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

PEROVSKİTE YAPILI MANYETOELEKTRİK Fe:SrTiO₃ ve Co:BaTiO₃ KOMPOZİT MALZEMELERİN MANYETİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Maksut MAKSUTOĞLU YÜKSEK LİSANS TEZİ FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE 2010

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

PEROVSKİTE YAPILI MANYETOELEKTRİK Fe:SrTiO₃ ve Co:BaTiO₃ KOMPOZİT MALZEMELERİN MANYETİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Maksut MAKSUTOĞLU YÜKSEK LİSANS TEZİ FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

> GEBZE 2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .18.06.2010 tarih ve .2010/26... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından ... 16.08.2010... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Maksut MAKSUTOĞLU 'nun tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

Sto Sezidov Stil Sezidov

ÜYE

: Prof. Dr. Mir Hasan SEYİTSOY

ÜYE

: Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/......../20... tarih ve/....... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

FR 028/Rev.00/Rev. Tarihi:- /Yayın Tarihi: 01.03.2005

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : PEROVSKİTE YAPILI MANYETOELEKTRİK FE:SRTİO3 VE CO:BATİO3 KOMPOZİT MALZEMELERİN MANYETİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

TEZ YAZARI : MAKSUT MAKSUTOĞLU

Bu tez çalışmasında iyon implantasyonu yöntemiyle sırasıyla Fe ve Co iyonları implante edilmiş perovskite yapılı SrTiO₃ ve BaTiO₃ kompozit malzemelerinde manyeto-elektrik etkilerin gözlenmesini amaçlanmaktadır. Numunelerin yapısal, manyetik, dielektrik ve manyetodielektrik incelemeleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapısal incelemeler, LCR metre ile dielektrik özellikler, VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ve elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrometresi ile manyetik özellikler incelemeliştir.

Yapısal incelemeler ve mıknatıslanma ölçümlerinde numunelerin manyetik nano parçacıklar içerdiği gözlenmiş olup farklı manyetik alanlar altında 1MHz ile 3GHz frekans aralığında kapasitans ölçümleri alınarak, dielektrik sabiti ve manyetokapasitans hesaplamaları yapılmış ve manyetokapasitans (manyetodielektrik) etkiler gözlenmiştir. Ayrıca harici elektrik alan etkisiyle EPR ve ferromenyetik rezonans (FMR) spektrelerinde değişimlerin olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE : MAGNETIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF PEROVSKITE STRUCTURE MAGNETOELECTRIC FE:SRTIO3 AND CO:BATIO3 COMPOSITE MATERIALS

AUTHOR : MAKSUT MAKSUTOĞLU

The aim of this thesis is observations the magnetoelectric effects on Fe and Co ions implanted relatively on SrTiO3 and BaTiO3 composite materials. Structural, magnetic, dielectric and magnetodielectric properties have been studied for all samples. Scanning Electron Microscope (SEM) was used for structural observations, LCR meter was used for dielectric measurement, Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectrometer were used for magnetic properties.

As a result of structural and magnetization observations, all samples were found to include magnetic nano particles, capacitance measurements were performed at different magnetic fields in the frequency range between 1 MHz and 3GHz than dielectric constant and magnetocapacitance values were calculated and magnetocapacitance (magnetodielectric) effects observed. Besides, an external electric field couse to changes on EPR and ferromagnetic resonance (FMR) spectrums.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, her türlü destek ve imkanı sağlayan, ayrıca değerli bilgilerinden yararlandığım, saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE'ye en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez yazımı çalışmalarım süresince manevi destekleriyle daima yanımda bulunan ailem, tecrübesini ve sabrını esirgemeyen eşim Ferhan MAKSUTOĞLU'na, birlikte çalışmaktan büyük keyif aldığım çalışma arkadaşlarım Sinan KAZAN, Asiye Gonca ŞALE ve Aliye İNTEPE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışması İnce film ve katmanlı yapılı yeni magnetoelektrik nanomalzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi konulu ve 106M540 numaralı TÜBİTAK projesinin bir parçası olup maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

			<u>Sayfa</u>
Öź	ZET		V
SU	J MMA	RY	VI
TF	CSEKI	ζÜR	VII
	IEGERKOK		,
IÇ	İÇİNDEKİLER DİZİNİ		VIII
Sİ	MGEI	LER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞE	KİLL	LER DİZİNİ	XI
1		GIRİŞ	1
2		GENEL BİLGİLER	3
,	2.1	Dielektrik Malzemeler ve Ferroelektrik Malzemeler	3
	2.1.	Dipol Moment ve Kutuplanma	4
	2.1.2	2 Dielektrik Sabiti, Kayıplar ve Durulma	6
	2.1.	3 Ferroelektrikler ve Yapısal Faz Geçişleri	8
	2.1.4	4 BaTiO ₃ Kristalinde Ferroelektrikliğin Oluşumu ve Faz Geçişleri	18
	2.1.:	5 SrTiO ₃ Kristalinin Genel Özellikleri	20
,	2.2	Ferromanyetik Malzemeler	21
	2.2.	Manyetik Moment ve Mıknatıslanma	22
	2.2.2	2 Curie-Weiss Yasası ve Ferromanyetik Histerisis Eğrisi	24
,	2.3	Multiferroik ve Manyetoelektrik Malzemeler	25
	2.3.	l Manyetoelektrik Etkileşmeler	27
	2.3.2	2 Manyetoelektrik Etkilşemelerin Mikroskopik Modelleri	29
,	2.4	Manyetoelektrik Kompozit Malzemeler ve Tezin Amacı	30
3		DENEYSEL TEKNİKLER	34
	3.1	İncelenen Numunelerin Elde Edilmesi	34
	3.2	Yapısal İncelemeler	35
	3.3	Mıknatıslanma Ölçüm Tekniği	37
,	3.4	Dielektrik Sabiti Ölçümleri	39

	3.5 N	Aanyetodielektrik ölçümler	43
	3.6 N	Ianyetik Rezonans Tekniği	44
4	D	DENEYSEL SONUÇLAR	50
	4.1 Y	apısal ve Manyetik İncelemeler	50
	4.1.1	Fe ve Co İyonları İmplante Edilmiş SrTiO3 ve BaTiO3 Kompozit	
	yapıla	rın SEM İncelemeleri	50
4.1.2 Fe		Fe ve Co İyonları İmplante Edilmiş SrTiO3 ve BaTiO3 Kompozit	
	yapıla	rın Mıknatıslanma İncelemeleri	51
	4.2 D	Dielektrik ve Manyetodielektrik Ölçümler	53
	4.2.1	Co İyonu İmplante Edilmiş BaTiO3 Kompozit Malzemelerin	
	Dielek	trik Sabiti Ölçümleri	53
	4.2.2	Fe İyonu İmplante Edilmiş SrTiO3 Kompozit Malzemelerin Diele	ektrik
	Sabiti	Ölçümleri	54
	4.2.3	Co İyonu İmplante Edilmiş BaTiO3 Kompozit Malzemelerin	
	Manye	etodielektrik Ölçümleri	57
	4.2.4	Fe İyonu İmplante Edilmiş SrTiO3 Kompozit Malzemelerin	
	Manyo	etodielektrik Ölçümleri	60
	4.3 N	Ianyetik Rezonans Ölçümleri	62
	4.3.1	Co İyonu İmplante Edilmiş BaTiO3 Kompozit Malzemelerin	
	Ferror	nanyetik Rezonans (FMR) Ölçümleri	62
	4.3.2	Co İyonu İmplante Edilmiş BaTiO3 Kompozit Malzemelerin Elel	stron
	Param	anyetik Rezonans (EPR) Ölçümleri	64
5	S	ONUÇ	66
K	AYNAK	LAR	68
Ö	ZGEÇMİŞ		71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Fe	: Demir
Co	: Kobalt
Ti	: Titanyum
Ba	: Baryum
0	:Oksijen
Sr	: Stronsiyum
BaTiO ₃	: Baryum Titanat
SrTiO ₃	: Stronsiyum Titanat
\mathcal{E}_0	: Boşluğun dielektrik geçirgenliği
\mathcal{E}_r	: Bağıl dielektrik geçirgenlik (Dielektrik sabiti)
arepsilon'	: Dielektrik sabitinin reel kısmı
ε″	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
Т	: Sıcaklık
T _c	: Curie sıcaklığı
T ₀	: Curie-Weiss sıcaklığı
K	: Kelvin
Р	: Kutuplanma
М	: Mıknatıslanma
В	: Manyetik indüksiyon
С	: Sığa (kapasite)
R	: Direnç
tanδ	: Kayıp faktörü
τ	: Durulma zamanı
Ps	: Kendiliğinden kutuplama
E	: Elektrik alan
Н	: Manyetik alan
D	: Dielektrik yer değiştirme
χ	: Duygunluk
μ	: manyetik moment
Oe	: Oersted
DC, AC	C: Doğru akım, Alternatif akım

ŞEKİLLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Manyetoelektrik malzemeler konusunda yapılan yayınların yıllara göre değiş	şimi 2
2.1 Paralel yüzlü kondansatör	3
2.2 Dipol momentin oluşumu	5
2.3 a) Elektrik alan tarafından dipol üzerine etkiyen kuvvet (tork), b) Elektrik etkisiyle dipolün son hali	c alan 5
2.4 Kayıplı bir dielektriğin eşdeğer devresi ve Akım diyagramı	7
2.5 Geniş frekans aralığında dielektrik sabite spektrumu	8
2.6 Kutuplanmanın fonksiyonu olarak Serbest Enerji a) Paraelektrik malzeme içb)ferroelektrik malzeme için	in 11
2.7 İkinci tür faz geçişinde a) Kendiliğinden kutuplanmanın sıcaklık bağıntısıb)Dielektrik duygunluğun sıcaklık bağıntısı	13
2.8 Serbest enerjinin farklı sıcaklıklarda kutuplanmaya göre değişimi	14
2.9 Birinci tür faz geçişinde kendiliğinden kutuplanmanın sıcaklıkla değişimi	15
2.10 Birinci tür faz geçişinde dielektrik duygunluğun sıcaklık bağıntısı	15
2.11 a) 180° lik domain duvarı b) 90° lik domain duvarı	16
2.12 Ferroelektrik Histerisis eğrisi. halkalar içindeki oklar malzemenin uygulana elektrik alana bağlı olarak kutuplanma durumlarını göstermektedir	an 17
2.13 BaTiO ₃ birim hücresi a) İzometrik görünüş b) önden görünüş	18
2.14 BaTiO ₃ kristalinin a ve c eksenleri için dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntıs	1 19
2.15 SrTiO ₃ kristalinde molekülerin yerleşimi a) faz geçiş sıcaklığının üstünde b geçiş sıcaklığının altında)) faz 20
2.16 SrTiO ₃ kristalinin reel dielektrik sabitinin tersinin Sıcaklık bağıntısı	21
2.17 Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanma ve manyetik duygunluğun te sıcaklıkla değişimi	rsinin 24
2.18 a) Bir Ferromanyetik Histerisis eğrisi. b) Bir ferromanyetik ferroelektrikteki domainler; ortada: Düzensiz, Harici alan olmadığı di sol/sağ: Doyum noktasındaki tamamıyla düzenli hal.	veya urum; 25
2.19 Multiferroikler ve Manvetoelektrikler arasındaki iliski	26

2.20 Antiferromanyetik Cr ₂ O ₃ kristalinde manyetoelektrik etkinin oluşum	
mekanizması	30
3.1 İyon implantasyon düzeneğinin şematik gösterimi	35
3.2 Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik gösterimi	36
3.3 Mıknatıslanma ölçüm düzeneğinin resmi	37
3.4 VSM şematik gösterimi	38
3.5 Paralel yüzlü kondansatör ve buna karşılık gelen eşdeğer devre	40
3.6 Düzeltme kompansasyonu	41
3.7 Test hücresine numune bağlandığında numuneyle birlikte kablo ve test hücresir eşdeğer devresi	nin 41
3.8 Dielektrik ve manyetodielektrik ölçüm sistemi	44
3.9 Enerji düzeylerinin yarılması ve EPR geçişi	45
3.10 EPR spektrometresinin Şematik gösterimi	46
3.11 EPR kavitesinde oluşan duran dalganın manyetik ve elektrik alan bileşenleri	46
3.12 EPR spektresinde elde edilen soğurma piki ve birinci türevi	47
3.13 Bruker EMX EPR spektrometresi	48
3.14 Tasarlanan EPR örnek tutucu	49
4.1 Fe nanopartikülleri içeren SrTiO3 kompozit yapıların SEM görüntüleri	50
4.2 Co nanopartikülleri içeren BaTiO3 kompozit yapıların SEM görüntüleri	51
4.3 Fe implante edilmiş SrTiO ₃ kristalinde mıknatıslanmanın manyetik alan şiddeti ile değişimi	51
4.4 Co implante edilmiş BaTiO ₃ kristalinde mıknatıslanmanın manyetik alan şiddet ile değişimi	:i 52
4.5 Saf BaTiO ₃ ile 0,5x10 ¹⁷ ve 1,5x10 ¹⁷ iyon/cm ² dozunda Co iyonu implante ediln BaTiO ₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağıntısı	niş 53
4.6 Saf BaTiO ₃ ile 0,5x10 ¹⁷ ve 1,5x10 ¹⁷ iyon/cm ² dozunda Co iyonu implante ediln BaTiO ₃ kristallerinin dielektrik sabitinin sanal kısmının frekans bağıntısı	niş 54
4.7 Saf SrTiO ₃ ile 1,0x10 ¹⁷ ve 1,5x10 ¹⁷ iyon/cm ² dozunda Fe iyonu implante edilm SrTiO ₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağıntısı	niş 55
4.8 Saf SrTiO ₃ ile 1,0x10 ¹⁷ ve 1,5x10 ¹⁷ iyon/cm ² dozunda Fe iyonu implante edilm SrTiO ₃ kristallerinin dielektrik sabitinin sanal kısmının frekans bağıntısı	iş 55

- **4.9** Saf BaTiO₃ ile 0,5x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 20KOe manyetik alan etkisi ile değişiminin frekans bağıntısı 57
- **4.10** Saf BaTiO₃ ile 0.5×10^{17} ve 1.5×10^{17} iyon/cm² dozunda Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 20KOe manyetik alan etkisi ile yüzdelik değişim oranının frekans bağıntısı 58

4.11 0.5×10^{17} iyon/cm² dozu ile Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristali için ε' ın yüzdelik değişimlerinin frekans bağıntıları 58

- **4.12** 0,5×10¹⁷ ion/cm² dozu ile Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinin dielektrik sabitinin 15 MHz frekansında manyetik alan bağımlılığı 59
- **4.13** 1,5×10¹⁷ ion/cm² dozu ile Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinin dielektrik sabitinin 15 MHz frekansında manyetik alan bağımlılığı 59
- 4.14 Saf SrTiO₃ ile 1,0x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 20KOe manyetik alan etkisi ile değişiminin frekans bağıntısı
- 4.15 Saf SrTiO₃ ile 1,0x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 20KOe manyetik alan etkisi ile yüzdelik değişim oranının frekans bağıntısı
- **4.16** Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinde a) Ferromanyetik Rezonans alanının açısal bağıntısı. b) FMR spektresi 62
- **4.17** Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristelinin FMR alanının elektrik alan bağıntısı gösterilmektedir.
- **4.18** Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristaline farklı voltajlar uygulandığı durumlarda EPR spektrumları 65

64

1 GİRİŞ

1920 de Valasek tarafından keşfinden 1943 yılına kadar ferroelektrikler suda çözülebilir ve kırılgan yapılara sahip olduklarından teorik bir ilgi olarak kalmıştır[1]. 1945 yılında perovskite yapılı BaTiO₃'ın keşfinden sonra bu durum değişmeye başlamıştır. Yapısındaki basitlik teorik çalışmaları arttırmış ve fiziksel özellikleri elektronik cihaz üretimi için büyük teşvik oluşturmuştur. Böylece ferroelektrik oksitler "elektronik seramik" endüstrisi haline gelmiştir. Günümüzde her yıl milyarlarca BaTiO₃ kondansatör, altın ve gümüş gibi pahalı elektrotlar içermesine rağmen kondansatör başına bir cent ten daha düşük bir maliyetle üretilmekte ve günümüz elektroniğinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadırlar.

