

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

Fe^{3+} KATKILI KATMANLI ÜÇLÜ TALYUM
KALKOJENLERDE YAPISAL FAZ
GEÇİŞLERİNİN ELEKTRON
PARAMANYETİK REZONANS TEKNİĞİ
(EPR) İLE İNCELENMESİ

Muhammed AÇIKGÖZ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2007

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

Fe³⁺ KATKILI KATMANLI ÜÇLÜ TALYUM
KALKOJENLERDE YAPISAL FAZ
GEÇİŞLERİNİN ELEKTRON
PARAMANYETİK REZONANS TEKNİĞİ
(EPR) İLE İNCELENMESİ

Muhammed AÇIKGÖZ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Faik A. MİKAİLOV

GEBZE
2007

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Fe^{3+} Katkılı Katmanlı Üçlü Talyum Kalkojenlerde Yapısal Faz Geçişlerinin Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği (EPR) ile İncelenmesi

YAZAR ADI : Muhammed AÇIKGÖZ

Fe^{3+} katkılı TlGaSe_2 tek kristalinin 15-300 K sıcaklık aralığındaki EPR araştırmalarının sonuçları sunuldu. 110 K' nin altındaki sıcaklıklarda EPR spektrasında kayda değer değişimler gözlemlendi. Bu değişimler güçlü yarıma ve ilave rezonans çizgilerinin ortaya çıkması olarak belirmektedir. Sonuç olarak, 110 K' de gözlemlenen faz geçişi kristal katmanlarının bu faz geçişi sırasında birbirine yapışmasının bir neticesi olan zikzak şekilde yeniden düzene girme ile birlikte oluşan Tl iyonlarının farklı gruplarının eşdeğer olmayan yerdeğiştirmeleri ile açıklandı.

Buna ek olarak, Fe katkılı TlGaSe_2 kristalinin EPR çalışması, kristal yapısındaki farklı tetrahedron dizinlerinde yerleşik manyetik olarak eşdeğer olmayan en az iki çeşit Fe^{3+} merkezlerinin katkılarından kaynaklanan rezonans çizgileri ortaya koymaktadır.

Fe katkılı TlInS_2 tek kristalinin 5–300 K sıcaklık aralığındaki düşük sıcaklık EPR araştırmalarının sonuçları sunuldu. InS_4 tetrahedronlarının merkezlerinde yerleşik Fe^{3+} merkezlerinden kaynaklanan EPR sinyalleri gözlemlendi. Neticede, TlInS_2 kristalinin düşük sıcaklık EPR çalışmasında rezonans çizgilerinin sıcaklığı düşürdükçe, özellikle 200 K' den düşük sıcaklıklarda, küçük bir kayma ve dikkate değer yarıma gösterdikleri gözlemlenmiştir. Bu değişimler ferroelektrik faz geçişinin etkisi olarak düşünülmüştür. Düşük sıcaklık yarımlarının, katmanların düzleminde yerleşik Tl iyonlarının iki farklı Tl atomu grubunun antiparalel yerdeğiştirmesi şeklinde gerçekleşen yeniden düzene girmeleri ile alakalı olduğu sonucuna varıldı.

Ayrıca rezonans alanların rotasyonel desenleri düşük sıcaklıklarda rezonans merkezlerinin sayısındaki ikiye katlanmayı ortaya çıkarmaktadır. Başlangıç

simülasyonları ikiye katlanmanın, fine yapı yarılmasının büyüklüğü hemen hemen aynı olduğu halde, merkezlerin temel eksen sisteminin rotasyonu ile alakalı olduğunu göstermektedir.

Yine bu çalışmada, paramanyetik Fe^{3+} katkılı TlGaS_2 kristalinin 5-300 K sıcaklık aralığında düşük sıcaklık EPR spektrasının sonuçları verilmiştir. Fe^{3+} merkezlerin düşük sıcaklık EPR spektrasının bilgisayar simülasyonlarının başlangıç sonuçları düşük sıcaklıklarda rezonans merkezlerinin çiftlenmesini göstermemektedir. TlGaS_2 kristalinin rezonans çizgilerinin oda sıcaklığı ve düşük sıcaklık değerleri arasındaki ilişki TlGaS_2 'nin eşyapılı bileşiklerindeki ilişkilerin tersidir. TlGaS_2 kristalinin eşyapılı bileşikleri olarak, TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerinin düşük sıcaklık EPR spektraları çiftlenme gösterirken TlGaS_2 'nin oda sıcaklığı EPR spektrası çiftlenme göstermektedir.

Tl üçlü kalkojenlerinin rezonans çizgilerinin oda ve düşük sıcaklık ilişkileri düşünüldüğünde düşük sıcaklıklarda TlGaS_2 kristalindeki durum hakkında şu sonuca varmaktayız: Tl atomları zikzak hizalanmalarını yitirirler ve Tl zincirleri üzerinde eş yapısal pozisyonlara sahip olurlar.

GaSe_4 , GaS_4 ve InS_4 tetrahedralleri arasında yerleşik Tl atomlarının düşük sıcaklıklardaki yerdeğiştirmelerine ilişkin olası modeller belirlendi. Genel olarak, Tl atomlarının katmanların düzlemine göre yeniden düzene girmeleri irdelendi.

EPR deneylerinin analizlerinden elde edilen sonuçlar irdelenen teorik yaklaşımlarla birleştirildiğinde Tl atomlarının yerdeğiştirmelerine ilişkin 5 farklı model geliştirildi.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Investigation of Structural Phase Transitions in Fe^{3+} Doped Ternary Thallium Chalcogenides by Electron Paramagnetic Resonance Technique (EPR)

AUTHOR: Muhammed AÇIKGÖZ

The results of EPR investigations of Fe^{3+} doped TlGaSe_2 single crystals in the temperature range of 15-300 K are presented. Considerable changes of EPR spectra were observed at the temperatures below 110 K, which are associated with a strong splitting and appearance of additional resonance lines. As a result, one can conclude that the observed phase transition at 110 K is occurred with the non-equivalent displacements of different groups of Tl ions accompanied by their zigzag rearrangement in a result of sticking of crystal layers during structural phase transition at about 110 K.

Additionally, EPR study of TlGaSe_2 crystal doped by paramagnetic Fe ions showed that the resonance lines originate from the contributions of at least two types of magnetically non-equivalent Fe^{3+} centers localized at different tetrahedron arrays of the crystal structure.

The results of low temperature EPR investigations of Fe doped TlInS_2 single crystals in the temperature range 5–300 K are presented. The EPR signal due to Fe^{3+} centers located at the centers of InS_4 tetrahedrons has been observed. It has been established that the resonance lines exhibit a slight shift and remarkable splitting at the temperatures lower than 200 K, which is attributed to the effect of the ferroelectric phase transition. It is concluded that the low-temperature splittings are related to the rearrangement of Tl atoms in the plane of layers, which is accompanied by antiparallel displacements of two different groups of Tl atoms.

Moreover, the rotational patterns of the resonance fields reveal a doubling of the number of centers at low temperatures. The preliminary simulation indicates that the doubling is related to the rotation of the principal axis system of the centers, while the magnitude of fine structure splitting is nearly the same.

Also, in the present work the results of low temperature EPR spectra of paramagnetic Fe^{3+} doped TlGaS_2 crystals in the temperature range 5–300 K are presented. The preliminary results of our computer simulations of the low temperature EPR spectra of Fe^{3+} centers indicate no doubling of the resonating centers at low temperatures. The relation between the resonance lines of room temperature and low temperature in TlGaS_2 crystal is opposite to the relations in isostructural compounds of TlGaS_2 . As being the isostructural compounds of TlGaS_2 , low temperature EPR spectra of TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals exhibit doubling while room temperature EPR spectra of TlGaS_2 exhibits doubling.

On considering the relations of room and low temperatures of resonance lines of Tl ternary chalcogenides, we make a conclusion about the situation in TlGaS_2 crystal at low temperatures: Tl atoms lose their zigzag alignment and have the equal structural positions on Tl chains.

We present possible models for Tl atoms located among the GaSe_4 , GaS_4 and InS_4 tetrahedral cavities at low temperatures. Generally, rearrangements of Tl atoms according to the plane of layers were considered.

Combining the results of the analysis of low temperature EPR measurements with the examined theoretical considerations we concluded 5 different models about the displacements of Tl atoms.

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanım Sayın Doç. Dr. Faik MİKAILOV'a, hiç bir zaman esirgemediği bilimsel katkıları ve dostane yaklaşımından dolayı müteşekkir olduğumu belirtmek isterim. Gerçek anlamda bir bilim merkezi olduğunu düşündüğüm GYTE Fizik bölümünün değerli başkanı hocam Sayın Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a ülkemize böyle güzide bir bölüm kazandırdığı için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, uzun bir süreç olan doktora eğitimim boyunca oluşan sıcak ortamın değerli birer parçası olan ve yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarıma ve Arş. Gör. Sinan KAZAN başta olmak üzere tüm asistan arkadaşlarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	6
2.1. Manyetik Rezonansın Genel Prensibi	6
2.2. Kristal Alan Teorisi	10
2.2.1. Kristal Alan Potansiyeli	15
2.2.2. İndirgenmeyen Tensör Operatörleri	24
2.2.3. Eşdeğer Operatörler	29
2.3. Spin Hamiltonyanı	32
2.4. Yapısal Faz Geçişleri	40
3. DENEYSEL ETMENLER	43
3.1. İncelenen Örnekler	44
3.2. EPR: Genel Esasları	44
3.3. EPR Spektrometresi	48
3.4. EMX Spektrometresi	52
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	53
4.1. Fe ³⁺ Katkılı TlGaSe ₂ Kristalinin Düşük Sıcaklık EPR Ölçümlerinin Sonuçları	53
4.2. Fe ³⁺ Katkılı TlInS ₂ Kristalinin Düşük Sıcaklık EPR Ölçümlerine İlişkin Gözlemler ve Değerlendirmeler	70
4.3. Fe ³⁺ Katkılı TlGaS ₂ Kristalinin Düşük Sıcaklık EPR Ölçümlerinin Sonuçları	88

4.4. Tl Atomlarının Distorsiyonuna İlişkin modeller	97
4.4.1. Modeller Hakkında Teorik Düşünceler	98
4.4.2. Modeller	99
4.4.2.1. Model 1	101
4.4.2.2. Model 2	103
4.4.2.3. Model 3	104
4.4.2.4. Model 4	106
4.4.2.5. Model 5	107
5. SONUÇLAR	109
5.1. TlGaSe ₂ Kristaline İlişkin Sonuçlar	109
5.2. TlInS ₂ Kristaline İlişkin Sonuçlar	109
5.3. TlGaS ₂ Kristaline İlişkin Sonuçlar	110
5.4. Modellere İlişkin Sonuçlar	111
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	118
EK.1 Neden EPR cihazı soğurulma çizgilerinin türevini verir?	
EK.2 Wigner-Eckart Teoreminin İspatı	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

T_C	Curie sıcaklığı
α_0	Serbest enerjideki sıcaklık bağımlı terim ile ilgili sabit parametre
χ	Dielektrik alınganlık
P_s	Kendiliğinden polarizasyon
ω	Açısal frekans
ω_0	Sistemin öz açısal frekansı
q_s	Brillouin bölgesinde yumuşayan modun dalga vektörü
h	Boltzman sabiti
x	Konum koordinatı
λ	Dalga boyu
k	Dalga vektörü
C	Oranlı faz
C_1	Birinci oranlı faz
C_2	İkinci oranlı faz
IC	Oransız faz
IC_1	Birinci oransız faz
IC_2	İkinci oransız faz
C_{2h}^6	Simetri grubu
$\text{\AA}$	Angström
q_c	Oranlı faza geçişin dalga vektörü
q_i	Oransız faza geçişin dalga vektörü
δ	Oransızlık parametresi
T_{il}	Oransız faza geçiş sıcaklığı
T_{cl}	Oranlı faza geçiş sıcaklığı
T_{tr}	Zayıf ferroelektrik faza geçiş sıcaklığı
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
T_1	Spin-latis rahatlama zamanı
$\vec{S}$	Spin operatörü
$\vec{B}$	Manyetik alan
β	Bohr manyetonu

$\vec{M}$	Mıknatıslanma
$\vec{\mu}$	Manyetik moment
M_0	Mıknatıslanmanın denge büyüklüğü
T_2	Spin-spin veya enine rahatlama zamanı
w	Larmor frekansı
e	Deformasyon matrisi
g	g-faktörü
K_n	Hyperfine yarılmaları
D_n	Fine yapı sabiti
V	Kristal potansiyeli
eV	Elektronvolt
Δ	Toplam enerji yarılmaları
R	Metal-ligand uzaklığıdır
r	d orbitalinin yarıçapıdır
Z_{lm}	Tesseral Harmonikler
Q	Boyutsuz sabit
KA	Kristal alan
TSCC	Tris-sarcosine calcium chloride
BCCD	Betaine calcium chloride dihydrate
O_k^q	Eşdeğer Operatörler
B_k^q	Eşdeğer Operatörler ile birlikte anılan parametreler
H_{CF}	Kristal alan Hamiltonyanı
ΔE_n	Sıfır alan yarıлма enerjileri
Q	Kavitenin kalite faktörü
ENDOR	Electron-Nuclear Double Resonance
NQR	Nükleer quadrupol rezonans

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yük dağılımları: (a) kübik, (b) tetrahedral, (c) oktahedral, ve (d) kare düzlemsel artı aksiyel (tetragonal distorsiyona uğramış oktahedral)	14
2.2. Kristal alan d orbital yarılma diagramları	15
2.3. Tetragonal (a) ve trigonal (b) distorsiyona uğramış yüklerin oktahedral dizini	15
2.4. Uzak mesafeli ($R_1, R_2 > r$) L_1 ve L_2 ligandlarından ortaya çıkan keyfi bir $P = P_{(r, \theta, \phi)}$ noktasındaki kristal alan potansiyelinin açılımını elde etmek için kullanılan koordinatlar.	17
3.1. Ölçüm yapılan düzlemlere ilişkin tanımlamalar.	43
3.2 InS ₄ , GaSe ₄ veya GaS ₄ tetrahedronlarından oluşan üçlü katmanlı TI kolkojenlerin kristal yapısı	45
3.3. Blok Diyagram	51
4.1. TlGaSe ₂ kristalindeki Fe ³⁺ iyonlarının değişik sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemi boyunca uygulanması ile ölçülmüş EPR spektrası.	54
4.2. TlGaSe ₂ kristalindeki Fe ³⁺ iyonlarının değişik sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanması (out-of-plane 2dik) ile ölçülmüş EPR spektrası	55
4.3. TlGaSe ₂ kristalindeki Fe ³⁺ iyonlarının değişik sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanması (out-of-plane 1par) ile ölçülmüş EPR spektrası	56
4.4. TlGaSe ₂ kristalindeki Fe ³⁺ iyonlarının değişik sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanması (out-of-plane 1dik) ile ölçülmüş EPR spektrası	57
4.5. Fe ³⁺ katkılı TlGaSe ₂ kristalinin EPR spektrasının gözlemlenen rezonans alan çizgilerinin pozisyonlarının statik manyetik alanın katmanların düzlemi boyunca uygulanması ile elde edilen sıcaklık bağılıkları	58
4.6. Fe ³⁺ katkılı TlGaSe ₂ kristalinin EPR spektrasının gözlemlenen rezonans alan çizgilerinin pozisyonlarının statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanması ile elde edilen sıcaklık bağılıkları	58

- 4.7. Fe^{3+} katkılı TlGaSe_2 kristalinin EPR spektrasının gözlemlenen rezonans alan çizgilerinin pozisyonlarının sıcaklık bağılılıkları (a) out-of-plane 1dik (b) out-of-plane 2par. 59
- 4.8. TlGaSe_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının $T=25\text{ K}$ ' de katmanlara dik uygulanan ve katman düzleminde uzanan rotasyon eksenini etrafında döndürülen statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarda gözlemlenen EPR spektrası 61
- 4.9. EPR spektrasından elde edilen Rezonans alanlarının rotasyonel desenleri (tam eğriler metinde verilen spin-Hamiltonyan parametreleri kullanılarak elde edilen simülasyon sonuçlarını göstermektedir) 62
- 4.10. TlGaSe_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının $T=29\text{ K}$ ' de katmanlara dik uygulanan ve katman düzleminde uzanan rotasyon eksenini etrafında döndürülen statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarda gözlemlenen EPR spektrası 63
- 4.11. EPR spektrasından elde edilen Rezonans alanlarının birincisine dik ikinci out-of-plane geometrisindeki (statik manyetik alan (010) düzleminde döndürülmüştür) rotasyonel desenleri 64
- 4.12. EPR spektrasından elde edilen Rezonans alanlarının in-plane geometrisindeki rotasyonel desenleri (30 K ' de) 65
- 4.13. Out-of-plane ve in-plane geometriler için oda sıcaklığı ve düşük sıcaklık rezonans alanların rotasyonel desenlerinin karşılaştırması 66
- 4.14. $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ tetrahedron komplekslerinde yerleşik Fe^{3+} merkezlerinin civarındaki Tl atomlarının olası yeniden dizilişleri 69
- 4.15. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out-of-plane 2par) elde edilen EPR spektrası 72
- 4.16. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out-of-plane 1par) elde edilen EPR spektrası 73
- 4.17. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out-of-plane 1dik) elde edilen EPR spektrası. 74
- 4.18. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine paralel uygulanmasıyla (out-of-plane 2dik) elde edilen EPR spektrası 75

