anlaşılmıştır.

4. Elektrik alan etkili kutuplanma ölçümlerinden filmlerin çift histerisiz eğrisine, yani antiferroelektrik karaktere sahip oldukları anlaşılmaktadır. Doyum kutuplanması değerleri film kalınlığına, ısıl işlem sıcaklığına ve katkı elementine göre farklılık göstermektedir. Özellikle Cr ve Ce katkısı ile doyum kutuplanması değeri artmıştır.

5. Düşük elektrik alan değerlerinde gözlenen ve antiferroelektrik filmlerde istenmeyen kalıntı kutuplanma ile filmlerin sızıntı akım karakteristiği arasında doğrudan bir ilişki olduğu saptanmıştır. Sızıntı akımın ise iki fazlı mikroyapı ve özellikle de pyrochlore matris fazının varlığı ve miktarına bağlı olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlar doğrultusunda iki fazlı mikroyapının yerine homojen mikroyapıya sahip filmlerin üretilmesinin çok önemli olduğu anlaşılmıştır. Çünkü kaliteli film üretilmedikçe ölçülen elektriksel özellikler tam bir gerçeklik ifade edemez ve elde edilen sonuçların gerçek anlamda ve bilimsel bir temelde yorumlanması mümkün değildir. Ayrıca tez çalışmasının ilk kısmından elde edilen bu beş genel sonuç yorumlandığında önemli noktalar ortaya çıkmaktadır. Çalışmanın bu kısmında ısıl işlem sıcaklığı, film kalınlığı, katkı elementleri gibi çok önemli parametreler birarada ele alınmıştır. Tezin amacı doğrultusunda her ne kadar incelemelerin elektriksel özellikler üzerinde odaklanması gerekse de, bu beş sonuçtan anlaşılmaktadır ki bu noktada alınan elektrik ölçümlerin tek başına yorumlanması tam bir gerçeklik ifade etmeyecektir. Parametrelerin belirli bir sırada ve filmin kalitesini artıracak şekilde değiştirilerek kullanılması elektriksel özelliklerdeki farklılıkların doğru şekilde yorumlanmasını sağlayacaktır. Tezin bu ilk kısmının ışığında ilerleyen aşamalarda 700°C'nin ısıl işlem sıcaklığı ve seryumun temel katkı elementi olarak incelenmesine karar verilmiştir. Ayrıca iki fazlı mikroyapının ve özellikle pyrochlore fazının elektriksel özellikler üzerindeki etkisinin ortadan kaldırılması için üretim süreçlerinde değişim yapılmasına karar verilmiştir.

PZ filmler bu defa her bir katmanda 250°C-10 dk kurutma sıcaklığı ve 400°C-10 dk piroliz işlemlerine tabi tutulup bu filmlere istenen kalınlığa gelindiğinde yani kaplama işlemlerinin en sonunda 700°C-1 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Literatürden kurutma sıcaklığının yönlenme ve mikroyapı üzerindeki etkisi bilindiğinden filmler yine aynı yöntemle fakat kurutma sıcaklığı 150°C olarak değiştirilerek üretilmişlerdir. Ayrıca daha sonra hazırlanan öncü çözeltiye %20 oranında kurşun fazlası katılmıştır ve etkisi gözlenmiştir. Bunlara ek olarak filmler farklı kalınlıklarda hazırlanmıştır ve özelliklere etkisi incelenmiştir. Buradan varılan genel sonuçlar şunlardır:

1. 250°C kurutma sıcaklığı kullanılarak üretilen PZ filmler yine bir önceki çalışmada olduğu gibi rasgele kristalografik yönlenmeye sahiptirler. Fakat SEM ile mikroyapı incelendiğinde bu üretim yöntemi ile istenen rozet fazının miktarının yapıda arttığı görülmektedir. P-E ölçümlerinden anlaşılmaktadır ki filmler antiferroelektrik çift histerisiz eğrisine sahiptirler fakat rasgele yönlenmeden dolayı AFE-FE geçişleri keskin olmayıp eğriler ince yapıdadır. 550kV/cm civarında doyum polarizasyonu $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dir. Ayrıca düşük elektrik alanlarda ve elektrik alan sıfırken kalıntı polarizasyon bu filmler için sıfır değildir. Normalde antiferroelektriklerde kalıntı polarizasyonun özellikle elektrik alan olmadığında sıfır olması gerekmektedir. Fakat bu şişkin kutuplanma eğrisinin nedeni mikroyapıda bulunan paraelektrik ikincil faz ve buna bağlı olarak artan sızıntı akımıdır.

2. PZ filmler bu defa %20 Pb fazlası içeren öncü çözeltiyle yine 250°C kurutma sıcaklığı kullanılarak hazırlanmışlardır. Kristalografik yönlenmede bir değişiklik olmamıştır fakat rozet fazı yine artmıştır. Zaten yapıya Pb fazlasının katılmasına yine bir önceki çalışma ışık tutmuştur. Çünkü SEM-EDS sonuçlarından matris fazında kurşun eksikliği olduğu açıktır. Bu nedenle Pb fazla olarak katılarak ısıl işlem esnasında yapıdan uzaklaşan Pb amaçlanan şekilde kompanse edilmiştir. Mikroyapı için amaçlanan iyileştirme Pb fazlasıyla bir ölçüde P-E eğrisi için de sağlanmıştır. Bu defa biraz daha keskin AFE-FE dönüşümüne sahip histerisiz eğrisi elde edilmiştir. Ayrıca 550kV/cm civarında doyum polarizasyonu bu defa $44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dir ve kalıntı polarizasyon biraz azalmıştır. Fakat hala eğrilerde bir miktar kalıntı polarizasyon vardır ve eğriler ince yapıya sahiptirler.

Bu noktaya kadar ara katmanlarda kurutma sıcaklığının uygulanması ve yapıya Pb eklenmesi hem mikroyapı üzerinde ve yukarıda yorumlandığı gibi hem de elektrik ölçümlerde etkili olmuştur. Bunlar optimum şartlar olarak çalışmanın sonrası için kullanılacaktır.

