Spintronik uygulamalar için ince film ve kompozit yapılı yeni multiferroik malzemelerin geliştirilmesi

Program Kodu: 2532

Proje No: 213M524

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Faik Mikailzade

Araştırmacılar:
Prof. Dr. Faik Mikailzade
Prof. Dr. Mirhasan Seyitsoy
Prof. Dr. Bulat Rameev
Doç. Dr. Fikret Yıldız
Yard. Doç. Dr. Sinan Kazan

Danışman:
Prof.Dr. Bekir Aktaş

ARALIK 2016
GEBZE

ÖNSÖZ

Bu proje çerçevesinde, elektrik alanı ile manyetik özellikleri, manyetik alan ile dielektrik özellikleri değiştirilebilen çok fonksiyonlu multiferroik ince film ve katmanlı kompozit yapılar araştırılmış ve geliştirilmiştir. Proje çerçevesinde üretilmiş malzeme ve yapılar, $BiFeO_3$ ince filmlerini, 3d metalleri implante edilmiş ferroelektrik $BaTiO_3$, ferroelektrik-yarıiletken $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ kristallerini kapsamıştır. Bu malzeme ve yapıların yapısal, elektriksel iletkenlik, manyetik, manyetik rezonans, dielektrik, magnetoelektrik özellikleri inecelenmiştir. İncelemeler sonucunda geliştirilen bu yeni yapıların spintronik aygıtlarda uygulanma olasılıkları gözden geçirilmiştir. Araştıma-geliştirme çalışmaları sonucunda spintronik aygıtlarda kullanılmak üzere etkin multiferroik malzemeler önerilmiştir.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 213M524 proje numarası ile desteklenerek gerçekleştirilmiştir. Başta TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu olmak üzere, çalışmamıza destek veren bütün grub ve kişilere, özellikle GTÜ Temel Bilimler Fakültesi Fizik Bölümü, Moskova Genel Fizik Enstitüsü (Rusya) Teori Bölümü ve Kazan Fizik-Teknik Enstitüsü (Rusya) Radyasyon Fiziği Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLER LİSTESİ IV
ÖZET VI
ABSTRACT VII

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Dielektrik ve ferroelektrik malzemeler 3
2.1.1. Dipol momenti, kutuplaşma, dielektrik sabiti 3
2.1.2. Ferroelektrikler ve yapısal faz geçişleri 5
2.1.3. Ferroelektrik kristallerde domenler ve histerezis döngüsü 8
2.2. Manyetizma ve manyetik malzemeler 10
2.2.1. Paramanyetizma ve diamanyetizma 10
2.2.2. Manyetik düzen. Ferromanyetizma 15
2.2.3. Ferromanyetik histerezis ve domen yapısı 17
2.3. Multiferroik malzemeler 18
2.3.1. Multiferroikler ve magnetoelektrik etki 18
2.3.2. Tek fazlı multiferroikler 20
2.3.3. Çok fazlı kompozit malzemeler 21

3. GEREÇ VE YÖNTEM 22
3.1. Uretim teknikleri 22
3.1.1. Tek kristal üretimi için Bridgman tekniği 22
3.1.2. Kompozit yapıların üretimi için iyon implantasyonu tekniği 23
3.2. Yapısal inceleme yöntemleri 24
3.2.1. X-ışınları kırınımı yöntemi 24
3.2.2. Taramalı elektron mikroskopisi 25
3.3. Manyetik ölçüm yöntemleri 26
3.3.1. Mıknatıslanma Ölçüm Tekniği 26
3.3.2. Manyetik Rezonans Tekniği 28
3.4. Dielektrik sabiti ölçümleri 31

4. BULGULAR 33

4.1. Multiferroik malzemelerde spin fleksoelektrik etkisi 33
4.1.1. Spin fleksoelektrisite ve fleksomanyetizma 33
4.1.2. Spin fleksoelektrisitenin mikroskobik mekanizmaları 35
4.1.3. Spin fleksoelektrisitede domen duvarlarının hareketi 36

4.2. $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ ferroelektrik yarıiletken kristallerde faz geçişleri ve kutuplaşma etkileri 37
4.2.1. $TlInS_2$ ferroelektrik kristalinde kutuplaşma etkileri 38
4.2.2. $TlGaSe_2$ ferroelektrik kristalinde kutuplaşma etkileri 41

4.3. Ferromanyetik kompozit malzemelerin yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi 43
4.3.1. Spintronik malzemesi olarak Ni implant edilmiş yarıiletken ITO ince filmlerde manyetik özellikler 43
4.3.2. $BaTiO_3$:Co kompozit malzemelerin yapısal ve manyetik özellikleri 45
4.3.3. Fe implante edilmiş $BaTiO_3$:Fe kristalinin yapısal ve manyetik özellikleri 48

4.4. Multiferroik yapılarda magnetoelektrik etkiler 52
4.4.1 Co katkılı $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde magnetoelektrik etkiler 52
4.4.2. $BaTiO_3$:Co ve $BaTiO_3$:Fe kompozit malzemelerde manyetoelektrik etkiler 58

5. SONUÇLAR 63

KAYNAKLAR 67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Ferroelektrik kristallerde histerezis döngüsü 9
2.2. Ferromanyetik kristallerde histerezis döngüsü 18
3.1. Bridgman metodu ile kristal büyütme sistemi 22
3.2. İyon implantasyonu düzeneğinin şeması 23
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik gösterimi 26
3.4. VSM şematik gösterimi 27
3.5. Enerji düzeylerinin yarılması ve EPR geçişi 29
3.6. EPR spektresinde elde edilen soğurma piki ve birinci türevi 30
4.1. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 **(a)** ve 1.5×10^{17} ions/cm^2 **(b)** dozu ile Ni implant edilmiş ITO kristalinin 10 K, 50 K and 300 K sıcaklıklarında manyetik histerezis çevrimlerinin merkezi kısımları 43
4.2. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 dozu ile Ni implant edilmiş ITO kristalinin FMR spektresinin (a) ve FMR rezonans alanının (b) açısal bağıntıları 44
4.3. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 dozu ile Ni implant edilmiş ITO kristalinin FMR spektresinin **(a)** ve FMR rezonans alanının **(b)** açısal bağıntıları 44
4.4. Co implant edilmiş $BaTiO_3$ (sol resim) ve tavlanmış $BaTiO_3$:Co kompozit ince filminin (sağ resim) düzlemsel ve düzleme dik doğrultularda ölçülmüş mıknatıslanma eğrileri 46
4.5. Düzlem dışı ölçüm geometrisinde manyetik alanın farklı yönelimlerinde Co implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin (sol resim) ve $BaTiO_3$:Co kompozit ince filminin (sağ resim) manyetik rezonans spektreleri 47
4.6. Co implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde ve $BaTiO_3$:Co kompozit ince filminde ferromanyetik rezonans alanının açısal bağımlılıkları 47
4.7. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin manyetik alanın implantasyon düzlemi üzerinde (a) ve düzlem dışında (b) farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik rezonans spektreleri 49
4.8. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde ferromanyetik rezonans alanının düzlem dışında tespit edilmiş açısal bağımlılığı 50
4.9. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin düzlem geometrisinde ölçülmüş manyetik histerezis eğrileri 51

4.10. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde ferromanyetik mıknatıslanmanın zorlayıcı alan büyüklüğünün sıcaklık bağıntısı 51
4.11. Saf ve 1.0×10^{17} iyon/cm^2 akısında Co implant edilmiş $TlInS_2$ kristalinin dielektrik geçirgenliğinin 100 kHz frekansta ısıtma rejiminde ölçülmüş sıcaklık bağıntıları 52
4.12. Saf ve 1.0×10^{17} iyon/cm^2 akısında Co implant edilmiş $TlGaSe_2$ kristalinin dielektrik geçirgenliğinin 100 kHz frekansta ısıtma rejiminde ölçülmüş sıcaklık bağıntıları 53
4.13. Saf (a) ve Co implant edilmiş (b) $TlInS_2$ kristalinin 100 kHz frekansta ölçülmüş dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık histerezis eğrileri 53
4.14. Saf (a) ve Co implant edilmiş (b) $TlGaSe_2$ kristalinin 100 kHz frekansta ölçülmüş dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık histerezis eğrileri 54
4.15. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 akısında Co implant edilmiş $TlInS_2$ kristalinin dielektrik geçirgenliğinin 100 kHz frekansta ısıtma rejiminde farklı şiddette manyetik alanlar uygulandığında ölçülmüş sıcaklık bağıntıları 56
4.16. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 akısında Co implant edilmiş $TlGaSe_2$ kristalinin dielektrik geçirgenliğinin 100 kHz frekansta ısıtma rejiminde farklı şiddette manyetik alanlar uygulandığında ölçülmüş sıcaklık bağıntıları 57
4.17. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde düzlemsel mıknatıslanmanın sıfır alan soğutmalı (zero field cooling – ZFC) ve alan soğutmalı (field cooling) rejimlerde ve 50 Oe ölçüm alanı kullanılmakla elde edilmiş *M(T)* sıcaklık bağıntıları 59
4.18. Co ve Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde ferromanyetik rezonans alan değerinin elektrik alana bağlılığı 61
4.19. Co ve Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristallerinin elektriksel kapasitansının dış manyetik alana bağlılığı 61

ÖZET

Günümüzde dinamik rasgele erişim hafıza (DRAM), geçici olmayan hafıza (NV-RAM) , digital elektronik, sensöre teknolojileri, spintronik, kuantum bilgisayarlar, mikrodalga elektronik ve başka bu gibi teknoloji alanlarda uygulanma amacı ile elektrik, manyetik ve optik özellikleri bir arada bulunduran çok fonksiyonlu malzemeler geniş şekilde araştırılmaktadır. Son zamanlarda spintronik uygulamalar için yeni elektronik aygıtlarda kullanılmak amacı ile çeşitli dev manyetodirençli, manyetik yarıiletken, ferroeielktrik ve ferromanyetik özellikleri bir arada bulunduran multiferroik malzeme ve yapılar önerilmiştir. Bu kapsamda, katıhal fiziği ve malzeme biliminde en geniş araştırılan ilginç olaylardan birisi olarak magnetoelekrisite gösterilmektedir ki, bu olay elektrik alan etkisi ile manyetik, manyetik alan uygulanması ile de elektriksel özelliklerin değiştirilmesini içermektedir. Bu etki, büyük oranda ferroelektrik ve ferromanyetik katkıları içeren multiferroik tekl fazlı ve kompozit malzemelerde gözlenmektedir.

Bu proje kapsamında ferroelektrik, ferromanyetik, dielektrik ve yarıiletken özellikleri bir arada sergileyen çeşitli malzemeler araştırılmıştır. Bu çalışmalarda incelenen malzeme ve yapılar, multiferroik ince filmleri, perovskit yapılı ferroelektrik $BaTiO_3$ ve katmanlı yapılı ferroelektrik-yarıiletken halkojenid $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ kristallerine ferromanyetik parçacıklar katkılanmış granül kompozitleri içermiştir. Bu malzemelerde dinamik ve statik mıknatıslanma, elektrik, dielektrik, manyetik ve magnetoelektrik özellikler incelenmiştir. Bu araştırmalar sonucunda incelenen yapıların elektronik aygıtlarda uygulanma olasılıkları gözden geçirilmiş, araştırma sonuçları bilimsel dergilerde yayınlanmıştır. Elde olunan verilerin spintronik-magnetoelektronik uygulamalar için bilgi havuzuna katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler:

Ferroelektrikler, Manyetik Malzemeler, Multiferroikler, Magnetoelektrik Etki.

ABSTRACT

The multifunctional materials that combine unique electrical, magnetic and optical properties in the same structure are extensively researched nowadays due to their importance for application in dynamic random access memories (DRAM), non-volatile memories (NV-RAM), digital electronics, sensor technologies, spintronics, quantum computation, microwave electronics and other fields of technology. Recently giant magnetoresistive, magnetic semiconductor, thin film ferroelectric and ferroelectric-ferromagnetic (multiferroic) materials and structures have been proposed for implementation in the novel electronic devices for spintronics applications. In this frame, one of the widely investigated phenomena in the fields of solid state physics and material science is the magnetoelectricity, which is based on the change of magnetic properties by use of electrical field and vice versa on alteration of electrical properties by application of magnetic field. This phenomenon is mainly observed in multiferroic single phase and composite materials possessing ferroelectric and ferromagnetic constituents.

In the frame of this project the various materials exhibiting ferroelectric, ferromagnetic, dielectric and semiconducting properties have been investigated. The materials included multiferroic thin films, granular composites based on ferromagnetic particles embedded in the ferroelectric crystals with cubic perovskite structure $BaTiO_3$, as well as layered ferroelectric-semiconductor chalcogenides $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$. Dynamic and static magnetization, electrical and dielectric, ferroelectric and magnetoelectric properties of these materials and structures were studied. As a result of these studies the possibilities of application of these structures in electronic devices have been considered and the results were published in scientific articles, contributing to a world-knowledge database for potential spintronic-magnetoelectric applications.

Keywords:

Ferroelectrics, Magnetic Materials, Multiferroics, Magnetoelectric Effect.

1. GİRİŞ

Son yıllarda çeşitli teknoloji alanlarında, özellikle bilgisayar teknolojilerinin gelişiminde yüksek performanslı magnetik aygutların geliştirilmesi ve uygulanması büyük önem taşımaktadır. Özellikle Giant Magneto-resistance (GMR) (Baibich vd., 1988; Binach vd., 1989) etkisine dayalı olarak çalışan cihazların pazar hacmi giderek artmaktadır. GMR etkisi – malzemenin direnc veya empedansının dış manyetik alanın etkisi ile çok büyük değişimlerini kapsıyor. GMR-e dayalı malzemeler manyetik sensor, bilgisayar harddisk okuma başlıkları, magnetorezıstıf etkiye dayalı dinamik RAM çiplerini ve başka bu gibi cihazlarda kullanılmaktadırlar. Yeni GMR malzemelerin geliştirilmesi, disk sürücülerde depolama yoğunluklarının 1 den 20 Gbit mertebesine kadar yükseltilmesine neden olmuştur (Prinz, 1998; Grünberg, 2000). GMR-e dayalı nanoteknoloji ile ilgili pazar hacmi artık 100 milyar dolara ulaşmaktadır. Harddisk sürücülerinden başka, magnetik RAM alanında da büyük mesafeler katedilmektedir (Dauton, 1992; Dauton, 1997; Parkin vd, 1999; Tehrani vd., 1999). Bu alandaki ilerlemeler yakın on yıl içinde terabits/in^2 gibi yoğunlukların gerçekleşmesine getirecektir.

Böylece, GMR etkisi temelinde spine dayalı direnç kavramı yatmaktadır. Bu nedenle bu konudaki araştırma ve geliştirmeler “spintronik” diye adlandırılan yeni alanın ortaya çıkmasına neden olmuştur. Ancak, magnetorezistif elemanlarda ortaya çıkan yüksek akım yoğunlukları, yapılardaki mıknaıstlanmanın magnetic alan ile değil, başka yöntemlerle kontrolü problemini ortaya çıkarmıştır. Magnetoelektronik ve spintronikte son gelişmeler (PrInz, 1999), özellikle magnetic yarıiletkenlerde taşıyıcı etkileri (Ohno vd., 2000) ve colossal magnetorezistif bileşimlerde yüksek korrelasyonlu etkiler (Asamitsu vd., 1997), magnetik özelliklerin elektrik alanı ile kontrolüne ilgiyi daha da arttırmıstır.

Mıknatıslanmanın elektrik alanı ile, aynı zamanda elektriksel kuruplanmanın da manyetik alan ile kontrolünün tanımaldığı magnetoelektrik etki, çeşitli malzemelerde 60’lı yılların başından araştırılmağa başlanmıştır (Astrov, 1961; Rado vd., 1961; Hill, 2000; Hur vd., 2004; Kimura vd., 2003; Zheng vd., 2004; Murugavel vd, 2004). Özellikle ferromanyetik ve ferroelektrik özellikleri bir arada buluduran ve multiferroiklar adı ile bilinen kristallerde bu etki daha belirgin olarak gözlenmektedir.

Ancak, aynı kristal yapı içinde hem ferroelektrik, hem de ferromanyetik düzeni barındıran çok az sayıda kristalin mevcutluğu söz konusudur (Wang vd., 2003). Bunun nedeni, elektriksel kutuplaşmaya neden olan iyonik yerdeğiştirme ile manyetik düzene neden olan atomların kısmen dolu *d*-seviyyeleri arasında çelişkinin olmasındadır (Hill, 2000). Ancak, daha sonra araştırıcılar magnetoerlektrik etkiler sergileyebilecek yapay multiferroik çok fazlı heteroyapıların üretilebileceğini gösterdiler (Ueda vd., 1999). Böyle yapılarda en önemli olgu – magnetik ve elektrik özelliklerini bir birine bağlayan başka bir aracı etkinin olmasıdır. Böylece

güçlü magnetoelektrik etkinin, güçlü magnetostriksiyon ve piezoelektrik özelliklere sahip ferromagnetic ve ferroelektrik elemanlardan oluşan kompozit yapılarda mevcut olduğu görülmüştür (van Suchtelen, 1972).

Özellikle, ferroelektrik kristal matris içine manyetik nanoparçacıkların dahil edilmesi sonucunda oluşuturalacak yeni multiferroik malzemelerin yapımı ve karakterizasyonu son zamanlarda ilgi merkezindedir (Kima vd., 2010; Park vd, 2008; Yu vd., 2013; Dai vd., 2014; Ge vd., 2010). Yapısal ve fiziksel özellikleri büyük oranda kontrol edilebilecek bu malzemelerin üretimi için çok sayıda çeşitli üretim teknikleri bulunmaktadır. Bu teknikler içinde en ilgi çekici olanlardan birisi, iyon-implantasyonu tekniğidir (Dearnaley, 1973). Özellikle, metal parçacık dağılımı ve yoğunluğunun kolay kontrolü, istendiği şekilde metal-dielektrik oranının elde eliebilirliği, üretim süresinde kompozit oluşturacak malzemelerin kimyasal ve termodinamik denge koşullarının aranmasına gerek kalmaması, bu tekniğin önemli avantajları sırasındalar. Aynı zamanda, nanokompozit ince filmlerin üretimi için bir başka ilgi çekici üretim tekniği – iyon-demeti tekniğidir (Hou vd., 2012; Ye vd., 2011). Böylece çeşitli teknikler kullanılarak oluşturulan multiferroik kompozit yapıların yapısal, elektrik, manyetik ve manyetoelektrik özelliklerinin kontrollü ve mükayeseli şekilde incelenmesi, bunun sonucunda adı geçen yapılarda manyetoelektrik etkileşme mekanizmalarının öğrenilmesi ve aynı zamanda teknolojik uygulamalarda büyük öneme sahip olacak yüksek manyetoelektrik etki oranlarının elde edilmesi, proje ekibinin amaçları arasında bulunmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Dielektrik ve ferroelektrik malzemeler

2.1.1. Dipol momenti, kutuplaşma, dielektrik sabiti

İletkenliği $10^{-10} ohm^{-1} cm^{-1}$ den düşük maddeler yalıtkan, veya dielektrikler adlanıyor. Böyle malzemelerde serbest taşıyıcıların bulunmaması nedeni ile dışarıdan etkiyen herhangi elektrik alanı madde içine etkiyor. Başka deyimle, periyodik örgü potansiyeline dışarıdan etkiyen elektrik alanı potansiyeli ekleniyor. Yoğun madde içinde makroskopik Maxwell denklemleri geçerlidir:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho / \varepsilon_0 \qquad \nabla \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \qquad \vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \left(\vec{H} + \vec{M} \right)$$

Bu denklemlerde $\vec{D}$ - dielektrik yerdeğiştirme, $\vec{B}$- manyetik endüksiyon, ρ – serbest elektrik yük yoğunluğudur. $\vec{P}$ - kutuplaşma, $\vec{M}$ - mıknatıslanma vektörleridir. Dielektrik malzemelerden bahsederken, dipol momenti ve kutuplaşma üzerinde duralım. Maddenin toplam dipol momenti:

$$\vec{p}_t = \sum_n q_n r_n$$

Kutuplaşma ise birim hacmin ortalama dipol momentidir:

$$\vec{P}(r) = \frac{\vec{p}_t(r)}{V}$$

Dış alan uygulanmadığında dielektrik malzemedeki pozitif ve negatif yüklerin kütle merkezleri üst-üste düşüyor ve toplam dipol momenti 0'dır. Dış alan uygulandığında pozitif ve negatif kütle merkezleri ayrışıyor ve toplem dipol momenti ortaya çıkıyor. Çoğu zaman sistemin dipol momenti, eşit değerli ve farklı işaretli yük çiftlerinden oluşan ayrı-ayrı dipol momentlerinin toplamı olarak gösteriliyor.

Malzeme içindeki ortalama makroskopik elektrik alana katkı, $\vec{E}_0$ dış alan ve $\vec{E}_1$ kutuplaşma alanından gelir:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$$

Madde içinde kutuplaşma alanı kutuplaşma vektörüne zıt yöndedir:

$$\vec{E}_1 = -N \cdot \vec{P}$$

Cismin şekline göre N katsayısı farklı değerlere sahip oluyor. Ayrıca, dielektrik duygunluk adında bir χ katsayısı şöyle tanımlanır:

$$\vec{P} = \chi\vec{E} = \chi\left(\vec{E}_0 - N\vec{P}\right)$$

İzotropik yapıdaki bir ortamın boşluğa göre dielektrik sabiti- ε şöyle tanımlanır:

$$\varepsilon = \frac{\vec{D}}{\vec{E}} = \frac{\varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}}{\vec{E}} = \varepsilon_0 + \chi$$

Kristal örğüde bir atomun çevresindeki yerel elektrik alan makroskopik elektrik alandan oldukça farklıdır. Bu alanı degerlendirelim. Bir atomun bulunduğu yerdeki yerel alan dış kaynaklı $\vec{E}_0$ alanı ile kristal içindeki dipollerin alanının toplamıdır:

$$\vec{E}_{yer} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3$$

Burada $\vec{E}_0$ - cismin dışındaki sabit yüklerin alanı, $\vec{E}_1$ - polarizasyon alanı, $\vec{E}_2$ - cisim içinde referans olarak seçilen atomu merkez alan küresel (r_0 yapıçaplı) boşluk dışındaki yüklerin merkezde oluşturduğu alan (Lorentz alanı), $\vec{E}_3$ - boşluk içindeki atomların oluşturduğu alandır. $\vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}$ nin makroskopik alan olduğunu artık biliyoruz.

Küresel bir boşluk içinde kalan dipollerin $\vec{E}_3$ alanı, kristal yapısına bağlı olan tek terimdir. Bir küre içindeki kübük yapıda, atomların paralel dipollere sahip olduğu durum için $\vec{E}_3 = 0$. Sonuçta yerel elektrik alanı için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$\vec{E}_{yer} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \frac{1}{3\varepsilon_0}\vec{P} = \vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0}\vec{P}$$

Bu, Lorentz bağıntısıdır. Kübik bir örgü noktasındaki atoma etkiyen alan $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$ makroskopik alanı ile kristaldeki diger dipollerin $4\pi\vec{P}/3$ alanının toplamına eşittir. Atoma etkiyen yerel elektrik alanı o atomun dipol momentini oluşturuyor:

$$\vec{p} = \alpha\vec{E}_{yer}$$

Burada α - atomun polarizabilitesi adlanır. Burada yerel elektrik alanı;

$$\vec{E}_{yer} = \vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0}\vec{P} = \left(1 + \frac{\chi}{3\varepsilon_0}\right)\vec{E} = \left(1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{3\varepsilon_0}\right)\vec{E}$$

Bir kristalin polarizasyonu, atomların polarizabilitesi aracılığı ile aşağıdaki gibi yazılır;

$$P = \sum_i N_i p_i = \sum_i N_i \alpha_i E^i_{yer}$$

Burada N_i - i-türlü atomların sayısıdır. Şimdi dielektrik sabit ile polarizabilite arasındaki bağlantıyı çıkaralım. Yerel alan için Lorentz bağıntısını yazırsak;

$$\vec{P} = \sum_i N_i \alpha_i \left(\vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \vec{P} \right)$$

O zaman duygunluk: $$\chi = \frac{\vec{P}}{\vec{E}} = \frac{\sum N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum N_i \alpha_i}$$

$\chi = \varepsilon - \varepsilon_0$ olduğunu dikkate alırsak, o zaman;

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i$$

Bu, Clausius-Mossotti bağıntısı adlanır.

2.1.2. Ferroelektrikler ve yapısal faz geçişleri

1921 yılında ilk defa Rochelle tuzu olarak bilinen $NaK(C_4H_4O_6).4H_2O$ kristalinin dış elektrik alanı uygulanmadan bile kendiliğinden kutuplaşma sergilediği belirlendi. Ayrıca, diğer yalıtkan malzemelerin dielektrik sabitleri 10'lar mertebesinde iken, bu kristalin 10^6 mertebesinde bir dielektrik sabitine sahip olduğu açıklandı. Bu kristal uzun bir süre bilinen tek ferroelektrik malzeme oldu. 1935 yılında KH_2PO_4 ve onun birçok izomorfik bileşiklerinde ferroelektrisite keşfedildi.

Genel olarak, kristaller kristalografik simetrilerine göre 32 nokta grubuna sınıflanabilir ve bu nokta grupları iki sınıfa ayrılabilir, simetri merkezli olan ve olmayan kristaller simetri merkezine sahip olmayan 21 nokta grubu vardır. Bunlar arasında 20 grup piezoelektriktir (basınç uygulandığında yüzeylerinde pozitif ve negatif yük merkezleri oluşur).

Piezoelektrikler arasında da 10 nokta grup piroelektrik olarak adlandırılır. Piroelektrikler kendiliğinden polarizasyona sahip olan kristallere denir. Piroelektrik kristaller arasında kendiliğinden polarizasyonu elektrik alanla (kristalin kırılma limitini geçmeyen) çevrilebilenler ferroelektrikler diye adlandırılır.

Kristallerde ferooelektrik özellikler genellikle sıcaklık veya basınçları değiştikçe bir kristal yapısından diğerine geçiş yapmaları, yani kristal faz geçişleri sonucu gözlenebilir. Bir kristaldeki kararlı yapı, olabilecek tüm kristal yapıları arasında en düşük iç enerjiye sahip olanıdır. Herhangi A yapısından B yapısına geçiş olması için öyle bir T_c sıcaklığı olmalıdır ki; $F_A(T_c) = F_B(T_c)$ olsun. T_c ferroelektrik yapıda bulunan kristallerin alçak sıcaklıktaki polarize

durumdan yüksek sıcaklıktaki polarize olmayan duruma geçişin olduğu sıcaklıktır. Bu sıcaklık noktası Curie-Weiss sıcaklığı olarak adlandırılır.

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 gözleniyor. Genelde dielektrik kristalde yapısal faz geçişleri ya kendiliğinden polarizasyonun P_s, ya da kalıcı deformasyonun (x_s) ortaya çıkması ile sonuçlanır. Landau teorisinde bu etkinin teorik yorumu için kristalin termodinamik potansiyeli polarizasyonun bir serisi şeklinde Taylor serisine açılır;

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}P_s^2 + \frac{\beta}{4}P_s^4 + \frac{\gamma}{6}P_s^6 + ...$$

Termodinamik potansiyeldeki α parametresi sıcaklığa $\alpha = \alpha_0(\mathrm{T} - \mathrm{T}_0)$ şeklinde bağlıdır. Buradaki α_0, β, γ, katsayılardır ve sıcaklığa bağlıdırlar. Kristalin serbest enerjisi, $\mathrm{F(T, P)}$, $\mathrm{P} \to -\mathrm{P}$ dönüşümü altında sabit kalması gerekliliğinden seri açılımı tek kuvvetli terimleri içermemelidir.

