

Perovskit Yapıdaki Kristallerde İzotop Yerleştirmenin Etkisi

Bahattin ERDİNÇ¹

¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 65080 Van

Özet: Perovskit yapıdaki ferroelektrikte yumuşak optik fonona karşılık gelen kuvvet sabiti üzerine izotop etkisi teorik olarak incelenmiştir. Sonlu sıcaklıkta Matsubara green fonksiyonu formalizminde daha yüksek dereceli köşe (vertex) terimli kuantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme modeli kullanılarak: yumuşak optik fonon frekansının teorisi, ferroelektrik faz geçişiyle ilişkili olan enine optik fonona karşılık gelen kuvvet sabitinin hem sıcaklığa hemde enine optik kipi indirgenmiş kütlelerine bağlılığı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İndirgenmiş kütle, Frekans, Geçiş sıcaklığı, Yumuşak fonon

Effect of Isotope Investigation in Perovskite Type Crystals

Abstract: The isotope effect on the force constant corresponding to soft optic phonon in perovskite -type ferroelectrics is discussed theoretically. Using quantum-mechanical electron-phonon interaction model with a higher order vertex term in matsubara green function formalism at finite temperature; the theory of the frequency of soft optic phonon, both temperature and reduced mass of the soft optic phonon dependency of the force constant corresponding to soft optic phonon related to the ferroelectric phase transition are discussed.

Key Words: Reduced mass, Frequency, Transition temperature, Soft phonon

Giriş

Ferroelektrik kristallere izotop yerleştirmenin bu kristallerin özelliklerinde önemli değişimler meydana getirdiği ve bu kristallerin fiziğinin daha iyi anlaşılmasına yol açtığı bilinmektedir. Bu, özellikle hidrojen bağlı ferroelektriklerde gözükmektedir. Hidrojen bağlı ferroelektriklerde iki izotop arasındaki (hidrojen ve döteryum) büyük kütle farkından dolayı döteryum yerleşimi çok büyük etkilere yol açmaktadır.

Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin fiziksel özellikleri, izotop yerleştirme sonucunda etkilenirler. Fakat bu etkilenmenin derecesi küçüktür. Ancak, Itoh ve ark. tarafında elde edilen buluş önemli bir gelişme sağlamıştır (Itoh ve ark., 1999). SrTaO₃'ün kuantum paraelektrikliği birçok araştırmacının çok ilgisini çekmiştir, çünkü paraelektrik fazın kuantum mekaniksel kararlılığı, dielektrik malzemelerde kuantum etkinin ilk örneği olarak ifade edilmiştir. Son zamanlarda, düşük sıcaklıklarda SrTaO₃ kristalinde doğal ¹⁶O atomlarının yerine izotopu ¹⁸O'le değişmesi ferroelektrikliği indüklediği gösterilmiştir (Bussmann ve ark., 2000; Ruiping ve Itoh, 2001; Kvyatkovskii, 2000; Konsin ve Sorkin, 2003).

Slater, perovskit yapıdaki ferroelektriklerinin Curie noktasında meydana gelen dielektrik bozulmayı bu yapıdaki atomlarının bir çifti arasında büyük Lorenz faktörünün bir sonucu olduğunu söylemiştir (Slater, 1950). Değişik yazarlar, perovskit yapıdaki ferroelektriklerin nedenini açıklamak için sıcaklığa bağlı yumuşak enine optik kipi ileriye sürmüşler. Daha sonra, sıcaklığa bağlı yumuşak enine optik kip kızılötesi yansıma ölçümleriyle ve elastik olmayan nötron saçılma deneyleriyle gözlenmiştir (Scott, 1974). Ferroelektrikliğin daha detaylı ve daha nicel incelenmesi için bu temel düşünceler önemli basamaklar teşkil etmiştir.

Bu çalışmada perovskit kimyasal formülü perovskit yapıdaki ferroelektriklerdeki faz geçişlerinde yumuşak optik fonona karşılık gelen kuvvet sabitinin \tilde{k}_f , üzerine

izotop etkisi teorik olarak incelenmiştir. Sonlu sıcaklıkta yüksek dereceli köşe terimli kuantum-mekaniksel elektron-fonon etkileşme yöntemiyle yumuşak optik fononun frekansının teorisi açıklanmıştır. Yine bu model yardımıyla ferroelektrik faz geçişiyle ilişkili olan enine optik fonona (yumuşak optik fonon) karşılık gelen kuvvet sabitinin hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağlılığı hesaplanmıştır. Ayrıca, bu kuvvet sabitinin yapısı ve mikroskobik doğası incelenmiştir.

