

Çoklu Ferroik İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Proje No: 109M686

Yrd. Doç. Dr. İbrahim Burç Mısırlıoğlu
Yrd. Doç. Dr. Ebru Menşur Alkoy
Prof. Dr. Sedat Alkoy
Bursiyer Hamidreza Khassaf

AĞUSTOS 2012
İSTANBUL

ÖNSÖZ

TÜBİTAK 1001 Araştırma Projesi Programı ile desteklenen 109M686 kod numaralı proje Sabancı Üniversitesi Malzeme Programı Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. İbrahim Burç Mısırlıoğlu tarafından, Hamidreza Khassaf'ın bursiyerliğinde 2 yılda tamamlanmıştır. Proje ekipmanların ve sarf malzemelerinin teminini takiben hızlı şekilde sonuç eldesine yönelik ilerlemiştir. Bu proje malzeme bilimi, kimyasal sentez ve katı hal fiziği gibi konuların kesiştiği disiplinlerarası bir aktivitedir. Projede Yrd. Doç. Dr. Ebru M. Alkoy araştırmacı ve Prof. Dr. Sedat Alkoy da danışman olarak yer almıştır ve önemli katkı sağlamışlardır.

Bu proje sonunda Yrd. Doç. Dr. İbrahim Burç Mısırlıoğlu'nun grubunda işlevsel oksitlerin toz halde ve ince film halinde sentezi kabiliyetlerine yönelik imkanlar oluşmuştur. Sentezlenen saf ve katkılı BiFeO₃ filmlerinde yüksek değerlerde kaçak akımların gözlemlenmesi proje ekibinin dikkatini bu yöne çekmiştir ve somut veriler elde edilmiştir. Aktiviteler esnasında Romanya'nın Magurele şehrindeki "National Institute of Materials Physics" araştırma merkezi ile sentezlenen numunelerin elektriksel karakterizasyonu aşamalarında işbirliğine gidilmiştir. Projenin akışında Hamidreza Khassaf bursiyer olarak çalışmış ve bütün aşamalarda bizzat yer almıştır. Bu proje çerçevesinde bir adet makale yayınlanmıştır ve bir adet makale de hazırlık aşamasındadır. Hamidreza Khassaf ayrıca 2011 Materials Research Society Güz Toplantısı'nda bir adet poster sunumu gerçekleştirmiştir, bir adet sunum da 2012 Materials Research Society Güz Toplantısı'na kabul edilmiştir. Mevcut bilgiler ışığında katkılı ince filmler üzerine bir adet daha makalenin daha hazırlanıp saygın bir uluslararası dergiye gönderilmesi öngörülmektedir.

ÖZET

2010 Temmuz-2012 Temmuz döneminde gerçekleştirilen bu proje saf ve katkılı BiFeO_3 magnetoelektrik tozlarının ve filmlerinin kimyasal çözeltilerden sentezi, yapısal ve elektriksel özelliklerinin karakterizasyonunu konu etmektedir. Nitrat taşıyıcılardan sentezlenen tozların hem saf hem de katkılı halde yapısal analizleri yapılmıştır ve bu tozların sentezinden elde edilen deneyim ile ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Tozların Curie noktaları Differential Thermal Analysis ile tespit edilmiştir ve artan nadir toprak elementi katkılandırması ile iyon yarıçapına kuvvetli şekilde bağlı olduğu ortaya konmuştur. İyon çapının Bi iyonuna göre daha düşük olması birim hücrenin hacmini küçültmekte ve latis yapısını kübik yapıya doğru kaydırmaktadır. Dolayısı ile paraelektrik-ferroelektrik sıcaklığın düşmesi bu yapısal davranış ile alakalandırılmıştır. Benzer davranış Sr ile katkılanmış BaTiO_3 kristalinde de gözlemlenmektedir.

Saf ve katkılı BiFeO_3 ince filmler SrTiO_3 , MgO ve Nb katkılı SrTiO_3 tek kristal altlıklar üzerinde büyütülmüştür. SrTiO_3 ve MgO altlıkların seçim sebebi her iki altlığın BiFeO_3 latisi üzerinde sırası ile basma ve çekme içgerilmeleri oluşturmasıdır. MgO altlıklar üzerinde büyütülen filmlerde çoklu kristal oluşumu gözlemlenmiştir ve ana odak noktası SrTiO_3 ve Nb katkılı SrTiO_3 üzerine kaymıştır. Bu filmlerden SrTiO_3 altlıklar üzerinde büyütülen filmler yapısal karakterizasyon için, Nb katkılı SrTiO_3 altlıklar üzerinde büyütülen filmler ise elektriksel karakterizasyon için kullanılmışlardır. X-ışınları kırınımı (XRD) karakterizasyonu saf ve katkılı filmlerin SrTiO_3 ve Nb katkılı SrTiO_3 altlıklar üzerinde yüksek yönlenme ile büyüdüğünü göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu analizleri de yüzey morfolojisinin bu düşüncüyü desteklediğini ortaya koymuştur. Yapısal karakterizasyonu takip eden elektriksel ölçümlerde aşırı yüksek kaçak akım değerleri tespit edilmiştir ve projenin seyri bu yöne kaymıştır. Özellikle Gd katkılı filmlerde kaçak akımda belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Ayrıca Nb- SrTiO_3 / BiFeO_3 / Pt yapısının bir diyot olarak davrandığı ortaya konmuştur. Bu yapının elektriksel özellikleri detaylı şekilde incelenmiş ve hangi arayüzeylerin Schottky türü ve/veya Ohmik olarak davrandığı tespit edilmiştir.

ABSTRACT

This research project that was conducted during the 2010 July-2012 July period is about the solution synthesis, structural and electrical characterization of pure and doped BiFeO₃ magnetoelectric powders and films. The powders were synthesized via nitrate precursors followed by structural characterization. The experience gained during the powders synthesis was utilized to fabricate thin films using the same chemical precursors. Curie temperatures of the powders were determined by Differential Thermal Analysis and it was shown that doping BiFeO₃ with rare earth metals has a significant impact on the Curie temperature depending on the ionic radii of the dopants. Dopants with ionic radius smaller than Bi leads to a shrinkage in the unitcell volume and the structure shifts towards a cubic one. Therefore, we attributed the reduction in the Curie temperatures of the powders to the shrinkage in the unitcell upon doping. A similar phenomena was already observed previously in Sr doped BaTiO₃.

Pure and doped thin films of BiFeO₃ were grown on single crystal SrTiO₃, MgO and Nb doped SrTiO₃. The choice of working with SrTiO₃ and MgO substrates was due to the different signs of misfit they induce on the BiFeO₃ lattice. We observed a tendency to grow in polycrystalline form for BiFeO₃ on MgO substrates and the emphasis was put on films grown on SrTiO₃ and Nb-SrTiO₃. The films grown on SrTiO₃ were mostly used for structural characterization while those grown on Nb-SrTiO₃ were for electrical characterization. X-ray diffraction (XRD) results showed that films grew on SrTiO₃ and Nb-SrTiO₃ with strong texturing and compatibility. Scanning electron microscopy (SEM) studies provided strong evidence through surface morphology for such highly textured growth. The electrical characterization following structural studies revealed that the films had serious leakage currents and the activities in the project moved towards this direction. A significant reduction in leakage currents in films doped with Gd was observed. Moreover, we found out that the Nb-SrTiO₃ / Bi,Gd,FeO₃ / Pt structure behaves like a Schottky diode. Emphasis was placed on the study of the barrier energies at the BiFeO₃ / Electrode interfaces and we tried to determine the electronic character of the BiFeO₃ / Pt and BiFeO₃ / Nb-SrTiO₃ contacts in detail.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
1.1 Ferroelektrikler ve Çoklu Ferroikler	1
1.2 BiFeO ₃ kristalinin genel özellikleri ve kaçak akım problemi	3
2. YÖNTEM	8
2.1 Literatürden alıntılar	8
2.2 BiFeO ₃ Toz Sentezi ve XRD Çıktıları	9
2.3 Bi _(1-x) A _x FeO ₃ ince film sentezi ve XRD Çıktıları	13
2.4 Bi _(1-x) A _x FeO ₃ tozlarının Diferensiyel Termal Analiz ve Taramalı Elektron Mikroskobu Karakterizasyonu	14
2.5 Bi _(1-x) A _x FeO ₃ tozlarının ve ince filmlerin elektriksel karakterizasyonu	15
2.5.1 Histerisiz (<i>Kutuplaşma – Elektrik Alan, P-E</i>) ölçümü	17
2.5.2 Kapasitans-Voltaj Ölçümü (<i>C-V</i>)	18
2.5.3 Akım-Voltaj Ölçümü (<i>I-V</i>)	19
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	20
3.1 Toz numunelerin XRD çıktıları	20
3.2 Toz numunelerin DTA çıktıları	22
3.3 Toz Numunelerin SEM Görüntüleri	23
3.4 İnce Film Numunelerin XRD Çıktıları	24
3.5 İnce Filmlerin SEM Mikrografları	34
3.6 İnce Filmlerin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları	40
4. GENEL DEĞERLENDİRME	59
5. KAYNAKÇA	60

TABLO VE ŞEKİL LİSTESİ

Tablo Listesi

Tablo 1.	Farklı Gd katkı oranlarında serbest yük yoğunlukları ve eşik enerjisi	58
----------	---	----

Şekil Listesi

Şekil 1	BaTiO ₃ kristalinde Curie noktası üstünde ve Curie noktası altında birim hücrenin atomik konfigürasyonlarının şematiği. Gerçekte sadece Ti ⁺³ değil O ⁻² iyonlarının da hafifçe konumlarından oynadığı bilinmektedir ancak Ti ⁺³ kaymasına göre bu küçüktür.	1
Şekil 2	BaTiO ₃ 'ün hacimsel halde kutuplaşma-sıcaklık ve dielektrik sabiti-sıcaklık davranışı [FATUZZO, 1967].	2
Şekil 3	Spin dalgasına bağlı olarak (siyah oklar, S) ortaya çıkan spin-değişim enerjisinin latise olan etkisinin iyonların hafif kaymaları ile (mavi oklar, u) düşürülmesi (x-y-z reel uzayında). Bu iyonik kaymaların asimetric oluşu kristalde küçük bir elektriksel polarizasyon yaratabilmektedir. Bu model 5 numaralı referansın yazarları tarafından öne sürülmüş ve büyük ölçüde kabul görmüştür. Aynı grup elektriksel polarizasyonun sadece atomik polarizasyondan da kaynaklanabileceğini ispat etmeye çalışmış ancak bunun çok küçük bir polarizasyon yaratabileceği Katsura ve çalışma arkadaşları tarafından bir mekanizma olarak sunulmuştur [KATSURA, 2005].	4
Şekil 4	(a)BiFeO ₃ kristalinin elektrik polarizasyon (farklı yönlenmeleri gösteren sarı ve yeşil oklar olmak üzere) ve antiferromanyetik spin düzenlenmesinin gerçekleştiği düzlemlerin şeması. (b), (c) ve (d) Kutuplaşma yönünün farklılıklarına göre antiferromanyetik spin düzenlenmesi de değişmektedir ve antiferromanyetik düzenlenme renkli düzlemler üzerinde meydana gelmektedir. Kutuplaşmanın yönüne bağlıdır ve her zaman kutuplaşmaya dik düzlem üzerindedir. Sarı okla gösterilen E elektrik alanı temsil etmekte ve bunun sonucu dönmüş elektriksel polarizasyona göre antiferromanyetik düzenlenmenin nasıl düzlem değiştirdiği gösterilmek istenmiştir [RAMESH, 2007].	4
Şekil 5	BiFeO ₃ ince filmin kutuplaşma yönünün değişimi ile antiferromanyetik yönlenmenin kontrolü. Antiferromanyetik yönlenmenin kontrolü sayesinde mavi tabakalar olarak gösterilen ve ferromanyetik tabakalardan alttakinin manyetizasyonu istenen yönde sabitlenebilmekte ve bu sayede magneto-direnç hücresi oluşturulmaktadır [BIBES, 2008]. Bu türden aygıtlar günümüzde bilgi depolanmasında bit okuma-yazdırma için kullanılmaktadır.	5
Şekil 6	(a) Elektrik alan uygulanması sayesinde elektrik dipolleri yönlendirilen çoklu ferroik malzemenin antiferromanyetik spin düzenlenmesinin değişmesi ve buna bağlı olarak da ikinci bir ferromanyetik tabakanın (yeşil) manyetizmasının quantum değişimi ile yeniden yönlendirilebilirliği. (b) Yine elektrik alan ile polarizasyonu artırılan ferroelektrik malzemenin piezoelektrik karakterine bağlı olarak deformasyona uğraması ve bu deformasyonun ferromanyetik filme de etki etmesi sonucunda manyetizma-elastik gerilme bağlamının sonucu	6

	olarak manyetizmanın yön değiştirebilirliği [CHIBA, 2008].	
şekil 7	Asetat tuzlarından BiFeO ₃ sentezi. Yüksek pH sebebi ile bu proses bazik şartlarda geręekleřtirilmektedir, bu sayede yüksek çözünlülük ve çözeltiye Bi ile Fe geğişi sağlanmaktadır. Katkılandırma için ilk aşamada Bi oranına göre ayarlanmış katkı çözeltisi de hazırlanmalıdır.	10
şekil 8	Asetat tuzlarından elde edilen BiFeO ₃ tozunun XRD çıktıısı. Aynı jelden farklı üç sıcaklıkta yapılan kalsinasyon deneylerinin sonuçları verilmiştir. BiFeO ₃ fazına ait olmayan birçok pik bulunmaktadır. Bu piklerin şiddeti kalsinasyon sıcaklığı ile değişmektedir ancak hemen hiçbiri kaybolmamıştır.	11
şekil 9	Bi ve Fe nitrat tuzlarından BiFeO ₃ tozunun eldesinin adımları. Bi-nitrat ve Fe-nitrat oranları BiFeO ₃ bileşimine uygun şekilde belirlenmekte ve tartılmaktadır. 0.1 M civarı konsantrasyona sahip çözeltilerden iyi sonuçlar elde edilmiştir. Son aşama olan kristalleştirme ve kalsinasyon yaklaşık 550°C'de yapılmaktadır, deneme amaçlı olarak bu sıcaklığın üstüne de çıkılmıştır. Kalsinasyon süresi 2 saat kadardır.	12
şekil 10	Saf BiFeO ₃ ve Bi _{1-x} La _x FeO ₃ (x=0.01, 0.05, 0.1) tozlarının XRD sonuçları. Kübik perovskit yapısının karakteristik pikleri 20-60 derece arasında yoğundur ve bu açı aralığına bakılması yeterlidir.	13
şekil 11	Toz ve ince film sentezinde takip edilen ısı rejimi.	14
şekil 12	Solartron 1296A Dielektrik Arayüzeyi.	15
şekil 13	Nb-SrTiO ₃ / Bi _{1-x} A _x FeO ₃ / Pt kapasitör yapısının basit şematiği. Seçilen Pt elektroda (üst elektrot) uygulanan değişken voltaj ve topraklanmış altlık sayesinde doğrudan elektrot altında bulunan film bölgesi elektrik alana maruz kalmaktadır ve bu sayede o bölgeden alınan sinyal değerlendirilmektedir.	16
şekil 14	Ferroelektrik film test düzeneği. (1) Aixxact sinyal üretici ve analizörü, (2) adaptör bağlantısı (3) ince film numunesinin altına yerleştirildiği ve elektrotlara kontakların yapıldığı mikromanipulatörler (4) elektrotların görünebilmesi için gerekli stereo mikroskop (5) düzeneğin oturduğu masa.	16
şekil 15	I-V ölçümlerinin yapıldığı düzenek. En sol: Soğutucu odacık, Orta: Keithley Ampermetre, Sağ alt köşe: Soğutucuya bağlı pompa düzeneği. Ekrandan kapalı devre optik mikroskop ile soğutucu odacık içinde kontaklanan elektrotlar görüntülenebilmektedir.	17
şekil 16	(a) Zamana karşı üçgensel uygulanan bir voltaj sinyali (mavi çizgi) ve buna tepki veren ferroelektrik malzemenin kutuplaşma davranışı. Dikkat edilirse voltajın sıfıra gittiği yerde kutuplaşma sonlu bir değerdedir ve bu özellikle ferroelektriklere mahsustur. (b) uygulanan bir voltaja karşı kutuplaşmanın grafiklenmesi. Bu histerisiz (a)'daki datanın birbirlerine karşı grafiklenmesi ile elde edilmiştir. Serbest yükün ve iyonize atomların olmadığı durumda kutuplaşma doğrudan elektrik akıyı belirler.	18
şekil 17	şematik C-V ölçümü. (a) Voltaj sinyali bunu takip eden kapasitansın benzetim yolu ile şematik gösterimi ve (b) normalize kapasitansın normalize voltaja karşılık grafiklenmiş hali. Gösterilen şematik model bir ferroelektrik için geçerlidir ve yüksek derecede elektrot asimetrisi ve uzay yükleri varlığında deforme olması beklenir.	19
şekil 18	Saf ve farklı oranlarda Gd, La, Sm katkılı tozların XRD çıktııları. Dikey eksen nispi sayım sayısıdır. BGFO: Gd katkılı, BSFO: Sm katkılı, BLFO: La katkılı. 5, 10, 15 katkı yüzdeleridir (Örneğin %10).	21

Şekil 19	Saf ve katkılı BIFEO3 tozlarının kıyaslamalı DTA sonuçları. Özellikle artan Gd ve Sm katkılıdır ile Curie sıcaklığında hızlı bir düşüş yaşanmaktadır. Kesikli çizgi ile verilen sıcaklık saf BiFeO ₃ tozlarının paraelektrik-ferroelektrik geçiş sıcaklığıdır ve La katkılı tozlar için Curie sıcaklığında düşüş yüksek La konsantrasyonlarında başlamaktadır.	23
Şekil 20	Saf BiFeO ₃ tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 1ila 2 mikron aralığındadır.	24
Şekil 21	%5 La katkılı BiFeO ₃ tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 1 ila 2 mikron aralığındadır ve saf BiFeO ₃ tozunun tane boyutu ile yaklaşık aynıdır.	24
Şekil 22	%10 La katkılı BiFeO ₃ tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 0.5 ila 1 mikron aralığındadır, ayrıca 200-300 nm boyutlarda küçük taneler de dikkati çekmektedir, saf BiFeO ₃ tozunun tane boyutuna oranla belirgin bir tane küçülmesi mevcuttur.	25
Şekil 23	(a) %5 Gd katkılı BiFeO ₃ tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 0.25 ila 0.5 mikron aralığındadır, ayrıca 100-200 nm boyutlarda küçük taneler de dikkati çekmektedir, saf BiFeO ₃ tozunun tane boyutuna oranla belirgin bir tane küçülmesi mevcuttur. Bu mikrograf ayrıca Gd katkılı numunelerde tanelerin büyük topraklar halinde değil küçük topraklar halinde bir araya geldiğini de ortaya koymaktadır. (b) %5 Sm katkılı toz. Tane boyutu burada da 100-400 nm civarı olup Gd katkılı toza benzer karakter göstermektedir. Sm katkılı tozlarda topraklanmadan ziyade yekpare parçalar göze çarpmıştır.	26
Şekil 24	(a) %10 Gd katkılı BiFeO ₃ tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 150 nm ila 0.5 mikron aralığındadır, nispeten homojen bir boyut dağılımı vardır. Saf BiFeO ₃ tozunun tane boyutuna oranla muazzam denebilecek bir tane küçülmesi mevcuttur. Bu mikrograf da Gd katkılı numunelerde tanelerin büyük topraklar halinde değil küçük topraklar halinde bir araya geldiğini de ortaya koymaktadır (Bkz Şekil 18). (b) % 10 Sm katkılı toz. Bu tozda da %5 Sm katkılı olanlardan farklı bir davranış gözlemlenmemektedir. Tane boyutu 100-400 nm civarı dağılım göstermektedir.	27
Şekil 25	(a) (001)SrTiO ₃ altlık üzerine 0.1 M çözeltilen büyütülmüş BiFeO ₃ filmin XRD çıktısı (Filmin sadece yukarıda verilmiş SrTiO ₃ (002) ve (001) civarı pikleri vardır ve bunlar yüksek çözünürlükte daha net şekilde ayırt edilebilmektedirler). (b) (002)MgO altlık üzerinde 0.1 M çözeltilen büyütülmüş BiFeO ₃ filminin XRD sonucu (Film: mavi çizgi, Toz: mor çizgi. Çakışan ve çakışmayan film-altlık piklerine dikkat ediniz. MgO (002) altlık piki: ~43°). İlk seyreltik çözeltilerden sentezlenen filmlerde elde edilen bu sonuç daha sonraki 0.5M çözeltilerde elde edilememiştir ve bu sentez koşulları açısından anlaşılmaya çalışılan noktalardan birini teşkil etmektedir. (Yatay eksen: Açık, 2θ, dikey eksen: Pik şiddeti). (b)'de Toz BiFeO ₃ sonucu (Mor çizgi) referans olması açısından verilmiştir ve düzlem indisleri toza aittir. MgO üzerinde filmde tanımlanamayan bir pik çifti 27° civarı dikkati çekmektedir ancak logaritmik ölçekten de anlaşılacağı üzere bu oluşum eser miktardadır. Tozda mevcut olan 50° üstündeki pikler filmde yoktur.	29
Şekil 26	0.5 M çözeltilerden elde edilmiş La katkılı ve saf BiFeO ₃ filmlerin (a) düşük açılı ve (b) yüksek açılı (001)SrTiO ₃ tek kristal altlık pikleri civarındaki pikleri (Yatay eksen: Açık, 2θ, dikey eksen: Pik şiddeti). Film	31

	piki yüksek açıda (002)'dir, düşük açıda ise (001)'dir. Altlıkta iki yakın pik gözlemlenmesi altlık içinde SrTiO ₃ 'te mümkün olan ikizlenmenin varlığına atfedilmiştir [HE, 2004].	
Şekil 27	0.5 M çözeltilerden elde edilmiş saf BiFeO ₃ ve katkılı Bi _{1-x} La _x FeO ₃ (x=0.1) filmlerin BiFeO ₃ ve Bi _{1-x} La _x FeO ₃ (x=0.1) tozlarının 45° civarı piklerinin kıyaslanması. Mavi çizgi çıplak (001)SrTiO ₃ altlıktır (Yatay eksen: Aç, 2θ, dikey eksen: Pik şiddeti). Film piki yüksek açıda (002)'dir, düşük açıda ise (001)'dir. Altlıkta iki yakın pik gözlemlenmesi altlık içinde SrTiO ₃ 'te mümkün olan ikizlenmenin varlığına atfedilmiştir [HE, 2004].	32
Şekil 28	0.5 M çözeltilerden elde edilmiş Gd katkılı ve saf BiFeO ₃ filmlerin (a) düşük açılı ve (b) yüksek açılı (001)SrTiO ₃ tek kristal altlık pikleri civarındaki pikleri (Yatay eksen: Aç, 2θ, dikey eksen: Pik şiddeti). Film piki yüksek açıda (002)'dir, düşük açıda ise (001)'dir. Altlıkta iki yakın pik gözlemlenmesi altlık içinde SrTiO ₃ 'te mümkün olan ikizlenmenin varlığına atfedilmiştir [HE, 2004].	33
Şekil 29	0.5 M çözeltiden (002)MgO altlık üzerine büyütülmüş BiFeO ₃ filmin saf BiFeO ₃ tozu ile kıyaslamalı XRD analizi çıktısı. Film ile saf toz arasındaki ortak pikler 33° ve 39° civarı olan (104)/(110) ve (006)/(202) pikleridir. Toz numuneye göre film pikleri belirgin şekilde pozisyon değiştirmişlerdir.(002)MgO altlığa ait tek güçlü pik 43 derece civarındaki (002) pikidir.	34
Şekil 30	(001)SrTiO ₃ üzerinde düşük döner tabla devirlerinde (4000 devir/dakika) büyütülen ilk birkaç BiFeO ₃ filminden biri. Çözelti 0.1M'dir ve gözenekli bir yapı dikkati çekmektedir.	35
Şekil 31	(002)MgO üzerinde büyütülen, 0.1 M çözeltiden 4000 devir/dakika tabla dönme hızında sentezlenmiş ilk birkaç BiFeO ₃ filminden birinin yüzey görüntüsü. Çözelti 0.1M'dir ve kare desenli bir yapı film ile altlık arasında nispi bir uyum olduğuna işaret etmektedir Yapılan XRD analizleri bu yapının saf kübik BiFeO ₃ olduğunu göstermiştir ama yekpare film senrezi için daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında kübik yapının oluşmadığı tespit edilmiştir. Kare desenlerin içindeki adacıkların filmin yüksek uyumsuzluk nedeni ile altlıktan ayrılma eğilimi olarak yorumlanmıştır.	35
Şekil 32	0.05M seyreltik çözeltiden hazırlanan saf BiFeO ₃ filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü. Filmden ziyade adacıkların varlığı dikkati çekmektedir.	36
Şekil 33	1M seyreltik çözeltiden hazırlanan saf BiFeO ₃ filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü.	37
Şekil 34	1M seyreltik çözeltiden hazırlanan saf BiFeO ₃ filminin yüzey morfolojisini yan kesitten gösteren SEM görüntüsü. Son derece kalın bir film yapısı gözlemlenmektedir.	37
Şekil 35	(001)SrTiO ₃ tek kristal altlık üzerine büyütülmüş BiFeO ₃ filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü. Nispeten taneseli bir yapı göze çarpmaktadır.	38
Şekil 36	(001)SrTiO ₃ tek kristal altlık üzerine büyütülmüş Bi _{0.9} Gd _{0.1} FeO ₃ bileşimindeki ince filmin yüzey morfolojisi. Bu bileşimdeki filmde nispeten bir pürüzlülük dikkati çekmiştir ve genel olarak büyütülen bütün filmlerde bu tür bir "labirent tipi" yüzey morfolojisi standart bir gözlem haline gelmiştir.	39
Şekil 37	Bi _{0.9} La _{0.1} FeO ₃ bileşimindeki ince filmin yüzey morfolojisi. Muhtemelen	39

saf BiFeO₃'e nazaran (001)SrTiO daha yüksek latis uyumsuzluğundan dolayı adacıklanma eğilimine girdiği gözlemlenmektedir. Bu tür bir mekanizma latis uyumsuzluğundan doğan içgerilmelerin rahatlatılması için öne sürülen ve deneysel olarak gözlemlenmiş bir oluşum olup, nispeten yüksek latis uyumsuzluğuna rağmen XRD sonuçlarında altlık pikine yakın açılarda pik vermiş olan Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃ ince filmleri için geçerli olduğunu muhtemel kılmaktadır.

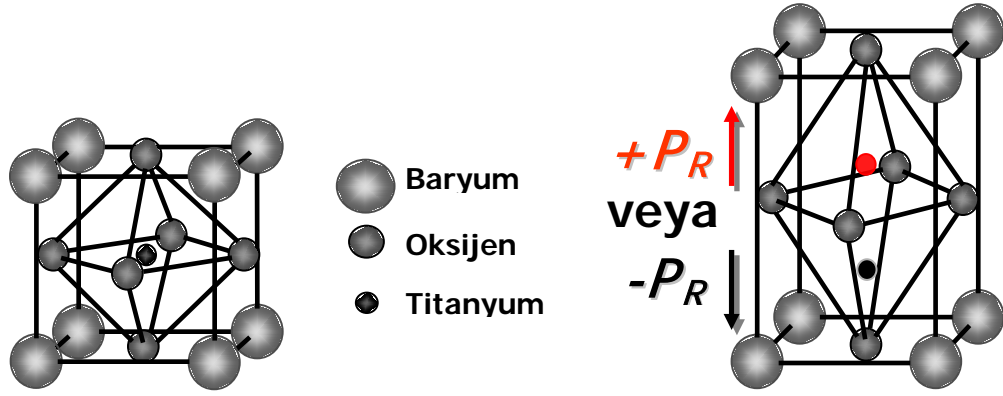
Şekil 38	Nb-SrTiO ₃ altlık üzerine büyütülmüş saf BiFeO ₃ filminin 10 kHz üçgensel sinyal uyarımı altında kutuplaşma (polarization) – voltaj (voltage) davranışı. Buradaki gibi aşırı şişmiş histerisiz kutuplaşmaya bağlı yükün değil kaçak akımın yük yoğunluğunun ölçüldüğüne işaret etmektedir ve bu kaçak akım filmin dipollerini manipüle etmeyi engellemektedir (film kapasitör gibi değil, bir nevi iletken gibi davranmaktadır).	40
Şekil 39	Nb-SrTiO ₃ altlıklar üzerine sentezlenmiş saf BiFeO ₃ filminin farklı konumlardaki üst elektrotlardan (farklı renkler) alınmış C-V eğrileri. 0,5 V civarındaki çift maksima ferroelektrik dipollerin varlığına işaret etmektedir.	41
Şekil 40	(a) %5 La ve (b) %5 Gd katkılı Nb-SrTiO ₃ üzerinde sentezlenmiş BiFeO ₃ filmin farklı üst elektrotlardan (farklı renkler) alınmış C-V ölçüm sonuçları. Yüksek düzeyde kaçak akım probleminden dolayı eğriler net değildir. Ancak her renkteki eğrinin “tepeleri” farklı voltajlardadır ve bu da film içinde ferroelektrik dipoller olduğuna işaret etmektedir.	42
Şekil 41	(a) %10 Gd ve (b) %10 La katkılı, Nb-SrTiO ₃ üzerine sentezlenmiş BiFeO ₃ filmlerinin C-V eğrileri. Farklı renkler farklı kontak noktalarında yapılmış ölçümlere işaret etmektedir.	43
Şekil 42	Nb-SrTiO ₃ altlıklar üzerine sentezlenmiş (a) saf BiFeO ₃ ve (b) %5 La katkılı BiFeO ₃ filmlerin oda sıcaklığındaki I-V davranışı. Farklı renkler farklı kontak noktalarında yapılmış ölçümlere işaret etmektedir.	44
Şekil 43	Nb-SrTiO ₃ altlıklar üzerine büyütülmüş %5 Gd katkılı BiFeO ₃ filmin oda sıcaklığında I-V davranışı. Farklı renkler farklı kontak noktalarında yapılmış ölçümlere işaret etmektedir. Bütün ölçümlerde çıkılan en yüksek voltaj değeri 1.5V olmuştur.	45
Şekil 44	Saf BiFeO ₃ filmi üzerinde yapılan sıcaklığa bağlı I-V ölçümleri. Her iki voltaj polaritesinde de 330K'den 180K' e inildiğinde kaçak akımda yaklaşık 10 kat azalma gözlemlenmiştir. Pozitif polaritede kaçak akım miktarı negatife göre daha yüksektir. Bu grafik içerdiği bilgi çeşitliği sebebi ile diğerlerine göre daha büyük ölçekte verilmiştir.	46
Şekil 45	%5 Gd katkılı BiFeO ₃ film için sıcaklığa bağlı I-V eğrileri. Ölçümler 160K ile 330K arasında yapılmıştır. Bu grafik içerdiği bilgi çeşitliği sebebi ile diğerlerine göre daha büyük ölçekte verilmiştir.	47
Şekil 46	%10 Gd katkılı BiFeO ₃ filmin sıcaklığa bağlı I-V davranışı. Bu grafik içerdiği bilgi çeşitliği sebebi ile diğerlerine göre daha büyük ölçekte verilmiştir.	48
Şekil 47	Saf BiFeO ₃ filmi farklı voltajlarda (V) elde edilmiş için log(I/T ²) – 1000/T grafiği.	50
Şekil 48	300 K sıcaklıkta saf BiFeO ₃ filmi için log (I) – V ^{1/2} grafiği. Kırmızı çizgi doğrusal eğri yerleştirimidir (linear curve fit).	51
Şekil 49	220K sıcaklıkta saf BiFeO ₃ filmi için log (I) – V ^{1/2} grafiği. Kırmızı çizgiler doğrusal eğri yerleştirimidir (linear curve fit).	51
Şekil 50	Sabit negatif voltajlarda yapılmış sıcaklığa bağlı akım değerlerinin log-	52

Şekil 51	1000/T grafiklendirmesi. Kırmızı çizgiler doğrusal yerleştirim eğrileridir. Eşik enerjisinin $V^{1/2}$ değerine karşı grafiği.	53
Şekil 52	300K sıcaklıkta BiFeO ₃ filminde elde edilen I-V grafiğinin log-log ölçütlerindeki gösterimi.	53
Şekil 53	$V^{1/4}$ – Schottky eşik enerjisi grafiği. Bu grafikte doğrusal yerleştirim ile gösterilen kırmızı doğruların $V^{1/4}=0$ değerine tekabül eden noktası eşik enerjisi olarak alınmıştır.	56
Şekil 54	BiFeO ₃ film için $1/C^2 - V$ grafiklendirmesi. Farklı eğriler voltajın değişim yönlerini göstermektedir (+’dan –’ye ve –’den +’ya değer değiştirmesi şeklinde).	57

1- GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER

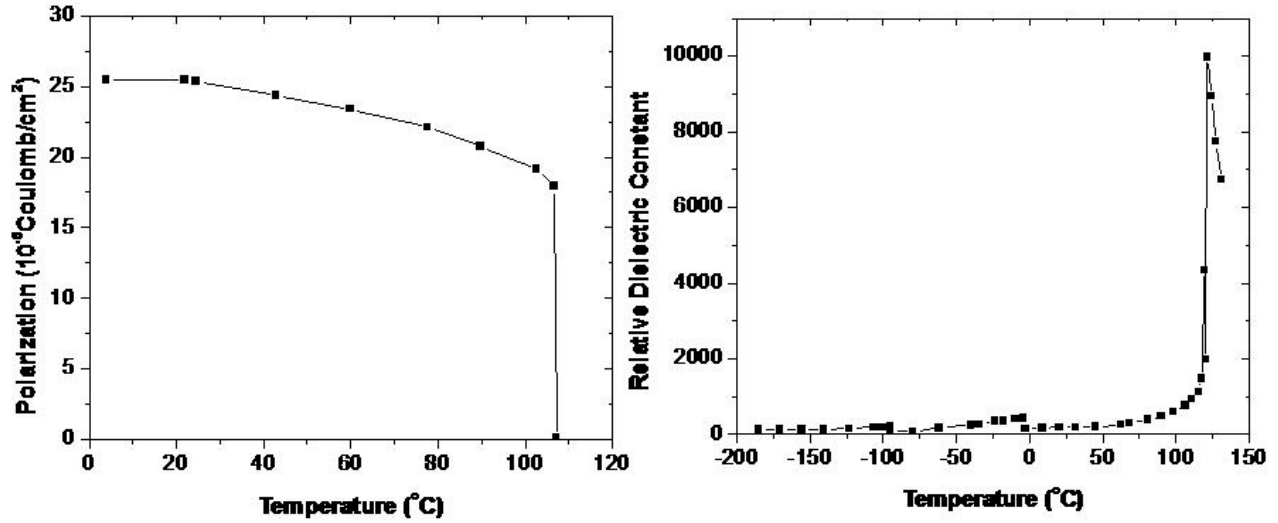
1.1 Ferroelektrik ve çoklu ferroik malzemeler

Ferroelektrikler esasen dielektrik malzemeler olup bir elektrik alanının yokluğunda kalıcı elektriksel dipollere sahiptir. Bu dipollerin varlığına sebep ise kritik bir sıcaklıkta yapısal ve simetri düşüren bir faz dönüşümüne eş zamanlı olarak latis içinde bazı asimetrik atomal kaymaların bir yük ayırımına yol açması ve bunun sonucunda da kalıcı elektrik dipollerin ortaya çıkmasıdır [VALASEK, 1930; GINZBURG, 1949; SLATER, 1950; FATUZZO, 1967; SHIRANE ; STRUKOV, 1998]. Bu malzemelerde bahsedilen faz geçişi yarım yüzyılı aşkın zamandır kutuplaşma denen ve dipollerin birim hacimdeki miktarını belirten (dipol moment yoğunluğu) bir parametre ile karakterize edilmektedir [LANDAU, 1965; STRUKOV, 1998]. Dipol moment yoğunluğunun, yani kutuplaşmanın ısıtm sırasında net olarak sıfıra gittiği sıcaklığa Curie noktası denmektedir. Çok iyi bilinen bir ferroelektrik olan, Curie noktası üzerinde kübik, altında ise tetragonal yapıya sahip $BaTiO_3$ için birim hücrenin şematik gösterimi Şekil 1'dedir.