- 4.19. Fe^{3+} merkezlerinin 10 K ve 295 K arasında gözlemlenen rezonans çizgilerinin pozisyonlarının örnek (100) düzlemine yerleştirildiğinde dış manyetik alanın z-eksenine dik (out-of-plane 2dik) uygulanması ile elde edilen sıcaklık bağımlılığı 76
- 4.20. Fe^{3+} merkezlerinin 30 K ve 280 K arasında gözlemlenen rezonans çizgilerinin pozisyonlarının örnek (100) düzlemine yerleştirildiğinde dış manyetik alanın z-eksenine dik (out-of-plane 1par) uygulanması ile elde edilen sıcaklık bağımlılığı. 77
- 4.21. (a) TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının 13 K ve 290 K arasındaki çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine hemen hemen dik uygulanması elde edilmiş EPR spektrası; (b) 13 K' de ölçülmüş EPR spektrasının çözülmesi (deconvolution). 79
- 4.22. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının EPR spektrasının $T=13 \text{ K}$ ' de ve örneğin (010) düzleminde (out-of-plane geometri) rotasyonuyla elde edilmiş açısal bağımlılığı. 81
- 4.23. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının EPR spektrasının $T=11 \text{ K}$ ' de ve örneğin (100) düzleminde (out-of-plane geometri) rotasyonuyla elde edilmiş açısal bağımlılığı 82
- 4.24. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının EPR spektrasının $T=13 \text{ K}$ ' de ve örneğin out-of-plane geometrinde rotasyonuyla elde edilmiş açısal bağımlılığı (tam eğriler metinde verilen verilen spin-Hamiltonyan parametreleri kullanılarak ve temel eksen sisteminin yaklaşık 5-8 derecelik dönmesi düşünülerek gerçekleştirilen simülasyon sonuçlarını göstermektedir) 83
- 4.25. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının rezonans alanlarının $T=11 \text{ K}$ ' de ve örneğin out-of-plane 2 geometrisindeki rotasyonuyla elde edilmiş açısal bağımlılığı 84
- 4.26. TlInS_2 kristalindeki Fe iyonlarının rezonans alanlarının (a) oda sıcaklığı ve (b) 13 K' deki değerlerinin karşılaştırılması. 85
- 4.27. Tl atomları ve Fe^{3+} merkezlerinin TlInS_2 ' nin kristal yapısındaki konumları 87
- 4.28. TlGaS_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out of plane 1) elde edilen EPR spektrası. 89

- 4.29. TlGaS_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out of plane 2) elde edilen EPR spektrası. 90
- 4.30. TlGaS_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının EPR spektrasının $T=20\text{ K}$ ' de ve in-plane geometrisinde uygulanan statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarında elde edilen EPR spektrası. 92
- 4.31. Fe^{3+} katkılı TlGaS_2 kristalinin $T=20\text{ K}$ ve in-plane geometrisindeki rezonans alanlarının rotasyonel desenleri. 92
- 4.32. TlGaS_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının $T=25\text{ K}$ ' de katmanlara dik uygulanan ve katman düzleminde uzanan rotasyon eksenini etrafında döndürülen statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarda gözlemlenen EPR spektrası (out-of-plane 1). 93
- 4.33. $T=25\text{ K}$ ve out-of-plane geometrisinde elde edilen Fe^{3+} katkılı TlGaS_2 kristalinin EPR spektrasının rezonans alanlarının rotasyonel desenleri. 93
- 4.34. TlGaS_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının $T=20\text{ K}$ ' de katmanlara dik uygulanan ve katman düzleminde uzanan rotasyon eksenini etrafında döndürülen statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarda gözlemlenen EPR spektrası (out-of-plane 2). 94
- 4.35. EPR spektrasından elde edilen rezonans alanlarının rotasyonel desenleri (* sembolü deneysel değerleri ve • sembolü ise metinde verilen spin-Hamiltonyan parametreleri kullanılarak elde edilen simülasyon sonuçlarını göstermektedir). 95
- 4.36. Düşük sıcaklıklara inildikçe birbirine yapışan (sticking) kristal katmanları 100
- 4.37. 4 temel AB_4 tetrahedrallerinin birleşmesinden oluşan A_4B_{10} polihedronları ve aralarındaki Tl atomlarından oluşan temel yapının oda sıcaklığında (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüşü. 101
- 4.38. Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 1, (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş. 102
- 4.39. Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 2 , (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş. 104

- 4.40. Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 3 , (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş. 105
- 4.41. Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 4, (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş. 107
- 4.42. Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 5, (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş. 108

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Tesseral harmonikler	18
2.2. Eşdeğer O_p^q operatörleri (Abragam ve Bleaney' den)	30
4.1. 25 K' de elde edilen rotasyonel desenlerin fitting parametreleri	68
4.2. Tesbit edilmiş parametreler, daha sonra gözlemlenmiş rotasyon desenlerini fit etmek için kullanıldılar.	87
4.3. Gözlemlenen rotasyonel desenler için fit parametreleri	96

1.GİRİŞ

Üçlü TlInS_2 , TlGaSe_2 ve TlGaS_2 bileşikler oda sıcaklığında uzay grup simetrisi C_{2h}^6 olan üçlü katmanlı yarıiletkenler grubu olarak tanımlanırlar ve monoklinik yapıya sahiptirler [Henkel et al., 1982]. Hem ferroelektrik hem de yarıiletkenlik özelliklerini gösterirler. Bu üçlü kristaller eşyapılı (isostructural) bileşikler olarak ele alınırlar [Hahn et al., 1967; Müller et al., 1974; Isaacs, 1973; Isaacs et al., 1975; Gasanly et al., 1983]. X-ray difraksiyon ölçümlerine göre [Müller et al., 1978; McMorrow et al., 1990] bu kristaller değişken iki boyutlu metal-kalkojen katmanlardan oluşmaktadır.

Bu çeşit üçlü katmanlı kalkojen kristallerde yapısal faz geçişlerinin varlığı ile alakalı ilk yayından [Volkov et al., 1983] bu zamana yaklaşık 20 yıl geçmiştir ve o tarihten beri çok sayıda deneysel methodla TlInS_2 [Vakhrushev et al., 1984; Kashida et al., 1990; Aliev et al., 1984; Allakhverdiev et al., 1995], TlGaSe_2 [McMorrow et al., 1990; Vakrushev et al., 1984; Volkov et al., 1984; Allakhverdiev et al., 1992; Allakhverdiev et al., 2000] ve TlGaS_2 [Aydinli et al., 1993; Kato et al., 2003; Syrbu et al., 1992] kristalleri incelenmiştir ve yapısal faz geçişleri ortaya çıkarılmıştır, en azından TlInS_2 , TlGaSe_2 kristallerinde açık bir biçimde gözlemlenmiştir.

TlInS_2 kristalinde yapısal faz geçişlerinin ve ferroelektrikliğin varlığı ilk kez dielektrik sabiti ölçümlerinin neticesinde ortaya çıkarılmıştır [Volkov et al., 1983]. Daha sonraları sıcaklık düşürüldükçe bu kristalin oransız (incommensurate, IC) ve oranlı (commensurate, C) fazlara olmak üzere bir dizi yapısal faz geçişine maruz kaldığı tespit edilmiştir. Nötron [Vakhrushev et al., 1984] ve X-ray saçılması [Kashida et al., 1990] araştırmalarına göre, $T_{i1} \sim 216 \text{ K}$ ' de meydana gelen IC faza geçiş, $q_i(\delta, 0, 0.25)$ ' li Brillouin bölgesindeki noktada meydana gelen bir yumuşak mod yoğunlaşması ile bir tutulur; burada δ oransızlık (incommensuration) parametresidir ($\delta=0.012$). Takip eden düşük sıcaklıklarda, TlInS_2 $T_{c1} \sim 204 \text{ K}$ sıcaklığında $q_c=(0, 0, 0.25)$ ' deki yumuşak mod yoğunlaşması ile IC-C faz geçişi sergiler, buna katmanlara dik doğrultu boyunca birim hücre hacminin dört katına

çıkması durumu eşlik eder. Yaklaşık $T_c \sim 200$ K' deki Curie sıcaklığı ve $\sim 10^3$ Curie sabitli ferroelektrik yumuşak modunun ortaya çıkışı submillimeter spektra ve dielektrik sabiti ölçümlerinin neticesi olarak keşfedilmiştir [Aliev et al., 1984]. Ferroelektrik fazın kendiliğinden polarizasyon (P_s) vektörü katmanların düzleminde uzanır. Yukarıda ifade edilen birbirini takip eden faz geçişlerine ilaveten $T_{tr} = 79$ K' de zayıf ferroelektrik faza doğru bir faz geçişi [Allakhverdiev et al., 1995] gözlenmiştir. Yazarlar bu etkinin Dvorak ve Ishibashi [Dvorak et al., 1976] tarafından önerilen eşit olmayan iki sublatit modeli kullanılarak açıklanabileceğini rapor etmişlerdir.

Sayısız deneysel sonuca rağmen, bu bileşikteki aktif atomik grup, dipol düzenine neden olan olası atomik yer değiştirmeler ve düşük sıcaklık faz dönüşümleri esnasında meydana gelen lokal simetri değişimleri hakkında bilgi mevcut değildir. Yukarıda bahsedildiği gibi nötron saçılması [Vakhrushev et al., 1984] ve X-ray çalışmaları [Kashida et al., 1990] göstermiştir ki düşük sıcaklık ferroelektrik faz bir 4-katlı-oranlı (fourfold-commensurate) yapıya sahiptir ve oransız faz için uydu yansımalar $q_i(\delta, \delta, 0.25)$ ' de gözlemlenmiştir. Fakat bununla beraber $TlInS_2$ kristalinde bahsedilen ardışık faz geçişlerinden sorumlu aktif grup bu deneysel metotlar kullanılarak hiç kimse tarafından tanımlanamamıştır.

$TlGaSe_2$ kristalindeki yapısal faz geçişlerinin varlığı ile alakalı ilk yayın [Aliev et al., 1984] ise 1984 yılında çıkarılmıştır. O tarihten beri bu bileşik çok fazla sayıda deneysel metotla incelenmiştir. Düşük sıcaklıklara inildikçe $TlGaSe_2$ kristalinin içerisinde incommensurate (IC) ve commensurate (C) fazlara geçişlerin bulunduğu bir dizi yapısal faz geçişi sergilediği tespit edilmiş haldedir. Nötron [Vakhrushev et al., 1984] ve X-ray saçılması [McMorrow et al., 1990] incelemelerine göre $T_{I1} \sim 120$ K' de meydana gelen IC faza gerçekleşen geçiş $q_i(\delta, \delta, 0.25)$ ile karakterize edilen Brillouin bölgesindeki bir noktada yumuşak mod yoğunlaşması hadisesiyle bir tutulur. Burada oransızlık parametresi $\delta = 0.02$ ' dir. Daha düşük sıcaklıklarda inildiğinde $T_{C1} \sim 107$ K sıcaklığında $TlGaSe_2$, $q_c = (0, 0, 0.25)$ ' de yumuşak mod yoğunlaşması ile IC-C faz geçişine maruz kalır. Bu geçiş katmanlara dik doğrultu boyunca birim hücre hacminin dörde katlanması durumu eşlik eder. Buna rağmen

$T_c \sim 107$ K Curie sıcaklıklı ve $\sim 10^3$ Curie sabiteli ferroelektrik yumuşak modun varlığı submillimeter spektra ve dielektrik sabiti ölçümlerinin neticesi olarak keşfedilmiştir [Volkov et al., 1984]. Ferroelektrik fazın kendiliğinden polarizasyon (P_s) vektörü katmanların düzleminde uzanır. Bunun yanında Allakhverdiev ve diğerleri (2000) sabit elektrik alan altında $TlGaSe_2$ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığının ölçümleri sonrasında çok enteresan bir sonuç elde etmişlerdir: oranlı faz geçişi sıcaklığı antiferroelektrik faza atfedilen alışılmadık bir davranış sergilemiştir.

Aynı zamanda $TlGaSe_2$ kristalinde yaklaşık 101-103 K ve 246-253 K sıcaklıkları civarında da iki tane ilave faz geçişinin varlığı hakkında yeterli bilgi mevcuttur. Bu değerlere optiksel soğurulma [Allakhverdiev et al., 1986], ısı kapasitesi [Aldzanov et al., 1987] ve akustik emisyon [Gololobov et al., 1992] deneylerinin neticesinde ulaşılmıştır. Gololobov ve diğerleri [Gololobov et al., 1992] 101 K' deki geçiş ferroelektrik-oranlı tuhafliklar ortaya çıkarmasına rağmen faz geçişinin yaklaşık 246 K'de oransız fazda meydana geldiğini rapor etmişlerdir. $TlGaSe_2$ ' nin dielektrik özelliklerinin detaylı incelemeleri [Mikhailov et al., 2003; Mikhailov et al., 2004] 100 K ve 250 K sıcaklık aralığında $TlGaSe_2$ kristalindeki ardışık oransız ve oranlı faz geçişleri hakkında çıkarımlar yapmaya müsaade etmektedir.

Yukarıda ayrıntılarıyla bahsedilen ardışık faz geçişlerine ilaveten $T_{tr} = 65$ K sıcaklığında zayıf ferroelektrik faza gerçekleşen bir faz geçişi de gözlenmiştir [Allakhverdiev et al., 1992]. Yazarlar bu etkinin Dvorak and Ishibashi (1976) tarafından önerilen iki eşit olmayan sublatis modelini kullanarak açıklanabileceğini rapor etmişlerdir. Bundan dolayı, bu modele göre, faz geçişine, ferroelektrik kendiliğinden kutuplanmanın yönüne ters olan ek bir kutuplaşmanın ortaya çıkışı ve artışı eşlik eder.

Aynen $TlInS_2$ kristalinde bahsettiğimize benzer şekilde, sayısız deneysel sonuç elde edilmiş olmasına rağmen $TlGaSe_2$ bileşiğindeki aktif atomik grup, dipol düzenine neden olan olası atomik yerdeğiştirmeler ve düşük sıcaklık faz dönüşümleri esnasında meydana gelen lokal simetri değişimleri hakkında bilgi mevcut değildir.

Yine TlInS_2 ' ye benzer şekilde yukarıda bahsedildiği gibi nötron saçılması [Vakhrushev et al., 1984] ve X-ray çalışmaları [McMorrow et al., 1990] göstermiştir ki düşük sıcaklık ferroelektrik faz bir 4-katlı-oranlı (fourfold-commenurate) yapıya sahiptir ve oransız faz için uydu yansımalar $q(\delta, \delta, 0.25)$ ' de gözlemlenmiştir. Fakat TlGaSe_2 kristalinde de bahsedilen ardışık faz geçişlerinden sorumlu aktif grup bu deneysel metotlar kullanılarak hiç kimse tarafından tanımlanamamıştır.

TlGaS_2 kristaline ilişkin yapısal faz geçişleri de bir çok çalışmanın konusu olmuştur. Aydınli ve diğerleri [Aydınli et al., 1993], TlGaS_2 kristalinin polarize olmuş Raman saçılma spektrası çalışmasında ~ 250 ve ~ 180 K sıcaklıklarında sırasıyla düşük ve yüksek frekanslı fonon modlarının sıcaklığa bağlılığında elde etmiş oldukları anomalileri faz geçişleri olarak açıklamışlardır. Bu faz geçişlerinin; TlBX_2 tabaka bileşiklerinin diğer örneklerindeki düşük dereceli ferroelektrik faz geçişlerinin görüntüsünden esas sorumlu olan, Tl atom dizilerinin $[110]$ ve $[1\bar{1}0]$ yönlerindeki kaymadan ziyade, GaS_4 komplekslerinin yapısal deformasyonundan kaynaklandığı öne sürülmüştür.

Optik özelliklerin incelendiği diğer bir çalışmada ise [Kato et al., 2003] eksiton soğurulma pikinin yerdeğiştirmesindeki anomaliler, Raman çizgisindeki yarılmalara ve 'memory effect' deki ortadan kaybolmalar arasındaki uygunluklar 180 - 190 and 230 - 260 K civarında TlGaS_2 kristalinde meydana gelen ardışık faz geçişlerinin bir göstergesi olarak düşünülmüştür. Syrbu ve diğerlerinin [Syrbu et al., 1992] yaptığı ve Raman ve Infrared titreşimlerinin incelendiği çalışmada ise TlGaS_2 ilişkin başka bir faz geçişinin varlığından bahsederler. Bu faz geçişinin sıcaklık düşürüldüğünde, titreşim modlarının polarizasyon bağımlılıklarını değiştirdiğini, çizgi yarılmasına neden olduğu ve titreşim modlarının bazılarının zayıflamasına bazılarının ise güçlenmesine neden olduğu düşünülmüştür.