3. Tüm bu ilerlemeler göz önüne alınarak PZ filmler Pb fazlası ile aynı yöntemle elde edilmişlerdir. Sadece kurutma sıcaklığı 150°C'ye düşürülmüştür. Böylece filmler kaplandıktan sonra kurutma işlemi esnasında çözeltideki çözücüler daha yavaş bir şekilde yapıdan uzaklaştırılmışlardır. Bu filmler için yapılan XRD incelemelerinden filmlerin tamamen perovskite yapıda ve $[111]_{pc}$ kristalografik yönlenmeye sahip olduğu görülmektedir. Bu, PZ filmlerin yönlenmesi için gelenebilecek en iyi durumdur. Ayrıca SEM ile mikroyapının tamamen homojen olduğu görülmüştür. Tüm istenen bu iyileştirmeler sağlandıktan sonra elde edilen filmlerin kalitesi ile elektrik özellikler yorumlanacak hale gelmiştir.

4. Optimum koşullarla üretilen filmlerin mikroyapısı ve yönlenmesinde olan iyileştirmelerin etkisi beklendiği gibi ana inceleme konusu olan elektriksel özelliklerde de görülmüştür. Bu filmler çok net karesel antiferroelektrik çift histerisiz eğrisi sergilemektedirler. $E=0$ olduğunda kalıntı polarizasyonda sıfır olup doyum polarizasyonu bu film için 550 kV/cm'de $61\mu C/cm^2$ dir. Ayrıca bu film de geri ve ileri AFE-FE faz dönüşümü çok keskin olup ileri ve geri dönüşüm alanı sırasıyla 350 ve 250 kV/cm dir.

5. Bu noktaya kadar yaklaşık 200 nm olarak üretilen filmler ayrıca farklı katman sayılarında yani farklı kalınlıklarda 100 ve 400 nm olarak üretilmişlerdir. Yapılan tüm incelemeler sonucu tüm bu kalınlıklarda da kristalografik yönlenme tamamen $[111]_{pc}$ dir. Fakat 100 nm (2 kat) kalınlığının istenen elektriksel ve yapısal özellikler için yeterli olmadığı görülmüştür. 200 nm (4 kat) ve 400 nm (8 kat) kalınlığındaki filmler incelendiğinde özelliklerinin benzer olduğu görülmüştür. Böylece çalışmanın geri kalan bölümünde 200 ve 400 nm kalınlığındaki filmler üretilmiş ve incelenmiştir.

6. Farklı kalınlıktaki filmler için yapılan dielektrik ölçümleri ile temel olarak dielektrik sabitleri hesaplanmış ve Curie sıcaklıkları tayin edilmiştir. 200 ve 400 nm filmler için dielektrik sabiti oda sıcaklığında 230-240 civarındadır. Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı ölçümlerinden ise Curie sıcaklığı hesaplanmıştır. 100, 200 ve 400 nm kalınlığındaki filmler için Curie sıcaklıkları yaklaşık olarak sırasıyla 150,

185 ve 230 dur. Dielektrik kayıp 200 nm film için %2 iken 400 nm film için %1 civarındadır. Böylece kalınlık arttıkça ikincil fazın azaldığı ve dolayısıyla kayıplarında azaldığı sonucu kesinleşmiştir.

Burada 3-6 sonuçları tamamen optimum koşullarla üretilmiş filmlerden alınmıştır ve araştırmaya katkı elementlerinin etkisi ile devam edilmiştir. Katkı elementleri olarak Ti ve Ce kullanılmıştır. Öncelikle Ti katkısı için yorumlanan genel sonuçlara bakarsak:

7. Ti etkisi bu çalışmada sistematik olarak ele alınmıştır. Ti katkılı tüm filmler kıyaslanabilirlik açısından 200 nm olarak üretilmişlerdir. %5, %10 ve %15 Ti-katkılı filmlerin hepsi perovskite yapıda kristalleşmiş olup çok az pik kaymasıyla beraber tamamen $[111]_{pc}$ yönlenmeye sahiptirler.

8. %5-Ti katkılı film de katkısız filmler gibi antiferroelektrik özellik göstermektedir. Fakat katkısız filmden farklı olarak antiferroelektrik histerisiz eğrisi karesel değil şişkin bir eğri olup, bu film elektrik alan kaldırıldığında ($E=0$) kalıntı polarizasyona (P_r) sahiptir. Bu çalışmada %5 Ti-katkılı filmlerde gözlenen şişkinlik ve kalıntı kutuplanmanın nedeni ferroelektrik fazın kısmen kararlı hale gelmesidir.

9. %10 ve %15 Ti katkılı PZ tamamen ferroelektrik histerisiz P-E eğrileri sergilemektedirler. Bu filmler için ferroelektrikliğin temeli olan karakteristik kalıntı kutuplanma (P_r) söz konusudur. Bu filmlerde $P_r=17-20 \mu C/cm^2$, $P_{max}=60 \mu C/cm^2$ (400 kV/cm'de) ve domen dönüşü için gerekli kritik elektrik alan $E_c=45-55$ kV/cm'dir.

10. PZ filmlerin dielektrik sabitleri tüm filmler için değişen DC ön gerilimin bir fonksiyonu olarak 1 kHz'de ölçülmüştür. Dielektrik sabitinin elektrik alan ile değişimi katkısız PZ için eğrinin pozitif ve negatif elektrik alan kısımlarında da iki piki bulunan bir kelebek eğrisidir. Bu eğri antiferroelektrikler için AFE-FE geçişi sergileyen karakteristik bir eğridir. %5-Ti katkılı film için de benzer şekilde çift pikli kelebek eğrisidir fakat AFE-FE geçişi keskin değildir. %10 Ti katkılı PZ filmin oda sıcaklığında elektrik alana bağlı dielektrik sabiti değişim eğrisi yapı ferroelektrik fazda olduğundan karakteristik ferroelektrik kelebek eğrisidir. Buradan da görüldüğü

gibi bu kompozisyonda bir AFE-FE faz dönüşümü söz konusu olmadığından eğri tek yerde pik vermektedir.

11. Katkısız PZ film için dielektrik sabiti ~240 iken %10 Ti katkısı ile bu değer 800 civarındadır. Aynı şekilde %15 Ti katkısı ile yapı zaten ferroelektrik bölgededir ve dielektrik sabiti bu film için 1100 civarındadır.