Şekil 1. $BaTiO_3$ kristalinde Curie noktası üstünde ve Curie noktası altında birim hücrenin atomik konfigürasyonlarının şematiği. Gerçekte sadece Ti^{+3} değil O^{-2} iyonlarının da hafifçe konumlarından oynadığı bilinmektedir ancak Ti^{+3} kaymasına göre bu küçüktür. P_R (remnant polarization) kalıcı kutuplaşma anlamında kullanılmıştır

Ortaya çıkan dipollerin kararlılığı sıcaklığa bağlıdır ve yükselen sıcaklık ile termal enerjiye bağlı titreşimler atomları asimetrik konumlardan çıkarmaya başlar ve net dipol momentini sıfıra iner. Curie noktası mikroskopik teoride büyük oranda atomlar arası bağların iyonik veya kovalentliğine bağlıdır ve artan kovalentlik ile arttığı ön görülmektedir [IGARASHI, 1987; KUROIWA, 2001]. Faz dönüşümü sıcaklığında ise ferroelektriklerin muazzam bir dielektrik davranış sergiledikleri tespit edilmiş, sonrasında ise bu davranışın termodinamik olarak açıklaması rahatlıkla yapılmıştır [FATUZZO, 1967; SHIRANE, 1955]. Şekil 2'de örnek olarak $BaTiO_3$ 'ün kutuplaşma ve izafi dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimi verilmiştir (deneysel veri).



Şekil 2. BaTiO₃'ün hacimsel halde kutuplaşma-sıcaklık ve dielektrik sabiti-sıcaklık davranışı [FATUZZO, 1967].

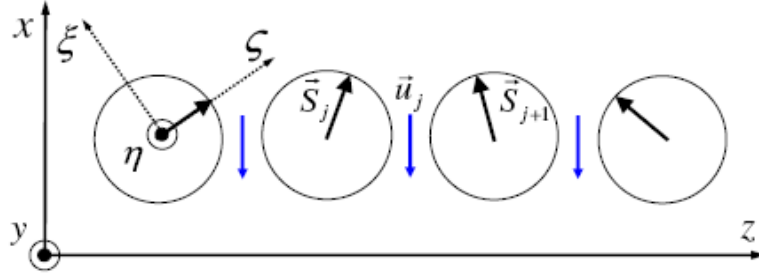
Ferroelektrik malzemelerde kutuplaşmayı ortaya çıkaran elektriksel dipoller bir dış alan yardımı ile farklı yönlenebilirler. Elektriksel dipollerin yönlenebilirliği atomlararası mesafelere son derece duyarlı olduklarından içerilmeler, başka bir malzeme ile oluşabilecek arayüzey gerilmeleri gibi etkilere de güçlü şekilde bağlıdır. Bu sayede içerilmelerin kontrolü ile malzeme içindeki elektriksel dipollerin yönü tayin edilebilir [PERTSEV, 1998; ROYTBURD, 2000]. Ayrıca dışarıdan uygulanan bir elektrik alan yardımı ile de dipollerin yönlendirilmeleri, şiddetlerinin değiştirilmesi mümkündür. Buna bağlı olarak ferroelektriklerde elektrik alan-kutuplaşma ilişkisinde histerisiz davranışı, doğrusal olmayan dielektrik davranış ve buna bağlı /piezoelektrik davranış gözlemlenir. Günümüzde en iyi bilinen ferroelektrikler perovskit kristal yapısına sahip oksitlerdir. BaTiO₃, BaTiO₃-SrTiO₃ katı çözeltileri, PbTiO₃ ve PbTiO₃-PbZrO₃ (PZT) veya PbTiO₃-SrTiO₃ katı çözeltileri, KNbO₃, BiFeO₃ bunlara sadece birkaç örnektir. Bilimsel açıdan da bu malzemeler geçen yıllar içinde katı halde faz dönüşümleri ve kritik davranışın çalışılmasında manyetik malzemelerden sonra en fazla çalışılan sistemlerdir.

Entegre devre sistemleri üzerine büyütülebilen yüksek dielektrik sabitine sahip ince filmlere olan ihtiyaç ferroelektrikleri hem endüstrinin hem de bilimsel camianın ilgi alanına sokmuştur. Ferroelektrikler özellikle son yirmi yıl içinde büyük oranda ince film halinde sentezlenmeye başlanmış ve latis yapısı uyumsuz tek kristal altlıklar üzerinde gözlemlenen faz karakteristiklerindeki değişimler ve hacimsel halde iken gözlemlenemeyen bazı yapıların ortaya çıkması ile gündeme oturmuşlardır. Bu noktada film-altlık uyumsuzluğuna bağlı içerilmelerin rahatlatılma mekanizmaları, paraelektrik-ferroelektrik dönüşümünü yüksek derece şekil değişimi altında gerçekleştiren bazı oksit sistemlerde ikizlenme ve bütün bunların arzu edilen dielektrik davranışa nasıl etki ettiği konu ile ilgili grupları uzun süre meşgul etmiştir. Öne çıkan çalışmalarda içerilmelerin ve bu içerilmelerin rahatlatılma mekanizmalarının aslında ferroelektrik özellikleri zayıflatan katkıları olduğu iddia edilmiştir [KWAK, 1992; SHAW, 1999]. Öte yandan içerilmelerin veya bileşimin kontrolü ile dielektrik anomalisinin olduğu Curie sıcaklığını oda sıcaklığı civarına çekmek ve bu şekilde son derece yüksek dielektrik sabitine sahip filmler elde etmek düşüncesi de gayretlerin arkasında itiş yaratmıştır [TAGANTSEV, 2003; BAN, 2003]. Bunlara ek olarak ferroelektrikleri ince film formunda ilginç ve araştırmaya değer kılan diğer bir sebep de kalıcı dipollerin ince filmlerdeki düzenlenmelerinde ortaya çıkan, hacimsel haldeki özelliklere göre farklılıklardır. Bu malzemeler hacimsel halde iken bilinen en

güçlü dielektrik ve piezoelektrik davranışa sahiplerdir. Ferroelektriklerin diğer öne çıkan özellikleri de dışarıdan uygulanan elektrik alanlarına son derece doğrusal olmayan tepkileri olup bu şekilde dielektrik sabitinin yanında piezoelektrik ve sabitlerinin de ayarlanabilirliğinin mümkün hale gelmesidir. Ayrıca ince filmlerde nispeten düşük voltajlarda bile gözlemlenebilen çok yüksek elektrik alanların mümkün olması ferroelektriklerin hacimsel halde iken göstermeyeceği bazı karakteristikleri de gündeme getirmiştir. Örneğin hacimsel malzemelerde erişilmesi mümkün olmayan ve ince filmlerde beklenen yüksek elektrokalorik sabitler bilimsel yayınlarda tartışılmıştır [AKCAY, 2007]. Yukarıda anlatılan ve ferroelektriklerin hacimsel halde ve film halindeki özelliklerini genel olarak özetleyen bilgiler hemen hemen aynı şekilde BiFeO₃ filmler için de söz konusudurlar ve bu yüzden verilmiştir.

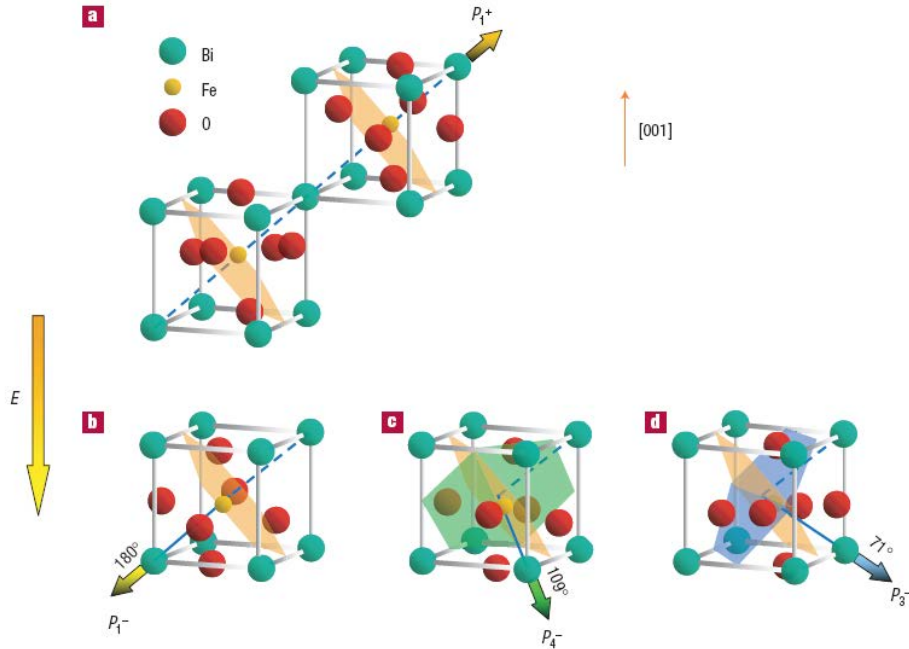
1.2 BiFeO₃ kristalinin genel özellikleri ve kaçak akım problemi

BiFeO₃ bir magnetoelektrik malzeme olup 830°C civarında paraelektrik-ferroelektrik faz geçişi, yaklaşık 250°C civarında da antiferromanyetik düzenlenme göstermektedir. BiFeO₃'ün elektriksel polarizasyonu oda sıcaklığında kubik sistemde [111] yönünde olup polarizasyon-şekil değişimi etkileşiminden dolayı hafif rombohedral bir latis deformasyonuna sebebiyet vermektedir, [CATALAN, 2009; EERENSTEIN, 2006]. Daha düşük sıcaklıkta gözlemlenen antiparalel spin yönelmesine bağlı antiferromanyetik davranışın ise latiste [101] yönünde olduğu hem deneysel hem de kuramsal çalışmalar ile ortaya konmuştur (Bkz. Şekil 1). Bunun yanında BiFeO₃ bilinen magnetoelektrikler arasında oda sıcaklığında hem ferroelektrik hem de manyetik düzenlenmeye sahip bilinen tek malzemedir. Aslında çoklu ferroiklerin doğada var olabileceği deneysel çalışmalardan da önce 1950'lerin sonuna doğru Dzyaloshinskii ve Moriya'nın teorik hesaplamaları ile ortaya atılmış [DZYALOSHINSKII, 1959; MORIYA, 1960] ve bunu takiben 1960 yılında deneysel olarak ispatlanmıştır. Hem manyetik hem de elektriksel düzenlenmeyi kararlı kılan etkileşim de literatürde "Dzyaloshinskii - Moriya etkileşimi (DM)" olarak anılmaya başlanmıştır. Bu etkileşimi baz alan teorik iki farklı mekanizma ortaya atılmıştır. Buna göre çoklu ferroik davranışın sebebi spin-yük etkileşiminin iki pozitif iyon arasında spinlerin birbirlerine dik olarak varolma eğilimi ile yine aynı spinlerin paralel olarak düzenlenme eğiliminin çekişmesi sonucu helisel bir spin yapısını kararlı hale gelmesi gösterilmiştir. Bu durum bir kısım literatürde spin dalgası (spin wave) olarak da geçmektedir (Şekil 2). Öne sürülen teorilere göre bu helisel spin yapısı ya B-konumu iyonların elektronik polarizasyonuna yol açmakta [KATSURA, 2005; KATSURA, 2007; TOKURA, 2007; WESSELINOWA, 2008] ya da latiste küçük distorsiyonlara yol açabilmektedir. Bu distorsiyonlar da kristaldeki simterik iyon dizilimini asimetric hale sokarak elektriksel polarizasyonun ortaya çıkmasını sağlamaktadırlar [DAGOTTO, 2006]. Bu son derece ilginç etkileşim çoklu ferroiklerde 1950-1960'lerden bu yana ya çok düşük sıcaklıklarda gözlemlenmiş ya da oda sıcaklığında ferroelektrik veya manyetik özelliklerden birinin diğerine göre çok baskın olması sebebi ile fazla ilgi çekmemiştir. Yine de günümüzde ferroelektrik davranışın ortaya çıkmasında etkili mekanizmalardan birisi olup genellikle kutuplaşma değerleri çok düşüktür. O açıdan BiFeO₃ yüksek sıcaklıklarda bile gösterdiği magnetoelektrik davranışı ve yüksek kutuplaşma değerleri sebebi ile özel bir yere sahiptir. Şekil 3'de DM etkileşimi sonucunda ortaya çıkan küçük kutuplaşma mavi oklar ile gösterilmiştir.



Şekil 3. Spin dalgasına bağlı olarak (siyah oklar, S) ortaya çıkan spin-değişim enerjisinin latise olan etkisinin iyonların hafif kaymaları ile (mavi oklar, u) düşürülmesi (x-y-z reel uzayında). Bu iyonik kaymaların asimetrik oluşu kristalde küçük bir elektriksel polarizasyon yaratabilmektedir. Bu model 5 numaralı referansın yazarları tarafından öne sürülmüş ve büyük ölçüde kabul görmüştür. Aynı grup elektriksel polarizasyonun sadece atomik polarizasyondan da kaynaklanabileceğini ispat etmeye çalışmış ancak bunun çok küçük bir polarizasyon yaratabileceği Katsura ve çalışma arkadaşları tarafından bir mekanizma olarak sunulmuştur [KATSURA, 2005].

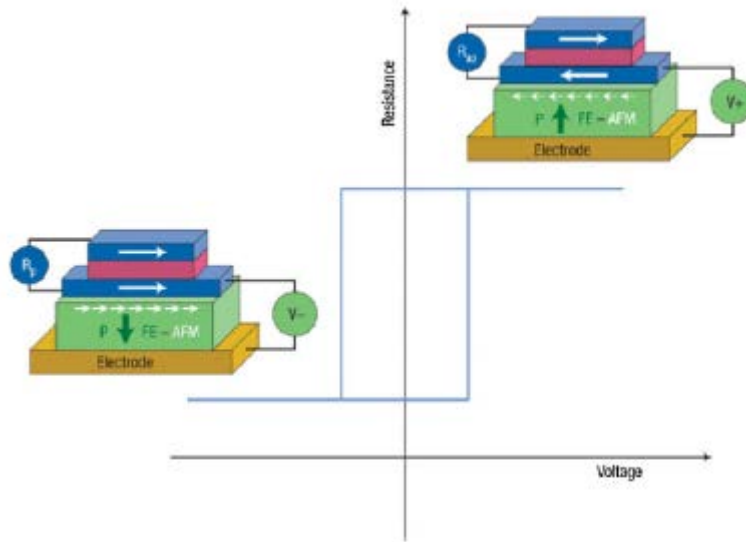
DM etkileşimi ile magnetoelektrik gösteren kristallerde ferroelektrik davranış, yukarıda da bahsedildiği üzere manyetizmanın varlığından kaynaklanmaktadır. BiFeO₃ kristalinde ise böyle bir durum yoktur. Ferroelektrik davranış yaklaşık 830°C civarında ortaya çıkmakta ve antiferromanyetik düzenlenme çok daha düşük bir sıcaklıkta meydana gelmektedir. Dolayısı ile BiFeO₃ kristalinde magnetoelektrik davranışın özü DM etkileşimi değildir. BiFeO₃ kristalinin oda sıcaklığında iken birim hücre yapısı ve kutuplaşmanın latis içindeki yönü Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. (a) BiFeO₃ kristalinin elektrik polarizasyon (farklı yönlenmeleri gösteren sarı ve yeşil oklar olmak üzere) ve antiferromanyetik spin düzenlenmesinin gerçekleştiği düzlemlerin şeması. (b), (c) ve (d) Kutuplaşma yönünün farklılıklarına göre antiferromanyetik spin düzenlenmesi de değişmektedir ve antiferromanyetik düzenlenme renkli düzlemler üzerinde meydana gelmektedir.

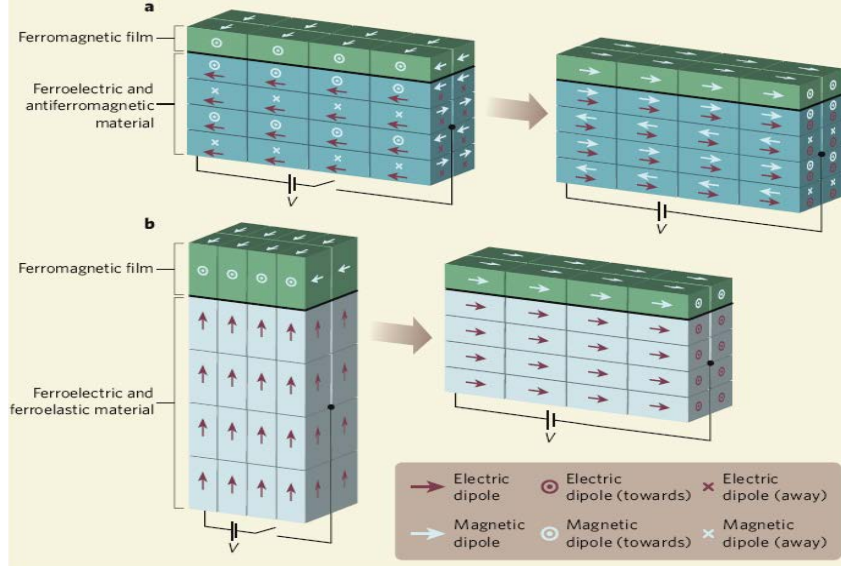
Kutuplaşmanın yönüne bağlıdır ve her zaman kutuplaşmaya dik düzlem üzerindedir. Sarı okla gösterilen E elektrik alanı temsil etmekte ve bunun sonucu dönmüş elektriksel polarizasyona göre antiferromanyetik düzenlenmenin nasıl düzlem değiştirdiği gösterilmek istenmiştir [RAMESH, 2007].

BiFeO_3 magnetoelektrik davranışı sayesinde son dönemde ilgi görmüş ise de bu malzemede kaçak akımın varlığı ve yarattığı problemler yarım yüzyıldır gündemde kalmıştır. 1959 yılındaki ilk sistematik sentez çalışmalarını takiben yapılan elektriksel karakterizasyon girişimlerini sonuçsuz bırakmıştır [CATALAN, 2009]. O dönemde kaçak akımın muhtemelen oksijen boşlukları ve buna bağlı olarak farklı Fe iyonunun farklı valans değerlerine sahip olabilmesine bağlı geliştiği düşünülmüştür. Bahsedilen yüksek kaçak akımların varlığında özellikle hacimsel haldeki BiFeO_3 aygıt veya algılayıcı uygulamalarında yer bulamamıştır. Ancak 2006 yılında BiFeO_3 ince filmlerde hacimsel haldekinden çok daha farklı özellikler rapor edilmiş [THAO, 2006; CHU, 2006] ve bu malzemeye olan ilgi bir anda artmıştır. Bu ve takip eden birkaç makalede daha ince film halinde büyütülen BiFeO_3 filmlerin hacimsel haldeki durumlarına göre neredeyse 15 kat daha fazla kutuplaşma gösterdikleri ortaya konmuştur [JANG, 2008]. Yine hacimsel halde iken [111] yönünde olan kutuplaşmanın altlık ile film arasındaki kristalografik yön ilişkisine göre değişebileceği de tespit edilmiştir. Örneğin [001] SrTiO_3 altlıklar üzerinde BiFeO_3 ince filmlerin [100] yönünde kutuplaştığı ortaya konmuştur [ZHAO, 2006; JANG, H. W.; CATALAN, 2009]. Bu çalışmaları takip eden diğer bir makalede de ferroelektrik ve manyetik domenlerin birbirleri ile güçlü şekilde eşleştiği gösterilmiştir [CHU, 2006; SANG-WOOK, 2007; RAMESH, 2007; SEONGSU 2008]. Elbette magnetoelektrik etkinin olduğu bu malzemenin uygulamalar için gündeme gelmesi de yeni çalışmaları motive etmiştir [SCOTT, 2007; HEINDL, 2007; BEA, 2008; CHIBA, 2008]. Bu çalışmalar içinde özellikle antiferromanyetik-ferroelektrik dipol eşleşmesine bağlı yeni aygıt tasarımları ortaya atılmıştır ve bunlardan öne çıkan bir örnek aşağıda Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. BiFeO_3 ince filmin kutuplaşma yönünün değişimi ile antiferromanyetik yönlenmenin kontrolü. Antiferromanyetik yönlenmenin kontrolü sayesinde mavi tabakalar olarak gösterilen ve ferromanyetik tabakalardan alttakinin manyetizasyonu istenen yönde sabitlenebilmekte ve bu sayede magneto-direnç hücresi oluşturulmaktadır [BIBES, 2008]. Bu türden aygıtlar günümüzde bilgi depolanmasında bit okuma-yazdırma için kullanılmaktadır.

Yine diğ er bir aygıt uygulamasına yönelik şematik Şekil 6'dadır. Bu uygulamada da yine ferroelektrik kutuplaşma ile manyetizasyon kontrolü ve buna bağı lojik kontrol hücresi oluşturma fikri ö ne çı kmı ş tır.



Şekil 6. (a) Elektrik alan uygulanması sayesinde elektrik dipolleri yönlendirilen çoklu ferroik malzemenin antiferromanyetik spin düzenlenmesinin değı şmesi ve buna bağı olarak da ikinci bir ferromanyetik tabakanın (yeş il) manyetizmasının quantum değı şimi ile yeniden yönlendirilebilirliğı. (b) Yine elektrik alan ile polarizasyonu artırılan ferroelektrik malzemenin piezoelektrik karakterine bağı olarak deformasyona uğ raması ve bu deformasyonun ferromanyetik filme de etki etmesi sonucunda manyetizma-elastik gerilme bağı lamının sonucu olarak manyetizmanın yön değı ştirebilirliğı [CHIBA, 2008].

Bütün bu bahsedilen gelişmelerin yanında BiFeO₃'ün kaçak akım problemi ince filmlerde de gözlemlenmektedir. Görüldüğü kadarı ile bahsi geçen makalelerde yayınlanmış özellikler çok özel teknikler ile büyütülen BiFeO₃ filmlerin yüksek derecede bölgesel özelliklerinin karakterizasyonu sonucu elde edilmiştir. Bu şekilde birim hacimde özellikleri olumsuz etkileyen hata miktarının etkisinin efektif şekilde azaltılması mümkündür. Pratikte geçerli olan aygıt uygulamalarında bu türden bir yaklaşım belirli sayıda aygıt biriminin işlevsel olması, sayıca kıyaslanabilir birimin de kaçak akım dolayısı ile işlevselliğini yitirmiş olması şeklinde bir senaryoya denk gelmektedir. Gerçekten de BiFeO₃ ince filmlerin ne kadar farklı aygıt tasarımları için uygun olduğunu bildiren çalışma varsa bir o kadar da kaçak akımın ve bu akımın mekanizmalarını inceleyen çalışma bulmak mümkündür. BiFeO₃ kristali içerisinde, kurşun (Pb) bazlı ferroelektrik oksitlerde (örneğin PbZr_{1-x}Ti_xO₃) karşılaşıldığı gibi [PINTILIE, 2005; PINTILIE 2007], sentezi takiben yüksek sıcaklıklarda Bi kaybı ve buna bağı Bi boşluklarının oluşumu problemi vardır ve bazı çalışmalarda bu rapor edilmiştir [MIKAEL, 2008; ZHEN, 2010]. Buna bağı olarak BiFeO₃ filmlerinin bir nevi diyot (metal-yarıiletken-metal) gibi davranabileceği birkaç çalışmada rapor edilmiştir [CLARK, 2007; YANG, 2008; QU, 2011; KHASSAF, 2012]. Sonuçlar ve tartışma kısmında ne tür iletkenlik mekanizmalarının işlediği ve bunların bu projede sentezlenen numuneler için ne anlama geldiği detaylı şekilde tartışılacaktır. Aygıt işlevselliğini olumsuz yönde etkilemesinin ötesinde metal-ferroelektrik-metal (MFM) türü yapılarda kaçak akımın oluşumu ve miktarının elektrot türüne bağıllığı bilimsel olarak da yoğun ilgi gören bir

konudur. Genel olarak katkılandırılmış BiFeO_3 malzemelerinin toz ve ince film halinde incelendikleri makalelerin sayısı saf BiFeO_3 üzerine yapılan çalışmalara baskın gelmeye başlamıştır. Deneysel çalışmaların yanında BiFeO_3 'ün toz ve ince film halinde muhtemel kaçak akım mekanizmalarına ışık tutmaya çalışan kuramsal çalışmalar da mevcuttur [SEIDEL, 2010; CLARK, 2007; LIU, 2010]. Seidel ve çalışma arkadaşları BiFeO_3 filmlerinde domen duvarlarının kaçak akım iletim bölgeleri olabileceğini tartışmıştır. Clark ve Liu ise oksit-metal temasının olduğu arayüzeyde enerji diyagramlarının hesaplanması sonucu elde edilen bulguları değerlendirmiştir. Bu çalışmalar genellikle deneysel verilerin sonuçlarını kuantum mekanik yaklaşımlarla temel prensiplerden (first principles) yola çıkarak enerji bantlarının ve safsızlıkların durumlarını inceleyen türdendir. Bu çalışmalarda öne çıkan ikisinde BiFeO_3 'ün iletkenlik bandı ile valans bandı arasında kayda değer bir enerji boşluğu olduğu ve ferroelektrik-metal temas bölgesinin kaçak akımı güçlendirici etki yapamayacağı iddia edilmiştir. Öte yandan örneğin BiFeO_3 'ün hangi tür metaller ile hangi şartlarda Schottky veya Ohmik arayüzey oluşturacağı bütün aygıt tasarımlarının fizibilitesini belirleyen bir unsurdur. Bilindiği üzere Schottky arayüzeylerde yarıiletken (bu çalışmada ferroelektrik) bir yük taşıyıcıdan arınmış bölge mevcuttur ve bu bölgenin genişliği dışarıdan uygulanan voltaja bağlıdır. Genellikle Schottky arayüzeyler ferroelektrik aygıt uygulamalarında tercih edilirler çünkü bu arayüzey en azından bir polarite için yalıtkandır. Simetrik durumda, yani MFM yapısında her iki arayüzeyin Schottky olması kaçak akımı tamamen giderebilir ancak bu idealde hemen hiç gerçekleşmeyen bir durumdur. Mevcut projede de karşılaşılan durum yukarıda bahsedilen ideallikten uzaktır ve ince film numunelerin hemen hepsi diyot olarak davranmaktadırlar.

Sonuç ve tartışma kısmında da anlatılacağı üzere proje esnasında ferroelektrik histerisiz karakterizasyonu, kapasitans-voltaj ($C-V$) ve akım-voltaj ($I-V$) karakterizasyonları yapılmıştır. Bunlardan önce elde edilen tozların ve ince filmlerin yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen fazın kübik perovskit BiFeO_3 olduğu teyit edilmiştir. Katkılandırılmış tozlarda ve filmlerde de katkı iyonu yarıçapına bağlı olarak bazı çözünürlük sınırları tespit edilmiştir. Yapılan bütün katkılandırma hem literatürde verilen katkılandırma sınırları hem de deneme-yanılma ile proje ekibi tarafından edinilen bulgulara göre belirlenmiştir.

2- YÖNTEM

2.1. Literatürden alıntılar

Raporu verilen bu projede tozların ve ince filmlerin sentezi metalorganik taşıyıcılardan sentezleme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu kısmın amacı hem farklı grupların sentez koşulları hakkında bilgi edinmek hem de sıkça rapor edilen kaçak akım problemine yönelik çözüm önerilerini anlamak şeklinde iki başlık altında toplanabilir. Giriş kısmında da belirtildiği üzere Bi ve O kayıpları BiFeO_3 tozlarında ve ince filmlerinde gözlemlenen kaçak akım davranışından sorumlu tutulmaktadır. Bu tür iyon kayıplarını en aza indirmek için düşük sıcaklıklarda (450°C - 650°C) sentez koşullarının rapor edildiği çalışmalar gerçekleştirilen projenin akışında dikkate alınan çalışmalar olmuştur [XU, 2009; CHEN, 2010; YANG, 2010]. Buna örnek olarak Xu ve grubunun 2009 yılında yayınladığı çalışma gösterilebilir [XU, 2009]. Bu çalışmada çözelti sentezini takiben kristalleştirmenin 450°C 'ye kadar inebileceği belirtilmiş ve bu koşullarda hazırlanmış tozların nanoboyutlarda ve işlevsel olabileceği anlatılmıştır. Proje kapsamında nitrat tuzlarından saf BiFeO_3 sentezi için belirtilen yaklaşım referans alınmıştır. Elde edilen fazın BiFeO_3 olduğu hem Fe-O bağlarının FTIR tekniği ile ortaya konması hem de XRD analizleri ile ispatlanmıştır. Bu bahsedilen çalışmadaki tozların elektriksel özelliklerine değinilmemiştir ve açıkçası toz sentezine odaklanan birçok makalede elde edilen tozların elektriksel özellikleri ya yapılmamış ya da yapılmasına rağmen kapsamlı şekilde incelenmemiştir.

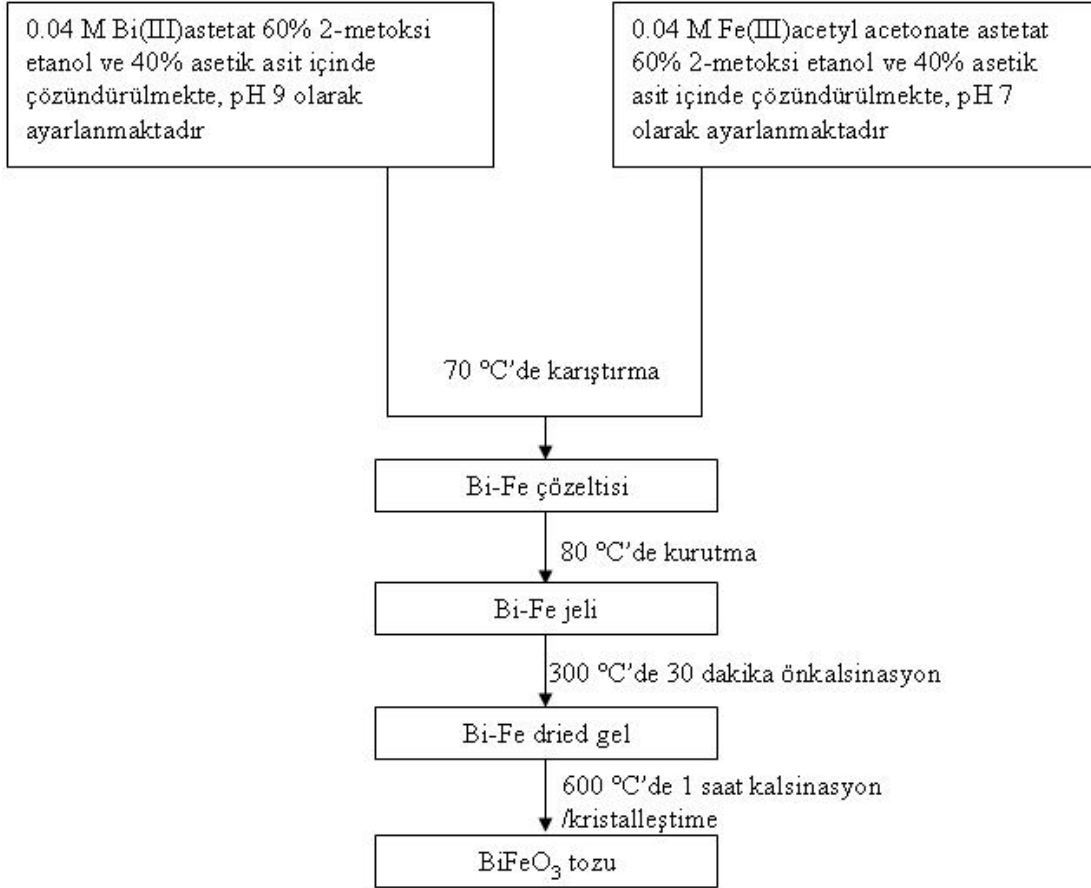
Diğer bir çalışmada [KIM, 2005] ise yaklaşık 600°C 'de nitrojen atmosferi altında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş BiFeO_3 tozlarında Bi_2O_3 fazı safsızlık olarak XRD sonuçlarında ortaya çıkmıştır. Bu safsızlık nitrik asitte liçleme sonrası toz bünyesinden uzaklaştırılmıştır. Yürütülen proje kapsamında karşılaşılabilecek zorluklardan birinin demirce zengin fazlar olması ihtimaline karşı bahsedilen makaledeki çalışma kayda değer bulunmuştur. Nitrik asitte liçleme sonrası yüksek safiyette BiFeO_3 fazı elde edilmiştir. Görülen odur ki bu çalışmada da elektriksel özelliklere ağırlıkla değinilmemiştir ancak dielektrik sabitinin frekans ile nasıl değiştiğine dair ölçümler yapılmıştır. Sadece nispeten yüksek frekans aralığına bakılmış ($10 \text{ kHz} - 10 \text{ Mhz}$) ve katı hal kalsinasyonu tekniği ile üretilen tozlardan daha düşük diye rapor edilmiştir. Nitrik asit ile liç prosesini yöntem içinde takip eden diğer bir çalışma da Kumar ve grubunun yaptığıdır [KUMAR, 2008]. Katı hal kalsinasyonu hem saf hem de katkılı tozlar için görünürde iyi kalite [YUAN, 2006; PRADHAN, 2010] verebilmesine karşın ince film üretimi için uygulanamaz bir metottur ve projedeki çalışmaların ilgi alanına girmemektedir. Yine de örnek olması açısından ve literatürdeki diğer metotların farkındalığın oluşması için katı hal kalsinasyonu ile sentezlenmiş saf ve katkılı BiFeO_3 tozlarla ilgili çalışmalar da okunmuş ve anlaşılmaya çalışılmıştır.

BiFeO_3 tozlarının yapısından ve sentez koşullarından kaynaklanan kaçak akımı azaltmaya yönelik bir diğer çalışmada da kristalliniteyi artırmak düşüncesi ile 855°C civarı sıcaklıkta kalsinasyon yapılmış fakat süre kısa tutulmuştur (5 dk) [YUAN, 2006]. Bu metoda "hızlı kalsinasyon" ismi verilmiş ve bu şekilde elde edilen tozların son derece düşük gözenekli ve düşük iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Rapor edilen yöntem katı hal kalsinasyonu için denenmiştir. Bu yaklaşım kaçak akım problemi yüksek tozlarda özellik ölçümünü mümkün kılabilceği düşüncesi ile projede takip edilen akış içinde ele alınmaya aday olarak görülmüştür ancak yine ince filmler için yine hiçbir geçerliliği olmayan bir metot olduğu tespit edilmiştir ve bu yönde gayret sarfedilmemiştir. Bu noktada aynı çözeltilerden hem toz hem de ince film yapabilme kabiliyetinin ne derece önemli ve kullanışlı bir yaklaşım olduğu proje grubu tarafından görülmüştür ve bu yönde ilerlenmeye karar verilmiştir.