Tez çalışmasında incelemiş olduğumuz örneklerle ilişkin faz geçişleriyle bağlantılı tek manyetik inceleme TlGaSe_2 ' nin NMR çalışmasıdır [Panich et al., 2004]. Bu çalışmada TlGaSe_2 kristalindeki faz geçişlerinin ve oransızlığın (incommensurability) ilk NMR çalışması gerçekleştirilmiştir ve toz örneğin $^{69,71}\text{Ga}$

ve ^{205}Tl NMR verileri 118, 108 ve 69 K civarında faz geçişleri göstermiştir. ^{69}Ga ve ^{71}Ga spin-örgü (latis) durulma (relaxation) zamanları T_1 , 118 ile 108 K sıcaklık aralığında, kısa ve hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olarak gözlemlenmiştir ki bu zaten oransız bir halin karakteridir. Ayrıca bu sıcaklık aralığında nükleer mıknatıslanma düzelmesi farklı zaman sabitlerine sahip iki bileşen ile fit edilebileceğini belirtmişlerdir. Bu bileşenlerin genliklerinin oranı sıcaklıkla değişmektedir. Yazarlar bu tip bir davranışın yine bu sıcaklık aralığında iki farklı makroskopik domainin bir arada bulunması ile bağdaştırmışlardır, öyle ki domainlerden biri soğuma sırasında enerjik olarak daha baskındır. Ve sonuç olarak da 108 K' deki ferroelektrik faza olan faz geçişi Tl atomlarının bir yerdeğiştirmesi ile alakalı olarak düşünülmüştür.

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) kristallerde meydana gelen yapısal dönüşümlerden sorumlu aktif grubu direk tanımlamak için iyi bir metottur. EPR deneyleri kristal örgüsü içerisine katılan paramanyetik iyonları bu iyonların etrafındaki lokal çevre hakkında olduğu kadar iyonların civarındaki olası yapısal değişimler hakkında bilgi elde etmek için kullanır. Birçok kristal yapıya katılan Fe^{3+} kristal alan hakkında zengin bilgi sağlayan çok faydalı bir paramanyetik iyon olarak bilinir ve çok değişik sistemlerin EPR çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [Abragam et al., 1970; Poole et al., 1987].

Bu doğrultuda tez çalışmasının genel amacı paramanyetik Fe^{3+} ile katılandırılmış TlInS_2 , TlGaSe_2 ve TlGaS_2 bileşiklerinin sıcaklığa bağlı EPR spektralarının ilk kez bu çalışmada yapılmakta olan incelemelerini detaylı bir şekilde gerçekleştirmektir.

2.TEORİK BİLGİLER

2.1 Manyetik Rezonansın Genel Prensibi

Mıknatıslanma (M)'nin davranışını yöneten hareket denklemi klasik ve kuantum davranışlarında aynı sonucu ortaya çıkarır. Tek bir parçacıktaki net elektronik spini akla getiren manyetik moment Kuantum mekaniğinde spin operatörü $\vec{S}$ ile orantılı bir operatör ile tanımlanır. $\vec{S}$ 'nin değişik komponentleri için operatörler komüt etmediğinden dolayı aynı anda her bir komponenti için kesin değerler hakkında veya $\vec{S}$ vektörünün yönü hakkında konuşmak anlamlı değildir. Bununla birlikte bu kuantum mekaniksel kısıtlama makroskopik gözlenirlere uygulanmaz. Çok fazla sayıda parçacık içeren bir örneğin hacmi için, dış alanlar bütün hacim üzerinde düzgün (uniform) düşünülebilir. $\vec{M}$ bütün bireysel moleküllerin net manyetik momentleri olacaktır. Eğer $\vec{M}$, manyetik alan $\vec{B}$ 'ye dik bir bileşene sahipse, $\vec{M} \times \vec{B}$ ile orantılı ve $\vec{M}$ 'nin manyetik alan $\vec{B}$ etrafında presesyonuna neden olacak bir tork bulunacaktır. Bir parçacığın manyetik momenti için operatör

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad (2.1)$$

şeklinde olacaktır. Burada β , Bohr manyetonudur ve pozitif olarak alınır. Alan ile moment etkileşiminin enerjisini veren Hamiltonyan

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.2)$$

olarak yazılır ve Heisenberg hareket denklemi

$$i\hbar \frac{d\vec{\mu}}{dt} = [\vec{\mu}, H] = -g^2\beta^2 [\vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{B}] = i\hbar g^2\beta^2 \vec{S} \times \vec{B} \quad (2.3)$$

şeklinde, spin operatörlerinin komütasyon özellikleri kullanılarak yazılır. Mıknatıslanma $\vec{M}$, $\vec{\mu}$ ve farklı parçacıklar ile anılan spin operatörlerinin katkılarının toplamıdır dolayısıyla bu denklem

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -g\beta\vec{M} \times \vec{B} \quad (2.4)$$

şeklini alır. $\vec{B}$ ' nin sabit vektör $\vec{B}_0$ ' a eşit olduğu durum için bu denklemin iyi bilinen basit bir çözümü $\vec{\mu}$ vektörünün sabit açıda $\vec{B}_0$ ile ve

$$w_0 = \gamma B_0 \quad (2.5)$$

frekansı ile yaptığı presesyonudur. Bu frekans Larmor frekansı olarak adlandırılır. Klasik olarak manyetik alan yönü etrafındaki spin presesyonunun frekansı olarak yorumlanabilir. Dengede, statik alan $\vec{B}$ ' de iken, $\vec{M}$, $\vec{B}$ ' ye paralel olacaktır. M_0 mıknatıslanmanın denge büyüklüğünü belirtmek için kullanılır ve $\vec{B}$, laboratuvar eksen takımının koordinatlarının z yönünü tanımlamak için alınır. Eğer sistem dengede değilse, sistemin tekrar dengeye gelmeye çalışacağını varsayabiliriz. $\vec{M}$ ' nin z bileşeni için

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.6)$$

ifadesi yazılır, x ve y bileşenlerinin denge değerleri sıfırdır, dolayısıyla

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (2.7)$$

olur. Oran sabiti $1/T_2$ olarak yazılır, burada T_2 spin-spin veya enine durulma zamanı olarak bilinir. Çünkü T_2 manyetik alanın enine M_x ve M_y ' de meydana gelen

değişimlerle alakalıdır. T_1 bir karakteristik zaman sabitidir ve genellikle boyuna rahatlama zamanı olarak adlandırılır, çünkü durgun manyetik alan bileşenine paralel olan M_z ’deki değişimleri yönetir. T_1 , spin sistem ile manyetik dipollerin içine gömülü olduğu örgü (latis) arasındaki enerji değiş tokuşu ile bağlantılı olduğu için çoğunlukla spin-örgü durulma zamanı olarak ifade edilir. Zaten T_1 ve T_2 genelde farklıdır. Bu sabitler NMR ve EPR’de kolaylıkla yapılabilen uygun titreşim (pulse) deneyleri ile direk gözlemlenebilmektedir.

Bir sonraki adım olarak eğer ilave bir $B_1(t) = B_1 \cos wt$ mikrodalga alanını x yönünde, $B_1 \ll B$ olacak şekilde, statik manyetik alana dik uygularsak ne olacağını düşünürüz. Manyetik rezonansın teorisini oluşturmak için çok sayıda değişik yaklaşım vardır. Esas kısım mıknatıslanmasının zaman bağımlılığı için olan klasik fenomenolojik yaklaşımda Bloch denklemini kullanabiliriz. Bloch denklem modeli özellikle durulma çalışmaları içindir.

Bloch denkleminde, $\vec{M}$ ’nin zaman bağımlılığına olan presesyonel ve durulma ile alakalı katkıların kombinasyonunu görürüz.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -g\beta(\vec{M} \times \vec{B}_t) - \vec{k} \cdot (\vec{M} - \vec{M}_0) \quad (2.8)$$

bu denklemde $\vec{k} = (1/T_2, 1/T_2, 1/T_1)$ ve $\vec{M} = (0, 0, \vec{M}_0)$ ’dir. İlk terim $\vec{B}_t = \vec{B} + \vec{B}_1(t)$ için Eşitlik 2.4’ e karşılık gelmektedir. İkinci terim mıknatıslanma sapmasının statik hassaslıklı $\chi_0(M_0 = \chi_0 B)$ denge durumuyla orantılı olan sönümü (damping) tanımlamaktadır.

Bu noktada, şimdi, $\vec{M}$ ’nin bileşenlerini laboratuvar eksen takım koordinat sistemi x, y, z cinsinden değil de uygulanan alan ile dönmekte olan koordinat sisteminde yazmayı seçelim. Analizi kolaylaştırmak için osilasyon yapan alanı ters yönlerde dönen iki alanın toplamı olarak yazalım. Bu durumda toplam alanı

$$\vec{B}_t = \kappa \left(\frac{B_1}{2} \cos wt, \frac{B_1}{2} \sin wt, 0 \right) + \lambda \left(\frac{B_1}{2} \cos wt, -\frac{B_1}{2} \sin wt, 0 \right) + (0, 0, B_0) \quad (2.9)$$

şeklinde yazarız. κ ve λ parametreleri çeşitli alan terimlerinden kaynaklanan katkılarının izini korumamız için kullanılmış birer etiket olarak düşünülebilir. Ayrıca bu denklemde statik alanın büyüklüğü artık B_0 'dır. Bu duruma özgü olarak, M_x ve M_y terimlerini aşağıdaki gibi değiştirelim

$$u = M_x \cos wt + M_y \sin wt, \quad v = -M_x \sin wt + M_y \cos wt$$

$\vec{M}$ 'yi yöneten denklemler bu bileşenler kullanılarak

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -\frac{1}{T_2} u + (w - w_0) v + M_z \frac{\lambda B_1}{2} \sin 2wt, \\ \frac{dv}{dt} &= -(w - w_0) u - \frac{1}{T_2} v + M_z \frac{\kappa B_1}{2} + M_z \frac{\lambda B_1}{2} \cos 2wt, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \frac{\kappa B_1}{2} v - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} + \frac{\lambda B_1}{2} (u \sin 2wt + v \cos 2wt), \end{aligned} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılacaktır. Bu denklemlerde $w = g\beta B_0 = \gamma B_0$ 'dır. u ve v için bu denklemlerin çözümünde şöyle bir yol izleriz: tipik durumda w sabitdir ve B_0 zamanın fonksiyonu olarak yavaşça değişmektedir, bu durumda biz, referansın dönme çerçevesinde bulunan ve esasen statik olan $\vec{M}$ ile ilgileniriz. Alanın karşı dönen bileşeninden gelen λ ile çarpılan yüksek frekans terimleri $\vec{M}$ 'nin statik kısmı üzerinde çok az bir etkiye sahiptir, dolayısıyla bu yüksek frekans terimleri atılabilir. Bu durumda $\kappa = 1$ ' dir. $\vec{M}$ 'nin dönen çerçevede statik olan kısmı böylece $du/dt = dv/dt = dM_z/dt = 0$ ayarlaması yapılarak elde edilir ve son olarak neticede ortaya çıkan cebirsel denklemleri çözülerek şu ifadeler elde edilir.

$$\begin{aligned}
 u &\cong \frac{B_1 M_0}{2} \frac{w - w_0}{\left[(1/T_2^2) + (B_1^2 T_1 / 4T_2) + (w - w_0)^2 \right]}, \\
 v &\cong \frac{B_1^2 M_0}{4} \frac{1}{\left[(1/T_2^2) + (B_1^2 T_1 / 4T_2) + (w - w_0)^2 \right]}.
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

In-phase bileşeni olan u bir sapma ifadesidir, buna karşılık out-of-phase bileşeni olan v Lorentzian soğurulma çizgisi şekli gösterir. Çoğu EPR spektrometresi her iki bileşeni de orataya çıkarmak için ayarlanabilir, fakat soğurulma modu yaygın olarak serbest radikal EPR' sinde seçilir [Ernst, 1966]. Ayrıca şunu da belirtmemiz gerekir ki katılarda genelde komşu moleküllerle olan çözülmemiş etkileşimler mevcuttur. Bu etkileşimleri, Lorentzian' da olduğundan daha hatasız şekilde Gaussian çizgişekli tanımlar [Harriman, 1978].

2.2 Kristal Alan Teorisi

1930' lu yılların başlarında birkaç yazar tarafından, bir iyonun paramanyetik özelliklerinin iyonun çevresi ile olan elektrostatik etkileşimleri ciddi oranda etkilendiği ileri sürülmüştür. Bu etkileşimler komşu atom veya iyonlar tarafından üretilen paramanyetik iyonların elektronları tarafından işgal edilen bölgedeki bir elektrostatik potansiyelin orataya koyulması ile tarif edilebilmekteydi.

Bethe ve Van Vleck bu tarifi bizim genelde manyetizmayı ve daha özelde ise paramanyetik rezonans deneylerinin sonuçlarını anlamamız için fevkalade önemli nicel temeller üzerine geliştirmişlerdir. Bethe koordinasyon bileşenlerinin kimyasını yorumlayabilmek için Kristal Alan Teorisini önerdi ve Grup Teori ile Kuantum Mekaniğini Elektrostatik Teoriye uyguladı. Sonradan ortaya çıkan modifikasyonlar ise Van Vleck tarafından önerildi. Önerilen bu modifikasyonlar çoğunlukla Ligand Alan Teorisi olarak anılmaktadır. Kimyasal özellikler, kinetik özellikler, reaksiyon mekanizması, manyetik ve spektral özellikler ile termodinamik verilerin tahmin edilmesi çalışmalarında bu teori kullanılabilmektedir [Cotton, 1990].

Kristal Alan teorisinin ilk başarısı demir gruplarında orbital momentum sönümünü (quenching) açıklaması olmuştur. Orbital momentumun sönümü, bir iyonun manyetik özellikleri üzerinde ortamın etkisinin birinci derecede bir olayıdır. Ayrıca manyetizma ve dejenerasyon arasındaki yakın bağlantı bu sönüm ile çok daha özel şekilde ilgilidir. Kristal içerisinde daha düşük simetrilere denk gelen ortamda, serbest bir iyon tarafından sahip olunan rotasyon simetrisine uygun düşen bir dejenerasyon, ki bu dejenerasyon kısmi veya tamamen kaldırılabilir, iyonun manyetik özelliklerinde bir değişime neden olur.

En önemli mesele, kristal potansiyelin etkilerini hesaplayabilmek için, serbest iyonunda karşılaşılan enerji aralıklarıyla ilgili olan kristal potansiyelinin değeridir. Eğer V kristal potansiyelinin değerini serbest iyonun aralıklarıyla karşılaştırsak, kristal alan içerisine gömülmüş bir iyonun nicel tanımlaması için başlangıç noktaları olarak geçiş elementlerinde 3 tane sınır durumuyla karşılaşırız.

(a) Kuvvetli Alan Durumu

Kristal alan enerjisinin LS-çiftleşmesinden sorumlu elektronik itme enerjisinden daha kuvvetli olduğu durumdur. Bu hal esasen $4d$ ve $5d$ gruplarında (paladyum ve platin grupları) ve ayrıca demir grubundaki belirli komplekslere karşılık gelmektedir. Herbir elektron orbitinin kristal alan tarafından nasıl modifiye edildiğini ve bireysel elektron seviyelerinin dejenerasyonunun nasıl kaldırıldığını görmek için en doğru yöntem konfigürasyona geri dönmektir. Çeşitli elektronlar daha sonra yeni yörüngelerine yerleştirilir ve minimum enerjinin yeni bir konfigürasyonu oluşturulur. Bu kristal alan konfigürasyonu olarak adlandırılır.

(b) Ara Durum

Bu halde multipler yapı tamamen ortadan kaybolacağı ve J' nin iyi bir kuvantum sayısı özelliğinin sona ereceğinden dolayı değişik L , S uyarılmış mertebelerinin çiftleşmesi için olan düzeltmeler ile L , S bakımından çalışabiliriz. İlk

olarak bir (L, S) terimi üzerindeki kristal alanın etkisini düşünmeliyiz ve ancak ondan sonra spin-orbit çiftleşmesinin dalga fonksiyonlarını ve pertürbasyon teorisine bağlı olarak kristal potansiyeli tarafından modifiye edilen enerji seviyelerini nasıl etkilediğini gözden geçirmeliyiz. Pertürbasyon teorisi değeri düşürmek için Hamiltonyan' ın çeşitli terimlerinin ortaya çıkarılmasını gerektirir. Bu demir grubunun birçok tuzları için geçerli bir durumdur.