$F \to \min$ olması için gereken şartlar:

$$\frac{\partial F}{\partial P_s} = 0; \ldots\ldots \frac{\partial^2 F}{\partial P_s^2} > 0$$

T_0 -ı faz geçişi sıcaklığı olarak kabul edelim.

$$T > T_0; \ldots\ldots P_s = 0 \Rightarrow \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial P_s^2} > 0$$

$$T < T_0; \ldots\ldots P_s \neq 0 :\Rightarrow \alpha < 0; \ldots \beta > 0 \Rightarrow T = T_0; \ldots \alpha = 0$$

O zaman T_0 -ın yakın çevresi için yazabiliriz:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P_s} = \alpha_0(T - T_0)\cdot P_s + \beta P_s^3 = 0$$

$$P_s^2 = \frac{\alpha_0(T_0 - T)}{\beta}$$

Kristale zayıf elektrik alanı uygulandığında:

$$E = \frac{\partial F}{\partial P_s} = \alpha_0(T - T_0)P_s + \beta P_s^3$$

Dielektrik duygunluğu hesaplayalım:

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

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

Landau serisindeki $\beta > 0$ ise, γ parametresi ihmal edilebilir. Bunun sonucunda χ duygunluğu, yani F -nin ikinci türevi hiç bir kesintiye uğramıyor. Buna da ikinci derece faz geçişleri deniliyor. Şimdi ikinci türevin kesintiye uğradıgı birinci derece faz geçişlerine bakalım. Şimdi $\beta < 0; \ldots \gamma > 0$ olduğunu kabul edelim. Landau serisi:

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 - \frac{|\beta|}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6$$

Aynı şekilde: $\alpha = \alpha_0 (T - T_0)$. Minimumluk koşulu: $E = 0; \ldots \frac{\partial F}{\partial P_s} = 0$. Ayrıca, T_c geçiş sıcaklıgında paraelektrik ve ferroelektrik fazların serbest enerjileri eşit olur: $F = F_0$. Bu iki koşulun denklemlerini yazarak, beraber çözelim:

$$\begin{cases} \alpha_0 (T - T_0) - |\beta| P_s^2 + \gamma P_s^4 = 0 \\ \frac{\alpha_0}{2} (T - T_0) - \frac{|\beta|}{4} P_s^2 + \frac{\gamma}{6} P_s^4 = 0 \end{cases}$$

Buradan:

$$P_s^2 = \frac{3}{4} \frac{|\beta|}{\gamma}; \ldots\ldots (T = T_c)$$

$$\alpha_0 (T_c - T_0) = \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma}$$

Geçiş sıcaklığı: $T_c = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\alpha_0 \gamma}$

Dielektrik duygunluğu hesaplayalım. Paraelektrik fazda:

$$\chi_p^{-1} = \left. \frac{\partial E}{\partial P_s} \right|_{P_s = 0} = \alpha_0 (T - T_0) = \frac{3\beta^2}{16\gamma} + \alpha_0 (T - T_c)$$

$$T \to T_0; \ldots\ldots \chi_p^{-1} \to 0$$

$$\chi_p^{-1} = \frac{3\beta^2}{16\gamma}; \ldots\ldots T = T_c^+$$

Ferroelektrik fazda:

$$\chi^{-1} = \left. \frac{\partial E}{\partial P_s} \right|_{P_S \neq 0} = \alpha (T - T_0) - 3|\beta| P_s^2 + 5\gamma P_s^4 = \frac{3\beta^2}{4\gamma} + 4\alpha_0 (T_c - T)$$

$$T \to T_1 = T_c + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0 \gamma}; \ldots\ldots \chi_f^{-1} \to 0$$

$$T \to T_c^-;\ldots\ldots\chi_f^{-1} = \frac{3\beta^2}{4\gamma}$$

Bu sonuçlardan, birinci dereceli faz geçişi zamanı dielektrik duygunluğunun

$$\chi_f^{-1} - \chi_p^{-1} = \frac{9\beta^2}{16\gamma};\ldots\ldots(T = T_c)$$

oranında sıçrayışla değiştiği ve bu faz ğeçişinin sıcaklık histerezisinin

$$\Delta T_c = T_1 - T_0 = \frac{3\beta^2}{8\alpha_0\gamma}$$

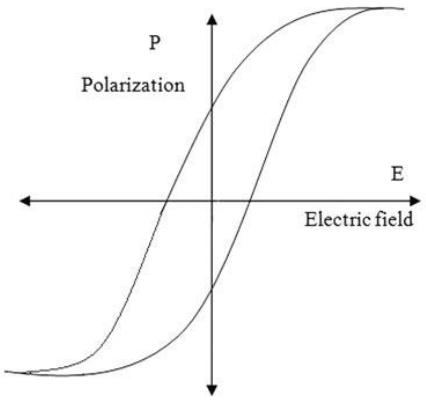
olduğu görülür.

Mikroskopik açıdan ferroelektrik faz geçişleri başlıca iki gruba ayrılırlar: düzenli-düzensiz geçişli ve yerdeğişimli. Eger paraelektrik fazda atomlar polar olmayan bir nokta etrafında salınım yapıyorsa, yerdeğişimli bir geçiş sonucunda bu salınımlar polar bir nokta etrafında olur. Eger paraelektrik fazdaki yerdeğiştirmeler bir çift-kuyu veya çok-kuyu düzenindeki noktalar etrafında ise, düzenli-düzensiz geçiş sonucunda yerdeğiştirmeler bu kuyuların düzenli bir alt kümesi etrafında olur.

2.1.3. Ferroelektrik kristallerde domenler ve histerezis döngüsü

1945 yılına kadar bilinen tek basit yapılı ferroelektrik kristal $BaTiO_3$'dı. Bu kristalin H bağı içermeyen bir yapısı vardı. Ayrıca çok sayıda izomorfik bileşeni bulunmasıyla beraber, bunların çoğu ferroelektrik olup ve faz geçişleri ortaya koyan malzemelerdir. $BaTiO_3$ kristalinin birim hücresi $4x10^{-8}$ cm^3, bu hücrenin dipol momenti $\mu \approx 5x10^{-18}$ esu.cm ve oda sıcaklığında kendiliğinden polarizasyonu $P_s \approx 8x10^4$ esu.cm^{-2} dir. Ba^{+2} ve Ti^{+4} iyonlarının oksijene göre 0.1 Å kadar yer değiştirmeleri ile $3x10^{-18}$ esu·cm kadar bir dipol moment verir. Ferroelektrik kristaller dış elektrik alan olmadığı durumda bile elektriksel dipol momente sahiptir.

Ferroelektrik durumda elektriksel dipol momentinin elektrik alana göre grafiği çizildiğinde bir histerezis eğrisi gözlenir (Şekil 2.1). Elektrik alan dönüşmeye devam ettiğinde, histerezis döngüsü ferroelektrik kutuplaşmanın alanla nasıl değiştiğini göstererek tarif eder. Histerezis döngüsünde kaplanan alan, bir yönden diğerine kutulaşmanın kayması için gerekli enerji ile ilgilidir. Kutuplaşmanın kalıcı olması bilgisayar devresinde ferroelektrik malzemenin bilgiyi saklaması için malzemeyi kullanışlı hale getirir.



Şekil 2.1. Ferroelektrik kristallerde histerezis döngüsü

Kristallerin soğutulması üzerine kristaldeki bölgelerde atomların yer değiştirmeleri birinden diğerine yeteri kadar uzak ve bağımsız olarak meydana geliyorsa, kristalin kutuplaşmanın farklı yönü ile tanımlanan alanlara bölündüğü görülür. Dipol momentlerinin aynı yönde yönlendikleri bölgelere domen adı verilir ve bunları birbirinden ayıran yüzeylere de domen duvarları denir. Domen duvarlarının kalınlığı ve yönelmesi pek çok faktörle araştırılır. Burada kutuplaşma, farklı domenlere ait komşu birim hücrelerde değişir. Sonuçta domen sınırları, uzaysal olarak genişletilmiş bölgeler olarak görülebilir.

Ferroelektrik yapısal faz geçişlerinde kaybolan simetri elemanları domain yapısında polarizasyon yönelimleri olarak tekrarlanmaktadır. Kaybolan simetri elemanları düzen parametresinin yönelimlerinden belirlenebilir. Ferroelektrik fazda meydana gelen domen duvarlarının tipler, kristalin ferroelektrik fazlarının simetrisine bağlıdır. Örneğin, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (kurşun zirkonyum titanat) rombohedralinde polarizasyon kübik paraelektrik fazın cisim köşegeni boyunca oluşur. Kendiliğinden polarizasyon vektörlerinin yönelimlerini ayıran domen duvarları ferroelektrik domen duvarları olarak isimlendirilirken kendiliğinden bir deformasyon yönelimini ayıran duvarlara ise ferroelastik domen duvarı denir. Böylece, bir ferroelektrik kristaldeki domen duvarlarının tipi tamamen kristalin simetrisine bağlıdır.

2.2. Manyetizma ve manyetik malzemeler

2.2.1. Paramanyetizma ve diamanyetizma

Malzemenin magnetik özelliği χ - manyetik duygunluk ile tanımlanıyor.

$$\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H=0} = \chi;\ldots\ldots\vec{M} = \chi\vec{H}$$

Diamagnetikler için $\chi < 0$, paramagnetikler için $\chi > 0$. $\vec{M}$ mıklatıslanması atomların dipol momentlerinden oluşuyor. Klasik açıdan baktığımızda:

$$\vec{\mu}_l = i\vec{a}$$

$$i = -\frac{e}{\tau};\ldots\ldots\tau = \frac{2\pi r}{v};\ldots\ldots i = -\frac{ev}{2\pi r}$$

$$\mu_l = \frac{1}{c}ia = -\frac{eV}{2\pi r}\pi r^2 = -\frac{eVr}{2}$$

Yarıklasik durumda açısal momentum: $mvr = \hbar l$. O zaman:

$$\vec{\mu}_0 = -\frac{e\hbar}{2m}l\cdot\vec{a}_0 = -\frac{e\hbar}{2m}\vec{l}$$

Burada $\vec{a}_0$ yüzeye dik yönlü birim vektördür. Bohr magnetonu:

$$\mu_B = -\frac{\vec{\mu}_l}{\vec{l}} = \frac{e\hbar}{2m} = 9{,}27\cdot10^{-24}\,J\cdot T^{-1}$$

Ayrıca, elektronun spin açısal momentumu $(\hbar\vec{s})$ ile ilgili bir magnetik momenti daha vardır:

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

Burada $g_0 \cong 2;\ldots\hbar s = \pm\frac{1}{2}\hbar$ olduğu için $\mu_S = \mu_B$.

Atomun toplam magnetik dipol momentumu, içindeki bütün elektronların orbital ve spin momentumlarının toplamıdır:

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

burada $\hbar\vec{L} = \hbar\sum\vec{l}$; $\hbar\vec{S} = \hbar\sum\vec{s}$. Kapalı kabuklar için $S = 0$, $L = 0$. Böylece, sıfırdan farklı dipol momentumları sadece tamamlanmamış kabukları (örneğin, $3d$ ve $4f$) olan geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri gibi atomlarda olur.

Sabit magnetik momentumu μ_A olan klasik atomlardan oluşan sisteme magnetik alanın etkisini inceleyelim. (Langevin'in paramagnetik gaz teorisi). $\vec{H}$ alanındaki $\vec{\mu}_A$ momentinin potansiyel enerjisi:

$$U_A = -\vec{\mu}_A \vec{B} = -\mu_A B \cos\vartheta$$

$\vec{\mu}_A$ - nin $\vec{B}$ yönünde yönelme olasılığı:

$$dw = A \exp \frac{\mu_A B \cos\vartheta}{k_0 T} \sin\vartheta d\vartheta$$

$d\Omega = 2\pi \sin\vartheta d\vartheta$ - ϑ açısına uygun cisim açısıdır. A sabiti normallama işleminden bulunabilir:

$$\int dw = A \int_0^{\pi} \exp \frac{\mu_A B \cos\vartheta}{k_0 T} \sin\vartheta d\vartheta = A \int_{-1}^{+1} e^{\alpha x} dx = 1$$

Burada $\alpha = \frac{\mu_A H}{k_0 T}$ ve $x = \cos\vartheta$.

μ_A momentumunun magnetik olan yönündeki bileşeninin orta değeri;

$$< \mu_A >= \int \mu_A \cos\vartheta dw = \mu_A \frac{\int_{-1}^{+1} x e^{\alpha x} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{\alpha x} dx}$$

Böylece:

$$< \mu_A >= \mu_A L\left(\frac{\mu_A B}{k_0 T} \right)$$

Buradan Langevin fonksiyonu:

$$L(\alpha) = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} = cth\alpha - \frac{1}{\alpha}$$

Zayıf magnetik alanlarda $\mu_A B << k_0 T; \ldots \alpha << 1 \ldots ve \ldots L(\alpha) \approx \frac{\alpha}{3}$

O zaman magnetizasyon:

$$M = n < \mu_A >= \frac{\mu_A^2 \mu_0 n}{3 k_0 T} H$$

Yani, magnetik duygunluk:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_A^2 \mu_0 n}{3 k_0} \frac{1}{T}$$

Bu, Curie kanunudur. Atomların toplam magnetik momentumu hesabına dönelim. Toplam momentum J kuantum sayısı ile belirlenen $\hbar\vec{J}$ vektörü ile tanımlanıyor.

$$\hbar\vec{J} = \hbar\vec{L} + \hbar\vec{S}$$

Açısal momentumu $\hbar\vec{J}$ olan atom $\vec{H}$ magnetik alanında yerleştirildiğinde $\vec{J}$ vektörü $\vec{H}$ alan şiddeti vektörü çevresinde presesyon yapıyor. $\vec{J}$-un $\vec{H}$ üzerindeki bileşeni kuantumlanıyor ve m_J sayısı ile tanımlanıyor: $m_J = J, J-1, \ldots -J+1, -J$

Sonuçta $2J+1$ sayıda multiplet oluşuyor. $\vec{J}$ ile $\vec{H}$ arasındaki açı:

$$\cos\left(\vec{H},\vec{J}\right) = \frac{m_J}{J}$$

Atomun magnetik alanla etkileşim enerjisi:

$$U_\mu = -\vec{\mu}_A \cdot \vec{H} = -\mu_A \cdot H \cdot \cos\left(\vec{H},\vec{J}\right) = -\mu_B H g m_J$$

Magnetik momentin alan yönündeki ortalama değeri:

$$<\mu> = \frac{\sum_{m=-J}^{+J} \mu_A \cos\left(\vec{H},\vec{J}\right)\exp\left(-U_\mu/k_0T\right)}{\sum_{m=-J}^{+J}\exp\left(-U_\mu/k_0T\right)} = \frac{\sum_{m=-J}^{+J} g\mu_B m_J \exp\left(g\mu_B m_J\, H/k_0T\right)}{\sum_{+J}^{+J}\exp\left(g\mu_B m_J\, H/k_0T\right)}$$

Burada paydadaki ifadenin $Z = \sum_{m_J=-J}^{+J}\exp\left(g\mu_B m_J\, H/k_0T\right)$ bölüşüm fonksiyonu olduğu görülür.

$<\mu>$ ifadesine dikkatle bakarsak,

$$<\mu> = k_0T\,\frac{\partial}{\partial H}\ln Z$$

olduğunu görebiliriz. O zaman bölüşüm fonksiyonunu hesap etmemiz yeterli olacaktır. $g\mu_B H/k_0T = a$ ile işaret edelim.

$$Z = \sum_{m_J=-J}^{J} e^{a m_J} = \sum_{m_J=-J}^{J} e^{-a m_J} = e^{aJ}\left[1 + e^{-a} + e^{-2a} + \ldots + e^{-2aJ}\right] = e^{aJ}\,\frac{1-e^{-(2J+1)a}}{1-e^{-a}} = \frac{e^{aJ} - e^{-(J+1)a}}{1-e^{-a}} =$$

$$= \frac{e^{a\left(J+\frac{1}{2}\right)} - e^{-a\left(J+\frac{1}{2}\right)}}{e^{\frac{a}{2}} - e^{-\frac{a}{2}}} = \frac{sh\left[a\left(J+\frac{1}{2}\right)\right]}{sh\left(\frac{a}{2}\right)}$$

O zaman

$$< \mu >= kT \frac{\partial}{\partial H} \left\{ \ln sh\left[a\left(J + \frac{1}{2} \right) \right] - \ln sh\left(\frac{a}{2} \right) \right\} = g\mu_B \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \frac{ch\left[a\left(J + \frac{1}{2} \right) \right]}{sh\left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \right]} - \frac{1}{2} \frac{ch\frac{a}{2}}{sh\frac{a}{2}} \right] =$$

$$= g\mu_B J \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2} \frac{g\mu_B H}{k_0 T} \right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{g\mu_B H}{k_0 T} \right) \right]$$

Böylece mıknatıslanma için,

$$M = n < \mu >= ng\mu_B J \, B_J \left(\frac{g\mu_B JB}{k_0 T} \right)$$

Sonucuna ulaşıyoruz. Burada Brillouin fonksiyonu:

$$B_J(y) = \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y \right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J} \right)$$

Düşük magnetik alanlarda $y << 1$ ve

$$B_J(y) \approx y(J+1)/3J$$

O zaman,hesap edilen manjetik duygunluk:

$$\chi = \frac{n < \mu >}{H} = \frac{g^2 \mu_B^2 \mu_0 J(J+1) n}{3k_0 T} = \frac{\mu_A^2 \mu_0 n}{3k_0} \frac{1}{T}; \ldots\ldots \left(\vec{\mu}_A^2 = g^2 \mu_B^2 \vec{J}^2 \right)$$

Yeniden Curie yasasına geliyoruz.

Magnetik momentin elektronlarının spini ile belirlendiği durumu incelersek, bu durumda $J = s = 1/2$, $g = 2$, o zaman

$$M = n\mu_B \left[2\coth\left(2\frac{\mu_B B}{k_0 T} \right) - \coth\left(\frac{\mu_B B}{k_0 T} \right) \right] = n\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{kT} \right)$$

Yüksek sıcaklıklarda $\mu_B B / kT << 1$, o zaman;

$$M = \frac{n\mu_B^2 \mu_0 H}{kT}$$

Diamagnetik sistemler için $\chi < 0$, yani magnetizasyon, alan şiddetine zıt yöndedir. Z sayıda elektronu olan atomu magnetik alanda yerleşmiş düşünelim. Larmor teoremine göre, ω_0 açısal hızı ile r yarıçaplı dönüş hareketi yapan elektrona magnetik alan etkidiğinde onun klasik açısal hareket denklemi:

$$m\omega^2 r = F - F_B$$

Burada $\omega^2 r$ - açısal ivme, $F = m\omega_0^2 r$ - atomun çekirdeği tarafında elektrona etkiyen ve onu ω_0 - açısal hızı ile döndüren esnek kuvvet, $F_B = evB = e\omega rB$ magnetik alan tarafından elektrona etkiyen Lorentz kuvvetidir. Buradan;

$$\omega^2 - \omega_0^2 = -\frac{e\omega B}{m}$$

$$(\omega + \omega_c)(\omega - \omega_c) \approx 2\omega(\omega - \omega_c) = 2\omega\Delta\omega = -\frac{e\omega B}{m}$$

Böylece magnetik alanın etkisi sonucunda elektronun açısal hızında oluşan katkı;

$$\Delta\omega = \omega_L = eB/2m$$

şeklinde hesap edilebilir ve Larmor açısal hızı adlanıyor. Resimden görüldüğü gibi bu hareketle ilgili olan μ_0 manjetik momenti $\vec{B}$ alanına zıt yöndedir. μ_0 ile elektronların $\hbar l$ açısal momentumu arasındaki bağıntı:

$$\mu_0 = \frac{e}{2m}\hbar l$$

Burada:

$$\hbar l = \omega_L m \sum_{i=1}^{Z} \overline{\left(x_i^2 + y_i^2\right)}$$

O zaman:

$$\mu_0 = \frac{e^2 B}{4m} \sum_{i=1}^{Z} \overline{\left(x_i^2 + y_i^2\right)}$$

Böyle atomlardan oluşan sistemin diamagnetik duygunluğu:

$$\chi_d = \frac{n\mu_0}{H} = \frac{e^2 \mu_0 n}{4m} \sum_{i=1}^{Z} \overline{\left(x_i^2 + y_i^2\right)}$$

$\sum_{i=1}^{Z} \overline{x_i^2 + y_i^2} \sim Za^2$ kabul edersek (a - atomun ortalama boyutudur).

Diamagnetik duygunluğun paramagnetik duygunluğa oranı:

$$\frac{\chi_d}{\chi_p} \approx \frac{e^2 nZa^2}{m} : \frac{\mu_B^2 n}{k_0 T} = Zk_0 T : \frac{\hbar^2}{a}; \ldots\ldots \left(a = \frac{\hbar^2}{me^2}\right)$$

$\frac{e^2}{a}$ - atom enerjisi oranında olduğuna göre, oda sıcaklığında $\chi_d / \chi_p \sim 10^{-2}$. Bu nedenle diamagnetik özellikler atomların serbest magnetik momente sahip olmadığı sistemlerde belirgindir.

2.2.2. Manyetik düzen. Ferromanyetizma

Düşük sıcaklıklarda pek çok paramagnetik malzemenin bir magnetik alan uygulanmadığında spontan magnetizasyona sahip oldukları gözlenir. Bu olay dipol momentlerinin tek bir yönde yönelmesinden kaynaklanıyor (ferromagnetik düzen). Dipollerin yarısı da zıt yönde yöneldiğinde antiferromagnetik düzen oluşuyor.

Aslında manyetik momentler arasındaki klasik manyetik dipol etkileşim, manyetik düzenlemeden sorumlu olmayacak kadar düşüktür. Herhangi bir sıcaklık bu düzeni bozmaya yeterli olurdu. Bunu göstermek için, örnek olarak $r \sim 3\ \text{Å}$ aralıklı iki μ_B momenti arasındaki magnetik etkileşimi hesap edelim:

$$U \sim \mu_B \cdot B \sim \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi r^3} \sim \frac{10^{-7} \cdot 10^{-46}}{3 \cdot 10^{-29}} \sim 3 \cdot 10^{-25} J \sim 2 \cdot 10^{-6} eV$$

$U \sim k_0 T;\ T \sim 0{,}03\text{K}$, yani, herhangi bir sıcaklık bu düzeni bozmaya yeterli olurdu. Tek olasılık, etkileşimin, elektronların birbirleriyle ve çekiçdeklerle etkileşimlerinden ortaya çıkmasıdır. Değiş-tokuş, iki elektronun elektrostatik etkileşiminin onların magnetik momentlerinin yönelimi ile belirlendiği mekanizmadır. Bu mekanizmanın etkisi ile spinlerin aynı yönde yönelimi enerji açısından daha tasarruflu durumdur ve bu da sonuçta manyetik düzenin oluşumuna neden olur.

Genel olarak, katıhalde toplam değiş-tokuş enerjisi için Heisenberg Hamiltonieni'ni yazabiliriz:

$$H = -\sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

Weiss'e göre, herhangi bir momente etki eden etkin magnetik alan:

$$\vec{B}_{etk} = \vec{B}_0 + \lambda \mu_0 \vec{M}$$

$\chi \mu_0 \vec{M}$ - Weiss moleküler alanı adlanıyor. Heisenberg Hamiltonianına göre, i-ci atomun değiş-tokuş enerjisi:

$$U_i = -\vec{s}_i \cdot \sum_j J_{ij} \cdot \vec{s}_j$$

Spin dipol momenti

$$\vec{\mu}_i = -g \mu_B \vec{s}_i$$

O zaman değiş-tokuş enerjisi;

$$U_i = \frac{1}{g \mu_B} \vec{\mu}_i \cdot \sum_j J_{ij} \vec{s}_j = -\vec{\mu}_i \vec{B}_i$$

Burada:

$$\vec{B}_i = -\frac{1}{g\mu_B}\sum_j J_{ij}\vec{s}_j$$

Yani, i-ci atoma etkiyen etkin alan:

$$\vec{B}_{etk} = \vec{B}_0 + \vec{B}_i = \vec{B}_0 - \frac{1}{g\mu_B}\sum_j J_{ij}\vec{s}_j$$

Öbür taraftan, magnetizasyon:

$$\vec{M} = n\vec{\mu} = -ng\mu_B\vec{s}$$

Toplam işleminde $\vec{s}_j = \vec{s}$ ve $\sum_j J_{ij} = z \cdot J_e$ kabul edersek;

$$\vec{B}_{etk} = \vec{B}_0 + \frac{zJ_e}{g\mu_B}\frac{\vec{M}}{ng\mu_B}$$

Böylece;

$$\lambda = \frac{zJ_e}{\mu_0 n g^2 \mu_B^2}$$

Magnetik duygunluğu hesap etmek amacıyla paramagnetik duygunluk için belirlenmiş formülü kullanacağız.

$$M = n < \mu >= ng\mu_B J\left\{\left(\frac{2J+1}{2J}\right)\coth\left(\frac{2J+1}{2J}\cdot\frac{g\mu_B JB_{etk}}{k_0 T}\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{g\mu_B JB}{2Jk_0 T}\right)\right\}$$

Her bir atomdaki magnetik momentumun tek bir elektron spininden ileri geldiğini kabul edersek:

$$L = 0; \qquad J = s = \frac{1}{2}; \qquad g = 2$$

O zaman:

$$M = n\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B_{etk}}{k_0 T}\right)$$

Yüksek sıcaklıklarda $\mu_B B_{etk}/k_0 T << 1$. O zaman tanh $x \sim x$ ve;

$$M = \frac{n\mu_B^2}{k_0 T} B_{etk} = \frac{n\mu_B^2}{k_0 T}\left(B_0 + \lambda\mu_0 M\right)$$

Makroskopik alan için $B_0 = \mu_0 H$ yazarsak:

$$M\left(1 - \frac{\lambda\mu_0 n\mu_B^2}{k_0 T}\right) = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_0 T}\cdot H$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu_0 \mu_B^2 / k_0}{T - \left(\lambda \mu_0 n \mu_B^2 / k_0\right)} = \frac{C}{T - T_c}$$

Burada:

$$C = \frac{n\mu_0 \mu_B^2}{k_0}; \qquad T_c = \lambda C$$

Bu, Curie-Weiss yasasıdır. T_c - Curie sıcaklığı olup, $T < T_c$-de spontan magnetizasyon Weiss modeli ile temin ediliyor. Bu durumu inceleyelim:

$$B_0 = 0; \qquad M = n\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B \lambda \mu_0 M}{k_0 T}\right)$$

$$y = M / n\mu_B \qquad x = \mu_B B_{etk} / k_0 T$$

$$y = \tanh x$$

Ayrıca, $B_{etk} = \lambda \mu_0 M$, o zaman;

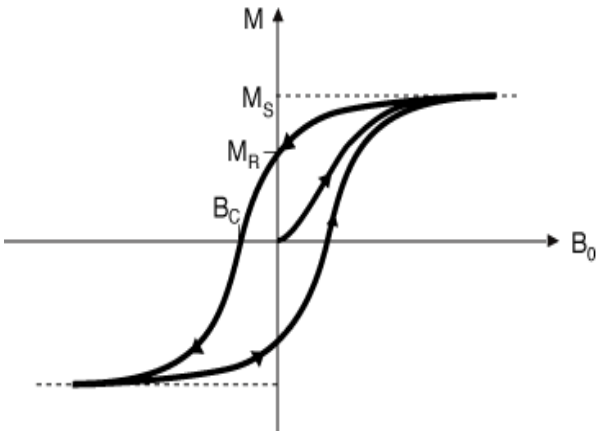
$$\frac{\mu_B B_{etk}}{k_0 T} = \frac{\mu_0 \lambda \mu_B}{k_0 T} M = \frac{n\mu_B^2 \mu_0 \lambda}{k_0} \frac{1}{T} \cdot \frac{M}{n\mu_B}$$

$$x = \frac{T_c}{T} y$$

Bu iki denklemin beraber çözümü resimde gösterilmiştir: A noktası spontan magnetizasyon durumunu tanımlıyor. Sıcaklık değiştiğinde M , $T = T_c$ - de sıfırdan başlayar ve $T = 0$ daki doyum değeri $n\mu_B$ - ye kadar artar.

2.2.3. Ferromanyetik histerezis ve domen yapısı

Kendiliğinden mıknatıslanmanın varlığına rağmen, ferromanyetik malzemelerin makroskopik örnekleri, uygulanan alan yokken genellikle ihmal edilebilir toplam manyetik momente sahiptirler. Bunun nedeni bu tür maddelerin bölgeler (domain) olarak bilinen çok sayıda küçük alanlardan meydana gelme eğiliminde olmaları ve onlarında mıknatıslanma yönelimlerinin de farklı olmasıdır.