Yürütülen sentez aktiviteleri sırasında katkılandırılmış BiFeO_3 sentezine yönelik olarak da literatürde hem sentez hem de elektriksel özelliklere eğilen kayda değer çalışmalara rastanılmıştır [PRADHAN, 2010; YANG, 2010; JIANG, 2006; GARCIA, 2010; KHOMCHENKO, 2010; WEN, 2010]. Örnek olarak Jiang'ın çalışmasında [JIANG, 2010] $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ tozları $x=0$ ve $x=20$ aralığında sentezlenmiştir. Bu tozlar XRD analizlerinde demirce zengin $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$ fazının az miktarda varlığı dikkati çekmektedir. Daha ötesi, La katkısının ikincil faz oluşumunu geciktirici veya önleyici etki yaptığı kanısına varılmıştır. Söz konusu aynı zamanda çalışma kalsinasyonu takiben peletleme sırasında kullanılan basıncın dielektrik özelliklere nasıl etki ettiğini gösteren ender makalelerden biridir. Rapor edilen sonuçlara göre tozların pelet içindeki yoğunluğu elektriksel özelliklere dramatik bir etki yapmaktadır ve peletlerin teorik yoğunluğa en yakın değerlerde olmaları dielektrik sabitine olumlu etki yapmaktadır. La oranının artırılması ile voltaj-polarizasyon histerisizlerinde azalma kaydedilmiş ve dielektrik sabiti saf BiFeO_3 'e oranla düşüş göstermiştir. Bunun yanında $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ kritik bir La oranında ($\sim x=0.06$) en yüksek piezoelektrik sabitine ulaştığı ölçülmüştür ancak bunun muhtemel sebebi hakkında bir yorum yapılmamıştır. Bu projede elde edilen sonuçlar açısından kritik bir La katkılandırmasında Curie noktasının oda sıcaklığı civarına geldiği ve bu yüzden piezoelektrik sabitte bir anomali benzeri davranış beklenebilir. Ancak Sonuçlar ve Tartışma kısmında da görüleceği üzere Curie noktasının La katkısı ile oda sıcaklığı civarına gelmesi için gerçekten yüksek katkılandırma oranlarına ihtiyaç vardır ve bu oranlarda La elementinin çözünürlük sınırı civarındadır (%30).

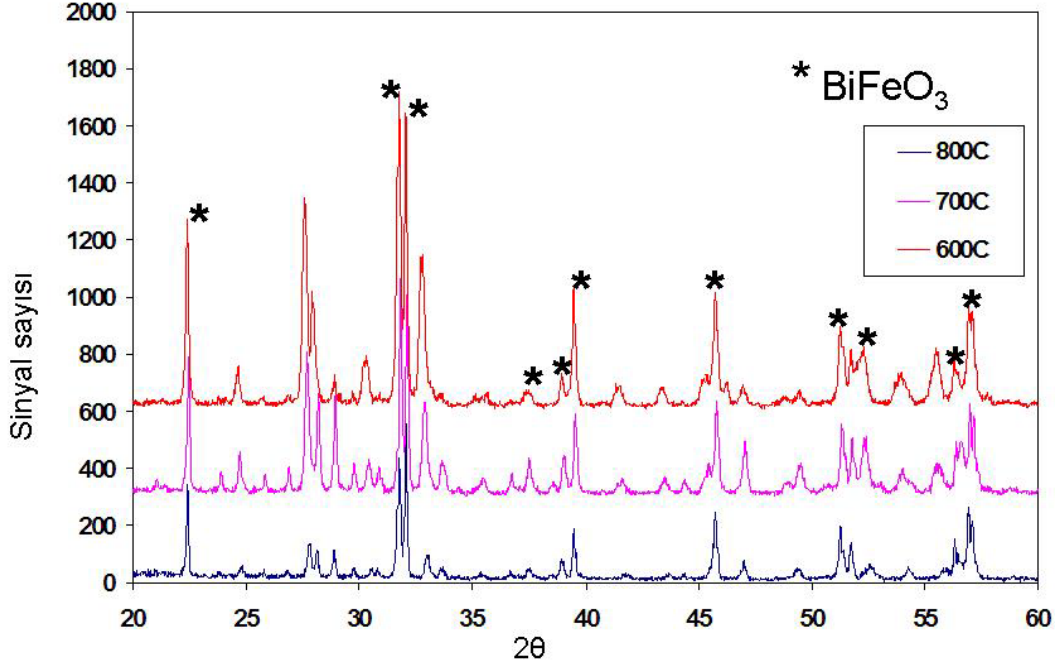
2.2 BiFeO_3 Toz Sentezi ve XRD Çıktıları

Bu projede ilk sentez deneyleri Bi-asetat ve Fe-asetat tuzlarından çözelti olarak üretimi ve bunu takip eden uçurma ve kristalleştirme aşamaları şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu ilk deneylerde saf BiFeO_3 tozu eldesine odaklanılmıştır. Bunu takip eden aşamalarda La ile katkılandırma yapılmıştır ve sonuçlar kısımlarda buna değinilecektir. Saf BiFeO_3 yanında La ile katkılandırmanın amacı tozlarda ve özellikle filmlerde muhtemel kaçak akım problemlerine yönelik alternatiflerin sentez deneyimlenmesi ve, varsa, muhtemel zorlukların önceden anlaşılması şeklinde açıklanabilir. Saf BiFeO_3 'in asetat tuzlarından eldesine yönelik uygulanan yöntemin akış şeması Şekil 7'de verilmiştir.



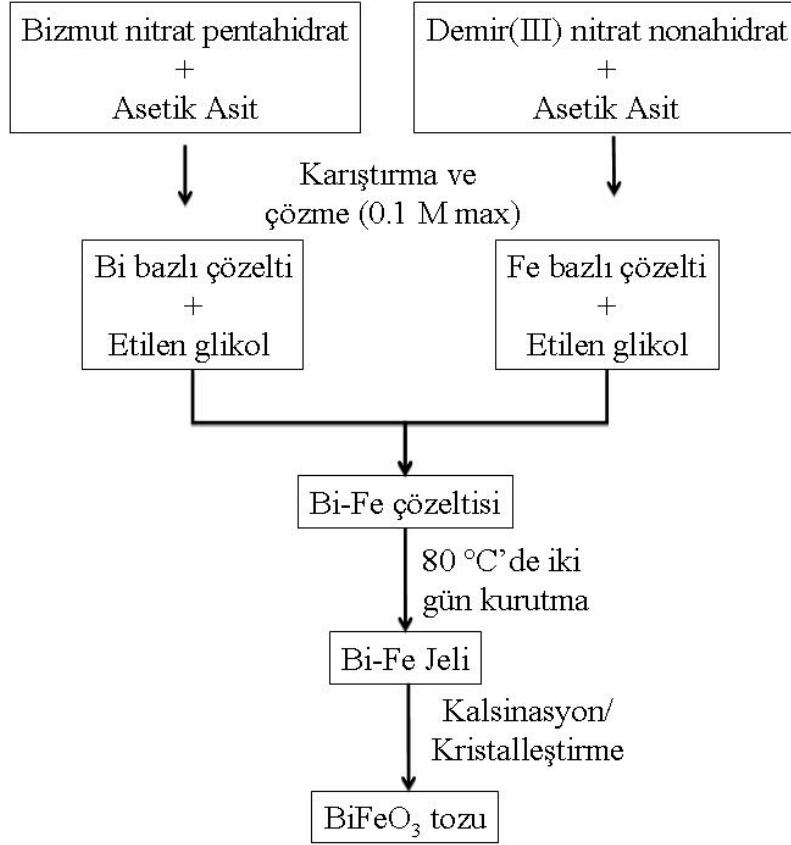
Şekil 7. Asetat tuzlarından BiFeO₃ sentezi. Yüksek pH sebebi ile bu proses bazik şartlarda gerçekleştirilmektedir, bu sayede yüksek çözünürlük ve çözeltiye Bi ile Fe geçişi sağlanmaktadır. Katkılandırma için ilk aşamada Bi oranına göre ayarlanmış katkı çözeltisi de hazırlanmalıdır.

Akım şeması Şekil 7’de verilen metodun takibi sonucunda elde edilen tozlarda saf BiFeO₃ eldesinde zorluklar yaşanmıştır. Buna kıyaslamalı bir örnek Şekil 8’de verilmiştir. Üzerinde yıldız bulunan pikler BiFeO₃ kristaline ait iken diğer pek çok pik göze çarpmaktadır. Bunların bir kısmı demirce zengin oksit bileşenleridir, bir kısmı da Bi açısından zengin bileşiklerdir. Bu tozlar bu safiyetleri ile hiçbir şekilde ince film sentezi için örnek teşkil etmemişlerdir.



Şekil 8. Asetat tuzlarından elde edilen BiFeO₃ tozunun XRD çıktısı. Aynı jelden farklı üç sıcaklıkta yapılan kalsinasyon deneylerinin sonuçları verilmiştir. BiFeO₃ fazına ait olmayan birçok pik bulunmaktadır. Bu piklerin şiddeti kalsinasyon sıcaklığı ile değişmektedir ancak hemen hiçbiri kaybolmamıştır.

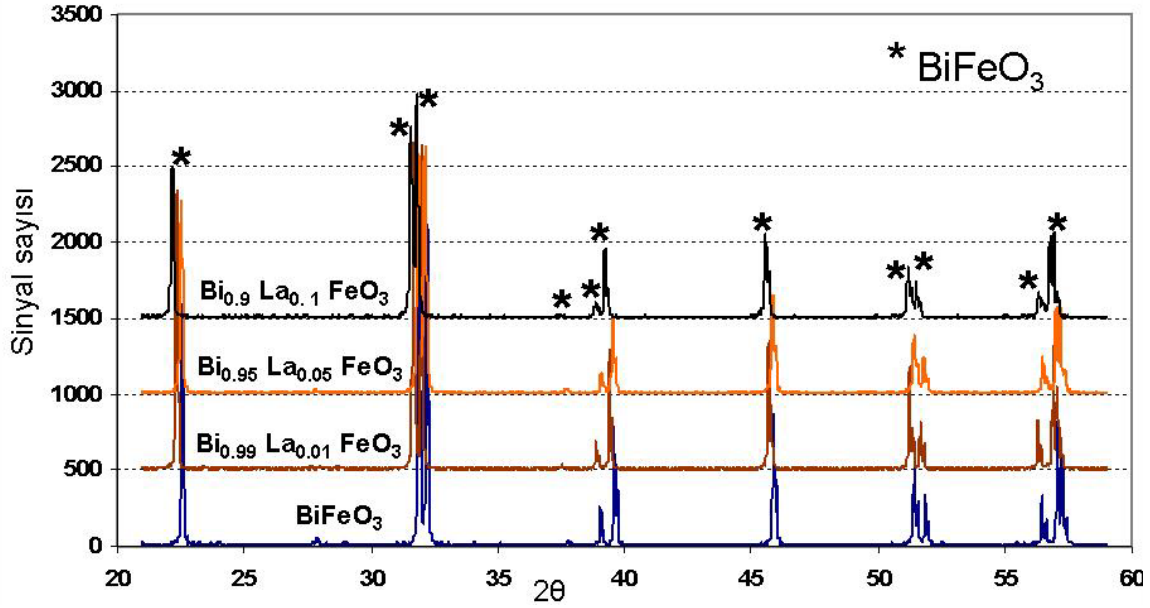
Asetat tuzlarından BiFeO₃ tozu eldesinin safiyet yönünden başarısız olması sonucu nitrat tuzlarından BiFeO₃ sentezi yoluna gidilmiştir. Bu değişiklik doğrudan sonuçlara etki etmiş ve daha ilke çalışmalarda saf ve katkılı BiFeO₃ eldesi mümkün olmuştur. Şekil 9'da gösterilen nitrat tuzlarından sentez şemasını takiben elde edilen BiFeO₃ XRD çıktısı Şekil 10'da verilmiştir



Şekil 9. Bi ve Fe nitrat tuzlarından BiFeO_3 tozunun eldesinin adımları. Bi-nitrat ve Fe-nitrat oranları BiFeO_3 bileşimine uygun şekilde belirlenmekte ve tartılmaktadır. 0.1 M civarı konsantrasyona sahip çözeltilerden iyi sonuçlar elde edilmiştir. Son aşama olan kristalleştirme ve kalsinasyon yaklaşık 550°C 'de yapılmaktadır, deneme amaçlı olarak bu sıcaklığın üstüne de çıkmıştır. Kalsinasyon süresi 2 saat kadardır.

Her iki sentez yönteminde de kullanılan standart ekipman ısıtmalı altlık (karıştırma ve uçurma) ve bir adet Protherm ASP serisi tüp fırın (Max. 1100°C) gerçekleştirilmiştir. Projedeki akış içerisinde, geçici bir süreliğine, kullanılan fırının kontrol düzeneğinde oluştuğunu tahmin ettiğimiz bir sıra dışılık ve buna bağlı sıcaklık rejiminin anormal dalgalanması problemine bağlı olarak elde edilen bir seri tozda BiFeO_3 dışı az miktarda Bi_2O_3 ve $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$ piklerine rastlanılmıştır. Bu problem liçleme ile giderilmiştir ve fırın kontrolünün yeniden normalleştirilmesi ile sonraki deneylerde tekrar etmemiştir. Sonraki zamanlarda sentezlenen tozlarda bu sorun yaşanmamıştır. Nitrat tuzlarından Şekil 9'da verilen akış ile elde edilen tozların XRD analizleri yapılmış ve faz safiyetlerine bakılmıştır. Nitrat bazlı taşıyıcılardan yapılan sentezde kristalleştirme sıcaklıklarının nispeten düşük olması da Bi kaybını azaltan bir avantaj olarak düşünülmüştür. Sentezlenen BiFeO_3 ve $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) tozlarının XRD sonuçlarından bir örnek şekil 4'tedir. İlk aşamada lantanumlu (La) nitrat tuzlarından La katkısı ile sentezleme çalışmaları yapılmıştır çünkü La iyon büyüklüğü olarak Bi'ya yakındır ve latisteki Bi konumlarına yerleşmektedir. Öncelikle %1, %5 ve % 10 La katkılı $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ tozlar sentezlenmiş ve XRD çıktıları incelenmiştir (Bkz. Şekil 10). Sentezde takip edilen metot Şekil 9'da verilen ile aynı olup ilk çözelti hazırlama aşamasında istenen oranda La elementini yapıya dahil edecek şekilde La-nitrat tuzu çözeltilere alınmıştır. Çözelti hazırlama ve kalsinasyon

aşamalarında herhangi bir sıkıntı (örneğin çözünürlükte problem, ikincil fazların kararlılık kazanması vb.) oluşmamıştır. Görüldüğü üzere, yapıya artan oranlarda La katkısının yapılması ikincil bir faz oluşturmamakta ve bu da BiFeO_3 ile LaFeO_3 'ün en azından düşük La oranlarında tam olarak karışıklarına işaret etmektedir. Literatürde yapıda %30 civarı La miktarlarına çıkıldığı görülmüştür ancak bu denemelerin elektriksel özelliklere etkisi açısından motivasyonunun ne olduğu belirsizdir. İlerleyen aşamalarda Gd ve Sm katkısı da yapılmış ve bu tozların da yapısal karakterizasyonu XRD ile gerçekleştirilmiştir. La ilk aşamada denen element olmuştur çünkü BiFeO_3 latisi içinde çözünürlüğü yüksek ve rahat olan katkı elementidir. Bu sonuçlara, özellikle saf ve La, Sm, Gd katkılı tozların latis davranışının kıyaslanmasına Sonuçlar ve Tartışma kısmında değinilecektir. Ayrıca burada saf ve La katkılı BiFeO_3 sonuçları nitrat tuzlarından sentez metodunun başarılı olduğunu teyit etmek için verilmiştir.

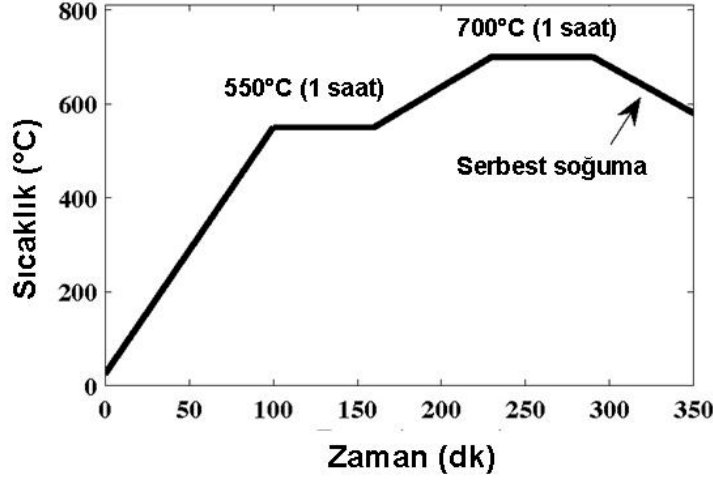


Şekil 10. Saf BiFeO_3 ve $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) tozlarının XRD sonuçları. Kübik perovskit yapısının karakteristik pikleri 20-60 derece arasında yoğundur ve bu aç aralığına bakılması yeterlidir.

2.3 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ince film sentezi ve XRD Çıktıları

Saf ve katkılı BiFeO_3 tozunu nitrat çözeltilerinden sentezinin başarılı olması ile aynı çözeltilerden ince film sentezi için girişimler başlamıştır. İnce film sentezinde takip edilen proses tozlar ile aynı olup sadece son aşaması farklıdır: Burada çözeltinin döner tabla ile altlık üzerine uygulanması aşaması yer almaktadır. Çeker ocak içinde hazırlanan çözeltiler Laurell WS-650S-NPP model döner tablanın üzerine beslenmekte, döner tablanın kendi enjeksiyon mekanizması ile belirli bir boyutta damla tablanın üzerindeki vakumlu tutma sistemi ile yerleştirilmiş tek kristal SrTiO_3 , Nb-SrTiO_3 veya MgO altlık üzerine bırakılmaktadır. Daha sonra üzerinde ince film çözeltisinden bir damla bulunan altlık tabla ile 8000 devir/dakika hızla 45 sn kadar döndürülmekte, merkezkaç kuvveti ile bütün altlık yüzeyi ıslatılmaktadır. İnce çözelti sıvısı ile ıslatılmış altlık önce yaklaşık 250°C 'de sıcak tabla üzerinde 10 dk süre ile kurutma ve bunu takiben iki aşamalı bir ısı rejimi

takip edilerek filmin kristalleştirilmesi sağlanmaktadır. Takip edilen sıcaklık rejiminin zaman bağı gelişimi Şekil 11'dedir.



Şekil 11. Toz ve ince film sentezinde takip edilen ısı rejimi.

2.4 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{A}_x\text{FeO}_3$ tozlarının Diferensiyel Termal Analiz ve Taramalı Elektron Mikroskobu Karakterizasyonu

Sentezi gerçekleştirilen tozların faz geçişi sıcaklıklarının tespiti ve bu geçiş sıcaklıklarındaki muhtemel değişimlerin katkılıandırmaya bağlı tane irilikleri ile alakalı bir boyut etkisi olup olmadığının tespiti için Diferensiyel Termal Analiz (DTA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscope – SEM) analizleri yapılmıştır. DTA cihazı Netzsch STA 449C Jupiter model olup oda sıcaklığından 1500°C'ye kadar malzemelerin, kristalleşme, ergime, yanma, oksitlenme ve diğer faz değiştirme reaksiyonları ile ilgili ısıl özelliklerini, kütle azalma veya artışı çeşitli gaz atmosferinde inceleyebilme olanağı vardır. Egzoz çıkışına bağlı 200°C'ye kadar ısıtmalı bağlantı sayesinde dekompozisyon ürünlerinin FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ile analiz imkânı dahi bulunmaktadır. DTA tekniğinde numuneler bir seramik numune odacığı içinde oda sıcaklığından 900°C'ye ısıtılmıştır ve soğutulmuştur. Isıtma ve soğutma hızları yaklaşık 5°C/dakikadır. Bu esnada cihazın faz geçişi tespiti şu şekilde gerçekleşmektedir: Isıtılan numune referans bir kristal ile aynı sıcaklık rejimine tabi tutulmaktadır. Numunenin sıcaklığının referans kristale göre değişimi takip edilerek numunenin ısı cihazın güç ayarlamaları ile gerçekleşmektedir ve esasen cihaz numune ısını verilen sıcaklıkta tutmak için ayarlamaya yönelik güç miktarını çıktı olarak vermektedir. Bu şekilde "sıcaklık – verilen güç" grafiği alınmaktadır. Numunede bir faz geçişi olduğunda ısı kapasitesi zıplama yapacağından cihaz da numune ısını sabit tutmak için ani güç değişimleri yapmaktadır ve bu da faz geçişi esnasında sıcaklık-verilen güç grafiğinde ani iniş-çıkışlara denk gelmektedir. Bu sayede hangi sıcaklıkta tozlarda faz geçişi olduğu gözlemlenebilmektedir. DTA karakterizasyonunun çıktıları Sonuçlar ve Tartışma kısmında verilecektir. Bu metot ile ince filmlerin farklı altlıklar üzerinde ve farklı katkılıandırma oranlarında sistematik şekilde Curie noktaları da tespit edilmek istenmiştir ancak film kütlesi cihazın sinyal algılama limitlerinin oldukça altında kaldığı için bu girişimler başarısız olmuştur. Bu noktada tozların katkılı ve saf halde faz geçişi sıcaklığı tespitine ağırlık verilmiştir.

SEM tekniği ise çok iyi bilinen ve sıklıa kullanılan bir görüntüleme tekniğidir ve bu yüzden burada detayları verilmeyecektir. SEM cihazı Zeiss Leo Supra 35 model olup biyolojik, organik, inorganik malzemelerin, düşük elektron enerjisi ve yarı vakum altında malzemelere zarar vermeden, nanometre seviyesinde znrlkte gerçek zamanlı yüzey görüntülerinin alınmasını sağlar. SEM ile görüntülenen tozlarda tane boyutları hakkında bir fikir edinilmiştir. Ayrıca tanelerde porozite olup olmadığına bakılmıştır. Tozların mikrografları Sonuçlar ve Tartışma kısmında kıyaslamalı şekilde verilecektir. Ayrıca bu mikrograflar DTA ıktıları ile paralel şekilde tartışılacaktır ve ilerde de bahsedileceği üzere saf ve farklı elementler ile katkılanırdırılmış tozların faz geçişi sıcaklığı davranışının bir boyut etkisi olup olmadığına ışık tutacaktır.

2.5 Bi_(1-x)A_xFeO₃ tozlarının ve ince filmlerin elektriksel karakterizasyonu

Projenin ilk evrelerinde sentezlenen saf ve La katkılı tozlardan peletler elde edilmiş (yaklaşık 1,5 cm çapında ve 3 mm kalınlığında) ve bu peletlerin her iki dairesel yüzeyine Ag-Pt iletken macunu uygulanmıştır ve pişirilmıştir. Pişirme işlemi macunun metalik formunu bulması için gereklidir ve bu proses elektroseramik peletlerin elektrotlanmasında kullanılan rutin bir uygulamadır. Pişirme yaklaşık 850°C'de yaklaşık 1 saat süre ile gerçekleştirilmektedir ve kullanılan macun malzemesinin standart kullanım prosedürüne uygundur. Bütün ilk denemeler kapasitans-voltaj ve kapasitans-frekans ölümleri şeklinde gerekleştirilmıştir. Bu denemeler Solartron 1260 İmpedans ler ve Solartron 1296A Dielektrik Arayüzeyi ile yapılmıştır ve cihazın bir fotoğrafı şekil 12'de verilmiştir.

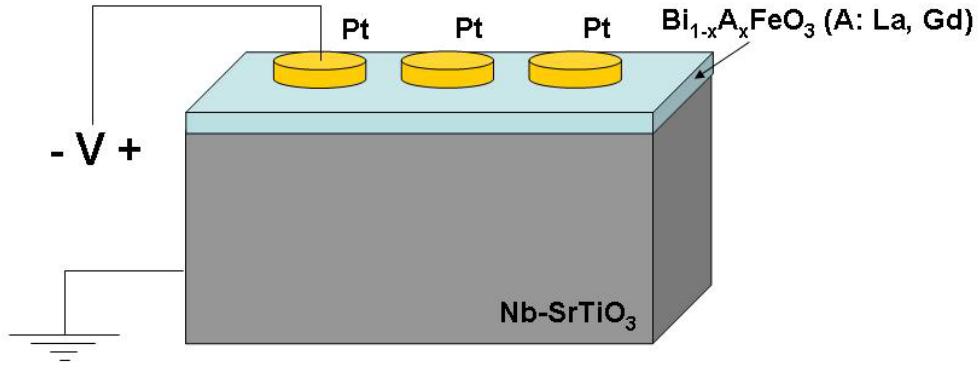


şekil 12. Solartron 1296A Dielektrik Arayüzeyi.

Bu cihazda sabit potansiyel altında (DC) veya çok geniş bir frekans aralığında (10μHz-32 MHz) uygulanan bir alternatif potansiyel (AC) sinyaline yalıtkan veya iletken bir numunenin hem direnç hem de kapasitif tepkisini lme imkanı vardır. Elde edilebilecek veriler içinde voltaj-akım

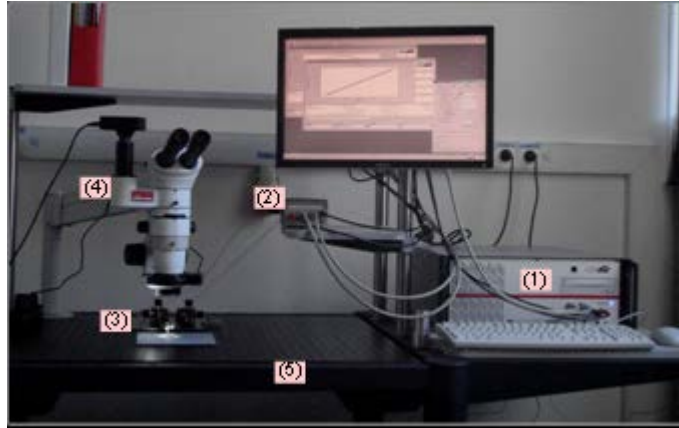
eğrileri, elektrokimyasal hücre direnci, elektrokimyasal hücre potansiyeli, frekansa bağlı kapasitans, dielektrik rahatlama davranışı, Nyquist eğrileri sayılabilir. Dielektrik arayüzeyi yardımı ile de tanjant kayıpları, frekansa bağlı hassas dielektrik sabiti tespiti geniş bir frekans aralığında (10 μ Hz-32 MHz) yapılabilmektedir. Saf BiFeO₃ ve La katkılı BiFeO₃ tozların pelet numunelerinden tekrarlı şekilde denemelere rağmen kayda değer ve anlamlı bir ölçüm alınamamıştır.

İnce filmler ise öncelikle Nb-SrTiO₃ altlıklar üzerine sentezlenmiş (bu altlık iletken ve alt elektrot görevi görmektedir) ve üst elektrot olarak da Pt kontaklar elektrot olarak kullanılmıştır. Pt üst elektrotlar plazma sıçratması metodu ile büyütülmüşlerdir. Ölçüm yapılan filmlerin basit şematik bir yapısı Şekil 13'de verilmiştir.



Şekil 13. Nb-SrTiO₃ / Bi_{1-x}A_xFeO₃ / Pt kapasitör yapısının basit şematiği. Seçilen Pt elektroda (üst elektrot) uygulanan değişken voltaj ve topraklanmış altlık sayesinde doğrudan elektrot altında bulunan film bölgesi elektrik alana maruz kalmaktadır ve bu sayede o bölgeden alınan sinyal değerlendirilmektedir.

Numune geometrisi Şekil 13'de şematik olarak verilen ince film kapasitörlerin kontaklanarak ölçümlerinin yapıldığı düzeneğin fotoğrafı Şekil 14'tedir.



Şekil 14. Ferroelektrik film test düzeneği. (1) Aixxact sinyal üretici ve analizörü, (2) adaptör bağlantısı (3) ince film numunesinin altına yerleştirildiği ve elektrotlara kontakların yapıldığı

mikromanipülatörler (4) elektrotların görünebilmesi için gerekli stereo mikroskop (5) düzeneğin oturduğu masa.

Sıcaklığa bağlı I-V ölçümleri ise resmi Şekil 15’de verilen düzeneğe ile yapılmıştır.



Şekil 15. I-V ölçümlerinin yapıldığı düzeneğe. En sol: Soğutucu odacık, Orta: Keithley Ampermetre, Sağ alt köşe: Soğutucuya bağlı pompa düzeneği. Ekrandan kapalı devre optik mikroskop ile soğutucu odacık içinde kontaklanan elektrotlar görüntülenebilmektedir.

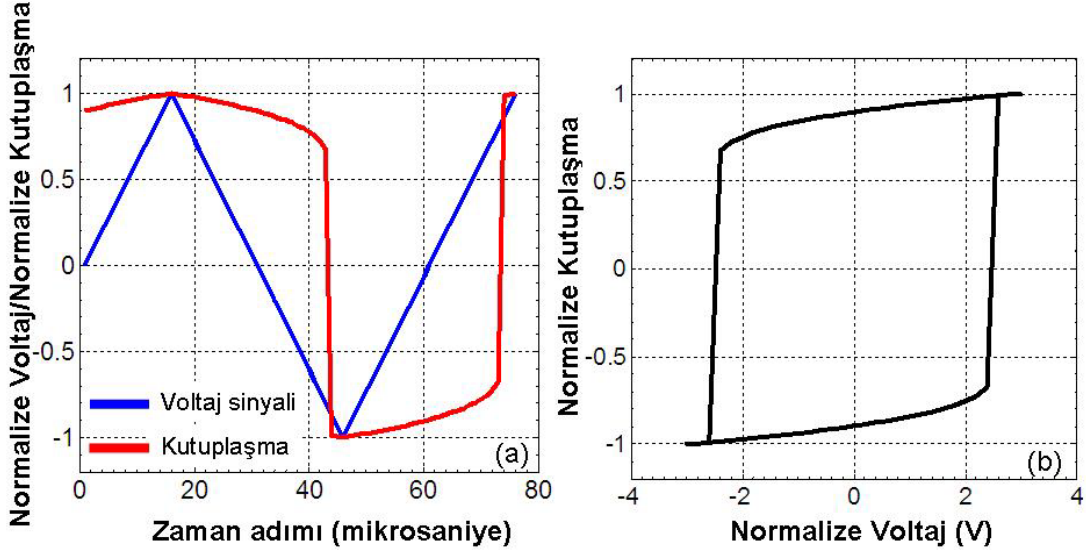
Elektriksel karakterizasyon için saf ve Gd, La katkılı BiFeO₃ filmler (001) Nb-SrTiO₃ altlıklar üzerine büyütülmüşlerdir. Histerisiz, kapasitans-voltaj ve akım voltaj ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerin prensipleri deney sonuçlarının daha iyi anlaşılabilirliği için aşağıda özetlenmiştir:

2.5.1. Histerisiz (Kutuplaşma – Elektrik Alan, P-E) ölçümü

P-E ölçümünde kapasitör geometrisindeki numunenin elektrotlarına ters işaretli veya bir elektrota değişken işaretli (bu ikinci durumda diğer elektrot topraklı olmalıdır) bir voltaj uygulanır. Uygulanan voltaj genellikle sinüsoidal veya üçgensel bir voltajdır ve frekansı genellikle 100 Hz ile 1000 Hz civarındadır. Ölçüm cihazının yaptığı şey esasen referans bir kapasitöre göre numuneyi oluşturan kapasitöre akan veya geri-akan akımı ölçmektir. Farklı voltajlarda akan farklı akımlar elektrotlardaki yük yoğunluğunu verir ve de bu doğrudan numune içindeki elektriksel akıya (dielectric displacement) eşittir. Maxwell denklemi olarak $D = \epsilon_0 E + P$ şeklinde ifade edilir.

Burada D , elektrik akı, ϵ_0 vakumun geçirgenliği, E net elektrik alan, P de ferroelektrik kutuplaşmayı belirtir. Ferroelektriklerde elektriksel akının önemli kısmı ferroelektrik kutuplaşmadan gelmektedir. Elektrik akı formülüne bakıldığında, ideal elektrotların varlığında, eğer dışarıdan uygulanan voltaj sıfır ise, $E=V \times d$ (V : Voltaj, d : film kalınlığı) gereği elektrik alan

da sıfıra gider. Ferroelektrik bir malzemede bu $D=P$ durumuna denk gelir. Gerçek numunelerde bu ilişki burada bahsedilenden çok daha karmaşıktır çünkü elektrot-ferroelektrik arayüzeyi ideal değildir, elektrik akı elektrottaki serbest yükler tarafından %100 kompanse edilemezler. Daha da öte, elektrodun ve ferroelektrik malzemenin Fermi enerji seviyelerine bağlı olarak Schottky veya Ohmik kontak kurmaları arayüzeydeki fiziği daha da karmaşık hale getirmektedir. Zamana göre uygulanan sinyal ve kaçak akımı olmayan, Curie sıcaklığı altındaki bir ferroelektrik malzemenin bu sinyale olan tepkisi Şekil 16'da verilmiştir. Bu bir benzetimin sonucudur ancak histerisiz ölçümü esnasında kutuplaşmanın uygulanan sinyali takibi ve daha sonra histerisiz eğrisine çevrilmesini gösteren bir örnektir. Bu şekildeki datalar birbirlerine karşı grafiklendirildiklerinde histerisiz davranışı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 16. (a) Zamana karşı üçgensel uygulanan bir voltaj sinyali (mavi çizgi) ve buna tepki veren ferroelektrik malzemenin kutuplaşma davranışı. Dikkat edilirse voltajın sıfıra gittiği yerde kutuplaşma sonlu bir değerdedir ve bu özellik ferroelektriklere mahsustur. (b) uygulanan bir voltaja karşı kutuplaşmanın grafiklenmesi. Bu histerisiz (a)'daki datanın birbirlerine karşı grafiklenmesi ile elde edilmiştir. Serbest yükün ve iyonize atomların olmadığı durumda kutuplaşma doğrudan elektrik akıyı belirler.

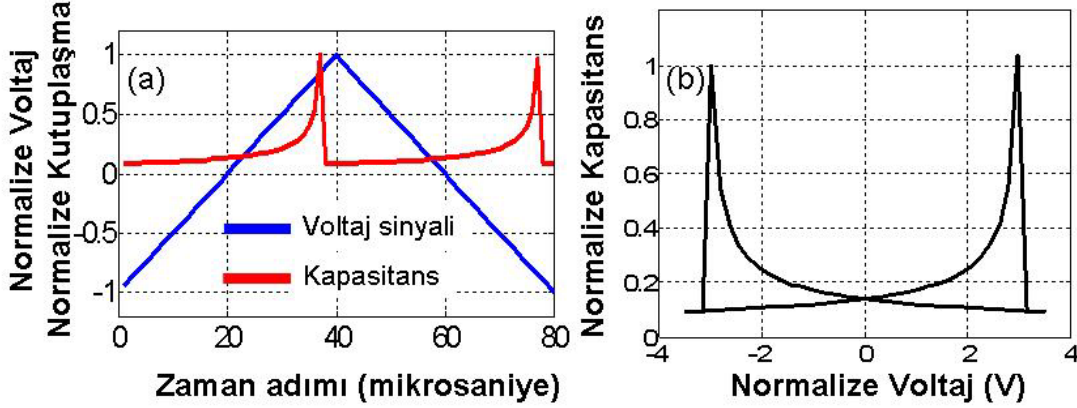
2.5.2. Kapasitans-Voltaj Ölçümü (C-V)

C-V ölçümlerinde numunenin alt ve üst elektrotlarına aynı şiddette fakat ters işaretli voltaj uygulanmaktadır. Her voltaj adımında küçük bir sinyal artışı verilmekte ve malzemenin V ve $V+dV$ voltaj düşüşlerinde gösterdiği elektrik akı arasındaki farkın uygulanan küçük elektrik alanı oranı dielektrik geçirgenliği verir. Bir ferroelektrik için kapasitans formülü açık şekilde yazılacak olursa

$$C = \frac{A dD}{d dE} \quad (1)$$

şeklinde bir ifade bulunur. Bu formülde A kapasitörün elektrot alanı ve d de ferroelektrik tabakanın kalınlığıdır (film kalınlığı). Dielektrik geçirgenlik vakumun dielektrik geçirgenliği ile bölündüğünde relatif dielektrik sabiti bulunur, bu yüzden (1) formülü sadece dD/dE ifadesini

içerir. Esasen ölçülen kapasitans değerinden erişilen malzeme bilgisi de bu değerdir. Deneysel düzende her voltaj V adımında bir referans kapasitöre göre numuneye akan akım ölçülmekte ve bu akım $V+dV$ durumuna denk gelen akım değeri ile kıyaslanarak elektrot üzerinde ne kadar yük olduğu tespit edilmektedir. Numune kapasitörün efektif elektrot alanı bilirse kapasitans yoğunluğu bulunabilir ki bu sayede farklı numunelerden elde edilen ölçümlerin kıyaslanması daha uygun olur, malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar. Yine üçgensel şekilde uygulanan bir voltaj sinyaline model bir ferroelektrik malzemenin kapasitans tepkisi hem zamana karşı hem de normalize edilmiş kapasitans-voltaj eğrisi olarak verilmiştir. Proje içindeki $C-V$ ölçümleri burada gösterilen model sistemdeki sinyal benzeri bir şekilde yapılmıştır.