(c) Zayıf Alan Durumu

Bu durum spin-orbit çiftleşmesinin daha büyük olduğu ve kural olarak kristal alanın demir grubundakinden daha küçük olduğu nadir-toprak grubu için iyi bir yaklaşımdır. Eğer yarılmalar spin-orbit çiftleşmesi ile kıyaslandığında küçük ise J açısından çalışabiliriz ki bu kısmi yada tamamen her bir multipletin $2J+1$ dejenerasyonunu kaldırır böylece J yaklaşık iyi bir kuvantum sayısı olur.

Genel olarak, ligand alanını ele almanın en kolay metodu onu tamamen bir elektrostatik etkileşim olarak düşünmektir. Ligandlar verilen latis noktaları üzerine yerleşmiş yüklü iyonlar olarak düşünülür. Bunlar iyonik çevrenin lokal simetrisini yansıtan bir V kristal potansiyelinin yükselmesini sağlarlar. EPR spektrasının açısal bağımlılığı çoğunlukla anizotropik g-faktörlerinden ve hyperfine çiftleşme sabitlerinden orataya çıktığı tesbit edilmiştir. Bunlar sırasıyla Kristal elektrik alanlardan ve katılardaki kimyasal bağlardan meydana gelmektedir. Bir geçiş iyonu, etrafındaki iyonların (ligandlar) kristalize elektrik alanlarından kaynaklanan birçok bin dalga numaralık (birkaç eV) dolmamış $3d^n$ elektronik kabuğu üzerinde çok kuvvetli bir Stark etki algılar. Bu, iyonun temel elektronik enerjileri ile karşılaştırılabilir seviyededir ve spin-orbit etkileşimini bir hayli aşar.

d orbitali enerjilerinin yarılmaları ve bu yarılmanın neticeleri Kristal Alan teorisinin kalbini oluşturur. Orbital yüksek elektron yoğunluğunun mevcut olduğu bir bölgeye yerleştirildiği zaman d orbitali dalga fonksiyonlarının yönlenmesi elektronun enerjisini artıracığından dolayı enerji seviyelerinin yarılması meydana gelir. Ters

durum söz konusu olduğunda ise elektronun enerjisini düşürecektir. Kristallerde d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} , and $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri, katyonlarının koordinatına bağlı olarak ayrışır. Toplam enerji yarılması Δ kristal alan stabilizasyon enerjisini ima eder. Δ aşağıdaki ifadeden hesaplanabilir

$$\Delta \approx \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5}, \quad (2.12)$$

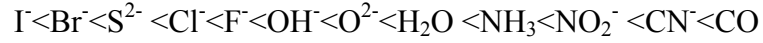
burada R metal-ligand uzaklığıdır, r ise d orbitalinin yarıçapıdır. Yüksek negatif yüklü ve küçük yarıçaplı ligandlar ve büyük oksidasyon numaralı katyonlar geniş kristal alan yarılma enerjisi sağlarlar.

Kristalize elektrik alan etraftaki negatif yüklerin veya ligandların dizininden kaynaklanan dominant bir bileşene sahiptir. Kristal alanda pozitif (genellikle) bir iyon üzerindeki dominant bileşen, ki kristal alan esasen enyakın komşuluktaki iyonlardan dolaydır, etraftaki negatif yüklerin (ligandlar) şu dizinlerinden kaynaklanıyor olabilir:

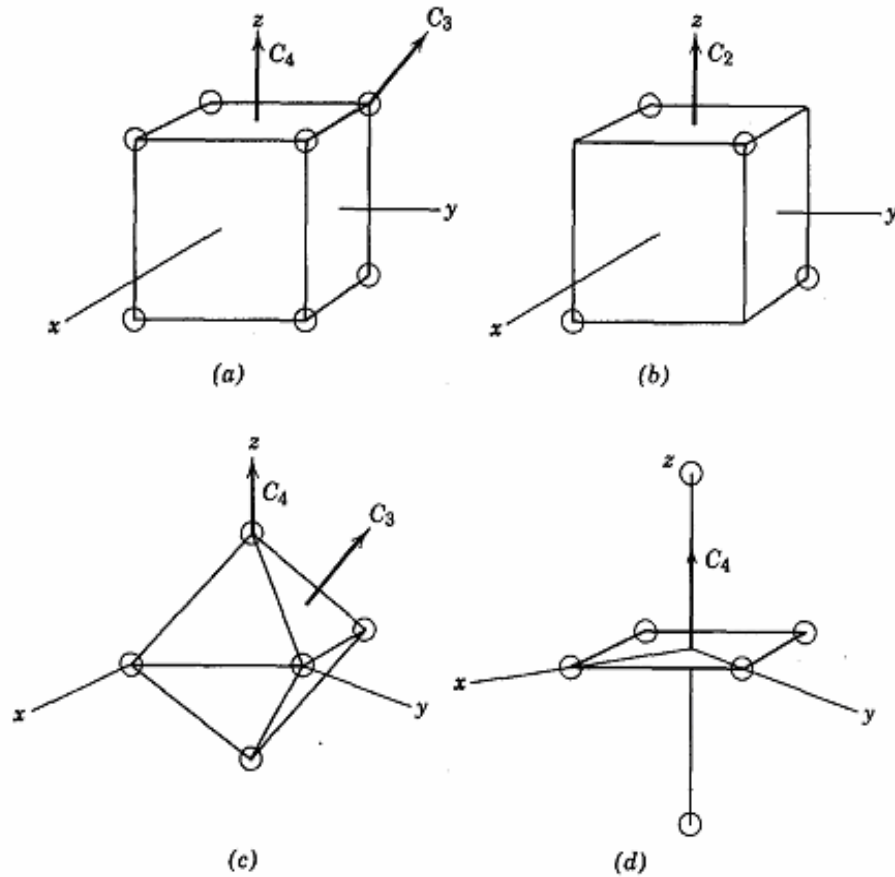
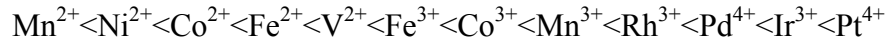
- *oktahedral*
- *tetrahedral*
- *kübik*
- *kare düzlemsel geometri*

Bu geometriler Şekil 2.1' de görülebilir. Bu simetrilere ait kristal alan d orbital yarılma diagramları da Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Küreselden oktahedral simetriye gidildikçe, serbest iyonla göre bütün d orbitallerinin enerjisi yükselir. Bu noktada Δ ' nın değerini etkileyen bazı faktörlerden bahsedebiliriz. Öncelikle, metalin oksidasyon durumu önemli bir faktördür. Metalin yükü ne kadar yüksekse Δ değeri de o oranda büyük olur. Ayrıca metal iyonunun doğası da Δ değerini değiştirir. Kural olarak $3d$ ' den $5d$ ' ye gidildikçe Δ yükselir. Ligandların sayısı ve geometrisi de başka bir faktör olarak sayılabilir. Örneğin, Δ_o (oktahedral) Δ_t (tetrahedral) değerinden yaklaşık % 50 daha fazladır. Sonuç

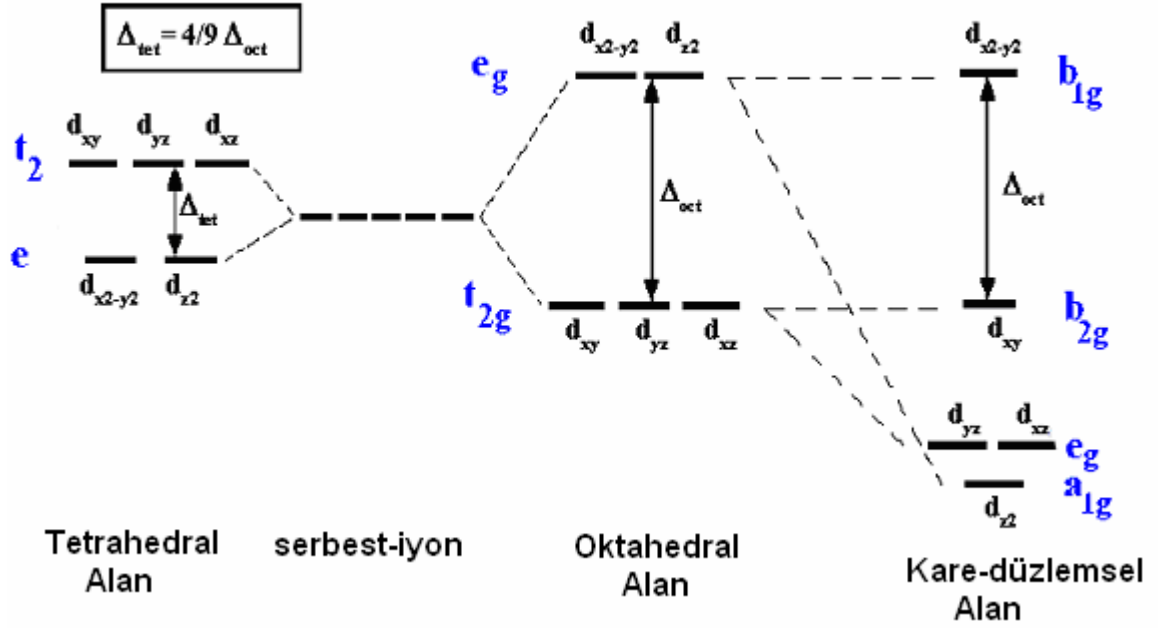
olarak ligandların doğası etkin bir faktör olarak vurgulanabilir. Ligandları, spektrokimyasal serilerinde, artan alan şiddetlerine göre listelemek mümkündür



Ayrıca metalleri de spektrokimyasal seriye göre düzenleyebiliriz. Yaklaşık düzen aşağıdaki gibi olacaktır.



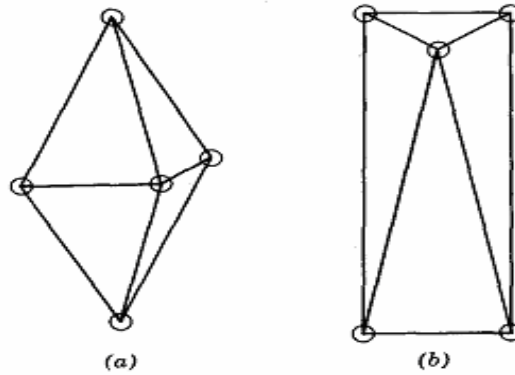
Şekil 2.1. Yük dağılımları: (a) Kübik, (b) tetrahedral, (c) oktahedral, ve (d) kare düzlemsel artı aksiyel (tetragonal distorsiyona uğramış oktahedral).



Şekil 2.2. Kristal alan d orbital yarılma diagramları.

2.2.1 Kristal Alan Potansiyeli

Kristal potansiyelinin elde edilmesini enyakın-komşuluktaki iyonlar domine eder. Alışılmış biçimde civardaki yükler tetragonal veya trigonal simetrideli eksensel distorsiyona uğrarlar [Şekil 2.3].



Şekil 2.3. Tetragonal (a) ve trigonal (b) distorsiyona uğramış yüklerin oktahedral dizini.

N tane negatif q_i yükün oluşturduğu bir düzenin merkezine yakın elektriksel potansiyel şu şekilde yazılabilir:

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{r_i} \quad (2.13)$$

burada r_i , i. iyondan olan uzaklıktır. Referans noktasını yük düzenninin merkezine yerleştirmek ve herhangibir P noktasındaki potansiyeli orijinden alınan yarıçap vektörü (r) cinsinden ifade etmek daha elverişlidir: bu yaklaşımda r_i kosinüs teoremi kullanılarak $r_i^2 = r^2 + R_i^2 - 2rR_i \cos \alpha_i$ olarak yazılabilir, böylece potansiyel ifadesindeki $1/r_i$

$$\frac{1}{r_i} = \left[R_i^2 + r^2 - 2R_i r \cos \alpha_i \right]^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{R_i} \left[1 + \left(\frac{r}{R_i} \right)^2 - 2 \frac{r}{R_i} \cos \alpha_i \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

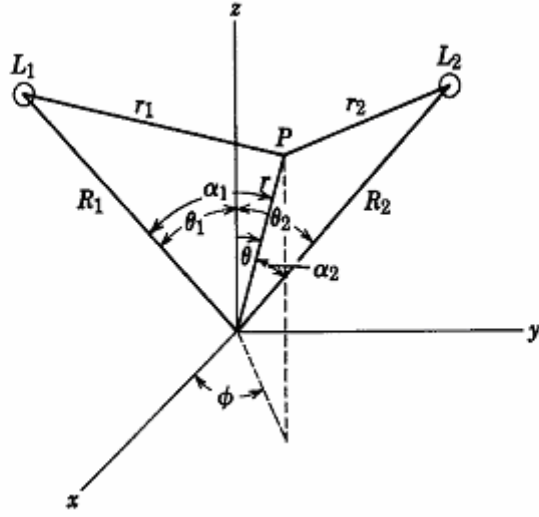
olur. Eşitlik 2.14' ü Eşitlik 2.13' de yerine koyarsak

$$V = \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_i}{r_i} \right) \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{r}{R_i} \right)^2 - 2 \frac{r}{R_i} \cos \alpha_i}} \quad (2.15)$$

ifadesini elde ederiz. Burada α herbir iyon için R_i ve r arasındaki açıyı ifade eder.

Kristal alan çalışmalarında her zaman orijine ligandların uzaklıklarından (R_i) daha yakın olan P noktaları ile ilgilenilir ve dolayısıyla Power seri açılımı $\frac{r}{R_i}$ oranı üzerinden yapılır:

$$V = \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_i}{r_i} \right) \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R_i} \right)^l P_l \cos \alpha_i \quad (2.16)$$



Şekil 2.4. Uzak mesafeli ($R_1, R_2 > r$) L_1 ve L_2 ligandlarından orataya çıkan keyfi bir $P = P_{(r, \theta, \phi)}$ noktasındaki kristal alan potansiyelinin açılımını elde etmek için kullanılan koordinatlar.

bu ifadede $P_l \cos \alpha_i$, l . derece Legendre polinomudur. Bu polinomlar küresel harmoniklerin toplama teoremi yardımıyla kutupsal koordinatlarda ifade edilebilir:

$$P_l \cos \alpha_i = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{i=1}^N (-1)^m Y_{l(\theta, \phi_i)}^{-m} Y_{l(\theta, \phi)}^m \quad (2.17)$$

ve tesseral harmonikler olarak adlandırılan gerçek küresel harmonikler Z_{lm} , alışılmış kutupsal harmoniklerle Eşitlik 2.18' deki gibi ilişkilendirilirler.

Çoğusu kristal alan teorisinde kullanılan Tesseral harmoniklerin bazıları Tablo 2.1' de listelenmiştir.

Tablo 2.1. Tesseral harmonikler

Harmonik	Kartezyen Gösterim	Küresel Gösterim
Z_{20}	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left[\frac{3z^2-r^2}{r^2}\right],$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2\pi}}[3\cos^2\theta-1]$
Z_{22}^c	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\left[\frac{x^2-y^2}{r^2}\right]$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}[\sin^2\theta\cos 2\phi]$
Z_{40}	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\left[\frac{35z^4-30z^2r^2+3r^4}{r^4}\right]$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{9}{4\pi}}[35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3]$
Z_{42}^c	$\frac{3}{4}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left[\frac{(7z^2-r^2)(x^2-y^2)}{r^4}\right]$	$\frac{3}{4}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}[\sin^2\theta(7\cos^2\theta-1)\cos 2\phi]$
Z_{43}^c	$\frac{3}{4}\sqrt{\frac{70}{4\pi}}\left[\frac{xz(x^2-3y^2)}{r^4}\right]$	$\frac{3}{4}\sqrt{\frac{70}{4\pi}}[\sin^3\theta\cos\theta\cos 3\phi]$
Z_{43}^s	$\frac{3}{4}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left[\frac{yz(3x^2-y^2)}{r^4}\right]$	$\frac{3}{4}\sqrt{\frac{70}{4\pi}}[\sin^3\theta\cos\theta\sin 3\phi]$
Z_{44}^c	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{4\pi}}\left[\frac{x^4-6x^2y^2+y^4}{r^4}\right]$	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{4\pi}}[\sin^4\theta\cos 4\phi]$
Z_{44}^s	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{4\pi}}\left[\frac{4xy(x^2-y^2)}{r^4}\right]$	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{4\pi}}[\sin^4\theta\sin 4\phi]$
Z_{60}	$\frac{1}{16}\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\left[\frac{231z^6-315z^4r^2+105z^2r^4-5r^6}{r^6}\right]$	$\frac{1}{16}\sqrt{\frac{13}{4\pi}}[231\cos^6\theta-315\cos^4\theta+105\cos^2\theta-5]$
Z_{62}^c	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{2730}{4\pi}}\left[\frac{[16z^4-16(x^2+y^2)z^2+(x^2+y^2)^2](x^2-y^2)}{r^6}\right]$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{2730}{4\pi}}[\sin^2\theta(33\cos^4\theta-18\cos^2\theta+1)\cos 2\phi]$
Z_{63}^c	$\frac{1}{16}\sqrt{\frac{2730}{4\pi}}\left[\frac{xz(11z^2-3r^2)(x^2-3y^2)}{r^6}\right]$	$\frac{1}{16}\sqrt{\frac{2730}{4\pi}}[\sin^3\theta(11\cos^3\theta-3\cos\theta)\cos 3\phi]$
Z_{64}^c	$\frac{21}{16}\sqrt{\frac{13}{28\pi}}\left[\frac{(11z^2-r^2)(x^4-6x^2y^2+y^4)}{r^6}\right]$	$\frac{21}{16}\sqrt{\frac{13}{28\pi}}[\sin^4\theta(11\cos^2\theta-1)\cos 4\phi]$
Z_{66}^c	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{6006}{4\pi}}\left[\frac{x^6-15x^4y^2+15x^2y^4-y^6}{r^6}\right]$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{6006}{4\pi}}[\sin^6\theta\cos 6\phi]$

$$\begin{aligned}
Z_{l0} &= Y_{l0} \\
Z_{lm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_l^{-m} + (-1)^m Y_l^m] \\
Z_{lm}^s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_l^{-m} - (-1)^m Y_l^m]
\end{aligned} \tag{2.18}$$

burada $m > 0$ ’ dır, c ve s üst simgeleri sırasıyla kosinüs ve sinusü belirtir. Buradan Eşitlik 2.18’ deki ifadeleri şu şekilde yazabiliriz:

$$\begin{aligned}
Z_{l0} &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \\
Z_{lm}^c &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \cos m\phi \\
Z_{lm}^s &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \sin m\phi
\end{aligned} \tag{2.19}$$

burada kullanılan birleşik Legendre polinomları θ ’ nın fonksiyonudurlar.