12. Ti katkılı filmlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinin belirli frekanslarda alınan ölçüm sonuçlarından davranışın katkısız filmlerden çok farklı olduğu anlaşılmaktadır. Dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi güçlü bir şekilde frekansa bağımlılık göstermektedir. Curie sıcaklığının ölçüm frekansına bağlı olarak artması relaxor ferroelektriklere özgü bir davranıştır.

Diğer katkı elementi Ce olup bu elementin katkı olarak seçilmesinin nedeni ilk kısımda alınan ilginç elektriksel sonuçlar olup yapıya etkisinin çok daha ayrıntılı ve sistematik incelenmesinin istenmesidir. Elektriksel özelliklere etkisi incelenen Ti, PbZrO_3 yapısına eş değerlikli (isovalent) katkı elementi olarak girmektedir, yani yerini aldığı Zr^{4+} ile aynı değerliğe sahiptir. Dolayısıyla Ti katkısının temel etkisi PZ'nin yapısına ferroelektrik bir karakter kazandırma yönündedir. Ce ise 3+ veya 4+ değerliği alabilen çok değerlikli (multivalent) bir katyondur. Ayrıca seryumu diğer katyonlardan ayırt eden bir diğer özelliği de aldığı değerliğe bağlı olarak ABO_3 bileşimindeki perovskite kristal kafesinde 2+ değerlikli A katyonunun konumuna verici katkı elementi olarak veya 4+ değerlikli B katyonun yerine eş değerlikli katyon olarak yerleşebilmesidir. Ce ilavesi ile alınan sonuçlar şunlardır:

13. Ce bu çalışmada %1 ve %5 olarak ilave edilmiştir ve bu filmler de optimum koşullarda üretilmişlerdir. XRD sonuçlarından Ce katkılı filmlerinde tamamen $[111]_{\text{pc}}$ yönlenmeye sahip oldukları görülmektedir.

14. Bu filmlerin mikroyapıları da katkısız PZ'nin mikroyapısı ile paralellik göstermektedir. Buna göre Ce etkisi içsel boyutta olacaktır.

15. XPS yardımıyla yapılan tüm analizlerde seryum katkılı PZ filmlerde Ce'un temel olarak (3+) değerliğe sahip olduğu ve dolayısıyla perovskite kristal kafeste Pb'nin yerini aldığını göstermektedir.

16. P-E eğrilerinden % 1 oranında Ce katkısı katkısız PZ ile kıyaslandığında doyum polarizasyonunda ve histerisiz davranışında bir değişikliğe yol açmazken %5 Ce katkısı ile doyum polarizasyon değerlerinde azalma meydana gelmiştir. %1 katkılı filme kıyasla %5 Ce katkılı PZ'nin doyuma ulaşmadığı görülmektedir. Artan koersif alana paralel olarak Ce katkılı PZ filmlerin AFE-FE faz geçişi için gerekli elektrik alan değerinin artması ve buna bağlı olarak tam doyum göstermeyen P-E eğrilerinin elde edilmesi beklenen bir durumdur.

17. Dielektrik sabiti değerleri oda sıcaklığında her iki katkı yüzdesi için de aynı mertebede olup 150 civarındadır. Curie sıcaklığı ise yine her iki katkı yüzdesi için aynıdır ve $T_c = 230^\circ C$ olup bu sıcaklık değeri katkısız PZ ile uyumludur. Dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimine bakıldığında ise katkısız PZ'ye benzer bir şekilde frekansa bağımlılık göstermediği görülmüştür. Ce katkısının polarizasyon ve dielektrik sabiti üzerinde bir miktar düşüşe yol açtığı görülmüştür. Bunun, PbO kaybına bağlı olarak Pb katyon boşluklarının (V_{pb}'') oluşması ve dolayısıyla Ce ilavesinin etkin bir şekilde oksijen boşluklarını (V_O^{**}) azaltamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tüm bu sonuçlardan sonra tezin ana amacı olan sığaç uygulamaları için en temel özellik olan sızıntı akımlar ayrıntılı olarak mekanizmaları ile incelenmiştir. Bu noktaya kadar elde edilen tüm sonuçlar filmlerin yapısal ve elektriksel özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Sızıntı akımın bu kadar önemli olmasının nedeni yük iletim mekanizmaları hakkında bilgi vermesi ve yüksek yoğunluklu sığaç uygulamasında malzemenin yük depolama performansında doğrudan etkili olmasıdır. Bu çalışmada sızıntı akım I-V olarak metal-yalıtkan-metal (MIM) konfigürasyonunda ölçülmüştür ve J-E olarak sunulmuştur. Ayrıca sonuçlar üzerinde sızıntı akım analizleri yapılarak analizi yapılan filmlerde hangi sızıntı akım mekanizmasının geçerli olduğu ortaya konmuştur.

J-E ölçümleri ve dolayısıyla analizler ısısal taşınım mekanizmalarının da etkisini katmak üzere oda sıcaklığından başlayarak $200^\circ C$ 'ye kadar farklı sıcaklıklarda

yapılmıştır. Sızıntı akımların sonuçları katkısız, Ti ve Ce katkılı PZ için incelendiğinde şu sonuçlar elde edilmiştir:

1. Katkısız PZ filmlerin J-E eğrileri farklı iki davranış bölgesi olduğunu göstermektedir. Düşük elektrik alan bölgesinde sızıntı akım kararlı olmayan bir davranış sergilerken belirli bir kritik alandan sonra hem davranış değişmekte hem de akım kararlı hale gelmektedir. Kritik alan oda sıcaklığında 200 kV/cm iken 200°C sıcaklığında 100kV/cm olmaktadır.

2. Yapılan analizler sonucunda katkısız PZ ince filmlerde sızıntı akımda uzay yükleriyle sınırlandırılmış akımlarının (SCLC) baskın mekanizma olduğu net bir şekilde belirlenmiştir.

3. Ti-katkılı filmlerin J-E eğrilerinde ise özellikle düşük alanlarda tamamen farklı bir davranış görülmektedir. 100-150 kV/cm civarında negatif direnç bölgesi görülmektedir. Bu davranış, filmin yapısında yüzeye yakın oksijen boşlukları ve derindeki kurşun boşluklarından oluşan tuzakların dolmasına bağlı gerçekleşen bir süreçle ilgili olabilir.