Cihaz boyutlarının küçülmesi yönündeki eğilim, tek bir cihaz bileşeninin birden fazla özellik sergileyebildiği çok fonksiyonlu malzemelerde elektronik ve manyetik özelliklerin birleştirilmesi üzerindeki ilgiyi artırmıştır. Ferromanyetikferroelektrik multiferroikler her iki ana bileşenin özelliklerini sergilemekte ve manyetik ve elektronik kutuplanmalar arasındaki etkileşmeler ek fonksiyonlara yol açmaktadır. Manyetoelektrik etki (mıknatıslanmanın elektrik alanla veya kutuplanmanın manyetik alanla indüklenmesi) buna örnek olarak verilebilir ve elektrik alan kontrollü manyetik bilgi depolama gibi yeni cihazların geliştirilmesine öncülük edebilir [2].

Manyetoelektrik çiftlenimin tayin edilebilmesi için manyetik alanın ferroelektrik kutuplanma üzerindeki etkisi veya tam tersi elektrik alanın manyetik düzen üzerindeki etkisinin ölçülmesi gerekmektedir. Bunun için basit bir karakterizasyon yöntemi dielektrik sabitinin (ε) manyetik alanın (B) veya sıcaklığın (T) fonksiyonu olarak ölçülmesidir. Bir manyetoelektrik malzemede manyetik düzen elektriksel kutuplanmayla ve dolayısıyla dielektrik sabitiyle de çiftlenir. ε (T)'nin ölçülmesi ve manyetik geçişlerin etrafındaki değişimlerin aranması multiferroik durumların tespiti için kullanışlı bir yöntemdir. Manyetik alan manyetik düzeni etkilemesiyle birlikte manyetik alan aynı zamanda dolaylı da olsa multiferroik manyetoelektriklerin dielektrik sabitini de değiştirir. Bu durum manyetodielektrik veya manyetokapasitans etki olarak adlandırılır [3]. Manyetoelektrik etki gösteren malzemeler 60'lı yılların başında araştırılmağa başlanmıştır. Özellikle ferromanyetik ve ferroelektrik özellikleri bir arada bulunduran multiferroik kristaller esas araştırma konusu olmuşlar. Yaklaşık 15 senelik süreçten sonra adı geçen malzemelerde bu etkinin çok düşük boyutlarda bulunmasına bağlı olarak bu konuya ilgi azalmıştır. Son on yıl içinde ise, özellikle nanoteknolojinin gelişimine bağlı olarak, farklı özelliklere sahip materyallerin bir arada yapılandırıldığı kompozit malzemelerin üretimi ve bunun sonucunda manyetoelektrik etkiyi yükseltebilecek teknikler geliştirilmiştir. Sonuç olarak manyetoelektrikler üzerindeki araştırmalar büyük hız kazanmıştır. Bu araştırmaların yıllara göre değişimi Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Manyetoelektrik malzemeler konusunda yapılan yayınların yıllara göre değişimi [4]

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Dielektrik Malzemeler ve Ferroelektrik Malzemeler

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler ve yalıtkandırlar. Her ne kadar dielektrikler ve yalıtkanların birbirinin aynı olduğu düşünülse de dielektrik kutuplanmanın önemli olduğu durumlarda dielektrikler ile yalıtkanlar arasındaki fark ortaya çıkmaktadır. Dielektrik malzemelerin elektiksel özellikleri genellikle dielektrik sabiti ile tanımlanır. Birçok malzemede bu özellik elektrik alan şiddetinden bağımsızdır, fakat alternatif alanlar altında dielektrik sabiti frekans bağımlılığı göstermektedir. Ayrıca sıcaklık ve kusurlar gibi malzemelerin durumunu belirleyen parametrelere de bağımlılık gösterir [5].

Dielektrik sabiti, sınırlandırılmamış homojen bir dielektrik ortam içine yerleştirilmiş ve birbirlerinden *r* kadar ayrılmış *e* ve *e'* gibi iki noktasal yük arasındaki kuvvet ifadesinde görülebilir. Burada kuvvet = $ee'/\epsilon_r r^2$ dir. ϵ_r dielektrik sabiti, iki yük arasındaki dielekrik ortamın karakteristik sabitidir. Bir malzemenin dielektrik sabiti aynı zamanda, aynı miktarda ayrılmış yüklerin boşluktaki ve malzeme içindeki alan şiddetlerinin oranı olarak ta tanımlanabilir [6].

Dielektrik davranışın açıklaması için çoğunlukla Şekil 2.1 de gösterilen her birinin yüzey alanı *A* olan ve birbirinden *d* kadar ayrılmış iki iletken paralel levhadan oluşan paralel yüzlü kondansatör kullanılır [6].



Şekil 2.1 Paralel yüzlü kondansatör

Bu kondansatörün bir DC güç kaynağı ile V potansiyel farkı altında üst levhası +Q ve alt levhası -Q kadar yükle yüklenip güç kaynağının bağlantısının kesildiğini varsayılsın. Kondansatörün plakalarında birikmiş olan yükler arasında V kadar

potansiyel fark oluşur. Oluşan potansiyel fark V, plakalardaki yük Q ile doru orantılı olup

$$Q = CV \tag{2.1}$$

olarak yazılabilir. Buradaki C orantı sabitidir ve sığa olarak adlandırılır. Plakalarda biriken yük Q yüzey yük yoğunluğu σ_s cinsinden ve potansiyel fark V, elektrik alan E cinsinden yazılırsa denklem 2.1

$$Q = C.(Ed) = \sigma_s A \tag{2.2}$$

şeklinde yazılabilir ve böylece sığa

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\sigma_s A}{Ed} = \varepsilon \frac{A}{d}$$
(2.3)

olarak elde edilir[7]. Burada ε plakalar arasındaki malzemenin dielektrik geçirgenliğidir ve M.K.S. birim sisteminde boşluğun dielektrik geçirgenliği $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ (F/m) dir [6]. Bir malzemenin Dielektrik sabiti (bağıl dielektrik geçirgenlik) malzemenin dielektrik geçirgenliği ile boşluğun dielektrik geçirgenliğinin oranıdır ve

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{2.4}$$

şeklinde ifade edilir.

2.1.1 Dipol Moment ve Kutuplanma

Dielektrik malzemeler birçok kalıcı veya indüklenmiş elektriksel dipoller içermektedir. Dipoller artı elektrik yükleri ile eksi elektrik yüklerinin birbirinden ayrılması sonucunda oluşur. Şekil 2.2 deki gibi +q ve -q gibi iki yükün birbirinden r kadar ayrılmasıyla oluşan bir elektrik dipol momentinin büyüklüğü p ile gösterilir ve $\vec{p} = q.\vec{r}$ şeklinde ifade edilir.



Şekil 2.2 Dipol momentin oluşumu

Şekil 2.3 de gösterildiği gibi dipollerin üzerine bir elektrik alan uygulandığında dipolleri elektrik alanla aynı yöne çevirmeye çalışan bir kuvvet (tork) oluşur ve sonuçta dipol moment vektörü elektrik alan vektörüne paralel hal alır. [8].



Şekil 2.3 a) Elektrik alan tarafından dipol üzerine etkiyen kuvvet (tork), **b)** Elektrik alan etkisiyle dipolün son hali

N tane dipol moment içeren bir sistemde birim hacimdeki toplam net dipol moment vektörü kutuplanma \vec{P} olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\vec{P} = \frac{1}{Hacim} \sum_{j=1}^{N} \vec{p}_j$$
(2.5)

Burada $\sum_{j=1}^{N} \vec{p}_{j}$ ifadesi bir vektörel toplam olduğundan bir malzeme birçok dipol moment içerip net bir kutuplanmaya sahip olmayabilir.

Bir dielektrik malzeme aşağıda belirtilen beş temel tip elektriksel kutuplanmanın birine veya daha fazlasına sahip olan atomlardan veya moleküllerden oluşur.

- a. Elektronik kutuplanma
- b. Atomik veya iyonik kutuplanma
- c. Dipolar kutuplanma
- d. Yerel yük kutuplanması
- e. Kendiliğinden kutuplanma

Her bir kutuplanma çeşidi gerçekleşebilmesi için belli bir zamana ihtiyaç duyar, bu yüzden bütün kutuplanma çeşitleri elektrik alanın zamana göre değişimine bağımlılık gösterir [7].

2.1.2 Dielektrik Sabiti, Kayıplar ve Durulma

Kutuplanabilir yalıtkan (dielektrik) bir malzemede dışarıdan uygulanan bir elektrik alan vektörü $E_i(V.m^{-1})$ ile indüklenen kutuplanma $P_i(C.m^{-2})$ aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$P_i = \chi_{ij} E_j \tag{2.6}$$

Burada χ_{ij} (*F.m*⁻¹) malzemenin dielektrik duygunluğu olarak bilinen ikinci dereceden (rank) tensördür. Denklem 2.6, lineer malzemelerde veya lineer olmayan malzemelerde lineer sınırlar arasında geçerlidir. Dielektrik bir malzemede uygulanan alan tarafından indüklenen toplam yüzey yük yoğunluğu dielektrik yer değiştirme D_i (*C.m*⁻²) vektörü ile ifade edilir.

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i \tag{2.7}$$

Denklem 2.6 ve 2.7 kullanılarak

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + \chi_{ij} E_j = \varepsilon_0 \delta_{ij} E_j + \chi_{ij} E_j = (\varepsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}) E_j = \varepsilon_{ij} E_j$$
(2.8)

Elde edilir ve buradan malzemenin dielektrik geçirgenliği

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij} \tag{2.9}$$

şeklinde elde edilir. Burada δ_{ij} Kronecker delta sembolü olup değeri i = j için $\delta_{ij} = 1$ ve $i \neq j$ için $\delta_{ij} = 0$ dir. Birçok ferroelektrik malzeme için $\varepsilon_0 \delta_{ij} \ll \chi_{ij}$ olup $\varepsilon_{ij} \approx \chi_{ij}$ dir ve pratik olarak dilektrik sabiti $\varepsilon_{r_{ij}} = \varepsilon_{ij} / \varepsilon_0$ şeklinde hesaplanır [9].

Bir dielektriğin alternatif alanlar altındaki davranışı kayıplı bir dielektriğin ideal bir dielektriğe seri veya paralel bağlı bir dirençten oluştuğunu göz önünde bulunduran eşdeğer devre yaklaşımıyla incelenmektedir[10]. Şekil 2.4 te paralel bağlı eş değer devre ve oluşan akımlar gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Kayıplı bir dielektriğin eşdeğer devresi ve Akım diyagramı

Anlık kutuplanmaların oluştuğu, sığası *C* olan ideal bir kondansatörde yükleme akımı $I_C = V \omega \varepsilon' C$ ile alternatif potansiyel arasında 90⁰ faz farkı oluşur ve soğurma kutuplanması ortaya çıkar ve alternatif potansiyelle aynı fazda olan ve ohm yasasıyla hesaplan $I_R = V \omega \varepsilon'' C$ akımı oluşur ki bu da kayıpları oluşturur. Şekil 2.4 de görüldüğü gibi devrenin toplan akımı I_C ve I_R akımlarının vektörel toplamıdır. δ açısının tanjantı kayıp faktörü olarak adlandırılır.

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{2.10}$$

Her kutuplanma etkisi. rezonans frekansı veya durulma frekansı karakteristiğine sahiptir. Rezonans etkisi, genelde elektronik veya atomik kutuplanmada görülmektedir. Dielektrik durulma, moleküllerin içyapılarına ve dielektriğin moleküllerinin yapısına veya moleküler düzenine bağlı olarak yönelme kutuplanması ile ilişkilidir. Durulma zamanı, bir dielektrikte bulunan moleküllerin hareketinin ölcüsüdür. Durulma zamanı, elektrik alanın bir perivot icinde değisim yapması sonucunda o periyot içinde dipolün yönelmesi için geçen süre olarak da tanımlanabilir. Durulma frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alanın frekansı, durulma frekansından küçük olduğu zaman kutuplanma kolaylıkla oluşur ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar ihmal edilecek kadar azdır. Frekans artarak durulma bölgesine ulaşınca kutuplanma alana uymakta zorlanır ve faz farkı artar. Bu durumda kayıplar da maksimum olur. Frekans artmaya devam ederse kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanmanın oluşmadığı durumda ise dielektrik kayıp da olmayacaktır [11]. Şekil 2.5'te geniş frekans aralığında dielektrik sabiti spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Geniş frekans aralığında dielektrik sabite spektrumu [12]

2.1.3 Ferroelektrikler ve Yapısal Faz Geçişleri

Kristaller kristalografik simetrilerine göre 32 nokta grubuna sınıflandırılmakta ve bu nokta grupları, simetri merkezli olan ve olmayan kristaller olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Simetri merkezine sahip olmayan 21 nokta grubu vardır ve

bunların arasında 20 grup basınç uygulandığında yüzeylerinde pozitif ve negatif yük merkezleri oluşan piezoelektriklerdir. Piezoelektrikler arasında da 10 nokta grup sıcaklıkla kendiliğinden kutuplanmaya sahip olan piroelektriklerdir. Piroelektrik kristaller arasında kendiliğinden kutuplanması elektrik alanla (kristalin kırılma limitini geçmeyen) ters döndürülebilen kristaller ferroelektrikler olarak adlandırılır. Ferroelektrikler için gerekli olan bir test, doğru büyüklükteki bir elektrik alan uygulandığında kutuplanma çevriminin deneysel olarak gözlemlenmesidir. Ferroelektrik kristallerde elektrik alan ile kutuplanmanın değişimi incelendiğinde histerisis eğrisi ortaya çıkmaktadır. Kristallerde ferooelektrik özellikler genellikle sıcaklık veya basınçları değiştikçe bir kristal yapısından diğerine geçiş yapmaları sonucunda oluşmaktadır. Ferroelektrik kristallerin sıcaklığı Curie sıcaklığı olarak adlandırılan belli bir T_c sıcaklığının üstüne çıkarıldığında kendiliğinden kutuplanmalarını kaybederler ve paraelektrik faza geçerler.

Ferroelektrik kristallerde simetri değişimi ile sonuçlanan yapısal faz geçişleri termodinamik Landau teorisi ile incelenmektedir. Yapısal simetri değişimlerinde sıcaklığın düşmesi ile daha yüksek simetriden daha düşük simetriye geçiş gözlenmektedir. Landau teorisinde bu etkinin teorik yorumu için kristalin termodinamik potansiyeli kutuplanmanın bir serisi şeklinde Taylor serisine açılır;

$$F(\mathbf{P},T) = \frac{1}{2}\alpha \mathbf{P}^{2} + \frac{1}{4}\beta \mathbf{P}^{2} + \frac{1}{6}\gamma \mathbf{P}^{6} + \dots$$
(2.11)

Buradaki α , β , γ katsayılardır ve sıcaklığa bağlıdırlar. Kristalin serbest enerjisi, $F(\mathbf{P},T)$, $\mathbf{P} \rightarrow -\mathbf{P}$ dönüşümü altında sabit kalması gerektiğinden seri açılımı tek kuvvetli terimleri içermemektedir. Bu formülasyon malzemenin paraelektrik ve ferroelektrik durumda bulunduğu bütün sıcaklıklar için uygulanır [13].