Bu bağlantılar kullanılarak Eşitlik 2.16’ daki kristal alan potansiyeli için aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l A_{lm} Z_{lm}(\theta, \phi) \tag{2.20}$$

bütün l ’ ler için Z_{l0} , Z_{lm}^c , Z_{lm}^s terimleri mevcuttur. Karşılık gelen A_{lm} katsayıları, genel olarak N tane ligandın ayrı yük dağılımı için, şu formlara sahiptir:

$$\begin{aligned}
A_{l0} &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{i=1}^N q_i \frac{Z_{l0}(\theta_i \phi_i)}{R_i^{l+1}} \\
A_{lm}^{c(s)} &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{i=1}^N q_i \frac{Z_{lm}^{c(s)}(\theta_i \phi_i)}{R_i^{l+1}}
\end{aligned} \tag{2.21}$$

aynı R mesafesindeki N tane enyakın komşuluktaki yüklerin özel durumu için:

$$\begin{aligned} A_{l0} &= \frac{4\pi}{2l+1} \frac{q}{R^{l+1}} \sum_{i=1}^N Z_{l0}(\theta_i \phi_i) \\ A_{lm}^{c(s)} &= \frac{4\pi}{2l+1} \frac{q}{R^{l+1}} \sum_{i=1}^N Z_{lm}^{c(s)}(\theta_i \phi_i) \end{aligned} \quad (2.22)$$

buradaki toplam geometrik faktörü oluşturur ve (s), benzer ifadelerin A_{l0} ve A_{lm}^s katsayıları içinde yazılabileceğini ifade eder.

$V_{(r,\theta,\phi)}$ potansiyeli için toplam ($\sum_{l=0}^{\infty}$) sonsuzdur, fakat ligandların yüksek simetrisi için terimlerin çoğu sıfıra eşit olacaktır ($Z_{l1}, Z_{41}, Z_{21}, vb.$ terimleri gibi). Ayrıca, $l > 2l'$ durumunu sağlayan terimler sıfıra eşit olacaktır çünkü bu terimler elektronların dalga fonksiyonları üzerinde matris elemanlarına sahip değillerdir. Burada d-elektronları için $l' = 2$ ve f-elektronları için $l' = 3$ olduğunu hatırlayalım.

Belirli bir yük dizini için kristal alan potansiyeli, $A_{lm}^{0,c,s}$ için olan formüllere ligand koordinatlarının yerleştirilmesi ile elde edilir. Bu işlem Nokta Yük Modeli olarak bilinir ve birçok durumda potansiyel için iyi bir yaklaşımdır. $l = 0$ terimi bütün seviyeleri eşit oranda kaydıran q/R çarpı bir sabite eşittir ve bundan dolayı ihmal edilebilir.

Ze noktasal yüklerinin kübik dizini için,

$$\begin{aligned} A_{00} &= 8 \frac{Ze}{R} \sqrt{4\pi}, \\ A_{40} &= -\frac{28}{9} \frac{Ze}{R^5} \sqrt{\frac{4\pi}{9}}, \\ A_{60} &= \frac{16}{9} \frac{Ze}{R^7} \sqrt{\frac{4\pi}{13}}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

ve

$$A_{44}^c = \sqrt{\frac{5}{7}} A_{40} \quad A_{64}^c = -\sqrt{7} A_{60} \quad (2.24)$$

ifadelerine sahip olunur.

Tetrahedral bir dizin için uygun düşen A_{lm} potansiyel katsayıları Eşitlik 2.23' deki kübik değerlerin $\frac{1}{2}$ ' si kadardır. Oktahedron içinse katsayılar aşağıdaki gibi olur

$$\begin{aligned} A_{00} &= 6 \frac{Ze}{R} \sqrt{4\pi}, \\ A_{40} &= \frac{7}{2} \frac{Ze}{R^5} \sqrt{\frac{4\pi}{9}}, \\ A_{60} &= \frac{3}{4} \frac{Ze}{R^7} \sqrt{\frac{4\pi}{13}} \end{aligned} \quad (2.25)$$

ve ayrıca aynı $A_{44}^c = \sqrt{\frac{5}{7}} A_{40}$ ve $A_{64}^c = -\sqrt{7} A_{60}$ değerleri geçerlidir.

d-elektronları için enerji ayrışmalarına sadece A_{4m} terimleri katkı sağlar, kübik ve oktahedron için aşağıdaki ilişki geçerlidir:

$$A_{4m}(\text{kübik}) = -\frac{8}{9} A_{4m}(\text{oktah.}) \quad (2.26)$$

Dolayısıyla, aynı mesafeler ve yükler için, oktahedral grup sekiz adet kübik yükten çokaz miktarda daha etkilidir. Buradaki – işareti kristal alan enerji seviyelerini tersine çevirmekte etkilidir. Bu bölümde kullanmış olduğumuz formüllerde orijinden uzaklığı r olan bir nokta için r' yi en yakın ligand uzaklığından daha kısa olması gerçeğini kullandık. Ters durumdaysa, yani dizindeki en uzak noktada bulunan yükün ötesindeki bir nokta için, r ve R_i ' nin Eşitlik 2.15' deki rolleri tersine dönecektir. Düşük simetrinin potansiyeli için, örneğin z eksenı boyunca yerleşmiş 2 yük durumunda ve 4 yükün düzlemsel dizini için ayrıca A_{20} terimi de işin içerisine girecektir.

Şu noktada artık simetri gruplarının belirli yük düzenleri için bazı belirgin ifadeleri yazabilme konumundayız. Özgül formüller yükün koordinatlara yerleştirilmesi ile elde edilir. Tez çalışmasında kullandığımız paramanyetik iyon ile paralelliği kurmak açısından mevcut durum için dikkatimizi $l=2$ özellikli birinci-geçiş serisi iyonları ($3d^n$)'na vereceğiz. Kübik ve daha düşük simetriler için potansiyel ifadeleri aşağıdaki gibi olacaktır:

X, y, z boyunca yerleşik yüklerin koordinat sistemindeki Oktahedral potansiyeli

$$V_{Okt} = \frac{6Ze}{R} + \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) \quad (2.27)$$

ifadesine eşittir. Z eksenli boyunca yerleşmiş iki yük için potansiyel

$$V_z = \frac{2Ze}{R} + 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{Ze}{R^3} \right) r^2 Z_{20} + \frac{4\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 Z_{40} \quad (2.28)$$

şeklinde olur. 4 yükün (x,y) koordinat eksenlerindeki kare düzlemsel dizini için

$$V_{xy} = \frac{4Ze}{R} - 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{Ze}{R^3} \right) r^2 Z_{20} + \sqrt{\pi} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{35}{3}} Z_{44}^c \right) \quad (2.29)$$

potansiyel ifadesi geçerlidir. Ayrıca oktahedral potansiyeli, 6 ligandın da orijinden aynı uzaklıkta bulunması durumunda, aksiyel ve kare düzlemsel potansiyellerin toplamı şeklinde yazma ihtimali de vardır:

$$V_{Oct.} = V_z + V_{xy} \quad (2.30)$$

Diğer taraftan, kübik potansiyel alanı şu şekilde yazabiliriz:

$$V_k = \frac{8Ze}{R} - \frac{56\sqrt{\pi}}{27} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) \quad (2.31)$$

Eğer küpteki yüklerin yarısını kaldırırsak düzgün tetrahedron oluşur ve potansiyel de aşağıdaki ifadeye eşit olur

$$V_t = \frac{4Ze}{R} - \frac{28\sqrt{\pi}}{27} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) \quad (2.32)$$

Dikkat edilirse, bu potansiyelin kübik potansiyelin tam yarısına eşit olduğu kolayca görülür. Tetragonal biçimde distorsiyona uğramış oktahedron, 2 aksel iyonun kare düzlemsel iyonlardan farklı mesafelerde bulunması halinde, V_{xy} ve V_z potansiyel ifadelerinin toplamıyla oluşturulur:

$$V_{Okt.} = PV_z + QV_{xy} \quad (2.33)$$

burada P ve Q , kusursuz oktahedron için, $P=Q=1$ şartını sağlamaya yönelik $P+Q=2$ olacak şekilde normalize edilen boyutsuz sabitlerdir.

Diğer taraftan, kartezyen koordinatlarda hafifçe tetragonal biçimde distorsiyona uğramış potansiyel

$$K(P-Q)(3z^2 - r^2) + x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \quad (2.34)$$

ifadesine eşit olur. Tetragonal distorsiyon terimi şu özellikleri orataya çıkarır:

$$(P-Q) \begin{cases} > \text{ise gerilme} \\ < \text{ise sıkışma} \end{cases} \quad (2.35)$$

Kübik, tetrahedral veya oktahedral simetri için şu polinom tipine sahip oluruz:

$$\pm \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) \quad (2.36)$$

burada + oktahedral simetriyi, - ise kübik ve tetrahedral simetriyi belirtir. Eğer distorsiyon (tetragonal) z-ekseni (x, y de olabilir) boyunca ise durum kolaydır, fakat simetri eksenleri haricindeki yönlerde bir distorsiyon söz konusu olursa çok daha karışık bir durum ortaya çıkar. [111] yönündeki simetriyi koruyan trigonal bir distorsiyonu ele almak oldukça basittir. Bu durumda üçkatlı (threefold) eksenle uyuşan z eksenli oktahedron için KA potansiyelini aşağıdaki gibi yazmak uygun olacaktır:

$$V = \frac{6Ze}{R} - \frac{14\sqrt{\pi}}{9} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 \left(Z_{40} + 2\sqrt{\frac{5}{7}} Z_{43}^s \right) \quad (2.37)$$

2.2.2. İndirgenemez Tensör Operatörleri

Kristal Alan potansiyeli ile, Eşitlikler 2.30, 2.31 ve 2.34' de olduğu gibi, kartezyen veya küresel koordinatlarda çalışmak uygun değildir. Problemi açısal momentum operatörleri ile ele almak çok daha kolaydır. Uzay koordinatlarından açısal momentum bileşenlerine dönüşüm eşdeğer operatör metodu kullanılarak sağlanabilir. Bu metod Wigner-Eckart teoremine dayanmaktadır. Bu noktada eşdeğer operatör metod ve Wigner-Eckart teoremi arasındaki bağıntıyı anlamak için Wigner-Eckart teorem ve Clebsch-Gordon katsayısı' nı özetleyeceğiz.

Wigner-Eckart theorem: spektroskopi ve açısal momentum teoresinde çok temel öneme sahip bu teori hem kuvantum sayılarının projeksiyonu üzerinde indirgenemez tensörlerin bütün matris elemanlarının bağımlılığı için belirgin bir biçim, hem de açısal momentumun korunum yasalarının biçimsel tanımını orataya koyar [Rose, 1995].

Başka bir deyişle Wigner-Eckart teoremi temsil teoresinin ve operatörlerin bir bazdan başka bir baza dönüşümüne izin veren kuvantum mekaniğinin bir teoremidir. Bu dönüşümler Clebsch-Gordan katsayılarının kullanımını içermektedir.

Temelde teorem k.-düzen indirgenemez tensör operatörünün q. bileşeninin $\langle \alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m' \rangle$ matris elemanını $\langle j' k m' q | j m \rangle$ Clebsch-Gordan katsayısına aşağıdaki bağıntıda olduğu gibi ilişkilendirir:

$$\langle \alpha j m | T_k^q(A) | \alpha' j' m' \rangle = \frac{\langle \alpha j || T_k(A) || \alpha' j' \rangle}{\sqrt{2J+1}} \langle j' k m' q | j m \rangle \quad (2.38)$$

burada $\langle \alpha j || T_k(A) || \alpha' j' \rangle$ indirgenmiş matris elemanıdır (m ve T_k ' nın özel bileşeninden bağımsızdır ve özgün tensor operatörü T_k ' nın esas bir özelliğidir), $\langle j' k m' q | j m \rangle$ Clebsch-Gordon katsayısıdır, $\langle \alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m' \rangle$ ise k.-düzen indirgenemez tensör operatörünün q. bileşeninin matris elemanıdır.

Açısal momentum özvektörlerine göre tensör operatörlerinin matris elemanları aşağıdaki bağıntıları sağlarlar:

$$\langle \alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m' \rangle = \langle j k m q | j k j' m' \rangle \frac{\langle \alpha' j' || T_k || \alpha j \rangle}{\sqrt{2J+1}} = C \frac{\langle \alpha' j' || T_k || \alpha j \rangle}{\sqrt{2J+1}} \quad (2.39)$$

$$(-1)^{-j+k-m'} \begin{pmatrix} j & q & j' \\ m & k & -m' \end{pmatrix} \langle \alpha' j' || T_k || \alpha j \rangle = (-1)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & q & j \\ -m & k & m \end{pmatrix} \langle \alpha' j' || T_k || \alpha j \rangle$$

bu ifadelerdeki çift barlı matris elemanı m , m' ve q ' dan bağımsızdır. Aslında Wigner-Eckart teoremi budur. Yukarıdaki denklemde $(2J'+1)^{-1/2}$, çift barlı matris elemanından gelmektedir. $\langle \alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m' \rangle$ matris elemanını iki faktörün çarpımı olarak yazabiliriz. Birinci faktör, sadece z-eksenine göre yönlendirilmiş sisteme bağlı olan Clebsch-Gordan katsayısıdır. Clebsch-Gordan katsayısı farklı tensör operatörünün fiziksel doğasına bağlı değildir. İkinci terim, operatör ve sistemin fiziksel doğasına bağlıdır fakat manyetik kuvantum sayıları m , m' ve q ' ya bağlı değildir. $\langle \alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m' \rangle$ terimini m , m' ve q parametrelerinin çeşitli kombinasyonları için elde etme noktasında sadece bir matris

elemanını değerlendirmeye ihtiyacımız vardır. Diğerleri Clebsch-Gordan katsayıları aracılığıyla ilişkilendirilirler.

Tensör operatörleri için belirli seçim kuralları Clebsch-Gordan katsayılarının seçim kuralını takip eder. $\langle \alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m' \rangle$ matris elemanı $m' = m + q$ ve $|j - k| \leq j' \leq j + k$ koşulları sağlanmadıkça sıfır olur. Grup teori ve Wigner Eckart teoremini daha detaylı irdelemek mümkündür fakat biz direk teoremin sonuçlarını kullanacağımız için bu kadarı yeterli görülmüştür. Ayrıca teoremin isbatı EK2' de verilmiştir.

Bu noktada, artık teoremin sonuçlarını baz alarak indirgenemez matris elemanına devam edelim. Herhangibir indirgenemez tensör operatörü uzay içerisinde bazı diğer indirgenemez tensör operatörleriyle orantılıdır. Örneğin, indirgenemez tensör operatörleri, daha önce eşlenik operatörler olarak bahsettiğimiz açısıl momentum operatörlerinin bileşenlerinden oluşturulurlar.