4. Ti katkısına bağlı olarak PZ'deki iletkenlik SCLC kontrollü bir mekanizmadan Poole-Frenkel tipi bir yayılım mekanizmasının kontrolüne geçmektedir. Bu, yapıda katyon boşluklarından kaynaklanan yük taşıyıcılarla ilişkilidir. Poole-Frenkel tuzaklarının enerji seviyeleri (ϕ_t) yaklaşık 1 eV olarak hesaplanmıştır.

5. Ce- katkılı filmlerin J-E eğrilerinden, seryumun sızıntı akım mertebelerinde ciddi bir azalmaya yol açtığı görülmektedir. Bu iyileşme seryumun 3+ değerlik taşımasıyla ilgilidir. Seryum perovskite yapısında 2+ değerlikli Pb katyonunun yerine verici (donor) katkı elementi olarak geçmekte ve (V_o^{**}) derişiminde bir miktar azalmaya yol açmaktadır. Perovskite filmlerde iletkenliği sağlayan temel mekanizmalardan biri oksijen boşluklarının hareketi olduğundan sızıntı akımda düşüşe yol açması beklenebilir.

6. %1 Ce'lu filmlerde sızıntı akım SCLC modelinin yanında Poole-Frenkel modeline de uyum sağlamaktadır, yani karışık bir mekanizma söz konusudur. %5 Ce'lu filmlerde ise analizler yüksek sıcaklıklarda SCLC mekanizmasının, düşük sıcaklıklarda ise Poole-Frenkel mekanizmasının geçerliliğini net bir şekilde ortaya

koymaktadır. Bu durum verici katkı elementi olarak davranan seryumun kurşun kation boşlukları (V_{Pb}'') yaratmasından kaynaklanabilir.

Bu tez çalışmasının sonunda genel bir değerlendirme yapılacak olursa: Antiferroelektrik karakterdeki $PbZrO_3$ ince filmler sığaç uygulamaları açısından doğrusal dielektriklere ve ferroelektriklere kıyasla özgün avantajlar içermektedir. Fakat PZ filmlerin bu uygulama açısından belirli karakteristik özellikleri de taşıması gerekmektedir. En temel karakteristikler filmlerin karesel kutuplanma-elektrik alan histerisiz eğrilerine ve düşük sızıntı akımlara sahip olmasıdır. Filmlerin bu özelliklerde elde edilmesi ancak histerisiz eğrilerini ve sızıntı akımı kontrol eden yapısal etkenlerin belirlenmesi ve özelliklerle ilişkisinin anlaşılmasıyla mümkündür. Bu tez çalışmasında da üretim koşulları ile bileşim, kristal yapı, yönlenme ve mikroyapı gibi yapısal özellikler, ve yapısal özellikler ile arzu edilen elektriksel karakteristikler arasındaki sacayağı ilişkilerin incelenmesi, analizi ve çözümlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar açıkça göstermektedir ki, iletkenliği yüksek ikincil fazlar içeren heterojen bir mikroyapı sızıntı akımda artışa ve yapay kalıntı kutuplanmalara yol açmaktadır. Ayrıca filmlerin karesel histerisiz eğrilerine sahip olması için kristalografik olarak $[111]_{pc}$ tercihli yönlenmeye sahip olması gerekmektedir. Bu çalışmada katkısız PZ ince filmlerde temel sızıntı akım mekanizmasının SCLC olduğu belirlenmiştir. SCLC kütleli bir iletim mekanizması olup filmin bünyesinde büyük miktarda yük taşıyıcıların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Perovskite filmlerde en temel yük taşıyıcılar oksijen iyon boşluklarıdır. Bu noktasal kusurlar PZ filmin yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemi sırasında kaçınılmaz olarak gerçekleşen kurşun kaybının elektronötrlük açısından kompanse edilmesi için açığa çıkmaktadır. Dolayısıyla film bileşimindeki kurşun fazlası yalnızca homojen bir mikroyapıya yol açmamakta, aynı zamanda oksijen boşluklarının derişimini de azaltıcı ve dolayısıyla sızıntı akımı azaltıcı bir rol oynamaktadır. Yine bileşim açısından; filme Ti katkısı yapıldığında, bu katkı elementi yerini aldığı Zr ile eşdeğer valansa sahip olduğundan yapıda herhangi bir noktasal kusura yol açmamakta, bu nedenle de sızıntı akım değerlerinde kayda değer bir değişiklik yaratmamaktadır. Fakat %7.5 Ti'un üzerindeki katkı mertebelerinde PZ ferroelektrik bir karakter kazanmaktadır. Bu karakter filmin dielektrik sabitinde,

dolayısıyla da PZ'nin yük depolama kabiliyetinde ciddi bir artışa yol açmaktadır. Fakat bu artış antiferroelektrik karakterden kaynaklanan bazı özgün avantajların yitirilmesine yol açmaktadır. Bu noktada %5 Ti katkısı, bu iki uç arasında kabul edilebilir bir denge durumunu ifade etmektedir. Seryum katkısı ise bu çalışmada açık bir şekilde ortaya konduğu gibi perovskite yapıda Pb yerine verici katkı elementi olarak yerleşmekte ve filmin Pb içeriğine bağlı olarak oksijen boşluklarının derişiminde muhtemelen belirli bir azalma ve sızıntı akımda buna bağlı bir düşüşe yol açmaktadır. Seryum katkısının tek olumsuz yanı dielektrik sabitinde açığa çıkan kısmi azalmadır. Ti ve Ce katkısı ile PZ filmlerin sızıntı akımı SCLC'den yine kütle kontrollü Poole-Frenkel tipi bir mekanizmaya doğru geçiş yapmaktadır. Poole-Frenkel modeli film bünyesinde bulunan hareketi kısıtlı Pb boşluklarına hapsolmuş elektronik yük taşıyıcıların ısı enerjisiyle etkin hale gelmesini temel alan bir iletim mekanizmasıdır.