Materyal ve Yöntem

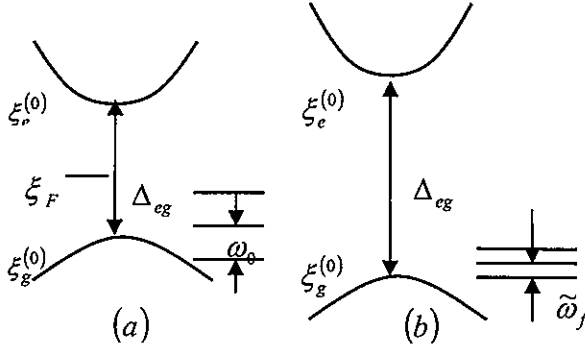
Dielektrik malzemelerde yapısal faz geçişleri üzerine hidrojen olmayan izotop etkilerinin incelenmesi fonon dinamikleriyle ilişkili olan geçişlerin mekanizmalarını açıklamak için çok önemli olmuştur. Dielektrik malzemelerde faz geçişlerinin değişik tipleri üzerine hidrojen olmayan izotop etkileri rapor edilmiştir. BaTiO₃ (ferroelektrik) ve PbZrO₃ (antiferroelektrik) için ferroelektrik veya antiferroelektrik faz geçişi üzerine izotop etkileri gösterilmiştir (Hidaka ve Oka, 1990 ; Shigemetsu ve ark., 2000).

Fröhlich Hamiltoniyen'inden yararlanılarak elektron-fonon etkileşmesi durumunda sistemin Hamiltoniyeni;

$$H = \sum_k \left(\xi_{e,k}^{(0)} c_{e,k}^+ c_{e,k} + \xi_{g,k}^{(0)} c_{g,k}^+ c_{g,k} \right) + \hbar \omega_0 \left(a^+ a + 1/2 \right) + \sum_k \lambda_k \left(a^+ + a \right) \left(c_{e,k}^+ c_{g,k} + c_{g,k}^+ c_{e,k} \right). \quad (1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $\xi_{e,k}^{(0)}$ ve $\xi_{g,k}^{(0)}$ sırasıyla k dalga vektörüyle perturbe olmamış uyarılan durumun elektronik band enerjisi ve temel durumun band enerjisidir. $c_{e,k}^+$ ve $c_{e,k}$; $c_{g,k}^+$ ve $c_{g,k}$; a^+ ve a sırasıyla uyarılmış durumun, taban durumun ve fononun yaratma ve yok etme operatörleridirler. Denklem 1'deki Hamiltoniyen'in parametreleri ve terimlerin anlamları literatürde verilmiş ve incelenmiştir (Hidaka, 1993). Bundan dolayı, bu çalışmada bu terimler detaylı bir şekilde incelenmemiştir.

Elektron-fonon teorisine göre, perovskit oksitlerde ferroelektriklik, oksijen $2p$ (valans bandı) durumları ile titanyum (Ti) veya niyobyum (Nb) $3d$ (iletim bandı) durumlarının dinamik hibridasyonu tarafından oluşmaktadır. Bu nedenle, geniş aralıklı dielektriklerde elektron-fonon etkileşme modeli Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Elektron-fonon etkileşme modeli.

Elektron ve fononun perturbe olmamış Green fonksiyonu sırasıyla $G^{(0)}$ ve $D^{(0)}$ şeklinde tanımlanmıştır (Mahan, 1986). Matsubara formalizminde elektron ve fononun Green fonksiyonları;

Şekil 1a etkileşimsiz durumu gösterirken, Şekil 1b etkileşmeli durumu göstermektedir. Elektron-fonon etkileşmesi esnasında Şekil 1b'deki iletim ve valans band aralığı genişlerken, fononun frekansı azalmaktadır. ξ_F Fermi seviyesidir ve taban durumu elektronik seviyesi $\xi_g^{(0)}$ ile uyarılmış durum elektronik seviyesi $\xi_e^{(0)}$ 'nin tam ortasındadır. Burada taban durumun elektronik seviyesi $\xi_g^{(0)}$, Fermi seviyesinden ξ_F çok çok düşük olduğu ve uyarılmış durumun elektronik seviyesi ise $\xi_e^{(0)}$ Fermi seviyesinden çok daha büyük olduğu kabul edilmektedir. Burada Fermi seviyesi sıfır olarak ($\xi_F = 0$) ele alınmaktadır.