Şekil 17. Şematik C-V ölçümü. (a) Voltaj sinyali bunu takip eden kapasitansın benzetim yolu ile şematik gösterimi ve (b) normalize kapasitansın normalize voltaja karşılık grafiklenmiş hali. Gösterilen şematik model bir ferroelektrik için geçerlidir ve yüksek derecede elektrot asimetrisi ve uzay yükleri varlığında deforme olması beklenir.

2.5.3. Akım-Voltaj Ölçümü ($I-V$)

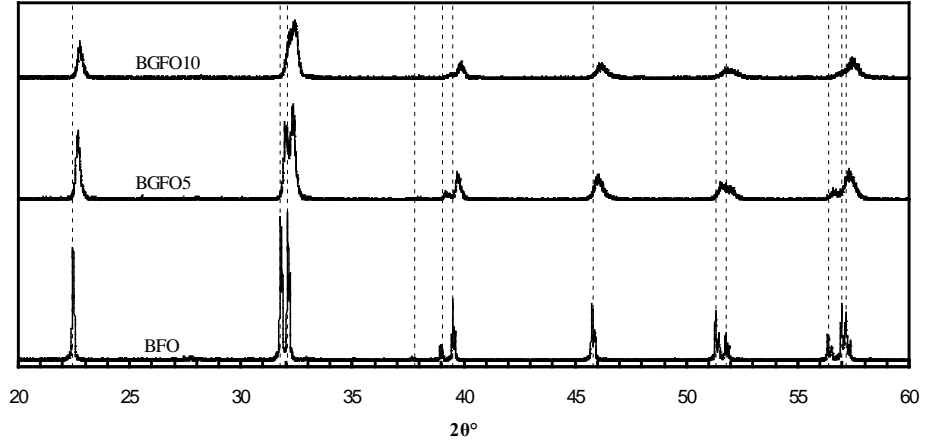
Bu ölçüm standart bir karakterizasyon olup kapasitans-voltaj ölçümündekine benzer şekilde bir sinyal altında numune üzerinden geçen akımın miktarının belirlenmesine dayanır. Bu ölçüm metal-yarıiletken-metal sistemlerinde gözlemlenen Schottky türü davranışı da ortaya koyan temel bir metottur. Örneğin sıcaklığa bağlı yapılan ölçümlerde hangi elektroda hangi işaretten voltajın uygulandığının bilinmesi ile arayüzdeki Schottky eşiği değerleri hakkında fikir edinilebilir. Bunun dışında farklı akım mekanizmalarının geçerli olması halinde (örneğin dielektriklerde Poole-Frenkel akımı) voltaja bağlı olarak yine eşik enerjileri belirlenebilir.

3- SONUÇLAR VE TARTIŞMA

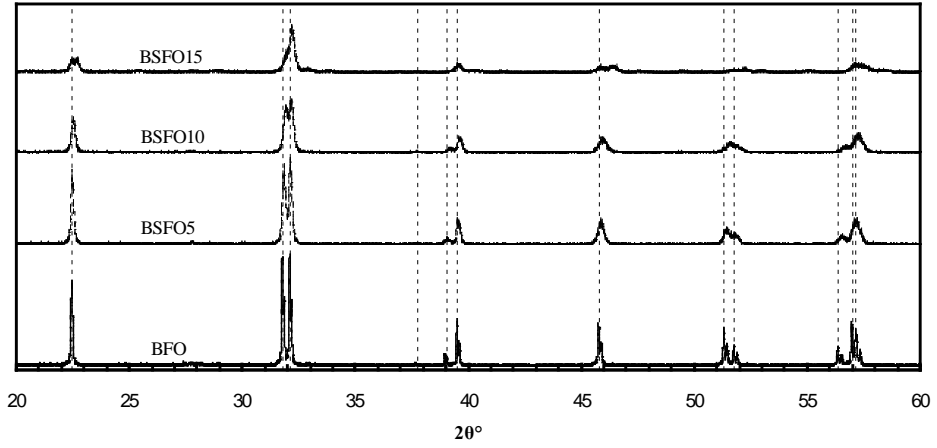
3.1 Toz numunelerin XRD çıktıları

Saf ve katkılı toz numuneler ($\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$, A: La, Sm, Gd, $x=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$), deneysel yöntem kısmında detayları verilen nitrat tuzlarından sentez metodu ile elde edilmişlerdir. Burada katkılı tozlarda göz önünde bulundurulması gereken husus La, Sm ve Gd elementlerinin BiFeO_3 latisi içindeki çözünürlük limitleridir. Katkılandırmanın ince filmlerde muhtemel kaçak akım problemine karşı yapıldığını ve ilk aşamada tozlarda test edildiğini burada yeniden hatırlamak faydalı olacaktır. Tekrarlı şekilde yapılan deneyler La elementinin BiFeO_3 içinde %20'ye varan oranlarda çözünebildiğini, bu rakamın Sm katkısı için %15, Gd için de %10 civarı olduğu anlaşılmıştır. Esasen ince film sentezi öncesinde pratik olması açısından yapılan bu katkılı tozların XRD çıktıları bize A-konumu katkılandırmasını takiben latisin katkı iyonu yarıçapına ne derecede tepki verdiğini göstermektedir. Katkılandırma BiFeO_3 kristalinde kaçak akımın önüne geçmek için pek çok araştırma grubu tarafından takip edilen bir metot olup ana fikir latiste periyodik deformasyonlar yaratarak yük taşıyıcıları için saçınma merkezleri (scattering centers) oluşturmaktır. Bu sonuçlar kıyaslamalı olarak Şekil 18'de verilmiştir.

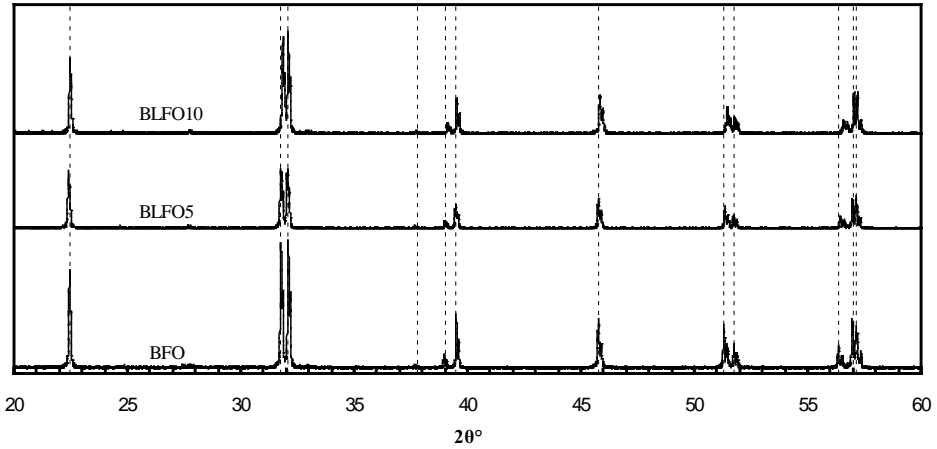
Gd Katkılı



Sm Katkılı



La Katkılı



Şekil 18. Saf ve farklı oranlarda Gd, La, Sm katkılı tozların XRD çıktıları. Dikey eksen nispi sayım sayısıdır. BGFO: Gd katkılı, BSFO: Sm katkılı, BLFO: La katkılı. 5, 10, 15 katkı yüzdeleridir (Örneğin %10).

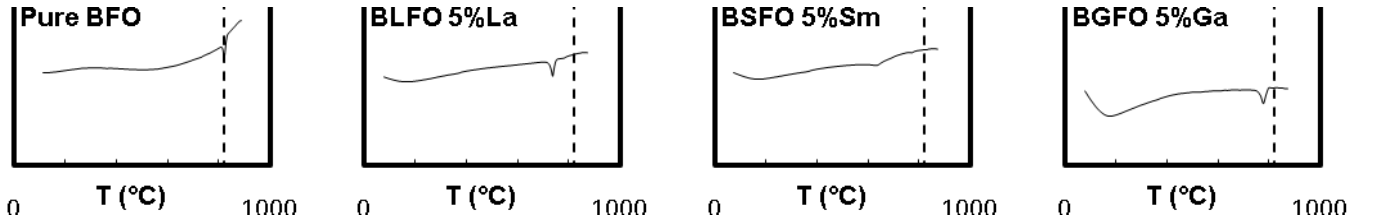
Şekil 18'den de görülebildiği üzere özellikle Sm ve Gd katkılandırması ile XRD piklerinde nispeten daha yüksek Bragg açılara kayma vardır. Yüksek açılara doğru bir kayma kristal yapıda katkılandırma ile latisi oluşturan birim hücrelerin ortalama olarak küçüldüğüne işaret etmektedir. Sabit X-ışını monokromatik dalgaboyu için $\lambda = 2d \sin \theta$ ilişkisi, azalan d , yani atom düzlemleri arası mesafe değerlerinde ancak artan $\sin \theta$ sayesinde sağlanır, bu da θ değerlerinin nispi olarak daha yüksek değerlere çıkması demektir. Buna aynı zamanda çok yakın açılı piklerin tek pike dönüşmesi eşlik etmektedir. Bu değişim bize Sm ve Gd katkılandırması ile latis yapısının daha yüksek simetrik bir hale geldiğini göstermektedir. Aynı davranış La katkılı filmlerde ise hemen hiç gözükmemektedir ve saf BiFeO₃ tozunun pik pozisyonu ve şekillerine kıyasla değişim yok denecek kadar azdır. Eğer kübik perovskit yapısı içinde mevcut 6 koordinasyon sayısına göre bir iyon yarıçapı kıyaslaması yapılacak olursa

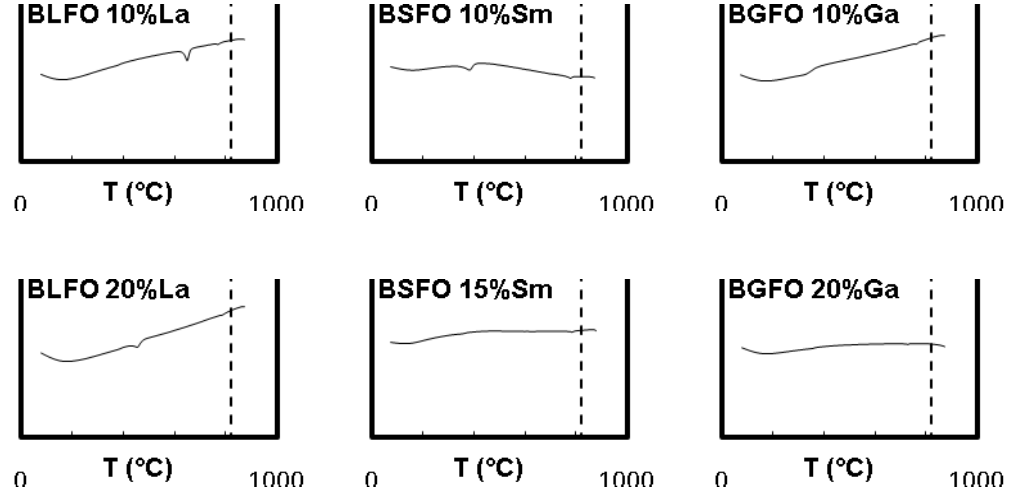
La > Sm > Gd

durumu mevcuttur. Bi ile La arasındaki iyon yarıçapı uyumsuzluğu % 2 civarı iken bu uyumsuzluk Bi-Sm çifti için % 7, Bi-Gd çifti için de % 9'dur. Bi iyonu ile La iyonu yarıçapı arasındaki çok küçük fark BiFeO₃ içinde La çözünürlüğünü çok yüksek konsantrasyonlarda mümkün kılmaktadır. Dolayısı ile A-konumu katkılandırmasının çözünürlük sınırının doğrudan bu pozisyonlara girecek atomların iyonik yarıçapları ile orantılı olduğu anlaşılabilir. İlginç şekilde bahsedilen derecede çözünürlük farkı yaratan farklı katkılandırma atomlarının iyon yarıçapları sentez aşamasında bir sorun oluşturmamışlardır. Burada elbette özellikle yüksek sıcaklıklara çıkmanın (çözünürlüğün artırılması beklentisi ile) son derece uçucu bir doğaya sahip Bi kayıplarını artırabileceği de göz önünde bulundurulmuştur. Diğer yandan Sm ve Gd katkılı tozların özellikle çözünürlük sınırında kübik perovskit XRD paternine yakın bir sonuç vermesi akıllara bu tozların faz geçişi sıcaklıklarının ne yönde değiştiği sorusunu da getirmektedir.

3.2 Toz numunelerin DTA çıktıları

Bi_{1-x}A_xFeO₃ (A: La, Sm, Gd, x=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) numuneleri sistematik olarak DTA analizine tabi tutulmuştur. Buradaki amaç daha önce de belirtildiği üzere A-konumuna katkılandırma olarak yerleşen farklı iyon yarıçaplarına sahip atomların faz geçişi sıcaklığını nasıl değiştirdiğinin gözlemlenmesidir. DTA çıktılarının etkili bir şekilde değerlendirilmesi için XRD çıktıları ile beraber yorumlanması yapılmış ve bazı net bulgular elde edilmiştir. Saf ve katkılı BiFeO₃ tozlarının DTA çıktıları Şekil 19'da verilmiştir.



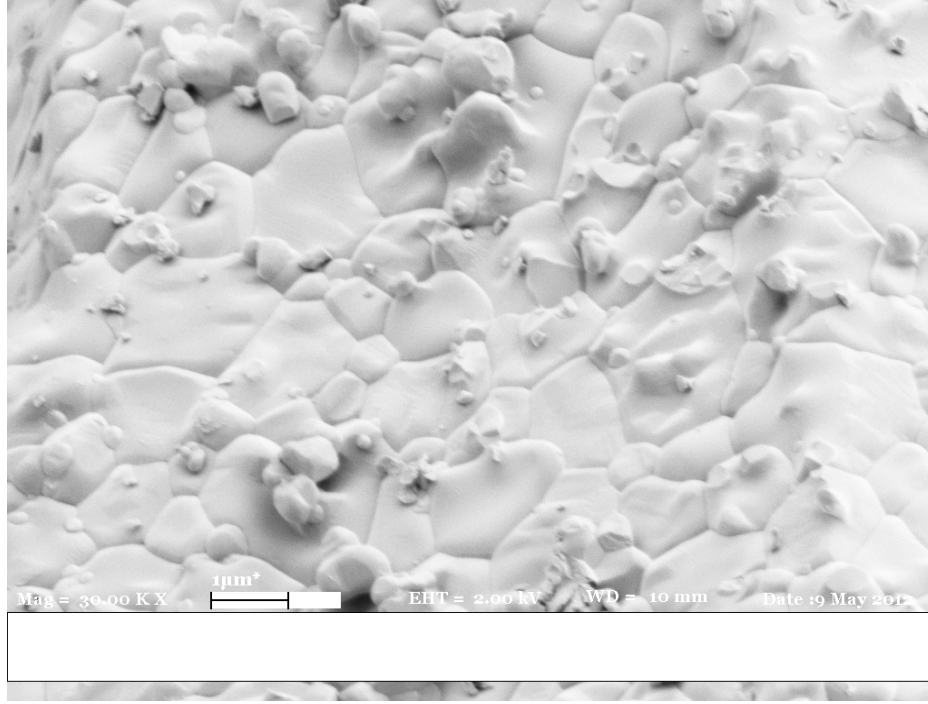


Şekil 19. Saf ve katkılı BiFeO₃ tozlarının kıyaslamalı DTA sonuçları. Özellikle artan Gd ve Sm katkılandırılması ile Curie sıcaklığında hızlı bir düşüş yaşanmaktadır. Kesikli çizgi ile verilen sıcaklık saf BiFeO₃ tozlarının paraelektrik-ferroelektrik geçiş sıcaklığıdır ve La katkılı tozlar için Curie sıcaklığında düşüş yüksek La konsantrasyonlarında başlamaktadır (L: La, S: Sm, G: Gd).

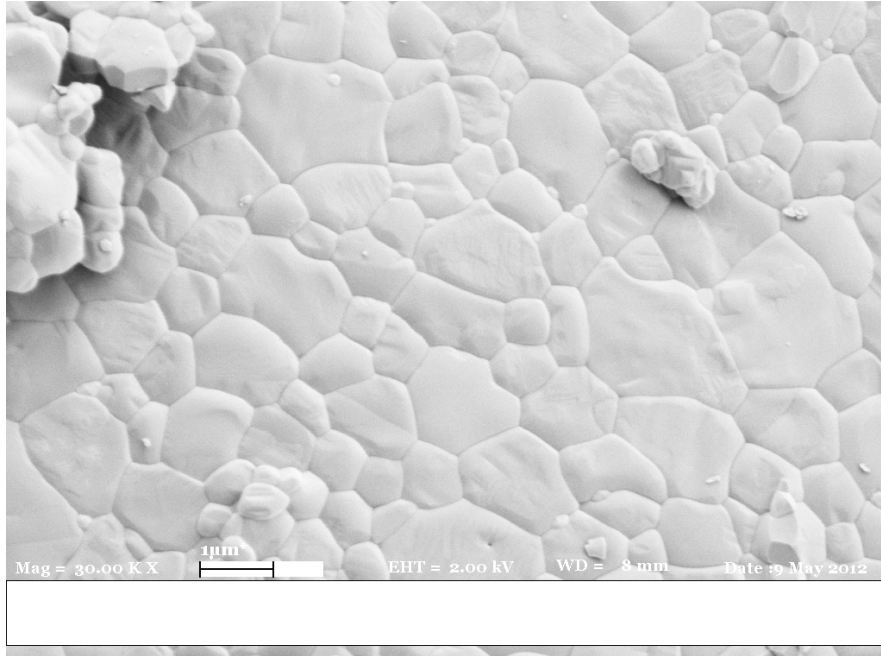
Yukarıda Şekil 19'da verilen DTA çıktıları bir önceki kısımda (3.1) verilen XRD çıktıları ile beraber kıyaslandığında yarıçapı Bi iyonundan daha küçük iyonların latis A konumlarına girmesi ile birim hücre hacmi küçülmekte (XRD piklerinin yüksek açılara kayması) ve bu da görünürde Curie sıcaklıklarında bir düşüşe sebep olmaktadır. Benzer bir davranış örneğinin Sr ile katkılanırılan BaTiO₃ tozlarında da görülmektedir. Artan Sr katkısı ile Ba,Sr,TiO₃ yapısının latis parametreleri küçülmektedir ve BaTiO₃'den SrTiO₃ latis parametrelerine neredeyse doğrusal bir kayma vardır. Bu noktada akla gelen diğer bir husus da şu olmuştur: Seramik malzemelerde katkılandırmanın, türüne göre, tane boyutunda küçülme meydana gelebilmektedir. Katkılandırılmış toz numunelerde artan katkı miktarı ile gözlemlenen Curie sıcaklığında düşüşün muhtemel bir tane boyutunda küçülmeye bağlı olup olamayacağını tespiti için tozların mikroyapıları SEM ile görüntülenmiştir. Bir sonraki kısımda bu görüntüler verilmiştir. Gözlemlenen Curie sıcaklığının bir tane boyutu etkisi olup olmadığı da bir sonraki kısımda tartışılmıştır.

3.3 Toz Numunelerin SEM Görüntüleri

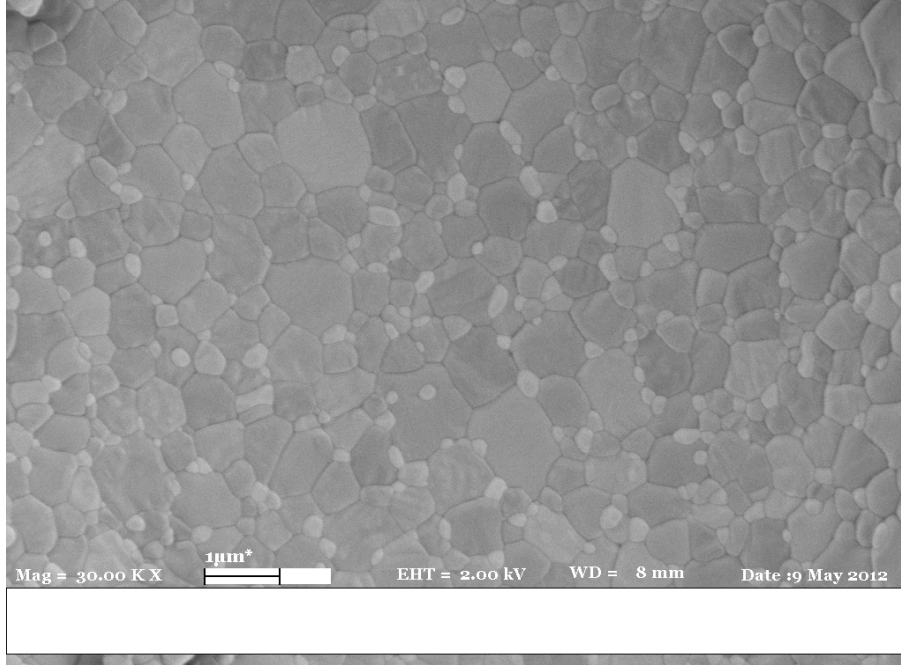
Saf ve farklı oranlarda katkılı tozların SEM mikrografları elde edilmiştir. Kullanılan ekipmanın detayları "DeneySEL Yöntem" kısmında verilmiştir. Genel olarak göze çarpan saf BiFeO₃ tanelerinin artan La katkısı ile fazla bir tane boyutu değişikliğine uğramadıkları ancak Sm ve Gd ile katkılandırılmış tozlarda çok belirgin bir tane küçülmesi davranışını tetiklediğidir. Mikrograflarda kıyaslama açısından etkili olması için %5 ve %10 katkılandırmanın yapıldığı tozların görüntüleri verilmiştir. %1 katkılandırma yapılmış tozlarda belirgin bir tane boyutu etkisine rastlanmamıştır, ayırt edilebilir farklar, özellikle Sm ve Gd katkılı tozlarda %5 civarından itibaren ortaya çıkmaktadır. Şekil 20-24'de saf ve farklı oranlarda katkılı BiFeO₃ tozların 30K büyütmede SEM mikrografları açıklamalı olarak verilmiştir.



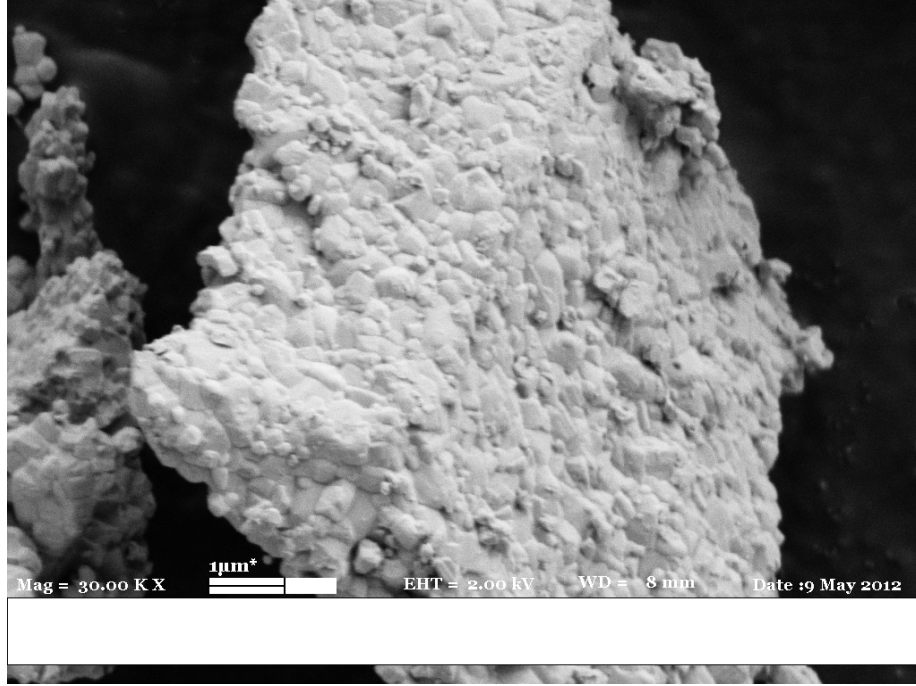
Şekil 20. Saf BiFeO₃ tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 1ila 2 mikron aralığındadır.



Şekil 21. %5 La katkıli BiFeO₃ tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 1 ila 2 mikron aralığındadır ve saf BiFeO₃ tozunun tane boyutu ile yaklaşık aynıdır.



Şekil 22. %10 La katkılı BiFeO₃ tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 0.5 ila 1 mikron aralığındadır, ayrıca 200-300 nm boyutlarda küçük taneler de dikkati çekmektedir, saf BiFeO₃ tozunun tane boyutuna oranla belirgin bir tane küçülmesi mevcuttur.

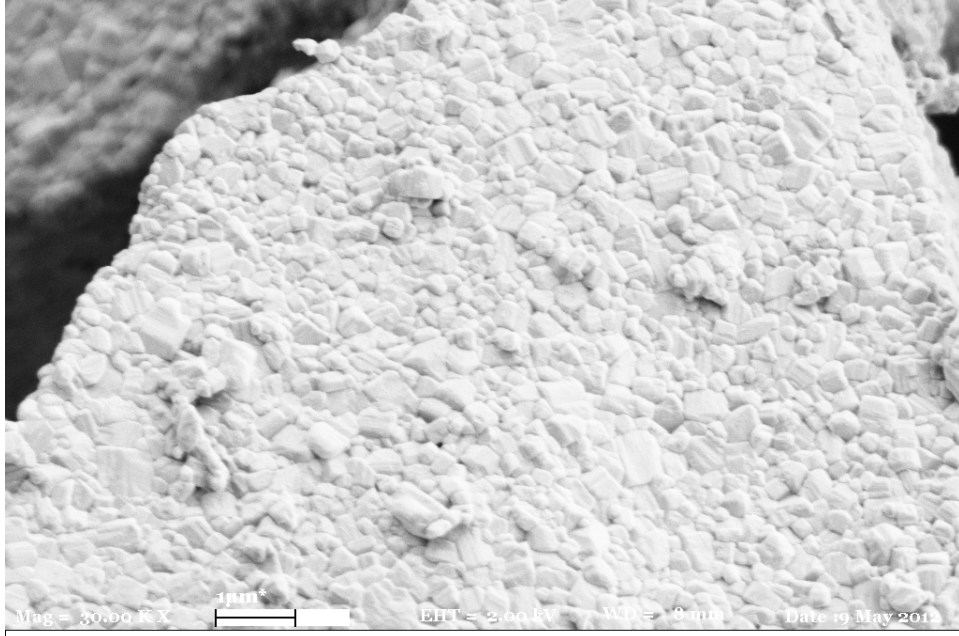


(a)

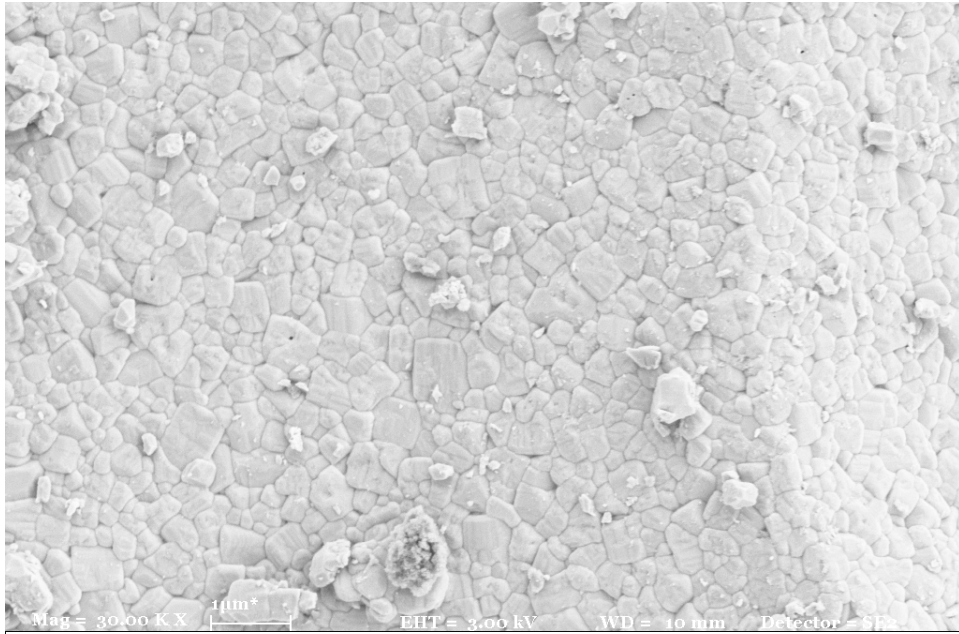


(b)

Şekil 23. (a) %5 Gd katkılı BiFeO_3 tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 0.25 ila 0.5 mikron aralığındadır, ayrıca 100-200 nm boyutlarda küçük taneler de dikkati çekmektedir, saf BiFeO_3 tozunun tane boyutuna oranla belirgin bir tane küçülmesi mevcuttur. Bu mikrograf ayrıca Gd katkılı numunelerde tanelerin büyük topaklar halinde değil küçük topaklar halinde bir araya geldiğini de ortaya koymaktadır. (b) %5 Sm katkılı toz. Tane boyutu burada da 100-400 nm civarı olup Gd katkılı toza benzer karakter göstermektedir. Sm katkılı tozlarda topaklanmadan ziyade yekpare parçalar göze çarpmıştır.



(a)



(b)

Şekil 24. (a) %10 Gd katkılı BiFeO_3 tozunun tane yapısını gösterir 30K büyütme SEM mikrografı. Tane boyutu yaklaşık 150 nm ila 0.5 mikron aralığındadır, nispeten homojen bir boyut dağılımı vardır. Saf BiFeO_3 tozunun tane boyutuna oranla muazzam denebilecek bir tane küçülmesi mevcuttur. Bu mikrograf da Gd katkılı numunelerde tanelerin büyük topaklar halinde değil küçük topaklar halinde bir araya geldiğini de ortaya koymaktadır (Bkz Şekil 18). (b) % 10 Sm katkılı toz. Bu tozda da %5 Sm katkılı olanlardan farklı bir davranış gözlemlenmemektedir. Tane boyutu 100-400 nm civarı dağılım göstermektedir.

Özellikle Sm ve Gd katkılandırması ile oluşan tane boyutu küçülmesi davranışı bütün diğer seramik malzemelerde olduğu gibi katkılandırmanın yayılmaya etkisi şeklinde açıklanabilir. Bu noktada önceki kısımda DTA çıktıları verilen özellikle Sm ve Gd katkılı tozlardaki Curie sıcaklığı düşüşünün tane boyutu etkisi olup olmadığına karar verilmesi mümkün olmuştur. Mikrograflardan görüldüğü üzere saf BiFeO₃ 1-2 mikron tane boyutuna sahip iken katkılı tozlarda bu boyut 200 nm mertebelerine kadar inmektedir. Ancak ferroelektrik tozlarda tane boyutu etkisi genellikle 10-20 nm boyutlarındaki tozlar için rapor edilmiştir [AKDOGAN, 2007] ve özellikle PbTiO₃ bu çalışmalarda yoğun olarak incelenmiştir. PbTiO₃'ün Curie noktası yaklaşık 492°C'dir. BiFeO₃'ün ise Curie sıcaklığı 830°C civarı olup çok daha yüksektir ve BiFeO₃ tozlarında tane boyutunun PbTiO₃ için gözlemlenen boyutlardan daha küçük boyutlarda gözlemlenmesi beklenebilir. Bu yüzden 150-200 nm civarı tozlarda tespit edilen hızlı Curie noktası düşüşünün tane boyutu etkisi olmadığı aşıkardır. Halen hazırlık aşamasında olan bir makalede Sm ve Gd katkılandırması ile faz geçişi sıcaklığındaki azalmanın nedeni üzerine aşağıdaki mekanizma teklif edilmiştir:

Bilindiği üzere bir latise çözünebilen fakat iyon yarıçapı latise oluşturulan matris atomlarından daha küçük katkılandırma iyonlarının ilavesi halinde bölgesel deformasyonlar oluşacaktır. Ferroelektrik bir latiste ise bu türden deformasyonlar elektrostriktif ilişkiler çerçevesinde doğrudan bölgesel dipol momentlerinin şiddetini değiştirecektir. Daha küçük iyonların çözünmüş ve latis noktalarına yerleşmiş olduğu bölgelerde birim hücre hacmi nispeten küçülmüş olacağı için dipol moment değeri de latisin geri kalan saf stokiyometrideki bölgelere göre azalacaktır. Bunun sonucunda dipol moment yoğunluğunda bölgesel farklılıklar ortaya çıkacaktır, kısacası kutuplaşma gradyanları meydana gelecektir. Bu türden gradyanlar Maxwell denkleminin geçerli olduğu ferroelektrik dielektriklerde aşağıdaki formdadır:

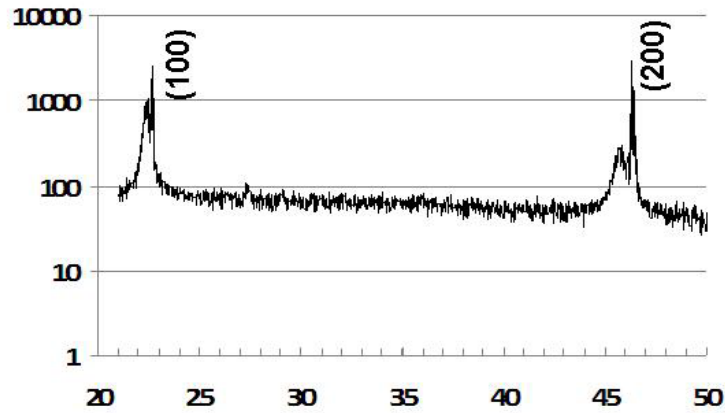
$$\frac{d^2\phi}{dz^2} + \frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{d^2\phi}{dy^2} = \frac{1}{\epsilon_b \epsilon_0} \left(\frac{dP_z}{dz} + \frac{dP_x}{dx} + \frac{dP_y}{dy} - \rho \right) \quad (2)$$

Bu ilişki $\nabla \cdot D = \rho$ Maxwell denkleminin (D: Dielektrik akı)elektrostatik potansiyel ve kutuplaşma cinsinden açılı halde yazılmış halidir ve ρ serbest yükü ifade eder. (2) numaralı denklemin sağ tarafı görüldüğü üzere kutuplaşma gradyanlarını içerir ve buna göre kutuplaşmadaki gradyanlar denklemin sol tarafındaki potansiyelin konuma göre ikinci türevi ile ilişki içindedir. Özellikle doğrusal olmayan kutuplaşma gradyanlarında doğrusal olmayan potansiyel değerleri ve buna bağlı olarak $1/\epsilon_b \epsilon_0$ terimi ile orantılı elektrik alan ortaya çıkacaktır. Dikkat edilirse ϵ_0 çok küçük bir değerdir (8.85×10^{-12}) ve bunun tersi çok büyük rakamlara denk gelmektedir. Yani oluşacak kutuplaşma gradyanları küçük bile olsa $1/\epsilon_b \epsilon_0$ terimi ile orantılı ciddi elektrik alanların oluşumu kaçınılmaz olacaktır. Bu iç elektrik alana "kutuplaşmayı bastırıcı alan" denmektedir ve kutuplaşmaya ters yönde olup son derece önemlidir. Uzun mesafelerde de etkilidir, yani bölgesel bir kutuplaşma gradyanına bağlı oluşan elektrik alan tane boyutu mertebelerindeki mesafelerde dahi varlığını hissettirebilir. Bu koşullar göz önünde alındığında katkılı Sm ve Gd tozlarındaki ani Curie sıcaklığı düşüşünü katkı iyonlarının olduğu latis bölgelerinin deformasyonu ve %10'a varan bu deformasyonun kutuplaşma gradyanları yaratması şeklinde açıklamaktayız. Kutuplaşmayı bastırıcı iç alanın en önemli etkilerinden biri de Curie sıcaklığını düşürmesidir [LEVANYUK, 1988]. Az katkı oranlarında sadece bazı taneler bu etkiye maruz kalırken daha yüksek katkılandırma oranlarında (%5 ve daha yüksek) pek çok tanede yukarıda anlatılan mekanizma dahilinde Curie sıcaklığında azalma meydana gelecektir. Bu da DTA sonuçlarına doğrudan etki edecektir. Örneğin %10 Gd katkılandırmasında Curie sıcaklığı oda sıcaklığının altına inmiştir. Bu türden bir değişim tane boyutu etkisi ile açıklanamayacak kadar ciddidir, ayrıca

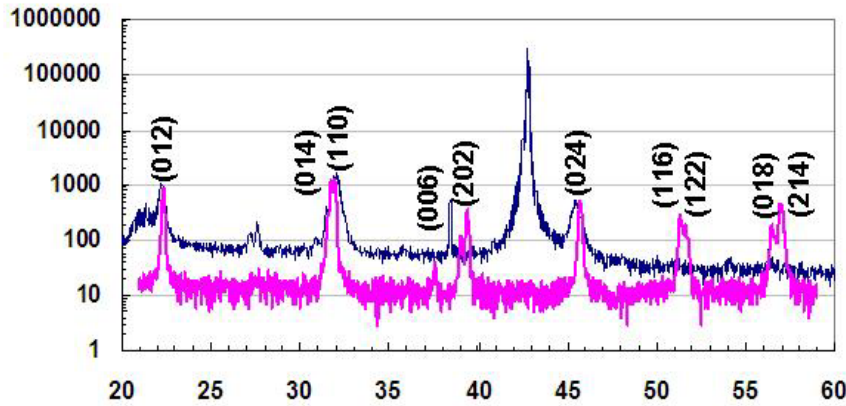
%10 ve %5 Gd katkısı yapılan tozlarda tane boyutları yaklaşık aynıdır ve bu kendiliğinden tane boyutu etkisini bir mekanizma olarak dışlamaktadır. Aynı durum Sm katkılı tozlar için de geçerlidir. Tane boyutunun katkı ile küçülmesi seramiklerde sık gözlemlenen “iyon yarıçapı küçük katkı iyonunun boşlukların latis difüzyon hızını azaltması ve buna bağlı tane büyümesinin engellenmesi” şeklinde düşünülmektedir.