Şekil 2.2. Ferromanyetik kristallerde histerezis döngüsü

Manyetik düzenlemenin de etkisi ile madde içinde kalıcı mıknatıslanma oluşur ve Şekil 2.2'de gösterilen manyetik histerezis sergileniyor. Resimden de görüldüyü gibi, yeterince büyük harici manyetik alan uygulandığında, numune doyum mıknatıslanmasına (M_s) ulaşır. 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 B_c olarak adlandırılır.

2.3. Multiferroik malzemeler

2.3.1. Multiferroikler ve magnetoelektrik etki

Magnetoelektrik etki – yani, manyetik alanın etkisi ile dielekrik özelliklerin değişimi ve elektrik alan etkisi ile manyetik özelliklerin değişimi – magnetik ve elektrik özelliklerin bir-birine bağlanması açısından önemli bır etkidir.

Magnetoelektrik (ME) etki ilk defa Curie tarafından kristal simetrisine dayalı olarak öngörülmüştür (Freeman, 1975). 1958-de Landau ve Lifshitz bazı kristallerde ME etkinin bulunabileceğini esaslı bir şekilde incelemişlerdir. Daha sonra Dzyaloshinskii antiferromagnetik Cr_2O_3 kristalini incelemiş (Dzyaloshinskii, 1960) ve bu kristalde ME etkinin söz konusu olabileceğini yazmıştır. Bu daha sonra 1961 yılında deneysel olarak doğrulanmıştır (Astrov, 1961).

Genel olarak magnetoelektrik etki bir kristalde Landau teorisiyle sistemin serbest enerjisinin 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 (Fiebig, 2005):

$$F\left(\vec{E},\vec{H}\right)=F_0-P_i^sE_i-M_i^sH_i-\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_iE_j-\frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j-$$
$$-\alpha_{ij}E_iH_j-\frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k-\frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k-...$$

Burada E_i ve H_i elektriksel ve manyetik alan bileşenlerini ifade eder. Serbest enerjinin elektrik alan bileşenine göre türevi kutuplaşmayı;

$$P_i\left(\vec{E},\vec{H}\right)=-\frac{\partial F}{\partial E_i}=$$

$$=P_i^s+\varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_j+\alpha_{ij}H_j+\frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k+\gamma_{ijk}H_jE_k+...$$

manyetik alan bileşenine gore türevi ise mıknatıslanmayı belirler:

$$M_i\left(\vec{E},\vec{H}\right)=-\frac{\partial F}{\partial H_i}=$$

$$=M_i^s+\mu_0\mu_{ij}E_j+\alpha_{ij}E_j+\beta_{ijk}E_jH_k+\frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k+...$$

burada P_i^s ve M_i^s kendiliğinden kıtıplaşma ve mıknatıslanma, ε ve μ ise dielektrik ve manyetik duygunluklardır. α tansörü manyetik alan etkisi ile elektriksel kutuplaşmanın, ve aynı zamanda elektriksel alan etkisi ile mıknatıslanmanın değişim oranını gösteren katsayıdır ve böylece, mahnetoelektrik katsayı adlandırılır. İfadelerden de görüldüğü gibi, daha yüksek dereceli ME etkiler β ve γ katsayıları ile tanımlanır. Genelde tüm araştırmalar α lineer ME katsayısı üzerine yoğunlaşmıştır ve çok zaman “lineer” tabiri de kullanılmadan ME etki terimi denildikce lineet etkiden kasdediliyor.

Genel olarak, ME etkisi boyut olarak aşağıdaki koşulla sınırlıdır (O’Dell, 1963);

$$\alpha_{ij}^2<\varepsilon_{ii}\mu_{jj}$$

Böylece, bu etkinin en yüksek derecede görüleceği ortam, duygunlukların yüksek olduğu ferroelektrik ve ferromanyetik düzenlerin bir arada bulunduğu malzemeler olacaktır, böyle malzemelere de multiferroikler denir. Bu malzemelerde, mıknatıslanmayı elektriksel alan etkisi ile ve aynı zamanda dielektrik ve ferroelektrik domenleri manyetik alanla değiştirebilme olanakları ortaya çıkıyor ki, bu da sadece ferroelektrik ve veya sadece ferromanyetik malzemelerde imkansızdır. Böylece, eşzamanlı ferroelektrik ve ferromagnetic özelliklerin bulunması ile ortaya çıkan magnetoelektrisite özelliği, spintronik, bilgi depolama ortamı, çok durumlu ve yüksek yoğunluklu hafızalar, sensörler, transdüserler, aktuatörler ve b. alanlarda geniş uygulama imkanı sunar (Slemon, 1966).

2.3.2. Tek fazlı multiferroikler

Multiferroik terimi ilk defa H. Schmid tarafından kullanılmıştır (Schmid, 1994). Onun but anımı, iki veya daha fazla ferroik özelliği barındıran tek fazlı kristal malzemelerle ilgili olmuştur. Günümüzde multiferroik terimi, herhangi uzun menzilli manyetik düzenle beraber kendiliğinden kutuplaşma ve/veya kendiliğinden deformasyon sergileyen tüm malzeme ve yapılara uygulanır. Terimin daha sonra uygulanmasına ragmen, bu malzemelerde magnetoelektrik özelliklerin incelenmesine başlanılması 1960'ların başlarına dayanıyor (Smolenskii, 1982). Genel anlamda, bir araştırma alanı gibi multiferroikler, magnetoelektrik sistemlerin incelenmesi sonucu oluşmuştur.

İlk multiferroik kristaller, 1958 yılında manyetik aktif 3d iyonlarının ferroeielktrik perovskit Kristal örgülere katkılandırılması sonucu sentez edilmiştir. Bunlar $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ve $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$. kristalleri olmuşlar (Smolensky vd., 1959). Buğune kadar tek kristal, diskret kompozisyon ve katı çözeliti şeklinde 80 den fazla tek fazlı multiferroik kristal incelenmiştir.

Hali hazırda multiferroikler kristalografik açıdan genellikle 4 büyük gruptan oluşmaktadırlar: 1) Perovskite yapılı bileşikler ($BiFeO_3$, $BiMnO_3$, $TbMnO_3$ vd); 2) Hegsagonal yapılı nadir toprak manganitler ($RMnO_3$, *R* = Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu); 3) $M_3B_7O_{13}X$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni) formüllü borasit bileşikler; 4) Ortorombik $BaMF_4$ bileşikleri (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Bunların dışında da çeşitli yapıda birçok multiferroik kristal bulunmaktadır. Bu yapılar hakkında genellikle çok sayıda özet makalelerde bilgiler bulunmaktadır (Hill, 2000; Fiebig, 2005; Eerenstein vd., 2006).

Genel olarak, manyetik alana hassas multiferroikler yalıtkan oksit malzemelerdir. Bunlarda elektrik kutuplaşma, manyetik uzun menzilli düzenin etkisi ile oluşmaktadır. Kendiliğinden kutuplaşmanın oluşumu için gerekli koşul, evirme ("inversion") simetrisinin kalkmasıdır. Bu malzemelerde evirme simetrisi manyetik düzenle bozulmaktadır.

Ancak, 60'lı yılların başlarından multiferroik kristallerin yoğun şekilde incelenmesine rağmen, pratik uygulamalar için multiferroik tek krsital yapılı malzemelerin seçimi çok sınırlı olmuştur. Çok az sayıda malzeme oda sıcaklığında böyle özelliklere sahip olmuştur. Aynı zamanda, hemen-hemen tüm malzemelerde bu etki uygulamalar için çok zayıftır (Wang, 2003). Bunun nedeni Hill tarafından açıklanmıştır (Hill, 2000). Onun söylediği gibi, ferroelektrik düzenlenmeni ve polarızasyonu oluşturan iyonların merkezden kayma özelliği kısmen dolmuş d seviyyesine sahip iyonlar için geçersizdir, halbu ki, sözü edilen bu özellik magnetik düzenlemenin oluşumu için şarttır.

2.3.3. Çok fazlı kompozit malzemeler

Böyle yapılarda ME etki magnetostriktif (magneto-sıkışkan) ve piezoelektrik elemanlar arasında esnek etkileşim aracılığı ile gerçekleşiyor. Elektriksel ve manyetik etkiler arasındaki etkileşmeye bir de esnek özellikler eklenmiş oluyor. Bunun da sonucunda farklı nitelikli (ferroelektrik ve ferromanyetik) malzemeler arasındaki etkileşim – piyezoelektrik ve magnetostriksiyon etkileri ve onların sonucu ortaya çıkan deformasyon aracılığı ile gerçekleşir. Böylece, Van Suchtelen ve arkadaşları böyle özelliklere sahip olan ve ferroelektrik (piezoelektrik) $BaTiO_3$ malzemesi ile ferromagnetik (piezomagnetik) $CoFe_2O_4$ (CFO) malzemesini bir arada bulunduran kompozit yapı geliştirmişler (van Suchtelen, 1972; van den Boomgaard vd., 1974; van den Boomgaard vd., 1976). Bundan sonraki araştırmalar ferrit - $PbZrTiO_3$ / $BaTiO_3$ kompozitler üzerinde yoğunlaşmıştır (van den Boomgaard vd., 1974; van den Boomgaard vd., 1976; van den Boomgaard vd., 1978; Harshe vd., 1993), yalnız, deneyde görülen etki oranı (verimi) teoride öngörülen değerin 1%–2% oranında kalmaktadır.

Aynı zamanda literatürde ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT)–$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.92}$ (Terfenol-D), PZT-$NiFeO_4$,polyvinylidenefluoride–Terfenol-D ve laminate PbMgNbO – PbTiO –Terfenol-D. (PZT-$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.92}$ (Terfenol-D), polyvinylidenefluoride-Terfenol-D and $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ –$PbTiO_3$ – Terfenol-D) katmanlı kompozitlerde ME etki hakkında bilgiler vardır (Srinivasan vd., 2001; Srinivasan vd., 2002; Ryu vd., 2001; Mori vd., 2002).

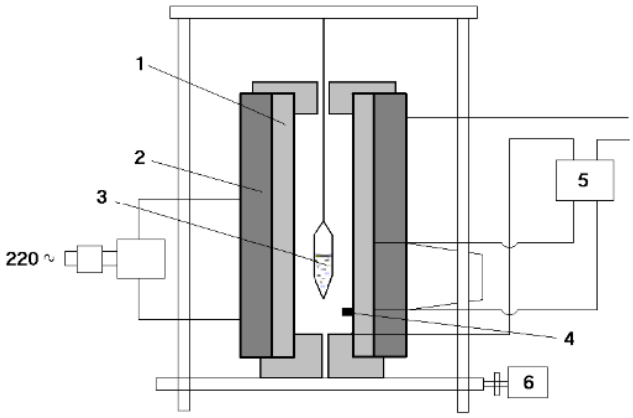
Daha sonraki araştırma ve geiştirmeler daha yüksek verimli yapıların elde edilmesi ve aynı zamanda mevcut yapıların aynı amaçlar için geliştirilmesi yönünde olmuştur. Genellikle, magnetostriktif-piezoelektrik laminat kompozitlerde ME katsayıların tek-fazlı ve parçacıklı kompozit malzemelerdekinden daha yüksek olduğu görülmüştür (Bichurin vd., 2002; Dong vd., 2003). Genellikle magnetoelektrik etki ferroelektrik ve magnetic malzemelerin heteroyapılarının birleştirilmesi ile elde ediliyor. Belirli özelliklere sahip heterostrukturlarin gerçekleştirilmesi sadece zor olmakla kalmayıp aynı zamanda uzun süreli ve çok aşamalı işlemler gerektiriyor. Bu nedenle özellikle son zamanlarda yapay katmanların yapımı ve onların multiferroik özelliklerinin geliştirilmesi yönünde araştırmalar hızlanmıştır. Bu malzemeler tek kristal, kompozit, süperörgü ve ya çok katmanlı yapılar şeklinde yapılandırılıyor (Chang vd., 2004; Zheng vd., 2004; Nan vd., 2003; Liu vd., 2004; MurugaveL vd., 2004). Süperörgü yapılar alternatif ferroelektrik ve ferromegnetik tabakalardan oluşuyor ki, bunlardakı alt örgülerin herhangi birinde bağımsız olarak bu özelliklerin birlikteliği gözlenmemiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Üretim teknikleri

3.1.1. Tek kristallerin üretimi için Bridgman tekniği

İncelen tek kristaller Bridgman metodu ile büyütüldü. $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ tek kristalleri % 99.999 saflıkta elementlerden Bridgman metoduyla quartz bir ampul içerisinde toplandı. Özel bir fırın ile kristallerin erime sıcaklığına kadar sistem yavaşça ısıtıldı. Oksitlenme olmaması açısından quartz ampul vakuma alındı. Daha sonra eriyen kristallerin birbirine karışmasının sağlanması için uygun sıcaklıkta iki gün kadar bekletildi. Büyütme esnasında kristalin çekilme hızı 1.2 mm/saat olup bu işlem yaklaşık 15 günde tamamlandı. Sıcaklık $TlInS_2$ için 950 ^{0}C ile 1050 ^{0}C civarında iken $TlGaSe_2$ için ise 850 K civarında olmaktadır. Bu kristaller benzer şekilde katmanlı bir yapıda büyür ve katlara paralel yönde ayrılmalar olması sebebi ile çok hassas yapıya sahiptirler.



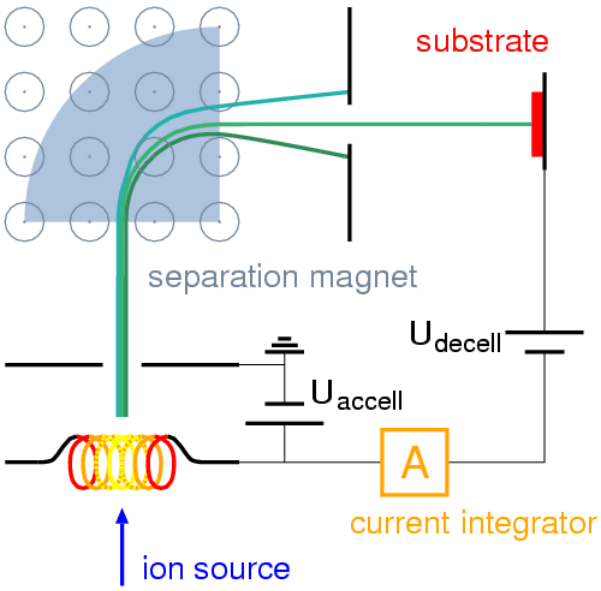
Şekil 3.1. Bridgman metodu ile kristal büyütme sistemi:
1 - ana ısıtıcı; 2 - ek ısıtıcı; 3 - kuvars tüp;
4 - ısı sensörü 5 - sıcaklık kontrol sistemi;
6 – elektrometre.

Katmanlı yapısından dolayı kristali keserken dağılmasını önlemek amacıyla özel bir teknik uygulandı. Kalın bir cam plakanın yüzeyine kristalin katları paralel olacak şekilde yerleştirilen kristal, yine kristal ebatlarına yakın boyutlarda cam parçalarından oluşan küçük odacığa hapsedildi ve odacığın içi kolay eriyen parafin ve çam sakızından oluşan özel karışım ile dolduruldu. Bu karışım birkaç dakika içinde donar ve kristalin kesim esnasında parçalanmasını önler. Örnekler düzlem kapasitör yapmaya elverişli olacak şekilde ölçümlere

uygun olması açısından kalınlığı az yüzey alanı büyük olacak şekilde kesildikten sonra yüzeylerine 1-30 mikron arasındaki çeşitli büyüklüklerde granüler tozlar kullanılarak parlatma işlemi yapıldı. Paralel dikdörtgen şeklinde kesilen örneklerin boyutları yaklaşık 5x2x1 mm^3 veya buna yakın ölçülerdedir. Kristaller kesilerek parlatılmış ve iki yüzüne elektrot olarak gümüş pasta çekilmek suretiyle düzlem plakalı kapasitör haline getirilmiştir.

3.1.2. Kompozit yapıların üretimi için iyon implantasyonu tekniği

Yalıtkan ortam içinemanyetik nanoparçacıkların dahil edilmesi ile oluşan kompozit yapıların manyetik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, bu malzemelerin manyetik kayıt, manyetik sensör elektroniği, magnetooptik aygıtlar ve başka bunlar gibi magnetoelektronik ve spintronik alanlarında uygulama potansiyeline sahip olmaları nedeni ile büyük ilgi uyandırmaktadır (Dormann vd., 1992). Diğer taraftan, bu yapılar nanomanyetizmadaki temel etkilerin incelenmesi için de model sistem olarak görülebilirler (Löffler vd., 2000; Chamberlin vd., 2002).



Şekil 3.2. İyon implantasyonu düzeneğinin şeması

Özellikle, kompozit içindeki nanoparçacıkların manyetik etkileşimde bulundukları durumlar daha ilgi çekicidir. (Cowburn vd., 2000; Kleemann vd., 2001; Chui vd., 2002; Jensen vd., 2003). Dolayısıyla, bu sistemlerdeki manyetik etkileşimlerin ayaralanması büyük öneme sahiptir (Puntes vd., 2004). Bu ayar ve kontrol işlemleri, büyük ölçüde gereken ortalama parçacık boyu, dağılımı, dolum faktörü, diamagnetik ortam ile manyetik parçacık kompozisyonu gibi karakteristiklerin değiştirilmesi yolu ile gerçekleşebilir.

Bu işlemlere olanak yaratan üretim teknikleri arasında iyon implantasyonu birçok avantajlara sahiptir. Bu avantajlar arasında metal dağılımı ve yoğunluğunun kolayca kontrolü, istenen kompozisyonların elde edilmesi, ortamla katkılar arasında kimyasal ve termodinamik koşulların sınırladığı çözelti limitlerinden yan geçilmesi gibi özellikler gösterilebilir (Dearnaley, 1973). Ayrıca, bu üretim tekniği genellikle düşük boyutlu elektronik aygıtların üretimi için yıllardır kullanılmaktadır.

İyon implantasyonu düzeneğinin şeması Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Düzenek belirlenen maddenin iyonlarının üretildiği iyon kaynağından, iyonları yüksek enerjilere kadar hızlandıran hızlandırıcıdan, implantasyon yapılacak alttaşın yerleştirildiği hedef odasından oluşuyor. Sonuçta iyon akışı süresince alttaş içine hızlandırılmış iyon girişi gerçekleşiyor. Bu iyon miktarı doz adlanıyor. İmplantatörlerde oluşan akım şiddeti genelde düşüktür (mikroamper mertebesinde), dolayısıyla makul zaman süresinde implantasyon dozu da düşük seviyede tutuluyor. Böyle implantasyon sonucunda alttaşın yüzeyine yakın nanometre-mikrometre kalınlıklı bölgede implantasyon tabakası oluşuyor.

Örnekler 40 kEv enerjili Fe ve Co iyonlarının $BaTiO_3$, $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerine farklı dozlarda (0.5×1017 ve 1.5×1017 ion/cm2 arasında) 8 μA/cm2 akım yoğunluğu ile implante edilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2. Yapısal inceleme yöntemleri

Bu çalışmada kullanılmış yapısal karakterizasyon yöntemlerini - X-ışınları Kırınımı (Rigaku Dmax 2200) ve Taramalı (Scanning) Elektron Mikroskobu (Philips XL30 SFEG) töntemleridir. Bu yöntemler hakkında ayrıntılı bilgiler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

3.2.1. X-ışınları kırınımı yöntemi

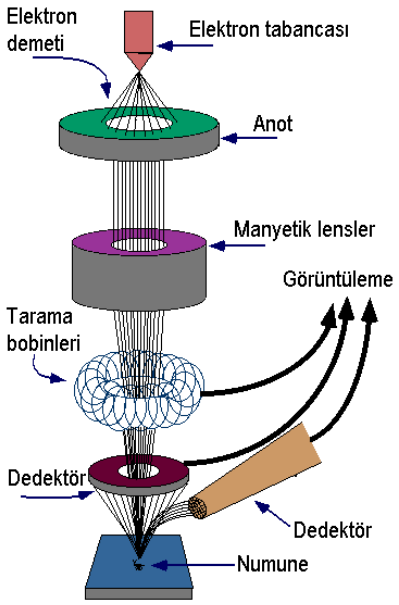
X-ışını kırınımı (XRD) basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir. Bu çok yönlü tekniğin temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır. Her bir materyal için parmak izi hassasiyetinde olan bu kırınım spektrumlarının "Uluslararası Kırınım Veri Merkezi" tarafından belirlenen ve 50,000 inorganik ve 25,000 organik maddeye ait bir veri bankasındaki sonuçlarla karşılaştırması ile kimliği bilinmeyen doğal veya sentetik materyallerin yapısı aydınlatılır. Günümüzde X-ışınları kırınım tekniği, incelenecek örnek türüne bağlı olarak kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklığın, kristal boyutunun ve kusurlarının ve ayrıca

epitaksiyel filmlerdeki gerilimlerin belirlenebilmesi gibi değişik uygulamalara sahiptir. İlk defa 1912 yılında W. L. Brag tarafından bulunmuştur. Burada kırınım olayı, kristal örgü içerisindeki aynı miller indislerine sahip ve aralarında eşit uzaklıklar bulunan düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının girişimi sonucunda oluşur. Bazı basit kristal yapıları için kristal yoğunluğu ve atom ağırlığı kullanılarak, düzlem aralığı da hesaplanabilir. Düzlem aralığı bilinen bir kristal üzerine monokromatik (tek dalga boyu) X ışınları gönderildiğinde, kırınım saçakları incelenerek dalga boyu tayin edilebilir. Eğer X ışını dalga boyu sürekli bir dağılım gösteriyorsa, farklı dalga boyları farklı doğrultularda maksimum verecektir; bu durumda kristal yardımıyla, X ışınında hangi dalga boylarının hangi şiddetlerde bulunduğu araştırılabilir. X ışınları kolimatör denilen bir aralıktan geçirilerek doğrultuları belirginleştirilir, sonra düzlem aralığı bilinen bir kristal yüzeyine gönderilir. Yansıyan ışınların şiddeti bir detektör ile ölçülür. Kristal ve detektörü döndürerek X-ışını şiddeti doğrultu açısının fonksiyonu olarak ölçülür. X ışınlarının dalga boyu bilindikten sonra Bragg yasası yardımıyla yapısı bilinmeyen kristaller de incelenebilir. Belli bir türdeki düzlem kümesi için Bragg koşulu ve belirli maksimum doğrultuları öngörmektedir. Bragg kırınımda zorluk, katıların tek kristalden ibaret olmayıp birçok mikrokristalin rastgele bir araya gelmesi durumunda oluşmasıdır. Böyle bir polikristale X ışını gönderildiğinde, Bragg koşulu sadece belirli doğrultudaki mikrokristaller için yapıcı gelişim oluşturacaktır. Bu doğrultuların geometrik yeri bir koni yüzeyi olup, ortaya çıkan kırınım dağılımı eş merkezli halkalar şeklinde olur. X-Işınları kristalin üzerine geldiğinde elektronlar tarafından soğurulur ve elektronlar salınım yapmaya başlar. Salınan bu elektronlar bir x-ışını kaynağı gibi davranarak her yöne x-ışınları fotonları yayar. Kristalin farklı bölümlerinden saçılan bu fotonlar, toplanarak ölçülebilir bir x ışını şiddeti oluştururlar. Kristalde paralel düzlem takımları olduğunu varsayan Bragg koşulunun sağlandığı bu durumda, saçılan x-ışınları yapıcı girişim yaparak birbirlerini güçlendirmiş olacaktır.

3.2.2. Taramalı elektron mikroskopisi

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 3.3'de Taramalı Elektron Mikroskobu'nun şematik gösterimi gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik gösterimi

3.3. Manyetik ölçüm yöntemleri

3.3.1. Mıknatıslanma Ölçüm Tekniği

Mıknatıslanma incelemeleri PPMS (Physical Properties Measurement System) kapsamında bulunan Titreşen Örnek Magnetometresi (Vibrating Sample Magnetometer VSM) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mıknatıslanma ölçüm düzeneğinin resmi Şekil 3.3'de gösterilmektedir. VSM, Faraday yasasının ortaya koyduğu, manyetik akı değişimi sonucu

üretilen elektromotor kuvvetini temel almaktadır. Yüzey alanı *a* olan *n* sarımlı bir bobin için elektromotor kuvveti

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

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

$$B = \mu_0 H$$

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

$$B = \mu_0 \left(H + M \right)$$

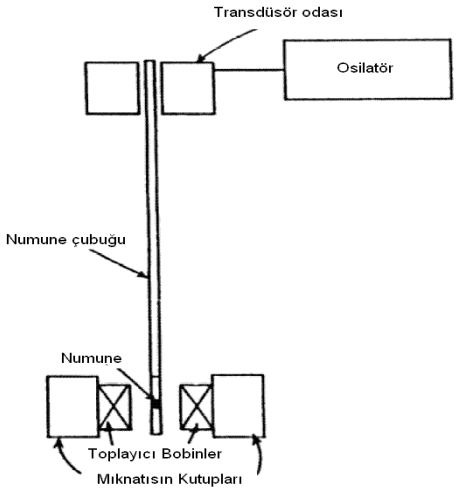
şeklinde elde edilir. Buradan ilk duruma ek olarak gelen manyetik akı değişimi

$$\Delta B = \mu_0 M$$

dir. Son denklemlerden

$$V.dt = -na\mu_0 M$$

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



Şekil 3.4. VSM şematik gösterimi

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.

Mıknatısın kutupları üzerine yerleştirilmiş bobinler numunenin hareketi sonucu oluşan sinyali toplar. ν 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.

3.3.2. Manyetik Rezonans Tekniği

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

$$\mathcal{H} = -\mu_e . \boldsymbol{H}$$

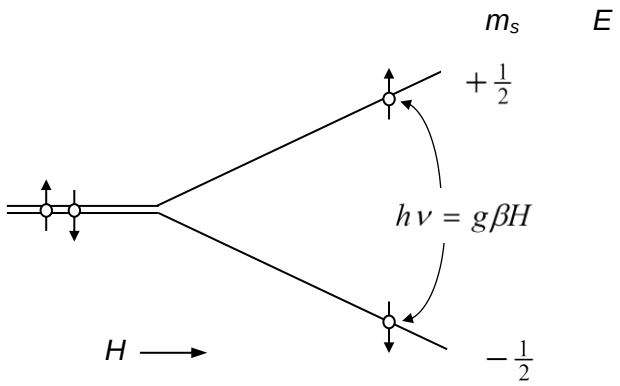
$$\mathcal{H} = g\mu_B H m_s$$

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 $\pm\frac{1}{2}g\mu_B H$ olan elektron Zeeman enerji düzeyleridir. Buna göre iki Zeeman düzeyi arasında geçiş olması için rezonans koşulu

$$h\nu = g\mu_B H$$

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 3.5'de görüldüğü gibi enerji soğurulması olur. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrometrelerinde rezonans koşulunda 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 GHz (X-band) frekans 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 3.8'de EPR spektrometresinin şematik gösterimi gösterilmektedir.

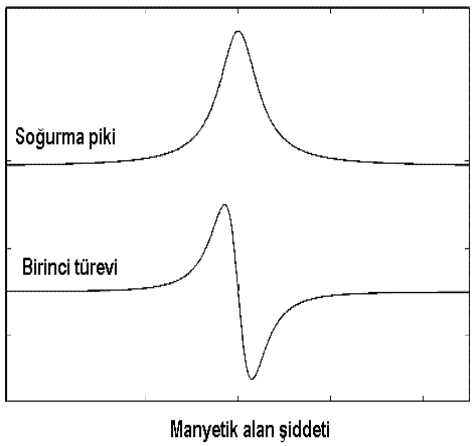


Şekil 3.5. Enerji düzeylerinin yarılması ve EPR geçişi

Temel olarak bir EPR spektrometresi Mikro dalga kaynak sistemi, Kavite-Kılavuz 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 1×2×3 cm civarındadır.