Tüm hallerde yüksek sıcaklık fazı daha yüksek simetriye sahip olmaktadır. Sıcaklık kritik sıcaklığa doğru azaldıkça yumuşak kipe eşlik eden yerdeğiştirme büyümeye başlamaktadır. Dolayısıyla, iyonik katılardaki pozitif ve negatif iyonların enine optik yumuşak kipine eşlik eden, zıt yönlerdeki yerdeğiştirmeleri düşük sıcaklık fazının kalıcı bir elektriksiz kutuplanmasına sebep olmaktadır (Şekil 1).

$$G_{g,e}^{(0)} = \frac{1}{i\omega - \xi_{g,e}} \quad (2)$$

$$D^{(0)}(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_0 - i\delta}$$

şeklinde verilir. Burada g ve e sırasıyla temel durumu ve uyarılmış durumu işaret etmektedir. $\omega = \pi(2n+1)/\beta$

elektronların Matsubara frekansı, $\omega_0 = 2\pi n/\beta$ fononların Matsubara frekanslarıdır ve n bir tamsayıdır.

Etkileşen fononlar için Dyson denklemi;

$$D(\omega) = \frac{2\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2 - 2\omega_0 P(\omega)} \quad (3)$$

şeklinde tanımlanır (Mahan, 1986). Burada P fononun öz enerjisidir.

Bulgular ve Tartışma

Yumuşak optik fononun indirgenmiş kuvvet sabitinin kuantum mekaniksel teorisi: Kuantum mekaniksel elektron-fonon etkileşmesinin genel ilkeleri doğrultusunda yumuşak fononun kuvvet sabiti iki kısma ayrılmıştır. Birincisi, sıfır sıcaklıkta yumuşak optik fononun kuvvet sabiti sıcaklıktan bağımsız ve atomik kütleyle bağlı olduğu gösterilmiştir. İkincisi, sonlu sıcaklıkta optik fononların anharmonikliğinden meydana gelen kuvvet sabitinin hem kütleyle hem de sıcaklığa bağlı olduğu ifade edilmiştir.

Ferroelektrik faz geçişiyle ilişkili olan enine optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin, $k_f(T)$, mikroskobik doğası ve yapısı incelenmiştir.

Düşük sıcaklık aralığında farklı pertürbasyonların varlığı, kuantum etkinin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Örgü dinamiği teorisinin genel ilkeleri doğrultusunda genelleştirilmiş kuvvet sabiti, $k_f(T)$, harmonik kuvvet

sabitleri k_h ve sıcaklık bağımlı anharmonik terimlerin

$k_{ah}(T)$ toplamı olarak yazılmaktadır. Keyfi bir polar enine optik fonon kipinin harmonik kuvvet sabiti, k_h , kısa erimli etkileşmeler k^{sr} ve hücreler arası dipol-dipol etkileşmelerin k^{dd} katkısından oluşmaktadır.

Ferroelektrik faz geçişi ile ilişkili enine optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabiti;

$$k_f(T) = \mu_{TO} \omega_f^2(T) = k_h + k_{ah}(T) = k^{sr} + k^{dd} + k_{ah}(T) \quad (4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, μ_{TO} yumuşak optik fononun veya enine optik fononun (TO) indirgenmiş kütleisidir, ω_f yumuşak optik fononun frekansdır ve sıcaklıktan bağımsız harmonik kuvvet sabiti $k_h = k^{sr} + k^{dd}$ şeklinde yazılmıştır.

Ferroelektrik faz geçişinin, yumuşak optik fonon kavramıyla ilişkili olmasından dolayı, örgüdeki bazı optik fononların normal titreşimleri kristali kararsız duruma soktuğu söylenebilir. O zaman, bu optik fononlar belirli kararsız fononları (yumuşak optik fonon) oluştururlar. Bu yumuşak optik fononun frekansı ferroelektrik faz geçiş sıcaklığında neredeyse sıfır olmaktadır. Bunun anlamı, bu yumuşak optik fonona karşılık gelen titreşimin faz geçiş sıcaklığında donmuş olması ve sonlu bir dipol moment değerine sahip, simetrisi farklı olan yeni bir yapı

üretmesidir. Yumuşak fononun frekansı üzerine hem sıcaklığın hem de izotop yerleştirmenin etkisinin varlığı, sonlu sıcaklıkta yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel elektron-fonon etkileşme yöntemiyle bulunabilir.