İndirgenmiş matris elemanı bireysel tensör operatörü T_k 'nın aslında var olan bir özelliğidir. İndirgenemez bir matris elemanı T_k , $2k + 1$ bileşen T_k^q aşağıdaki toplam açısıl momentum J ile ilgili komütasyon kurallarına uyan bir operatör olarak tanımlanabilir:

$$\begin{aligned} [J_{\pm}, T_k^q] &= \sqrt{k(k+1) - q(q+1)} T_k^{q\pm 1} \\ [J_z, T_k^q] &= q T_k^q \end{aligned} \quad (2.40)$$

Bu, rotasyon altında, bir indirgenemez tensor operatörünün q . bileşenini T_k^q 'nın $2k + 1$ bileşeninden biri veya daha fazlasının toplamına dönüştüren bir özelliğe eşdeğerdir:

$$P_R T_k^q P_R^{-1} = \sum_{q'=-k}^k T_k^{q'} D_{k(R)_{qq'}} \quad (2.41)$$

burada P_R , bir $(2k+1) \times (2k+1)$ genel rotasyon matrisidir ve $D_{k(R)qq'}$ duruma özgü rotasyon ve k 'nin karakteristik katsayılarıdır.

Eşitlik 2.38' deki matris elemanlarıyla ilgilenmek yerine operator eşleniklerini kullanmak çok daha elverişlidir. Bu amaçla, bütün V_x , V_y , V_z vektör operatörlerini indirgenemez tensör formunda ifade etmek en iyisi olacaktır:

$$\begin{aligned} V_x &= -\frac{V_1^1 - V_1^{-1}}{\sqrt{2}} \\ V_y &= -\frac{V_1^1 + V_1^{-1}}{\sqrt{2}i} \\ V_z &= V_1^0 \end{aligned} \quad (2.42)$$

Bu işlemin özel bir durumu olarak açısal momentum vektör operatörünün bileşenleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$\begin{aligned} J_x &= -\frac{J_1^1 - J_1^{-1}}{\sqrt{2}} \\ J_y &= -\frac{J_1^1 + J_1^{-1}}{\sqrt{2}i} \\ J_z &= J_1^0 \end{aligned} \quad (2.43)$$

eğer $J_x + iJ_y = J_+$ ve $J_x - iJ_y = J_-$ ilişkilerini kullanırsak J 'nin verilen manifoldu düşünülerek vektör operatörü V , aşağıdaki bileşenlerle birlikte,

$$\begin{aligned} V_1^1 &= -\frac{K}{\sqrt{2}} J_+ \\ V_1^{-1} &= \frac{K}{\sqrt{2}} J_- \\ V_1^0 &= K J_z \end{aligned} \quad (2.44)$$

şu şekilde ifade edilebilir:

$$V = KJ . \quad (2.45)$$

Sonuç olarak V operatörünün bileşenleri toplam açısal momentum J' nin bileşenleri ile orantılıdır. Orantı sabiti K, α ve J' ye bağlıdır ve Eşitlik 2.38' in indirgenmiş matris elemanlarıyla bağdaşmaktadır.

Vektör operator durumuyla olan benzerlikten, J manifoldu içinde, bütün ikinciderece indirgenemez tensörler için J_2^q ' ninkilerle orantılı matris elemanları oluşturabiliriz

$$T_2^q = K'J_2^q \quad (2.46)$$

burada K' de α ve J' nin bir fonksiyonudur fakat Eşitlik 2.44' deki K' dan değer olarak farklıdır. N tane ligand üzerindeki toplamdan ortaya çıkan tipik bir kristal alan potansiyel terimi için Kartezyen bileşenler kullanıldığında, T_2^q ' nun T_{ij} kartezyen bileşenleri tanımlanabilir. Burada $i, j = x, y, z$ ' dir. Pozisyon operatörleri için T_{ij} aşağıdaki forma sahip olacaktır

$$T_{ij} = 3x_i x_j - r^2 \delta_{ij} \quad (2.47)$$

ve J_2^q ' nun benzer terimleri de orantılıdır

$$T_{ij} = K'J_{ij} \quad (2.48)$$

burada

$$J_{ij} = \frac{3}{2}(J_i J_j + J_j J_i) - J(J+1)\delta_{ij} \quad (2.49)$$

eşitliği geçerlidir. $i = j$ durumunda bu eşitlik iyi bilinen bir ifade olan $[3J_z^2 - J(J+1)]$, ye indirgenir.

2.2.3 Eşdeğer Operatörler

İndirgenemez tensör operatörlerinde geliştirilen form kristal alan enerji seviyelerini değerlendirirken çok yararlı olmaktadır. Kristal alan potansiyeli

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l A_{lm} Z_{lm}(\theta, \phi),$$

x, y, z , ve r ' nin katları şeklindeki polinoma eşit olan $r, \sin\theta, \cos\theta, \sin\phi, \cos\phi$ ' nin katları polinomlara denk gelmektedir. Vektör r , V vektörü olarak seçilebilir, bundan dolayı kristal alan potansiyeli V, x, y, z , ve r ' nin katları olan polinomlara uygun gelmektedir.

Wigner- Eckart teoreminin kullanımı ile r vektörü şu şekillerde ifade edilebilir:

$$x = KJ_x, \quad y = KJ_y, \quad z = KJ_z \quad (2.50)$$

Yüksek dereceli polinomlar, $z^2 = K'J_z^2$ ve $r^2 = K'J(J+1)$ tanımlanmaları kullanılarak oluşturulabilirler, fakat xy gibi terimler, J_x ve J_y komüt etmediğinden dolayı çok dikkatli davranmayı gerektirmektedir. Bunu yapabilmek için $x^a y^b z^c$ gibi çarpanları $J_x^a J_y^b J_z^c$ ' nin simetrik hale getirilmiş bir çarpanı ile yer değiştirmek zorundayız.

Örneğin;

$$xy = \frac{K'}{2} (J_x J_y + J_y J_x) \quad (2.51)$$

burada $\frac{1}{2}$ normalizasyon sabitidir. Simetrik hale getirilmiş çarpan J_x, J_y ve J_z ' nin sırasıyla a, b ve c kere ortaya çıkabildiği bütün çarpanların bir ortalamasıdır. Bu averaj aşağıdaki komütasyon bağıntılarına benzer ifadeler kullanılarak basitleştirilebilir

$$[J_x, J_y] = J_x J_y - J_y J_x = iJ_z \quad (2.52)$$

Eşdeğer O_k^q operatörleri açısal momentum operatörlerinin özel kombinasyonlarından oluşmaktadır. Kristal alan teorisi çalışmalarında sıklıkla kullanılan eşdeğer operatörler Tablo 2.2’ de listelenmiştir.

Tablo 2.2 Eşdeğer O_p^q operatörleri (Abragam ve Bleaney’ den). $\{A, B\}_s$ notasyonu $\frac{1}{2}(AB + BA)$ stenografisi için kullanılmaktadır. Örneğin; $O_4^3 = \frac{1}{2}\{J_z(J_+^2 + J_-^2)\}_s$ terimi $O_4^3 = \frac{1}{4}\{J_z(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)J_z\}$ terimini ifade etmektedir.

$$\begin{aligned}
 O_2^0 &= 3J_z^2 - J(J+1) \\
 O_2^2 &= \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2) = (J_x^2 - J_y^2) \\
 O_4^0 &= 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \\
 O_4^2 &= \frac{1}{2}\{[7J_z^2 - J(J+1) - 5](J_+^2 + J_-^2)\}_s \\
 O_4^4 &= \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \\
 O_6^0 &= 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 \\
 &\quad 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \\
 O_6^3 &= \frac{1}{2}\{[11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z](J_+^3 + J_-^3)\}_s \\
 O_6^4 &= \frac{1}{2}\{[11J_z^2 - J(J+1) - 38](J_+^4 + J_-^4)\}_s \\
 O_6^6 &= \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6)
 \end{aligned}$$

Bir yük dağılımı Eşitlik 2.19’ daki $V_{(r\theta\phi)}$ potansiyelini üretir ve birçok elektron j için bu potansiyel aşağıdaki kristal alan Hamiltonyanını verir

$$H_{CF} = e \sum_j V_{(r_j\theta_j\phi_j)} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q \quad (2.53)$$

buradaki her bir O_k^q operatörü onunla anılan bir B_k^q katsayısına sahiptir ve açısal momentum operatörü orbital momentum operatörü L ’ dir.

B_k^q katsayılarının çoğu yeterli simetriye sahip kristal alan için sıfıra eşit olacaktır. Burada simetrinin fazla olması demek potansiyel terimlerinin sayısının o oranda az olması anlamına gelir. Ayrıntıları şu şekilde özetleyebiliriz:

1. Eğer iyon mevkiinde bir inversiyon merkezi mevcutsa, açılımda tek-k terimleri olmayacaktır. Örneğin, tetrahedron inversiyon merkezine sahip değildir ve dolayısıyla O_k^q açılımında tek-k’ lı terimler bulundurulur.
2. Eğer z-ekseni m-katlı (fold) bir simetri ekseni ise, potansiyel O_k^m türü terimleri kapsayacaktır.

Potansiyel açılımındaki terimlerin sayısı kristal alanla etkileşimdeki geçiş iyonlarının elektronik konfigürasyonu ile de sınırlandırılır. Gerekli maksimum k , $2l$ değerine eşittir, burada l elektronun orbital kuvantum sayısıdır (fakat toplam L değil!!!). d-elektronları için $l = 2$, f-elektronları için $l = 3$ olduğunu hatırlayalım.

Bu bilgilerin ışığında, yeterli yüksek simetri yük dağılımı için sahip olunacak H_{CF} değerleri:

$$H_{KA} = \sum_{k=2,4} \sum_{q=0}^k B_k^q O_k^q \quad (\text{d - elektronları için})$$

$$H_{KA} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=0}^k B_k^q O_k^q \quad (\text{f - elektronları için})$$
(2.54)

olarak yazılacaktır. Burada $B_0^0 O_0^0$ terimi sadece enerjinin sıfır noktasını etkilediği için ihmal edilmiştir. Oktahedral veya kübik koordinasyon için potansiyel

$$H_{KA} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) \quad (\text{d-elektronları için}) \quad (2.55)$$

$$H_{KA} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{f-elektronları için}) \quad (2.56)$$

olur. Bu ifadelerde notasyon, B_4^0 ve B_6^0 terimleri yerine sırasıyla B_4 ve B_6 terimleri kullanılarak sadeleştirilmiştir. Eğer simetri ağırlıklı olarak tetragonal veya trigonal distorsiyonlu kübik veya oktahedral ise, eşdeğer operatör Hamiltonyanı şu genel forma sahip olacaktır:

$$H_{KA} = \sum_{k=2,4}^{\infty} \sum_{q=0}^k [B_{k(kub)}^q + B_{k(D)}^q] O_k^q \quad (2.57)$$

bu ifadede simetri terimlerini (B_{kkub}^q) distorsiyon terimlerinden (B_{kD}^q) ayırmaktadır.

Dolayısıyla, tetragonal distorsiyon için [Abragam et al., 1970]:

$$H_{KA} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_{2D}^0 O_2^0 + B_{4D}^0 O_4^0 \quad (2.58)$$

ve trigonal distorsiyon için

$$H_{KA} = -\frac{2}{3} B_4(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + B_{2D}^0 O_2^0 + B_{4D}^0 O_4^0 \quad (2.59)$$

ifadelerine sahip olunur. Bu ifadeler d-elektronları için yazılmıştır. F-elektronları için $k = 6$ ' lı ilave terimler eklenmelidir.

2.3. Spin Hamiltonyanı

Kristal içerisindeki bir manyetik alanın enerji seviyeleri kristalin fine yapısı (fine structure) tarafından yarılmalara uğrar, hatta dış bir manyetik alanın bulunmamasına rağmen. Genel olarak fine yapı etkin bir spin Hamiltonyanı tarafından tanımlanabilir:

$$H = \beta(g\vec{H} \cdot \vec{S}) + \sum_{k,q} B_k^q O_k^q \quad (2.60)$$

bu ifade küresel harmoniklerin eşdeğer operatörleri olan Stevens operatörleri cinsinden ifade edilen etkileşimlerin bir genişletilmesidir. Kristal alan kısmında (bkn. Bölüm 2.3), bu iki operatör sistemi arasındaki ilişkiyi orataya koymuş ve önemli eşdeğer operatörleri listelemiştik. O_k^q operatörü q düzen (order) S , S_z ve $S_{\pm}$ terimlerinin bir fonksiyonudur ve B_k^q ' ler ise sayısal katsayılardır. Çok kutuplu fine yapı için, yani $S = 1$ veya daha fazla olduğu durumda, kristal alanın dolaylı etkilerinden dolayı ilave enerji seviye yarılması orataya çıkabilir. Bu durum S_x , S_y , ve S_z ' deki yüksek dereceli terimlerin spin Hamiltonyanına eklenmesi ile ifade edilebilir. Daha öncede belirttiğimiz gibi herbirisi küresel harmoniklerin kombinasyonlarının eşdeğeri olan bu tip terimleri spin operatörlerin kombinasyonu içinde gruplamak uygundur. Bu gruplama uygun spin Hamiltonyanın detaylı hesaplamalar yapmaksızın genel olarak yazılabilmesi gibi bir avantaj sağlar, çünkü spin Hamiltonyan kristal alanın simetrisini yansıtmak zorundadır. Bu spin operatörlerinin sayısı daha genel kısıtlamalarla sınırlanır: tek dereceli spin operatörleri zaman dönmesi altında sabit olmadıklarından dolayı çıkarılırlar. Ayrıca $2S$ ' den yüksek dereceli operatörler sıfır matris elemanlara sahip olduklarından dolayı gözardı edilebilirler; bundan dolayı $S = 1$ veya $3/2$ için, sadece ikinci derecenin terimleri gereklidir; $S \geq 2$ için, dördüncü derecenin terimleri dahil edilmelidir ve $S \geq 3$ içinse, altıncı derecenin terimleri spin Hamiltonyanı içerisinde yer almalıdır.

Kristal alan içerisindeki d^5 konfigürasyonlu Fe^{3+} iyonunun EPR spektrası, aşağıdaki spin Hamiltonyanı kullanılarak analiz edilebilir [Bleaney et al., 1954]

$$\begin{aligned} H = & \beta(\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) + \frac{1}{6} a \{ S_{\xi}^4 + S_{\eta}^4 + S_{\zeta}^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \} \\ & + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} \\ & + \frac{1}{180} F \{ 35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \} \end{aligned} \quad (2.61)$$

burada a parametresi dördüncü derece-spin operatörüyle ilintilidir ve kristalize elektrik alanın kübik bileşenini temsil eder; D ve $(a - F)$ sırasıyla düşük simetri ikinci-derece ve dördüncü-derece bileşenlerle alakalıdır. Ayrıca, $\xi\eta\zeta$ koordinat sistemi kristal alanın dört kat (fourfold) eksenleri olan karşılıklı dik üç eksen den söz etmektedir, ve z-ekseni kristalin trigonal eksen boyunca uzanmıştır. Bu ayrıca $\xi\eta\zeta$, koordinat sisteminin $[111]$ eksenidir. Diğer taraftan tetragonal eksen boyunca olması durumunda ise $\xi\eta\zeta$ sistemi xyz eksen takımıyla çakışık düşünülebilir.

Kristal içerisindeki komşu diamanyetik atom veya iyonların ligand alan ile etkileşiminin neticesi olarak, paramanyetik iyonun temel hali (ground state) ekseriyetle elektronik seviyelerin bir grubunu içerir. Bu grubun davranışı bir ‘etkin spin’ S tanımlayarak temsil edilebilir, ki olağan spin çok katlısındakiyle aynı şekilde grup içerisindeki toplam seviye sayısı $2S+1$ ’ dir. Sistemi tanımlayan tam Hamiltonyan tarafından belirlenen çeşitli durumlar arasındaki, daha ilerde gerek duyulacak olan matris elemanları, etkin spinin matris elemanları ile orantılı olacaktır.

Etkin spin için S sembolünün kullanılması ilk bakışta biraz yanıltıcı olabilir, fakat spin Hamiltonyan başlangıçta etkin spinin iyonun gerçek elektronik spini ile aynı olduğu belirli durumlar için kullanılır. Örneğin, etkin spin terimleri kullanılarak elektronik Zeeman etkileşimi şu şekilde yazılabilir:

$$\beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} = \beta (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z + g_{xy} H_x S_y + g_{xz} H_x S_z + g_{yx} H_y S_x + g_{yz} H_y S_z + g_{zx} H_z S_x + g_{zy} H_z S_y) \quad (2.62)$$

burada eğer (x, y, z) eksenlerinin temel eksenler olduğu bir sistem seçersek yukarıdaki denklem aşağıdaki biçime indirgenecektir

$$= \beta (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z) . \quad (2.63)$$

Hamiltonyan formülündeki (Eşitlik 2.61) ikinci terim kübik simetrlili dördüncü derece potansiyel terimidir ve Laplace denklemini sağlayan bu terim kartezyen koordinatlardaki formu

$$x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \quad (2.64)$$

şeklindedir. $\xi\eta\zeta$ istemi ile xyz eksen takımı arasındaki uygunluğun sağlandığı tetragonal eksen için bu form aşağıdaki operator eşleniğine sahip olacaktır

$$\frac{1}{6}a \left\{ S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right\} \quad (2.65)$$

a katsayısı spin $S=5/2$ ’ li paramanyetik tuzlarla alakalı ilk çalışmalarda kullanılan katsayıdır.