Kavitenin tam merkezinde manyetik alan bileşeni maksimum ve elektrik alan bileşeni minimum değerine sahiptir. EPR deneylerinde elektromanyetik dalganın etkin bileşeni manyetik alan bileşenidir ve numune kavitenin tam merkezine yerleştirilir. Ayrıca dışarıdan

uygulanan harici manyetik alan, mikrodalga alanın manyetik alan bileşenine dik olacak şekilde uygulanır. Harici manyetik alan uygulamak için demir çekirdek etrafına sarılmış telden akım geçirilerek elde edilen elektromıknatıslar 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 şiddeti rezonans durumunda azalacağından dedektör akımında değişme gözlenir. Bu akım sinyalleri sinyal yükseltici tarafından yükseltilir ve sinyalin 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 3.9'da elde edilen bir soğurma piki ve birinci türevi gösterilmektedir.



Şekil 3.6. 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 Bruker EMX EPR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

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

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

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

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

ve

$$\varepsilon'' = D_x.\varepsilon' = D_x.\frac{C_x.d}{\varepsilon_0.A}$$

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. 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

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 3.12'de bu sistemin eş değer devresi gösterilmektedir. 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

$$C_m = C_x + C_o \qquad \frac{1}{R_m} = \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_o}$$

dır. Açık devrenin kayıp fakörü,

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

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

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

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

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

dir. Elde edilen $\frac{1}{R_x}$ ifadesi denklem yerine yazılırsa

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

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

$$D_x C_x = D_m C_m - D_0 C_0$$

olarak elde edilir. Böylece dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları

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

ve

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

formülleri kullanılarak hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Multiferroik malzemelerde spin fleksoelektrik etkisi

Multiferroik yapılarda ferroelektrik ve ferromanyetik domen duvarları arasında etkileşim mekanizmalarının teorik incelenmesi konusu son yıllarda önem taşımaktadır. Bu mekanizmalar arasında en dikkat çekenlerden birisi – spin fleksoelektrik etkisidir. Normalde fleksoeletrik etki, bilindiği gibi, kristal yapıda herhangi farklı olay sonucunda oluşan deformasyon bölgelerinde oluşan elektriksel kutuplaşmanın ortaya çıkması hadisesidir. Spin fleksoelektrik etkisi ise, manyetik domen duvarlarında spinlerin spiral şeklinde (spin sikloid) dizilişi sonucunda elektriksel alanların ve kutuplaşmaların ortraya çıkması olayıdır (Pyatakov vd., 2012).

Manyetik düzenin uzun dalga boylu modülasyonu (spin sikloidleri) (Bode vd., 2007), homokiral domen duvarları (Heide vd., 2008; Emori vd., 2013) ve skyrmion (Rössler vd. 2006; Heinze vd., 2011; Fert vd., 2013) gibi manyetik ince filmlerde gözlenen kiral spin dokuların zengin çeşitliliği, son yıllarda araştırıcıların yoğun ilgisini çekmektedir. Bu topolojik nesneler, bir kiraliteye bağımlı akım odaklı domen duvarı hareketi (Emori vd., 2013), skyrmionların bir spin-polarize akım tarafından uygulanan spin-aktarım torkuna karşı yüksek duyarlılığı (Fert vd., 2013) ve elektrik alanla uyarılmış manyetik alan duvar yer değiştirmesi (Pyatakov vd., 2012) gibi spintronik uygulamalar için umut verici olağandışı özellikleri ortaya koymaktadır. Simetri açısından, ince filmlerdeki manyetik yapılar, eğilme stresine maruz kalan kristaller, sıvı kristallerdeki fan şeklinde moleküler yapılar ve multiferroiklerdeki spin sikloidleri arasında bir benzerlik bulunmaktadır. Tüm bu durumlarda topolojik dokuları stabilize eden fiziksel mekanizmalar farklı olmakla birlikte, inversiyon simetrisinin imhası kiral dejenereliği yükseltir.

4.1.1. Spin fleksoelektrisite ve fleksomanyetizma

İnce filmlerde uzamsal inversiyon simetrisinin yokluğu, ara yüzey iç elektrik alanlarının ortaya çıkmasına ve böylece özelliklerin değişmesine yol açar. Fiziksel etkiler, kıvrımlı bir yüzeyde veya kıvrımlı kristalde gözlemlenenlere (Gentile vd., 2013) benzerdir ve kristal kafesin bükülme gerilimi ve kutupsal bozulmanın simetri eşdeğeri ile ilgilidir. Eğilme deformasyonu, üst gerilmiş katmanlar ile alttan daralan katlar arasında belirgin bir farklılık oluşturur. Bu gerilim gradiyenti, kristalde kutupsal yönü belirtir, dolayısıyla onun simetrisi bir elektrik polarizasyonuna izin verir. Eğilme deformasyonu ve elektrik arasındaki ilişki, katı ve sıvı

kristallerdeki fleksoelektrik etki, veya spin fleksoelektrisite, yani mıknatıslanma dağılımındaki "eğilme" ile ilişkili elektrik polarizasyonu (Pyatakov vd., 2012) şeklnde beliriyor. Yelpaze biçiminde uzamsal olarak modüle edilmiş yapıya spin sikloid denir. Bu bağlamda, manyetik atom tek katmanlarında (Bode vd., 2007) gözlenen spin sikloid, etkili arayüzey elektrik alanlarının sonucuydu ve spin flekselektrik fenomene atfedilebilir. Spin flexoelektrisiteye ilişkin mekansal modüle edilmiş yapılar sadece spin sikloid ile sınırlı değildir, aynı zamanda domen duvarları ve skyrmionları da içerir.

Bu spin dokuları, tam uygun terim "vektörel kiralite" olmasına rağmen sıklıkla "kiralite" olarak adlandırılan bitişik spinlerin vektör ürünü $\left[\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2\right]$ tarafından belirlenen uzamsal spin rotasyonunun yönü tanımlanıyor (spin helikoid yapıları tanımlayan kiralite ve manyetik girdaplar ile karıştırılmamalıdır).

Spin fleksoelektrik etki, serbest enerji açılımına aşağıdaki Lifshitz tipli invariantın katkısı ile tanımlanıyor (Sparavigna vd., 1994).

$$F_L = \gamma\left(\mathbf{P} \cdot \left\{\mathbf{m} div \mathbf{m} + \mathbf{m} \times curl \mathbf{m}\right\}\right), \qquad (4.1)$$

Burada $\boldsymbol{m}$ manyetik düzen parametresinin birim vektörü, γ fleksomanyetoelektrik sabit, **P** elektrik kutuplaşması veyaherhangi başka kutupsal vektördür. Bu invariantın şeklinin direkt olarak spinlerin [$\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$] vektör çarpımı ile belirlendiği, aşağıda gösterilmiştir. Bunun sonucudur ki, vektör spiralitesindeki herhangi ters yönde değişim, elektrik kutuplaşmasında işaret değişimine neden olabiliyor. Spin fleksoelektrisite etkisi bir çok manyetik ferroelektriklerde magnetoelektrik olayların gerçekleşmesinde etkili olmaktadır.

Spin fleksoelektrisite, eğrili manyetik filmlerde gözlenen geniş kiral olaylar için R. Hertel tarafından önerilen fleksomanyetizma ile karıştırılmamalıdır (Hertel, 2013). Bu geometriye bağlı etkiler mutlaka elektrik alanı içermez. Örneğin, adı geçen çalışmada kavisli yumuşak-manyetik filmlerde gözlenen kapanma alanlarının bükülmesinin, herhangi bir özel mekanizma ya da özel kiral bağımlı etkileşim türleri olmaksızın kavisli yüzey üzerinde sayısal mikromanyetik simülasyon ile yeniden üretilebileceği gösterilmiştir. Bu durumlarda, kiral fenomenlerin kaynağı, magnetostatik enerjiyi değiştiren mıknatıslanma dağılımıdır.

Değişik mekanizmalara rağmen, spin flexoelektivite ve flexomagnetizma ortak noktalara sahiptir: Her iki durumda da, mekansal inversiyon kırılması şiral etkilerin simetri ön şartıdır, zira eğrilik, hem filmlerin geometrisinde, hem de mıknatıslanma dağılımında görülür.

4.1.2. Spin fleksoelektrisitenin mikroskobik mekanizmaları

Yüzeylerde ve arayüzlerde, kafesin merkez simetrisi bozulur ve bu, spin-yörünge etkileşiminin varlığında ek bir Dzyaloshinskii-Moriya etkileşimine (DME), yani Heisenberg Hamiltonyeninde lokalize spinlerin vektör çarpımı ile orantılı antisimetrik rölativistik kısmın ortaya çıkmasına neden olur:

$$H_{DM} = \mathbf{D} \cdot \left[\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2\right]$$

Burada $\mathbf{s}_1$ ve $\mathbf{s}_2$, etkileşmede bulunan bağlanmış iyonların manyetik momentlerinin birim vektörleri, **D** ise Dzyaloshinskii vektörüdür.

Yüzey ile ilgili DME'yi zayıf ferromagnetlerde (antifromanyetik alt-örgülerin kollinear olmayan ve tam dengelenmemiş mıknatıslanmaları bulunan maddeler) DME ile karşılaştırmak aydınlatıcıdır. Aynı mikroskopik orijin, yani DMI, uzun menzilli kiral spin yapısı ve kaplanmamış makroskopik mıknatıslanma ile homojen bir manyetik durum gibi farklı makroskopik sonuçlara yol açar. Buradaki anahtar faktör, komşu iyon çiftleri için Dzyaloshinskii vektörünün karşılıklı yönüdür. **D**'nin sabit değeri iyondan iyona spinin düzgün mekansal dönüşümü ile sonuçlanırken, **D**'nin değişmesi, her ikinci iyonda spinin başlangıç yönlendirmesini eski haline getirir, ve böylece manyetik alt örgülerin dönme eğilimi nedeniyle.net mıknatıslanmalı antiferromanyetik düzene neden olur.

DME'nin geleneksel üç yerleşimli dolaylı değiş-tokuş modelinde (Moriya, 1960; Fert vd., 1980) bu iki durumun tek bir yorumu vardır. Keffer formülü (Keffler, 1962) uyarınca, Dzyaloshinskii vektörü manyetik iyon-ligand bağları arasındaki açıya bağlıdır:

$$\mathbf{D} = V_0\left[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2\right]$$

Burada V_0 mikroskopik sabit, $\mathbf{r}_1$ ve $\mathbf{r}_2$, ligand iyonundan en yakın manyetik iyonlara yönlendirilen manyetik iyon konum vektörleridir. Kristalde kutupsal yönün başlangıcına denk gelen ligandların üniform yer değiştirmesi, spinli sikloid dizilişiyle sonuçlanır, aynı zamanda sıralı ligand iyonu yer değiştirmesi, işaret-dönüşümlü Dzyaloshinskii vektörü D'ye ve sıfır olmayan net mıknatıslanmalı antiferromanyetik düzene götürür.

Ligant iyonlarının **p** yer değiştirmesinin küçüklüğü ve $\delta\mathbf{s}=\mathbf{s}_1-\mathbf{s}_2$ dönme eğilimi göz önüne alındığında, DME terimi şu şekilde yazılabilir:

$$H_{DM} = V_0([\mathbf{p} \times \mathbf{a}] \cdot [\mathbf{s}_1 \times \delta\mathbf{s}]) \qquad (4.2)$$

Burada $\mathbf{a}$, manyetik iyonları bağlayan örgü vektörü ve **p**, ligandın kutupsal yer değiştirme vektörüdür. $\delta\mathbf{s}$ niceliğini Taylor serisine ayrıştırmakla, vektörlerin (4.2) karışık tip çarpımının, Lifshitz tipi invariantın diskret şekli olduğunu bulabiliriz.

Antisimetrik değiş-tokuşun, manyetik dielektriklere (oksitler ve floritler) özgü üç iyon

mekanizması ile sınırlı olmadığını belirtmek gerekir. Manyetik metal filmlerde, iki boyutlu elektron gazı (2DEG) içindeki Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) değiş-tokuş etkileşmesine dayalı bir başka senaryo mümkündür. Lokalize spinler arasındaki RKKY etkileşimi, 2DEG sisteminde spinleri Rashba spin-yörünge etkileşiminden ötürü presesyon yapan iletken elektronlar tarafından sağlanır. Bu presesyon, spin kuantizasyon ekseninin uzamsal dönüşüme yol açar. Bu durumda, Rashba etkileşiminin ara yüzey elektrik alanından kaynaklandığı varsayılmakla birlikte, Rashba etkileşiminin eğik manyetik nanoyapılar durumunda eğmeyle indüklenen kuantum etkilerine dayanan başka bir mekanizması (Gentile, 2013) vardır. Bu onu gösterir ki, 2DEG sisteminin eğik yüzeylerle benzerliği, sadece belirli DME mekanizmaları ile sınırlı değildir.

Rashba alanının neden olduğu uzamsal spin distorsiyonu varlığında, 2DEG'deki RKKY etkileşimi, bükümlü RKKY etkileşimi olarak değiştirilir (Imamura, 2004).

$$H_{RKKY}^{twisted} = F(R)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2(\theta)$$

Burada $F(R)$, RKKY kuplajının menzil fonksiyonu (değiş-tokuş etkileşiminin salınım bağımlılığı), $\mathbf{S}_1$ ve $\mathbf{S}_2$ iletken elektronlar vasıtasıyla etkileşimde bulunan lokalize spinlerdir. Konvansiyonel RKKY etkileşiminin aksine, spinlerin çarpımı, sadece onların skaler çarpımını değil aynı zamanda vektör çarpımını da içerir:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \cos\theta(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2) + \sin\theta[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]_y \qquad (4.3)$$

Burada $\theta = 2k_R(x_1 - x_2)$ (spinlerin, x ekseni üzerindeki x_1 ve x_2 konumlarında bulunması öngörülüyor), k_R spin bantlarının Rashba ayrışmasıdır. İki boyutlu atom dizisi durumunda (4.3) 'in ikinci terimindeki spinlerin çapraz çarpımı, (4.2)' te polar vektör p'nin yüzey normaline karşılık gelmesi koşuluyla karışık çarpım (4.2) şeklini alır. Bu bağlamda, ferroelektriklerde manyetik iyon implantasyonu (Kazan vd, 2010), antisimetrik değişim ve kiraliteye bağlı spin fleksoelectric etkileşimi için yeni bir senaryo sağlayabilir.

4.1.3. Spin fleksoelektrisitede domen duvarlarının hareketi

İlk keşfedilen homokiral yüzey spin dokusunun, Mn'in mono tabakalarında gözlenen spin sikloid olmasına rağmen (Bode vd, 2007), ince filmler için tipik manyetik patern, homojen olarak manyetize edilmiş alanları ayıran domen duvarlarında mekansal spin modülasyonuna sahip bir domen yapısıdır. Hareketliliklerinden dolayı domen duvarları, manyetik alan, spin polarize akım veya hatta elektrik alanı gibi çeşitli dış etkilere duyarlıdır. Domen duvarının kiralitesi burada önemli bir rol oynamaktadır çünkü bu, fleksomanyetizmalarından dolayı

permalloy nanotüplerinde olduğu gibi (Hertel, 2013), sadece manyetik alandaki duvarın hızını değil, aynı zamanda domen duvarı hareketinin yönünü de belirleyecektir.

Spin fleksoelektrik etki, özellikle spiral dizilişli spin yapıları ile tanımlanan Neel tipli manyetik domenler için büyük önem taşımaktadır. Mıknatıslanma alan sınırı boyunca sikloid benzeri bir şekilde dönerse buna Neel tipi domen duvarı denir. Spin fleksoelektrisitesi, domen duvarı üstünde ve altında yüzey yükleri oluşturan elektrik polarizasyonuna neden olur ve elektriksel olarak yüklü bir ucu olan domen duvar kontrolü için bir sap oluşturur. Nadir toprak demir garnet filmlerindeki (Logginov vd., 2008; Pyatakov vd., 2011) elektriksel olarak uyarılmış manyetik alan duvar hareketinin bu kiraliteye bağlı olduğu kanıtlanmıştır: alan duvarı ya spin alan dönüşünün yönüne göre ucu çeker veya iter. Alan duvarı merkezindeki mıknatıslanma yönü alana paralel hizalanma eğiliminde olduğu için harici bir manyetik alan tarafından yönetilir. Manyetik alanın tersinimi, domen duvarı kiralitesinin ve elektrik polaritesinin değiştirilmesine neden olur (Pyatakov vd., 2011). Bitişik domen duvarları, uca göre zıt yönde hareket eder (biri elektrotu çekerse diğeri iter).

4.2. $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ ferroelektrik yarıiletken kristallerde faz geçişleri ve kutuplaşma etkileri

Yarıiletkenlerde defektler onların tüm fiziksel özelliklerini etkileyebilir niteliktedir. Diğer taraftan, defrektlerin ferroelektrik faz geçişlerine ve ferroelektrik domen yapılarına da önemli etkisi bulunmaktadır. Özellikle, yarıiletken-ferroelektrik kristallerde defektlerin yük taşıyıcılarla doluluk oranının değişimleri sonucunda ortaya çıkan iç elektrik alanları ve onlara bağlı olan polarizasyon durumları, ferroelektrik malzemelerde önemli etkilere neden olmaktadır.

Ferroelektrik-yarıiletken $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristalleri katmanlı yapıya sahip olup, sıcaklıkları düşürüldüğünde ardışık yapısal faz geçişleri sergiliyorlar (Mikailov vd., 2001; Mikailov vd. 2002; Mikailov vd. 2003; Mikailov vd. 2004). Oda sıcaklığında bu kristaller C_{2h}^{6} uzay grup simetrisine sahipler (Mikailov vd. 2005). Sıcaklık düşürüldüğünde $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde 216 K and 120 K sıcaklıklarında orantisiz faza, 201 K and 107 K sıcaklıklarında ise orantılı ferroelektrik faza geçiş gerçekleşiyor (Mikailov vd. 2006; Mikailov vd. 2008). Ferroelektrik fazdaki elektriksel kutuplaşma kristallerin katman düzlemi üzerinde bulunyor. Orantısız faz – yerdeğiştiren atomların orantısız periyodlu dalga veya belli periyodik şeklinde dizilimi ile tanımlanıyor. Bu fazdan orantılı ferroelektrik faza geçiş ise oeriyodik yapının domen yapısına dönüşümü sonucunda gerçekleşiyor.

Orantısız fazın sıcakılık aralığında ferroelektrik faz geçişine yakın sıcaklıklarda kristalin yapısı bu iki fazın özellikleri arasında bir görünüm sergiliyor: priyodik olarak dizilmiş

kutuplaşma bölgeleri ile ara geçiş bölgeleri (orantısızlıklar) sıralanıyor. Bu ara geçiş bölgeleri mekaniksel gerilim bulundurabilme niteliğindeler ve kristaldeki çeşitli defektlerle etkileşimde bulunabilirler. Sonuçta, kristaldeki yapısal değişimle defektlerin etkileşimi sonucunda defekt durumları ve bununla bağlı kristal yapı içinde oluşan iç elektrik alanları kristalin polarizasyon durumlarını değiştirebiliyor, bu da özellikle multiferroik malzemelerin bir parçası olarak kullanılacak ferroelektrik kristallerde etkili mekanizma olarak ortaya çıkıyor.

Bu etkilerin araştırılması kapsamında, $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde piroelektrik akım ölçümleri ve ışıkla uyarılmış akım dönüşüm spektroskopi (photo-induced current transient spectroscopy - PICTS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Piroelektrik akım ölçümleri örnek dış elektrik alanının etkisi altında soğutulduktan sonra 15 ve 20 K/dak arasında farklı ısınma hızlarında kısa-devre rejiminde yapılmıştır. PICTS ölçümleri defektlerle bağlı kristal içinde oluşmuş derin kapan (trap) seviyelerinde yüklenme durumları sonucunda kristaldeki polarizasyon değişimlerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bo yöntemde numuneye dış elektrik alanı uygulanmakla birlikte ışık pulsu ile uyarılma gerçekleştiriğinde defekt seviyelerinin yüklenmesi ve uyarı kesildikten sonra bu seviyelerin boşalması ile ortaya çıkan kısa süreli akımların ölçümleri yapılmıştır.

4.2.1. $TlInS_2$ ferroelektrik kristalinde kutuplaşma etkileri.

Proje çalışmasında, $TlInS_2$ kristalinde ferroelektrik özelliklerin ve faz dönüşümlerinin proje ekibindeki araştırıcılarının önceki yıllardaki araştırmalarının bir devamı olarak ve bu proje çalışması için ferroelektrik malzemenin detaylı incelenmesi gereksiniminden hareketle, lantan katıkılı $TlInS_2$ ferroelektrik yarıiletkenlerde elektriksel olarak aktif La kusurlarının neden olduğu polarize etkilerin incelenmesi yapılmıştır. $TlInS_2$:La'ın piroelektrik özellikleri sıcaklık değişiminde numuneden kısa devre akımı ölçülerek araştırılmıştır. Payroelektrik akım ölçümlerinden önce, $TlInS_2$:La, uygulanan elektrik alanı ile kutuplanmıştır. $TlInS_2$:La'daki kutuplaşma alanının, numunenin yüzeyinde ve hacminde lokalize olan yüklü kusurlar arasında yoğunlaştığı ve bu öz dipollerden kaynaklanan yüzey veya yığınsal iç elektrik alanları yarattığı ortaya çıkarıldı. Bu gerçek, $TlInS_2$: La'nın Fotojenik Geçici Akım Spektroskopisi (Photo Induced Current Transient Spectroscopy - PICTS) araştırmalarını, incelenen materyalde polarize etkilerden sorumlu yüklü tuzakların saptanması ve tanımlanması için motive etmiştir. Sonuçlardan $TlInS_2$:La'nın payroelektrik özellikleri ile PICTS analizleri arasında açık bir korelasyon belirgin olarak görülmektedir.

$TlInS_2$ kristalleri stoikiyometrik oranlarda alınan yüksek saflıktaki elementlerden (en az% 99.999) sentezlenmiştir. $TlInS_2$'nin tek kristalleri, kökleşmiş (10 - 5 Torr) silis tüplerinde

mühürlenmiş, başlangıçta herhangi bir kasıtsız katkılama olmaksızın Bridgman - Stockbarger yöntemi kullanılarak yetiştirildi. Katkılama, başlangıçta sentezlenen $TlInS_2$ bileşiğine karşılık gelen şekilde tartılmış lantan miktarı eklenerek gerçekleştirildi. Ortaya çıkan katkısız ve La katkılı külçeler sarı renkte, iyi optik kalite gösterdi ve ayna gibi yüzeylerle yarılma düzlemleri boyunca kolayca ayrıldı. Başka polisaj ve temizlik işlemi gerekmedi.

Çalışılan kristallerin kimyasal bileşimi, bir elektron mikroskopu kullanılarak enerji dağılımlı spektroskopik analizle belirlendi. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen enerji dağılımlı X-ray analizi, doymamış ve La katkılı numunelerin formül bileşimini doğrulamıştır. Bu analiz ayrıca, katkılı $TlInS_2$ örneğinin, ≤0.3% içeriği ile lantan katkısı ile zenginleştirilmiş olduğunu göstermiştir. Dahası, her iki numunenin karbon, oksijen ve silikon gibi önemli olmayan bir yüzde arka plandaki safsızlık yüzdesini içerdiği ortaya çıkmıştır.

İncelenen $TlInS_2$:La numuneleri ~2 mm kalınlık ve ~20 mm^2 yüzeyli plakalar biçimindedir. Numuneler, optik ölçümler için cam pencereli *Janis* kapalı döngülü helyum kriyostatın içine yerleştirilmiş soğuk bir parmağa monte edilmiştir. Tabanın altına bir kontrol sensörü (diyot DT - 470) ve bir dirençli kontrol ısıtıcısı monte edildi ve bir Lake Shore - 340 otomatik ayar sıcaklık denetleyicisi kullanarak sıcaklığı ~ 0.1 K'den daha iyi bir şekilde kontrol etmek için kullandı. Tüm ölçümler 10^{-3} mbar'lık bir vakumda yapıldı. Numunenin sıcaklığı ±0.01 K'lik bir PID dijital sıcaklık kontrol cihazı ile kontrol edildi.

Karanlık akım ölçümleri, ~10 V'luk bir gerilim altında karanlıkta ~1 K/dak'lık sabit bir oranda ısıtma sırasında 80-300 K sıcaklık aralığında, yüksek hassasiyetli dijital Keithley 485 piko ampermetre kullanılarak gerçekleştirildi. Payroelektrik özellikler doğrusal sıcaklık değişimi altında kısa devre rejiminde doğrudan yöntemle incelendi. Sıcaklık, tipik olarak 15 ila 20 K/dak arasındaki farklı ısıtma hızlarıyla değiştirildi. Payroakımı ölçmek için yüksek hassasiyetli Keithley 617 programlanabilir elektrometre kullanıldı ve veriler PC tarafından toplandı. La katkılı $TlInS_2$ numunelerinin yüzeyleri kutup eksenine dik olarak yönlendirilmiş elektrotlar oluşturmak için gümüş macun ile kaplanmıştır. İki ince tel terminali, numuneyi serbest bırakmak ve üzerinde herhangi bir stres oluşmasını önlemek için harici kablolar olarak kullanılmıştır. Ölçümlerden önce örnek, karanlıkta polarize elektrik alanı varlığında ~5 kV/cm yüksek voltajlı güç kaynağı kullanarak soğutarak elektrikli kutuplamaya tabi tutuldu. Kutuplaştırıcı elektrik alanı belirli bir sıcaklık aralığında numuneye uygulanmıştır.

PICTS ölçümleri 77-300 K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Elektriksel tepkinin maksimumuna karşılık gelen hv=2.30-2.43 eV aralığında foton enerjileri kullanıldı. Aydınlatma ışığı, kristalin katman düzlemine dikti. Foton akı yoğunluğu, numune yüzeyinde $10^{14}\ cm^{-2}s^{-1}$ olmuştur. Işık darbesinin frekansı, ışık / karanlık süre oranı $1/5$ ile 20 Hz idi. Uyarma darbesinin süresi 30 ms idi. Numune, kuvartz optik pencereli azot kriyostatın içine monte edildi ve *Hell-700* sıcaklık algılayıcısına yakın büyük alüminyum taşıyıcı üzerine yerleştirildi.

Fotoyanıt ölçümleri kristalin katman düzlemi boyunca gerçekleştirildi. Ohmik indiyum kontakları numunelerin yan taraflarına lehimlenmiştir. Ölçüm devresi fotoakım araştırması için tipikti. Numuneye 50 V'a kadar bir ön gerilim uygulanmıştır. Fotoyanıtın kaydedilmesi, daha önce soğutulmuş numunenin yavaş şekilde ısıtılması üzerine 78 K - 330 K sıcaklık aralığında 1 K sıcaklık adımında gerçekleştirildi. Numunenin ısıtma hızı 2 K/dakika idi. Noktasal bilge birikim ve ortalamalar, sabit bir zaman aralığı Δt = 62 μs'de bulunan 2000 örnekleme içeren 64 adet fotoğraf tepki çürümesinin gerçeklenmesi boyunca gerçekleştirildi. Kristalin ferroelektrik yapısını dikkate alarak, fotoğraf yanıtı geçiciliği de izlendi ve kaydedildi. Dikdörtgen kilit ağırlıklı fonksiyon kullanarak fotoreponse geçici analiz için geleneksel bir DLTS tekniği uygulandı. Veri kaydı, seçilen koşullara göre 0,2 ila 20 ms aralığında gevşeme sürelerinin tanımlanmasına izin vermiştir.

PICTS, kapasitansa dayalı derin seviyeli geçici spektroskopi ile ölçülemeyen yüksek dirençli veya yarı yalıtkan yarı iletken malzemelerdeki yakalama seviyelerini (aktivasyon enerjisi, yakalama kesitini) incelemek için uygun bir tekniktir (Lang, 1974). PICTS tekniğinin prensibi, derin seviyelerdeki taşıyıcı emisyonuna bağlı olarak zamana bağlı fotoakım ölçümlerine dayanmaktadır. Özetle, içsel bir ışık ohmik temasların altındaki küçük bir bölgede elektron - delik çiftleri oluşturur. Bir kaydırma (“bias”) alanı uygulanırsa, elektronlar veya delikler küçük bir mesafeden toplu halde taşınır ve boş merkezler tarafından sıkışır. Aydınlatma kapatıldığında, karakteristik zaman sabitiyle derin seviyelerden termal ayıklama meydana gelir. Ferroelektrik özelliklere sahip yarıiletkenlerin incelenmesinde, uygun foton enerjisine sahip ışık darbesinin, kristal alan yapısının önemli karışıklığa uğramadan kusurun şarj durumunu değiştirebileceğini belirtmek önemlidir.