Harici bir E elektrik alanı altında serbest enerji

$$F(\mathbf{P},T) = \frac{1}{2}\alpha \mathbf{P}^{2} + \frac{1}{4}\beta \mathbf{P}^{2} + \frac{1}{6}\gamma \mathbf{P}^{6} - \mathbf{E}\mathbf{P}$$
(2.12)

şeklinde ifade edilir. Denge durumu, serbest enerjinin minimum olduğu durumun hesaplanmasıyla elde edilir ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\frac{\partial F(\boldsymbol{P},T)}{\partial \boldsymbol{P}} = 0 \tag{2.13}$$

Bu denklem sonucunda elektrik alan E'nin kutuplanmanın fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\boldsymbol{E} = \alpha \boldsymbol{P} + \beta \boldsymbol{P}^3 + \gamma \boldsymbol{P}^5 \tag{2.14}$$

Böylece faz geçiş sıcaklığı üstünde dielektrik duygunluk, bu denklemin P'ye göre türevinin alınması ve P=0 durumunun uygulanmasıyla hesaplanmaktadır.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{P=0} = \frac{1}{\chi} = \alpha \tag{2.15}$$

Faz geçiş sıcaklığı civarında α parametresi sıcaklığa

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_0) \tag{2.16}$$

şeklinde bağlı olup ve denklem 2.15'te yerine yazılırsa dielektrik duygunluk için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{1}{\chi} = \alpha_0 (T - T_0) \tag{2.17}$$

Bu ifade Curie-Weiss yasası olarak bilinir ve $T > T_0$ durumunda çoğu ferroelektrik malzeme için geçerlidir. Burada T_0 Curie-Weiss sıcaklığıdır.

 α parametresi için doğrusal bir sıcaklık bağıntısı bulunmaktadır ve serbest enerji için aşağıdaki gibi genel bir ifade yazılabilir.

$$F(\mathbf{P},T) = \frac{1}{2}\alpha_0 \left(T - T_0\right) \mathbf{P}^2 + \frac{1}{4}\beta \mathbf{P}^4 + \frac{1}{6}\gamma \mathbf{P}^6 - \mathbf{E}\mathbf{P}$$
(2.18)

Bilinen bütün ferroelektrikler için α_0 ve γ parametreleri daima pozitiftir. Şekil 2.6' da kutuplanmanın fonksiyonu olarak serbest enerjinin grafiği paraelektrik ($T \gg T_0$) ve ferroelektrik ($T \ll T_0$) fazlar için gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Kutuplanmanın fonksiyonu olarak Serbest Enerji a) Paraelektrik malzeme için b) ferroelektrik malzeme için

Serbest enerjinin bu iki şekle ne şekilde geçtiği β katsayısının işaretine bağlı olup paraelektrik fazdan ferroelektrik faza geçişin doğasını belirlemekte ve $T < T_0$ durumunda kutuplanma sürekli veya süreksiz olarak ortaya çıkmaktadır.

2.1.3.1 İkinci Tür (Sürekli) Faz Geçişi

 β Katsayısının sıfırdan büyük olduğu durumlarda $T = T_0$ da ikinci tür faz geçişi ortaya çıkmakta ve serbest enerji sıcaklığın fonksiyonu olarak sürekli olarak Şekil 2.6'daki ilk grafikten ikincisine dönüşür. Bu durumda sonlu kutuplanma değerlerinde $P = \pm P_s$ (P_s : Kendiliğinden kutuplanma) en düşük değerine sahip olur. Kendiliğinden kutuplanma elektrik alan uygulanmadan ortaya çıktığından denklem 2.14'te verilen elektrik alan ifadesinin sıfıra eşitlenmesiyle elde edilebilir ve bütün katsayılar pozitif olduğundan γ katsayılı terim ihmal edilebilir.

$$\boldsymbol{E} = \alpha \boldsymbol{P}_s + \beta \boldsymbol{P}_s^3 = \alpha_0 \left(T - T_0 \right) \boldsymbol{P}_s + \beta \boldsymbol{P}_s^3 = 0$$
(2.19)

Bu denklemin çözümünden kendiliğinden kutuplanma P_s için;

$$\boldsymbol{P}_{s} = 0 \text{ ve } \boldsymbol{P}_{s} = \left[\frac{\alpha_{0}}{\beta} \left(T_{0} - T\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.20)

Olmak üzere iki çözüm elde edilir. Burada $P_s = 0$ sıcaklığın $T > T_0$ oldu durumda paraelektrik fazın çözümü olarak ortaya çıkar. İkinci denklem $T < T_0$ durumunda ortaya çıkan ferroelektrik fazın çözümüdür ve kendiliğinden kutuplanma P_s sıcaklığın $T = T_0$ 'dan itibaren azalmasıyla artmaktadır.

Kristale zayıf bir elektrik alan uygulandığında:

$$\boldsymbol{E} = \frac{\partial F(\boldsymbol{P}, T)}{\partial \boldsymbol{P}_s} = \alpha_0 \left(T - T_0 \right) \boldsymbol{P}_s + \beta \boldsymbol{P}_s^3$$
(2.21)

olur ve dielektrik duygunluk

$$\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P_s} = \alpha_0 (T - T_0) + 3\beta P_s^2 = 2\alpha_0 (T_0 - T); \dots (T < T_0)$$
(2.22)

$$\chi^{-1} = \alpha_0 (T - T_0); \dots (T > T_0)$$
(2.23)

şeklinde elde edilir. Şekil 2.7'de ikinci tür faz geçişi için kendiliğinden kutuplanmanın ve dielektrik duygunluğun sıcaklık bağıntıları gösterilmektedir.



Şekil 2.7 İkinci tür faz geçişinde a) Kendiliğinden kutuplanmanın sıcaklık bağıntısı b) Dielektrik duygunluğun sıcaklık bağıntısı

2.1.3.2 Birinci Tür (Süreksiz) Faz Geçişi

Serbest enerjide kuadratik katsayı (β) negatif olduğunda $T > T_0$ olduğu durumlarda bile serbest enerji sıfırdan farklı P değerlerinde ikincil minimumlara sahip olmaktadır. α azaltıldığında ki bu sıcaklığın azaltılmasına karşılık gelmektedir, bu minimum enerjiler kutuplanmamış enerji seviyesinin altına düşmektedir ve böylece termodinamik açıdan ayrıcalıklı bir durum oluşmaktadır. Bu durumun gerçekleştiği sıcaklık Curie Sıcaklığı T_c olarak adlandırılmakta ve Curie-Weiss sıcaklığı T_0 'dan büyüktür. T_c ve T_0 sıcaklıkları arasındaki herhangi bir sıcaklıkta serbest enerjinin minimuma sahip olduğu kutuplanmamış faz bulunmaktadır. Bu faz geçişinin en önemli özelliği düzen parametresinin süreksiz olarak birden bire sıfıra düşmesidir. Bu tip faz geçişi genellikle birinci tür veya süreksiz geçiş olarak adlandırılmaktadır ve katı-sıvı faz geçişleri bunun tipik bir örneğidir.

Kendiliğinden kutuplanma ve dielektrik duygunluğun elde edilmesi için yapılan işlemler bir önceki faz geçişinde yapıldığı gibi yapılmaktadır. Fakat burada kare ve altıncı dereceden terimler ihmal edilmemektedir [13]. Negatif olan β katsayısını $-|\beta|$ gibi ifade edersek serbest enerji

$$F(\mathbf{P},T) = \frac{1}{2}\alpha_0 \left(T - T_0\right) \mathbf{P}^2 - \frac{1}{4} |\beta| \mathbf{P}^4 + \frac{1}{6}\gamma \mathbf{P}^6$$
(2.24)

şeklinde yazılabilir. Yapılan değişiklik sonucunda serbest enerjideki bütün katsayılar pozitif olmuştur ve elektrik alan

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{\alpha}_0 \left(T - T_0 \right) \boldsymbol{P}_s - \left| \boldsymbol{\beta} \right| \boldsymbol{P}_s^3 + \gamma \boldsymbol{P}_s^5$$
(2.25)

olarak elde edilir. Şekil 2.8'de farklı sıcaklıklar için serbest enerjinin kutuplanmaya göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.8 Serbest enerjinin farklı sıcaklıklarda kutuplanmaya göre değişimi

Elektrik alan uygulanmadan birinci tür faz geçişinde sıfırdan farklı kutuplanma değerleri ile serbest enerji ve birinci türevinin sıfır olması koşulunu sağlamalıdır.

$$\left(\frac{1}{2}\alpha_{0}\left(T-T_{0}\right)-\frac{1}{4}|\beta|\boldsymbol{P}^{2}+\frac{1}{6}\gamma\boldsymbol{P}^{4}\right)\boldsymbol{P}^{2}=0$$
(2.26)

$$\left(\alpha_0 \left(T - T_0\right) - \left|\beta\right| \boldsymbol{P}_s^2 + \gamma \boldsymbol{P}_s^4\right) \boldsymbol{P}_s = 0$$
(2.27)

Denklemler birlikte çözüldüğünde $T_c = T_0 + \frac{3}{16} \frac{|\beta|^2}{\alpha_0 \gamma}$ olarak elde edilir. Bu ifade denklem 2.26'da yerine yazılıp çözülürse $T = T_c$ durumunda kutuplanma değeri

$$P_s^2 = P_c^2 = \frac{3|\beta|}{4\gamma}, \qquad T = T_c$$
 (2.28)

olarak elde edilir. Şekil 2.9'da birinci tür faz geçişinde kendiliğinden kutuplanmanın sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.9 Birinci tür faz geçişinde kendiliğinden kutuplanmanın sıcaklıkla değişimi

Denklem 2.25'ten dielektrik duygunluk için faz geçiş sıcaklığının üstünde ve altında olmak üzere

$$\chi^{-1} = \begin{cases} \frac{3\beta^2}{4\gamma} + 4\alpha_0 (T_c - T) & T > T_c \\ \frac{3\beta^2}{4\gamma} & T < T_c \end{cases}$$
(2.29)

olarak elde edilir. Şekil 2.10'da birinci tür faz geçişinde dielektrik duygunluğun sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.10 Birinci tür faz geçişinde dielektrik duygunluğun sıcaklık bağıntısı

2.1.3.3 Ferroelektrik Domainler ve Kutuplanma

Bir kristal harici bir elektrik alan olmadan paraelektrik fazdan ferroelektrik faza soğutulduğunda, kübik kristalin üç eksende birbirine eş altı yönü olduğundan kendiliğinden kutuplanma bu yönlerden herhangi birinde oluşabilmektedir. Elektrostatik enerjinin kristalin farklı bölgelerinde minimize olması için kutuplanma farklı yönlerde oluşmakta ve kutuplanmanın eş yönlü olduğu bu bölgelere domain adı verilmektedir. Depolarizasyon alanları saf bir kristalin soğutulması sırasında ortaya çıkmakta ve kristalde net bir kutuplanmanın oluşmasını engellemektedir. Domainleri birbirinden ayıran sınırlar domain duvarı olarak adlandırılmakta ve mükemmel kristalden farklı olarak domain duvarlarının enerjisi elektrostatik enerjiye katkı sağlamaktadır.

Kutuplanmanın birbirine zıt olarak yönelmiş olduğu bölgeleri ayıran duvarlar $180^{0'}$ lik ve dik olarak yönelmiş olduğu bölgeleri ayıran duvarlar $90^{0'}$ lik domain duvarı olarak adlandırılır. Tetragonal bir kristaldeki c_T ve a_T eksenleri birbirinden farklı oldukları için $90^{0'}$ lik domain duvarının her iki tarafındaki kutuplanmalar arasındaki açı $90^{0'}$ den bir az farklıdır [9]. Şekil 2.11'de $180^{0'}$ lik ve $90^{0'}$ lik domain duvarlarının yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.11 a) 180⁰'lik domain duvarı b) 90⁰'lik domain duvarı

Yukarıda da belirtildiği gibi elektrik alan uygulanmadığı durumda faz geçişi sonucunda net bir kutuplanma oluşmamaktadır. Harici bir elektrik alan uygulandığında domain duvarlarının hareketi ile kutuplanma yönleri elektrik alan

yönünde yönlenir ve net bir kutuplanma oluşur. Elektrik alanın ortadan kaldırılmasıyla bazı dipol momentler yönlendirilmiş oldukları konumu korur ve artık kutuplanma olarak adlandırılan kalıcı bir kutuplanma oluşur. Ferroelektriklerin en önemli özelliği anahtarlanabilir kutuplanmaya sahip oluşlarıdır ve kutuplanmanın elektrik alan ile değişimi incelendiğinde Şekil 2.12'de gösterilen ferroelektrik histerisis eğrisi ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.12 Ferroelektrik Histerisis eğrisi. Halkalar içindeki oklar malzemenin uygulanan elektrik alana bağlı olarak kutuplanma durumlarını göstermektedir.

Ferroelektrik histerisis eğrisi deneysel olarak Sawyer-Tower devresi ile gözlenebilmektedir. Kristale AC bir elektrik alan uygulandığında alanın düşük değerleri için kutuplanma $P = \chi E$ bağıntısı ile doğrusal olarak artar. Kutuplanmanın bu değişimi döngüdeki AB kısmına karşılık gelmektedir. Bu düşük alan değerleri domainleri döndürmeye yeterli olacak kadar büyük değildir. Alanın değeri artarken alan yönüne ters yöndeki domainlerin kutuplanmaları alan yönünde yönelmeye başlar. Bu ise histerisis döngünün BC kısmına karşılık gelmektedir. Bu bölgede malzemenin kutuplanma tepkisi alanın büyük olmasından dolayı doğrusal değildir ve $P=\chi E$ bağıntısında doğrusal olmayan bileşenler işin içine girer ve kutuplanma artık bu ifadeye uymaz ve domainler artık C noktasındadır. Elektrik alan değeri artırılmaya devam edildiğinde domainler aynı yönde yönelmiş olur ve kutuplanma gelir. Eğer uygulanan alan azaltılmaya başlarsa bazı domainler eski konumlarına dönerler fakat alan değeri sıfır olduğunda kutuplanma sıfır olmaz. Bu durum histerisis döngünün E noktasına karşılık gelmektedir ve bu durumdaki kutuplanma *Artık Kutuplanma* olarak adlandırılır. Kutuplanmanın sıfıra indirilebilmesi için uygulanan elektrik alanın ters yönde uygulanması gerekir ve bu F noktasına karşılık gelmektedir. Kutuplanmanın sıfır olduğu durumda uygulanan alan değeri *Ters Çevirici Alan* olarak adlandırılır ve E_c ile gösterilir. Ters yönde uygulanan alanın artması ile kutuplanmanın önceki durumuna ters yönde yönelimi ortaya çıkar ve kutuplanma G noktasında doyuma ulaşır. İdeal bir kristalde histerisis eğrisi E_c=-E_c ve P_s=-P_s olacak şekilde simetriktir [9].

2.1.4 BaTiO₃ Kristalinde Ferroelektrikliğin Oluşumu ve Faz Geçişleri

Ferroelektrik olarak adlandırılan dielektrik malzemeler grubu harici bir elektrik alan uygulanmadığında bile var olan kendiliğinden kutuplanma içermektedir. BaTiO₃ kristali için kendiliğinden kutuplanma Şekil 2.13'te gösterildiği gibi Ba²⁺, Ti⁴⁺ ve O²⁻ iyonlarının birim hücre içerisindeki yerleşimlerinin sonucu olarak ortaya çıkar.



Şekil 2.13 BaTiO₃ birim hücresi a) İzometrik görünüş b) önden görünüş

 Ba^{2+} iyonları tetragonal simetriye sahip olan birim hücrenin köşelerine yerleşmiştir. Dipol momenti Şekil 2.7b'de görüldüğü gibi O²⁻ ve Ti⁴⁺ iyonlarının

birbirine göre bağıl yer değiştirmeleri sonucunda oluşur. O²⁻ iyonları birim hücrenin yüzey merkezlerinden dikey olarak biraz aşağısında yerleşmişken, Ti⁴⁺ iyonları birim hücrenin merkezinin biraz yukarısında yer almaktadır. Böylece birim hücrede kalıcı elektriksel dipol oluşmuş olur. Baryum titanat için ferroelektrik Curie sıcaklığı *T_c* 120⁰C'dir ve bu sıcaklığın üstüne çıkıldığında birim hücre kübik yapıya geçer. Ba²⁺ köşelerde, O²⁻ yüzey merkezlerinde ve Ti⁴⁺ kübik hücrenin merkezinde yer alır. Bu burumda malzeme perovskite kristal yapısına sahip olur ve ferroelektrik davranış ortadan kalkarak, malzeme paraelektrik faza geçer [8]. BaTiO₃ kristali 120⁰C'nin altında üç farklı ferroelektrik faza sahiptir. Bunlardan birincisi yukarıda bahsedilen tetragonal yapı, ikincisi 5⁰C civarında geçiş yaptığı ortorombik yapı ve son olarak -90⁰C'de geçtiği trigonal yapıdır. Her bir ferroelektrik faz için kutuplanma eksenleri sırasıyla [001], [011] ve [111] dir [15]. Şekil 2.8'de BaTiO₃ kristalinin a ve c eksenleri için dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntısı gösterilmektedir. Dielektrik sabitinin pik yaptığı noktalar faz geçiş sıcaklıklarına karşılık gelmektedir.