3.4 İnce Film Numunelerin XRD Çıktıları

Şekil 9'daki yöntemin takip edilmesi sonucu elde edilen BiFeO_3 ve katkılı $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) çözeltilerin (002)MgO ve (001)SrTiO₃ tek kristal altlıklar üzerine uygulanması ve kristalleştirilmesi sonrası oluşan yapıların genel XRD analizleri aşağıda verilmiştir. Burada ilk denemelerde kullanılan 1M, 0.05M çözeltilerden sentezlenmiş filmlere ek olarak takip eden deneylerde optimum sonuçları veren ve sabit olarak 0.5M çözeltilerden elde edilen filmlerin bazılarının temsili XRD sonuçları gösterilmiştir. İlk denemelerde seyreltik çözeltilerden sentezlenen filmlerin 550°C'de 1 saat süre ile kristalleştirme sonrası alınan XRD çıktıları kübik perovskit yapının tam oluşmadığına işaret etmiştir. Bu yüzden sentezleme deneylerinde ikinci aşama olan 700°C'ye çıkma kararı alınmıştır. 0.1M çözülden (001)SrTiO₃ ve (002)MgO üzerinde sentezlenmiş BiFeO_3 filmlerinin XRD çıktıları Şekil 25'tedir.



(a)



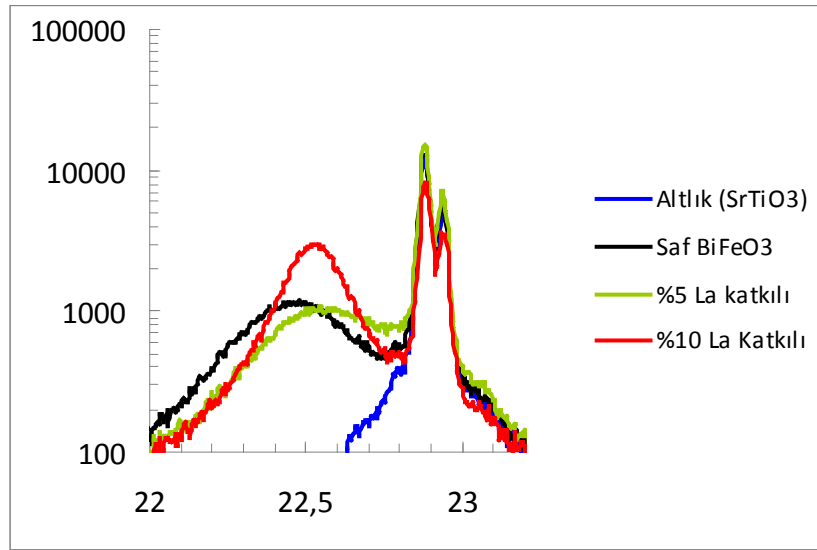
(b)

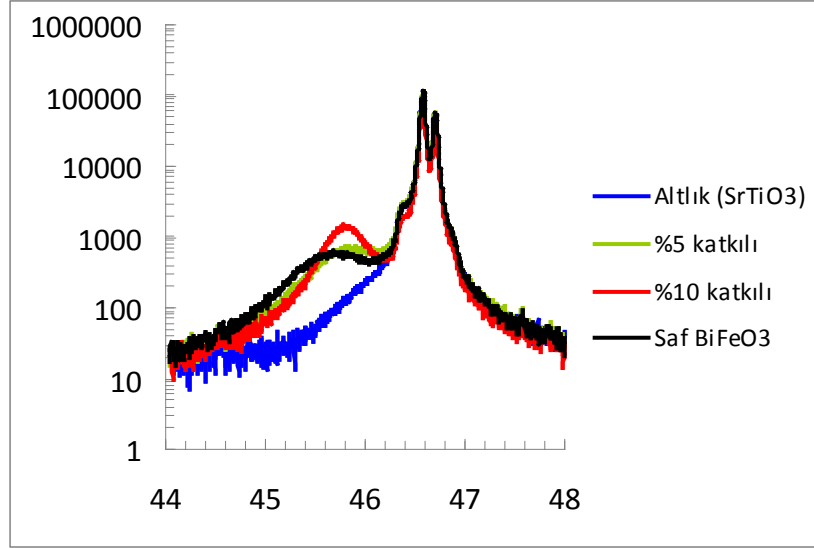
Şekil 25. (a) (001)SrTiO₃ altlık üzerine 0.1 M çözülden büyütülmüş BiFeO_3 filmin XRD çıktısı (Filmin sadece yukarıda verilmiş SrTiO₃ (002) ve (001) civarı pikleri vardır ve bunlar yüksek çözünürlükte daha net şekilde ayırt edilebilmektedirler). (b) (002)MgO altlık üzerinde 0.1 M

çözeltiden büyütülmüş BiFeO_3 filminin XRD sonucu (Film: mavi çizgi, Toz: mor çizgi. Çakışan ve çakışmayan film-altlık piklerine dikkat ediniz. MgO (002) altlık piki: $\sim 43^\circ$). İlk seyreltik çözeltilerden sentezlenen filmlerde elde edilen bu sonuç daha sonraki 0.5M çözeltilerde elde edilememiştir ve bu sentez koşulları açısından anlaşılmaya çalışılan noktalardan birini teşkil etmektedir. (Yatay eksen: Açı, 2θ , dikey eksen: Pik şiddeti). (b)'de Toz BiFeO_3 sonucu (Mor çizgi) referans olması açısından verilmiştir ve düzlem indisleri toza aittir. MgO üzerinde filmde tanımlanamayan bir pik çifti 27° civarı dikkati çekmektedir ancak logaritmik ölçekten de anlaşılacağı üzere bu oluşum eser miktardadır. Tozda mevcut olan 50° üstündeki pikler filmde yoktur.

Genel olarak gözlemlenen, özellikle (001) SrTiO_3 üzerinde hemen her konsantrasyondaki çözeltilerden büyütülen saf ve katkılı BiFeO_3 filmlerin epitaksiyele yakın veya çok güçlü bir yönelme ile altlıklar üzerinde büyüdükleridir. İnce filmlerin XRD sonuçlarının hacimsel haldeki toz XRD çıktıları ile kıyaslanması sonucu bu karara rahatlıkla varılabilir. Filmlerde sadece 100 ve 200 pikleri, hemen tek kristal (001) SrTiO_3 altlık piklerinin bitişiğinde olarak, gözlemlenmektedir ve toz halde bulunan diğer hiçbir pik görülmemektedir. Bu yapısal oluşum sonucu toz haldeki rasgele parçacık dağılımı altlık tarafından tamamen bastırılmıştır. (002) MgO üzerine büyütülen filmlerde ise tekrarlı sonuçlar alınamamıştır ve bu filmlerin çözelti konsantrasyonuna bağlı olduğuna işaret eden bulgular vardır. Aşağıda ilk olarak (001) SrTiO_3 üzerinde büyütülmüş saf ve katkılı filmlerin (001) ve (002) altlık pikleri civarı analizleri verilmiştir.

(001) SrTiO_3 altlıklar üzerinde büyütülen saf ve katkılı BiFeO_3 filmlerin küçük ve büyük film açılarının civarında (Altlıktaki 002 ve 001 pikleri) yüksek çözünürlüklü temsili XRD sonuçları Şekil 26, 27 ve 28'dedir. Bu sayede sabit altlık piklerine nazaran film piklerinin nasıl değiştiğine bakılarak muhtemel film-altlık uyumu hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

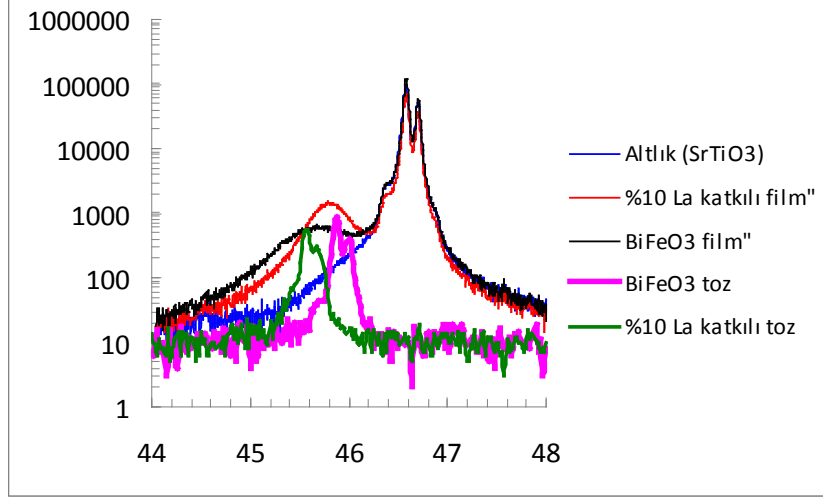




Şekil 26. 0.5 M çözeltilerden elde edilmiş La katkılı ve saf BiFeO₃ filmlerin (a) düşük açılı ve (b) yüksek açılı (001)SrTiO₃ tek kristal altlık pikleri civarındaki pikleri (Yatay eksen: Açılı, 2θ, dikey eksen: Pik şiddeti). Film piki yüksek açıda (002)'dir, düşük açıda ise (001)'dir. Altlıkta iki yakın pik gözlemlenmesi altlık içinde SrTiO₃'te mümkün olan ikizlenme varlığına atfedilmiştir [HE, 2004].

Yukarıdaki XRD çıktılarından da görüldüğü üzere saf BiFeO₃ pikleri hem düşük hem de yüksek açılı (001)SrTiO₃ altlık piklerinin sol tarafında, yani daha küçük açılarda kendisini göstermektedir. Bunun basit bir Bragg analizi ile BiFeO₃'ün film-altlık düzlemine dik olan (100) ve (200) atomal düzlem mesafelerinin iç gerilmeler sebebi ile arttığı anlamına geldiğini anlamak mümkündür (Bkz. Şekil 21). Sabit X-ışını monokromatik dalgaboyu için $\lambda = 2d \sin \theta$ ilişkisi, artan d değerlerinde ancak küçülen $\sin \theta$ sayesinde sağlanır, bu da θ değerlerinin nispi olarak küçülmesi demektir. La katkılı filmler için bu durum söz konusu değildir ve ayrıca değerlendirilmelidir. Ayrıca nispeten geniş bir açı aralığını kapsamaması (tam-genişlik-yarı-maksimum genişliği, TGYM) filmin yönlenmesinde varyasyonlar olduğuna işaret etmektedir. Mükemmel yakın altlık piklerinin sivriliği ile kıyaslandığında bu bahsedilen faktör kolayca görülebilir. Burada kayda değer önemli nokta, her ne kadar filmlerin piklerinin TGYM değerleri nispeten büyük olsa da, La ile katkılandırma oranına göre bu TGYM değerlerinin değişmesidir. Saf BiFeO₃, kübik-benzeri yaklaşım içinde (001)SrTiO₃ altlık ile yaklaşık % 1.41 gibi nispeten düşük bir uyumsuzluk değerine sahiptir ($a_{\text{BiFeO}_3}=3.97 \text{ \AA}$, $a_{(001)\text{SrTiO}_3}=3.904 \text{ \AA}$) ve basma gerilmesi türünden iç gerilmeler oluşur. Şekil 3a-b'den anlaşılacağı üzere film piki La katkılandırması ile görünürde hem daha düşük TGYM değerlerine sebep olmakta hem de altlık pik pozisyonlarına daha yakın değerler vermektedir. Ancak, hacimsel halde elde edilmiş tozlarda La katkısı arttıkça Bi_{1-x}La_xFeO₃ piklerinin, saf BiFeO₃ tozu referans alındığında, daha küçük açılara doğru kaydığı tozların XRD sonuçları kısmında grafiksel olarak gösterilmiştir. Buna göre Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x=0.1) bileşimi ile sentezlenen filmlerin (001)SrTiO₃ altlık ile saf BiFeO₃ bileşimine nazaran daha yüksek latis uyumsuzluğu olacağı açıktır. Görünürde Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x=0.1) filmlerinin TGYM değerlerinin, muhtemel rahatlatma mekanizmalarına bağlı hataların oluşum sebebi ile, daha düşük olması beklenebilirdi. Ancak nispeten yüksek uyumsuzluğa sahip altlık-film ikililerinde filmlerin adacıklar halinde oluşarak iç gerilmeleri rahatlatıldığı ve yönlenmeyi koruyarak büyüdükleri uzun süredir bilinen bir olgudur [KUKTA, 1997; KUKUSHKIN, 1998; LANGJAHN, 1998; GAO, 1999]. Buna göre %10 La katkılı filmlerin (001)SrTiO₃ üzerinde büyük TGYM değerlerine sahip olması bu şekilde hipotez seviyesinde açıklanabilir. Bir sonraki mikroyapı ve morfoloji gözlemleri kısmında verilecek olan AFM sonuçları bu hipotezi desteklemektedir. Yani

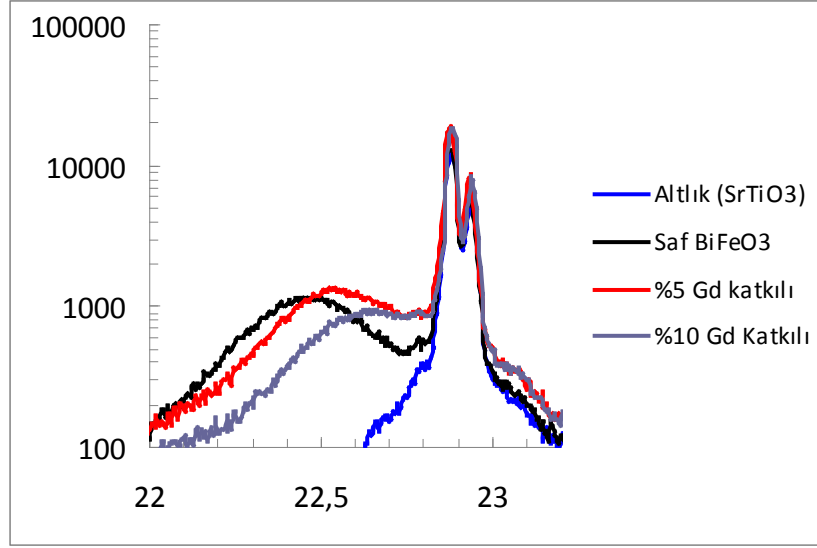
La katkısı arttıkça $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.01, 0.05$ ve 0.1) latis parametreleri büyümektedir ve bunun sonucu olarak, şimdiye kadar elde ettiğimiz yapısal karakterizasyon ve filmin yüzey morfolojisi gözlemleri yukarıda belirtilen hipotezin paralelinde bir kanaate varmamızı sağlamıştır. Toz ve film haldeki BiFeO_3 ve $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.1$) bileşimlerinin (001) SrTiO_3 'ün önceki şekillerde verili pik pozisyonları ile kıyaslanması toz numunelerin altlık ile olan yapısal uyumsuzluğa ve bunun ince filmlere nasıl yansıdığına ışık tutması açısından toz, altlık ve film olarak büyütülmüş yapıların küçük ve büyük açıdaki pik pozisyonları Şekil 26'da verilmiştir.



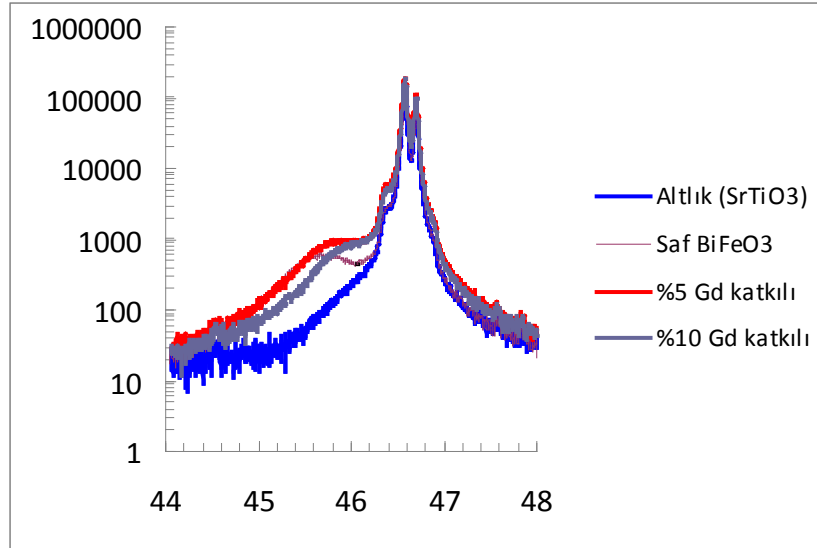
Şekil 27. 0.5 M çözeltilerden elde edilmiş saf BiFeO_3 ve katkılı $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.1$) filmlerin BiFeO_3 ve $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.1$) tozlarının 45° civarı piklerinin kıyaslanması. Mavi çizgi çıplak (001) SrTiO_3 altlıktır (Yatay eksen: Açı, 2θ , dikey eksen: Pik şiddeti). Film piki yüksek açıda (002)'dir, düşük açıda ise (001)'dir. Altlıkta iki yakın pik gözlemlenmesi altlık içinde SrTiO_3 'te mümkün olan ikizlenmenin varlığına atfedilmiştir [HE, 2004].

Toz ve altlık pik pozisyonlarının kıyaslanmasından da anlaşılacağı gibi La katkısı ile latis parametrelerinde az da olsa bir büyüme ve buna bağlı olarak artan iç gerilmelerin varlığı doğrudan öngörülebilir. Dolayısı ile %10 gibi yüksek La katkısına sahip filmlerin SEM ve AFM analizlerinde adacıklı bir morfoloji göze çarpmıştır ki bu da yüksek katkılı filmlerin adacık oluşumu ve büyüyen adacıkların altlık yüzeyini kaplaması şeklinde büyüdükleri düşünülmektedir.

Gd katkılı $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) filmlerde ise film piklerinin belirginliği La katkılı olanlara göre daha az olarak ortaya çıkmıştır. Şekil 27'de $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ filmlerinin (001) ve (002) civarı XRD çıktıları $x=0, x=0.05$ ve $x=0.1$ bileşimleri için verilmiştir. Gd katkılı filmlerin sentezinde tamamen La katkılı filmlerde kullanılan bütün şartlara sadık kalınmıştır, yani sentez koşulları aynıdır. Tekrarlı olarak yapılan deneylerde yaklaşık aynı sonuçlar alınmıştır. Gd iyon yarıçapı olarak Bi iyonunda yaklaşık %10 kadar daha küçüktür ve bu durumda (001) SrTiO_3 altlıklar üzerinde daha düşük içgerilmelere sahip olacağı öngörülebilir.



(a)

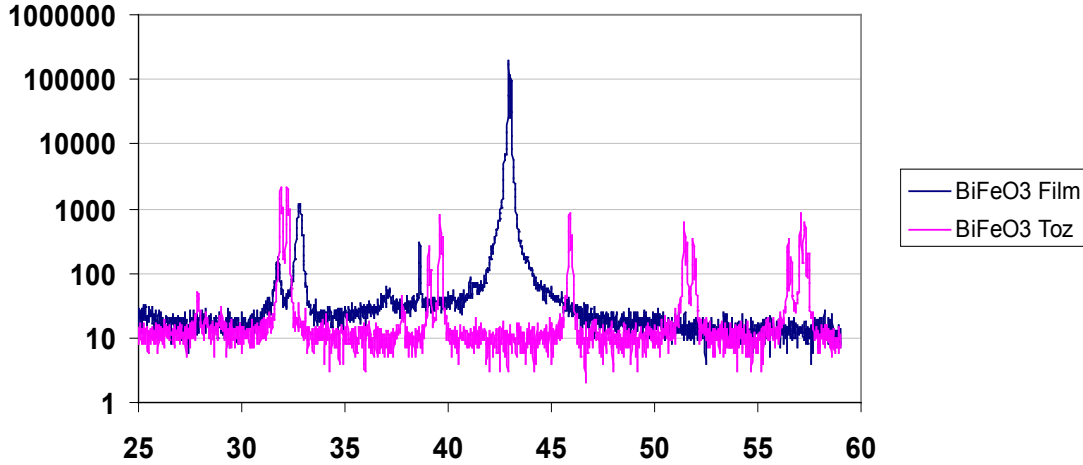


(b)

Şekil 28. 0.5 M çözeltilerden elde edilmiş Gd katkılı ve saf BiFeO₃ filmlerin (a) düşük açılı ve (b) yüksek açılı (001)SrTiO₃ tek kristal altlık pikleri civarındaki pikleri (Yatay eksen: Açı, 2 θ , dikey eksen: Pik şiddeti). Film piki yüksek açıda (002)'dir, düşük açıda ise (001)'dir. Altlıkta iki yakın pik gözlemlenmesi altlık içinde SrTiO₃'te mümkün olan ikizlenmenin varlığına atfedilmiştir [HE, 2004].

Saf ve katkılı BiFeO₃ filmleri nispeten yüksek çekme gerilmeleri oluşturan (002)MgO (001) tek kristal altlıklar üzerinde de 0.5M çözeltilerden sentezlenmiştir. Kübik benzeri yaklaşım altında (001)BiFeO₃ ile (002)MgO arasında yaklaşık % 6 latis uyumsuzluğu vardır (a_{BiFeO_3} =3.97 Å, $a_{(002)\text{MgO}}$ =4.211 Å). 0.5M konsantrasyona sahip çözeltilerden tekrarlı şekilde yapılan sentezleme deneylerinde XRD analizleri kübik perovskit BiFeO₃ yapısının (002)MgO altlık üzerinde tam oluşmadığını göstermiştir. Bu çıktı bizim açımızdan hayli ilginç bir sonuçtur çünkü genellikle yüksek uyumsuzluğa sahip film-altlık ikililerinde filmin çok kristalli ve nispeten rasgele yönlenme halinde büyümesi karşılaşılan bir durumdur. Kristalleştirme sıcaklıklar olan 550-700°C civarında termal uyumsuzluk mevcut oda sıcaklığına ek olarak yaklaşık %1,5'lük bir ek içgerilme artışı

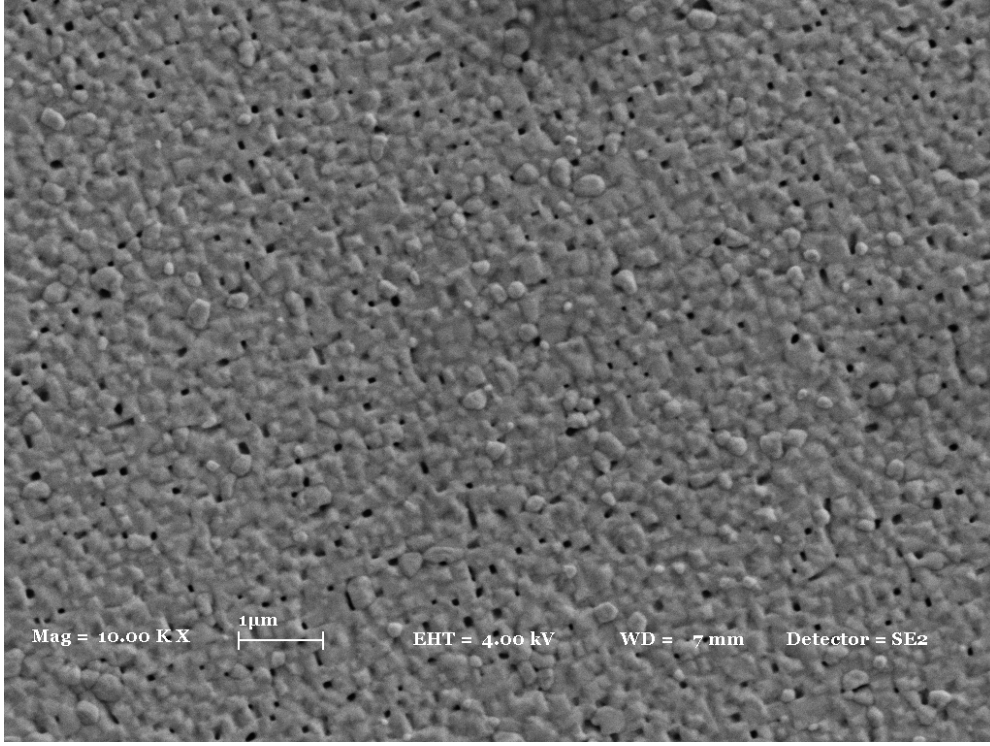
getirmektedir (BiFeO_3 'ün termal genleşme katsayısı 9×10^{-6} ve MgO 'nun termal genleşme katsayısı 13×10^{-6} alınır) ve yüksek sıcaklığın oluşumu bu şekilde kısmi olarak bastırıcı etkisi olduğu düşünülebilir. Saf BiFeO_3 filmi 0.5 M çözeltilerden kademeli kristalleştirme ile (önce 550°C ardından 700°C 'de birer saat kristalleştirme) büyütme niyeti sonucunda ortaya çıkan yapı Şekil 29'dadır.



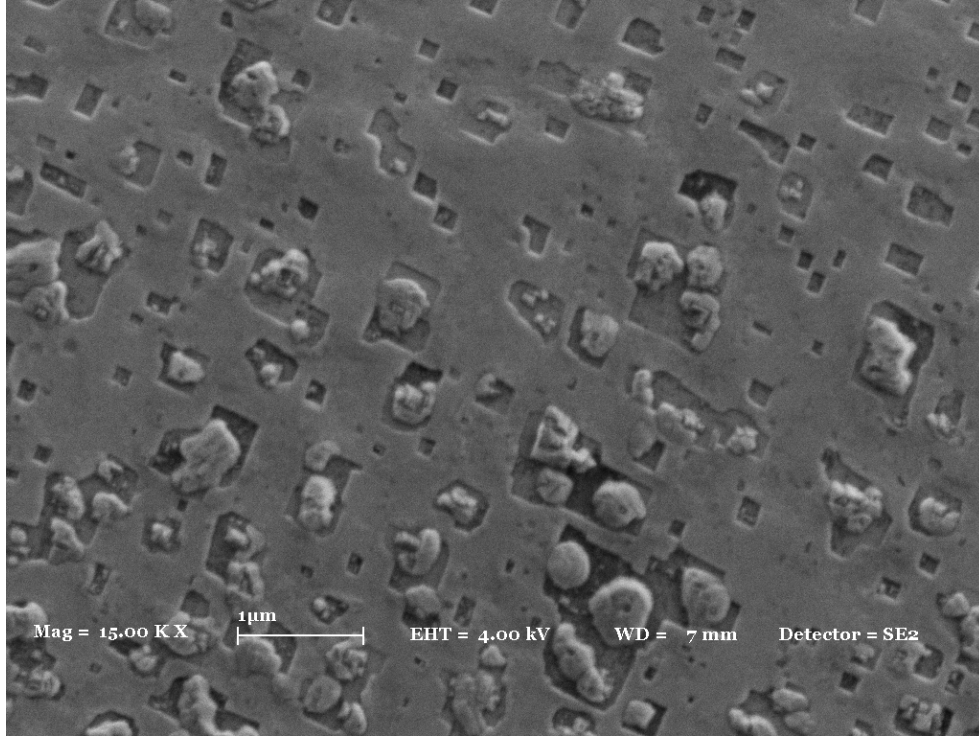
Şekil 29. 0.5 M çözeltilerden (002) MgO altlık üzerine büyütülmüş BiFeO_3 filmin saf BiFeO_3 tozu ile kıyaslamalı XRD analizi çıktısı. Film ile saf toz arasındaki ortak pikler 33° ve 39° civarı olan (104)/(110) ve (006)/(202) pikleridir. Toz numuneye göre film pikleri belirgin şekilde pozisyon değiştirmişlerdir.(002) MgO altlığa ait tek güçlü pik 43° derece civarındaki (002) pikidir.

3.5 İnce Filmlerin SEM Mikrografları

Sentezlenen ince filmler XRD analizlerini takiben mikroyapılarının ve yüzey morfolojilerinin tespiti amacı ile SEM karakterizasyonuna tabi tutulmuşlardır. Esasen burada şunu belirtmek gerekir ki sentezlenen ince filmlerin XRD çıktıları, katkılandırma oranlarına göre yapısal değişimleri ile yüzey morfolojilerinin gözlemlendiği SEM mikrografları arasında doğrudan bir ilişki tespit edilememiştir. Buna sebep olan etkenin döner tabla metodu ile çözeltilerden sentezlenen ince filmlerin genellikle yönlenmeli büyüme göstermesi olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden SEM mikrograflarının eldesine yönelik çalışmaların önemli kısmı filmlerin sentezlendikleri çözeltilerin molaritelerinin altlık üzerinde ıslatma ve kristalleşme davranışını anlamak için yapılmıştır. Saf BiFeO_3 ince film sentezinde ilk denenen bileşim olmuştur. İlk denemeler hem (001) SrTiO_3 hem de (002) MgO tek kristal altlık üzerinde gerçekleştirilmiştir ve 0.1 M çözeltilerden sentezlenmişlerdir. Bu sentez deneylerinde her ne kadar istenen perovskit yapı elde edilse de filmlerin altlıkları homojen kaplamasında sorunlar yaşanmıştır. Çok düşük molaritedeki çözeltilerde ıslatma sorunu yaşanırken yüksek molaritedeki filmler de pratik olmayan aşırı kalın yapılar oluşturmuştur. Deneyler sırasında molaritesi yüksek olan filmlerin yüksek döner tabla hızlarında nispeten inceleyebileceği ve yoğun filmler elde edilebileceği düşüncesinin etkili şekilde gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Dolayısı ile film molaritesi deneylerde çok önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Düşük ve yüksek molarite çözeltilerden elde edilmiş filmlerin SEM mikrograflarına örnekler Şekil 30 ve 31'dedir.

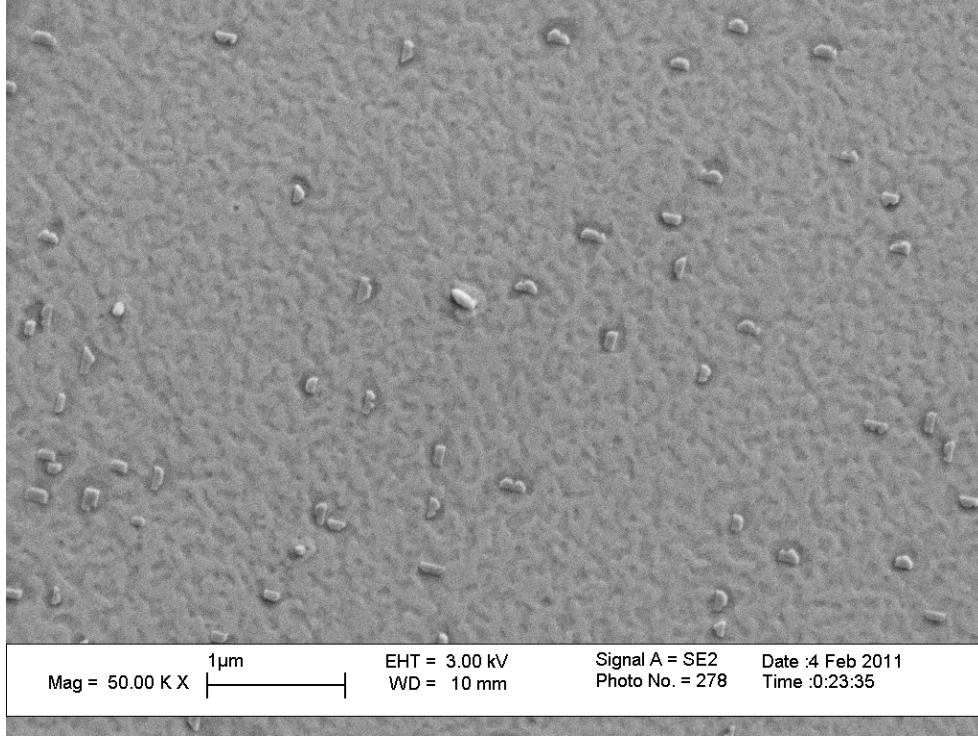


Şekil 30. (001)SrTiO₃ üzerinde düşük döner tabla devirlerinde (4000 devir/dakika) büyütülen ilk birkaç BiFeO₃ filminden biri. Çözelti 0.1M'dır ve gözenekli bir yapı dikkati çekmektedir.