Bu tez çalışmasını literatürdeki benzerlerinden ayıran, özgün kılan ve bu anlamda bilimsel literatüre özgün bir katkı olarak sunulan noktalar şöyle sıralabilir:

1. PZ filmlerde üretim koşulları-yapı-özellik ilişkileri ilk kez bu kadar sistematik, detaylı ve derinlemesine incelenerek ortaya konmuştur.
2. Filmlerde mikroyapının gelişimine ve kristalografik yönelmelerin oluşumuna ilişkin mekanizmalar önerilmiştir.
3. Filmlerin $[111]_{pc}$ tercihli yönelmesiyle karesel histerisiz eğrisi arasındaki ilişki açıklanmıştır.
4. Sol-gel yöntemiyle üretilmiş katkısız PZ'nin sızıntı akım karakteristikleri ve mekanizması ilk kez açık bir şekilde ortaya konmuştur.
5. Ti katkısının PZ ince filmlerin sızıntı akım karakteristikleri üzerindeki etkisi ve mekanizması ilk kez incelenmiş ve açıklanmıştır.
6. Ce katkısı PZ'de ilk kez denenmiştir. Ce'un valansı, yapısal ve elektriksel özelliklere etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının sonuçları doğrultusunda geleceğe ilişkin şu konular araştırılabilir: Öncelikle PZ ince filmlerin eyleyici uygulamalarına dönük olarak elektrik alan etkisi ile açığa çıkan zorlanma ölçümleri yapılabilir. Ayrıca bu tez çerçevesinde incelenen sıgac uygulamalarına dönük olarak antiferroelektrik PZ filmlerin kritik bir eşik voltajında ani yük boşalması özelliği ölçümlerle nicel olarak ortaya konabilir. Son olarak tez çalışmasının ilk kısmında incelenen Er ve Cr katkı elementlerinin içsel etkisi detaylı bir şekilde incelenerek sızıntı akım mekanizmaları ortaya konabilir.

KAYNAKLAR

Al-Shareef, H.N. and D. Dimos, "Leakage and Reliability Characteristics of Lead Zirconate Titanate Thin-Film Capacitors", *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 12, 3127, (1997).

Araujo, C.P., J.F. Scott and G.W. Taylor, "Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties", *Ferroelectricity and Related Phenomena*, 10, Gordon and Breach Publishers, 233-567, (1996).

Arenas, M.A., and J.J. de Damborenea, "Surface characterisation of cerium layers on galvanised steel", *Surface & Coatings Technology*, 187, 320-325, (2004).

Bae SH, Jeon KB, Jin B, "Preferred orientation in PbZrO₃ thin film prepared by sol-gel technique", *Materials Research Bulletin*, 35, 14-15, 2245-2251, (2000).

Berlincourt, D.A., H. Jaffe, H.H.A. Krueger and B. Jaffe, "Release of electric energy in PbNb(Zr,Ti,Sn)O₃ by temperature and by pressure enforced phase transitions", *Applied Physics Letters*, 3, 90-98 (1963).

Berlincourt, D.A. "Piezoelectric and Ferroelectric Energy Conversion", *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, SU-15, 2, 89-97 (1968)

Bharadwaja, SSN and SB Krupanidhi, "Growth and study of antiferroelectric lead zirconate thin films by pulsed laser ablation", *Journal of Applied Physics*, 86, 10, 5862-5869, (1999).

Bharadwaja, S.S.N. and S.B. Krupanidhi, "Dielectric relaxation in antiferroelectric multigrain PbZrO₃ thin films", *Materials Science and Engineering B*, 78, 75-83, (2000a).

Bharadwaja, S.S.N. and S.B. Krupanidhi, "Dielectric and dc electrical studies of antiferroelectric lead zirconate thin films", *Materials Science and Engineering B*, 78, 1-10, (2000b).

Bharadwaja S.S.N. and S.B. Krupanidhi, "Study of La-modified antiferroelectric PbZrO₃ thin films", *Thin Solid Films*, 423 88 (2003).

Blum J.B. and S.R. Gurkovich, "Sol-gel derived PbTiO₃", *Journal of Materials Science*, 20, 4479-4483, (1985).

Boyle T.J., P.G. Clem, B.A. Tuttle, G.L. Brennecka, J.T. Dawley, M.A. Rodriguez, T.D. Dunbar, W.F. Hammetter, "Lanthanide series doping effects in lead zirconate titanate (PLnZT) thin films", *Journal of Materials Research*, 17, 4, 871-878, (2002).

Brooks KG, J Chen, KR Udayakumar and LE Cross, “Electric field forced phase switching in La-modified lead zirconate titanate stannate thin films”, *Journal of Applied Physics*, 75, 3, 1699-1704, (1994).

Budd, K.D., S.K. Dey and D.A. Payne, “Sol-gel processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, and PLZT thin films”, *British Ceramic Proceedings*, 36, 107-121 (1985).

Campbell, C.K., J.D. van Wyk and R. Chen, “Experimental and Theoretical Characterization of an Antiferroelectric Ceramic Capacitor for Power Electronics”, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 25, 2, 211-216(2002).

Chen H.M., S.W. Tsaur and J.Y. Lee, “Leakage current characteristics of lead zirconate-titanate thin film capacitors for memory device applications”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 37, 7, 4056, (1998).

Dawber, M., K. M. Rabe and J. F. Scott, “Physics of thin-film ferroelectric oxides”, *Reviews of Modern Physics*, 77, 1083-1130, (2005)

Essig O, P Wang, M Hartweg, P Janker, H Nafe, F Aldinger, “Uniaxial stress and temperature dependence of field induced strains in antiferroelectric lead zirconate titanate stannate ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 6-7, 1223-1228, (1999).

Es-Souni, M. and A. Piorra, “On the crystallization kinetics of solution deposited PZT thin films”, *Materials Research Bulletin*, 36, (15) 2563-2575, (2001).

Es-Souni, M., M. Abed, C.-H. Solterbeck and A. Piorra, “Crystallization kinetics and dielectric properties of solution deposited, La doped PZT thin films”, *Materials Science and Engineering B*, 94,(2-3), 229-236, (2002).

Fousek J, “Joseph Valasek and the discovery of ferroelectricity”, *Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1-5, (1994).

Fukushima, J., K. Kodaira and T. Matsushita, “Preparation of ferroelectric PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds”, *Journal of Materials Science*, 19, 595-598 (1984).