Şekil 2.14 BaTiO₃ kristalinin a ve c eksenleri için dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntısı [16].

2.1.5 SrTiO₃ Kristalinin Genel Özellikleri

SrTiO₃ genel formülü ABO₃ olan perovskite yapılı bileşikler ailesine aittir. Burada A, +2 değerlikli iyon ve B, +4 değerlikli iyondur [17]. Oda sıcaklığında SrTiO₃, birim hücresinde beş atom bulunan kübik perovskite yapıya sahiptir ve paraelektrik davranış sergiler. 105K sıcaklığında antiferrodistortif yapısal faz geçişiyle on atomlu pirimitif birim hücresini iki katına çıkararak tetragonal faza geçer [18]. Her bir simetri ekseni boyunca oluşan tetragonal bükülmelerden dolayı üç farklı elastik domain yapısı oluşur. Tetragonal domainler ardışık TiO₆ kafeslerinin birbirine zıt yönlerde dönmesiyle ($\approx 2.1^{\circ}$ [18]) oluşan yerleşim sonucunda oluşmaktadır. Şekil 2.15'te SrTiO₃ kristalinde molekülerin yerleşimi gösterilmektedir [19]. Faz geçişinin bu şekilde gerçekleşmesi SrTiO₃ kristalinde düşük sıcaklıklarda gözlenen kuantum-paraelektrik özelliğin başlıca sebebidir [18].



Şekil 2.15 SrTiO₃ kristalinde molekülerin yerleşimi **a**) faz geçiş sıcaklığının üstünde **b**) faz geçiş sıcaklığının altında

Faz geçiş sıcaklığı yakınlarında ferroelektriklerin birçok özelliği benzerlikler sergilemektedir. Örneğin BaTiO₃ gibi birçok ferroelektrik kristal için kübik fazdan tetragonal faza geçiş sırasında dielektrik sabitinde anormallikler oluşmakta ve dielektrik sabiti pik yapmaktadır. Fakat SrTiO₃ kristali için dielektrik sabitinde aynı durumun gerçekleşmemesiyle birlikte elastiklik ve bazı başka özelliklerde benzerlikler gözlenebilmektedir [17]. Şekil 2.16'da SrTiO₃ kristalinin reel dielektrik sabitinin tersinin ($1/\varepsilon'$) sıcaklık bağıntısı gösterilmektedir [20].



Sekil 2.16 $SrTiO_3$ kristalinin reel dielektrik sabitinin tersinin sıcaklık bağıntısı [20].

Şekilden de görüldüğü gibi 105K üstündeki sıcaklıklarda SrTiO₃ kristali Curie-Weiss yasasına $(1/\varepsilon' \sim T - T_c)$ uygun bir davranış sergilemektedir.

Ayrıca düşük sıcaklıklara inildiğinde SrTiO₃ kristali kuantum-paraelektrik, yüksek piezoelektrik ve süperiletkenlik gibi özelliklere sahip olmaktadır. Kuantumparaelektrik fazda iken c eksenine dik yöndeki dielektrik sabiti 30000 civarına kadar yükselmekte ve 3K sıcaklığından sonra sıcaklıktan bağımsız hale gelmektedir. 1,6 K sıcaklığında oda sıcaklığında bilinen en iyi piezoelektrik malzemelerle kıyaslanabilecek kadar yüksek piezoelektrik özellik sergilemektedir [21].

2.2 Ferromanyetik Malzemeler

Bilinen her madde bir dış manyetik alan etkisi altında manyetik momente sahip olur. Fakat bunların dış manyetik alana karşı gösterdiği tepkiler farklıdır ve biz buna göre manyetik maddeleri diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik olarak sınıflandırılmaktadırlar. Düşük sıcaklıklarda pek çok paramanyetik malzemenin harici bir manyetik alan uygulanmadığında kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip oldukları gözlenir. Bu olay dipol momentlerinin tek bir yönde yönelmesinden kaynaklanmaktadır (ferromanyetik düzen). Demir, Nikel ve Kobalt gibi malzemeleri bünyesinde barındıran ferromanyetik malzemeler gurubu bağıl manyetik geçirgenlikleri bir den çok büyük malzemeler olup harici bir manyetik alan olmadığında bile kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip olabilen malzemelerdir. Ferromanyetik malzemelerde uygulanan harici manyetik alanla malzeme içerisindeki manyetik dipoller kolaylıkla manyetik alanla aynı yönde hizalanırlar. Ayrıca, ferromanyetik malzemeler histerisis eğrisine sahiptirler ve belirli bir Curie sıcaklığı üzerinde paramanyetik malzeme durumuna geçmektedirler.

B manyetik akı, *M* mıknatıslanma ve *H* manyetik alan olmak üzere manyetik geçirgenlik ve duygunluk $\kappa = \frac{dB}{dH}$ ve $\chi_m = \frac{dM}{dH}$ şeklinde ifade edilir. Bağıl manyetik geçirgenlik bir malzemenin manyetik geçirgenliğinin boşluğun manyetik geçirgenliğine oranı olarak tanımlanır ve $\kappa_r = \kappa/\kappa_0$ şeklinde hesaplanır. Burada κ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği olup değeri $4\pi \times 10^{-7} Hm^{-1}$ dir. Ayrıca bağıl geçirgenlik ile duygunluk arasında $\kappa_r = \chi_m + 1$ bağıntısı bulunmaktadır.

2.2.1 Manyetik Moment ve Mıknatıslanma

Mıknatıslanma atomların manyetik momentlerinin sonucunda oluşmakta ve manyetik momentler de elektronların çekirdek etrafındaki dairesel hareketleri sonucunda oluşmaktadır. Klasik açıdan, eğer elektron çekirdek etrafında yüzey alanı *a* olan dairesel yörüngede hareket ettiği düşünülürse manyetik moment

$$\vec{\mu}_0 = -\frac{1}{c}i\vec{a} \tag{2.30}$$

olarak elde edilir. Burada *c* ışık hızı ve *i* elektronun dönme esnasında oluşturduğu akım olup *v* elektronun hızı ve *r* yörünge yar çapı olmak üzere $i = -ev/2\pi r$ şeklinde ifade edilmektedir. Akım ve yüzey alanı denklem 2.30'da yerine yazılırsa manyetik moment

$$\mu_0 = \frac{1}{c}ia = -\frac{ev}{2\pi cr}\pi r^2 = -\frac{evr}{2c}$$
(2.31)

şeklinde elde edilir. Yarıklasik durumda açısal momentum, *l* yörünge açısal momentumu olmak üzere $mvr = \hbar l$ şeklinde ifade edilmekte ve buradan manyetik moment yarıklasik yaklaşımda

$$\vec{\mu}_0 = -\frac{e\hbar}{2mc} l \cdot \vec{a}_0 = -\frac{e\hbar}{2mc} \vec{l}$$
(2.32)

olarak elde edilmektedir. Burada $\frac{e\hbar}{2mc}$ ifadesi Bohr magnetonu olarak ifade edilir ve değeri $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} J \cdot T^{-1}$ 'dır. Ayrıca, elektronun kendi ekseni etrafında dönmesinden dolayı spin açısal momentumu ($\hbar \vec{s}$) ile ilgili bir manyetik momenti daha vardır ve

$$\vec{\mu}_s = -g_0 \mu_B \vec{s} \tag{2.33}$$

olarak ifade edilir. Burada g_0 spektroskopik yarılma faktörü olup serbest elektron için değeri yaklaşık olarak 2'dir. Ayrıca $\hbar s = \pm \frac{1}{2}\hbar$ olduğundan $\mu_s = \mu_B$ olarak yazılabilir. Atomun toplam manyetik momenti, içindeki bütün elektronların yörünge ve spin momentumlarının toplamı olup

$$\vec{\mu}_A = -\mu_B \left(\vec{L} + 2\vec{S} \right) \tag{2.34}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\hbar \vec{L} = \hbar \sum \vec{l}$; $\hbar \vec{S} = \hbar \sum \vec{s}$ 'dir ve dolu kabuklar için S = 0, L = 0 'dır. Dolayısıyla sıfırdan farklı manyetik momentler sadece tamamlanmamış kabukları (örneğin, 3d ve 4f) olan geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri gibi atomlarda oluşmaktadır.

Mıknatıslanma birim hacimdeki toplam dipol moment olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$\vec{M} = \sum \frac{\mu_A}{V} \tag{2.35}$$
2.2.2 Curie-Weiss Yasası ve Ferromanyetik Histerisis Eğrisi

Curie-Weiss yasası Weiss'in ferromanyetik malzemelerdeki manyetik momentler üzerine etkiyen ve onları hizaya sokan iç moleküler alanın bulunduğu varsayımı üzerine geliştirilmiştir. Günümüzde bu moleküler alanın kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Faz geçiş sıcaklığı T_c 'nin üstünde moleküler alanın izinli enerji seviyesi termal enerji kT 'den daha düşük olmakta ve malzeme manyetik momentlerin yöneliminin gelişi güzel olduğu paramanyetik davranış sergilemektedir. Curie-Weiss yasası

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \tag{2.37}$$

şeklinde ifade edilir. Burada χ_m manyetik duygunluk, *C* malzemeye özgü Curie sabiti ve *T* sıcaklıktır. Bu denklem sıcaklığın faz geçiş sıcaklığına eşit olduğu $T = T_c$ durumda birçok ferro- ve antiferromanyetik malzemede deneysel olarak gözlemlenen manyetik duygunluğun pik yaptığı durumu başarılı bir şekilde açıklamaktadır [22]. Şekil 2.17'de ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanmanın ve manyetik duygunluğun tersinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.17 Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanma ve manyetik duygunluğun tersinin sıcaklıkla değişimi

Ferromanyetik malzemelerde histerisis eğrisi uygulanan manyetik alan *H* ve mıknatıslanma *M* veya indüksiyon *B* arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Histerisis eğrisinin çevrelediği alan mıknatıslanmanın ters dönmesi için yapılan işi verir. Ferromanyetik ve ferroelektrik malzemelerin ortak özelliği, domain olarak adlandırılan mıknatıslanmanın (kutuplanmanın) aynı yönlü olduğu bölgelerin bulunmasıdır. Domain yapısının var oluşu hazırlanan numunelerde çoğu zaman makroskopik ferroik düzenin ölçülebilirliğini engeller; bu durum Şekil 2.18a'daki koordinat merkezine ve Şekil 2.18b'de ortadaki resme karşılık gelir. Yeterince büyük harici manyetik alan uygulandığında, numune doyum mıknatıslanmasına (M_s) ulaşır (Şekil 2.18b, sağ). Doyumdan sonra alan sıfıra doğru küçültüldüğünde mıknatıslanma M_s'den artık mıknatıslanma olarak adlandırılan M_r'ye azalır. Mıknatıslanmayı sıfıra indirmek için gerekli olan ters çevrilmiş alan, zorlayıcı alan H_c olarak adlandırılır [22].



Şekil 2.18: **a)** Bir ferromanyetik histerisis eğrisi. **b)** Bir ferromanyetik veya ferroelektrikteki domainler; ortada: Düzensiz, Harici alan olmadığı durum; sol/sağ: Doyum noktasındaki tamamıyla düzenli hal [22].

2.3 Multiferroik ve Manyetoelektrik Malzemeler

Multiferroik terimi ilk defa 1994 yılında H. Schmid tarafından kullanılmıştır. Schmid bu tanımı tekbir malzemenin aynı anda iki veya üç temel ferroik düzeni bir arada bulunduran malzemeler için kullanmıştır. Burada bahsedilen temel ferroik düzenler ferromanyetiklik, ferroelektriklik ve ferroeleastiklik'tir. Günümüzde multiferroikler üzerindeki eğilim pratikte ferroelastikliğin gereksiniminin hariç tutulması yönündedir.

Manyetoelektrik etki harici bir elektrik alan tarafından indüklenen mıknatıslanma veya harici bir manyetik alan tarafından indüklenen elektriksel kutuplanma olarak tanımlanmaktadır. Manyetoelektrik etkileşmeler herhangi bir manyetik ve elektriksel düzen parametresinin bulunduğu ortamda ortaya çıkabilmektedir. Bu etkileşmeler doğrusal olarak iki düzen parametresi arasında ortaya çıkabildiği gibi dolaylı olarak malzemelerdeki gerilmelere bağlı olarak da ortaya çıkabilmektedir. Şekil 2.19'da multiferroikler ile manyetoelektrikler arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 2.19 Multiferroikler ve Manyetoelektrikler arasındaki ilişki

Ferromanyetikler, paramanyetik ve antiferromanyetikler gibi manyetiksel kutuplanabilir malzemelerin alt grubudur. Aynı durum ferroelektrikler için de geçerli olup bu iki grubun kesiştiği bölge (kırmızı taralı) multiferroikler olarak gösterilmiştir. Manyetoelektrik etkileşmeler (mavi taralı) ise manyetik ve elektriksel kutuplanabilir malzemelerin bütününde ortaya çıkabilmektedir. Bu iki grubun kesiştiği bölgedeki malzemeler multiferroik-manyetoelektrik malzemeler olarak adlandırılmaktadır [23].

2.3.1 Manyetoelektrik Etkileşmeler

Manyetoelektrik etki geleneksel olarak bir kristalde Landau teorisiyle sistemin serbest enerjinin uygulanan manyetik alan \vec{H} nin *i* inci bileşeni H_i ve uygulanan elektrik alan \vec{E} nin *i* inci bileşeni E_i cinsinden yazılmasıyla ifade edilir [23].

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots$$
(2.15)

Burada P_i^s ve M_i^s kendiliğinden kutuplanma ve mıknatıslanmayı ifade etmektedir. Serbest enerjinin elektrik alan bileşenine göre türevi kutuplanmayı verir;

$$P_i\left(\vec{E},\vec{H}\right) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} == P_i^s + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_j E_k + \dots$$
(2.16)

Manyetik alan bileşenine gore türevi ise mıknatıslanmayı verir;

$$M_{i}(\vec{E},\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_{i}} = M_{i}^{s} + \mu_{0}\mu_{ij}E_{j} + \alpha_{ij}E_{j} + \beta_{ijk}E_{j}H_{k} + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_{j}E_{k} + \dots$$
(2.17)

Burada ε ve μ sırasıyla elektrik ve manyetik duygunluklar olup α tensörü manyetik alan etkisi ile elektriksel kutuplanmanın veya elektriksel alan etkisi ile mıknatıslanmanın değişim oranını gösteren katsayıdır ve *lineer manyetoelektrik katsayı* olarak adlandırılır. β ve γ katsayıları ise yüksek dereceli lineer olmayan manyetoelektrik etkileri ifade etmekte ve düşük dereceli α katsayısına göre şiddetleri çok düşüktür. Bundan dolayı lineer manyetoelektrik etki gösteren manyetik düzenin bulunduğu kristaller genellikle manyetoelektrikler olarak adlandırılır ve manyetoelektrik etki üzerindeki çalışmalar α katsayısını hesaplamaya yöneliktir [24]. Lineer ME etki üzerine birçok çalışma yayınlanmasıyla birlikte lineer olmayan manyetoelektrik etki ile ilgili çalışmalar da yapılmakta ve lineer olmayan

manyetoelektrik etki manyetik düzenin bulunmadığı herhangi bir malzemede ortaya çıkabilmektedir [25]. Ayrıca manyetoelektrik davranış $\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj}$ ifadesi ile sınırlandırılmıştır. Bu ifade manyetoelektrik etkinin duygunlukların yüksek olduğu ferroelektrik ve ferromanyetik özelliğin bir arada bulunduğu multiferroik malzemelerde gözlenebileceğini göstermektedir yüksek oranlarda [23]. Manyetoelektriklerin olası uygulamaları açısından, ferroelektriklik ve ferromanyetiklik arasındaki çiftlenimi artıran genel mekanizmaların saptanması çok önemlidir. Özellikle her iki faz geçiş sıcaklığının birbirine yaklaştığı ve hatta eşit olduğu durumlar yapılandırılabilir. Bu durumda ferroelektrik ve ferromanyetik düzen parametreleri arasında güçlü bir multiferroik davranış gözlenebilir ve böylece uvgulanan harici manyetik alana bağlı olarak makroskopik ferroelektrik kutuplanmanın veya tersinin oluşma olasılığı artırılabilir [26].