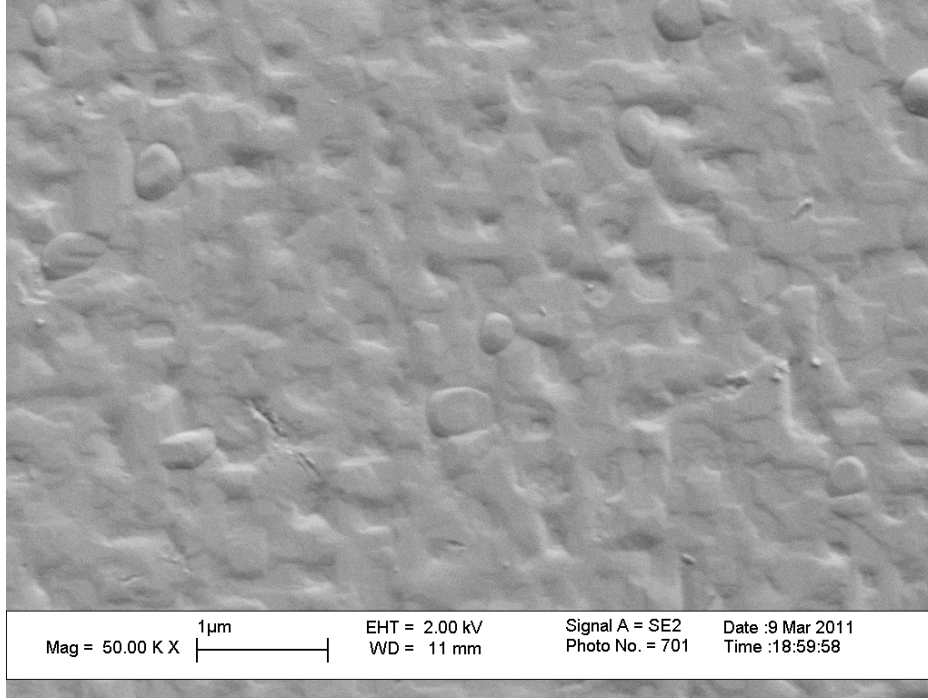


Şekil 31. (002)MgO üzerinde büyütülen, 0.1 M çözülden 4000 devir/dakika tabla dönme hızında sentezlenmiş ilk birkaç BiFeO₃ filminden birinin yüzey görüntüsü. Çözelti 0.1M'dır ve kare desenli

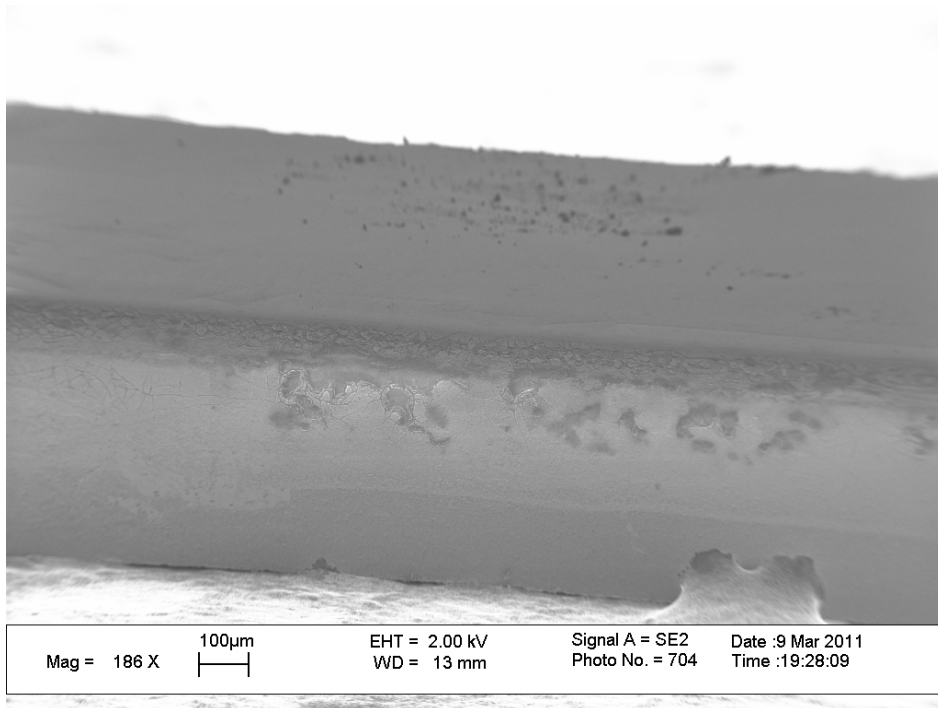
bir yapı film ile altlık arasında nispi bir uyum olduğuna işaret etmektedir Yapılan XRD analizleri bu yapının saf kübik BiFeO_3 olduğunu göstermiştir ama yekpare film senrezi için daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında kübik yapının oluşmadığı tespit edilmiştir. Kare desenlerin içindeki adacıkların filmin yüksek uyumsuzluk nedeni ile altlıktan ayrılma eğilimi olarak yorumlanmıştır.



Şekil 32. 0.05M seyreltik çözülden hazırlanan saf BiFeO_3 filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü. Filmden ziyade adacıkların varlığı dikkati çekmektedir.



Şekil 33. 1M seyreltik çözülden hazırlanan saf BiFeO₃ filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü.

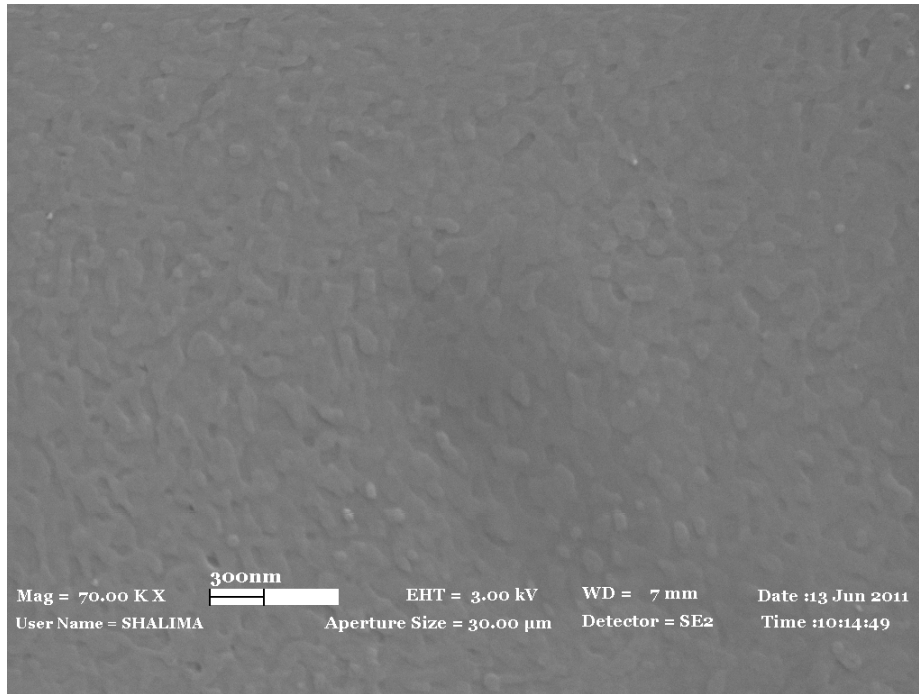


Şekil 34. 1M seyreltik çözülden hazırlanan saf BiFeO₃ filminin yüzey morfolojisini yan kesitten gösteren SEM görüntüsü. Son derece kalın bir film yapısı gözlemlenmektedir.

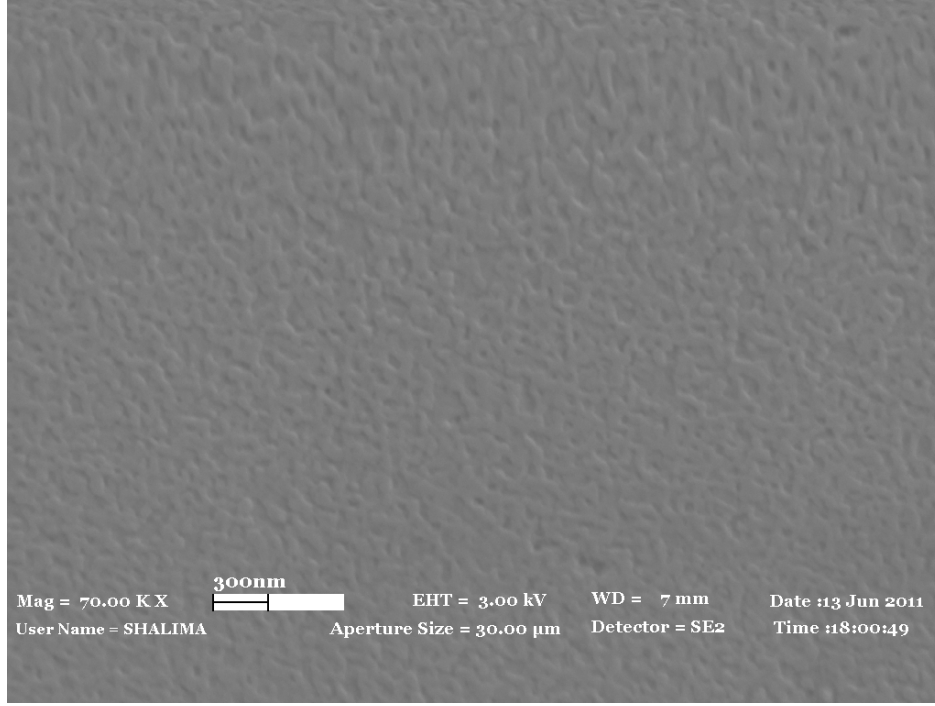
Önceki kısımlarda bahsedildiği üzere yapılan ilk denemeler yol gösterici olması açısından seyreltik (0.05M – 0.1M) ve derişik (1M) çözeltilerden hazırlanan ince film sentezini takiben 0.5 M çözeltilere yönelinmiştir.

(001)SrTiO₃ altlıklar üzerine 0.05 M çözeltilerden sentezlenen BiFeO₃ filmler kristalleşme aşamasını takiben sadece adacıklar oluşturmuştur ve bu tip seyreltik çözeltilerden sentez üzerinde daha fazla durulmamıştır. 1M derişik çözeltilerden yapılan sentezlerde ise çözelti akışkanlığı düşük olduğundan yüksek döner tabla hızlarında bile son derece kalın (>20 µm) filmler elde edilmiştir. Bu sonucun sebebi açıktır: Düşük akışkanlığa sahip çözeltiler döner tabla prosesi sırasında belirli bir kalınlığın altına inememektedirler ve kristalleşmeyi takiben yukarıda görülen yapılar oluşmaktadır. Şekil 10'daki SEM görüntüsü 1M çözeltiden sentezlenen filmlerin yüzey morfolojilerinin nispeten karesel bir makro-desene sahip olduğunu göstermektedir. Bu desen altlık ile film arasındaki nispi uyuma işaret etmektedir ancak filmin çok kalın olduğunu bildiğimizden doğrudan toplam film kalitesi için yorum yapmamızı engellemektedir.

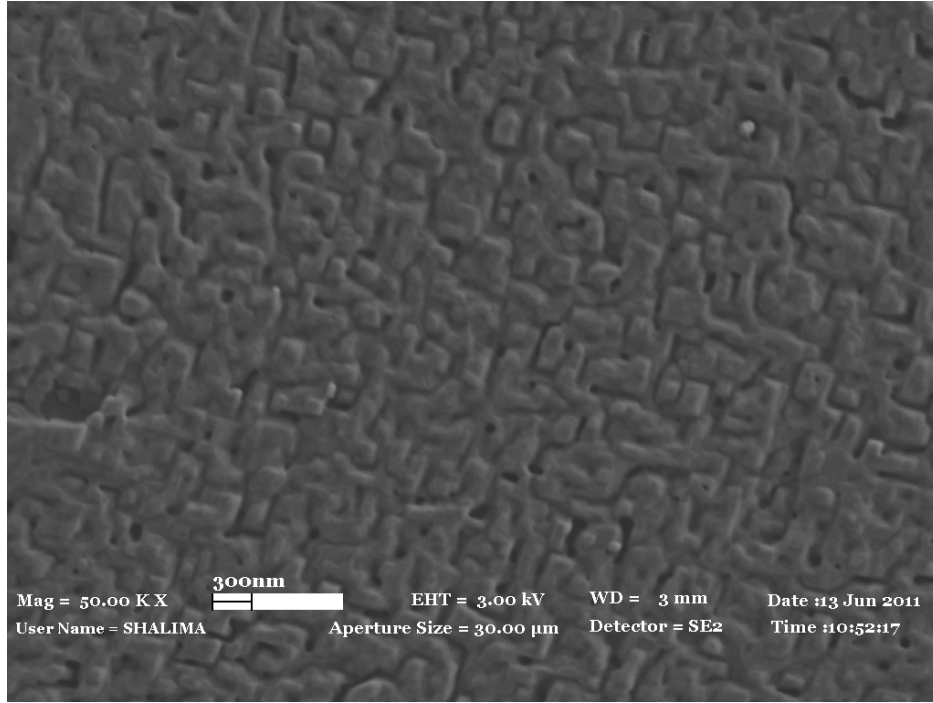
0.5 M çözeltilerden elde edilen (001)SrTiO₃ üzerinde sentezlenmiş, önceki kısımda XRD çıktıları verili saf BiFeO₃ ve katkılı Bi_{1-x}A_xFeO₃ (A: La ve Gd, x=0.1) filmlerin SEM yüzey görüntüleri aşağıdadır (Bkz. Şekil 35, 36, 37). Katkılı filmlerde x=0.1 bileşimlerinin verilmesinin sebebi saf BiFeO₃'e nazaran yüksek katkıdaki filmlerin morfolojileri hakkında bir fikir edinmektir.



Şekil 35. (001)SrTiO₃ tek kristal altlık üzerine büyütülmüş BiFeO₃ filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü. Nispeten tanesnel bir yapı göze çarpmaktadır.



Şekil 36. (001)SrTiO₃ tek kristal altlık üzerine büyütülmüş Bi_{0.9}Gd_{0.1}FeO₃ bileşimindeki ince filmin yüzey morfolojisi. Bu bileşimdeki filmde nispeten bir pürüzlülük dikkati çekmiştir ve genel olarak büyütülen bütün filmlerde bu tür bir “labirent tipi” yüzey morfolojisi standart bir gözlem haline gelmiştir.

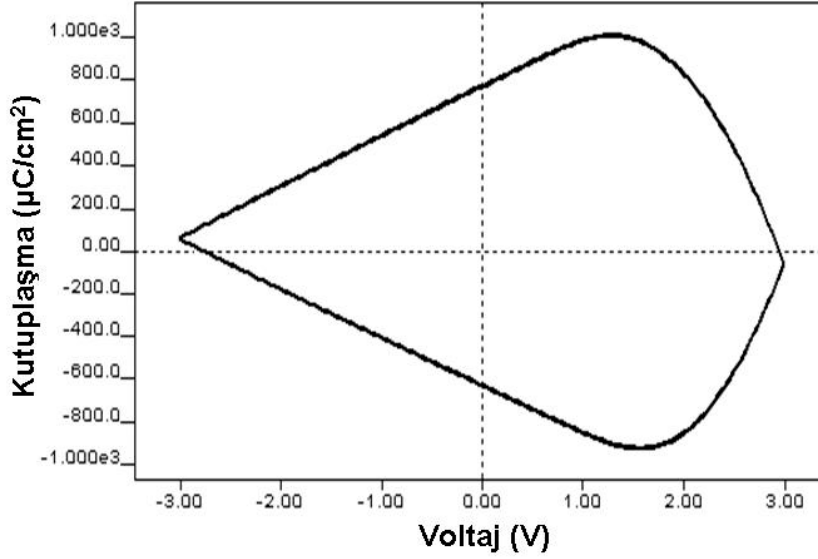


Şekil 37. Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ bileşimindeki ince filmin yüzey morfolojisi. Muhtemelen saf BiFeO₃'e nazaran (001)SrTiO daha yüksek latis uyumsuzluğundan dolayı adacıklanma eğilimine girdiği

gözlemlenmektedir. Bu tür bir mekanizma latis uyumsuzluğundan doğan içgerilmelerin rahatlatılması için öne sürülen ve deneysel olarak gözlemlenmiş bir oluşum olup, nispeten yüksek latis uyumsuzluğuna rağmen XRD sonuçlarında altlık pikine yakın açılarda pik vermiş olan $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ ince filmleri için geçerli olduğunu muhtemel kılmaktadır.

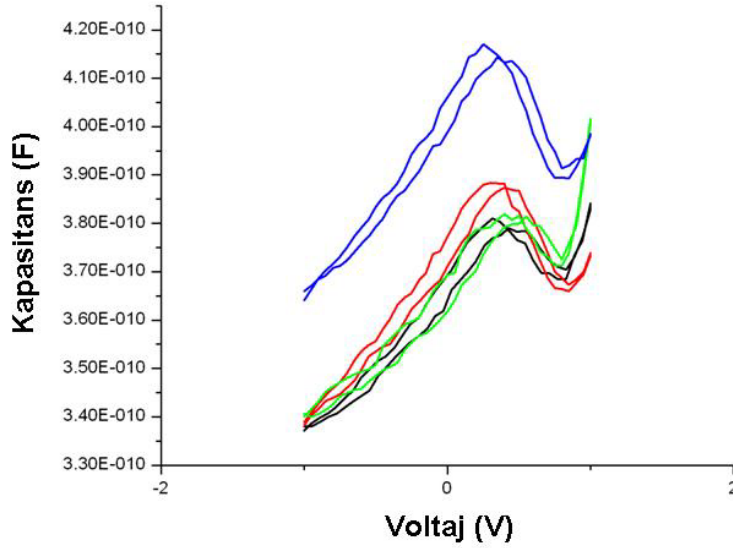
3.5 İnce Filmlerin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları

Nb-SrTiO₃ tek kristal altlıklar üzerine büyütülen saf BiFeO₃ filmlerinde ciddi ölçüde kaçak akım problemi ortaya çıkmıştır ve bu sebepten ötürü Şekil 38'dekine benzer histerisiz eğrileri elde edilmiştir.



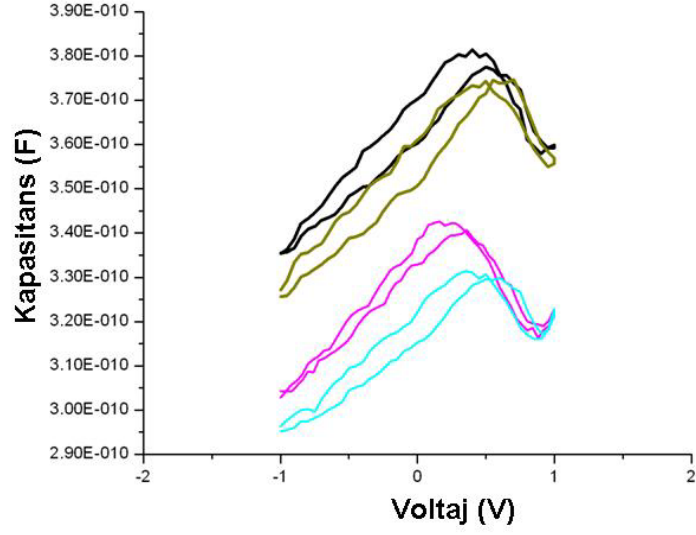
Şekil 38. Nb-SrTiO₃ altlık üzerine büyütülmüş saf BiFeO₃ filminin 10 kHz üçgensel sinyal uyarımı altında kutuplaşma (polarization) – voltaj (voltage) davranışı. Buradaki gibi aşırı şişmiş histerisiz kutuplaşmaya bağlı yükün değil kaçak akımın yük yoğunluğunun ölçüldüğüne işaret etmektedir ve bu kaçak akım filmin dipollerini manipüle etmeyi engellemektedir (film kapasitör gibi değil, bir nevi iletken gibi davranmaktadır).

Yukarıda Şekil 38'de verilen sonuçlar La ve Gd katkılı BiFeO₃ filmler için de gözlemlenmiştir ve bu noktadan sonra akıllara eldeki ilk filmlerin ferroelektrik olup olmadığı sorusu gelmiştir. Bunun sebebi kalıcı dipollerden en ufak bir katkının görülemeyişidir. Bu noktada filmlerin ferroelektrik olup olmadığını anlamak için kapasitans-voltaj (C-V) ölçümleri yapılmıştır. Saf BiFeO₃ (Nb-SrTiO₃ / BiFeO₃ / Pt sistemi olarak da ifade edilmektedir) filmi için bir örnek Şekil 39'de verilmiştir.

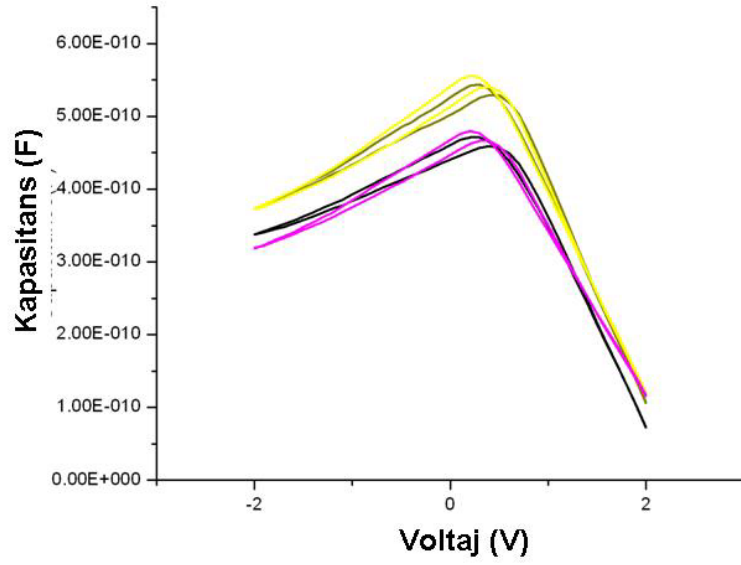


Şekil 39. Nb-SrTiO₃ altlıklar üzerine sentezlenmiş saf BiFeO₃ filminin farklı konumlardaki üst elektrotlardan (farklı renkler) alınmış C-V eğrileri. 0,5 V civarındaki çift maksima ferroelektrik dipollerin varlığına işaret etmektedir.

Şekil 39'daki sonuçlara dikkat ile bakılacak olursa her renkteki eğrinin (yani her numunenin) iki adet maksiması olduğu göze çarpmaktadır. Bu "tepeler" farklı voltajlara denk gelmektedir ve bu da net olarak filmlerde bir ferroelektrik kutuplaşma olduğunun kanıtıdır. Voltaj taraması esnasında bu tepelerin oluşumu pozitif ve negatif kritik voltajda dipollerin işaret değişimi (dipole switching) sonucu ortaya çıkan karakteristik bir davranıştır. Dolayısı ile aynı şartlarda tekrarlılık ilkesi ile sentezlenmiş, eldeki saf BiFeO₃ filmler ferroelektriktir ancak yüksek kaçak akım problemi vardır. Örneğin eldeki filmlerde kaçak akım düşük olsa idi Şekil 39'daki tepelerin daha belirgin hale gelmeleri de beklenebilirdi. %5 La ve Gd ile katkılandırılmış filmlerin C-V ölçümü çıktıları Şekil 40'da, %10 katkılandırılmış filmlerin C-V çıktıları da Şekil 41'de verilmiştir. Bütün filmlerde göze çarpan bir etki de C-V eğrilerinin 0 voltaj'a göre simetrik olmayışı ve eğrilerin pozitif tarafa kaymasıdır. Bu türden bir davranışın sebebi genelde asimetric arayüzeylerin varlığından dolayı film içinde oluşan bir "donuk elektrik alan (built-in electric field)" varlığıdır. Bu projede alt ve üst elektrotların ister istemez farklı malzemeler olması bu tür bir oluşuma sebebiyet vermektedir. Buna göre ferroelektrik dipoller farklı arayüzeylerin farklı elektronik bant yapılarından dolayı ortaya çıkan donuk elektrik alanın yönünde oluşmakta ve dipollerin işaret değişimleri de tek bir voltaj tarafında bile olabilmektedir. Bu konu teorik olarak proje yürütücüsünün önderlik ettiği bir makalede de detaylı şekilde incelenmiş ve sayısal benzetimler ile doğrulanmıştır [MISIRLIOGLU, 2010].

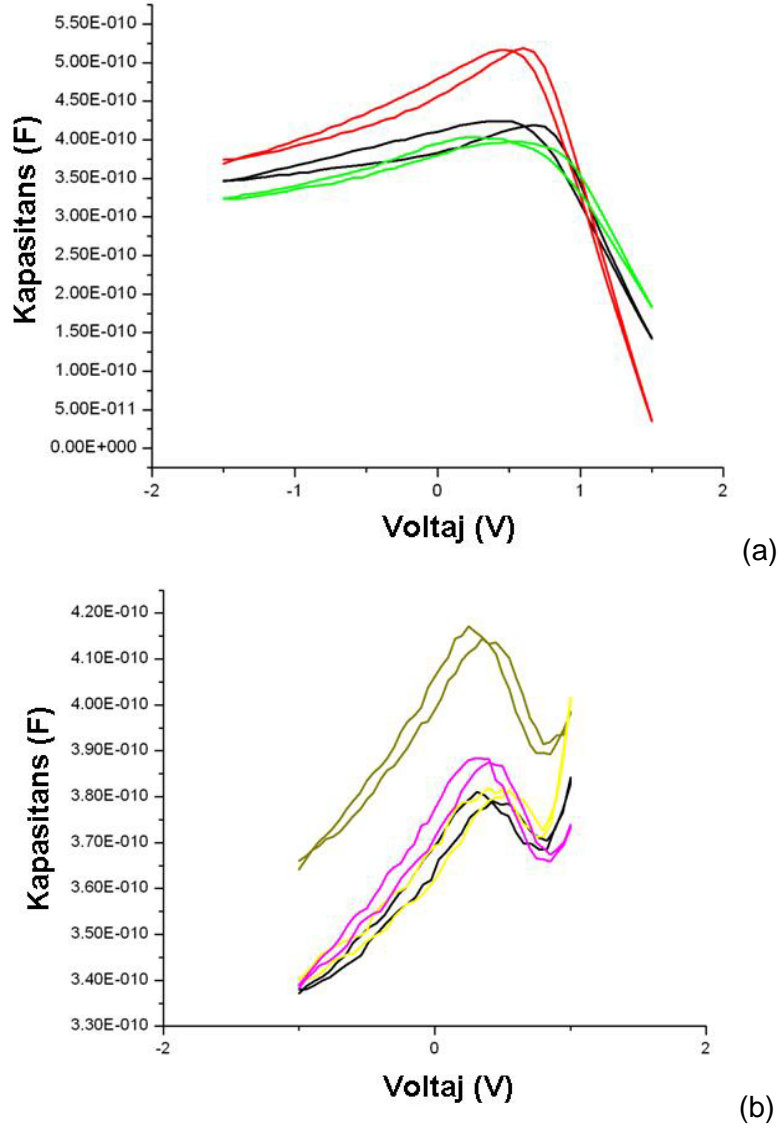


(a)



(b)

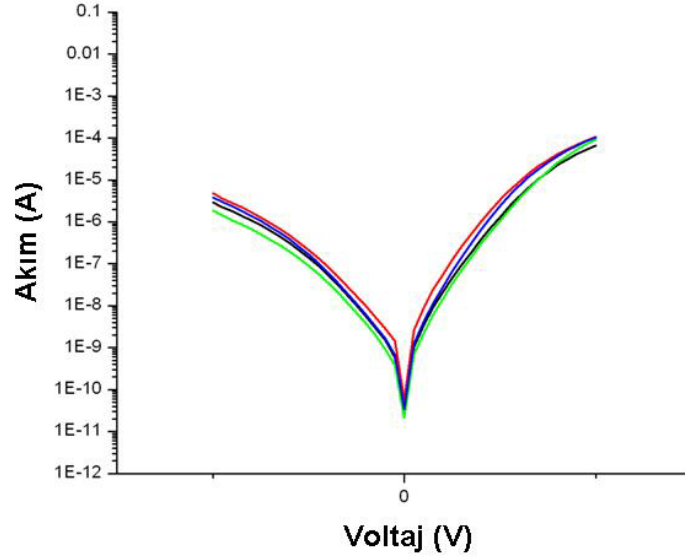
Şekil 40. (a) %5 La ve (b) %5 Gd katkılı Nb-SrTiO₃ üzerinde sentezlenmiş BiFeO₃ filmin farklı üst elektrotlardan (farklı renkler) alınmış C-V ölçüm sonuçları. Yüksek düzeyde kaçak akım probleminden dolayı eğriler net değildir. Ancak her renkteki eğrinin "tepeleri" farklı voltajlardadır ve bu da film içinde ferroelektrik dipoller olduğuna işaret etmektedir.



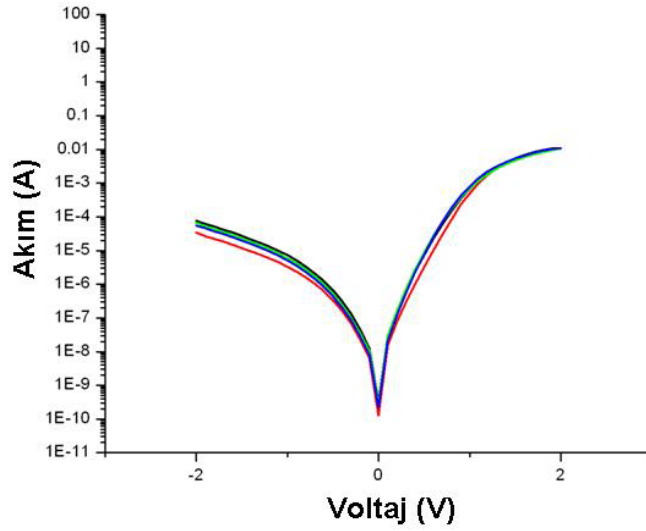
Şekil 41. (a) %10 Gd ve (b) %10 La katkı, Nb-SrTiO₃ üzerine sentezlenmiş BiFeO₃ filmlerinin C-V eğrileri. Farklı renkler farklı kontak noktalarında yapılmış ölçümlere işaret etmektedir.

C-V eğrileri verilen filmlerde baskın bir kaçak akım davranışı olduğunun kesinleşmesi üzerine aynı filmler üzerinde akım-voltaj (*I-V*) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler ayrıca sıcaklığa bağlı olarak da yapılmıştır. Bunun sebebi ise kaçak akım mekanizmasının aktivasyon enerjisi hakkında fikir edinmektir. Nb-SrTiO₃ altlıkla üzerinde büyütülmüş saf ve farklı ikincil A-konumu elementlerinden farklı yüzdelerde katkılandırılmış temsili *I-V* ölçümü sonuçları Şekil 42-43'de verilmiştir. Bu denemeler projenin son dönemlerinin odak noktası haline gelmiştir çünkü özellikle sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçümler film içindeki kaçak akım oluşum mekanizmalarına ışık tutabilir ve bu konuda literatürde mevcut bilinmezlikler göze çarpmıştır. Örneğin filmlerde Schottky türü kaçak akım ile uzay yükü kontrollü akımların (Space charge limited currents) aktivasyon enerjileri farklıdır: Schottky türü kaçak akım mekanizmaları sıcaklıkla üstel bir değişim gösterirken uzay yükü kontrollü akımlarda sıcaklığa bağlı çok belirgin bir değişim olmamaktadır. İkinci durumda kaçak akım özellikle kalınlığa bağlı hale gelmektedir.

Safsızlıkların olduğu yalıtkan kristallerde bir diğer “iletkenlik” mekanizması da Poole-Frenkel mekanizmasıdır. Bu türden bir iletkenlik oluşumunda sıcaklığa güçlü şekilde bağlılık yoktur ve iletkenlik daha ziyade uygulanan elektrik alan ve yük taşıyıcıların safsızlık atomlarındaki “boş durumlar (empty states)”ı kullanarak kristal içinde ilerlemesi ile ortaya çıkar.

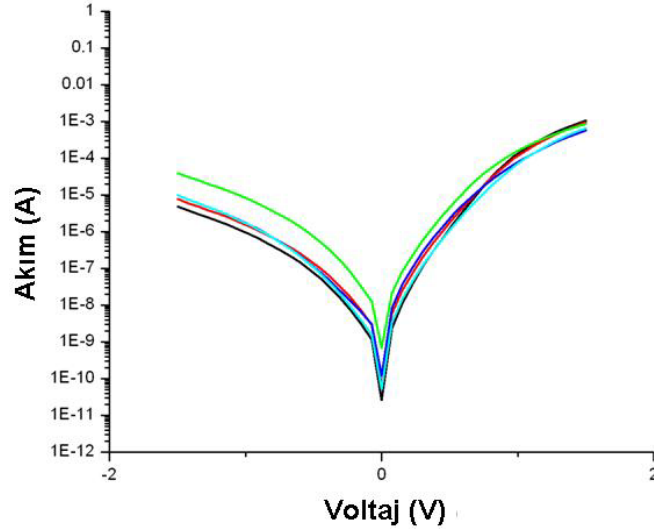


(a)



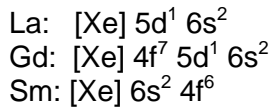
(b)

Şekil 42. Nb-SrTiO₃ altlıklar üzerine sentezlenmiş (a) saf BiFeO₃ ve (b) %5 La katkılı BiFeO₃ filmlerin oda sıcaklığındaki *I-V* davranışı. Farklı renkler farklı kontak noktalarında yapılmış ölçümlere işaret etmektedir.



Şekil 43. Nb-SrTiO₃ altlıklar üzerine büyütülmüş %5 Gd katkılı BiFeO₃ filmin oda sıcaklığında *I*-*V* davranışı. Farklı renkler farklı kontak noktalarında yapılmış ölçümlere işaret etmektedir. Bütün ölçümlerde çıkılan en yüksek voltaj değeri 1.5V olmuştur.

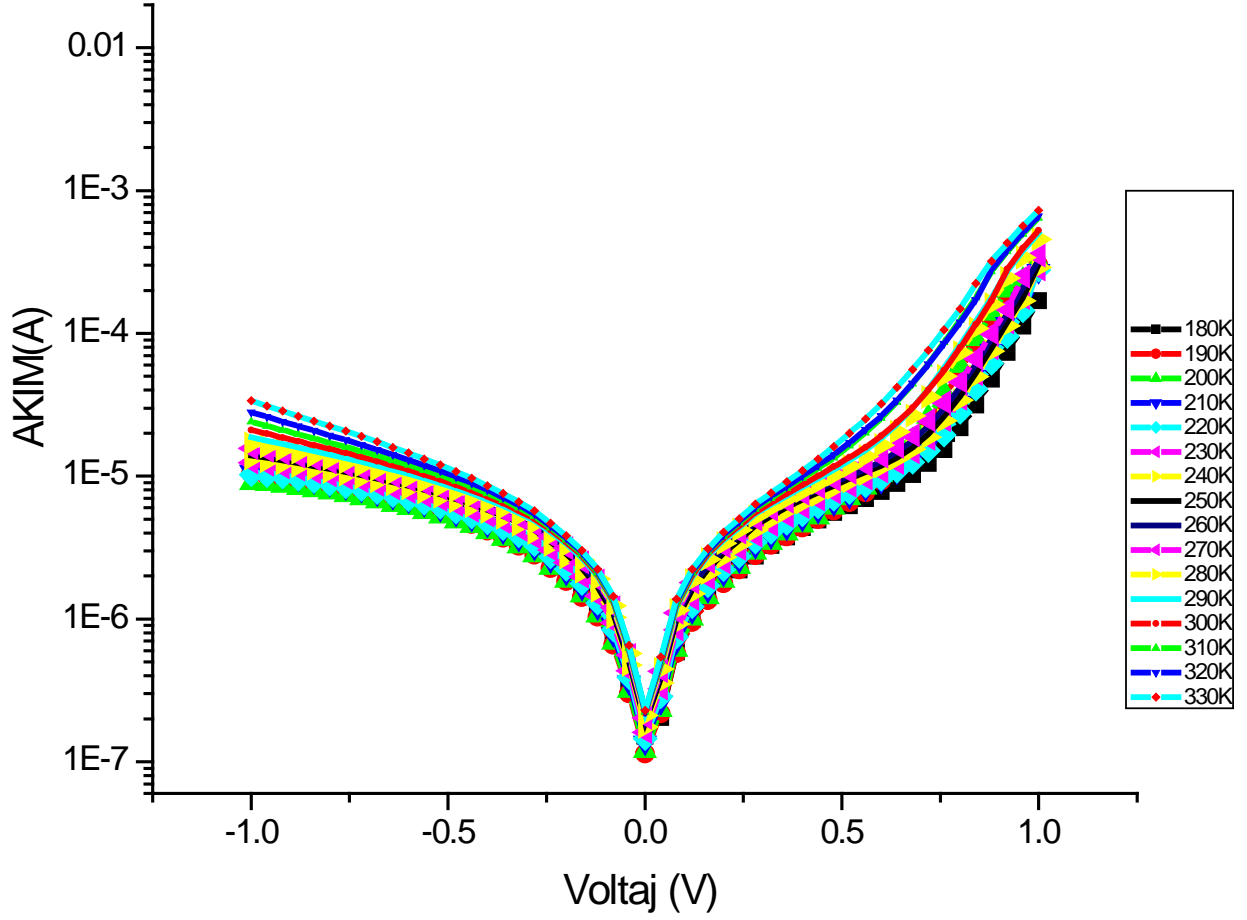
I-*V* ölçümlerinde özellikle Gd katkılı filmlere ayrı bir önem verilmiştir. Bunun sebebi ise Gd'un latis içinde çözündüğü andan itibaren 7/2 toplam spin sayısına sahip olmasıdır ki bu gayet büyük bir atomik manyetik momente denk gelmektedir. Yani Gd iyonu BiFeO₃ içinde manyetik bir iyondur ve spin-spin saçılmasının kaçak akıma karşı bir direnç oluşturabileceği düşünülmüştür. Eğer latis içinde La, Gd ve Sm gibi Bi iyonu ile yakın boyutlara sahip atomların valans enerji seviyelerine ve elektron dizilimlerine bakacak olursak:



Gd iyonunun 7/2 spinine bağlı manyetik momenti Hund kuralına göre ayrı ayrı paralel şekilde yönlendirilen 4f bandı elektronlarından gelmektedir. Bilindiği üzere, kristaller içinde iletkenliği zorlaştıran etkenlerden en iyi bilinenleri latisdeki deformasyonlar, yapısal hatalar, yüklü iyonlar, rasgele atom dizilimi ve manyetik safsızlıklar olarak sıralanabilir. Yukarıda Gd için olan manyetik momentin kaçak akıma belirli bir engel oluşturacağı düşünülmüştür ancak oda sıcaklığı ölçümlerinden net bir kanıt elde edilememiştir. Proje boyunca Gd elementinin sıcaklığa bağlı *I*-*V* ölçümleri üzerinde esasla durulmuştur. Yine özellikle Gd üzerinde durulmasının sebebi bu iyonun manyetik yapısının kaçak akıma bir etkisi olup olmadığının anlaşılması olmuştur ancak proje süresi içinde manyetik saçılmaya bağlı olarak bir kaçak akım azalmasına yönelik bir kesinlik elde edilmemiştir, bu konunun daha uzun zaman zarfında incelenmesi gerekir.