Ferroelektrik faz geçişine sebep olan yumuşak optik fononun kuvvet sabitinin hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağıllığı hesaplanırken, sıcaklığa bağlı Matsubara Green fonksiyonundan faydalanılmıştır. (Mahan, 1986 ; Kadanoff ve Baym, 1962).

Etkileşme teriminde potansiyel (V) yeterince küçük alınır, iterasyon sonucunda sonlu sıcaklıkta fononun öz enerjisi, harmonik ve harmonik olmayan terimlerin toplamı şeklinde yazılabilir;

$$P = P^{(0)} + P^{(1)} + P^{(2)} + \dots \quad (5)$$

Genellikle, $P^{(1)} + P^{(2)} + \dots$ terimine köşe terimi denilmektedir. Aslında, denklem 5'in sağındaki ifadeler sırasıyla fonon öz enerjisinin sıfırinci, birinci ve ikinci köşe terimlerini temsil etmektedirler. Yumuşak optik fononun kuvvet sabitinin üzerine izotop yerleştirmenin etkisinin önemi, köşe terimlerinden anlaşılır.

Fononun öz enerjisine harmonik katkı $P^{(0)}$;

$$P^{(0)}(i\omega) = \frac{2\lambda^2}{\beta} \sum_{\omega} G_g^{(0)}(\xi_g, i\omega) x G_e^{(0)}(\xi_e, i\omega + i\omega_0) \quad (6)$$

olarak yazılır. Burada λ etkileşme katsayısıdır ve atomik kütleyle bağıllıdır, ve değeri $\lambda \approx 1/(\omega_0 \mu)^{1/2}$ olarak değişmektedir (Konsin ve Sorkin, 2003).

Benzer şekilde fonon öz enerjisinin birinci köşe terimi, $P^{(1)}$, aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$P^{(1)}(i\omega) = -\frac{2\lambda^2}{\beta} \sum_{\omega} G_x^{(0)}(\xi_x, i\omega) G_e^{(0)}(\xi_e, i\omega + i\omega_0) \times \frac{\lambda^2}{\beta} \sum_{\omega'} G_g^{(0)}(\xi_g, i\omega') G_e^{(0)}(\xi_e, i\omega' - i\omega_0) D^{(1)}(i\omega) \quad (7)$$

İndirgenmiş fonon frekansının $\omega(T)$ sıcaklığa bağıllığının hesaplanması için denklem 3'deki payda sıfıra eşitlenip ve daha sonra denklem 6 ve 7 kullanılarak;

$$\omega^2 = \frac{\omega_0^2 |A|}{T_c} (T - T_c) \quad (8)$$

$$A = \left(\frac{4\lambda^2}{\omega_0 \Delta_{eg}} - \frac{8\lambda^4}{\omega_0 \Delta_{eg}^3} - 1 \right)$$

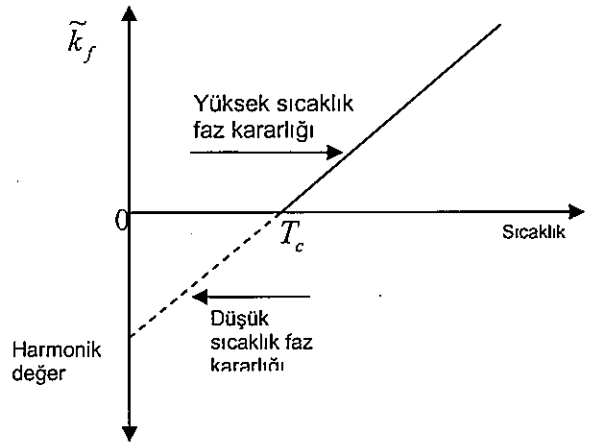
şeklinde elde edilir. Burada, $\Delta_{eg} = \xi_e - \xi_g$ band aralığıdır.

Sonlu sıcaklıkta enine optik fonona karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitinin, k_f , yumuşak optik fononun sıcaklığa bağıllı genelleştirilmiş frekansının karesi, ω_f^2 , ile indirgenmiş kütle, μ , çarpımı şeklinde elde edilebilir. Bu durumda;

$$k_f = \mu \omega_f^2 = \frac{k_0 |A|}{T_c} (T - T_c) \quad (9)$$

ifadesi bulunur. Burada, k_f 'nin sıcaklıkla değişmesi örgünün ısıl genişmesi ve diğer anharmonik örgü etkileşmelerinden kaynaklandığı söylenir.