Harici alanlar tarafından indüklenen manyetoelektrik etkiye ek olarak harici alanların yokluğunda kendiliğinden manyetoelektrik etki gösteren malzemeler ferroelektromanyetler olarak adlandırılır. Bu durum bir kristalde kendiliğinden ferroelektrik düzenin ve manyetik momentlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bunların var oluşu ferroelektromanyetler ve manyetoelektrik malzemeler arasında bazı farklılıklar oluşturmakta ve en önemli fark ME etkileşme enerjisidir [25].

İlk olarak 1894 yılında Pierre Curie tarafından kristal simetrisine dayalı olarak manyetoelektrik etkinin ortaya çıkabileceği öngörülmüştür. 1960 yılında Dzyaloshinskii antiferromanyetik Cr₂O₃ kristalini incelemiş ve bu kristalde manyetoelektrik etkinin söz konusu olabileceğini açıklamış ve 1961 yılında Astrov tarafından deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bu tarihten itibaren 2000'lerin başlarına kadar manyetoelektrikler üzerindeki çalışmalar çok kısıtlı sayılarda kalmıştır. 2003'te katmanlı olarak büyütülmüş perovskite yapılı ince film BiFeO₃ kristalinde yüksek ferroelektrik kutuplanmanın [27], ortorombik TbMnO₃ kristallerinde güçlü elektrik ve manyetik çiftlenimin ve perovskite yapılı BiMnO₃ kristalinin düşük sıcaklıklarda manyetoelektrik özellik [23] gösterdiğinin keşfinden sonra manyetoelektrik etki üzerindeki çalışmalar hız kazanmıştır. Bu malzemelerin ortak özelliği hepsinin antiferromanyetik özellik göstermeleridir.

2.3.2 Manyetoelektrik Etkilşemelerin Mikroskopik Modelleri

ME etkileşme katsayısı α 'nın büyüklüğünün tahmin edilebilmesi için ME davranışın mikroskopik yapısının anlaşılması gerekmektedir. ME etkileşmeler mikroskopik olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

- Tek-iyon anizotropi: Elektrik alan etkisi altında iyonların konumu ligandlarına göre yer değiştirmekte ve bu anizotropi ve ligandların bölgesel simetrilerinin değişimine neden olabilmektedir.
- Süper değiş-tokuş: Elektrik alan altında farklı yüklü iyonların birbirine zıt yer değiştirmeleri, elektron dalga fonksiyonlarını ve yörünge yapılarını değiştirmektedir. Dolayısıyla değiş-tokuş integrali ve enerjileri de değişmektedir.
- Manyetik moment etkileşmeleri: Piezoelektrik distorsiyonların sebep olduğu manyetik momente sahip iyonların birbirinden farklı şekilde yer değiştirmeleri sonucunda manyetik anizotropinin değişmesi ile ortaya çıkan ME etkileşmedir.
- 4. Zeeman enerjisinin değişmesi: Uygulanan harici bir elektrik alanın dalga fonksiyonları ve kristal alanlarını değiştiren bölgesel distorsiyonları tetiklemesiyle spektroskopik yarılma faktörü g'nin değeri değişebilir. Dalga fonksiyonun değişmesi, elektronların çekirdek etrafındaki denge konumlarından farklı bir noktaya geçmesiyle oluşan elektronik kutuplanma olarak düşünülebilir. Bu durum manyetik momentler üzerindeki yörüngesel katkıları değiştirmekte ve dolayısıyla g değeri değişebilmektedir.

Yukarıda kısaca tarif edilen etkileşmelerin işaretleri ve şiddetleri farklılıklar gösterebilmektedir. Ayrıca harici bir elektrik alan maruz bırakılmış antiferromanyetik bir malzemede ME net mıknatıslanmanın ne şekilde ortaya çıktığı Şekil 2.20'de verilen Cr_2O_3 kristalinde magnetoelektrik etkinin oluşum mekanizması ile açıklanabilir. Cr_2O_3 kristal yapısında pozitif Cr^{3+} iyonları spinleri birbirine zıt olan iki farklı A ve B gruplarına ayrılmış olarak değiş-tokuş etkileşiminde bulunmakta ve bunun sonucu olarak kristal yapıda iki (A ve B) alt örgüden oluşan antiferromanyetik düzen oluşmaktadır. Yapıdan görüldüğü gibi, bu alt örgülerde bulunan iyonların çevresi farklı O^{2-} üçgenlerinden oluşmaktadır. Cr_2O_3 kristali harici bir elektrik alana maruz bırakıldığında, elektrik alanın etkisi ile tüm pozitif Cr³⁺ iyonları aşağıya doğru kaymaktadır. Fakat şekilde de görüldüğü gibi A grubu iyonları küçük O²⁻ üçgenlerine doğru, B grubu iyonlar ise daha büyük O²⁻ üçgenlerine doğru kaymaktadır. Yapıdaki özdeş olmayan elektrostatik etkileşmenin bu işlemi dengelemesi sonucunda farklı Cr³⁺ iyon gruplarından oluşmuş manyetik alt örgülerin yerleşim ve düzeninde farklılıklar oluşmaktadır. Bunun sonucunda iki özdeş ve spinleri birbirine zıt iyon gruplarından oluşan alt örgülerin ortaya çıkardığı antiferromanyetik düzen yerine, elektrik alan tarafından oluşturulan alt örgülerin özdeş olmayışı sonucu ortaya çıkan net mıknatıslanma oluşmaktadır [4].



Şekil 2.20 Antiferromanyetik Cr₂O₃ kristalinde manyetoelektrik etkinin oluşum mekanizması

2.4 Manyetoelektrik Kompozit Malzemeler ve Tezin Amacı

Van Suchtelen 1972 yılında iki fazlı kompozit malzemelerde, iki fazın farklı özellikleri arasındaki elastik çiftlenimden ortaya çıkan, çarpım özelliği kavramını önermiştir. Manyetostriktif ve piezoelektrik fazın bir arada bulunduğu bir kompozit malzemede ME etki tensör özelliklerin çarpımı olarak ortaya çıkar. Bu durumda çiftlenim mekanikseldir. Bu tip kompozit bir malzeme üzerine harici manyetik alan uygulandığında manyetik ve piezoelektrik fazlar için

$$\frac{\partial S}{\partial H} = e^m \tag{2.18}$$

ve

$$\frac{\partial P}{\partial S} = e \tag{2.19}$$

ifadeleri yazılabilir. Burada S gerinim, e^m ve e sırasıyla piezomanyetik ve piezoelektrik katsayılardır. Sonuç olarak bu iki fazlı kompozit malzeme

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \alpha = k.e^m.e \tag{2.20}$$

ifadesi ile karakterize edilebilir. Burada k iki faz arasındaki çiftlenim faktörü olup büyüklüğü 0 ile 1 arasındadır ve α kompozitin ME etkileşme katsayısıdır. Böylece sıfırdan farklı α durumlarında piezoelektrik ve manyetik mazemelerin oluşturduğu kompozit yapılarda bileşenlerin ME olmamasına rağmen yeni bir özellik ortaya çıkar. Bu yeni ME malzeme davranışı bileşenler arasındaki elastik çiftlenimden oluşmaktadır. Yüksek piezoelektrik, piezomanyetik ve çiftlenim sabitleri olması durumunda büyük ME katsayı eldedilebilir [29].

Manyetostriktif ve piezoelektrik malzemelerin birleşiminden ME etkinin ortaya çıkabileceğinin açıklanmasından hemen sonra Philips laboratuarlarında tek yönlü katılaştırma işlemi ile BaTiO₃-CoFe₂O₄ seramik kompozitleri üretilmiş olup tek fazlı multiferroik malzemelerin yüz katına yakın ($\partial E/\partial H = 0,13$ V/Cm.Oe) ME katsayı değeri elde edilmiştir. Fakat üretim yönteminin karmaşık ve üretim sürecinde kritik kontrollerin gerekmesinden dolayı ME etki çok fazla dikkat çekmemiş ve yaklaşık 20 yıl durağan bir süreç geçirmiştir. 1990 başlarında Rus bilim insanları sinterleme yöntemi ile parçacıksal ferrit ve BaTiO₃ (veya kurşun-zirkonat-titanat PZT) den oluşan seramik kompozitleri üretmiştir [28]. Bu yöntemle üretilen kompozitlerin ME katsayısının Philips laboratuarlarında üretilenlere nazaran düşük olmasına rağmen üretim yönteminin basitliği ve maliyetinin düşük olması ME etki üzerindeki ilgiyi artırmıştır.

2001 yılında yüksek manyetostriktif özelliğe sahip nadirtoprak-demir alaşımı Tb_{1-x}Dy_xFe2 (Terfeno-D)'nin bulunması ME kompozitler için dönüm noktası olmuştur. Aynı yıllarda ME kompozitler için matematiksel hesaplama yöntemleri de geliştirilmiş olup Terfenol-D ile piezoelektrik seramiklerin hem tanecikli hem de katmanlı olarak oluşturulmuş kompozitlerinin yüksek ME etki göstereceği ortaya konulmuştur. Daha sonra Terfenol-D/PZT katmanlı kompozit yapının ME katsayısının 1 V/Cm.Oe ten büyük olduğu gözlenmiş ve bu GME (Dev Magnetoelektrik Etki) olarak adlandırılmıştır. Özellikle 2003 yılından sanra Dong ve arkadaşları Terfenol-D ve piezoelektrik seramiklerinden oluşan birçok prototip ME cihaz yapmışlar ve bu cihazların uygulanabilirliği ME kompozitleri teknolojik açıdan çekici hale getirmiştir.

İlk zamanlarda üretilen iki fazlı Terfenol-D/Piezoelektrik kompozitlerdeki Terfenol-D disklerinin gevrekliği ve yüksek girdap akımları gibi sorunların ortadan kaldırılması için yapılan çalışmalar Terfenol-D/Piezoelektrik/Polimer gibi üç fazlı kompozitlerin üretilmesi yönünde eğilim göstermiştir. Üretilen üç fazlı ME kompozitlerin ME katsayıları oda sıcaklığında 0,1 V/Cm.Oe civarında olup rezonans durumunda 1 V/Cm.Oe civarına kadar yükselmektedir. 2004 yılında Zeng ve arkadaşlarının CoFe₂O₄/BaTiO₃ nano yapılı ince film kompoziti üzerindeki araştırmalarını yayınlamasıyla ME kompozitler üzerindeki çalışmalara ferroelektrik ve manyetik oksitlerin nano yapılı kompozitlerinden oluşan yeni bir alan eklenmiştir[29].

ME malzemelerde manyetik alan etkisi ile malzemenin elektriksel özelliklerinin değişimi söz konusu olduğundan, harici bir manyetik alan dolaylı olarak dielektrik özelliklerinin de değişmesine neden olur. Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığında yüksek ferroelektrik ve piezoelektrik özellik gösteren BaTiO₃ tek kristallerinin bir yüzeyine Co iyonu ve oda sıcaklığında paraelektrik özellik sergileyen SrTiO₃ tek kristalinin bir yüzeyine Fe iyonlarının implante edilmesiyle oluşturulan kompozit yapılarda, yapılan implantasyon işleminin kristallerin dielektrik özellikleri üzerindeki etkisi ve manyetik alan etkisiyle dielektriksel özelliklerin değişiminin gözlenmesi ile manyetik özelliklerinin elektriksel alan etkisi ile değişiminin gözlenmesi amaçlanmaktadır.

3 DENEYSEL TEKNİKLER

3.1 İncelenen Numunelerin Elde Edilmesi

Bu tez çalışmasında incelenen kompozit malzemelerin hazırlanması için gereken BaTiO₃ ve SrTiO₃ kristalleri ticari olarak satın alınmıştır. BaTiO₃ kristallerinin kalınlıkları 0,4mm olup yalnızca bir yüzeyine 40 KeV enerjili Co iyon demeti ile 0,5 ve 1.5×10^{17} iyon/cm², lik dozlarda 8 µA/cm² akım yoğunlukları ile iyon implantasyonu işlemi yapılmıştır. SrTiO₃ kristallerinin kalınlıkları ise 1mm olup tek bir yüzeyine 40 KeV enerjili Fe iyon demeti ile 1.0 ve 1.5×10^{17} iyon/cm², lik dozlarda 8 µA/cm² akım yoğunlukları.

İyon implantasyonu malzemelerin yüzey yapısını değiştirmek için yüksek teknolojiye sahip bir yöntemdir. Coating işlemine benzer bir yöntemdir fakat malzemelerin yüzeyinde ek bir tabaka oluşturmaz. Aslında yarıiletken uygulamalar için geliştirilmiştir ve çoğunlukla bu doğrultuda kullanılmaktadır. İyon implantasyonu yönteminde düşük sıcaklıklarda malzemelerin yüzey yapısını ve kimyasını değiştirmek için yüksek enerjili iyon demetleri kullanılmaktadır. Yüzey sertliği, kimyasallara karşı dayanıklılık ve sürtünmenin azalması gibi birçok yüzey özelliği iyon implantasyonu ile gerçekleştirilebilmektedir [30].

İyon implantasyon cihazı istenen element iyonlarının üretildiği iyon kaynağı, üretilen iyonların yüksek enerjilere hızlandırıldığı hızlandırıcı ve implante edilmek istenen malzemenin yerleştirildiği hedef haznesinden oluşmaktadır. İyon implantasyonu parçacık ışımasının özel bir halidir. Herbir iyon aslında tek bir atom veya molekül halindedir ve böylece iyon akımının uygulandığı süre toplamı kadar parçacık hedef malzemeye implante edilir. İmplante edilen bu miktar doz olarak adlandırılır. İmplante edilen parçacıkların oluşturduğu akım genellikle mikroamper mertebesindedir ve doz miktarları 10¹⁶-10¹⁷ iyon/cm² civarındadır. Genellikle iyon enerjileri 10 ile 500 KeV arasındadır. 1 ile 10 KeV arasındaki enerjilerde kullanılabilmektedir fakat nüfuz derinliği birkaç nanometre cıvarında oluşmaktadır. 5 MeV gibi yüksek enerjili iyonların kullanılması da mümkündür fakat bunlar hedef malzemede büyük hasara yol açmaktadır. 10 ile 50 KeV arasındaki iyonların nüfuz derinliği iyon ve hedef malzemenin cinsine bağlı olarak 1 nanometre ile 1 mikrometre arasında değişmektedir. Bundan dolayı iyon implantasyonu hedef malzemenin özellikle yüzey yapısını ve kimyasını değiştirmek için kullanışlı bir yöntemdir [31].



Şekil 3.1 İyon implantasyon düzeneğinin şematik gösterimi[31].