Işık uyarımı kapatıldığında, kusurlardan gelen yük taşıyıcılarının termal emisyonu, termal emisyon oranı ile belirlenen karakteristik zaman sabitiyle oluşur. Böylece, termal emisyon oranının sıcaklığa bağlılığı, şarj edilen bir defektin tanımlanması için aşağıdakilere förmüle göre kullanılabilir:

$$e_t(T) = \sigma_t T^2 B exp\left(-{}^{E_t}/_{kT}\right)$$

Burada σ_t etkin yakalama enkesiti; B çalışılan malzemeye özgü sabit, E_t, şarj edilen defektin aktivasyon enerjisidir, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Eşitlik (1) 'den, E_t aktivasyon enerjisi ve σ_t yakalama enkesiti, kayıtlı veri kümesine geleneksel DLTS analizi (Lang, 1974) prosedürleri uygulanarak çıkarılabilir.

Bu yöntemlerle, La katkılı $TlInS_2$ ferroelektrik-yarıiletkende yüklü derin tuzak merkezlerinden kaynaklanan iç elektrik alanlarına bağlı kutuplaşma olayları incelenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki PITCS ölçümleri kullanılarak, $TlInS_2$:La'da beş derin seviye gözlenmiştir. Bunların dördü, içsel kusurlar olarak tanımlanmıştır; çünkü bunlar, katkısız $TlInS_2$'de de

gözlemlenmiştir. Tüm derin merkezlerin aktivasyon enerjileri ve kesitleri belirlendi. $TlInS_2$:La'nın her bir yüklü kusurunun katkısı, payroelektrik akım çalışmalarından tespit edildi. Egemen olan derin seviyeli tuzak olan B5'in valans bandının tepesinden 0.3 eV'lik aktivasyon enerjisine sahip olduğu bulunmuştur. İçsel bir kusur olduğu için, PICTS' yöntemi ile katkısız $TlInS_2$'de tuzak seviyelerinin incelenmesinde de gözlemlenmiştir. B5 seviyesine karşılık gelen ısıl aktivasyon bölgesi (bu tuzak seviyesindeki yük yoğunluğunun değişimi), $TlInS_2$'deki faz geçiş bölgesiyle korelasyon göstermektedir. Dış kutuplaştırıcı elektrik alanının bulunduğu ortamda, iyonize olmuş derin B5 safsızlıkları tarafından üretilen rasgele elektrik alanları, uygulanan elektrik alanının yönünün tersi yönde hizalanır ve $TlInS_2$:La hacmi içinde çok kuvvetli iç elektrik alanı oluşur.

Dev ve kararlı dielektrik sabiti olan bir ortam olarak orantısız faz B5 derin kusurunun iyonizasyonundan sorumlu olabilir, çünkü B5 kusurunun ısıl aktivasyon bölgesi $TlInS_2$'de ara orantısız fazın sıcaklığın bölgesi ile çakışır. 155 K yakınında piroelektrik sinyal anomalisinin BTE43 derin seviyesine bağlı olduğu kabul edilmektedir. T<170 K sıcaklıklarında kutuplanmış olan $TlInS_2$:La kristalinde ölçülen payroelektrik sinyaller 155 K yakınında gözlenemedi çünkü bu sıcaklık Curie sıcaklığından yeteri kadar düşüktür.

B5 derin kapanma merkezinin kökeni ve doğası bilinmemektedir. Bununla birlikte, payroelektrik araştırmalardan, B5 tutma merkezlerinin donmuş karşıt kutuplaşmalara sahip derin yüklü defektler olduğu sonucuna varılabilir. Dondurulmuş dipol kutuplaşması bulunan defektlerin, yeterince düşük simetriye sahip olan bir bölgede bir interstisyel kusur olarak gerçekleştirilebileceği iyi bilinmektedir. Deneysel gerçekler B5 kusurunun elektronik özelliklerinin $TlInS_2$ kristalindeki'daki faz geçiş noktalarında gözlenen kafes bozulmalarından da önemli boyutta etkilendiğini göstermektedir. Bu nedenle katkılı veya katkısız $TlInS_2$ kristallerinde, faz geçiş noktalarında önemli örgü çarpıklıklarının, Tl atomlarının bulunduğu trigonal prizmatik boşluklarda: oluşması beklenebilir.

4.2.2. $TlGaSe_2$ ferroelektrik kristalinde kutuplaşma etkileri.

Elektrik polarizasyonunu uzun süre koruyabilen ve dahili bir statik elektrik alanı oluşturabilen elektroaktif malzemeler, elektret olarak bilinir. Elektret terimi, mıknatısların elektrostatik analogları olan malzemeleri tanımlamak için bir yüzyıl önce önerildi. Yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin elektret davranışının hem dipol yönelimi hem de yük depolamasından ortaya çıktığı bilinmektedir.

Harici bir elektrik alanının etkisine uğrayan yarıiletken malzemelerdeki elektret durumlarının hetero ve homo- yüklerden kaynaklanabileceği iyi bilinmektedir. Bir dahili elektrik alanı,

elektrotlara doğrudan komşu bölgelerde (homo yük) ve ayrıca kristalin yığın bölgesinde (hetero yük) tuzak seviyelerinde birikmiş alan yükleri ile yaratılır. Homo yükler tarafından yaratılan iç elektrik alanı, numuneye uygulanan alanla aynı yöndedir. Kristalin yığın bölgesinde oluşan hetero-yüklerle oluşturulan alan, uygulanan alanın yönünün tersi yönündedir. Eğer piroelektrik akım negatif ise, bir hetero- şarjla üretildiği anlamına gelir ve eğer piroelektrik akım pozitif ise homo yüklerden kaynaklanır.

Ferroelektrik - yarıiletkenlerde elektret hallerinin derin seviyedeki kusurlara bağlı olduğu bulunmuştur (Fridkin, 1979). Bu kusurların varlığı, derin seviyeli tuzakları yükleyerek oluşturulan dipollerin oluşumunu teşvik eder. Dahili iç elektret alanı, boşaltılmış proseslerin ağırlıklı olarak düşük sıcaklıklarda düşük bir hıza sahip olması nedeniyle uzun bir süre sonra bile tamamen kaybolmaktan çok uzaktır. Bu çerçevede, yüklü sıkıştırma merkezlerinden dolayı $TlGaSe_2$ kristalinin kendinden kutuplaşmasının, faz geçişleri bölgesindeki anormallik gösteren ayroakım sinyali ürettiğini önerebiliriz. Ferroelektriklerin kutuplama prosedürünün her zaman ferroelektrik faz içinde kuvvetli bir dış elektrik alanının uygulanmasını gerektirdiğini unutmayalım. $TlGaSe_2$'nin polarizasyonu, elektrik alanı ferroelektrik fazın dışına uygulandığında bile oluşur. Ana fikrimiz, T_c'nin üstündeki $TlGaSe_2$ örneğinde görülen iç elektrik alanlarının yüklü derin seviye kusurlarına bağlı olabileceğidir.

Numunenin 130 K ve 300 K arasında T_c'nin çok üzerindeki sıcaklık bölgelerinde kutuplaşmasından sonra gözlenen Curie noktası etrafındaki piroelektrik akım tepesinin negatif işareti $TlGaSe_2$ içindeki yerleşik elektrik alanının esasen derin tuzak seviyeleri tarafından üretildiğini gösterir Bunlar, hetero yükün oluşumundan sorumlu hacimsel derin seviyeli kusurlardır.

300 - 260 K sıcaklık aralığında piroelektrik akım Curie sıcaklığında pozitif bir yöne sahip olduğu görülmüştür. Bu davranış, para-elektrik fazında (300-260 K) elektret oluşumu sırasında taşıyıcıların enjeksiyonunun, elektrotların yakınındaki alanlarda bir kutuplaşmaya neden olacağını düşünürsek açıklanabilir. Verileri dikkate alarak, yine 260 K ve 300 K arasındaki sıcaklık aralığında tutulan kutuplaşmalardaki önemli katkıların kusurlarından kaynaklandığını öngörebiliriz. Kısacası, kristalin yüzeyinde ve hacminde lokalize edilmiş iç elektrik alanlarının kombinasyonu, payrolektrik akımın $TlGaSe_2$'deki işaretini belirler.

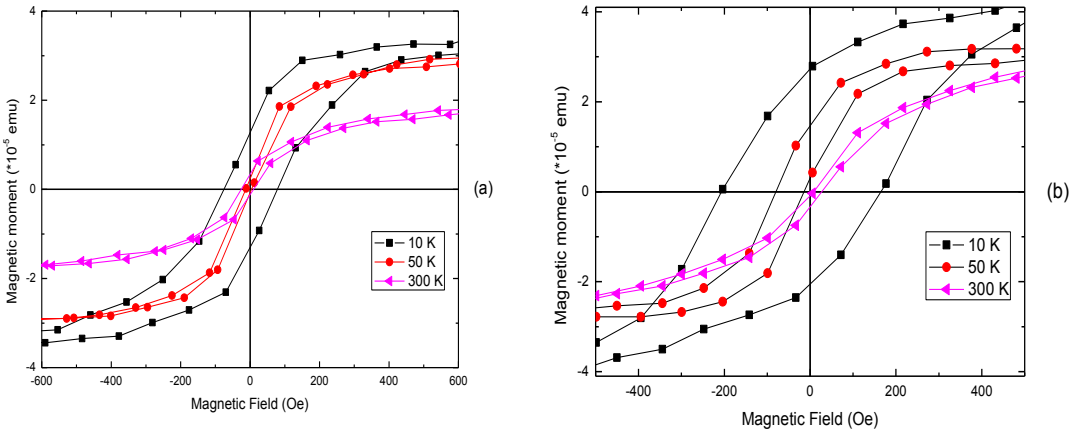
Böylece, $TlGaSe_2$'deki iç elektrik alanlarının oluşumu ve T_c'deki payroakım pikine etkisi, farklı deney teknikleri kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. $TlGaSe_2$'deki altı derin enerji tuzak seviyesi, PITCS ölçümleri kullanılarak gözlenmiştir. Her şarjlı kusurun $TlGaSe_2$'nin polarizasyon özelliklerine katkısı, payroelektrik akım çalışmalarından tespit edildi. Kristalin hacminde lokalize olan intrinsik derin kusurların, T_c'nin çok üzerinde sıcaklık aralıklarında numuneyi kutuplaştırdıktan sonra Curie sıcaklığı çevresinde gözlenen piroelektrik akım tepe noktasının hetero-yük oluşumu ve negatif işaretinden sorumlu olduğu gösterilmiştir. Curie

noktasının yakınında gözlemlenen pozitif işaretli pirokuyun, $TlGaSe_2$'nin yüzey bölgesi yakınında lokalize olan içsel derin seviyeli kusurlar tarafından oluşturulan homo yüke atfedildiği de gösterildi.

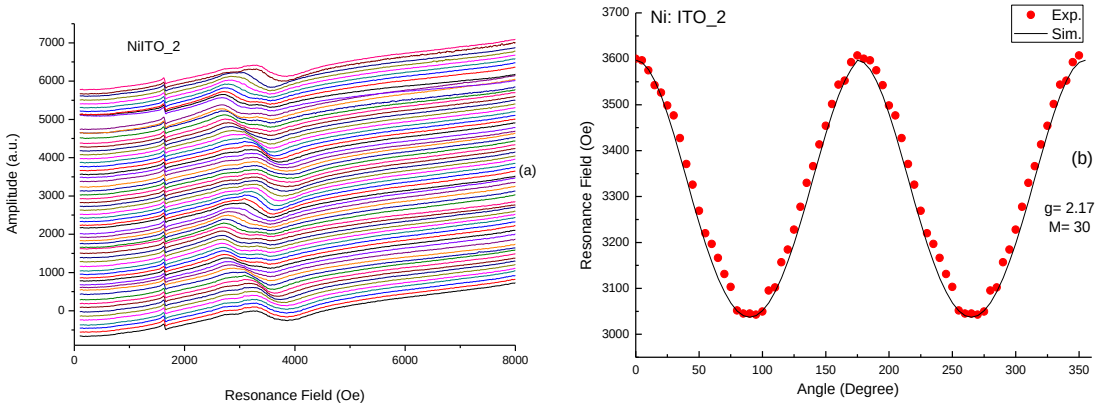
4.3. Ferromanyetik kompozit malzemelerin yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi

4.3.1. Spintronik malzemesi olarak Ni implant edilmiş yarıiletken ITO ince filmlerde manyetik özellikler

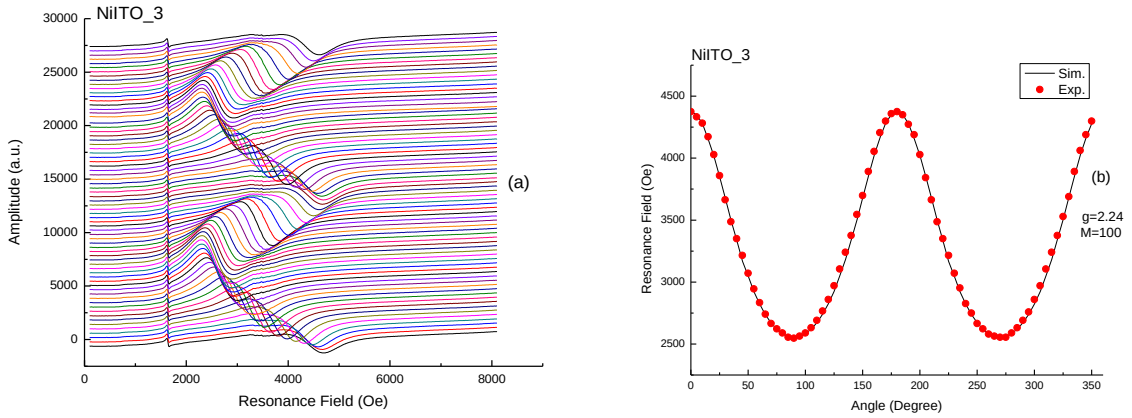
Bir başka araştırma konusu, spintronikte kullanılabilecek ferromanyetik yarıiletken malzemesi olarak paramanyetik Ni iyonları implant edilmiş ITO ("Indium Tin Oxide", veya Sn katkılanmış In_2O_3) yarıiletken ince filmlerde manyetik özelliklerin araştırılması olmuştur. İmplantasyon Kazan grubu tarafından 40 keV enerjili Ni^+ iyonları ile 0.5 $x10^{17}$, 1.0×10^{17} and 1.5×10^{17} ions/cm^2 dozlarında gerçekleştirilmiştir. Manyetik özellikler daha önce de raporlarımızda adı geçen ferromanyetik rezonans (FMR) ve titreşimli örnekli magnetoemetre (VSM) yöntemleri ile incelenmiştir. İki farklı implantasyon doz çeşiti için sonuçlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir:



Şekil.4.1. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 (a) ve 1.5×10^{17} ions/cm^2 (b) dozu ile Ni implant edilmiş ITO kristalinin 10 K, 50 K and 300 K sıcaklıklarında manyetik histerezis çevrimlerinin merkezi kısınları. Paramanyetik ve diamanyetik katkılar çıkarılmıştır.



Şekil 4.2. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 dozu ile Ni implant edilmiş ITO kristalinin FMR spektresinin (a) ve FMR rezonans alanının (b) açısal bağıntıları.



Şekil 4.3. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 dozu ile Ni implant edilmiş ITO kristalinin FMR spektresinin (a) ve FMR rezonans alanının (b) açısal bağıntıları.

FMR ölçümler static manyetik alanin farklı yönlerinde düzlem-içi ve düzlem-dışı doğrultularda yapılmıştır. Düzlem-içi doğrultuda static manyetik alan implantasyon yüzeyinin düzlemi üzerinde, düzlem dışı doğrultuda ise yüzey düzlemine dik düzlem üzerinde döndürülmüştür. Düzlem-içi doğrultularda rezonans alanı açısal bağımlılık göstermemiştir. Düzlem-dışı doğrultularda ölçüm sonuçları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, FMR sinyali düzlem dışı doğrultularda yüksek oranda anizotropik davranış sergilemekte ve böylece ince manyetik filmlerdekine benzer davranış sergilemektedir. Ayrıca, implantasyon dozunun yükseltilmesi ile anizotropi oranında da yükseliş gözlenmiştir.

Böylece, Ni implant edilmiş ITO kristalinde de, daha önceki dönemde Fe ve Co implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde olduğu gibi, ferromanyetik yapılanma gözlenmiştir. Yapısal incelemeler (XRD, SEM, EDX) sonucunda, Ni nano boyutlu parçacıkların ~ 15-20 nm kalınlığındayüzeye yakın katmanda bulunduğunu dikkate alırsak, ferromanyetik fazin da bu

yoğun şekilde yüzey katmanına yerleşmiş nanoparçacıklar arasında dipol-dipolş etkileşimi sonucunda oluştuğunu söyleyebiliriz.

4.3.2. $BaTiO_3$:Co kompozit malzemelerin yapısal ve manyetik özellikleri

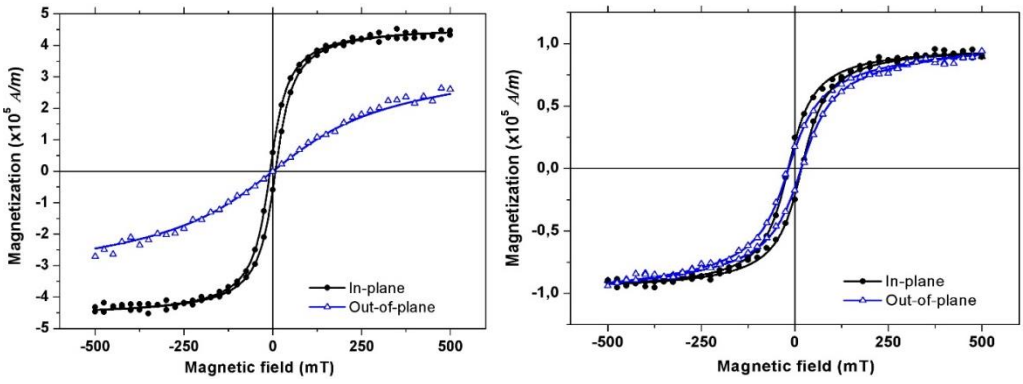
Co implante edilmiş $BaTiO_3$ kristallerinin SRIM simulasyon incelemeleri, 40 keV enerjili kobalt iyonlarının $BaTiO_3$ kristalinin yüzey katmanının yapısını 40 nm derinliğine kadar değiştirdiyini göstermiştir. EDX mikroanalizi, $BaTiO_3$ kristallerinin yüzey katmanlarında Ba, Ti, O elementlerinin dışında Co iyonlarının da bulunduğunu teyit etmiştir. İmplantasyon sonucunda Co iyonlarının yüzey katmanında oluşan fazlalığı, adı geçen bölgede nano boyutlu Co metal nanoparçacıklarının oluşumuna neden olmuştur. HRTEM yöntemi ile yapılan incelemelerin analizi implante edilmiş katmanın 3 parçadan oluştuğunu gösteriyor. 20 nm kalınlıklı yüzeye yakın bölgede ortalama boyutları 5 nm civarında kobalt nanoparçacıklarının bulunduğu tespit edilmiştir. 20-40 kalınlıklı ikinci bölgede sadece Co katkı atomları gözlenmiştir ve nanoparçacıkların bulunduğu tespit edilmemiştir. Nihayet, üçüncü bölge, implante edilmiş katman ile pür $BaTiO_3$ kristal bölgesi arasında sınır niteliğindedir.

IBSD yöntemi ile sentezlenmiş $BaTiO_3$:Co kompozit ince filmlerinin EDX analizi, bu filmlerde Co konsantrasyonunun %8 civarında olduğunu göstermiştir. X-ışın kırınımı sonuçları, 750ºC sıcaklığında vakumda tutulduktan sonra bu filmlerde tetragonal $BaTiO_3$ yapısı ile beraber hegsagonal Co metal ve CoO oksit yapılarının bir arada bulunduğunu göstermiştir. Böylece, yapısal inceleme sonuçları, adı geçen filmlerde polikristal $BaTiO_3$ kristal matrisi içinde Co nanoparçacıklarının ve ayrıca oksijen fazlalığı sonucunda Co metallarının oksitlenmiş şekilde bulunduğunu teyit etmiştir. Ayrıca, 750ºC sıcaklıkta tavlandıktan önceki ve sonraki TEM görüntüleri, bu filmlerin once homojen ve amorf yapıda olduklarını, tavlandıktan sonra ise kristal yapı içinde boyutları 5 ile 40 nm arasında değişen Co metal nanoparçacıklarının oluştuğunu tespit etmiştir.

Şekil 4.4'de Co implantasyonlu $BaTiO_3$ kristallerin ve tavlanmış $BaTiO_3$:Co nanokompozit ince filmlerin düzlemsel ve düzlem dışı mıknatıslanma ölçüm sonuçları gösterilmiştir (tavlanmamış örneklerden manyetik sinyaller elde edilmemiştir). Her iki örnekte düzlemsel doğrultuda benzer manyetik histeresis eğrileri gözlenmiştir. Ancak Co implantasyonlu $BaTiO_3$ kristalinde nanokompozit $BaTiO_3$:Co örneğine kıyasla daha yüksek doyun mıknatıslanması (M=4.4×10^5 A/m) ve daha düşük zorlayıcı (coercive) alan değerleri (B_c=7.5 mT) elde edilmiştir. Nanokompozit filmlerde bu değerler M=0.92×10^5 A/m (92 G) ve B_c=18.8 mT'dır. İmplantasyonlu örnekte mıknatıslanmanın yüksek değerde olması, kristalin implante edilmiş yüzey katmanındaki Co nanoparçacıklarının sıkı paketlenmiş şekilde yerleşmesi ile

yorumlanabilir. Diğer taraftan, nanokompozit $BaTiO_3$:Co filmdeki yüksek zorlayıcı alan değerinin, tavlama sonucunda Co nanoparçacıklarının kısmen oksidasyonu sonucu oluştuğunu söyleyebiliriz.

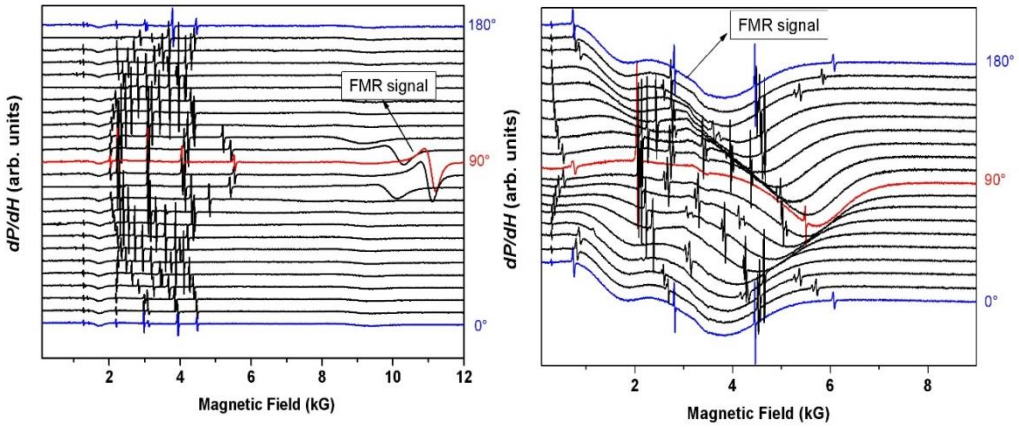
İmplantasyon ve film düzlemleri üzerinde manyetik alanın farklı yönlerde uygulanması zamanı ölçülmüş mıknatıslanma eğrileri, her iki örnekte düzlemsel anizotropinin bulunmadığını göstermiştir. Diğer taraftan, manyetik alanın düzlem dışında yönelimi zamanı kaydedilen mıknatıslanma ölçümleri, Co implante edilmiş $BaTiO_3$ örneklerinin güçlü düzlem dışı anizotropiye sahip olduklarını kanıtlamıştır. Ayrıca, Şekil 4.4'ün sol kısmındaki mavi renkli eğriden görüldüğü üzere, uygulanan manyetik ölçüm alanının şiddetinin 500 mT'a kadar ulaşmasına rağmen, mıknatıslanma bu örneklerde halen doyum değerine ulaşamamaktadır. Bu örnekten tam farklı olarak, diğer $BaTiO_3$:Co nanokompozit örneğinde çok zayıf bir düzlem dışı anizotropi görülmektedir (Şekil 4.4 sağda). Gözlenen bu farklar, iki farklı tür örneklerde manyetik düzende ve bunlarla bağlı olarak manyetik etkileşmelerdeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır: İmplantasyonlu örneklerdeki güçlü manyetik anizotropi, sıkı paketlenmiş manyetik nanoparçacıklar arasında manyetik dipole-dipol etkileşmeleri nedeni ile implantasyon düzlemi yönünde şekillenen tercihli mıknatıslanma yönünden, yani manyetik filmlerdekine benzer şekil anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Ancak $BaTiO_3$:Co nanokompozit filmlerde bu etkileşmenin çok zayıf olması nedeni ile nanoparçacıkların manyetik alana tepkisi, yalıtılmış manyetik bölgelerin ayrılıkta gösterdikleri tepkilerden oluşmaktadır.



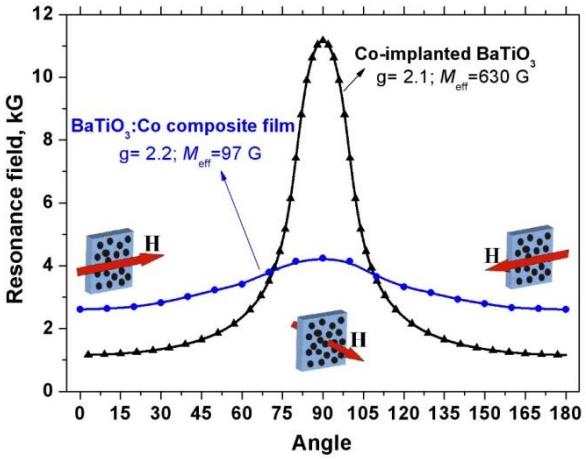
Şekil.4.4. Co implant edilmiş $BaTiO_3$ (sol resim) ve tavlanmış $BaTiO_3$:Co kompozit ince filminin (sağ resim) düzlemsel ve düzleme dik doğrultularda ölçülmüş mıknatıslanma eğrileri.

İncelenen örneklerde Co nanoparçacıklarının ortalama büyüklüğü ve paketlenme yoğunluğunu değerlendirmek için iyi bilinen Langevin formülüne dayanarak yapılan yaklaşık

hesaplamalar sonucunda, Co implante edilmiş $BaTiO_3$ örneklerinde Co nanoparçacıklarının örtalama çapı için 5.5 nm, ortalama yoğunlukları için de 1.3×10^{23} m^{-3} değerleri elde edilmiştir. Diğer taraftan, nanokompozit $BaTiO_3$:Co filmlerde Co nanoparçacıkları için daha yüksek 16.7 nm çap değeri bulunmasına rağmen, onların yoğunlukları için bir mertebe daha düşük - 2.1×10^{22} m^{-3} değeri bulunmuştur. Bu da aynı zamanda gözlenen manyetik anizotropiler arasındaki farklılıkların daha bir kanıtını oluşturmaktadır. Ayrıca, bu hesap sonuçları yukarıda kaydettiğimiz TEM verileri ile de uyum sağlamaktadır.



Şekil. 4.5. Düzlem dışı ölçüm geometrisinde manyetik alanın farklı yönelimlerinde Co implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin (sol resim) ve $BaTiO_3$:Co kompozit ince filminin (sağ resim) manyetik rezonans spektreleri.



Şekil. 4.6. Co implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde ve $BaTiO_3$:Co kompozit ince filminde ferromanyetik rezonans alanının açısal bağımlılıkları.