Gavarini, S., M.J. Guittet, P. Trocellier, M. Gautier-Soyer, F. Carrot, G. Matzen, “Cerium oxidation during leaching of CeYSiAlO glass”, *Journal of Nuclear Materials*, 322, 111–118, (2003).

Haertling GH, “Ferroelectric thin films for electronic applications”, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 9, 3, 414-420, (1991).

- Haertling GH, "Current status of thin/thick film ferroelectrics", *Ceramic Transactions*, 25, 1-18, (1992).
- Hall, D.A., M.M.Ben-Omran, P.J. Stevenson, "Field and temperature dependence of dielectric properties in BaTiO₃-based piezoceramics", *Journal of Physics-Condensed Matter*, 10, 2, 461-476, (1998).
- Heremans C. and H.L. Tuller, "Field-induced antiferroelectric-ferroelectric phase transitions in the Pb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.70}Hf_{0.30})_{1-x}Ti_xO₃ system", *Journal of Applied Physics*, 87 (3), 1458, (2000).
- Hirano, S., Yogo, T., Kikuta, T., Kato, K., Sakamoto, W., Ogasahara, S., "Sol-gel processing and characterization of ferroelectric films", *Ceramic Transactions*, 25, 19-32, (1992).
- Huang, Z., Q. Zhang, R. W. Whatmore, "Low temperature crystallization of lead zirconate titanate thin films by a sol-gel method", *Journal of Applied Physics*, 85, (10), 7355-7361 (1999a).
- Huang, Z., Q. Zhang, R. W. Whatmore, "Structural development in the early stages of annealing of sol-gel prepared lead zirconate titanate thin films", *Journal of Applied Physics*, 86, (3), 1662-1669 (1999b).
- Jaffe, B., W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", *Academic Press*, London, 135-161 & 237-242, (1971).
- Jang, J.H. and K.H. Yoon, "Electric fatigue in antiferroelectric and ferroelectric Pb(Zr,Sn,Ti)NbO₃ thin films prepared by sol-gel process", *Japanese Journal of Applied Physics*, 37, 9B, 5162-5165, (1998).
- Jona, F., G. Shirane and R. Pepinsky, "Optical study of PbZrO₃ and NaNbO₃ single crystals", *Physical Review*, 97, 6, 1584, (1955).
- Jona F, G Shirane, F Mazzi and R Pepinsky, "X-ray and neutron diffraction study of antiferroelectric lead zirconate, PbZrO₃", *Physical Review*, 105, 3, 849-856, (1957).
- Kao, K.C., "Dielectric Phenomena in Solids", *Elsevier*, Amsterdam, 381-480, (2004).
- Kittel C, "Theory of antiferroelectric crystals", *Physical Review*, 82, 5, 729-732, (1951).
- Kushida, K., K.R. Udayakumar, S.B. Krupanidhi, L. Eric Cross, "Origin of Orientation in Sol-Gel-Derived Lead Titanate Films", *Journal of the American Ceramic Society*, 76, (5), 1345 (1993).
- Land, C.E., "Photoferroelectric Image Storage in Antiferroelectric-Phase PLZT Ceramics", *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-26, 8, 1143-1147 (1979)

Leung, K., Eric Cockayne, and A. F. Wright, "Effective Hamiltonian study of $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ ", *Physical Review B*, 65, 214111, (2002)

Leung K., "Rhombohedral ferroelectric phases of lead zirconate titanate", *Physical Review B*, 67, 104108, (2003)

Majumder, S.B., D.C. Agrawal, Y.N. Mohapatra, R.S. Katiyar, "Effect of cerium doping on the micro-structure and electrical properties of sol-gel derived $\text{Pb}_{1.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{-Ce}_{0.47}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ($\delta \leq 10$ at.%) thin films", *Materials Science and Engineering B*, 98, 25-32, (2003).

Majumder, S.B., Y.N. Mohapatra, D.C. Agrawal, "Fatigue resistance in lead zirconate titanate thin ferroelectric films: Effect of cerium doping and frequency dependence", *Applied Physics Letters*, 70, 1, 138-140, (1997).

Maiwa H and N Ichinose, "Electrical and Electromechanical Properties of PbZrO_3 Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition", *Japanese Journal of Applied Physics*, 40, 9B, 5507-5510, (2001).

Mekki, A., "X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{CeO}_2\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 142, 75-81, (2005).

Mensur Alkoy, E., S. Alkoy, T. Shiosaki, "Effects of Ce, Cr and Er doping and annealing conditions on the microstructural features and electrical properties of PbZrO_3 thin films prepared by sol-gel process", *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 9A, 6654-6660, (2005a).

Mensur Alkoy, E., S. Alkoy, T. Shiosaki, "Microstructure and crystallographic orientation dependence of electrical properties in lead zirconate thin films prepared by sol-gel process", *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 12, 8606-8612, (2005b).

Mensur Alkoy, E., S. Alkoy, T. Shiosaki, "Investigation of the electrical properties of [111] oriented PbZrO_3 thin films obtained by sol-gel process", *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 5A, 4137-4142, (2006).

Michel, C. J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson and W. J. James, "Atomic structures of two rhombohedral ferroelectric phases in the $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ solid solution series", *Solid State Communications*, 7, 12, 865-868, (1969).

Mihara T. and H. Watanabe, "Electronic conduction characteristics of sol-gel ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin-film capacitors: Part I", *Japanese Journal of Applied Physics*, 34, 10, 5664, (1995).

Miyayama M. and Y. Noguchi, "Polarization properties and oxygen-vacancy distribution of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics modified by Ce and Pr", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 12, 2477-2482, (2005).

Moret, M.P., M.A.C. Devillers, K. Wörhoff and P.K. Larsen, “Optical properties of PbTiO₃, PbZr_xTi_{1-x}O₃, and PbZrO₃ films deposited by metalorganic chemical vapor on SrTiO₃”, *Journal of Applied Physics*, 92,1, 468, (2002).

Moulson, AJ and JM Herbert, “Electroceramics: Materials, Properties, Applications”, *2nd Edition, John Wiley & Sons*, 21-24, 52-60 & 358-360, (2003).