Tablo 2.2’ de listelenen eşdeğer operatörler cinsinden dördüncü derece kübik operatörler şu şekilde yazılabilir:

$$B_4 \{O_4^0 + 5O_4^4\} = -\frac{2}{3}B_4 \{O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3\} \quad (2.66)$$

bu eşitliğin solundaki form dört kat (fourfold) koordinat eksenleri, sağındaki ise üçkat (threefold) koordinat eksenleri ile ilgilidir. Bu ve önceki formlar arasındaki nümerik alaka şu ilişki ile ifade edilir:

$$a = 120B_4. \quad (2.67)$$

İki Hamiltonyan çeşidindeki diğer parametreler arasında ise aşağıdaki ilişkiler mevcuttur

$$D = 3B_2^0, \quad F = 180B_4^0. \quad (2.68)$$

Enerji seviyeleri ve güçlü izinli geçişler Bleaney ve Trenam [Bleaney et al., 1954] tarafından değerlendirilmiştir: Zeeman etkileşiminin dominant olduğu düşünülerek, a ve D' nin ikinci derece terimleri dahil edilirken bunun yanında genel olarak küçük olan F' nin birinci derece terimleri kullanılarak pertürbasyon teorisiyle çözümlene yapılmıştır. Güçlü izinli geçişler şu alanlarda meydana gelir:

$$\begin{aligned}
 M = +\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} : g\beta H &= g\beta H_0 + 16\delta_1 - 8\delta_2 + \varepsilon_1; \\
 \pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2} : g\beta H &= g\beta H_0 \mp \left\{ D(3\cos^2 \theta - 1) - \frac{5}{2}pa - \frac{5}{24}Fq \right\} + 4\delta_1 - 5\delta_2 + \varepsilon_2; \\
 \pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2} : g\beta H &= g\beta H_0 \mp \left\{ 2D(3\cos^2 \theta - 1) + 2pa + \frac{1}{6}Fq \right\} - 32\delta_1 + 4\delta_2 + \varepsilon_3.
 \end{aligned} \quad (2.69)$$

bu formüllerdeki kübik alandan kaynaklanan ikinci-derece terimler

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= \frac{a^2}{g\beta H_0} \left\{ \frac{10}{3} \phi (7 - 25\phi) \right\}, \\
 \varepsilon_2 &= -\frac{a^2}{g\beta H_0} \left\{ \frac{5}{48} (3 + 17\phi - 625\phi^2) \right\}, \\
 \varepsilon_3 &= \frac{a}{g\beta H_0} \left\{ \frac{5}{3} \phi (1 - 7\phi) \right\},
 \end{aligned} \quad (2.70)$$

şeklindedir. H' nin trigonal eksen ile yaptığı açı θ ile belirtilmiş ve aşağıdaki kısaltmalar kullanılmıştır:

$$\begin{aligned}
 \delta_1 &= (D^2 / g\beta H_0) \cos^2 \theta \sin^2 \theta, \\
 \delta_2 &= (D^2 / 4g\beta H_0) \sin^4 \theta, \\
 q &= (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3).
 \end{aligned} \quad (2.71)$$

Bundan başka, Eşitlik 2.69' daki kübik alandan kaynaklanan terimlerde ortaya çıkan p parametresi $p = (l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2)$ 'dir ve $(l,$

m, n) ise kübik kristal alanın koordinat eksenleri ile ilgili olan H' nin yön kosinüsleridir. H , uygulanan ışınının ν frekansında bir çizginin gözlemlendiği alandır ve $H_0 = h\nu/g\beta$ ise bütün fine yapı terimleri sıfır olsaydı gerçekleşecek olan alandır.

$S = \frac{5}{2}$ için temel halde (ground state) ve sıfır manyetik alan altındaki yarıma enerji seviyeleri Eşitlik 2.61' den şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} E(\pm 1/2) &= \frac{1}{3}D - \frac{1}{2}(a - F) \mp \frac{1}{6} \left\{ (a - F + 18D)^2 + 80a^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ E(\pm 3/2) &= -\frac{2}{3}D + (a - F) \\ E(\pm 5/2) &= \frac{1}{3}D - \frac{1}{2}(a - F) \pm \frac{1}{6} \left\{ (a - F + 18D)^2 + 80a^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.72)$$

trigonal yarılmaya ve

$$\begin{aligned} E(\pm 1/2) &= \frac{4}{3}D - \frac{1}{2} \left(a + \frac{2}{3}F \right) \mp \left\{ \left(a + \frac{2}{3}F + 2D \right)^2 + \frac{5}{4}a^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ E(\pm 3/2) &= a + \frac{2}{3}F - \frac{8}{3}D \\ E(\pm 5/2) &= \frac{4}{3}D - \frac{1}{2} \left(a + \frac{2}{3}F \right) \pm \left\{ \left(a + \frac{2}{3}F + 2D \right)^2 + \frac{5}{4}a^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.73)$$

tetragonal yarılmaya ait ifadelerdir. Bu denklemlerdeki parametreler için de Eşitlikler 2.67 ve 2.68' de belirtilen ilişkiler kullanılmıştır. Netice olarak, sıfır-alan yarıma enerjileri ΔE_1 ve ΔE_2 , EPR parametreleri a , D , ve $(a-F)$ ' nin bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Trigonal durum için [Abragam et al., 1986]:

$$\begin{aligned}
\Delta E_1 &= E\left(\pm \frac{5}{2}\right) - E\left(\pm \frac{1}{2}\right) \\
&= \pm \frac{1}{3} \left[(18D + a - F)^2 + 80a^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
\Delta E_2 &= E\left(\pm \frac{3}{2}\right) - E\left(\pm \frac{1}{2}\right) \\
&= \frac{3}{2} (a - F) - D \pm \frac{1}{6} \left[(18D + a - F)^2 + 80a^2 \right]^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{2.74}$$

ifadeleri çıkarılır ve tetragonal durum içinse:

$$\begin{aligned}
\Delta E_1 &= E\left(\pm \frac{5}{2}\right) - E\left(\pm \frac{1}{2}\right) \\
&= \pm 2 \left[\left(a + \frac{2}{3} F + 2D \right)^2 + \frac{5}{4} a^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
\Delta E_2 &= E\left(\pm \frac{3}{2}\right) - E\left(\pm \frac{1}{2}\right) \\
&= \frac{3}{2} a - \frac{4}{3} (3D - F) \pm \left[\left(a + \frac{2}{3} F + 2D \right)^2 + \frac{5}{4} a^2 \right]^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{2.75}$$

eşitliklerini elde ederiz. Buradaki “+” ve “-” işaretleri sırasıyla $D \geq 0$ ve $D < 0$ hallerine uygun düşmektedir [Kuang, 1996].

Trigonal yarılma ve tetragonal yarılma için fine yapı Hamiltonyanları yukarıdaki yarılma enerji seviyelerine uyacak şekilde sırasıyla aşağıdaki denklemlerde verilmiştir:

$$H = \beta (g\vec{H} \cdot \vec{S}) - \frac{2}{3} B_4 (O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 \tag{2.76}$$

$$H = \beta (g\vec{H} \cdot \vec{S}) + B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0. \tag{2.77}$$

Bunlar trigonal ve tetragonal eksen civarında küçük bir aksiyel distorsiyona uğramış genelde kübik simetri durumundaki spin Hamiltonyanının uygun formlarıdır.

Bu bölümde, son olarak, içerisinde pertürbasyon kısmı barındıran Hamiltonyanın değişik bir tarzda ele alınışını özetlemek istiyoruz. Çekirdek ve kapalı kabuklardaki elektronların argon özünü, katı küresel simetrikli skaler V potansiyelinin kaynağı olarak ele alınabileceğini varsayarsak, beş tane d-elektronunun hareketi aşağıdaki Hamiltonyan ile tanımlanır

$$H = T + V + \sum_{i < j} e^2 / r_{ij} + \sum_i V_i + \xi \sum_i (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) + W_{ss} \quad (2.78)$$

bu denklemdeki V_i potansiyeli i. elektron tarafından görülen kristal alanı belirtmektedir, ve W_{ss} , küçük bir katkısı olan spin-spin etkileşimidir. Pertürbasyon kısmını bu ifadeden ayırabiliriz ve dolayısıyla ligand alanındaki bir d^5 konfigürasyon iyonu için pertürbasyon Hamiltonyanını şu şekilde ifade edebiliriz

$$H = H_{CF} + H_{SO} + H_{ee} = \sum_i V_i + \zeta \sum_i l_i s_i + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.79)$$

buradaki ilk terim ligand-alan potansiyelleridir, ikinci terim spin-yörünge çiftlenmesinin etkileşimleridir ve üçüncü terim ise elektron-elektron etkileşimlerini ifade eder. Ligand-alan potansiyeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir

$$V_i = \gamma_{00} Z_{00} + \gamma_{20} r_i^2 Z_{20}(\theta_i, \varphi_i) + \gamma_{40} r_i^4 Z_{40}(\theta_i, \varphi_i) + \gamma_{43}^c r_i^4 Z_{43}^c(\theta_i, \varphi_i) + \gamma_{43}^s r_i^4 Z_{43}^s(\theta_i, \varphi_i). \quad (2.80)$$

Bu ifadedeki r_i , θ_i ve φ_i terimleri i. elektronun küresel koordinatlarıdır. Z_{lm} , Z_{lm}^c , ve Z_{lm}^s , gerçek küresel harmonikler olan Tesserall harmonikleridir. Önemli Tesserall harmonikleri kristal alan bölümünde listeleştik. γ_{lm} , γ_{lm}^c ve γ_{lm}^s terimleri d^5

konfigürasyon iyonu civarındaki lokal yapı ile aşağıdaki ifadelerde olduğu gibi ilişkilendirilirler [Zhao, 1991]

$$\begin{aligned}
 \gamma_{l0} &= -\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\tau} \frac{eq_{\tau}}{R_{\nu}^{l+1}} Z_{l0}(\theta_{\tau}, \varphi_{\tau}) \\
 \gamma_{lm}^c &= -\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\tau} \frac{eq_{\tau}}{R_{\nu}^{l+1}} Z_{lm}^c(\theta_{\tau}, \varphi_{\tau}) \\
 \gamma_{lm}^s &= -\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\tau} \frac{eq_{\tau}}{R_{\nu}^{l+1}} Z_{lm}^s(\theta_{\tau}, \varphi_{\tau})
 \end{aligned} \tag{2.81}$$

buradaki θ_{τ} ve φ_{τ} ligandın açısal koordinatlarıdır. τ ve q_{τ} , sırasıyla τ . ligand iyonu ve onun etkin yükünü temsil eder. R_{τ} ise katkı-ligand uzaklığını belirtir.

2.4 Yapısal Faz Geçişleri

Örgü stabilitesi ile alakalı problemin zor olduğu ve denge termodinamiği için olan istatistiksel prensiplere meydan okuduğu yerde yapısal faz geçişleri katı hal fiziğinde büyüleyici bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Kristal içerisindeki bir yapısal dönüşüm, aktif parçacık gruplarında gerek ayrı ayrı gerekse toplu halde bazı distorsiyonların geliştiği anda meydana gelir. Bu durum örgü simetrisindeki bir değişim tarafından makroskopik olarak karakterize edilir. Faz geçişinin orijini aktif gruplardaki değişim olarak düşünülebilir. Kristallerdeki düzenle alakalı bir olay olarak düşünülen yapısal geçişler prensipte örgü ile yakından alakalı olmalıdır. Dolayısıyla yapısal değişimden sorumlu olarak aktif gruplar ile evsahipliği yapan örgü arasında bir mekanizma düşünüyoruz.

Yoğun madde içindeki faz geçişleri aslında termodinamik prensiplerin faaliyet alanı içerisinde yorumlanabilir. Doğada çok çeşitte faz geçişi mevcuttur. Ehrenfest [Pippard, 1956] faz geçişlerini T_c ' de süreksiz bir değişim gösteren termodinamik potansiyelin türevine ilişkin sınıflamıştır. Gibbs potansiyelinin sürekli bir değişimi olarak karakterize edilen ikinci-dereceden faz geçişi, diğerlerine nazaran daha fazla

araştırmanın konusu olmuştur. Bunun sebebi de problemin örgü stabilitesinin temel bir konusu ile yakından alakalı olmasıdır.

Hiç şüphe yok ki, faz geçişleri makroskobik ölçekli olgulardır. T_c ' den ötede kritik olmayan fazda termodinamik değerler düzen parametresine uyan dağılmış mikroskobik değerlerin averajı olarak tanımlanabilir. Kritik dalgalanmaların doğasının uygun şekilde tanımlanmış olmamasına rağmen, Landau-Ginzburg teorisi [Kittel, 1956] olarak bilinen modifiye edilmiş teoride düzen parametresinin türevlerinin uzaysal homojensizlikle ilgili olduğu düşünülür. Bu çerçevede geleneksel termodinamik yaklaşım hala yapısal değişimlere bir yaklaşık çözüm sağlar. Henüz geçiş mekanizması için güvenilir bir model geliştirilmemiş olması durumuna karşılık deneysel çalışmalar için kristali meydana getiren iyonlar ve moleküller ile alakalı düzen parametresinin tanımlanması bir ön şarttır.

Az miktarda manyetik impuritilerle katkılanırlan kristalde manyetik iyonlar (problar) bütün örgü içerisinde gelişi güzel şekilde dağılırlar. Böylece bu kristaller zayıf inceltilmiş bir paramanyetizm gösterirler. Faz geçişleri çalışmaları için böyle problar, aktif grupların içine ya ara eleman olarak veya yapı içindeki esas iyonların yerinde katılmalıdır. Aksi durumda kristalin yapı değişimine karşı duyarsız kalacaklardır. Diğer taraftan aktif grup uygun bir manyetik çekirdek içerdiği zaman, bu çekirdeğin nükleer manyetik rezonans spektrumu da yapısal değişim hakkında bilgi verici olabilir. Bununla birlikte, etrafı kuşatan elektronik dalga fonksiyonunun geniş uzanımından dolayı, paramanyetik problar genellikle yapısal değişimlere nükleer spinlerin olduğundan daha duyarlıdır. Uygulamada geçiş grubu elementlerinin iyonları yaygın olarak, her ne zaman iyi tanımlanmış bir spektra ortaya koysa, paramanyetik bir prob olarak kullanılır.

Manyetik olmayan bir kristalde, bir prob iyonunun manyetik alanı spin-orbit eşleşmesi aracılığıyla kristal potansiyeli tarafından pertürbe edilir. Sonuç olarak, modüle olmuş bir fazda spin vektörü $\vec{S}'$, kristaldeki yere bağlı olarak, modüle olmamış denk fazdaki spin $\vec{S}$ 'den farklı bir yönde kuantize olur.