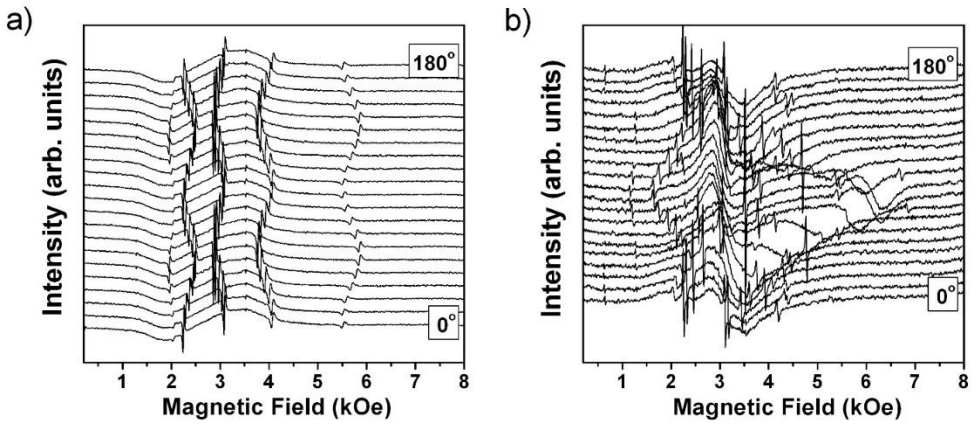
Örneklerdeki düzlem dışı anizotropinin daha detaylı incelenmesi için uygulanan sabit manyetik alanın örnek düzlemine gore farklı yönelimlerinde manyetik rezonans spektreleri ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, manyetik rezonans spektreleri electron partamanyetik rezonans (EPR) ve ferromanyetik rezonans (FMR) sinyallerini bir arada bulunduruyor. İmplante edilmiş örneklerdeki EPR sinyallerinin original alttaş $BaTiO_3$ kristalinin yapısı içinde Ti^{4+} katiyonlarının pozisyonlarında yerini almış Fe^{3+} iyonlarından elde edildiği daha önceki çalışmalarımızda tespit edilmiştir [16]. Aynı şekilde, Fe iyonlarından elde edilen EPR sinyalleri $BaTiO_3$:Co kompozit filmlerde de görülmektedir ki, bu da kullandığımız $BaTiO_3$ malzemelerinin tümünde Fe katkılarının bulunduğunu göstermektedir. Bu control edilemeyen Fe katkı atomlarının yoğunlukları %0.1'i aşmayacak düzeyde bulunmaktadır ki, bu da EDX spektrometrelerinin hassasiyet sınırını aşmaktadır. Ayrıca, bildiğimiz gibi, EPR tekniği çok az sayıda katkılar tarafından gelen sinyalleri gözlemlemek için olanak oluşturmaktadır.

Manyetik rezonans spektresinde FMR piklerinin mevcutluğu, her iki örnek tipinde ferromanyetik düzenin oluştuğunu göstermektedir ve Co implante edilmiş $BaTiO_3$ ile $BaTiO_3$:Co ince film nanokomozit yapılarda Co nanoparçacıklarının bulunduğunun direk kanıtı sayılmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi, sabit manyetik alanın düzleme parallel yöneliminde (0^0 ve 180^0 açılarında) her iki örnekte FMR sinyalleri spektrenin düşük alan bölgesinde gözlenmektedir. Diğer taraftan, manyetik alanın düzleme dik doğrultusunda FMR sinyali spektrenin yüksek alan kısmında ortaya çıkıyor. FMR rezonans alanının her iki örnek için açısal bağıntıları Şekil 6'da gösterilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü gibi, Co implante edilmiş örnekler FMR sinyali için diğer $BaTiO_3$:Co nanokompozit örneklerdekinden daha güçlü açısal anizotropi sergilemektedir. Bu da aynı zamanda yukarıda hakkında bahsettiğimiz mıknatıslanma ölçüm sonuçlarını doğrulamakta ve implant edilmiş örneklerde Co nanoparçacıkları arasında güçlü manyetik dipole etkileşiminin varlığını bir daha kanıtlamaktadır. İncelenen Co implant edilmiş $BaTiO_3$ ve $BaTiO_3$:Co nanokompozit film örnekler için efektif mıknatıslanma değerleri olarak 630 G and 97 G değerleri bulunmuştur.

4.3.3. Fe implante edilmiş $BaTiO_3$:Fe kristalinin yapısal ve manyetik özellikleri

Fe iyonları ile 1.0×10^{17} ion/cm^2 akısında implante edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin HRTEM ve EFTEM en kesit görüntülerinden $BaTiO_3$ alttaşının implante edilmiş yüzeyine yakın 10-15 nm kalınlıklı bölgesinde açıkça yaklaşık 2-8 nm boyutlarında demir nanoparçacıklarının oluştuğu görülmüştür. Aynı zamanda EFTEM resminden 15 nm'den daha derin bölgede dispers şekilde Fe iyonlarının dağıldığı da görülmüştür.

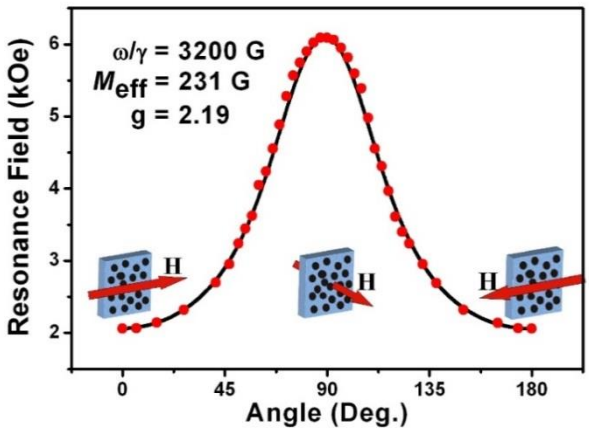
Fe implante edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin düzlemsel ve düzlem dışı geometrilerde manyetik rezonans inceleme sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında düzlemsel ve düzlem dışı geometrilerde gerçekleştirilmiştir. Şekildeki spektrelerden, daha önceki Co implante edilmiş örneklerdekine benzer olarak, Ti^{4+} konumlarındaki paramanyetik Fe^{3+} iyonlarından gelen EPR çizgileri ile aynı zamanda ferromanyetik Fe nanoparçacıklarından gelen geniş FMR rezonans sinyalinin mevcutluğu görülmektedir. Bir önceki çalışmamızda olduğu gibi, EPR çizgilerinin orijinal $BaTiO_3$ alttaşındaki Fe katkılarından kaynaklandığı, implante edilmemiş kristallerde de aynı EPR sinyallerinin görülmesi ile kanıtlanmıştır. Şekilden görüldüğü gibi, bu örneklerde de sabit manyetik alanın düzleme parallel yöneliminde (0^0 ve 180^0 açılarında) FMR sinyalleri spektrenin düşük alan bölgesinde gözlenmektedir. Diğer taraftan, manyetik alanın düzleme dik doğrultusunda FMR sinyali spektrenin yüksek alan kısmında ortaya çıkıyor.



Şekil 4.7. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin manyetik alanın implantasyon düzlemi üzerinde (a) ve düzlem dışında (b) farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik rezonans spektreleri.

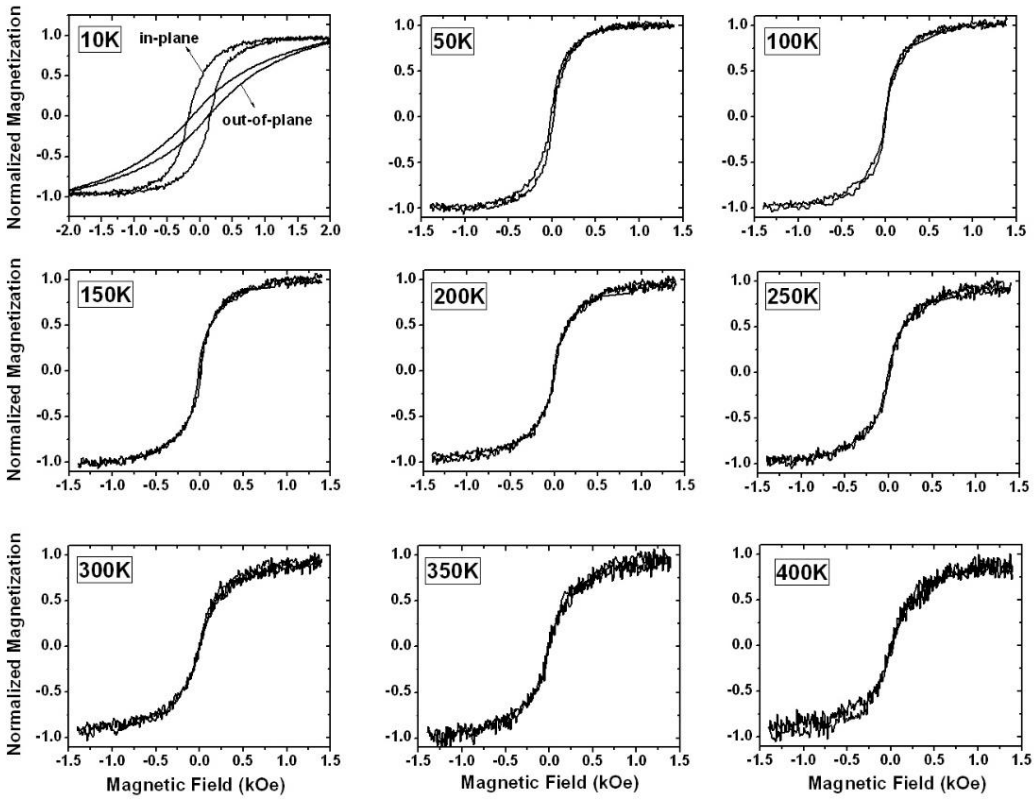
Yukarıda Co implant edilmiş örnekler için söylendiği gibi, bu örnekte de FMR rezonans sinyallerinin özellikleri, implant edilmiş bölgenin tek bir ince manyetik film gibi davrandığını göstermektedir. Spektrelerin teorik yorumlanması sonucunda efektif mıknatıslanma için yaklaşık 231 G değeri bulunmuştur. Genellikle, manyetik nanoparçacıklar içeren bu yüzey katmanı bölgesinde oluşan ferromanyetik sabit mıknatıslanmanın ortaya çıkış nedeni, "magnetic percolation" denilen etki ile ilişkilendirilebilir (Stepanov vd., 2004). Bu etkiye göre, yoğun implantasyon sonucunda kristal içinde oluşan manyetik nanoparçacıklar, aralarındaki ortalama uzaklıklar kendi boyutlarına yakın olabileceği şekilde sıkı paketlenmiş olarak yerleşdiklerinde, manyetik dipol-dipol etkileşmeleri ortaya çıkar. Bunun sonucunda kaydedilen

bölgede makroskopik manyetik düzen oluşur ve bütün granüler bölge tek bir manyetik film gibi davranışlar sergiler. Düzlemsel geometride anizotropisi görülmeyen, aynı zamanda düzlem dışı bölgede tek eksenli anizotropik davranış sergileyem FMR rezonans sinyalinin ortaya çıkması, implantasyon bölgesinde mıknatıslanma vektörü yüzey düzlemine paralel yönelik mıknatıslanmanın oluştuğunu kanıtlamaktadır. Böylece, implantasyon yüzey bölgesi, tek bir manyetik film gibi davranmaktadır.

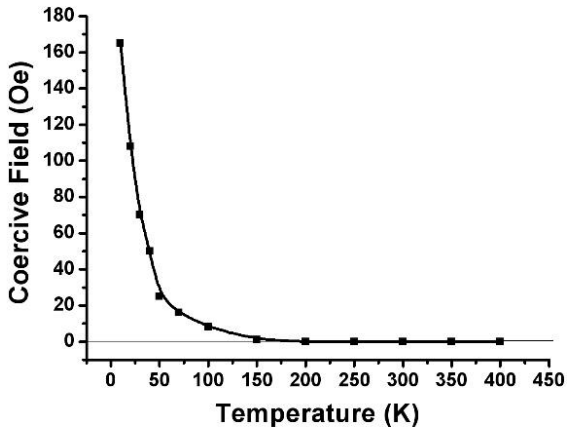


Şekil 4.8. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde ferromanyetik rezonans alanının düzlem dışında tespit edilmiş açısal bağımlılığı.

Bu örneklerin statik mıknatıslanmasının incelenmesi için VSM magnetometresi kullanmakla düzlem üzerindeki mıknatıslanma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 10 K – 400 K sıcaklık aralığında mıknatıslanmanın *M*(*H)* manyetik alan bağımlılıkları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, oda sıcaklığında elde edilmiş *M*(*H)* eğrileri bariz bir superparamanyetik davranış sergilemektedir. Sıcaklık düşürüldüğünde 100 K'den düşük sıcaklıklarda zayıf ferromanyetik düzen oluşumu gözlenmektedir. Nihayet, 10 sıcaklığında net bir ferromanyetik düzenin ortaya çıkışı söz konusudur. Ferromanyetik mıknatıslanma daha önce bahsedilen örneklerde olduğu gibi net bir anizotropi sergilemektedir: 10 K sıcaklığında elde edilmiş ferromanyetik histerezis ilmiklerinden görülüyor ki, örneğin düzlem üzerindeki izotropik mıknatıslanması düşük alan büyüklüklerinde doyum değerine ulaşmaktadır, ancak düzleme dik yöndeki (out-of-plane) mıknatıslanma hatta 2 kOe gibi büyüklüklerde bile doyuma ulaşamıyor. Ayrıca, sıcaklık 150 K değerinden 10 K değerine kadar düşürüldüğünde, düzlem üzerindeki mıknatıslanmanın zorlayıcı alanı sıfır büyüklüğünden 165 Oe büyüklüğüne kadar yükselmektedir. Zorlayıcı alanın sıcaklık bağıntısı Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



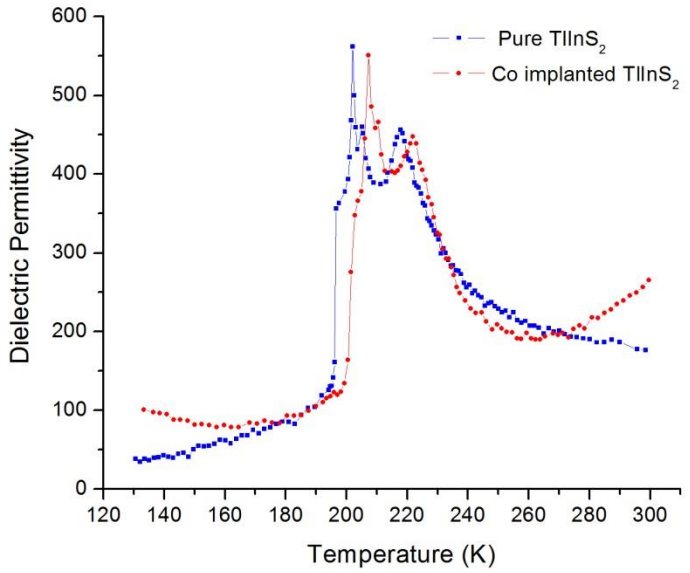
Şekil 4.9. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin düzlem geometrisinde ölçülmüş manyetik histerezis eğrileri.



Şekil 4.10. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde ferromanyetik mıknatıslanmanın zorlayıcı alan büyüklüğünün sıcaklık bağıntısı.

4.4.1. Co katkılı $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde magnetoelektrik etkiler

Saf ve 1.0×10^{17} iyon/cm^2 iyon konsantrasyonunda Co implante edilen $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinin dielektrik geçirgenliğin gerçek kısmının ısıtma rejiminde 100 kHz frekansta ölçülen $\varepsilon(T)$ sıcaklık bağımlılıkları, Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir. Kapasitans ölçümleri, çeşitli iyon konsantrasyonlarıyla implante edilen numuneler için de gerçekleştirilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere, saf $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$'nin dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık bağımlılıkları, iyi bilinen faz geçiş sıcaklıklarında iyi bilinen anormallikler sergilemektedir (Mikailov vd., 2001; Mikailov vd., 2002; Mikailov vd., 2003; Mikailov vd., 2004). Kristallerin implantasyonunun, numunenin ısıtılmasıyla faz geçiş noktalarının yüksek sıcaklıklara kayda değer kaymalara neden olduğu görülmektedir. Bu değişimlerin iyon konsantrasyonlarının artmasıyla arttığı da ortaya çıkmıştır. Öte yandan soğutma rejimindeki ölçümler, faz geçiş anomalilerinin herhangi bir kaymasının bulunmadığını ortaya koymuştur. Saf ve Co implante edilmiş $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinin dielektrik geçirgenliğinin gerçek kısmının sıcaklık histerezis eğrileri Şekil 4.13 ve 4.14'te sunulmaktadır. Böylece, numunelerin implantasyonu $\varepsilon(T)$ bağımlılıklarında sıcaklık histerezisini arttırdı: İmplante edilen numunelerdeki faz geçiş noktalarının kaymaları sadece numunelerin ısıtılmasıyla gerçekleştirilir.



Şekil. 4.11. Saf ve 1.0×10^{17} iyon/cm^2 akısında Co implant edilmiş $TlInS_2$ kristalinin dielektrik geçirgenliğinin 100 kHz frekansta ısıtma rejiminde ölçülmüş sıcaklık bağıntıları.

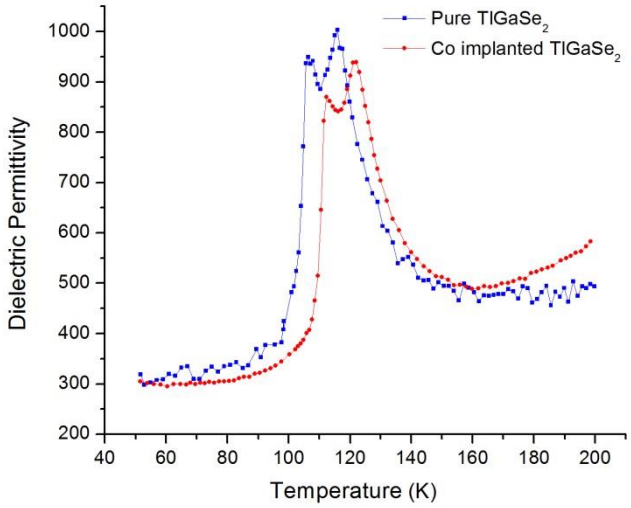
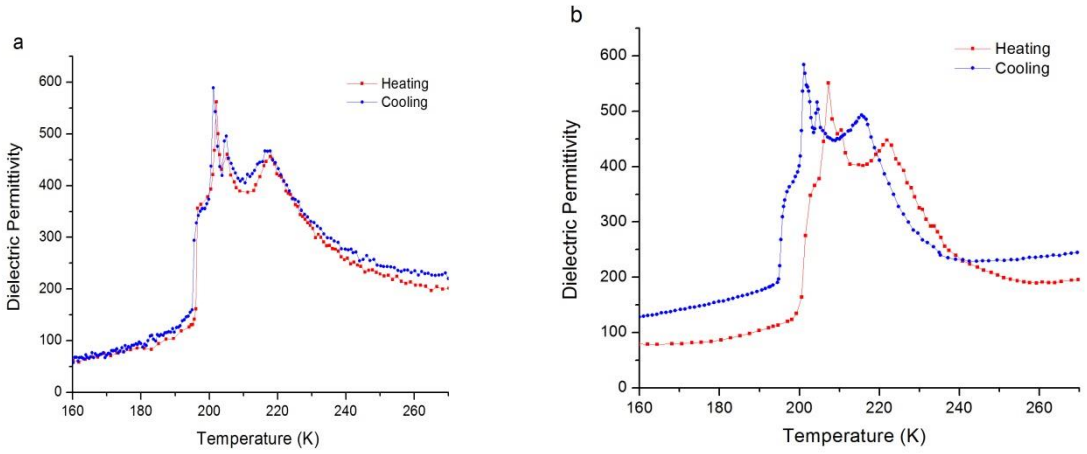
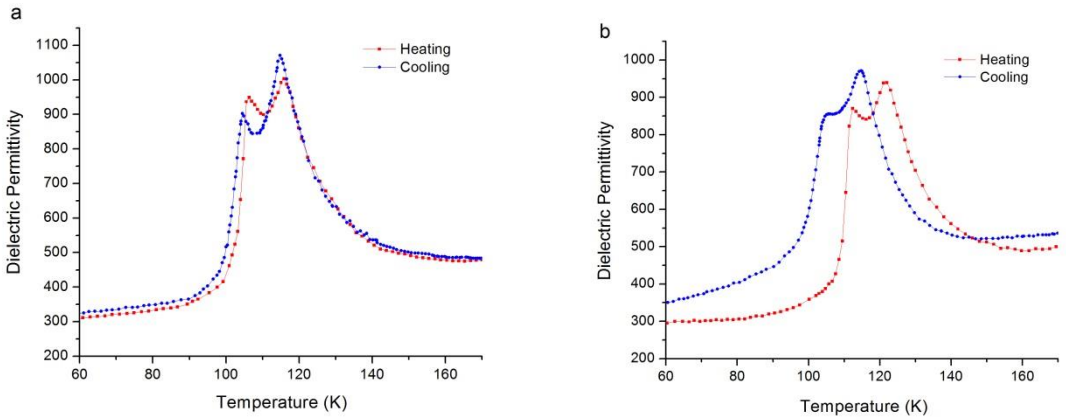


Fig. 4.12. Saf ve 1.0×10^{17} iyon/cm^2 akısında Co implant edilmiş $TlGaSe_2$ kristalinin dielektrik geçirgenliğinin 100 kHz frekansta ısıtma rejiminde ölçülmüş sıcaklık bağıntıları.



Şekil. 4.13. Saf (a) ve Co implant edilmiş (b) $TlInS_2$ kristalinin 100 kHz frekansta ölçülmüş dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık histerezis eğrileri.



Şekil. 4.14. Saf (a) ve Co implant edilmiş (b) $TlGaSe_2$ kristalinin 100 kHz frekansta ölçülmüş dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık histerezis eğrileri.

Kristalde orantısız modülasyonlu yapının varlığının ardışık orantısız ve ferroelektrik faz geçişleri sıcaklık aralığında uzun ömürlü metastabil durumlara yol açtığı bilinmektedir. Bu, $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ için gözlemlenen dielektrik geçirgenliğin termal histerezisinin varlığına neden olur (Mikailov vd., 2002; Mikailov vd., 2004). Pek çok orantısız yapılı sistemin, orantısız-ferroelektrik faz geçiş sıcaklığının hemen üstünde, modülasyon fazı ve amplitüdünün aniden değiştiği orantısızlıklar veya solitonlar adlanan dar duvarlarla ayrılmış bölgelerden oluştuğu belirtilmiştir. Termal histerezis genellikle, sıcaklığın düşürülmesi zamanı kristalin termal dengeye ulaşmasını önleyen bu orantısızlıkların defektler tarafından sabitlenmesine ve ayrıca, ferroelektrik fazın domen yapısının oluşumu ile ilişkilendirilmektedir. Bilindiği gibi (Mashiyama, 1983), orantısız ve orantılı ferroelektrik fazlar içeren kristalin dielektrik geçirgenliği “normal” ve "anormal" kısımlardan oluşur. Dielektrik geçirgenliğin "anormal" kısmı, uygulanan elektrik alanına tepki olarak orantısızlıkların hareketlerinden dolayı ortaya çıkar ve bu kısım, esasen, orantısız-orantılı faz geçişleri sıcaklık aralığında dielektrik geçirgenliği büyük ölçüde belirler. Kristali, orantısız-orantılı faz geçiş noktasına kadar soğuturken (sırasıyla $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ için T_c ~201 K ve 107 K), orantısızlıklar arasındaki uzaklıklar artmakta ve böylece aralarındaki etkileşimin zayıflamasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, uygulanan elektrik alanı, kendisi yönünde yönlendirilmiş daha büyük domenlere kolaylıkla yol açabilir. Bu, toplam hacimsel kutuplaşmayı artıracaktır. Artan kutuplaşma, dielektrik duyarlılığının "anormal" kısmının büyüklüğünü artıracaktır. Fenomenolojik teoriye (Blinc vd., 1984) göre, T_c'nin yakınında dielektrik sabiti, T_c'nin üstünde belirli bir sıcaklık aralığında Curie Weiss davranışı sergileyerek $T \rightarrow T_c$ yaklaştığında sonsuza dek artar ve aşağıdaki formül ile ifade edilebilir (Prelovsek vd., 1984):

$$\chi - \chi_0 = \left[c' n_s / 4\pi \left(T - T_c \right) \right] \exp\left(\pi / n_s \right)$$

Burada n_s orantısızların yoğunluğu, χ_0 - orantılı fazdaki dielektrik geçirgenliği, c' sabittir. Orantılı faz geçişinden sonra, dielektrik duyarlılığıgeçirgenliği, T_c'nin altındaki sıcaklıklarda yavaş bir düşüş gösterir. Bu, kristal kafesdeki mobil defektler tarafından orantısızlıkların sabitlenmesinden dolayı olabilir. Orantılı ferroelektrik fazda $\chi - \chi_0$ için ifade aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$\chi - \chi_0 = \left(P / \pi \sigma_E \right) n_s$$

Burada P , T_c'nin altında spontan polarizasyon ve σ_E defect alanlarının Gauss dağılımının yarı genişliğidir.

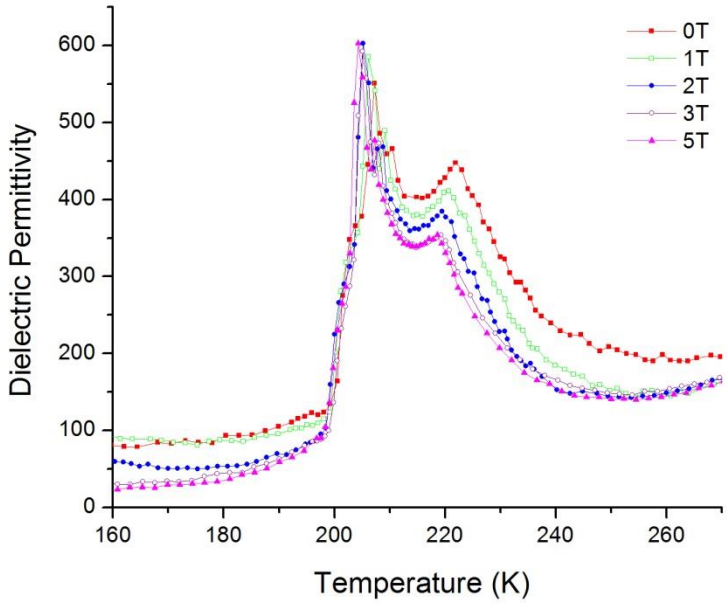
Yukarıda bahsedilen hususlardan görüldüğü gibi, orantısız fazlı kristallerdeki dielektrik geçirgenliğin "anormal" kısmı orantısız yoğunluğuna bağlıdır. Dolayısıyla, dielektrik geçirgenliğin sıcaklık bağımlılığında gözlenen özelliklerin orantısızların oluşum ve yok olma süreçleri, yapılanma ve yeniden dağıtılması ile ilişkili olduğunu varsayabiliriz.

Benzer fenomen, düşük sıcaklıklardan ferroelektrik kristallerin ısıtılmasındaki dielektrik geçirgenlik değerlerinin artması sırasında da gerçekleşir ve bu da aynı derecede orantısız sistemlerin fenomenolojik teorisinin temelinde niteliksel olarak açıklanabilir.

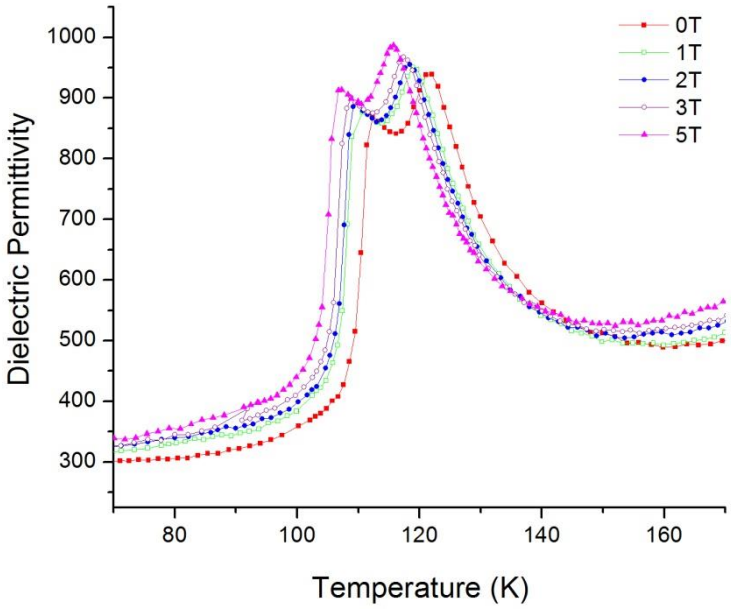
Kristali düşük sıcaklıklarda ferroelektrik durumda bulunduktan sonra en az sayıda orantısızlık içerir. Bu durumda, domen duvarları katıdır ve uygulanan elektrik alanı altındaki domenlerin yönünü değiştirmek zordur. Düşük değerli polarizasyon değeri, dielektrik geçirgenliğin daha düşük bir değerine neden olacaktır. Kristalin ısıtılması, orantısızlıkların oluşumuna ve gelişmesine neden olacaktır. Fakat bu işlem, kristal yapının defektleri ile veya diğer kusurlarıyla etkileşime girdiğinden yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir ve bu yüzden nispeten zorlaşmıştır. Bu etkileşimin herhangi bir şekilde artması, kristalin düzensiz faza dönüşmesinin gecikmesine yol açıyor ve sonuçta $\varepsilon(T)$ piklerinin daha yüksek sıcaklıklara kaymaları gözlemleniyor.