3.2 Yapısal İncelemeler

İyon implantasyon yöntemiyle manyetik nano parçacık implante edilmiş olan numuneler üzerindeki yapısal çalışmalar, Philips XL30 SFEG Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntülerinin elde edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek potansiyel altında hızlandırılmış elektron demetinin numune üzerine odaklanması ve bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedir. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü alama işlemi yüksek vakum altında yapılmakta olup görüntü alınacak olan numunenin öncelikle iyice kurutulması gerekmektedir. Eğer incelenecek olan numune iletken değilse yüzeyine ince bir iletken tabaka kaplanmakta ve bu işlem genellikle sputter coating cihazı ile numune yüzeyine altın kaplanması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu temel olarak optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı manyetik lensler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Manyetik lens sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10⁻⁴ Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Şekil 3.2'de taramalı elektron mikroskobu'nun şematik gösterimi gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi

3.3 Mıknatıslanma Ölçüm Tekniği

Mıknatıslanma incelemeleri PPMS (Physical Properties Measurement System) kapsamında bulunan VSM (Vibrating Sample Magnetometer) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mıknatıslanma ölçüm düzeneğinin resmi Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Mıknatıslanma ölçüm düzeneğinin resmi

VSM (Vibrating sample magnetometer) Faraday yasasının ortaya koyduğu, manyetik akı değişimi sonucu üretilen elektromotor kuvvetini temel almaktadır. Yüzey alanı *a* olan *n* sarımlı bir bobin için elektromotor kuvveti

$$V = -na\frac{dB}{dt} \tag{3.1}$$

olarak ifade edilir. Burada *B* manyetik akı olmak üzere eğer bobin *H* sabit manyetik alan içine yerleştirilirse manyetik akı

$$B = \mu_0 H \tag{3.2}$$

şeklinde elde edilir. Burada μ_0 boşluğun manyetik momentidir. *M* mıknatıslanmasına sahip bir numuneyi bobinin içine yerleştirilip, sabit manyetik alan içine yerleştirilirse manyetik akı

$$B = \mu_0 \left(H + M \right) \tag{3.3}$$

şeklinde elde edilir. Buradan ilk duruma ek olarak gelen manyetik akı değişimi

$$\Delta B = \mu_0 M \tag{3.4}$$

dir. (3.1) ve (3.4) denklemlerinden

$$V.dt = -na\mu_0 M \tag{3.5}$$

elde edilir. Bu denklem bobinin çıkış sinyalinin *M* mıknatıslanmasıyla orantılı olduğunu göstermektedir.

VSM'de numuneye ν frekanslı sinüsoidal hareket yaptırılır ve uygun şekilde merkezi olarak yerleştirilmiş toplayıcı bobinlerde indüklenen voltaj elde edilir. Sözü edilen bobinlerdeki elektriksel çıkış sinyali aynı ν frekansına sahiptir. Çıkış sinyalinin şiddeti numunenin manyetik momenti, titreşim genliği ve ν frekansıyla doğru orantılıdır. Basitleştirilmiş bir VSM şematik gösterimi Şekil 3.4'de gösterilmektedir. Ölçüm yapılacak olan numune H_0 manyetik alanının ölçülebildiği bir mıknatısın kutuplarının arasına merkezlenerek yerleştirilir. İnce dikey bir numune çubuğu ile numune ve mıknatısın üstüne yerleştirilmiş transdüsör bölmesi birbirine bağlanır. Transdüsör, osilatör devresinin ürettiği sinüsoidal AC sinyalini, numune çubuğuna dikey sinüsoidal titreşim olarak dönüştürür. Böylece numune düzgün H_0 manyetik alanı içinde sinüsoidal hareket ettirilmiş olur.



Şekil 3.4 VSM şematik gösterimi

Mıknatısın kutupları üzerine yerleştirilmiş bobinler numunenin hareketi sonucu oluşan sinyali toplar. *v* titreşim frekansındaki AC sinyali numunenin manyetik momentinin büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Bununla birlikte AC sinyali aynı zamanda titreşim genliği ve frekansına da bağlı olduğundan, basitce sadece sinyal genliğini dikkate alarak yapılan manyetik moment okumaları, titreşim genliği ve frekansındaki değişimlere bağlı olarak oluşan hatalar içermektedir. Bu tür hataları ortadan kaldırmak için sıfırlama teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerde (şekilde gösterilmeyen) manyetik moment, titreşim genliği ve titreşim frekansıyla değişen ve toplayıcı bobinlerden elde edilen sinyalle aynı davranışı sergileyen referans sinyali oluşturmak için titreşen kondansatör kullanılmaktadır. Referans sinyali ile toplayıcı bobinlerden elde edilen sinyaller aynı davranışı sergilediğinde, titreşim genliği ve frekansının değişmesi sonucu oluşan etkileri ortadan kaldırmak mümkündür. Bu durumda sadece numunenin manyetik moment değeri okumaları elde edilmektedir [32].

3.4 Dielektrik Sabiti Ölçümleri

Bu çalışmada kristallerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi için dielektrik spektroskopi yöntemi öngörülmüş ve incelenen numuneler paralel yüzlü kondansatör haline getirmek için numunelerin yüzeyine sputter coating cihazı ile altın kaplanmıştır. Dielektrik sabitinin elde edilmesi için Agilent A4287 LCR metre kullanılarak 1 MHz ile 3 GHz frekans aralığında kapsitans ve kayıp faktörü ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu değerler kullanılarak dilektrik sabitinin reel ve sanal kısımları aşağıda tarif edildiği gibi hesaplanmıştır.

Paralel yüzlü kondansatör haline getirilen numunelere karşılık gelen elektriksel eşdeğer devre C_x kapasitansı ile buna paralel bağlı bir R_x direncinden oluşmaktadır. Burada C_x numunelerin yük depolama kabiliyetini ve R_x kayıplardan dolayı oluşan ısıyı temsil etmektedir. Şekil 3.5'te dielektrik bir malzeme içeren paralel yüzlü kondansatör ve buna karşılık gelen eşdeğer devre gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Paralel yüzlü kondansatör ve buna karşılık gelen eşdeğer devre.

Buradaki C_x ve R_x değerleri kullanılan LCR metre ile elde edilebilmektedir. Ayrıca ölçülen numunenin kayıp faktörü

$$\tan \delta_x = D_x = \frac{1}{\omega R_x C_x} \tag{3.6}$$

olup burada ω açısal frekanstır ve kayıp faktörü LCR metrede çıkış verisi olarak elde edilebilmektedir. Yapılan ölçümlerde numunelerin dielektrik sabiti hesplamaları için LCR metreden C kapasitans ve D kayıp faktörü verileri alınmıştır. Dielektrik sabitinin reel ve sanal kısmının değerleri

$$\varepsilon' = \frac{C_x d}{\varepsilon_0 A} \tag{3.7}$$

ve

$$\varepsilon'' = D_x \cdot \varepsilon' = D_x \cdot \frac{C_x \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A}$$
(3.8)

şeklinde hesaplanmaktadır. Fakat ölçüm sırasında alınan verilerin kullanılan kablo ve test hücresinden gelen katkıları da içermesinden dolayı ε' ve ε'' hesaplamalarında bazı düzeltmelerin yapılması gerekmektedir. Bunun için düzeltme kompansasyonu yöntemi kullanılmıştır. Buna göre kapasitans ölçümleri tek bir artık bileşenin oluştuğu durumlarda gerçekleştirildiğinde etkin kapasitans değeri basitçe, ölçülen değerden hata değerinin çıkarılmasıyla elde edilebilir. Örneğin Şekil 3.6'daki gibi yapılan kapasitans ölçümlerinde boş kapasitans C_o değeri, ölçülen numunenin C_x kapasitans değerine paralel bağlı gibi davranır. Numune için alınan ölçüm kapasitans değeri C_m 'den C_o kapasitans değeri çıkarılarak numunenin gerçek kapasitans değeri C_x elde edilebilir. C_o değeri cihaza numune bağlamandan açık devre oluşturularak elde edilir [33].



Şekil 3.6 Düzeltme kompansasyonu [33]

Düzeltme kompansasyonu yöntemine dayanarak numunenin C_x kapasitans değerinin elde edilmesiyle birlikte numunelerin dielektrik sabitinin sanal kısmı ε " için $D_x.C_x$ değerinin de hesaplanması gerekmektedir. Bunun için kablo ve test hücresinin oluşturduğu sistemin numuneye paralel bağlı bir kondansatör olduğu kabul edilmiştir. Şekil 3.7'de bu sistemin eş değer devresi gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Test hücresine numune bağlandığında numuneyle birlikte kablo ve test hücresinin eşdeğer devresi.

Burada C_o ve R_o test hücresi açık devre durumunda iken ölçülen kapasitans ve direnç değerleri, C_x ve R_x numuneye ait kapasitans ve direnç değerleri, C_m ve R_m ise test hücresine numunenin bağlı olduğu durumda ölçülen kapasitans ve direnç değerleridir. Buna göre

$$C_m = C_x + C_o \tag{3.9}$$

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_o}$$
(3.10)

dır. Açık devrenin kayıp fakörü,

$$D_o = \frac{1}{\omega C_o R_o} \tag{3.11}$$

dır. Test hücresine numune bağlı iken oluşan sistemin kayıp faktörü,

$$D_m = \frac{1}{\omega C_m R_m} \tag{3.12}$$

olup bu değerler LCR metreden çıkış verisi olarak elde edilmektedir. Dielektrik sabitinin sanal kısmının hesaplanması için gerekli olan $D_x C_x$ değeri ise

$$D_x C_x = \frac{1}{\omega R_x} \tag{3.13}$$

dir. Denklem 3.10'dan elde edilen $\frac{1}{R_x}$ ifadesi denklem 3.13'te yerine yazılırsa

$$D_x C_x = \frac{1}{\omega R_m} - \frac{1}{\omega R_o}$$
(3.14)

şeklinde elde edilir. Burada $\frac{1}{\omega R_m} = D_m \cdot C_m$ ve $\frac{1}{\omega R_o} = D_o \cdot C_o$ dir. Böylece

$$D_x C_x = D_m C_m - D_0 C_0 \tag{3.15}$$

olarak elde edilir. Böylece dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları

42

ve

$$\varepsilon' = \frac{d}{\varepsilon_0 A} (C_m - C_o) \tag{3.16}$$

ve

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 A} (D_m C_m - D_o C_o) \tag{3.17}$$

formülleri kullanılarak hesaplanmıştır.

3.5 Manyetodielektrik ölçümler

Manyetodielektrik veya Manyetokapasitans etki manyetik alan ile dielektrik sabitinin değişimini ifade etmektedir. Bölüm 3.4'de açıklanan dielektrik sabiti ölçümleri manyetik alan olmadan ve Bruker EMX EPR spektrometresinin elektro mıknatısı kullanılarak uygulanan 5, 10, 15 ve 20 KOe şiddetindeki manyetik alanların etkisi altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca incelenen numulere göre seçilen sabit bir frekansta dielektrik sabitinin reel kısmının manyetik alan bağıntıları da incelenmiştir. Manyetik alan implantasyon yapılmış yüzeye paralel yönde uygulanmıştır. Numunelerin manyetik alan altında dielektrik sabiti ölçümleri için mıknatısın kutupları arasına sığabilecek bir test hücresi hazırlanarak koaksiyel kablo ile mıknatısın kutupları arasına sarkıtılmıştır. Yapılan ölçümler sırasında koaksiyel kablonun manyetik alandan az da olsa etkilenmesiyle mekanik konumunun değistiği ve ölçülen kapasitans değerlerini etkilediği gözlenmiştir. Bunun ortadan kaldırılması için koaksiyel kablo alüminyum folyo ile sarılıp bir PVC borunun içine yerleştirilmiştir. Uygulanan manyetik alanın etkisi ile dielektirk sabitinin reel kısmının yüzdelik değişim oranları $\left(\frac{\varepsilon'(H) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)}\right) \times 100$ şeklinde hesaplanmıştır. Sekil 3.8'da dielektrik ve manyetodielektrik ölçümlerin alındığı sistemin resmi gösterilmektedir.



Şekil 3.8 Dielektrik ve manyetodielektrik ölçüm sistemi

3.6 Manyetik Rezonans Tekniği

Elektronun manyetik momenti ve uygulanan *H* manyetik alanı arasındaki etkileşme aşağıdaki Hamiltonienle temsil edilir.

$$\mathcal{H} = -\mu_e \cdot H \tag{3.20}$$

$$\mathcal{H} = g \mu_B H m_s \tag{3.21}$$

Burada g spektroskopik yarılma faktörü, μ_B Bohr magnetonu ve m_s spin açısal momentumudur. Homojen bir manyetik alanda serbest elektronun spin açısal momentumu $\pm \frac{1}{2}$ değerlerine sahiptir ve bu da spinin alanla aynı veya zıt yönelmesine karşılık gelir. Bu iki yöneliş, değerleri $\pm \frac{1}{2}g\mu_BH$ olan elektron Zeeman enerji düzeyleridir. Buna göre iki Zeeman düzeyi arasında geçiş olması için rezonans koşulu

$$hv = g\mu_B H \tag{3.22}$$

dir. Bu *H* doğru akım manyetik alanında bu alana dik bir mikrodalga alanı ile sağlanır. Yani iki Zeeman enerji düzeyindeki spinlerin Boltzmann dağılımına mikrodalga alanı geçişler yaptırır ve Şekil 3.9'da görüldüğü gibi enerji soğurulması olur.



Şekil 3.9 Enerji düzeylerinin yarılması ve EPR geçişi

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrometrelerinde rezonans kosulunda da görüldüğü gibi elektromanyetik dalga frekansının değişken, manyetik alan şiddetin sabit veya manyetik alan şiddetinin değişken, elektromanyetik dalga frekansının sabit tutulması şeklinde rezonansın gözlemlenmesi gerçekleştirilebilir. Elektromanyetik dalga frekansını değiştirebilecek cihazların maliyetinin yüksek oluşundan genellikle sabit frekanslı elektromanyetik dalga uygulanarak manyetik alan şiddetinin doğrusal bir şekilde değiştirilmesi ile rezonans gözlenmektedir. EPR spektrometrelerinde çoğunlukla 8-10 frekans GHz (X-band) aralığında elektromayetik dalgalar kullanılmaktadır. Ayrıca bu frekans aralığından daha düşük ve yüksek frekansların kullanıldığı spektrometrelerde mevcuttur. Kullanılan diğer frekans aralıkları 1-2 GHz (L-band) ve 2-4 GHz (S-band), 35 GHz (Q-band) ve 95 GHz (W-band) şeklindedir. Şekil 3.10'da EPR spektrometresinin şematik gösterimi gösterilmektedir.



Şekil 3.10 EPR spektrometresinin Şematik gösterimi

Temel olarak bir EPR spektrometresi mikro dalga kaynak sistemi, kavitekılavuz sistemi, mıknatıs sistemi ve dedektör sistemlerinden oluşmaktadır. Mikro dalga kaynak sisteminin temel elemanı *Klystron* olup küçük bir frekans aralığında mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Klystronda üretilen mikrodalgalar zayıflatıcıya gönderilerek numune üzerine gönderilecek olan mikrodalgaların şiddeti ayarlanır. Şiddeti ayarlanan mikrodalgalar karıştırıcıya gönderilerek numunenin yerleştirildiği kaviteye yönlendirilirler. EPR kavitesi dikdörtgen prizması şeklinde metal bir kutu olup boyutları içine gönderilen mikrodalganın duran dalga olarak oluşmasına olanak sağlayacak şekilde belirlenir. Bir X-Band kavitesinin boyutları 1x2x3 cm civarındadır. Şekil 3.11'de EPR kavitesinde oluşan duran dalgalın manyetik ve elektrik alan bileşenleri gösterilmektedir.



Şekil 3.11 EPR kavitesinde oluşan duran dalganın manyetik ve elektrik alan bileşenleri

Kavitenin tam merkezinde manyetik alan bileşeni maksimum ve elektrik alan bileseni minimum değerine sahiptir. EPR deneylerinde elektromanyetik dalganın etkin bileşeni manyetik alan bileşenidir ve numune kavitenin tam merkezine yerlestirilir. Ayrıca dışarıdan uygulanan harici manyetik alan, mikrodalga alanın manyetik alan bileşenine dik olacak şekilde uygulanır. Harici manyetik alan uvgulamak için demir çekirdek etrafina sarılmış telden akım geçirilerek elde edilen elektromiknatislar kullanılmaktadır. Manyetik alan şiddeti telden geçen akımla orantılı olduğundan bir güç kaynağı ile akım kontrolü yapılarak manyetik alan şiddeti ayarlanır. Kaviteye gönderilen mikrodalga alanının bir kısmı örnek tarafından soğurulur ve kaviteden yansıyan mikrodalga karıştırıcıya gelerek dedektöre yönlendirilir. Dedektörde bu mikrodalga ile orantılı elektrik akımı oluşur. Yansıyan mikrodalga siddeti rezonans durumunda azalacağından dedektör akımında değişme gözlenir. Bu akım sinyalleri sinyal yükseltici tarafından yükseltilir ve sinyalın manyetik alana karşı değişimi kaydedilir. EPR spektrometrelerinde bütün bileşenler bilgisayar kontrolünde olup kaydedilen soğurma spektreleri genellikle Gaussian dağılım sergilemektedir. Rezonans alanının kolaylıkla belirlenmesi için soğurma piklerinin birinci türevi alınarak çıkış verisi olarak akrana çizdirilir. Şekil 3.12'de elde edilen bir soğurma piki ve birinci türevi gösterilmektedir.