Mullins, D.R., S.H. Overbury, D.R. Huntley, “Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces”, *Surface Science*, 409, 307–319, (1998).

Nam YW, KH Yoon, “Dielectric and field-induced strain behavior of modified lead zirconate titanate ceramics”, *Materials Research Bulletin*, 36, 1-2, 171-179, (2001).

Pan W, Q Zhang, A Bhalla and LE Cross, “Field-forced antiferroelectric-to-ferroelectric switching in modified lead zirconate titanate stannate ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 4, 571-578 (1989).

Park SE, MJ Pan, K Markowski, S Yoshikawa and LE Cross, “Electric field induced phase transition of antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate stannate ceramics”, *Journal of Applied Physics*, 82, 4, 1798-1803, (1997)

Peng CH, Desu SB, “Structure development study of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by an optical method”, *Journal of the American Ceramic Society*, 77, 6, 1486-92, (1994).

Pintilie, L., I. Boerasu, M. J. M. Gomes and M. Pereira, “Properties of Pb(Zr_{0.92}Ti_{0.08})O₃ thin films deposited by sol-gel”, *Thin Solid Films*, 458, (1-2), 114-120 (2004a).

Pintilie, L., I. Boerasu, M. Pereira and M. J. M. Gomes, “Structural and electrical properties of sol-gel deposited Pb(Zr_{0.92}Ti_{0.08})O₃ thin films doped with Nb”, *Materials Science and Engineering B*, 109, (1-3), 174-177, (2004b).

Pokharel B.P. and D. Pandey, “Effect of Ba²⁺ substitution on the stability of the antiferroelectric and ferroelectric phases in (Pb_{1-x}Ba_x)ZrO₃: Phenomenological theory considerations”, *Physical Review B*, 65, 214108, (2002).

Pokharel B.P. and D. Pandey, “Irreversibility of the antiferroelectric to ferroelectric phase transition in (Pb_{0.90}Ba_{0.10})ZrO₃ ceramics”, *Journal of Applied Physics*, 86, 6 (1999) 3327.

Polli AD, Lange FF, Levi CG, “Metastability of the fluorite, pyrochlore, and perovskite structures in the PbO-ZrO₂-TiO₂ system”, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 4, 873-881, (2000).

Roberts S, “Piezoelectric Effect in Lead Zirconate”, *Physical Review*, 83, 1078, (1951).

Sawaguchi E, H Maniwa and S Hoshino, “Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate”, *Physical Review*, 83, 1078, (1951).

Scott, J.F., “Dielectric breakdown in high ϵ films for ULSI DRAMS: 3. Leakage current precursors and electrodes”, *Integrated Ferroelectrics*, 9, (1-3), 1-12, 1995.

Scott, J.F., “The Physics of Ferroelectric Ceramic Thin Films for Memory Applications”, *Ferroelectrics Review 1*, (1), 1–130, (1998).

Scott, J.F. “Ferroelectric Memories”, *Springer*, 79-94, (2000)

Seveno, R., H. W. Gundel and S. Seifert, “Preparation of antiferroelectric $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films on LaSrMnO_3 -coated steel substrates”, *Applied Physics Letters*, 79, 25, 4204-, (2001).

Shimakawa, Y., Y. Kubo, N. Hamada, J.D. Jorgensen, Z. Hu, S. Short, M. Nohara, H. Takagi, “Crystal structure, magnetic and transport properties, and electronic band structure of $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ pyrochlores (A = Y, In, Lu, and Tl)”, *Physical Review*, 59, (2), 1249-1254 (1999).

Shin, J.C., C.S. Hwang, H.J. Kim and S.O. Park, “Leakage current of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films having Pt electrodes”, *Applied Physics Letters*, 75, (21), 3411-3413, (1999).

Shirane G, E Sawaguchi and Y Takagi, “Dielectric properties of lead zirconate”, *Physical Review*, 84, 3, 476-481, (1951).

Shirane, G., K. Suzuki and A. Takeda, “Phase transitions on solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray study”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 7, 1, 12, (1952a).

Shirane, G. and K. Suzuki, “Crystal structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 7, 333, (1952b).

Shirane, G., K. Suzuki and A. Takeda, “Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (I) Small concentrations of PbTiO_3 ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 7, 1, 5-, (1952c).

Shirane G and S Hoshino, “X-ray study of phase transitions in PbZrO_3 containing Ba or Sr”, *Acta Crystallographica*, 7, 203-210, (1954).

Tang, X.G., H.R. Zeng, A.L. Ding, P.S. Qiu, W.G. Luo, H.Q. Li, D. Mo, “Microstructure and optical properties of amorphous and crystalline PbZrO_3 thin films grown on Si(100) substrates by a sol-gel process”, *Solid State Communications*, 116 507, (2000).

Tang X.G., J. Wang, X.X. Wang, H.L.W. Chan, “Electrical properties of highly (111)-oriented lead zirconate thin films”, *Solid State Communications*, 130, 6, 373-377, (2004).

Tang Z.F. ve X.G. Tang, “Structural, dielectric and optical properties of highly oriented lead zirconate thin films prepared by sol–gel process”, *Materials Chemistry and Physics* 80, 294–298, (2003).

Tani T, JF Li, D Viehland and DA Payne, “Antiferroelectric-ferroelectric switching and induced strains for sol-gel derived lead zirconate thin layers”, *Journal of Applied Physics*, 75, 6, 3017-3023, (1994).

Uchino K, Ferroelectric Devices, *Marcel Dekker*, 38-56, (2000)

Valasek J, “Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt”, *Physical Review*, 17, 475-481, (1921)

Vanderah T.A., I. Levin, M.W. Lufaso, “An unexpected crystal-chemical principle for the pyrochlore structure”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 14, 2895-2901 (2005).

Viehland, D., “Transmission electron microscopy study of high Zr-content lead zirconate titanate”, *Physical Review B*, 52, 2, 778-791, (1995).

Viehland, D., J.F. Li, X. Dai and Z. Xu, “Structural and property studies of high Zr-content lead zirconate titanate”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57, 10, 1545-1554, (1996).

Wang, F., K.K. Li and G.H. Haertling, “Transverse electro-optic effect of antiferroelectric lead zirconate thin films”, *Optics Letters*, 17, 16, 1122-1124 (1992).