Aynı mekanizma, Co implante edilmiş $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerindeki faz geçiş noktalarının numunelerin ısıtılması zamanı kaymalarından, ve dolayısıyla dielektrik duyarlılığının sıcaklık histerezisinin artmasından sorumludur. Gözlemlenen davranış, $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ substratlarının ferroelektrik durumunun domen yapısı ile kompozit yüzey katmanının Co kümeleri arasındaki bir çeşit magnetoelektrik etkileşimini hesaba katmakla yorumlanabilir. Literatürden ferroelektrik-ferromanyetik kompozit yapılarda güçlü mangnetoelektrik etkileşmenin gerçekleşebileceği iyi bilinmektedir, böylece magnetodielektrik etki manyetostriktif ve piezoelektrik alt sistemler arasındaki elastik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu yoruma göre, manyetostriktif evredeki manyetostriksiyon, piezoelektrik

etkisine bağlı olarak piezoelektrik faza etkiyen mekanik gerilimlere neden olur ve bu da ferroelektrik-piezoelektrik fazın dielektrik özelliklerinde değişiklikler meydana getirir (Fiebig, 2005; Eerenstein vd., 2006). Aslında, bu kuvvetli magnetoelektrik etki, domen duvarlarının kilitlenmesine neden olur ve sıcaklığın artması üzerine onların orantısız faza dönüşümlerinin önüne geçer ve böylece implante edilen numunelerin faz geçiş noktalarının yüksek sıcaklıklara kaymalarını sağlar. Bu kapsamda, soğutma rejimindeki ölçümlerde bu tür sıcaklık kaymalarının olmaması, örneklerin paraelektrik ve orantısız faz sıcaklıklarından soğutulması durumunda $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ yapısında manyetik alt sistemle etkileşebilecek ferroelektrik domenler ve domen duvarlarının bulunmadığına işaret edebilir. Sonuçta, faz geçiş noktalarının yalnızca ısıtma rejiminde yüksek sıcaklıklara kayması, implant edilmiş $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$'nin dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık histerezisindeki artışın gözlemlenmesini sağlar.



Şekil 4.15. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 akısında Co implant edilmiş $TlInS_2$ kristalinin dielektrik geçirgenliğinin 100 kHz frekansta ısıtma rejiminde farklı şiddette manyetik alanlar uygulandığında ölçülmüş sıcaklık bağıntıları.



Şekil 4.16. 1.0×10^{17} iyon/cm^2 akısında Co implant edilmiş $TlGaSe_2$ kristalinin dielektrik geçirgenliğinin 100 kHz frekansta ısıtma rejiminde farklı şiddette manyetik alanlar uygulandığında ölçülmüş sıcaklık bağıntıları.

Olası magnetodielektrik etkilerin detaylı olarak araştırılmasına devam etmek için Co implante edilmiş $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$'nin dielektrik duyarlılığının gerçek kısmının çeşitli şiddette manyetik alanların uygulanması durumundaki sıcaklık bağımlılıkları ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.15 ve 4.16'da gösterilmiştir. Manyetik alan katmanlara ve kristallerin implante edilmiş yüzeylerine dik olan yönde uygulanmış ve numunelerin ısıtılma rejiminde ölçümler yapılmıştır. Şekillerden görüleceği gibi, manyetik alanın uygulanması, faz geçiş noktalarının dikkate değer kaymalarına neden olmakta ve saf numuneler için gözlemlenen değerlere getirmektedir. Bu arada, numuneler soğutma rejiminde ölçüldüğünde hiçbir değişiklik gözlenmemiştir.

Böylece, implant edilmiş yüzey düzlemine dikey yönde manyetik alanı uygulamakta ardışık faz geçişlerinin sıcaklık bölgesinde, Co ile implante edilen $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinin dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık histerezisindeki azalma gözlenmiştir. Bu sonuç ayrıca, ferroelektrik ve ferromanyetik bileşenlerin domen yapıları arasındaki magnetoelectric etkileşim hakkında yukarıda bahsedilen sonucumuzu doğrulamaktadır. Daha önce belirtildiği gibi (Mikailzade vd., 2012), $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$'nin Co implantasyonu, kristal yapısında ferromanyetik yüzey tabakasının oluşmasını sağlar. Bu tabaka, mıknatıslanması karakteristik şekil anizotropisi ile Implante yüzey düzlemi ve kristalin katman düzlemi üzerinde yönelecek

şekilde ferromanyetik ince taneli film gibi davranır. Bu kapsamda, faz geçiş sıcaklıklarının gözlenen kaymaları, aynı yönde hizalanmış hem ferroelektrik hem de ferromanyetik domen duvarları arasındaki boylamasına manyeto-elektriksel bağlanmanın bir sonucu olarak yorumlanabilmektedir. Manyetik alanın bu yönde dik uygulanması bahsedilen şekil anizotropisini yok eder, mıknatıslanma yönünü değiştirir ve böylece boylamasına magnetoelektrik etkinin zayıflamasına ve faz geçiş sıcaklıklarının saf numuneler için değerlere geri döndürülmesine neden olur.

Böylece, Co-implante edilen numunelerin dielektrik hassasiyetinin sıcaklık bağımlılıkları, yüksek iyon akısı derecesinde Co implantasyonu sonucunda yüzey bölgede manyetik nanopartikül kompozit katmanın oluşumunun, numunenin ısıtılması üzerine iyi bilinen ardışık yapısal faz geçiş noktalarını önemli ölçüde kaydırdığını göstermektedir. İmplante yüzeye dik doğrultuda manyetik alan uygulaması, faz geçiş noktalarının düşük sıcaklık bölgesine doğru güçlü bir şekilde kaymasına neden olur. Gözlemlenen özellikler, kompozit yapının ferroelektrik ve ferromanyetik kısımlarının domenleri arasındaki magnetoelektrik kilitli etkileşim sonucunda ortaya çıkan magnetokapasitans (magnetodielektrik) etkileri olarak düşünülür

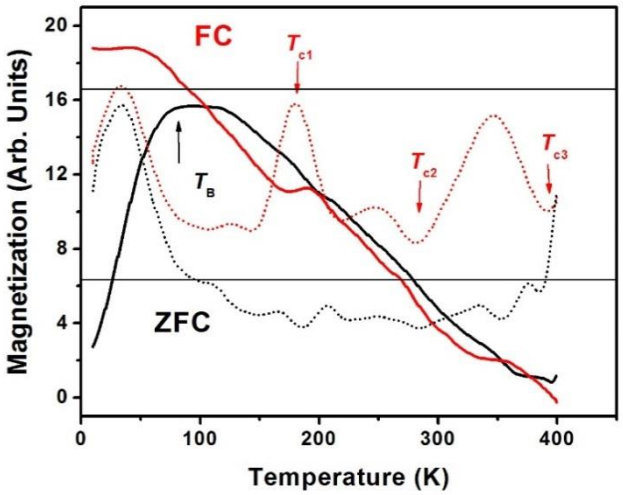
4.4.2. $BaTiO_3$:Co ve $BaTiO_3$:Fe kompozit malzemelerde manyetoelektrik etkiler

40 keV enerjili Co^+ ve Fe^+ iyonları (001)-doğrultusundaki $BaTiO_3$ (*CrysTec GmbH*, Germany) kristallerine 8 μA/cm^2 akım yoğunluğu ve 1.0 × 10^{17} ion/cm^2 iyon akısı ile impante edilmiştir. Implantasyon işlemi, oda sıcaklığında ve 10^{-5} Torr basıncında *ILU-3* iyon-demet ivmelendiricisi ile Rusyadaki işbirliği içinde olduğumuz Kazan Fizik-Teknik Enstitüsü grubu tarafından yapılmıştır.

Şekil 4.17'de Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde mıknatıslanmanın sıfır alan soğutmalı (zero field cooling – ZFC) ve alan soğutmalı (field cooling) rejimlerde ve 50 Oe ölçüm alanı kullanılmakla elde edilmiş *M(T)* sıcaklık bağıntıları gösterilmiştir. Alan soğutmalı rejimde uygulanan alan büyüklüğü 1 T olmuştur. Resimden görüldüğü gibi, yaklaşık 150 K'den düşük sıcaklıklarda FC ve ZFC eğrileri arasındaki fark ortaya çıkıyor ve örnek soğutuldukça bu fark keskin artıyor. Özellikle ZFC eğrisinde T_B ~ 80 K bloke sıcaklığından sonra mıknatıslanmanın keskin şekilde düşmesi gözlemlenmektedir ki, bu olay demir nanonapçacıkların manyetik momentlerinin T_B'den düşük sıcaklıklarda donma (''frozen'') durumuna ulaşması ile ilişkilendirilir. Ayrıca, FC eğrisi 50 K'den düşük sıcaklıklarda sıcaklıktan bağımsız net ferromenyetik davranış sergilemektedir.

Böylece, elde edilmiş FC ve ZFC bağıntıları, Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristallerinin geniş boyut dağılımına sahip manyetik nanoparçacıklarıdan oluşan ve bu nanoparçacıklar arasında

güçlü manyetik dipol-dipol etkileşimi bulunan manyetik granüler sistemlere (Stepanov vd., 2004) özgü tavırlar sergilediğini ortaya koymuştur. Fe için düşük sıcaklıklarda kübik anizotropi katsayı değeri olarak K = 5.5×10^4 J m^{-3} ele alınmakla ve iyi bilinen $KV=25\ k_B T_b$ eşitliği kullanılmakla (k_B – Boltzmann sabiti, V – nanoparçacık hacmi, T_B=80 K – bloke sıcaklığı) manyetik parçacıkların ortalama çapı için yaklaşık 10 nm değeri hesaplanmıştır ki, bu da yukarıda gösterdiğimiz TEM inceleme sonuçları ile uyum sergilemektedir.



Şekil 4.17. Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde düzlemsel mıknatıslanmanın sıfır alan soğutmalı (zero field cooling – ZFC) ve alan soğutmalı (field cooling) rejimlerde ve 50 Oe ölçüm alanı kullanılmakla elde edilmiş *M(T)* sıcaklık bağıntıları. Noktalı eğriler *M*(*T*) bağıntılarının türevinin sıcaklık bağıntılarını göstermektedir.

Bu arada, mıknatıslanmanın *M(T)* sıcaklık bağıntı ölçümlerinde elde ettiğimiz çok daha önemli bir buluşu kaydedelim. Şekil 4.17'den de görüldüğü gibi her iki *M(T)* bağıntısında T_B sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda daha 3 adet anomali görülmektedir. Bu anomaliler çekim noktaları (inflection points) şeklindedir. Anomalilerin bulunduğu sıcaklıkların (T_{c1} ~ 180 K, T_{c2} ~ 280K, T_{c3} ~ 390K) $BaTiO_3$ ferroelektrik kristalinde sırasıyla "rombohedral-ortorombik", "ortorombik-tetragonal" ve "tetragonal-kübik" faz geçişlerinin sıcaklıkları olduğu iyi bilinmektedir. Çekim noktaları şeklindeki anomalilerin mevcutluğunu net bir şekilde *M*(*T*) bağıntılarının sıcaklık türevleri kanıtlamaktadır ki, onlar Şekil 4.17'de noktalı eğriler şeklinde görsterilmiştir. Böylece, ferroelektrik bölgede gerçekleşen faz değişimlerinin, manyetik özellikleri önemli boyutta etkilemekte olduğunu görüyoruz. Bu etkileşimin magnetoelastik ve magnetoelektrik niteliklerde olabileceği anlaşılmıştır.

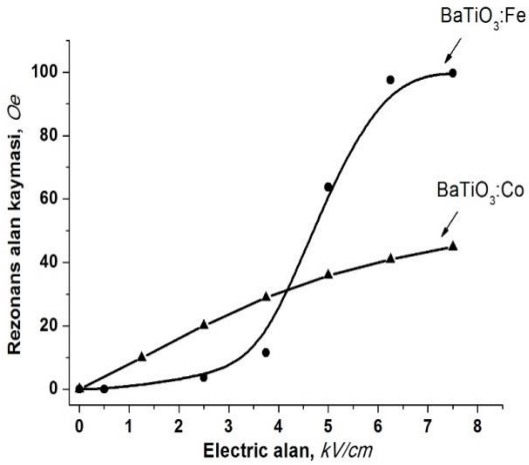
Manyetik rezonans ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan *Bruker EMX* modeli X-bant (9.8 GHz) spektrometresi kullanılmakla oda sıcaklığında ve uygulanan sabit manyetik alanın örnek düzlemlerine gore farklı yönelimlerinde (parallel ve dik) gerçekleştirilmiştir.

İncelenen örneklerde ferroelektrik $BaTiO_3$ matrisi ile içinde bulunan manyetik nanoparçacıklar arasında manyetoelektrik etkileşmenin gözlenmesi için ferromanyetik rezonans sinyalinin elektrik alanın etkisi ile değişimi araştırılmıştır. Ölçümler "düzlem dışı" geometride gerçekleştirilmiştir, yani hem elektrik hem de manyetik alanlar implante edilmiş yüzey düzlemine dik yönde yönlendirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda ferromanyetik rezonans alanı değerinin elektrik alanının etkisi ile önemli ölçüde düşüşü gözlenmiştir. Resim 1'de her iki örnekte rezonans alanının kayma boyutunun uygulanan elektrik alan şiddetine bağıntıları gösterilmiştir. Resimden de görüldüğü gibi, her iki örnek için bu bağıntılar çizgisel olmayan karakterdeler. İnce manyetik filmlerde ferromenyetik rezonans alanının hesabı için klasik Kittel modeline göre (Kittel, 1978), rezonans alan değerindeki değişim sadece örnek mıknatıslanmasındaki değişimden kaynaklanıyor. Manyetik alan ince filme dik yönde ise, o zaman H_{res} alanı aşağıdaki ifade ile belirleniyor:

$$H_{res} = \frac{\omega_{res}}{\gamma} + 4\pi M(E)$$

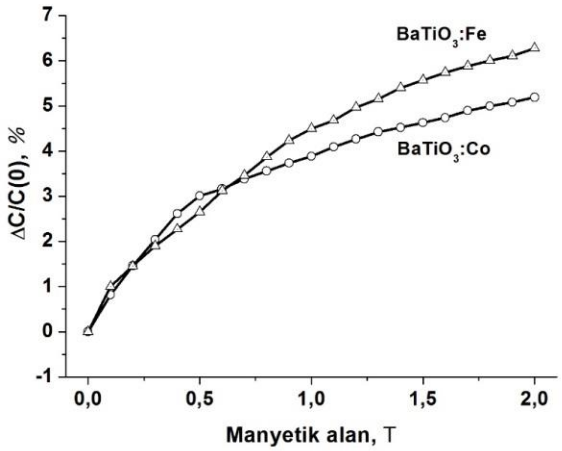
burada ω_{res} - rezonans frekansı (9.8 GHz), γ - jiromanyetik oran, M – örneğin mıknatıslanması, E ise uygulanan dış elektrik alanıdır. Bu ifadeye göre, ferromanyetik rezonans sinyalinin rezonans alanındaki değişim, dış elektrik alanının etkisi ile numunenin mıknatıslanma değerinde düşüşün olduğunu gösteriyor. Böylece, etkin mıknatıslanmanın implantasyon yüzeyinin düzlemi üzerinde yerleştiğini de dikkate alırsak, enine manyetoelektrik etkinin gözlendiğini iddia edebiliriz. Bu etki sonucunda kendisine dik yönde elektrik alanının uygulanması sonucunda numunenin mıknatıslanmasında değişim gözlenmektedir.

Açıkca olarak, bu türlü elektrik alanının etkisi ile mıknatıslanma ve onun da sonucunda rezonans alanındaki değişimler, kobalt (demir) parçacıkları ile $BaTiO_3$ kristali arasında manyetoelektrik etkileşmenin mevcutluğu anlamına geliyor. Kanımızca, yüksek dozda iyon implantasyonu kristalin yüzeyine yalın bölgede mekanik gerilimlerin ortaya çıkmasına neden oluyor. Bu gerilimler, manyetoelektrik nanoparçacıklı kompozitlerde, manyetik nanoparçacıklar ile ferroelektrik matris arasında manyetoelektrik etkileşimin temel nedeni olarak gösterilmektedir. Bu kapsamda elektrik alanının uygulanması, $BaTiO_3$ ferroelektrik matrisinde piyezoelektrik etki sonucunda deformasyonlara neden oluyor. Bu da manyetik nanoparçacıklar arasında uzaklıkların değişimine ve bunun da sonucunda etkin mıknatıslanmadaki düşüşlere neden oluyor.



Şekil 4.18. Co ve Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinde ferromanyetik rezonans alan değerinin elektrik alana bağlılığı.

Co ve Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin dielektrik özelliklerine dış manyetik alanının etkisinin öğrenilmesi sonucunda da dielektrik özelliklerin manyetik alana önemli boyutta bağlılığı ortaya çıkarılmıştır. Şekil 4.19'da manyetik alan etkisi altında düzlem paralel forma sahip Co(Fe):$BaTiO_3$ nümunelerinin kapasitans ölçümlerinin sonuçları gösterilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi, 2T değerine kadar büyüklükte manyetik alan uygulandığında, numunelerin kapasitansındaki nispi değişim oranları 6% değerine ulaşmaktadır. Bu da literatürde verilen diğer malzemelerdeki değişimlerle kıyaslandığında yeterince yüksek bir değer sayılmaktadır.



Şekil 4.19. Co ve Fe implant edilmiş $BaTiO_3$ kristallerinin elektriksel kapasitansının dış manyetik alana bağlılığı.

Bu gözlenen etki de ferroelektrik ve ferromanyetik yapılar arasında manyetoelektrik etkileşim olarak yorumlanabilir. Manyetik alanın etkisi ile manyetik parçacıkların çevresinde manyetostriktif gerilimlerin oluşumu gerçekleşebilir, bu da sonuçta piezoelektrik özelliklere sahip ferroelektrik matrisin elektriksel kutuplaşmasının, dolayısıyla dielektrik duygunluğunun ve böylece elektriksel kapasitansının yükselmesine neden oluyor. Sonuçta, manyetostriktif ve piezoelektrik kısımlar arasında esnek mekaniksel etkileşim sonucunda gözlenen manyetoelektrik etkileşimden bahsedebiliriz.

Böylece, $BaTiO_3$ ferroelektrik kristalına Co ve Fe iyonlarının implantasyonu sonucunda onun yüzeyine yakın bölgede etkin manyetik özelliklere sahip bir katman oluştuğu sonucuna varılmıştır. Nanoparçacıklı kompozit yapıya sahip bu katmanda ferroelektrik ve ferromanyetik bölgeler arasında manyetoelektrik etkileşim sonucunda elektrik alanı etkisi ile kaydadeğer mıknatıslanma değişimi, manyetik alanın etkisi ile de önemli boyutta kapasitans (dielektrik sabit) değişimi gözlenmiştir.

Adı geçen manyetoelektrik etkileşimler, kompozit malzemelerde genel anlamda esnek arayüz etkileşimi aracılığı ile gerçekleşmelerinin yanısıra, birkaç başka mekanizmalarla da tanımlanabilirler. Bu mekanizmalardan birisi – spin fleksoelektrik etki - rapor edilen dönemde gruplarımız tarafından incelenmiştir.

5. SONUÇLAR

Proje çalışmaları kapsamında SCI taramalı uluslararası dergilerde 8 adet makale yayınlanmış, araştırma sonuçları uluslararası bilimsel kongrelerde rapor edilmiştir. Ülkemizde multiferroik malzemeler konusunda yapılan bu ilk proje çalışmasında elde edilen en önemli sonuçlar aşağıdakilerdir:

1. Multiferroik tek fazlı ve kompozit yapılarda dış manyetik alanın etkisi ile manyetik domen duvarlarındaki spirailtede ortaya çıkan herhangi bir değişiklik, malzemede elektriksel kutuplaşmalarda önemli değişimlere neden olabiliyor. Domen duvarlarındaki hareketliliği ve dış etkilere hassaslığı dikkate alırsak, spin fleksoeletrisitenin neden olacağı manyetoelektrik etkilerin çok da zayıf olamayacağı kanısına varabiliriz. Proje çalışmamız kapsamında spin fleksoelektrik etki teorik olarak incelenmiş, çeşitli yapılarda bu etkinin manyetoelektrik olaylara katkısı ile ilgili modeller geliştirilmiştir. Araştırma sonuçlarına ilgili yayınlanmış makalede ulaşılabilir (Pyatakov vd. 2015).

   Böylece, spin fleksoelektrik etkileşim sonucunda hem tek fazlı multiferroik kristallerde, hem de multiferroik kompozit yapılarda elektrik alanlarının manyetik domen duvarlarına direk etkisinden bahsedebiliriz. Bu durumda, esnek arayüz etkileşimine ek olarak tam farklı bir mekanizmanın etkili olması söz konusudur. Özellikle, ferroelektrik matris kristalı içinde ferroelektrik kutuplaşmanın yanısıra, aynı zamanda kristal içindeki defekt ve katkıların da elektrik alanlarının bu mekanizmada etkili olabileceği açıktır. Bu mekanizma, son yıllarda yaygın bir şekilde araştırılan multiferroik $BiFeO_3$ ince filmleri için öncül mekanizma olup, aynı zamanda diğer tek fazlı ve kompozit multiferroik malzemelerin teorik incelenmesinde de söz konusu olabilir.

2. La katkılı ve katkısız $TlInS_2$ kristallerinin geniş sıcaklık aralığında PITCS ölçümleri sonucunda kristaldeki defektlerle bağlı olan, 4 tanesi kristal yapının kendinden kaynaklanan, 1 tanesi de eklenen katkı atomundan kaynaklanan 5 adet derin enerji seviyesi tesbit edilmiştir. Tüm seviyelerin altivasyon enerjileri ve tesir kesitleri belirlenmiştir. Her bir çeşit defektin yüklenme durumunun kristaldeki depolarizasyon akımlarına etkisi incelenmiştir. Piroelektrik akımın sıcaklık bağlantısında görülen bazı anomalilerin genellikle kristal yapıdan kaynaklanan defektlerin oluşturduğu derin seviyelerin etkisi ile ortaya çıktığı, bu seviyelerden sadece birisinin orantısız yapı ile bağlı olduğu tespit edilmiştir.

   Yine PITCS ölçümlerle katkısız $TlGaSe_2$ kristalinde iç yapısından kaynaklanan defektlere bağlı 6 adet derin tuzak seviyeler tespit edilmiştir. Bu seviyelerin aktivasyon enerjileri ve

tesir kesitleri belirlenmiştir. Ayrıca, kristalin yüzey bölgesinde ve hacminde bulunan defektlerin neden olduğu seviyelerin kristalin polarizasyon durumunda farklı yönlenmelere neden olduğu tespit edilmiştir.

3. Spintronikte çeşitli elektronik aygıtlar için altlık olarfak kullanılabilecek, silisyum alttaşıları üzerinde bulunan bulunan ticari temin edilmiş ITO ince filmleri, oda sıcaklığında, 0.5×10^{17}, 1.0×10^{17} ve 1.5×10^{17} iyon/cm^2 akılarında 40 keV enerjili Ni^+ iyonlarıyla implante edilmiştir. İmplantasyon dozunun yükselmesi ile yüzey pürüzlülüğünün artması gözlenmiştir. SEM ve EDX çalışmaları, implante edilen ITO filmlerinin implant edilmiş yüzeyine dik düzlemde Ni atomlarının dağılımının oldukça düzensiz olduğunu kanıtlamaktadır. Oda sıcaklığı ferromanyetizması, 1.0×10^{17} ve 1.5×10^{17} iyon/cm^2 akılarında Ni ile implant edilmiş ITO numunelerinde hem FMR tekniği hem de VSM histerezis ölçümleri ile gözlemlenmiştir. VSM'deki histeresis eğrilerinin orta kısmı ve FMR sinyalinin düzlem dışı anizotropisi, ITO film hacminde bir ferromanyetik katmanın oluşumuna işaret eder. Bu katman, manyetik olarak bütün bir sistem gibi yanıt veren, yarı sürekli bir manyetik katman oluşturan, birbirine yakın metal Ni nanopartiküllerin birikintilerinin mevcutluğuna işaret etmektedir.

   Mıknatıslanmanın sıcaklık bağımlılığında titreşimli numune magnetometre (VSM) ölçümleri ile süperparamanyetik ve paramanyetik fazlar da gözlenmiştir. En düşük sıcaklıklarda etkili olan paramanyetik faz, kuvartz substratında ve saf ITO ince filminde paramanyetik safsızlıkların varlığını göstermektedir. Süperparamanyetik faz, muhtemelen film/substrat arayüzü yakınında veya kuvartz alttaş içinde daha derin bölgelerde bulunan Ni nanopartikülleri ile ilgilidir. 1.0×10^{17} ve 1.5×10^{17} iyon/cm^2 akılarında Ni ile implante edilmiş ITO örnekleri için süperparamanyetik nanoparçacıkların ortalama boyutları, sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümlerinde gözlenen tıkanma sıcaklıkları üzerinden hesaplanmıştır.

4. Kobalt nanopartiküller içeren ferroelektrik baryum titanat ($BaTiO_3$) ince film örnekleri iyon implantasyonu ve iyon demeti püskürtme birikimi teknikleri kullanılarak elde edildi. Numuneler X-ışını kırınımı, transmisyon elektron mikroskopisi, manyetometri ve ferromanyetik rezonans kullanılarak karakterize edildi. Yapısal çalışmalarımız, Co^+ iyonlarıyla yüksek iyon akısı ile implantasyonun, $BaTiO_3$'ün tek kristal plakanın ince yüzey tabakasında ortalama 5 nm boyutunda kobalt nanopartiküllerinin oluşumuyla sonuçlandığını göstermektedir. Öte yandan, iyon demeti püskürtme birikimi yöntemi ile hazırlanan $BaTiO_3$:Co kompozit filminin yüksek sıcaklıkta tavlanması sonrasında $BaTiO_3$ polikristalin yapısında 5 nm'den 40 nm'ye kadar boyutlardaki daha büyük kobalt partikülleri oluşturulmuştur. Her iki ince film nanokompozit numuneleri de film düzleminde benzer manyetik histerezis eğrilerine sahiptir. Bununla birlikte, $BaTiO_3$:Co nanokompozit filmi

neredeyse izotropik manyetik tepki gösterirken, Co implant edilmiş $BaTiO_3$ numunesi düzlem dışı yönelimli mıknatıslanma ölçümlerinde güçlü tek eksenli için manyetik anizotropi ortaya koymaktadır.

5. Fe implante edilmiş $BaTiO_3$ kristalinin de manyetik özellikleri incelenmiştir. 0.75×10^{17} iyon/cm^2 akısında Fe^+ iyonları ile implantasyonun, $BaTiO_3$ malzemesinin implante edilmiş yüzey tabakasında ortalama 5 nm boyutunda demir nanopartiküllerinin oluşumuyla sonuçlandığı ortaya çıkmıştır. Oda sıcaklığında manyetik rezonans ölçümleri, $BaTiO_3$ kristalindeki Fe^{3+} iyonlarından kaynaklanan Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrumunun yanı sıra, Fe-implante yüzey tabakasından gelen ferromanyetik rezonans (FMR) spektrumunu göstermiş ve düzlem dışı tek eksenli manyetik anizotropiyi sergilemiştir. Öte yandan, statik manyetizmanın VSM ölçümleri, bileşik Fe:$BaTiO_3$ sisteminin oda sıcaklığında süperparamanyetik tepki ve 100 K sıcaklıkğının altında kolay düzlem manyetik anizotropi ile belirgin ferromanyetik davranışı sergilediğini göstermiştir. Gözlemlenen manyetik anizotropi, yüksek akılı implantasyonun sonucunda oluşan granüler kompozit film içindeki süperparamanyetik demir nanopartikülleri arasındaki güçlü manyetik dipolar etkileşim modeli üzerinde dayanarake tartışılmıştır.