Manyetik alan şiddeti Sekil 3.12 EPR spektresinde elde edilen soğurma piki ve birinci türevi

EPR soğurma pikinin tepe noktasındaki manyetik alan değeri rezonans alanına karşılık gelmektedir ve soğurma pikinin birinci türevi alındığında tepe noktasında birinci türev değeri sıfır olmakta ve rezonans alanı kolaylıkla elde edilebilmektedir.

EPR spektrometrelerinde manyetik alan şiddeti Gauss veya mTesla cinsinden ifade edilmektedir.

İncelenen numunelerin EPR ölçümleri, elektrik alanın malzemelerin manyetik özellikleri üzerindeki etkisinin gözlenmesi amacıyla elektrik alan altında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Şekil 3.13'te gösterilen Bruker EMX EPR spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır.



Şekil 3.13 Bruker EMX EPR spektrometresi

Elektrik alan uygulamaya imkan sağlayacak hazır bir örnek tutucu olmadığından farklı uzunluklardaki 4mm çapında iki kuartz silindir amaca uygun şekilde biçimlendirilerek paralel yüzeyler oluşturulmuş ve bu yüzeyler termal evaporasyon yöntemiyle alüminyum kaplanmıştır. Güç kaynağı bağlantısı için 0,25mm çapında bakır tel kullanılmıştır. Şekil 3.10'da tasarlanan örnek tutucunun resmi gösterilmektedir.



Şekil 3.14 Tasarlanan EPR örnek tutucu

4 DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Yapısal ve Manyetik İncelemeler

Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ ve Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kompozit malzemelerinde, implantasyon işlemi sonucunda yüzey yapısının ne şekilde oluştuğunun anlaşılması için implantasyon yapılmış yüzeylerin SEM görüntüleri elde edilmiş ve manyetik düzenin oluşup oluşmadığının anlaşılması için de numunelerin mıknatıslanma incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 Fe ve Co İyonları İmplante Edilmiş SrTiO₃ ve BaTiO₃ Kompozit yapıların SEM İncelemeleri

Fe ve Co nanopartikülleri içeren SrTiO₃ ve BaTiO₃ kompozit malzemelerin SEM tekniği ile elde edilen yapısal inceleme sonuçları Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Fe nanopartikülleri içeren SrTiO₃ kompozit yapıların SEM görüntüleri



Şekil 4.2 Co nanopartikülleri içeren BaTiO3 kompozit yapıların SEM görüntüleri

Şekil 4.1 ve 4.2'de SEM görüntüleri gösterilen örnekler en yüksek dozlarda $(1,5x10^{17} \text{ iyon/cm}^2)$ iyon implantasyonu yapılmış örnekler olup resimlerden de görüldüğü gibi, implantasyon sonucu SrTiO₃ kristali yüzeyinde 100 nm ile 3 µm arasında değişen ve BaTiO3 kristali yüzeyinde 100 nm ile 10 µm arasında değişen çeşitli boyutlarda manyetik kümeler ve partiküller oluşmuştur.

4.1.2 Fe ve Co İyonları İmplante Edilmiş SrTiO₃ ve BaTiO₃ Kompozit yapıların Mıknatıslanma İncelemeleri

VSM (Vibrating Sample Magnetometer) cihazı ile Fe ve Co implante edilmiş SrTiO₃ ve BaTiO₃ kristallerinin mıknatıslanma ölçüm sonuçları Şekil 4.3 ve 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Fe implante edilmiş SrTiO₃ kristalinde mıknatıslanmanın manyetik alan şiddeti ile değişimi



Şekil 4.4 Co implante edilmiş BaTiO₃ kristalinde mıknatıslanmanın manyetik alan şiddeti ile değişimi.

Ölçümler 305K sıcaklığında ve implantasyon yapılmış yüzeylere paralel ve dik yönlerde olmak üzere iki farklı geometride gerçekleştirilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, ölçümler sonucunda implantasyon yapılmış her iki kristalde de ferromanyetik özelliklerin ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Şekillerdeki ferromanyetik histerisis döngülerinden mıknatıslanması yüksek olanlar, implantasyon yüzeyine paralel yönde, düşük olanlar ise implantasyon yüzeyine dik yönde alınan ölçümler sonucunda kaydedilmiştir. Böylece, implantasyon sonucu kristallerin yüzeyine yakın bölgelerde kümeler halinde dizilmiş ve daha önceki SEM görüntülerinde tespit edilmiş Fe ve Co nano parçacıklardan oluşan ferromanyetik sistemden bahsedilebilir. Ayrıca, her iki resimdeki histerisis döngülerinde, yüzeye paralel ve dik yönde ortaya çıkan fark (anizotropi) ferromanyetik ince filmlerin karakteristik davranışı olup, implantasyon sonucunda ortaya çıkan kristal içinde manyetik nano parçacık sisteminin ferromanyetik ince film yapılara benzer tavır sergilediği görülmektedir.

4.2 Dielektrik ve Manyetodielektrik Ölçümler

4.2.1 Co İyonu İmplante Edilmiş BaTiO₃ Kompozit Malzemelerin Dielektrik Sabiti Ölçümleri

Saf BaTiO₃, 0.5×10^{17} ve 1.5×10^{17} iyon/cm² dozunda Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin oda sıcaklığında 1 MHz ile 3 GHz frekans aralığında dielektrik sabiti ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.5 ve 4.6 da dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları için elde edilen frekans bağıntıları gösterilmektedir.



dozunda Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağıntısı.

Şekil 4.5'e bakıldığında implantasyon yapılmış numunelerin dielektrik sabitlerinin, saf numunenin dielektrik sabitinden yüksek olduğu görülmektedir. Böyle bir davranış BaTiO₃ gibi oda sıcaklığında yüksek ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklere sahip kompozit malzemelerde beklenen bir durumdur. Piezoelektrik özellik gösteren malzemelerde, uygulanan deformasyon sonucu kutuplanmalar oluşmaktadır. BaTiO₃ kristaline Co iyonlarının implante edilmesi, kristal içinde deformasyonların oluşmasına neden olmakta ve buna bağlı olarak kutuplanmalar oluşmakta ve bu da dielektrik sabitinin yükselmesine neden olmaktadır. Ayrıca implantasyon dozunun artması, deformasyonun artmasına ve dielektrik sabitinin implantasyon dozu ile orantılı bir şekilde yükselmesine neden olmaktadır. Ayrıca Şekil 4.6'da görüldüğü gibi implantasyon dozunun artması dielektrik sabitinin sanal kısmının da yükselmesine neden olmaktadır.



dozunda Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin sanal kısmının frekans bağıntısı.

4.2.2 Fe İyonu İmplante Edilmiş SrTiO₃ Kompozit Malzemelerin Dielektrik Sabiti Ölçümleri

Saf SrTiO₃, $1,0x10^{17}$ ve $1,5x10^{17}$ iyon/cm² dozunda Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristallerinin oda sıcaklığında 1 MHz ile 3 GHz frekans aralığında dielektrik sabiti ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.7 ve 4.8'de dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları için elde edilen frekans bağıntıları gösterilmektedir.



Şekil 4.7 Saf SrTiO₃ ile 1,0x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağıntısı.



Şekil 4.8 Saf SrTiO₃ ile 1,0x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin sanal kısmının frekans bağıntısı.

SrTiO₃ kristallerinin dielektrik spektrumlarına bakıldığında Fe iyonu implantasyonu sonucunda dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarında değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. Fakat, dielektrik sabitinin reel kısmındaki değişim implantasyon dozu ile orantılı bir şekilde gerçekleşmemektedir. SrTiO₃ kristali oda

sıcaklığında paraelektrik fazda olup piezoelektrik özellik göstermemektedir. Bu nedenle SrTiO₃ kristalinin dielektrik sabitindeki değişimler BaTiO₃ kristallerinde meydana gelen değişimlere oranla çok küçük kalmakta ve oluşum mekanizması açısından farklı nedenlerden oluşmaktadır. Olası nedenlerden biri implantasyon işlemi sonucunda kristal yüzeyinde kusurların oluşması ve bu kusurlara bağlı olarak yüzeyde bölgesel yük yoğunluklarının oluşmasıdır.

İncelenen bütün numunelerin dielektrik davranışları kutuplanabilir dielektriklerin frekans ilişkilerini ifade eden Debye eşitliklerine uygun davranış sergilemektedir. Debye eşitliklerinde dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
 ve $\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada ε_s ve ε_{∞} sırasıyla DC alanda ve sonsuz frekanstaki dielektrik sabiti, ω açısal frekans ve τ kutuplanmanın durulma zamanı olup moleküllerin hareketinin bir ölçüsüdür. Dielektrik sabitinin sanal kısmının maksimum olduğu frekans rezonans frekansı olarak ifade edilir $\omega_r \cdot \tau = 1$ koşulu sağlandığında dielektrik sabitinin sanal kısmını maksimum değerine ulaşmaktadır. Ayrıca durulma zamanı $\tau = \tau_0 \exp[E_a/k_bT]$ şeklinde ifade edilmektedir. Burada E_a kutuplanma aktivasyon enerjisi, k_b Boltzman sabiti, T sıcaklık ve τ_0 kutuplanmaya teşebbüs zamanıdır.

İncelenen numunelerin dielektrik spektrumlarına bakıldığında frekansın artmasıyla dielektrik sabitinin reel kısmının azaldığı ve yüksek frekanslara çıkıldığına frekans bağımlılığının azalmakta olduğu ve dielektrik sabitinin sanal kısmının bir maksimumdan geçtiği görülmektedir. Bunun nedeni uygulanan elektrik alanın frekansı rezonans frekansından düşük olduğu zaman kutuplanma kolaylıkla gerçekleşebilmekte ve bu durumda kayıplar ihmal edilebilecek kadar düşük olmaktadır. Elektrik alanın frekansı artırılıp rezonans frekansına yaklaşıldığında elektrik alan ile kutuplanma arasında faz farkı oluşmakta ve kayıplar artmaya başlamaktadır. Elektrik alanın frekansı rezonans frekansına eşit olduğunda kayıplar maksimum olmakta ve elektrik alan frekansına rezonans kutuplanma oluşamamakta ve dielektrik sabiti frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Bu durumda kutuplanma oluşmadığından kayıplarda oluşmamaktadır.

4.2.3 Co İyonu İmplante Edilmiş BaTiO₃ Kompozit Malzemelerin Manyetodielektrik Ölçümleri

Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin bölüm 4.1'de gösterilen dielektrik sabitinin frekans bağıntıları, iplantasyon yapılan yüzeye paralel yönde uygulanan 0, 5, 10, 15 ve 20KOe şiddetindeki manyetik alanlar altında ölçülerek dielektrik sabitinin reel (ε') kısımının değişimlerinin ve yüzdelik değişim oranlarının frekans bağıntıları elde edilmiştir. Şekil 4.9 ve 4.10 da BaTiO₃ numunelerinin 20KOe manyetik alan altındaki dielektrik spektrumu ile manyetik alan olmadan elde edilen dielektrik spektrumu arasındaki fark ve yüzdelik değişim oranı gösterilmektedir.



Şekil 4.9 Saf BaTiO₃ ile 0,5x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 20KOe manyetik alan etkisi ile değişiminin frekans bağıntısı.



Şekil 4.10 Saf BaTiO₃ ile 0,5x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 20KOe manyetik alan etkisi ile yüzdelik değişim oranının frekans bağıntısı.

Şekil 4.11'de 0,5x10¹⁷ iyon/cm² dozu ile Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinin dielektrik sabitinin reel kısmının farklı manyetik alanlar altındaki yüzdelik değişim oranlarının frekans bağıntıları gösterilmektedir.



Şekil 4.12 ve 4.13 te 0.5×10^{17} ve 1.5 iyon/cm² dozu ile Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 15 MHz frekansında

manyetik alan etkisi ile nasıl değiştiği gösterilmektedir. Manyetik alan implantasyon yapılmış yüzeye paralel olarak uygulanmıştır. Manyetik alan değeri öncelikle 0 dan 20KOe değerine kadar 1KOe adımlarla artırılmış ve sonrasında 20 KOe ten 0 doğru aynı şekilde azaltılarak ölçümler alınmıştır. Daha sonra numune 180⁰ döndürülerek ilk aşamada yapılan işlemler tekrarlanmıştır.



Şekil 4.12 0,5×10¹⁷ ion/cm² dozu ile Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinin dielektrik sabitinin 15 MHz frekansında manyetik alan bağımlılığı.



Şekil 4.13 1,5×10¹⁷ ion/cm² dozu ile Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinin dielektrik sabitinin 15MHz frekansında manyetik alan bağımlılığı.
Şekil 4.9 ve 4.10'a bakıldığında saf BaTiO₃ kristalinde manyetik alan etkisi ile oluşan değişimler, implantasyon yapılmış kristallere oranla çok düşük olmakta ve bu değişimlerin ölçüm sisteminin manyetik alandan etkilenmesi sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin manyetik alan etkisi ile değişiminin, frekans bağıntıları ile dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağıntıları arasındaki benzerlik dikkat çekmektedir. Kristal yüzeyindeki manyetik kümelerin varlığı ve manyetik alan altında bu bölgelerin manyetostriktif etkilerden dolayı kristalde gerilmeler oluşturması sonucunda, var olan deformasyona ek olarak manyetik alan tarafından indüklenen ek bir deformasyon oluşmaktadır. Bu indüklenmiş deformasyonlardan dolayı kutuplanmalar oluşmakta ve indüklenen bu kutuplanmalar dielektrik sabitinin artmasına neden olmakta ve bu artışlar dielektrik sabitinin reel kısmı ile benzer davranış sergilemektedir. İmplantasyon dozunun artması manyetik alan etkisi ile dielektrik sabitindeki değişimlerin artmasına neden olmaktadır.

Şekil 4.12 ve 4.13'e bakıldığında dielektrik sabitnin 15MHz frekansında manyetik alanın 0 dan 20KOe artırılırken artması ve azaltılırken aynı değerlerden geçmemesi indüklenen kutuplanmanın hafiza etkisi gösterdiği sonucunu ortaya koymaktadır. Ayrıca manyetik alanın azalmasıyla dielektrik sabitinin az da olsa artmaya devam etmesi ve manyetik alan ters çevrildiğinde aynı değerden başlamaması kristal içindeki indüklenmiş kutuplanmanın zamana bağlılık gösterdiğini göstermektedir. Manyetik alan ters çevrildikten sonra dielektrik sabitinin artmaya devam etmesi, implantasyon sonucunda oluşan manyetik kümelerin domein yapısına sahip olabileceğinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

4.2.4 Fe İyonu İmplante Edilmiş SrTiO₃ Kompozit Malzemelerin Manyetodielektrik Ölçümleri

Bölüm 4.2.3'te verilen Co iyonu implante edilmiş BaTiO3 kristalleri için yapılan işlemlerin aynısı Fe iyonu implante edilmiş SrTiO3 kristalleri için de yapılmıştır. Şekil 4.14 ve 4.15'te SrTiO₃ numunelerinin 20KOe manyetik alan altında ki dielektrik spektrumu ile manyetik alan olmadan elde edilen dielektrik

spektrumu arasındaki fark ve yüzdelik değişim oranlarının frekans bağıntıları gösterilmektedir.



Şekil 4.14 Saf SrTiO₃ ile 1,0x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 20KOe manyetik alan etkisi ile değişiminin frekans bağıntısı.