Denklem 9'e dayanılarak yumuşak kipin kuvvet sabitinin sıcaklığa bağıllığı Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de k_f 'nin sıcaklık bağıllığı verilmiştir. Sıcaklık arttıkça k_f değeri artmakta ve daha az negatif olmaktadır. En sonunda k_f 'nin değeri sıfıra ulaşmakta ve bu noktanın üzerindeki sıcaklarda yüksek simetri fazı kararlı kalmaktadır. k_f 'nin sıfır olduğu sıcaklık ikinci mertebeden faz geçişi olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2. Yumuşak kip frekansının sıcaklığa bağlı gösterimi.

Şekil 2 tersine çevrilerken incelenirse, yüksek sıcaklık fazından sıcaklığı düşürerek, frekansı azalan bir fonona sahip olunur ve sonunda fononun frekansı sıfıra ulaşır. Bu noktada, düşük simetrik yapı yerdeğişimli faz geçişi sergilemektedir ve fonon frekansı yumuşamaktadır. Çünkü, fonon frekansının değeri sıcaklığı düşürmekle yumuşamaktadır. Bu fonon yumuşak fonon olarak adlandırılır.

Sonuç

Bu çalışmada, sonlu sıcaklıkta yüksek dereceli köşe terimli kuvantum mekaniksel etkileşme modeli kullanılarak: Ferroelektrik faz geçişine neden olan yumuşak optik fonona karşılık gelen kuvvet sabitinin, sonlu sıcaklıkta sıcaklıktan bağımsız ve sıcaklığa bağıllı olan iki terimin toplamı şeklinde elde edilmiştir. Ferroelektriğe sebep olan yumuşak enine optik fononun kuvvet sabitinin hem sıcaklığa hem de atomik kütleyle bağıllı olduğu bulunmuştur. Faz geçişi ile ilişkili olan kuvvet sabitinin, yumuşak optik fononun indirgenmiş kütleyle doğru orantılı olduğu elde edilmiştir. Yani, hafif izotopla zenginleştirilmiş örgünün kuvvet sabiti, daha ağır izotopla zenginleştirilmiş örgünün kuvvet sabitinden daha küçük olduğu bulunmuştur. Çünkü hafif izotopla zenginleştirilmiş

örgü, ağır izotopla zenginleştirilmiş örgüden daha fazla sıfır nokta sapmaya sahip olmaktadır. Bundan dolayı, genelleştirilmiş kuvvet sabiti hem sıcaklıkla hem de indirgenmiş kütleyle doğru orantılı olarak değişmektedir.

Kaynaklar

- Bussmann, A. H., Buttner, H., and Bishop, A. R., 2000. Stabilization of Ferroelectricity in Quantum Paraelectrics by Isotopic Substitution. *J.Phys.Con.Mat.*, 12: L115-L120.
- Hidaka, T., Oka, K., 1990. Nonhydrogen Isotope Effects on Structural Phase Transitions in Dielectric Crystals. *Phys. Rev. B*, 42: 8295-8304.
- Hidaka, T., 1993. Theory of The Non-hydrogen-Isotope Effect on Displacive-Type Ferroelectricity. *Phys. Rev. B*, 48: 9313-9320.
- Itoh, M., Wang, R., Inaguma, Y., Yamaguchi, T., Shan, Y. J., and Nakamura, T., 1999. Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite. *Phys. Rev. Let.*, 82: 3540-3543.
- Konsin, P., Sorkin, B., 2003. Microscopic Electron-Phonon Theory of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. *Ferroelectrics*, 270: 399-404.
- Kvyatkovskii, O. E., 2000. Quantum Effects in Incipient and Low-Temperature. *Ferroelectrics. Phys. Solid State*, 43: 1401-1419.
- Mahan, G. D., 1986. *Many Particle Physics*. Plenum Press, New York.
- Ruiping, W., Ve Itoh, M., 2001. Suppression of the quantum fluctuation in ¹⁸O-enriched strontium titanate. *Phys. Rev. B*, 64: 174104.
- Shigematsu, H., Nakadaira, H., Futatsugi, T., and Matsui, T., 2000. Ti Isotope Effect on Ferroelectric Phase Transition of PbTiO₃ Studied by Heat Capacity Measurement. *Elsevier, Thermochimica Acta*, 352-353.
- Slater, J. C., 1950. The Lorentz Correction in Barium Titanate. *Phys. Rev.*, 78: 748-761.
- Scott, J. F., 1974. Soft Mode Spectroscopy: Experimental Studies of Structural Phase Transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 46: 83-128.