6. İyon akısı 1.0×10^{17} iyon/cm^2 olan ve 40 keV emerjili Co^+ iyonları ile implante edilen üçlü katmanlı $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ ferroelektrik kristallerinin dielektrik ve manyetodiyoelektrik özelliklerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Co implante edilen numunelerin dielektrik duyarlılığının sıcaklık bağımlılıkları, yüksek akıcılık derecesinde Co implantasyonunun sonucu olarak, yüzey yakınındaki ışınlanmış bölgede metal nanopartikül kompozit katmanın oluşumunun, iyi bilinen ardışık yapısal faz geçiş noktalarının yüksek sıcaklıklara kaymalarına neden olduğu gösterildi. İmplante yüzeye dik doğrultuda manyetik alan uygulanmasının, faz geçiş noktalarının düşük sıcaklık bölgesine kaymasına neden olduğu ortaya çıkarılmıştır. Gözlemlenen özellikler, kompozit yapının ferroelektrik ve ferromanyetik maddelerindeki domenler arasındaki magnetoelektrik etkileşim sonucunda ortaya çıkan magnetokapasitans (magnetodielektrik) etkileri olarak düşünülmüştür.

7. Co ve Fe iyonlarının $BaTiO_3$ ferroelektrik kristalinin yüzey tabakasına implante edilerek elde edilen nanokompozit malzemelerde magnetoelektrik etkiler incelenmiştir. Örneklere sabit elektrik alanı uygulandığında, ferromanyetik rezonans çizgisinin dikkat çekici kaymaları gözlenmiştir. Bu sonuçlar, iyon sentezlenmiş manyetik nanopartiküller ile $BaTiO_3$'ün ferroelektrik matrisi arasında güçlü bir magnetoelektrik bağ oluşturduğunu ortaya koymuştur. Fe implante $BaTiO_3$'de magnetoelektrik katsayı için 14.5 Oe×cm/kV gibi yüksek bir değer elde edilmiştir. Magnetoelektrik etkileşimin bir başka kanıtı, Co ve Fe implant

edilmiş $BaTiO_3$ numunelerinde açıkça görülen magnetokapasitans etkileridir. 2T siddetine kadar manyetik alan uygulandığında, kapasitanstaki göreli değişiklikler %6.3'e ulaşmıştır. Bu çalışmalar, iyon demeti sentezli nanokompozit $BaTiO_3$:Co(Fe) yapılarının oda sıcaklığında güçlü magnetoelektrik etkileri gösterdiğini ve bunun magnetoelektronik uygulamalarda onları fevkalade yararlı kıldığını göstermektedir.

Böylece, özellikle Raporun Giriş bölümünde gösterilen – GMR malzemelerdeki magnetorezistans etkisinin yapıdaki mıknatıslanmanın manyetik alanın etkisi ile değil, elektrik alanı alanı etkisi ile değişimi sonunda gerçekleşmesi gibi günümüzün önemli teknolojik sorununun çözümü için bizim önerdiğimiz en önemli çalışma – GMR (dev magnetodirenç) ve magnetoelektrik etkilerini bir araya getirecek yapıların geliştirilmesidir. Bu kapsamda, yüksek magnetoelektrik katsayı ve düşük manyetik alanlarda dev kapasitans değişimleri sergileyen $BaTiO_3$:Co(Fe) yapılarının en etkin malzeme olabileceğini söyleye biliriz.

Ayrıca, iyon implantasyonu uygulamakla üretilen bu malzemeler – veri depolama açısından büyük öneme sahipler. Buna hem manyetik malzemede kaydedilen manyetik domenlerin temsil ettiği verileri, hem de ferroelektrik kristalin kutuplaşması şeklinde kaydedilebilen kutuplaşma verilerini gösterebiliriz. Bu yöntemlerin her ikisi günümüz veri depolama teknolojilerinde kullanılmaktadır (“harddisk” ve “flash memory” şeklinde). Ferroelektrik-dielektrik matris içinde manyetik nanoparçacıklardan oluşan bu kompozitlerin manyetik özellikleri elektriksel alanın etkisi ile kaydadeğer değişimler gösteriyor. Aynı zamanda, ferroelektrik (dielektrik) özellikler de manyetik alan etkisi ile değişimler göstermekteler. Böylece, adı geçen malzemeler her iki depolama tekniğinin bir araya geldiği çok fonksiyonlu malzeme olarak önerilebilirler.

Aynı zamanda, bir başka konu, ferroelektrik özelliklerin yanı sıra yarıiletken özelliklere de sahip olan $TlInS_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerine manyetik iyon implantasyonu sonucu oluşan multiferroik-yarıiletken çok fonksiyonlu malzemeler de ileri zamanlarda araştırma ve geliştirme konusu olarak ele alınabilir. Çok sayıda fiziksel özelliği bir arada bulundurabilecek bu yapılar günümüz elektroniğinde önemli yer alanbilir.

KAYNAKLAR

Açıkgöz M., Kazan S., Mikailov F. A., Mammadov T. G., Aktaş B. 2008. "Structural phase transitions in Fe^{3+} doped ferroelectric $TlGaSe_2$ crystal", Solid State Communications, 145, 539-544.

Asamitsu A., Tomioka Y., Kuwahara H., & Tokura Y. 1997. "Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites", Nature, 388, 50–52.

Astrov D. N. 1961. "Magnetoelectric effect in chromium oxide", Sov. Phys. JETP, 13, 729-733.

Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen F.van Dau, Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., and Chazelas J. 1988. " Giant magnetoresistance of (011) Fe/ (011) Cr magnetic superlattices", Physical Review Letters, 61, 2472-75.

Balland J. C., Zielinger J. P., Noguet C., and Tapiero M. 1986. "Investigation of deep levels in high-resistivity bulk materials by photo-induced current transient spectroscopy. I. Review and analysis of some basic problems", Journal of Physics D: Applied Physics, 19, 57-70.

Bichurin M. I., Petrov V. M., and Srinivasan G. 2002. "Theory of low-frequency magnetoelectric effects in ferromagnetic-ferroelectric layered composites", Jornal of Applied Physics. 92, 7681-83.

Blinc R, Prelovsek P, Levstik A and Filipic C. 1984, "Metastable chaotic state and the soliton density in incommensurate Rb_2ZnCl_4", Physical Review B, 29, 1508-1510.

Bode M., Heide M., von Bergmann K., Ferriani P., Heinze S., Bihlmayer G., et al. 2007. "Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry", Nature, 447, 190–193.

Binach G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W. 1989. "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange", Physical Review B, 39, 4828-30.

Chamberlin R. V., Hemberger J., Loidl A., Humfeld K. D., Farrell D., Yamamuro S., Ijiri Y., and Majetich S. A. 2002. "Percolation, relaxation halt, and retarded van der Waals interaction in dilute systems of iron nanoparticles", Physical Review B, 66, 172403.

Chang K.-S., Aronova M. A., Lin C.-L., Murakami M., Yu M.-H., Hattrick-Simpers J., . Famodu O. O, Lee S. Y., Ramesh R., Wuttig M., Takeuchi I., Gao C. and Bendersky L. A. 2004. “Exploration of artificial multiferroic thin-film heterostructures using composition spreads”, Applied Physics Letters, 84, 3091-93.

Chui S.T. and Hu L. 2002. “Theoretical investigation on the possibility of preparing left-handed materials in metallic magnetic granular composites”, *Physical Rev*iew B, 65, 144407.

Cowburn R. P. and Welland M. E. 2000. “Room Temperature Magnetic Quantum Cellular Automata”, *Science*, 287, 1466-68.

Dai Y. Q., Dai J. M., Tang X. W., Zhang K. J., Zhu X. B., Yang J., Sun Y. P. 2014. “Thickness effect on the properties of $BaTiO_3$–$CoFe_2O_4$ multilayer thin films prepared by chemical solution deposition”, Journal of Alloys and Compounds, 587, 681-687.

Dauton J.M. 1992, “Magnetoresistive memory technology”, Thin Solid Films, 216, 162-168.

Dauton J.M. 1997. “Magnetic tunneling applied to memory”, Journal of Applied Physics, 81, 3758-63.

Dearnaley G., Freeman J. H., Nelson R. S., Stephen J. 1973. Ion Implantation, North-Holland, Amsterdam.

Dong S., Cheng J., Li J. F., and Viehland D. 2003. “Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Terfenol-D/Pb(Zr,Ti)O_3 under resonant drive”, Applied Physics Letters, 83, 4812-14.

Dormann J. L., Fiorani D. 1992. Magnetic Properties of Fine Particles, Amsterdam, North-Holland.

Dzyaloshinskii I. E. 1960. “On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets”, Sov. Phys. JETP 10, 628-629.

Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. 2006. Multiferroic and magnetoelectric materials, Nature, 442, 759-765

Emori S., Bauer U., Ahn S., Martinez E., Beach G. S. D. 2013. “Current-driven dynamics of chiral ferromagnetic domain walls”, Nature Materials, 12, 611–616.

Fert A., Cros V., Sampaio J. 2013. “Skyrmions on the track”, Nature Nanotechnology, 8, 152-156.

Fert A., Levy P. M. 1980. ”Role of Anisotropic Exchange Interactions in Determining the Properties of Spin-Glasses”, Physical Review Letters, 44, 1538–1541.

Fiebig M. 2005. “Revival of the magnetoelectric effect”, Jornal of Physics D: Applied Physics, 38, R123-R152.

Freeman A. J. and Schmid H. 1975. Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals, Gordon and Breach, London.

Fridkin V. M. 1979. Photoferroelectrics, Springer, Berlin.

Ge F., Bai L., Wu W., Cao L., Wang X., Ma Y., Han S., Wang H., An X., Wang H., Shen J. 2010. “The controllable growth of Co–$BaTiO_3$ nanocomposite epitaxial film by laser molecular beam epitaxy”, Journal of Crystal Growth, 312, 2489-2493.

Gentile P., Cuoco M., Ortix C. 2013. “Curvature-Induced Rashba Spin–Orbit Interaction in Strain-Driven Nanostructures”, Spin, 03, 1340002.

Grünberg P. 2000. “Layered magnetic structures in research and applications”, Acta Materials, 48, 239-251.

Haazen P. P. J., Murè E., Franken J. H., Lavrijsen R., Swagten H. J. M., Koopmans 2013. “Domain wall depinning governed by the spin Hall effect”, Nature Materials, 12, 299–303.

Harshe G., Dougherty J.P., and Newnham R.E. 1993. “Theoretical modelling of 3–0/0–3 magnetoelectric composites”, Int. J. Appl. Electro-magn. Mater., 4, 161-171.

Heide M., Bihlmayer G., Blügel S. 2008. “Dzyaloshinskii-Moriya interaction accounting for the orientation of magnetic domains in ultrathin films: Fe/W(110)”, Physical Review B., 78, 140403.

Heinze S., von Bergmann K., Menzel M., Brede J., Kubetzka A., Wiesendanger R., et al. 2011. “Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions”, Nature Physics, 7, 713–718.

Hertel R. 2013. “Curvature-Induced Magnetochirality”, Spin, 03, 1340009.

Hill N. A. 2000. “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?”, J. Phys. Chem., B 104, 6694-6709.

Hou D., Zhou Z., Ye X., Zhang Q., Ma L., Zhen C. 2012. “Multiferroicity in Ion-Implanted Fe:$BaTiO_3$ Film”, Physics Procedia, 32, 498-502.

Hur N., Park S., Sharma P.A., Ahn J.S., Guha S., and Cheong S.-W. 2004. “Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields”, Nature, 429, 392-395.

Imamura H., Bruno P., Utsumi Y. 2004. “Twisted exchange interaction between localized spins embedded in a one- or two-dimensional electron gas with Rashba spin-orbit coupling”, Physical Review B, 69, 121303(R).

Jensen P.J. and Pastor G. M. 2003. “Scaling behavior of the dipole-coupling energy in two-dimensional disordered magnetic nanostructures”, *Physical Rev*iew, B 68, 184420.

Kazan S., Mikailzade F. A., Sale A. G., Maksutoglu M., Acikgoz M., Khaibullin R. I., Khalitov N. I., Gatiiatova Ju. I., and Valeev V. F. 2010. “Magnetic properties of a Co-implanted $BaTiO_3$ perovskite crystal”, Physical Review B, 82, 054402.

Keffer F. 1962. “Moriya Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in β-MnS”, Physical Review, 126, 896–900.

Kima K.S., Hana S. H., Kimb J. S., Kima H. G., Cheon C. I. 2010. “Effect of working pressure on the properties of $BaTiO_3$–$CoFe_2O_4$ composite films deposited on STO (100) by PLD”, Materials Letters, 64, 1738-1741.

Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Azuma M., Takano M., and Tokura Y. 2003.

”Magnetocapacitance effect in multiferroic $BiMnO_3$”, Physical Review B, 67, 180401R.

Kimura T., Goto T., Thizaka K., Arima T., and Tokura Y. 2003. “Magnetic control of ferroelectric polarization”, Nature, 426, 55-58.

Kittel C. 1978. Introduction to Solid State Physics, 4-th ed., John and Sons Inc.

Kleemann W., Petracic O., Binek Ch., Kakazei G. N., Pogorelov Yu. G., Sousa J. B., Cardoso S., and Freitas P. P. 2001. “Interacting ferromagnetic nanoparticles in discontinuous $Co_{80}Fe_{20}/Al_2O_3$ multilayers: From superspin glass to reentrant superferromagnetism”, Physical Review B, 63, 134423.

Lang D. V. 1974. “Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in Semiconductors”, Journal of Applied Physics, 45, 3023-3032.

Liu G., Nan C-W., Cai N., and Lin Y. 2004. “Dependence of giant magnetoelectric effect on interfacial bonding for multiferroic laminated composites of rare-earth-iron alloys and lead–zirconate–titanate”, Journal of Applied Physics, 95, 2660-64.

Logginov A. S., Meshkov G. A., Nikolaev A. V., Nikolaeva E. P., Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. 2008. “Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films”, Applied Physics Letters, 93, 182510.

Löffler J.F., Braun H.-B., and Wagner W. 2000. “Magnetic Correlations in Nanostructured Ferromagnets”, *Physical Review Lett*ers, 85, 1990-93.

Mashiyama H. and Unruh H.-G. 1983. “Dielectric susceptibility and thermal hysteresis in K_2SeO_4 and Rb_2ZnCl_4”, Journal of Physics C: Solid State Physics, 16, 5009-5016.

Mikailov F. A., Başaran E., Şentürk E. 2001. “Improper and proper ferroelectric phase transitions in $TlInS_2$ layered crystal with incommensurate structure”, Journal of Physics: Condensed Matter, 13, 4, 727-733.

Mikailov F. A., Başaran E., Şentürk E. 2002. “Time relaxation of metastable chaotic state in $TlInS_2$”, Solid State Communications, 122, 3-4, 161-164.

Mikailov F. A., Başaran E., Şentürk E., Tümbek L., Mammadov T. G., Aliev V. P. 2003. “Phase transitions and metastable states in $TlGaSe_2$”, Phase Transitions, v.76, No. 12, pp. 1057-1064.

Mikailov F. A., Başaran E., Şentürk E., Tümbek L., Mammadov T. G., Aliev V. P. 2004. “Time relaxation of dielectric constant in the commensurate phase of $TlGaSe_2$”, Solid State Communications, 129, 12, 761-764.

Mikailov F. A., Rameev B. Z., Kazan S., Yıldız F., Aktaş B. 2005. “Electron paramagnetic resonance investigations of Fe^{3+} doped $TlInS_2$ single crystal”, Solid State Communications, 135, 1-2, 114-118.

Mikailov F. A., Rameev B. Z., Kazan S., Yıldız F., Mammadov T. G., Aktaş B. 2005. “EPR spectra of Fe^{3+} centers in layered $TlGaSe_2$ single crystal”, Solid State Communications, 133, 389-392.

Mikailov F. A., Kazan S., Rameev B. Z., Acikgoz M., Aktaş B. 2006. “EPR study of the structural phase transitions in Fe^{3+} doped $TlInS_2$”, Physica Status Solidi (a), 203, 7, 1580-1585.

Mikailzade F., Şale A. G., Kazan S., Khaibullin R. I., Khalitov N. I., Nuzhdin V. I., and Mammadov T. G. 2012. “Magnetic properties of Co implanted $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ crystals”, Solid State Communications, 152, 407-409.

Mori K. and Wuttig M. 2002. “Magnetoelectric coupling in Terfenol-D/polyvinylidenedifluoride composites”, Applied Physics Letters, 81, 100-101.

Moriya T. 1960. “New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction”, Physical Review Letters, 4, 228–230.

Murugavel P., Saurel D., Prellier W., Simon Ch., and Raveau B. 2004. “Tailoring of ferromagnetic $Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$ /ferroelectric $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ superlattices for multiferroic properties”, Applied Physics Letters, 85, 4424-26.

Nan C.-W., Cai N., Liu L., Zhai J., Ye Y., and Lin Y. 2003. “Coupled magnetic–electric properties and critical behavior in multiferroic particulate composites”, J*ornal of Applied Phys*ics, 94, 5930-36;

O'Dell T.H. 1963. "The field invariants in a magneto-electric medium", Philolsophical Magazine, 8, 411-418.

Ohno H., Chiba D., Matsukura F., Omiya T., Abe E., Dietl T., Ohno Y. & Ohtani K. 2000. "Electric-field control of ferromagnetism", Nature, 408, 944–946.

Park J. H., Jang H. M., Kim H. S., Park C. G., and Lee S. G. 2008. "Strain-mediated magnetoelectric coupling in $BaTiO_3$-Co nanocomposite thin films", Appl Phys Lett, 92, 062908.

Parkin S. S. P., Roche K. P., Samant M. G., Rice P. M., Beyers R. B., Scheurlein R. E., Sullivan E. J. O, Brown S. L., Bucchigana J., Abraham D. W., Lu Y., Rooks M., Trouilloud P. L., Wanner R. A., and Gallagher W. J. 1999. "Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory", Journal of Applied Physics, 85, 5828-33.

Prelovsek P. and Blinc R. 1984. "Defect and fluctuation effects at the incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4", Journal of Physics C: Solid State Physics, 17, 577-588.

Prinz G. A. 1998. "Magnetoelectronics", Science, 282, 1660-63.

Prinz G. A. 1999. "Magnetoelectronics applications", Jornal of Magnetism and Magnetic Materials, 200, 57–68.

Puntes V. F., Gorostiza P., Aruguete D. M., Bastus N. G., and Alivisatos A. P. 2004. "Collective behaviour in two-dimensional cobalt nanoparticle assemblies observed by magnetic force microscopy", Nature Materials, 3, 263-268.

Pyatakov A. P., Meshkov G. A., Zvezdin A. K., 2012. "Electric polarization of magnetic textures: New horizons of micromagnetism", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 3551–3554.

Pyatakov A.P., Sechin D. A., Sergeev A. S., Nikolaev A. V., Nikolaeva E. P., Logginov A. S. 2011, "Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films", Europhysics Letters, 93, 17001.

Pyatakov A. P., Sergeev A. S., Mikailzade F. A., Zvezdin A. K. 2015. "Spin flexoelectricity and

chiral spin structures in magnetic films", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 383, 255-258.

Qasrawi A. F. and Gasanly N. M. 2004. "Investigation of carrier scattering mechanisms in $TlInS_2$ single crystals by Hall effect measurements", Crystal Research and Technology 39, 439-447.

Qasrawi A. F., Gasanly N. M. 2004. "Electrical conductivity and Hall mobility in p-type TlGaSe2 crystals", Material Research Bulletin 39, 1351-1357.

Rado G. T. and Folen V. J. 1961. "Observatioon of magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains", Physical Review Letters, 7, 310-311.

Rössler U.K., Bogdanov N., Pfleiderer C. 2006. "Spontaneous skyrmion ground states in magnetic metals", Nature, 442, 797–801.

Ryu J., Priya S., Carazo A. V., and Uchino K. 2001. "Effect of the Magnetostrictive Layer on Magnetoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate/Terfenol-D Laminate Composites", *Jornal of American Ceramic Society*, 84, 2905-08.

Schmid. H. 1994. „Multi-ferroic magnetoelectrics", Ferroelectrics 162, 317-338

Slemon G. R. 1966. Magnetoelectric Devices Transducers, Transformers, and Machines, Wiley, New York.

Smolenskii G. A. and Chupis I. E. 1982. "Ferroelectromagnets", Sov. Phys. Uspekhi, 25, 475-493.

Smolensky G. A., Isupov V. A., and Agranovskaya. 1959. "A new group of ferroelectrics (with layered structure)", Soviet Physics of Solid State, 1, 149–150.

Sparavigna A., Strigazzi A., Zvezdin A. 1994. "Electric-field effects on the spin-density wave in magnetic ferroelectrics", Physical Review B., 50, 2953–2957.

Srinivasan G., Rasmussen E. T., Gallegos J., Srinivasan R., Yu. I. Bokhan, and Laletin V. M. 2001. "Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric

oxides", Physical Review, B 64, 214408.

Srinivasan G., Rasmussen E. T., Levin B. J., and Hayer R. 2002. "Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides", Physical Review, B 65, 134402.

Stepanov A. L., Khaibullin R. I., Rameev B. Z., Reinholdt A., and Kreibig U. 2004. "Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanoparticles in Magnesium Fluoride Matrix", Technical Physics Letters, 30, 2, 151-153.

Suleymanov R. A., Seidov M. Yu., Salaev F. M., Mikailov F. A. 1993. "A model of succession of structural phase transitions in layered TlInS2 crystal", Sov. Physics of Solid State, 35, 348-354.

Tehrani S., Chen E., Durlam M., Deherrera M., Slaughter J.M., Shi J.,and Kerszkowski G. 1999. "High density submicron magnetoresistive random access memory", Journal of Applied Physics, 85, 5822-27.

Ueda K., Tabata H., and Kawai T. 1999. "Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in $BiFeO_3$–$BaTiO_3$ thin films at room temperature", Applied Physics Letters, 75, 555-557.

van Suchtelen J. 1972, Philips Res. Rep. 27, 28.

van den Boomgaard J., Terrell D.R., and Born R.A. J. 1974. "An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material", Journal of Materials Science, 9, 1705-1709.

van den Boomgaard J., van Run A. M. J. G., and van Suchtelen J. 1976. "Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetoelectric effect", Ferroelectrics, 14, 727-28.

van den Boomgaard J. and Born R. A. J., 1978. "A sintered magnetoelectric composite material $BaTiO_3$-Ni(Co, Mn) Fe_2O_4", Journal of Materials Science, 13, 1538-48.

Wang J., Neaton J. B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S. B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D. G., Waghmare U. V., Spaldin N. A., Rade K. M., Wuttig M., and Ramesh R. 2003. "Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures", Science, 299, 1719-22.

Waser R. 2005. Nanoelectronics and Information Technology, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Ye X. J., Zhou Z. Z., Zhong W., Hou D. L., Cao H. T., Au C. T., Du Y. W. 2011. “Magnetic, ferroelectric and magnetoelectric coupling properties of Fe-implanted $BaTiO_3$ films”, Thin Solid Films, 519, 7, 2163-2167.

Yu M., Hu J., Liu J., Li S. 2013. “Electromagnetic properties of multiferroic magnetoelectric $BaTiO_3$–$Co_xFe_{3-x}O_4$ core–shell particles obtained by homogeneous coprecipitation”, J. Magn. Magn. Mater, 326 31-34.

Zheng H., Wang J., Lofland S.E., Ma Z., M L.. Ardabili, Zhao T., Riba L.S., Shinde S.R., Ogale S.B., Bai F., Viehland D., Jia Y., Schlom D.G., Wutting M., Roytburd A., and Ramesh R. 2004. “Multiferroic $BaTiO_3$-$CoFe_2O_4$ nanostructures”, Science, 303, 661-663.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. FAİK MİKAİLZADE
Proje No:	213M524
Proje Başlığı:	Spintronik Uygulamalar İçin İnce Film Ve Kompozit Yapılı Yeni Multiferroik Malzemelerin Geliştirilmesi
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	FİKRET YILDIZ, BULAT RAMEEV, SİNAN KAZAN, MİRHASAN SEYİTSOY
Danışmanlar:	BEKİR AKTAŞ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	GEBZE TEKNİK Ü. TEMEL BİLİMLER F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2014 - 15/10/2016
Onaylanan Bütçe:	42500.0
Harcanan Bütçe:	25521.43
Öz:	Günümüzde dinamik rasgele erişim hafıza (DRAM), geçici olmayan hafıza (NV-RAM) , digital elektronik, sensöre teknolojileri, spintronik, kuantum bilgisayarlar, mikrodalga elektronik ve başka bu gibi teknoloji alanlarda uygulanma amacı ile elektrik, manyetik ve optik özellikleri bir arada bulunduran çok fonksiyonlu malzemeler geniş şekilde araştırılmaktadır. Son zamanlarda spintronik uygulamalar için yeni elektronik aygıtlarda kullanılmak amacı ile çeşitli dev manyetodirençli, manyetik yarıiletken, ferroeielktrik ve ferromanyetik özellikleri bir arada bulunduran multiferroik malzeme ve yapılar önerilmiştir. Bu kapsamda, katıhal fiziği ve malzeme biliminde en geniş araştırılan ilginç olaylardan birisi olarak magnetoelekrisite gösterilmektedir ki, bu olay elektrik alan etkisi ile manyetik, manyetik alan uygulanması ile de elektriksel özelliklerin değiştirilmesini içermektedir. Bu etki, büyük oranda ferroelektrik ve ferromanyetik katkıları içeren multiferroik tekl fazlı ve kompozit malzemelerde gözlenmektedir. Bu proje kapsamında ferroelektrik, ferromanyetik, dielektrik ve yarıiletken özellikleri bir arada sergileyen çeşitli malzemeler araştırılmıştır. Bu çalışmalarda incelenen malzeme ve yapılar, multiferroik ince filmleri, perovskit yapılı ferroelektrik BaTiO3 ve katmanlı yapılı ferroelektrik-yarıiletken halkojenid TlInS2 and TlGaSe2 kristallerine ferromanyetik parçacıklar katkılanmış granül kompozitleri içermiştir. Bu malzemelerde dinamik ve statik mıknatıslanma, elektrik, dielektrik, manyetik ve magnetoelektrik özellikler incelenmiştir. Bu araştırmalar sonucunda incelenen yapıların elektronik aygıtlarda uygulanma olasılıkları gözden geçirilmiş, araştırma sonuçları bilimsel dergilerde yayınlanmıştır. Elde olunan verilerin spintronik-magnetoelektronik uygulamalar için bilgi havuzuna katkıda bulunacağı düşünülmektedir.
Anahtar Kelimeler:	Ferroelektrikler, Manyetik Malzemeler, Multiferroikler, Magnetoelektrik Etki.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Characterization of deep level defects and thermally stimulated depolarization phenomena in La-doped TlInS2 layered semiconductor (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- Magnetic resonance and magnetization in Fe implanted BaTiO3 crystal (Makale - Diğer Hakemli Makale), 3- Spin flexoelectricity and chiral spin structures in magnetic films (Makale - Diğer Hakemli Makale), 4- Structural, magnetic and magnetoelectric studies of BaTiO3:Co nanocomposite films formed by ion-beam methods (Makale - Diğer Hakemli Makale), 5- Identification of intrinsic deep level defects responsible for electret behavior in T1GaSe(2) layered semiconductor (Makale - İndeskli Makale), 6- Magnetic properties of Ni-implanted ITO thin films (Makale - İndeskli Makale), 7- Magnetodielectric effects in Co-implanted TlInS2 and TlGaSe2 crystals (Makale - İndeskli Makale), 8- Magnetic properties of Co3O4 polycrystal powder (Makale - İndeskli Makale),

TÜBİTAK