I-*V* ölçümlerinde sıcaklığa bağlı davranış genellikle farklı aktivasyon enerjilerinin belirlenmesine yönelik kullanışlı veriler sağlar. Üçüncü altı ayda bu yönde girişimler yapılmıştır ve katkılandırmanın elektrot-film arayüzündeki "bariyer" yüksekliğini bulmak ana motivasyon

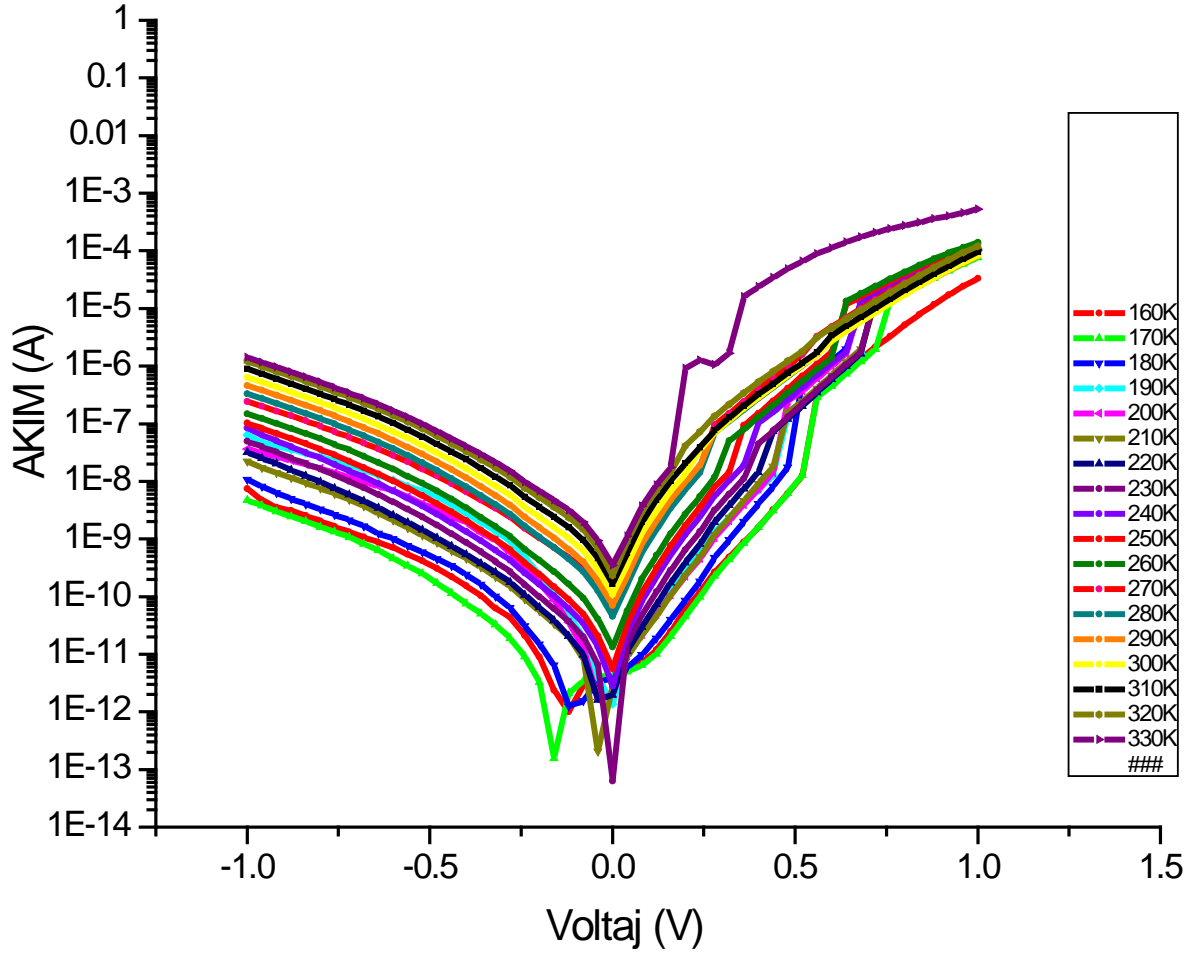
olmuştur. Sıcaklığa bağlı I - V ölçümleri Gd katkılı filmlerden önce saf BiFeO_3 filmleri için yapılmıştır. Buna güzel bir örnek Şekil 44'dedir.



Şekil 44. Saf BiFeO_3 filmi üzerinde yapılan sıcaklığa bağlı I - V ölçümleri. Her iki voltaj polaritesinde de 330K'den 180K'e inildiğinde kaçak akımda yaklaşık 10 kat azalma gözlemlenmiştir. Pozitif polaritede kaçak akım miktarı negatife göre daha yüksektir. Bu grafik içerdiği bilgi çeşitliği sebebi ile diğerlerine göre daha büyük ölçekte verilmiştir.

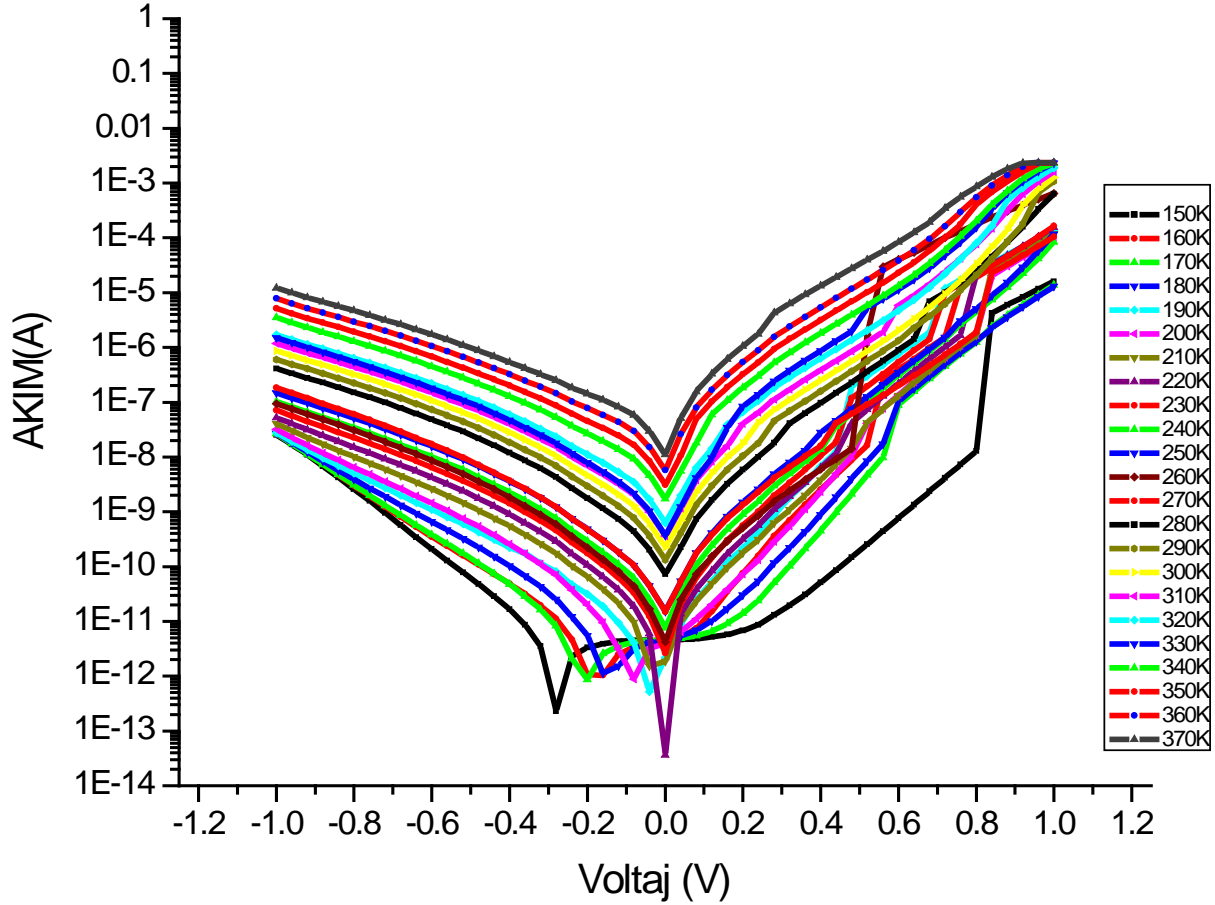
Saf BiFeO_3 filmleri için ölçülen kaçak akım miktarları oldukça yüksektir. Ferroelektrik dipollerin kutuplaşmasının ölçülebilmesi için kaçak akıma bağlı yük miktarının dipol kutuplaşmasına bağlı yük yoğunluğundan çok daha az olması beklenir. Bunun da ötesinde kaçak akımın yüksek olması film içinde veya arayüzeylerde etkili bir iletkenlik mekanizmasının varlığına işaret etmektedir. Pozitif voltaj polaritesinde akımın çok daha yüksek olması bir diyot (diode) davranışı gibi gözükse de eldeki aktivasyon enerjisi verileri Schottky türü bir iletkenliğe uymamaktadır. Bu konu halen üzerinde çalışılan bir noktadır.

%5 ve %10 Gd katkılı BiFeO_3 filmlerin I - V ölçüm sonuçları aşağıda (Şekil 44-45) verilmiştir.



Şekil 45. %5 Gd katkılı BiFeO_3 film için sıcaklığa bağlı I - V eğrileri. Ölçümler 160K ile 330K arasında yapılmıştır. Bu grafik içerdiği bilgi çeşitliği sebebi ile diğerlerine göre daha büyük ölçekte verilmiştir.

Şekil 44 ile 45 kıyaslandığında Gd katkılı BiFeO_3 filmin kaçak akım miktarının, özellikle düşük sıcaklıklarda, BiFeO_3 filmlere göre belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda Gd katkılı filmlerde de negatif ve pozitif polarite iletkenliğinde bir asimetri göze çarpmaktadır ki bunun yine üst-alt elektrot asimetrisinden kaynaklandığı yüksek ihtimaldir. Gd katkısının artırılması ile I - V davranışında sıcaklığa bağlı muhtemel değişimi görmek için yapılan %10 Gd katkılı filmin sonuçları Şekil 46'dadır.



Şekil 46. %10 Gd katkılı BiFeO₃ filmin sıcaklığa bağlı *I-V* davranışı. Bu grafik içerdiği bilgi çeşitliği sebebi ile diğerlerine göre daha büyük ölçekte verilmiştir.

%10 Gd katkılı BiFeO₃ filminde %5'e göre çok belirgin bir kaçak akım azalması tespit edilmemiştir, bunun için yeni ölçümler ile bu eğilimin teyit edilmesi gerekmektedir. Saf ve katkılı filmlerin pozitif ve negatif polaritelerdeki sıcaklığa bağlı akım değerlerinden muhtemel iletkenlik mekanizmasının aktivasyon enerjisi için hesaplamalar ve ana kaçak akım mekanizmasının bu şekilde anlaşılabilmesi için hesaplar yapılmıştır. Üzerinde çalışılan diğer bir problem de kaçak akımın filmlerin Nb-SrTiO₃ ile arayüzeyin elektronik yapısından mı yoksa Pt metali ile olan üst elektrot kontağından mı kaynaklandığı olmuştur. Bunun yanında araştırmalarımız sırasında bulunan bir makalede Nb-SrTiO₃ altlıklar üzerine büyütülmüş ve Pt üste elektrodu ile temaslanmış saf BiFeO₃ filmlerin proses esnasında Bi kaybına uğradığı (Bi uçucu bir elementtir) ve buna bağlı olarak da bir nevi diyot gibi davranabileceği rapor edilmiştir [YANG, 2008; LIU, 2010; CHEN, 2010; QU, 2011]. Bu yayındaki bulgulara göre BiFeO₃ Bi kaybını takiben p-tipi bir geniş-bant yarıiletken gibi davranmaktadır. Bu bulguyu projemizin son döneminde yazdığımız bir makalede de gündeme getirdik ve p-tipi iletkenlik mekanizmasının geçerliliğini kabul ederek kaçak akım mekanizmasını ve örneğin Gd katkılılandırmasına bağlılığını ortaya koyduk [KHASSAF, 2012]. Ancak saf BiFeO₃ filmlerindeki kaçak akım davranışını açıklamak katkılılandırılmış filmlerdekini açıklamak kadar kolay olmamıştır. Özellikle hem pozitif hem de negative voltajlardaki *I-V* davranışının neredeyse simetrik olması bulguların kesinleştirilmesini zorlaştırmıştır.

Yukarıda bahsedildiği üzere, bu projede sentezlenmiş filmlerde katkılanırılmış olanlarda genel olarak sıcaklığa bağlı Schottky emisyonuna bağlı kaçak akım mekanizması olduğu kanaatine varılmıştır ancak saf BiFeO₃ için aynı sonuca varılamamaktadır. BiFeO₃ filmler için son bahsedilen mekanizmayı elimine etmemize sebep olan yaklaşım şu şekilde geliştirilmiştir: BiFeO₃ filminde akımın sıcaklığa çok güçlü şekilde bağlı olmadığı şekil 12'de görülebilmektedir. Buna göre Schottky tipi emisyon akımı, I , için

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q}{kT} \left(\Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}} \right)\right) \quad (3)$$

ilişkisi geçerlidir. Bu ilişkide

A^* : Richardson sabiti

q : Birim elektrik yükü ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

k : Boltzmann sabiti

T : Sıcaklık (Kelvin)

Φ_B^0 : Potansiyel bariyer (Metal Fermi seviyesi ile dielektrik iletkenlik bandı arası enerji farkı)

E_m : Elektrot-dielektrik arayüzeyindeki elektrik alan

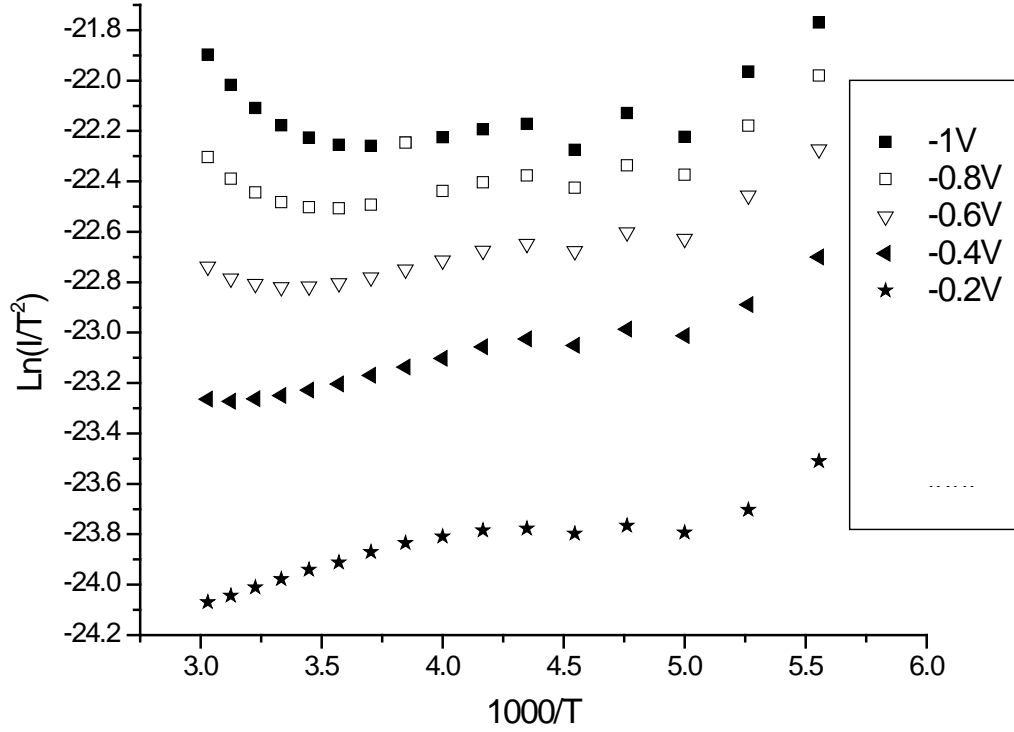
ϵ_0 : Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)

ϵ_{op} : Dielektriğin optic frekans dielektrik sabiti

Burada eğer her iki taraf T^2 ile bölünür ve iki tarafın da doğal logaritması (ln) alınırsa sabit uygulanan dış potansiyel altında

$$\ln\left(\frac{I}{T^2}\right) = \ln(A^*) - \frac{q}{kT} V \quad (4)$$

elde edilir. Bu ilişkide Φ_{uyg} uygulanan voltajı temsil etmektedir. Deneysel olarak sıcaklığa bağlı ölçülmüş akım $1/T$ değerine karşı grafiklenirse eldeki verilerin düz bir doğru boyunca dizili olması Schottky tipi emisyon mekanizmasının kaçak akımın ana sebebi olduğu kanısına varılabilir. BiFeO₃ için farklı polarite değerlerinde $\ln(I/T^2) - 1000/T$ grafiği şekil 47'dedir.

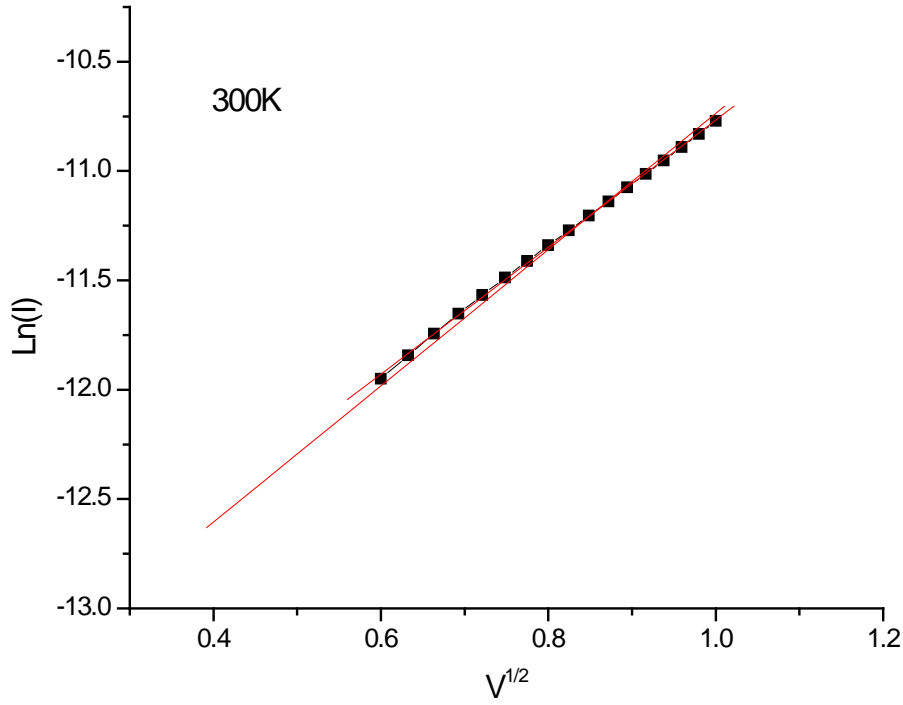


Şekil 47. Saf BiFeO₃ filmi farklı voltajlarda (V) elde edilmiş için $\log(I/T^2) - 1000/T$ grafiği.

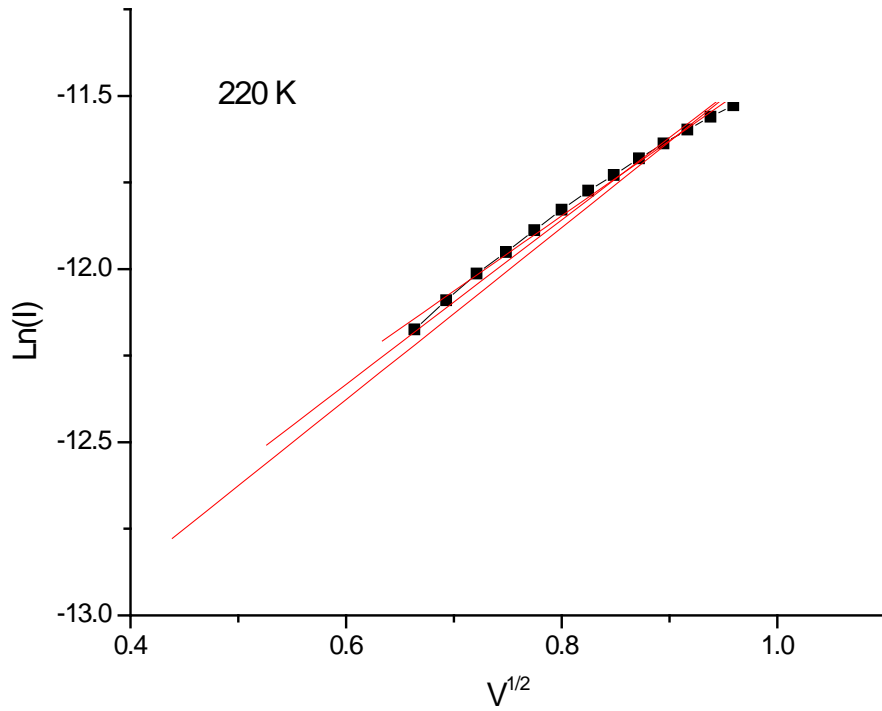
Şekil 47'deki veriler gerçekten doğrusal bir davranışı takip etmemektedirler ve buna göre saf BiFeO₃ filmler için kaçak akım mekanizması Schottky emisyonu olarak açıklanamamaktadır. Bunu doğrulamak için birkaç sabit sıcaklıkta polariteye bağlı akım değişimi de $\log(J/T^2) - V^{1/2}$ grafiği verilmiştir. $V^{1/2}$ değerine karşılık verilen $\log(J/T^2)$ grafiği ise Poole-Frenkel tipi bir kaçak akım mekanizmasının etkili olup olmadığını anlamaya yöneliktir. Poole-Frenkel tipi bir akım oluşum mekanizması durumunda akımın sıcaklıktan ziyade uygulanan voltaja bağlı olması beklenir. Bu mekanizma genellikle yüksek voltajlarda etkilidir ve sıcaklığa bağlı intrinsik iletkenlik, σ_0 , uygulanan elektrik alana bağlı bir terim tarafından modifiye edilmiştir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{(q^3 E \varepsilon)^{1/2}}{kT}\right] \quad (5)$$

Burada σ iletkenliktir, E elektrik alan olup voltaja (V) $E = V/d$ ilişkisi ile bağlıdır ve d yalıtkan filmin kalınlığıdır. Yine akım yoğunluğu, J de $J = \sigma E$ şeklindedir. Dolayısı ile bu ilişkide her iki tarafın doğal logaritması alınarak deneysel çıktılar analiz edilebilir ve numunenin iletkenliği hakkında fikir edinilebilir.



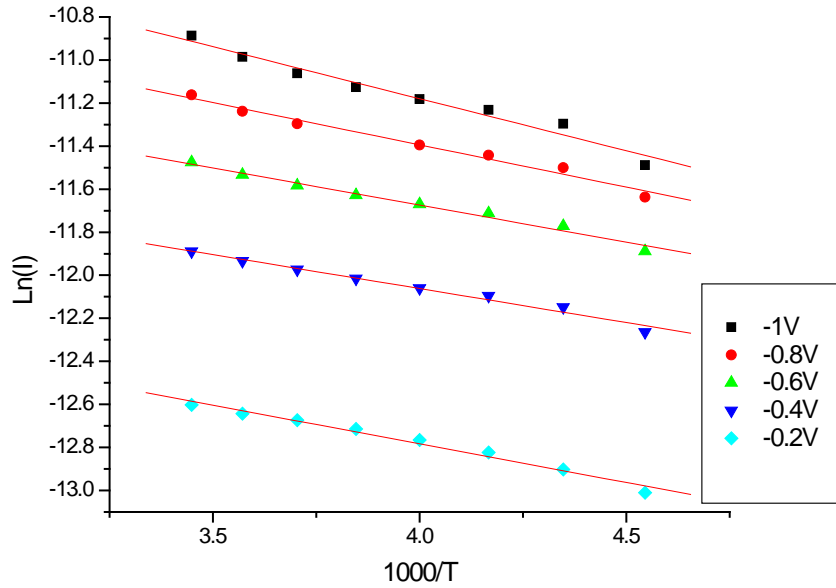
Şekil 48. 300 K sıcaklıkta saf BiFeO₃ filmi için log (I) – V^{1/2} grafiği. Kırmızı çizgi doğrusal eğri yerleştirmedir (linear curve fit).



Şekil 49. 220K sıcaklıkta saf BiFeO₃ filmi için log (I) – V^{1/2} grafiği. Kırmızı çizgiler doğrusal eğri yerleştirmedir (linear curve fit).

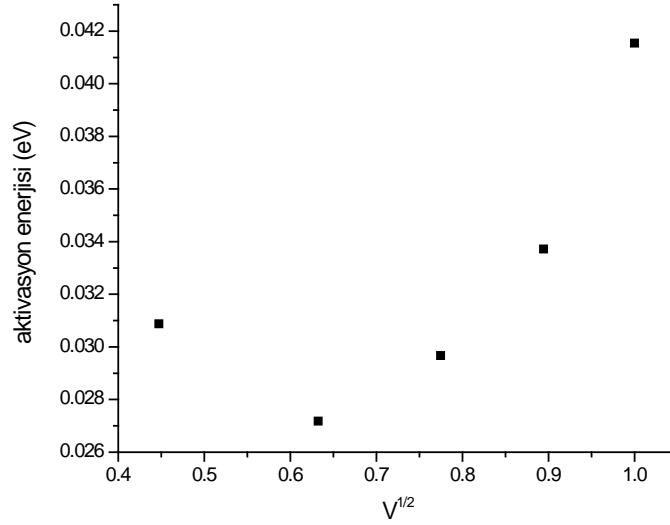
Şekil 48 ve 49'un düşük voltajda dikey eksenini kestiği nokta sıcaklığa bağlı düşük voltaj akımını temsil etmektedir ve 300K ile 220K sıcaklıklardaki düşük voltaj akımında belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir. Bu da voltaja bağlı Schottky emisyonunu BiFeO₃ sisteminde etkili bir kaçak akım mekanizması olmaktan çıkarmıştır. Genel olarak varılan kanaat Nb-SrTiO₃ / BiFeO₃ arayüzeyinin ohmik olabileceği, yine aynı şekilde BiFeO₃ / Pt arayüzeyinin de ohmik olabileceği düşünülmüştür. Çünkü hem pozitif hem de negatif polaritelerde akım yüksek miktarda mevcuttur. Bu noktada dielektrik malzemelerde etkili olan Poole-Frenkel mekanizmasının geçerli olup olmadığı gündeme gelmiştir.

Saf BiFeO₃ filmleri için verilen analizler %5 ve %10 Gd katkılı filmler için yapılmıştır. Bu filmlerin sıcaklığa bağlı *I-V* davranışları yukarıda verilmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken diğer bir husus da bütün ölçümlerin yaklaşık aynı kalınlıkta olan filmler üzerine yapılmış olmasıdır. %1 Gd katkılı filmlerde saf BiFeO₃ filmlere göre belirgin bir davranış değişikliği gözlemlenmemiştir. Şekil 44 ve 45'de verilen %5 ve %10 Gd katkılı filmlerin esasen bir Schottky diyodu gibi davrandığı gözlemlenmiştir. Negatif voltaj tarafındaki akım değerleri pozitif tarafa göre çok daha düşüktür ve bu davranış doğrudan Nb-SrTiO₃ / BiFeO₃ / Pt yapısında hangi arayüzeyin yalıtkan davrandığı, hangi arayüzeyin de iletken gibi davrandığı sorusunu gündeme getirmiştir. Hem pozitif hem de negatif polaritelerdeki *I-V* davranışında bir asimetri gözlemlense de fark çok büyük değildir. Sabit voltaj altında sıcaklığa bağlı alınan ölçümlerden aktivasyon enerjisi alınabilir ve bu çalışmada da saf BiFeO₃ filmler için bu yapılmıştır, sonuçlar aşağıdadır (Şekil 50)



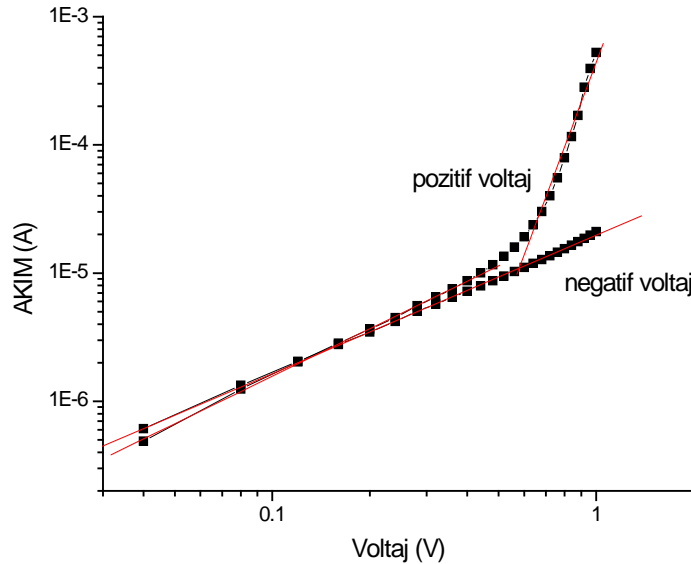
Şekil 50. Sabit negatif voltajlarda yapılmış sıcaklığa bağlı akım değerlerinin log-1000/T grafiklendirmesi. Kırmızı çizgiler doğrusal yerleştirim eğrileridir.

Şekil 50'deki doğrusal yerleştirim eğrilerinin eğiminden elde edilen eşik enerjileri uygulanan voltajın kareköküne karşı grafiklendirilirse ve doğrusal bir ilişki Poole-Frenkel kaçak akım mekanizmasının etkili olduğu kanaatine varmak mümkündür. Şekil 50'den elde edilen eşik enerjilerinin $V^{1/2}$ değerine karşılık grafiği Şekil 51'de verilmiştir.



Şekil 51. Eşik enerjisinin $V^{1/2}$ değerine karşı grafiği.

Yukarıdaki grafikten eşik enerjisi ile $V^{1/2}$ değerinin değişiminin doğrusal olmadığı açıktır. Bu şekilde Nb-SrTiO₃ / BiFeO₃ / Pt yapılarının Poole-Frenkel mekanizması ile kaçak akıma maruz kaldığı olasılığı elimine edilebilir. Önceki kısımda Schottky mekanizması da elimine edilmişti çünkü kaçak akımda üstsel bir şekilde sıcaklığa bağlılık da mevcut değildi. Bu durumda yüksek kaçak akım miktarını ohmik bazlı bir mekanizma ile açıklamak mümkün mü sorusuna aşağıdaki grafik ile cevap verebiliriz. Nb-SrTiO₃ / BiFeO₃ / Pt yapısı için oda sıcaklığında değişken voltaj için I - V grafiği logaritmik ölçütlerde Şekil 52'de verilmiştir.



Şekil 52. 300K sıcaklıkta BiFeO₃ filmde elde edilen I - V grafiğinin log-log ölçütlerindeki gösterimi.

Şekil 52'den çıkartılan sonuçlar şunlardır:

- Negatif polarite için I - V grafiğinin eğimi yaklaşık 1.01'dir.
- Pozitif fakat nispeten düşük polaritede bu eğim 1.2 olup yüksek polaritede aniden 6 civarı bir değer almaktadır.
- Buna göre negatif polaritede akım sürekli olarak ohmik limitlerde kalırken pozitif ve yüksek polaritede eğimin aniden değişmesi farklı bir limitleyen mekanizmanın devreye girdiğine işaret etmektedir. Bu ikincil mekanizmanın uzay yüklerine bağlı akım olması muhtemeldir ancak bu noktada hipotez seviyesinde kalmaktadır.

BiFeO_3 filmler, alt elektrot olarak Nb-SrTiO_3 ve üst elektrot olarak da Pt varlığında büyük oranda ohmik davranmaktadır. Bu her iki polaritede ve düşük-orta ölçekli voltajlarda ohmik mekanizmanın her iki arayüzeyde etkili olduğu kanaatine varılmıştır. İlerleyen paragraflarda katkılı filmlerin I - V davranışı da yukarıda BiFeO_3 için yapılan analize benzer şekilde verilecektir.