Wang, Z. J., R. Maeda and K. Kikuchi, “Effect of Pb content on electric properties of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films prepared by three-step heat-treatment process”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, (9B) 5342-5345, (1999).

Wang, Z. J., K. Kikuchi and R. Maeda, “Effect of Pb content in target on electrical properties of laser ablation derived lead zirconate titanate thin films”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 39, (9B), 5413-5417, (2000).

Wang, Z. J., R. Maeda, M. Ichiki and H. Kokawa, “Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate thin films deposited by excimer laser ablation”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40, (9B), 5523-5527, (2001).

Wang, Z.J., Y. Aoki, H. Kokawa, M. Ichiki and R. Maeda, “Effect of Zr/Ti Ratio on Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films Derived by Pulsed Laser Deposition”, *Journal of Electroceramics*, 13, 41, (2004a).

Wang, Z. J., Y. Aoki, L. J. Yan, H. Kokawa and R. Maeda, “Crystal structure and microstructure of lead zirconate titanate (PZT) thin films with various Zr/Ti ratios grown by hybrid processing”, *Journal of Crystal Growth*, 267, (1-2), 92-99, (2004b).

Xu Y, "Ferroelectric Materials and Their Applications", 1st Edition, *Elsevier*, Amsterdam, (1991).

Xu B, NG Pai and LE Cross, "Lanthanum doped lead zirconate stannate antiferroelectric thin films from acetic acid-based sol-gel method", *Materials Letters*, 34, 157-160, (1998).

Xu, B., Y. Ye, Q.M. Wang and L.E. Cross, "Dependence of electrical properties on film thickness in lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films", *Journal of Applied Physics*, 85 (7), 3753, (1999).

Xu B, LE Cross, JJ Bernstein, "Ferroelectric and antiferroelectric films for microelectromechanical systems applications", *Thin Solid Films*, 377-378, 712-718 (2000a).

Xu, B., Y. Ye and L.E. Cross, "Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films on silicon substrates", *Journal of Applied Physics*, 87, 5, 2507-2515 (2000b).

Yao, Y., J. Zhai and H. Chen, "Dielectric properties of lead lanthanum zirconate stannate titanate antiferroelectric thin films prepared by pulsed laser deposition", *Journal of Applied Physics*, 95, 11, 6341, (2004).

Zhai JW, Yao Y, Li X, Hung TF, Xu ZK, Chen H, Colla EV, Wu TB, "Dielectric properties of oriented PbZrO₃ thin films grown by sol-gel process", *Journal of Applied Physics*, 92, 7, 3990-3994, (2002)

Zhai JW and HD Chen, "Direct current field and temperature dependent behaviors of antiferroelectric to ferroelectric switching in highly (100)-oriented PbZrO₃ thin films", *Applied Physics Letters*, 82, 16, 2673-2675, (2003).

Zhai, J., X. Li and H. Chen, "Effect of the orientation on the ferroelectric-antiferroelectric behavior of sol-gel deposited (Pb,Nb)(Zr,Sn,Ti)O₃ thin films", *Thin Solid Films*, 446, 200-204, (2004).

Zhang, Q., Z. Huang & R.W. Whatmore, "Studies of Lead Zirconate Titanate Sol Ageing Part I: Factors Affecting Particle Growth", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 23, 135 (2002).

Zhang Q, Whatmore RW, "Low fatigue lead zirconate titanate-based capacitors modified by manganese for nonvolatile memories", *Materials Science and Engineering B*, 109, (1-3), 136-140, (2004).

www.thinfilmmaterials.com (Ziyaret Tarihi: 30 Mart 2007)

www.chemat.com/html/solgel.html (Ziyaret Tarihi: 10 Nisan 2007)

KİŞİSEL YAYINLAR

Bu Tez Çalışmasından Çıkan Yayınlar

Uluslararası Hakemli Dergilerde (Science Citation Index-SCI) Makaleler

- [1] **Mensur Alkoy E**, Alkoy S, Shiosaki T, “Effects of Ce, Cr and Er doping and annealing conditions on the microstructural features and electrical properties of PbZrO₃ thin films prepared by sol-gel process”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 9A, 6654-6660, (2005).
- [2] **Mensur Alkoy E**, Alkoy S, Shiosaki T, “Microstructure and crystallographic orientation dependence of electrical properties in lead zirconate thin films prepared by sol-gel process”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 12, 8606-8612, (2005).
- [3] **Mensur Alkoy E**, Alkoy S, Shiosaki T, “Investigation of the electrical properties of [111] oriented PbZrO₃ thin films obtained by sol-gel process”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 5A, 4137-4142, (2006).

Uluslararası Konferanslarda Bildiriler ve Sunumlar

- [4] **E. Mensur Alkoy**, S. Alkoy. K. Uchiyama and T. Shiosaki, “Influence of Film Texture and Thickness on the Electrical Properties of Sol-Gel Derived PbZrO₃ Thin Films”, Extended Abstracts of the 53rd Spring Meeting of Japan Society of Applied Physics, pp.595, 23-26 March 2006, Tokyo, JAPAN.
- [5] **E. Mensur Alkoy**, S. Alkoy & T. Shiosaki, “Microstructure and electrical property relationship in Ce, Cr, Er doped lead zirconate thin films prepared by sol-gel process” Extended Abstracts of the 22nd Meeting on Ferroelectric Materials & Their Applications, pp.179-180, 25-28 May 2005, Kyoto, JAPAN.
- [6] **E. Mensur Alkoy**, S. Alkoy & T. Shiosaki, “The effect of doping on the microstructure and electrical properties of lead zirconate thin films” Extended Abstracts of the 52nd Spring Meeting of Japan Society of Applied Physics, pp.655, 29 March-1 April 2005, Tokyo, JAPAN.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 1994 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 1999 yılında birincilikle mezun oldu. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı yüksek lisansını 2002'de tamamladı. 2002 yılında aynı programda doktora başladı. 2004-2006 yılları arasında tez çalışmasını yürütmek üzere University of Salford, Manchester-İngiltere ve Nara Institute of Science and Technology, Nara- Japonya'da bulundu. 2000 yılından bu yana Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü kadrosunda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.