Şekil 4.15 Saf SrTiO₃ ile 1,0x10¹⁷ ve 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozunda Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristallerinin dielektrik sabitinin reel kısmının 20KOe manyetik alan etkisi ile yüzdelik değişim oranının frekans bağıntısı.

Saf BaTiO₃ ve SrTiO₃ kristallerinin tümünde manyetik alan etkisi ile dielektrik sabitinin ve yüzdelik değişiminin karakteristik yapısı aynı olup değişimler implantasyon yapılmış BaTiO₃ kristallerine oranla çok düşüktür. Bu değişimlerin ölçüm sisteminin manyetik alandan etkilenmesi sonucunda ortaya çıktığı düşünülmekte ve Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristalleri için olası manyeto dielektrik etkinin bu sistemle ortaya çıkarılamayacağı sonucuna varılmıştır.

4.3 Manyetik Rezonans Ölçümleri

4.3.1 Co İyonu İmplante Edilmiş BaTiO₃ Kompozit Malzemelerin Ferromanyetik Rezonans (FMR) Ölçümleri

Manyetik rezonans ölçümleri çalışma grubumuzca gerçekleştirilmiş olup Co iyonu implantasyonu yapılmış BaTiO₃ kristalinin out-of-plane geometride ferromanyetik rezonans ölçüm sonuçları şekil 4.16'da gösterilmektedir.



Şakil 4.16 Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinde a) Ferromanyetik Rezonans alanının açısal bağıntısı. b) FMR spektresi

Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristali için numunenin yönelimine göre ortaya çıkan FMR çizgi bağıntısı, ref. 34 te detaylıca açıklanan granüler manyetik filmler için elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Burada granüler manyetik tabakadan elde edilen rezonans sinyali, parçacıkların manyetik mometlerinin toplu hareketi sonucunda oluşmaktadır. Makroskopik açıdan bakılırsa granüler filmlerde oluşan durum ile sürekli manyetik ince filmlerde oluşan durum arsında pek bir fark olmaması g-faktörünün ve mıknatıslanmanın etkin değerlerinin elde edilmesi için manyetik ince filmler için kullanılan yaklaşımın kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Dolayısıyla granüler filmlerin herhangi bir yönelimi için manyetik serbest enerji ifadesi sürekli filmlerin ki ile aynı formu almakta ve aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$E = E_z + E_b$$

$$E_z = -M_0 H(\sin\theta \sin\theta_H \cos(\phi_H - \phi) + \cos\theta \cos\theta_H)$$

$$E_b = K_{eff} \cos^2\theta, \ K_{eff} = (2\pi M_0 - K_\perp)$$
(4.1)

Burada E_z ve E_b sırsıyla Zeeman ve bulk anizotropi enerjisi, M_o doyum mıknatıslanması, θ ve ϕ M mıknatıslanması için küresel koordinatlardaki açılar, ϕ_H ve θ_H uygulanan H manyetik alanı için küresel koordinatlardaki açılardır. K_{\perp} dik anizotropi sabiti, K_{eff} etkin bulk (şekil-demıknatıslanma) anizotropi sabiti olup etkin mıknatıslanma M_{eff} ile arasında $4\pi M_{eff} = 2K_{eff} / M_0$ bağıntısı vardır. Ferromanyetik rezonans için rezonans ifadesi

$$\frac{\omega_o}{\gamma} = \frac{1}{M\sin\theta} \left(E_{\theta\theta} E_{\varphi\phi} - E_{\theta\phi}^2 \right)^{1/2}$$
(4.2)

şeklinde olup, burada $E_{\theta\theta}$ ve $E_{\phi\phi}$ sırasıyla *E*'nin θ ve ϕ 'ye göre ikinci türevleridir. Denklem (4.1) ve (4.2) kullanılarak rezonans ifadesi

$$\left(\frac{w}{\gamma}\right)^{2} = \left[H\cos(\theta_{H} - \theta) - 4\pi M_{eff}\cos^{2}\theta\right] \mathbf{x} \left[H\cos(\theta_{H} - \theta) - 4\pi M_{eff}\cos 2\theta\right] \quad (4.3)$$

şeklinde elde edilmektedir.

g-faktörü ve etkin mıknatıslanma değerleri out of plane geometride numunenin dönme açısına bağlı olarak rezonans alanındaki değişimlerden, sırasıyla 2.1 ve 630G olarak hesaplanmıştır. Co implante edilmiş BaTiO₃ için gözlemlenen ferromanyetik özellikler yüksek yoğunlukta implantasyon sonucunda oluşan manyetik nanoparçacıklar arasındaki ref. 25'te detaylıca açıklanan dipol-dipol etkileşmelere bağlanabilir. Buradaki durum nano parçacıklar arsındaki mesafe parçacık boyutlarıyla mukayese edilebilir düzeyde olduğunda dipol-dipol etkileşmeler parçacıkların manyetik momentlerinin çiftlenmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak granüler yapı, parçacıklar arasında doğrudan temas olmaksızın sürekli ferromanyetik düzen gibi davranmaktadır [35].

Ayrıca kristal yüzeyine dik olarak uygulanan elektrik alan etkisi ile FMR pikinde kaymaların olduğu gözlenmiş olup Şekil 4.18 de Co iyonu implante edilmiş BaTiO3 kristelinin FMR pikinin elektrik alan bağıntısı gösterilmektedir.



Şekil 4.17 Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristelinin FMR alanının elektrik alan bağıntısı gösterilmektedir.

4.3.2 Co İyonu İmplante Edilmiş BaTiO₃ Kompozit Malzemelerin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Ölçümleri

Elektrik alan altında EPR ölçümleri, elektrik alanın EPR spektrumlarına etkisinin gözlenmesi amacıyla yapılmıştır. Tasarlanan örnek tutucu ile alınan

ölçümlerde Co iyonu implantasyonu yapılmış BaTiO₃ kristalinde EPR pikleri gözlenmiş olup Şekil 4.25'te elde edilen pikler gösterilmektedir.



Şekil 4.18 Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristaline farklı voltajlar uygulandığı durumlarda EPR spektrumları.

Ölçümler 0 ile 300 V arasında uygulanan farklı voltajlar altında alınmış olup uygulanan elektrik alan, manyetik alana ve implantasyon yapılan yüzeye dik yöndedir. Şekil 4.25'deki iki pikin elektriksel alanın etkisi ile birbirinden uzaklaşarak kaydıkları gözlemlenmiştir. En yüksek voltaj değerinde yaklaşık 40 Oe'lik bir kaymanın oluştuğu görülmektedir. Voltaj uygulanan örneğin kalınlığı 0.4 mm olduğundan uygulanan alanın şiddetinin en yüksek değeri 7500 V/cm civarındadır. Bu değer kristal içindeki alanlardan düşük olsa da Spin-Hamiltonyenin kristal alan kısmına küçük bir pertürbasyon etkisi şeklinde dahil edilebilir. Ayrıca Rado manyetoelektrik özellik gösteren malzemelerde sistemin Hamiltonienine elektrik alan sonucunda spekroskopik yarılma faktörü g'nin değişmesine sebep olan $\pm g\mu_B a S_z^2 E$ şeklinde bir ifadenin eklenebileceğini göstermiştir. Burada *g* spektroskopik yarılma faktörü, μ_B Bohr magnetonu, *a* kristale özgü bir sabit, S_z spinin z bileşenini gözteren operatör ve *E* elektrik alandır [36].

5 SONUÇ

- Yapılan yapısal ve mıknatıslanma incelemelerinden, implantasyon işlemi sonucunda her iki kristal grubunda kümelenmiş halde manyetik parçacıkların oluştuğu ve bunların oda sıcaklında ferromanyetik özellik gösterdikleri gözlenmiştir.
- İyon implantasyonu işlemi sonucunda incelenen kristallerin yüzeyinde kusurların ve tanecikli yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Herhangi bir kristal örgüde kusurların oluşması kusurların bulunduğu bölgede deformasyona sebep olmakta ve deformasyon sonucu piezoelektrik özelliğe sahip kristallerde kutuplanmaya sebep olmaktadır. Ayrıca yüzeyde tanecikli yapının oluşması bölgesel yük yoğunluklarına sebep olmakta ve bu durum kristallerin dielektrik özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır. Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinin dielektrik spektrumlarına bakıldığında implantasyon işleminin yapılması ve dozunun artmasıyla dielektrik sabiti ve kayıpların deformasyon sonucu oluşan kutuplanmalara bağlı olarak yükseldiği gözlenmiştir. Fe iyonu implante edilmiş SrTiO₃ kristali için aynı durum söz konusu olmayıp dielektrik sabitindeki değişimler yüzeyde meydana gelen kusurlar sonucu bölgesel yük yoğunluklarının oluşmasına bağlanabilir.
- Manyetodielektrik özelliklere bakıldığında implantasyon yapılmış BaTiO₃ kristallerinde dielektrik sabitinin manyetik alan etkisi ile değişimleri, dielektrik spektrumları ile benzer davranış sergilemektedir. Ayrıca 15MHz frekansında yapılan manyetik alan taramasında manyetik alanın artışı ile dielektrik sabiti artmakta ve azaltılmasıyla aynı noktalardan geçmemekte yani manyetik alan sonucu indüklenen kutuplanmalar hafiza etkisi göstermektedir. Manyetik alan ters çevrildiğinde dielektrik sabiti artmaya devam etmektedir. Saf BaTiO₃ ve SrTiO₃ kristallerinin tümünde manyetik alan etkisi ile oluşan dielektrik sabiti değişimleri hem boyut olarak hem de karakteristik yapı

olarak aynı tavırı sergilemekte ve bu değişimlerin ölçüm siteminin manyetik alandan etkilenmesi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

• Co iyonu implante edilmiş BaTiO₃ kristalinin ferromanyetik rezonans incelemsi sonucunda manyetik nano parçacıkların aralarında doğrudan temas olmaksızın dipol-dipol etkileşmelere bağlı olarek manyetik momentlerinin çiftlendiği ve sürekli ferromanyetik düzen gibi davrandıkları sonucuna varılmıştır. Elektrik alan etkisi altında EPR ölçümlerinde ise elektrik alan şiddetinin artmasıyla, gözlenen her bir pikte kaymalar oluşmakta ve ardışık iki pikin birbirinden uzaklaşarak kaydığı gözlenmiştir. Burada Uygulanan elektrik alan kristal alanlarına katkı yapmakta ve sistemin simetrisi üzerinde etki yaparak spektroskopik yarılma faktörünün değişmesine neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca elektrik alan etkisi ile FMR pikinde kaymaların olduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- 1. J.F.Scott et al. Application of Modern Ferroelectrics, Science 315, 954, 2007.
- Nicola A. Spaldin and Manfred Fiebig, 2005, Science vol 309, The Renaisence of Magnetoelectric Multiferroics.
- 3. G. Catalan, App. Phy. Lett. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling. 88, 102902, 2006.
- 4. Manfred Fiebig, J.Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005), 132-152.
- 5. H. Fröhlich, Theory of Dielectrics Dielectric Constant and Dielectric Loss, Oxford Clarendon press, 1949.
- 6. C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, 1955.
- 7. Kao, Kwan Chi, Dielectric Phenomena in Solids, Elsevier, 2004
- W.D Callister, Materials Science and Engineering an Introduction, New york: John Wiley & soons 7th edition, 2007.
- 9. D. Damjanovic, Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Prop. Of Ferroelectric Thin Films and Ceramics. Rep. Prog. Phys, **61**,1267-1324. 1998.
- 10. Gorur G. Raju, Deilectrics in Electric Fields, Marcel Dekker inc., 2003.
- 11. A. Oktay ve G. İyibakanlar, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, Ocak 2007, Cilt 3 Sayı 1 (11-19).
- 12. Url: http://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_spectroscopy.
- 13. K. Uchino, Ferroelectric Devices, Marcell Dekker inc. 2000.

- Karin M. Rabe, Charles H. Ahn, Jean-Marc Triscone, Physics of ferroelectrics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- M.E. Lines and A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Metarials, Clarendon Pres, 1977.
- A. Von Hippel, Ferrelectricty, Domain Structure and The Phase Transition of Barium Titanate, Rew. of Modern Physics, Vol. 22 1950.
- M. Trainer, Ferroelctricty: Measuerements of the dielectric susceptibility of strontium titanate at low temperatures. Am. J. Phys.69(9) 2001).
- E. Heifets, E. Kotomin and V. A. Trepakov, J. Phys.: Condens. Matter, 18 (2006) 4845-4851.
- 19. Fujimotu Minoru, The Physics of Structural Phase Transitions 2nd ed., 2003.
- J. Hemberger, M. Nicklas, R. Viana, P. Lunkenheimer, A. Loidl and R. Böhmer, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 4673–4690.
- M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y. J. Shan and T. Nakamura, Physical Review Letters, 0031-9007/99/82(17)/3540(4).
- 22. M. Lezaic, 40th IFF Springschool, 2009, Spintronics, From GMR to Quantum Information, Lecture Notes.
- 23. W. Eerenstain et al Multiferroic and Magnetoelectric Materials, nature 05023 759-765, 2006.
- L. W. Martin et al. Multiferroic and Magnetoelectrics: Thin films and Nanostructures J.Phys: Condens. Matter 20 (2008) 434220 (13pp)].
- 25. G.A. Smolenskii and I.E. Chupis, Ferroelectromagnets, Sov.Phys. Usp. 25(7),1982

- J. J. Betouras et al, Multiferroicity Induced by Dislocated Spin-DensityWaves, PRL 98, 257602 (2007).
- 27. J.wang et.al. Science 299(5613)1719-1722, 2003.
- Yuanhua Lin et al. Giant Magnetoelectric Effect in Multiferroic Laminated Composites, Physics Review B 72,012405 2005.
- 29. Ce-Wen Nan et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status and future directions, Journal Of Applied Physics 103, 031101, (2008)
- 30. Url:http://www.spirecorp.com/spire-biomedical/surface-reatment/technologyoverview/ion-implantation.php.
- 31. Url: http://en.wikipedia.org/wiki/Ion_implantation.
- 32. Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook.
- K. H. J. Buschow ve F. R. de Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, 2003.
- 34. G. N. Kakazei, A. F. Kravets, N. A. Lesnik, M. M. Pereira de Azevedo, Yu. G. Pogorelov, and J. B. Sousa, J. Appl. Phys. 85 (1999) 5654
- 35. S. Kazan, F. A. Mikailzade, A. G. Şale, <u>M. Maksutoğlu</u>, M. Acikgoz, R. I. Khaibullin, N. I. Khalitov, Ju. I. Gatiiatova ve V. F. Valeev, "Magnetic properties of Co-implanted BaTiO3 perovskite crystal". Physical Review B 82, 054402 (2010)
- 36. P J Browny, J B Forsythz and F Tassety, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 663–672

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Bulgaristanda'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul Küçükçekmecede'de tamamladı. Lise eğitimini Avcılar E.M.L de 1999 tamamladıktan sonra 2000 yılında Gazi Üniversitesi Talaşlı Üretim Öğretmenliği bölümüne başladı ve aynı yıl bıraktı. 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümüne başladı ve 2006 yılında mezun oldu. 2008 yılında yılından beri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans yapmaktadır.

Tez süresi boyunca uluslar arası dergilerde yayınlanan makaleler;

1. "Magnetic properties of Co-implanted BaTiO3 perovskite crystal". S. Kazan F. A. Mikailzade, A. G. Şale, <u>M. Maksutoğlu</u>, M. Acikgoz, R. I. Khaibullin, N. I. Khalitov, Ju. I. Gatiiatova ve V. F. Valeev, PHYSICAL REVIEW B 82, 054402 (2010)

Uluslararası konferanslarda sunulan bildiriler;

"Magnetoelctric effects in Co implanted surface layer of perovskite BaTiO₃ crystal" F. Mikailzade, A. G. Şale , M. Maksutoğlu, S. Kazan, R. Khaibulin, N. Khalitov, Ju.I. Gatuatova, V.F. Valeev. International Conferance On Superconductivity and Magnetism, 25-30 April 2010, Antalya, Turkey