Gd katkılı filmler de BiFeO_3 örneğinde olduğu gibi Nb-SrTiO_3 iletken oksit altlıklar üzerine büyütülmüşler ve Pt üst elektrot ile kapasitör haline getirilmişlerdir. Bu numunelerin şematiği "Deneysel Yöntem" kısmında verilmişti. Gd elementi çalışmalarımızda özellikle dikkati çeken bir elementtir çünkü hem iyonize halde yüksek spine sahiptir (7/2) hem de ilk denemelerde kaçak akımı özellikle düşük sıcaklıklarda oda sıcaklığına göre 100 ila 200 kat düşürmüştür ve bir nevi Schottky iletkenliği mekanizmasını işaret etmiştir. Normalde saf BiFeO_3 filmlerinde gözlemlenmeyen bu mekanizmanın Gd katkılı filmlerde ortaya çıkması son derece ilginçtir. Sıcaklığa bağlı ölçümlerde Gd katkılı filmlerin akım değerlerinin değişimi ve özellikle negatif ve pozitif voltajlardaki akım değerleri arasındaki asimetri bir "Schottky diyodu" davranışına işaret etmiştir. Buna göre elektrot-film arayüzeylerinden birinin ohmik diğeri de voltaja bağlı yalıtkan şekilde davranması beklenir. Bu projedeki Gd katkılı numunelerde hangi arayüzeyin ne karakterde olduğu şu şekilde tespit edilmiştir:

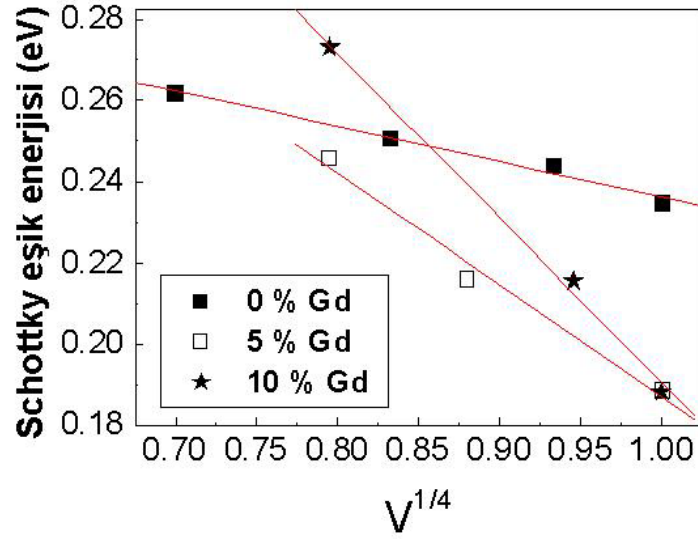
BiFeO_3 'ün Bi boşlukları varlığında p-tipi iletkenlik gösterdiği göz önüne alınarak esasen elde bir p-tipi geniş bant yarıiletken olduğu noktasından hareket edilmiştir. Buna göre negatif veya pozitif polarite diğer yarıiletkenlerde de olduğu gibi metal elektrota verilen voltaj işaretine göre nitelendirilmiştir. Pt üzerinde negatif voltaj varken I - V eğrisinin negatif voltaj tarafı geçerlidir ve bu bölgede $\text{Nb-SrTiO}_3 / \text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3 / \text{Pt}$ sisteminden geçen akım yoğunluğu düşüktür. Dolayısı ile pozitif polarite alt elektrotta yani Nb-SrTiO_3 'dedir. p-tipi iletkenlikte Schottky arazyüzeyi pozitif polaritede iken akımın akmasını güçleştiren bir "yük taşıyıcılarından arınım" bölge vardır ve bu bölge yalıtandır, sadece az miktarda diffüzyon akım vardır. Pozitif polaritede ise (yani Nb-SrTiO_3 negatif, Pt ise pozitif) Nb-SrTiO_3 'den $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ içine akım akmaya başlar ve bu da $\text{Pt-Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ arayüzeyinin de ohmik davranışına işaret eder. Şekil 44-46'da verilen pozitif voltajda yüksek akım geçişi davranışı oluşur. Azalan sıcaklık ile akım değerleri düşerken negatif ve pozitif voltaj arasındaki asimetri yaklaşık olarak korunmaktadır. Schottky bariyerinin etkisi negatif voltajda tespit edildiği için eşik enerjisi hesabına yönelik negatif voltaj sonuçları kullanılmıştır. Akım yoğunluğunu karakterize etmek için Schottky-Simmons denklemi kullanılmıştır. Schottky-Simmons denklemi

$$J = 2q \left(\frac{2\pi m_{eff} kT}{h^2} \right)^{3/2} \mu E \exp \left(-\frac{q}{kT} \left(\Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE_{max}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{opt}}} \right) \right) \quad (6)$$

Olarak verilir. Bu ilişki esasen Schottky denkleminin dielektrik bir ortam için modifiye edilmiş halidir [SIMMONS, 1965] Bu formülde q elektron yükü, m_{eff} elektronun görünür (effective) kütlesi, k Boltzmann sabiti, T Kelvin birimi sıcaklık, h Planck sabiti, μ elektron mobilitesi, E uygulanan elektrik alan, Φ_B^0 Schottky eşik enerjisi, ϵ_0 vakum geçirgenliği ve ϵ_{opt} de optik frekanslardaki dielektrik sabitidir. E_{max} ise Schottky arayüzeyindeki en yüksek elektrik alan değeridir. Bu elektrik alan

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2qN_{eff}(V + V_{bi})}{\epsilon_0\epsilon_{st}}} + \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{st}} \quad (7)$$

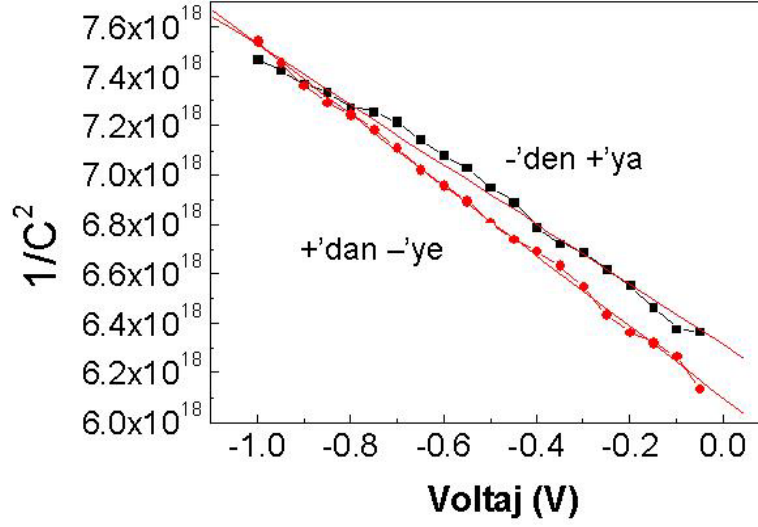
olarak yaklaşık şekilde ifade edilebilir. Burada eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim uzay yüklerinin ve buna bağlı donuk iç potansiyel (built-in potential) ve ikinci terim ise ferroelektrik kutuplaşmanın arayüzeydeki elektrik alana etkisini ifade etmektedir. Denklem 7'de N_{eff} Schottky arayüzeyinde mevcut uzay yükü yoğunluğu ($/m^3$), P ferroelektrik kutuplaşma, V_{bi} donuk iç voltaj, V dışarıdan uygulanan voltaj ve ϵ_{st} filmin statik dielektrik sabitidir. Schottky-Simmons denkleminde J 'nin değeri ilk veya ikinci terimin büyüklüğü ile belirlenecektir. Ferroelektrik kutuplaşma eğer büyük ise t (yani $\sqrt{2qN_{eff}(V + V_{bi})/\epsilon_0\epsilon_{st}} \ll P/\epsilon_0\epsilon_{st}$) $\log J \propto V^{1/2}$ durumu geçerli olacaktır ve Φ_B^0 belirgin şekilde azalacaktır P . Eğer ferroelektrik kutuplaşma düşük bir değerde ise, ki bizim filmlerimizde de yaklaşık bu durum geçerlidir, $\log J \propto V^{1/4}$ durumunun oluşması beklenmelidir. 6 numaralı denklem dielektrik ortamın kısmen uzay yüklerine sahip olduğu durum için geçerlidir ve Gd katkılı BiFeO₃ filmlerin bu durumda olduğu C-V eğrilerinin hiçbir zaman yüksek voltajlarda tam doygunluğa, yani voltaj ile kapasitans değerlerinin değişmediği değerlere ulaşmamasından anlaşılabilir. Negatif voltajdaki sıcaklığa bağlı çıktılar düşük voltaj değerleri için grafiklendirilmişlerdir. Bu grafiklendirmede karşılıklı parametreler $\log(J/T^{3/2})$ ve $1000/T$ (Arrhenius grafiklendirmesi) olmuştur. Grafiklerdeki doğruların eğiminden eşik enerjisi verilen voltaj altında bulunabilmiştir. Bu şekilde farklı voltajlarda aynı işlem yapılmış ve sonunda elde edilen farklı eşik enerjileri voltaja karşılık grafiklendirilmiştir ve 0 voltaj ile olan kesişimine denk geçen eşik enerjisi "Schottky eşik enerjisi" olarak tespit edilmiştir. %5 ve %10 Gd katkılı BiFeO₃ filmler için uygulanan bu metot ile tespit edilen ve Nb-SrTiO₃ arayüzeyinde oluşan Schottky eşik enerjileri sırası ile 0,45 eV ve 0,6 eV olarak bulunmuştur. Bu değerlerin bulunduğu grafik Şekil 53'dedir.



Şekil 53. $V^{1/4}$ – Schottky eşik enerjisi grafiği. Bu grafikte doğrusal yerleştirim ile gösterilen kırmızı doğruların $V^{1/4}=0$ değerine tekabül eden noktası eşik enerjisi olarak alınmıştır.

Artan Gd miktarı ile azalan kaçak akım ve dolayısı ile p-tipi mekanizma Gd atomlarının latis içinde iyonize olmaları ve sistemde iletkenlik bandına verdikleri elektronun Bi boşluklarının valans bandında oluşturduğu elektron boşluklarını kompanse etmesi şeklinde açıklanmıştır. Gd katkılanması ile artan eşik enerjisi de BiFeO_3 içinde Fermi seviyesinin arttığını göstermekte ve öngörülen mekanizma ile tutarlı kılmaktadır.

Takip eden aktiviteler içinde farklı Gd oranlarında katkılanmış ince filmler numuellerin C-V grafiklerinden serbest taşıyıcı miktarının tespitine yönelik bilgilerin elde edilmesine çalışılmıştır. C-V grafikleri eğer $1/C^2 - V$ formuna dönüştürülür ise yarıiletkenlerde kapasitansın sıfıra gittiği nokta (akım yoğunluğu denklemi içinde exp teriminin içinin sıfır olduğu değerdir) eşik enerjisini verecektir. Ferroelektrik kutuplaşmanın olduğu numunelerde ise tek doğru değil iki doğru elde edilir ve iki doğrunun varlığı voltaj uygulaması esnasında kutuplaşmanın yön değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Doğrusal bir yarıiletken dielektrikde böyle bir durum yoktur. Bahsedilen $1/C^2 - V$ grafiği Şekil 54'dedir.



Şekil 54. BiFeO₃ film için $1/C^2 - V$ grafiklendirmesi. Farklı eğriler voltajın değişim yönlerini göstermektedir (+'dan -'ye ve -'den +'ya değer değiştirmesi şeklinde).

Uzay yüklerinin kısmi olarak Schottky arayüzeyinde bulunması halinde kapasitans, C :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{w_d} \quad (8)$$

Olarak yazılır ve burada w_d uzay yükü bölgesinin arayüzeyden itibaren (yani elektrot-film arayüzeyi) filmin içine doğru olan genişliğidir. w_d şu şekilde verilir:

$$w_d = \left[\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 (\Phi_B^0 - V)}{qN_{eff}} \right]^{1/2} \quad (9)$$

Ve Poisson denkleminin ($divD = \rho$, D : elektrik akı, ρ : sistemdeki yük) Schottky arayüzeyinde çözümü sonucu ortaya çıkar. Buradan

$$\frac{1}{(C/A)^2} = \frac{2q(\Phi_B^0 - V)}{\epsilon_r \epsilon_0 q^2 N_{eff}} \quad (10)$$

bulunur. Bu formülden de görülebileceği üzere $1/(C/A)^2 - V$ grafiğinin eğimi $1/N_{eff}$ ile orantılı bir sayı verir ve sabitlerin tek bir terim altında toplanmasını takiben N_{eff} değeri bulunabilir ve bu da serbest taşıyıcıların hacimsel yoğunluğu hakkında fikir verir. Bunun sebebi yarıiletkenlerde toplam nötrlük koşulunun yerine getirilmesidir. Eldeki çıktılardan bulunan değerler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Farklı Gd katkı oranlarında serbest yük yoğunlukları ve eşik enerjisi

Gd katkı oranı	0 %		5 %		10 %	
n: serbest yük V_{bi} : donuk iç voltaj	n (cm ⁻³)	V_{bi} (V)	n (cm ⁻³)	V_{bi} (V)	n (cm ⁻³)	V_{bi} (V)
Yukarı tarama	1.44x10 ¹⁹	0.26	1.43x10 ¹⁹	0.4	1.13x10 ¹⁹	0.46
Aşağı tarama	1.23x10 ¹⁹	0.06	1.08x10 ¹⁹	0.015	8.9x10 ¹⁸	0.026

Sonuç olarak Gd katkılı filmlerin I - V davranışı saf BiFeO₃ filmlerine göre farklılık göstermektedir. Saf BiFeO₃, La katkılı BiFeO₃ ve Gd katkılı BiFeO₃ filmlerinden histerisiz alınamamıştır. Sadece C - V eğrileri vasıtası ile filmlerde ferroelektrik dipoller olduğu tespit edilmiştir. Kabul edilemez boyutlarda kaçak akımın varlığı nedeni ile kapasitif özelliklerin ölçümleri (örneğin kutuplaşma ve dielektrik sabiti) neredeyse imkansız olmuştur ancak I - V ölçümleri sayesinde filmlerdeki kaçak akım mekanizmaları hakkında bilgi edinilmiştir ve hatta BiFeO₃ filmlerinin bir nevi diyot elemanı olarak da kullanılabileceği ortaya konmuştur.

4 - GENEL DEĞERLENDİRME

2010 Temmuz-2012 Temmuz döneminde gerçekleştirilen projede toz ve ince film halinde, saf ve katkılı BiFeO_3 sentezlenmiştir. Sentez metodu ilk olarak asetat metal taşıyıcı çözeltilerden denenmiş, safsızlık problemi ile karşılaşmıştır ve bu problem çok sayıda denemelere rağmen aşılammıştır. Nitrat metal taşıyıcılar ile yapılan sentez deneyleri ise iyi sonuçlar vermiş ve saf BiFeO_3 fazı hem toz halde hem de ince film halinde elde edilebilmiştir. Hem filmler hem de tozlar üzerine yapısal karakterizasyon yapılmıştır. Katkılandırmanın esas amacı BiFeO_3 için sıkça rapor edilen kaçak akım problemini kontrol altına alabilmek olmuştur.

Katkılandırılmış tozların Curie noktalarında saf BiFeO_3 tozlarna göre genel olarak düşüş tespit edilmiştir ve bu düşüşün katkı iyonu yarıçapına bağlı olduğu ortaya konmuştur. Artan katkı iyonu ile beraber oda sıcaklığındaki rombohedral latis yapısı kübik-benzeri bir yapıya doğru kaymaktadır ve birim hücre hacmi küçülmektedir. Esasen Curie sıcaklığındaki azalma da bu birim hücre hacmindeki küçülmeye atfedilmiştir. Sentezlenmiş tozların boyutlarında artan katkılandırma oranları ile, özellikle Sm ve Gd katkılı tozlarda, ciddi bir tane küçülmesi tespit edilmiştir ancak Curie noktalarında tespit edilen düşüşün sebebinin tane boyutu olamayacağı bir hipotez olarak öne sürülmüştür. Aynı tozların elektriksel karakterizasyonundan manalı sonuçlar alınamamıştır ve bu da yine toz-elektrot arayüzeyinin doğal olarak pürüzlü olması ve tozlardaki tane sınırlarına ve kaçak akım mekanizmalarına bağlanmıştır.

Saf ve katkılı ince filmler hem yapısal hem de elektriksel karakterizasyona tabi tutulmuşlardır. Filmlerde de oda sıcaklığı ölçümleri yüksek kaçak akım yoğunluklarını göstermiştir. C-V ölçümleri sayesinde filmlerde ferroelektrik davranış olduğu ortaya konmuştur. Bu noktada kaçak akımın mekanizmasının anlaşılması üzerine eğilinmiştir, saf ve katkılı BiFeO_3 filmlerin kaçak akım davranışları incelenmiştir. Saf BiFeO_3 filmlerin hem Nb-SrTiO₃ hem de Pt arayüzeyi ile iletken temasta bulunduğu bulgular verilmiştir. La ve Gd katkılandırması ile BiFeO_3 filmlerin kaçak akım miktarlarının düştüğü tespit edilmiştir. Burada La ve Gd elementlerinin katkılandırma için tercih edilmesi sırası ile Bi iyon yarıçapına yakın ve Bi iyon yarıçapından %10 küçük olmalarıdır. Her iki elementin de kaçak akımı düşük sıcaklıklarda azaltabildiği ve bunun Gd katkılı filmlerde belirgin olduğu tespit edilmiştir. Saf ve Gd katkılı BiFeO_3 filmlerinin Nb-SrTiO₃ alt, Pt üst elektrotlar varlığında I-V davranışı detaylı şekilde analiz edilmiş ve Schottky eşik enerjileri belirlenmiştir. Bu çalışma üst elektrot olarak Nb-SrTiO₃ kullanımının kaçak akımı azaltıcı ve işlevsellikleri belirleyici bir yöntem olabileceğini ortaya koymuştur. Gd katkısı BiFeO_3 filmlerde n-tipi yük oluşturmakta iletkenlik bandındaki bu n-tipi yükler Bi boşluklarından kaynaklanan, valans bandındaki p-tipi yükleri kompanse etmektedirler. Bu mekanizma da kaçak akımı düşürmektedir, Schottky eşik enerjisini de artırmaktadır. Bu şekilde bir kontrol ancak belirli bir katkılandırma oranına kadar mümkündür çünkü kritik bir orandan sonra katkı elementi BiFeO_3 latisinde çözünmemektedir, ikincil fazlar ortaya çıkmaktadır. Genel olarak projede BiFeO_3 tozlarının ve filmlerinin yüksek kaçak akım problemi ile mücadele edilmiş, ferroelektrik özellikler dolaylı şekilde ölçülebilmiş, özellikle ince filmlerin kaçak akım kontrolünün katkılandırma ile bir derece mümkün olabileceği gösterilmiştir.

5 - KAYNAKÇA

AKCAY, G., Alpay, S. P., Mantese, J. V., Rossetti Jr., G. A., Magnitude of the intrinsic electrocaloric effect in ferroelectric perovskite thin films at high electric fields, *Applied Physics Letters*, 90, 252909, (2007).

AKDOGAN, E. K., Safari, A., Thermodynamic theory of intrinsic finite-size effects in PbTiO₃ nanocrystals. I. Nanoparticle size-dependent tetragonal phase stability, *Journal of Applied Physics*, 101, 064114-8, (2007).

ALPAY, S. P., Misirlioglu, I. B., Nagarajan, V., Ramesh, R., Can Interface Dislocations Degrade Ferroelectric Properties?, *Applied Physics Letters*, 85, 2044-3, (2004).

BAN, Z.-G., Alpay, S. P., Optimization of Tunability of Barium Strontium Titanate Films via Epitaxial Stresses, *Journal of Applied Physics*, 93, 504-8, (2003).

BEA, H., Gajek, M., Bibes, M., Barthelemy, A., Spintronics with multiferroics, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 434221-11, (2008).

BIBES, M., Barthelemy, A., Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory, *Nature Materials News&Views*, 7, (2008).

CANEDY, C. L., Li, H., Alpay, S. P., Salamanca-Riba, L., Roytburd, A. L., Ramesh, R., Dielectric Properties in Heteroepitaxial Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Thin Films: Effect of Internal Stress and Dislocation-type Defects, *Applied Physics Letters*, 77, 1695-3, (2000).

CATALAN, G., Scott, J. F., Physics and Applications of Bismuth Ferrite, *Advanced Materials*, 21, 2463-2485, (2009).

CHEN, S.-W., Wu, J.-M., Unipolar resistive switching behavior of BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition, *Thin Solid Films*, 519, 499-504, (2010).

CHEONG, S.-W., Mostoyov, M., Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity, *Nature Materials*, 6, 13-20, (2007).

CHIBA, D., Sawicki, M., Nishitani, Y., Nakatani, Y., F. Matsukura H. Ohno, Magnetization vector manipulation by electric fields, *Nature*, 455, 515-518, (2008).

CHU, Y.-H., Martin, L. W., Holcomb, M. B., Gajek, M., Han, S.-J., He, Q., Balke, N., Yang, C.-H., Lee, D., Hu, W., Zhan, Q., Yang, P.-L., Fraile-Rodríguez, A., Scholl, A., Wang, S. X., Ramesh, R., Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic, *Nature Materials*, 7, 478-482, (2006).

DAGOTTO, E., Sergienko, I., Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites, *Physical Review B*, 73, 094434, (2006).

DZYALOSHINSKII, I., Title in Russian, *Sov. Phys. JETP* 10, 628, (1959).

EERENSTEIN, W., Marthur, N. D., Scott, J. F., Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, 442, 759-765, (2006).

FATUZZO, E., Merz, W. J., *Ferroelectricity*, North-Holland, Interscience (Wiley), Amsterdam New York, (1967).

FIEBIG, M., Th. Lottermoser, Frohlich, D., Goltsev, A. V. and Pisarev, R. V., Observation of coupled electrical and magnetic domains, *Nature*, 419, 818-820, (2002).

FRUTH, V., Popa, M., Calderon-Moreno, J. M., Anghel, E. M., Berger, D., Gartner, M., Anastasescu, M., Osiceanu, P., Zaharescu, M., Chemical solution deposition and characterization of BiFeO₃ films, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4417, (2007).

FUJINO S., Murakami, M., Anbusathaiah, V., Lim, S. H., Nagarajan, V., Fennie, C. J., Wuttig, M., Salamanca-Riba, L., Takeuchi, I., Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite, *Applied Physics Letters*, 92, 202904-3, (2008).

GARCIA, F. G., Riccardi, C. S., Simoes, A. Z., Lanthanum doped BiFeO₃ powders: Syntheses and characterization, *Journal of Alloys and Compounds*, 501, 25-29, (2010).

GAO, H., Nix, W. D., Surface roughening of heteroepitaxial thin films, *Annual Reviews of Materials Science*, 29, 173-36, (1999).

GINZBURG, V. L., On Polarization and Piezoeffect in Barium Titanate, *Soviet Physics JETP*, 19, 36-8, (1949).

HE, Feizhou, Wells, B. O., Ban, Z.-G., Alpay, S. P., Grenier, S., Shapiro, S. M., Si, Weidong, Clark, A., Xi, X. X., Structural phase transition in epitaxial perovskite films, *Physical Review B*, 70, 235405-10, (2004).

HEINDL, R., Srikanth, H., Witanachichi, S., Mukherjee, P., Heim, A., Matthews, G., Balachandran, S., Natarajan, S., Weller, T., Multifunctional ferrimagnetic-ferroelectric thin films for microwave applications, *Applied Physics Letters*, 90, 252507-3, (2007).

IAKOVLEV, S., Solterbeck, C.-H., Kuhnke, M., Es-Souni, M., Multiferroic BiFeO₃ films processed via chemical solution deposition: Structural and electrical characterization, *Journal of Applied Physics*, 97, 094901-6, (2005).

IGARASHI, K., Koumoto, K., Yanagida, H., Ferroelectric Curie Points at Perovskite-Type Oxides, *Journal of Materials Science*, 22, 2822-4, (1987).

JANG, H. W., Baek, S. H., Ortiz, D., Folkman, C. M., Das, R. R., Chu, Y. H., Shafer, P., Zhang, J. X., Choudhury, S., Vaithyanathan, V., Chen, Y. B., Felker, D. A., Biegalski, M. D., Rzchowski, M. S., Pan, X. Q., Schlom, D. G., Chen, L. Q., Ramesh, R., Eom, C. B., Strain induced polarization rotation in epitaxial (001) BiFeO₃ thin films, *Physical Review Letters*, 101, 107602-4, (2008).

JIANG, Q.-H., Nan, C.-W., Shen, Z.-J., Synthesis and Properties of Multiferroic La-Modified BiFeO₃ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 2123-2127, (2006).

JONA, F., Shirane, G., *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Pres, New York, (1962).

KATSURA, H., Nagaosa, N., Balatsky, A. V., Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets, *Physical Review Letters*, 95, 057205-4, (2005).

KATSURA, H., Balatsky, A. V., Nagaosa, N., Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets, *Physical Review Letters*, 98, 027203-4, (2007).

KHAN, M. A., Comyn, T. P., Bell, A. J., Leakage mechanisms in bismuth ferrite-lead titanate thin films on Pt/Si substrates, *Applied Physics Letters*, 92, 072908-3 (2008).

KHASSAF, H., Dragoi, C., Pintilie, I., Misirlioglu, I. B., Pintilie, L., Potential barrier increase due to Gd doping in BiFeO₃ layers in Nb:SrTiO₃-BiFeO₃-Pt structures displaying diode-like behavior, *Applied Physics Letters*, 100, 252903-4, (2012).

KHOMCHENKO, V. A., Karpinsky, D. V., Kholkin, A. L., Sobolev, N. A., Kakazei, G. N., Araujo, J. P., Troyanchuk, I. O., Costa, B. F. O., Paixão, J. A., Rhombohedral-to-orthorhombic transition and multiferroic properties of Dy-substituted BiFeO₃, *Journal of Applied Physics*, 108, 074109-5, (2010).

KIM, J. K., Kim, S. S., Kim, W.-J., Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃, *Materials Letters*, 59, 4006-4009, (2005).

KUKTA, R. V., Freund, L. B., Minimum energy configuration of epitaxial material clusters on a lattice mismatched substrate, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 45, 1835-25, (1997).

KUKUSHKIN, S. A., Osipov, A. V., Thin Film Condensation Processes, *Physics Uspekhi*, 41, 983-31, (1998).

KUMAR, M., Yadav, K.L., Varma, G.D., Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO₃ ceramics, *Materials Letters*, 62, 1159-1161, (2008).

KUROIWA, Y., Aoyagi S., Sawada A., Harada J., Evidence for Pb-O Covalency in PbTiO₃, *Physical Review Letters*, 87, 217601-4, (2001).

KWAK, B. S., Erbil, A., Wilkens, B.J., Budai, J. D., Chisholm, M. F., Boatner, L. A., Strain Relaxation by Domain Formation in Epitaxial Ferroelectric Thin Films, *Physical Review Letters*, 68, 3733-4, (1992).

LANDAU, L., Lifshitz, E. M., Pitaevskii, L. P., Electrodynamics of Continuous Media, 2nd Edition, Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics Volume 8, Translation from Russian, Elsevier, (1984). Pp: 77.

LANGJAHN, P. A., Lange, F. F., Wagner, T. and Rühle, M., Lattice mismatch accommodation in perovskite films on perovskite substrates, *Acta Materialia*, 46, 773-12, (1998).

LEE, S., Choi, T., Ratcliff II, W., Erwin, R., Cheong, S-W., Kiryukhin, V., Single ferroelectric and chiral magnetic domain of single-crystalline BiFeO₃ in an electric field, *Physical Review B*, 78, 100101-4, (2008).

LEVANYUK, A. P., Sigov, A. S., Defects and Structural Phase Transitions, 6, in Ferroelectricity and Related Phenomena, edited by W. Taylor, *Gordon and Breach Science Publishers*, (1988).

LIU, Fen, Ma, Ying, Yang, Feng ve Zhou Yichun, Schottky barrier height and conduction mechanisms in ferroelectric bismuth titanate, *Applied Physics Letters*, 96, 052012-3 (2010).

MARTIN, L. W., Crane, S. P., Chu, Y.-H, Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., Yang, C.-H, Balke, N. and Ramesh, R., Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 434220-13, (2008).

MATHUR, N., A desirable windup, *Nature News&Views*, 454, (2008).

MISIRLIOGLU, I. B., Okatan, M. B., Alpay, S. P., Asymmetric hysteresis loops and smearing of the dielectric anomaly at the transition temperature due to space charges in ferroelectric thin films, *Journal of Applied Physics*, 108, 034105-8, (2010).

MORIYA, T., Anisotropic super exchange interaction and weak ferromagnetism, *Physical Review* 120, 91, (1960).

NAGANUMA, H., Miura, J., Nakajima, M., Shima, H., Okamura, S., Yasui, S., Funakubo, H., Nishida, K., Iijima, T., Azuma, M., Ando, Y., Kamishima, K., Kakizaki, K., Hiratsuka, N., Annealing temperature dependences of ferroelectric and magnetic properties in polycrystalline Co-substituted BiFeO₃ films, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, 7574-7578, (2008).

PERTSEV, N. A., Zembilgotov, A. G., Tagantsev, A. K., Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films, *Physical Review Letters*, 80, 1988-1991, 1998.

PINTILIE, L., Alexe, M., Metal-Ferroelectric-Metal heterostructures with Schottky contacts 1. Influence of the ferroelectric properties, *Journal of Applied Physics*, 98, 124103-8 (2005).

PINTILIE, L., Boerasu, I., Gomez, M. J. M., Zhao, T., Ramesh, R., Alexe, M., Metal-Ferroelectric-Metal heterostructures with Schottky contacts 2. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films, *Journal of Applied Physics*, 98, 124104-9, (2005).

PRADHAN, S.K., Das, J., Rout, P.P., Das, S.K., Mishra, D.K., Sahu, D.R., Pradhan A.K., Srinivasu, V.V., Nayak, B.B., Verma, S., Roul, B.K., Defect driven multiferroicity in Gd doped BiFeO₃ at room temperature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 3614-3622, (2010).

QU, T. L., Zhao, Y. G., Xie, D., Shi, J. P., Chen, Q. P., Resistance switching and white light photovoltaic effects in BiFeO₃/Nb-SrTiO₃ heterojunctions, *Applied Physics Letters*, 98, 173507-3, (2011).

RAMESH, R., Spaldin, N., Multiferroics: Progress and prospects in thin films, *Nature Materials*, 6, 21-29, (2007).

ROJAC, T., Kosec, M., Budic, B., Setter, N., Damjanovic, D., Strong ferroelectric domain-wall pinning in BiFeO₃ ceramics, *Journal of Applied Physics*, 108, 074107-8, (2010).

ROYTBURD, A.L., Alpay, S. P., Nagarajan, V., Ganpule, C.S., Aggarwal, S., Williams, E.D., Ramesh, R., Measurement of Internal Stresses via the Polarization in Epitaxial Ferroelectric Thin Films, *Physical Review Letters*, 85, 190-194, (2000).

SCOTT, J. F., Multiferroic Memories, *Nature Materials*, 6, 256-257, (2007).

SHAW, T. M., Suo, Z., Huang, M., Liniger, E., Laibowitz, R.B., Baniecki, J.D., The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films, *Applied Physics Letters*, 75, 2129-2131, (1999).

SIMMONS, J. G., Richardson-Schottky effect in solids, *Physical Review Letters*, 15, 967-968, (1965).

SINGH, V. R., Garg, A., Agrawal, D. C., Structural changes in chemical solution deposited lanthanum doped bismuth ferrite thin films, *Applied Physics Letters*, 92, 152905-3, (2008).

SINGH, V. R., A. Garg, D. C. Agrawal, Structure and properties of lanthanum-doped bismuth ferrite thin films, *Solid State Communications*, 149, 734, (2009).

SLATER J. C., The Lorentz Correction in Barium Titanate, *Physical Review B*, 78, 748-14, (1950).

STRUKOV, B. A., Levanyuk, A. P., *Ferroelectric Phenomena in Crystals - Physical Foundations*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1998). Pp: 49.

TAGANTSEV, A. K., Sherman, V. O., Astafiev, K. F., Venkatesh, J., Setter, N., *Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications*, *Journal of Electroceramics*, 11, 5-66, (2003).

TOKURA, Y., Multiferroics-toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, 1145-1150, (2007).

USTINOV, A. B., Srinivasan, G., Kalinikos, B. A., Ferrite-ferroelectric hybrid wave phase shifters, *Applied Physics Letters*, 90, 031913-3, (2007).

VALASEK, J., Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, *Physical Review*, 15, pp. 537-1, (1920).

WEN, Z. W., Shen, X., Wu, D., Xu, Q., Wang, J., Li, A., Enhanced ferromagnetism at the rhombohedral-tetragonal phase boundary in Pr and Mn co-substituted BiFeO₃ powders, *Solid State Communications*, 150, 2081-2084, (2010).

WESSELINOWA, J. M., Apostolova, I., Theoretical study of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, 084108-7, (2008).

XU, J.-H, Ke, H., Jia D.-C., Wang, W., Zhou, Y., Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanopowders via a sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 472, 473-477, (2009).

YANG, C., Jiang, J.-S., Qian, F.-Z., Jiang, D.-M., Wang, C.-M., Zhang, W.-G., Effect of Ba doping on magnetic and dielectric properties of nanocrystalline BiFeO₃ at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 507, 29-32, (2010).

YANG, H., Luo, H. M., Wang, H., Usov, I. O., Suvorova, N. A., Rectifying current-voltage characteristics of BiFeO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterojunction, *Applied Physics Letters*, 92, 102113-3, (2008).

YUAN, G.L., Or, S.W., Wang, Y.P., Liu, Z.G., Liu, J.M., Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO₃ ceramics, *Solid State Communications*, 138, 76-81, (2006).

ZHENG, H., Wang, J., Lofland, S. E., Ma, Z., Mohaddes-Ardabili, L., Zhao, T., Salamanca-Riba, L., Shinde, S. R., Ogale, S. B., Bai, F., Viehland, D., Jia, Y., Schlom, D. G., Wuttig, M., Roytburd, A., Ramesh, R., Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures, *Science*, 303, 661-663, (2004).

ZHAO, T., Scholl, A., Zavaliche, F., Lee, K., Barry, M., Doran, A., Cruz, M. P., Chu, Y. H., Ederer, C., Spaldin, N. A., Das, R. R., Kim, D. M., Baek, S. H., Eom, C. B., Ramesh, R., Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature, *Nature*, 443, 823-829, (2006).

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 109M686
Proje Başlığı: Çoklu Ferroik İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yrd. Doç. Dr. İbrahim Burç Mısırlıoğlu (Yürütücü) Yrd. Doç. Dr. Ebru Menşur Alkoç (Araştırmacı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sabancı Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Orhanlı, Tuzla, 34956, İstanbul
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.07.2010-01.07.2012
Öz (en çok 70 kelime) Bu proje Sabancı Üniversitesi Malzeme Programı öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. İbrahim Burç Mısırlıoğlu yürütücülüğünde tamamlanmıştır. Proje çerçevesinde çoklu ferroik BiFeO ₃ malzemesinin çözeltilerden hem toz hem de ince film halinde sentezlenmesi başarılmıştır ve numunelerin elektriksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Aşırı yüksek kaçak akım problemi hem tozlarda hem de filmlerde ferroelektrik özelliklerin ölçümünü zorlaştırmıştır. Tozlarda katkılandırma ile Curie sıcaklıklarının kontrol edilebileceği gösterilmiştir, ince filmlerde de katkılandırma sayesinde kaçak akımların bir miktar önüne geçilebilmektedir.
Anahtar Kelimeler: Çoklu ferroikler, BiFeO ₃ , sol-jel sentezi, elektroseramik tozlar, ferroelektrik ince filmler, kaçak akım, elektriksel karakterizasyon.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: Dergi Makaleleri (Basılan): Dergi Makaleleri (Basılmış olanlar):

H. Khassaf, C. Dragoi, I. Pintilie, I. B. Misirlioglu and L. Pintilie, "Potential barrier increase due to Gd doping of BiFeO₃ layers in Nb:SrTiO₃-BiFeO₃-Pt structures displaying diode-like behavior", Applied Physics Letters, 100, 252903, (2012).

Yakın Gelecekte Gönderilecek Dergi Makaleleri:

"Effect of ionic radius of A-site dopants on the phase transition temperature of BiFeO₃", H. Khassaf, M. Khodabakhsh, I. B. Misirlioglu, E. M. Alkoy, S. Alkoy, M. A. Gulgun, Scripta Materiala dergisine gönderilmek üzere hazırlanmaktadır.

Uluslararası Konferans Hakem Değerlendirmeli Bildirileri:

2012 Fall MRS Meeting için H. Khassaf, C. Dragoi, I. Pintilie, I. B. Misirlioglu and L. Pintilie, "Gd doping of BiFeO₃ layers to reduce and control leakage in Nb:SrTiO₃-BiFeO₃-Pt structures displaying diode-like behavior" özet olarak gönderildi ve sunuma kabul edildi, konferans bildirisi de hakem değerlendirmesine yollanacaktır.

Tezler:

Master Tezi:

Hamidreza Khassaf, "Synthesis and electrical characterization of Bismuth Ferrite thin films", kabul edildi.

Master Tezi (Halen devam ediyor)

Mohammadreza Khodabakhsh, "Effect of ionic radius of A-site dopants on the transition temperature of BiFeO₃".

Ekte Bulunan "ARDEB Başarı Öyküsü Formu", "Kazanımlar" Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarının Başarı Öyküsü Niteliği Taşındığını Düşünüyorsanız "ARDEB Başarı Öyküsü Formu"nu doldurunuz.