Spin $\vec{S}'$ için kuantize olma ekseninin bir $\vec{a}$ matrisi tarafından $\vec{S}'$ den dönüştürülebileceğini varsayarak;

$$\vec{S}' = a.\vec{S} \quad \text{olarak yazılır, burada} \quad \vec{a} = \vec{1} + \langle \sigma | \vec{e}' \rangle \text{ dir.}$$

Bu spin eksenleri arasındaki dönüşüm matrisidir. Deformasyon matris $e=(e_{ij})$ simetrik ve antisimetrik bölümlerden oluşmuş olarak düşünülür, yani

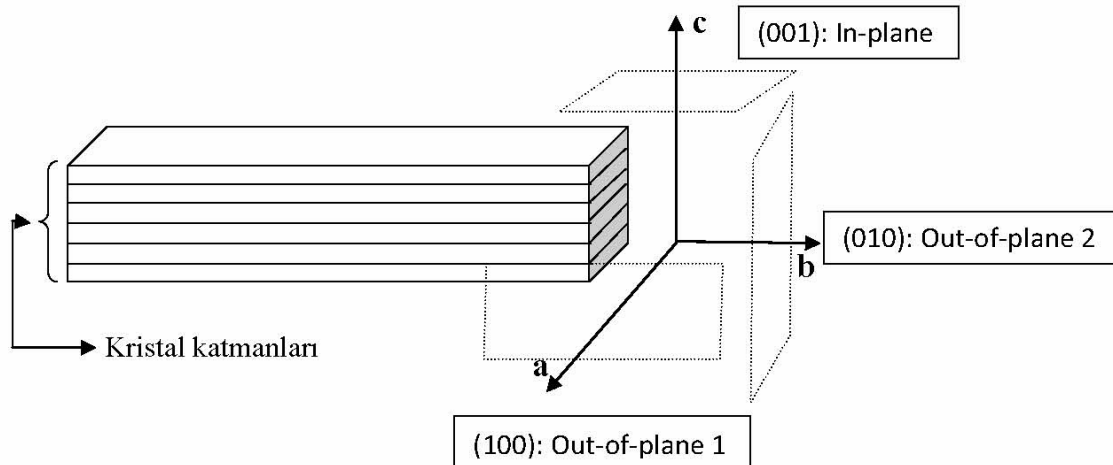
$$(e_{ij}) = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) + \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \quad (2.82)$$

burada birinci terim yapısal deformasyonu temsil eder ve ikinci matris aktif bir grubun rigid body rotasyonunu tanımlar. Küçük simetrik bir $e=(e_{ij})$ matris için, aktif grup hissedilmeyen bir hacim değişikliği ile deforme olur, gerilim (strain) tensörü şöyle tanımlanır

$$e_{ij} = e_{ji} \quad \text{ve} \quad \text{trace} \quad \vec{e} = e_{11} + e_{22} + e_{33} = 0 \quad (2.83)$$

3. DENEYSEL ETMENLER

Bu çalışmanın deney kısmında TlInS_2 , TlGaSe_2 ve TlGaS_2 kristallerinin detaylı düşük sıcaklık EPR ölçümleri yapılmıştır. EPR spektraları Bruker EMX model X-bant (9.48-9.505 GHz) spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Statik manyetik alan 0-16000 G aralığında değiştirilir. Mikrodalga güç soğurulmasının (dW/dH_1) alan türevi uygulanan manyetik alan H_1 'in bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Açısal ölçümler için statik manyetik alan (H) yönü (001) ve (010) düzlemleri içerisinde döndürülmüştür (bu düzlemler sırasıyla kristalin katmanlarına paralel ve dik olan düzlemlerdir). Düzlemlere ilişkin tanımlamalar Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Bölüm 4' de kullanılacak 'in-plane, out-of-plane1 ve out-of-plane2' ifadeleri Şekil 3.1' e göre adlandırılmıştır. Out-of-plane 1par: Manyetik alanın (100) düzleminde uygulandığı durum; Out-of-plane 1dik: Örneğin aynı düzlemde 90° döndürülmesi durumu; Out-of-plane 2par: Manyetik alanın (010) düzleminde uygulandığı durum; Out-of-plane 2dik: Örneğin aynı düzlemde 90° döndürülmesi durumu. Sıcaklığa bağlı EPR spektraları *Oxford Instruments* tarafından yapılan sürekli helyum gazı akışlı kroyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm yapılan sıcaklık aralığı 15-300 K' dir. Sıcaklık stabilitesi 0.5 K' den daha iyidir.



Şekil 3.1. Ölçüm yapılan düzlemlere ilişkin tanımlamalar.

Bu kısımda tez çalışmasının deney kısmına ilişkin bilgiler verilecektir. Öncelikle incelenen örnekler ele alınacak, EPR spektroskopisinden genel hatlarıyla bahsedilecek sonrasında tipik bir EPR deney seti ve elemanları hakkında bilgi verilecektir. Son olarakta bizim kullandığımız Bruker EMX model X-bant spektrometresine ilişkin bilgiler özetlenecektir.

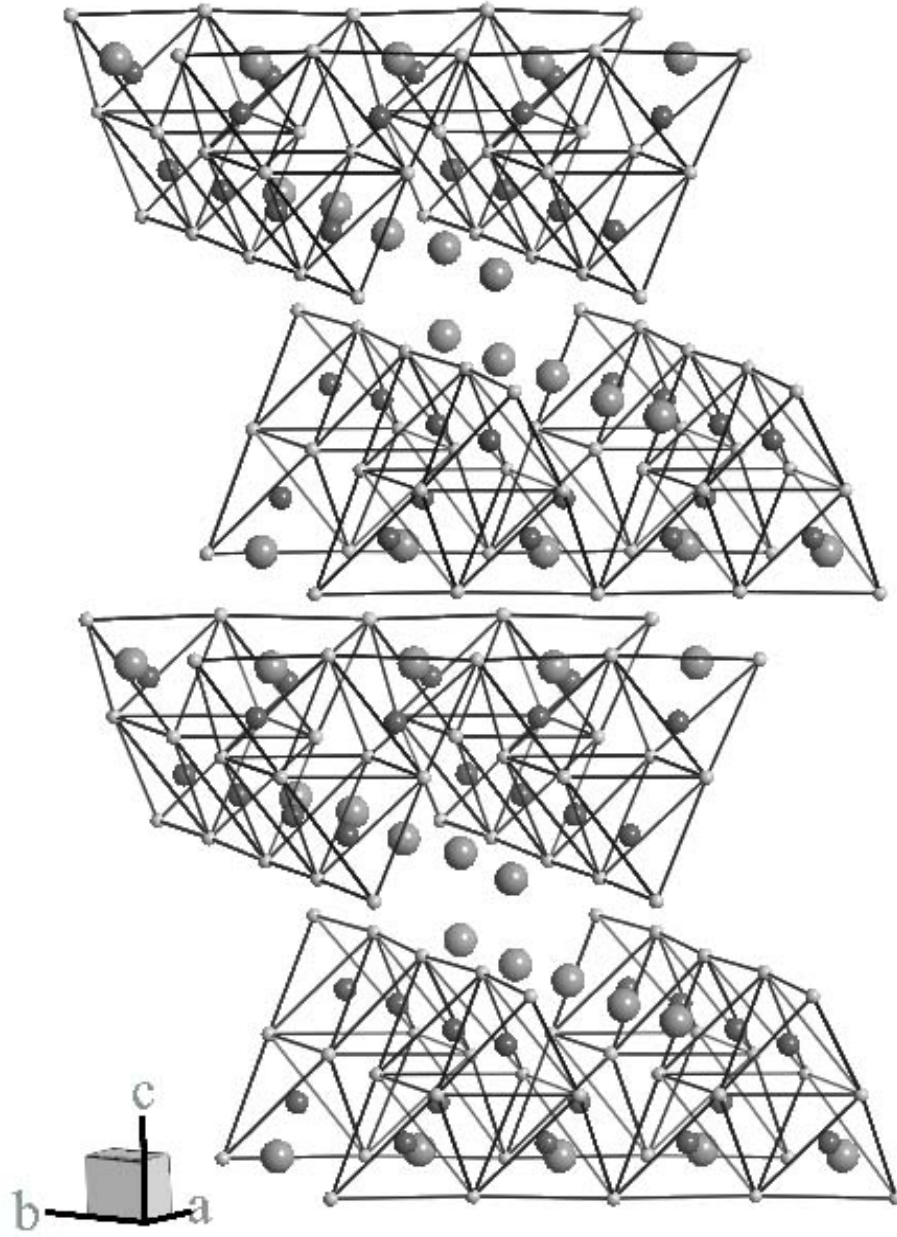
3.1. İncelenen Örnekler

TlInS_2 , TlGaSe_2 ve TlGaS_2 kristalleri iki boyutlu metal-kalkojen katmanlardan oluşmaktadır. Katmanlar dört temel AB_4 ($\text{A}=\text{In, Ga}$ ve $\text{B}=\text{S, Se}$) tetrahedralin birleşmesi ile oluşan A_4B_{10} polihedron komplekslerin oluşturduğu bir kristal yapı olarak karakterize edilir (Şekil 3.1). Birim hücre ardışık tetrahedron dizilerinin meydana getirdiği iki katmandan oluşur. Bu katmanlar birbirine göre 90° dönmüştür ve $[110]$ ve $[1\bar{1}0]$ doğrultuları boyunca bir çeyrek birim kaymış durumdadır. Monovalent Tl iyonları metal kalkojen katmanlar arasındaki trigonal boşluklara yerleşmiştir.

Bu tez çalışmasında incelenen TlGaSe_2 , TlInS_2 ve TlGaS_2 tek kristalleri boşaltılmış kuars tüpler içerisinde modifiye Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüştür. Elektron paramanyetik Rezonans deneyleri için, büyütülmüş TlGaSe_2 ve TlGaS_2 karışımlarına Fe/Ga molar oranı %2 miktarına uyacak şekilde demir Fe^{+3} katkılandırılmıştır. Büyütülmüş TlInS_2 karışımına ise Fe/In molar oranı %0.7 olacak şekilde Fe^{+3} iyonları katkılanmıştır. Elde edilen demir katkılı kristaller düzlem paralel plakalara bölünmüştür. Kristallerin morfolojisi katmanlara paralel olan a-b düzleminde böyle bir işlem gerçekleştirmeye izin vermektedir.

3.2. EPR: Genel Esasları

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi aynı zamanda elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi olarakta bilinir. EPR statik manyetik alanın varlığında en az bir tane eşlenmemiş elektron spine sahip paramanyetik iyon veya mole-



● - Tl iyonları; ● - In (veya Ga) (Fe^{3+}) iyonları; ● - S(veya Se) iyonları.

Şekil.3.2. InS_4 , GaSe_4 veya GaS_4 tetrahedronlarından oluşan üçlü katmanlı Tl kolkojenlerin kristal yapısı.

küller tarafından mikrodalga radyasyonun rezonans soğurulması işlemidir. Dolayısıyla EPR, manyetik alana yerleştirilen eşlenmemiş elektronun enerji yarılmasına uygun gelen mikrodalga radyasyon soğurulmasını ölçer. EPR ölçümü çok değerli yapısal ve dinamik bilgilerin elde edilmesini sağlar, hatta devam etmekte olan kimyasal veya fiziksel işlemlerin işleyişini etkilemeksizin. Bu özellik çok geniş bir uygulama alanında diğer analitik metodların tamamlayıcısı olarak ideal bir teknik olması özelliğini kazandırır. Dolayısıyla EPR fizik, kimya, biyoloji ve tıp gibi alanlarda çok geniş bir uygulama sahasına sahiptir. Fizikteki uygulamalarını düşündüğümüzde, diğer manyetik rezonans metotlar (NMR, ENDOR, NQR) gibi EPR de yoğun madde içindeki lokal özelliklerin araştırılması için kuvvetli bir metottur. Yapısal faz geçişleri ile alakalı mikroskopik değişimlere direk ulaşma müsaade etmesi EPR' yi yapısal faz geçişlerinin incelenmesi çalışmalarında en önemli metotlardan birisi haline getirmiştir.

EPR metodunun altında yatan teknik temelde Stern-Gerlach deneyinin büyüleyici bir uzantısı olarak düşünülebilir. Madde yapısı üzerine en temel deneylerden biri olan bu meşhur deneyde Stern ve Gerlach net bir elektron manyetik momente sahip bir atomun manyetik alanın varlığında ancak belli yönelimlerde bulunabileceğini göstermişlerdi. Bu eşsiz tespit aslında elektron spin fikrinin doğması demekti. Elektron spin rezonans spektrasının ilk gözlenmesi ise Rus bir bilim adamı olan E. Zavoisky tarafından 1945 yılında rapor edilmiştir.

Moleküllerin yapıları hakkında bildiklerimizin çoğu moleküler absorpsiyon spektrasının analizinden elde edilmiştir [Wertz et al, 1972]. Bu tip bir spektra örnek bir maddenin içerisinden geçen elektromanyetik radyasyon ışınının frekansa (veya dalga boyuna) bağlı sönümünün ölçülmesi ile elde edilir. Çok iyi bilindiği üzere elektromanyetik radyasyon birbirine dik ve yayılım yönüne de dik salınım yapan elektrik ve manyetik alanlar çiftidir. Zaten EPR deneysel tekniği de manyetik alanlar ile elektromanyetik enerji soğurulmasını yani radyofrekanslı fotonları birlikte çalıştıran bir tekniktir. Bu özellik diğer herhangi spektroskopi çeşidi ile aynıdır, fakat bu teknikte diğer spektroskopik tekniklerden farklı olan durum elektromanyetik dalganın manyetik

alan bileşeninin kullanılmasıdır; enerji seviyelerinin güçlü bir şekilde manyetik alanla modifiye edilmesidir [Bershon et al, 1966].

EPR, manyetik düzen barındıran veya en azından paramanyetik moment içeren bütün maddelerin araştırılması için kullanılmaya uygun bir metottur. Eşlenmemiş elektron içeren maddeler paramanyetik maddeler olarak adlandırılırlar. Organik serbest radikaller, geçiş metal iyonları, belirgin hatalı kristaller, ve eşlenmemiş elektronlu O_2 ve NO gibi inorganik moleküller paramanyetik maddelerdir. Bunun yanında paramanyetizmin, metallerin iletim elektronları ile eşleştirildiği iyi bilinen bir gerçektir. Bu elektronlar, birkaç metalde gözlenen paramanyetik bir rezonansa sahiptirler.

Ayrıca irradasyon veya ısıtma veya kusurlu kimyasal birleşim sebebiyle, genellikle, eşlenmemiş spinli tek elektronlar içeren kırık bağlar olarak adlandırabileceğimiz şekilde tanımlanan zarar görmüş moleküller veya kristaller içinde EPR, bu tip zararların araştırılmasında güçlü bir araçtır. Katılarda vericiler, alıcılar, ve diğer impuriteyi düşündüğümüzde; tek-elektron moleküllerine benzer olmasına rağmen, bu tarz impuriteyi ayrı listelenirler. Elde edilen veya kaybolan tek-elektron kristalin bir enerji bandı ile eşleştirilir. Yine, paramanyetik rezonans bu tür katkı (impurity) merkezlerini çalışmak için güçlü bir araç olarak kullanılır [Pake, 1962]. Yarı iletken fiziğindeki kullanımları düşünüldüğünde, ki bu çalışmada kullanılan örnekler yarıiletkenlerdir, ESR tekniği, elektronların verici merkezlerden alıcılara transferini izlemek, elektron-hole birleşme zamanlarını ölçmek, iletim bandı ile verici merkezler arasındaki elektron değiş-tokuşunu araştırmak ve impurite iletim süreçleri hakkında bilgi elde etmek için yapılan bir çok deneyde kullanıla gelmektedir [Lancaster, 1967].

EPR spektroskopisi paramanyetik materyallerdeki manyetik etkileşmelerin deneysel yolla çalışılmasını sağlar. Elektronik Zeeman etkileşimi (g), hyperfine (A), nucleer kuadrupol (Q) ve sıfır-alan (zero-field) veya elektronik kuadrupol (D) gibi tensörlerin, ki bu tensörler etkileşmeleri karakterize eden tensörlerdir, açıklığa kavuşturulması manyetik sitedeki atomik veya moleküler yapının anlaşılmasına öncülük eder. Tozlar (powders), polimerler ve donmuş solüsyonlardaki küçük ölçekli düzenleri

incelemedeki yüksek hassasiyet ve yeterlilik EPR spektroskopisinin önemli avantajlarıdır.

3.3. EPR Spektrometresi

Eşlenmemiş elektronların mevcut olduğu bir sistem içindeki elektron paramanyetik rezonans soğurulmasını ortaya çıkarmak için temel bazı parçalardan meydana gelen bir spektrometreye gereksinim vardır. EPR spektrometresini oluşturan elzem parçalar şu şekilde sıralanabilir:

- Kaynak.

Monokromatik mikrodalga kaynağı olarak klystron kullanılır. Klystron hız modülasyonu ile mikrodalga aralığında elektromanyetik radyasyonu meydana getirmek veya kuvvetlendirmek için kullanılan vakum tüptür. Dolayısıyla mikrodalga salınımlarının üretim merkezidir. Düşük gürültü karakteristiğine sahiptir. 1-100 GHz aralığındaki enerji modlarının nakili özel ortak eksenli kablolar veya waveguidelar aracılığıyla yapılır. Klystron bir çok modda çalışabilir; genellikle en yüksek güç çıkışına uygun olanı seçilir. Monokromatik radyasyonun frekansı klystrona uygulanan voltajlar sayesinde tespit edilir. Sistemin stabilizasyonu bir otomatik frekans-kontrol mekanizması tarafından gerçekleştirilir. Klystron tarafından beslenen sistemden ortaya çıkan mikrodalga enerjinin eğer önemli miktarda geri yansımaları olursa klystron frekansının ciddi perturbasyonları meydana gelebilir. Bu noktada ayırıcı (isolator) devreye girer. Isolator mikrodalga enerjinin kolayca ileri doğrultuya geçmesini sağlar, bunu yaparken herhangi yansımayı ciddi şekilde sönüme uğratarak yapar. Neticede klystron frekansındaki geri yansılardan kaynaklanan değişimleri minimize eder. Örnek üzerine düşürülen mikrodalga gücün seviyesi ise attenuator tarafından ayarlanır. Bu parça emici bir eleman barındırır ve ışık Emilimi ölçümlerinde yer alan nötr filtreye eşdeğerdir.

- Magnet Sistemi.

Magnet statik manyetik alanın kaynağıdır. Büyük elektromagnetler sayesinde istenen dış manyetik alan üretilir. Bu alanın örneğin hacmi üzerinde dengeli ve uniform olmasında yarar vardır. Denge çokca regüle güç kaynağı ile enerjilendirilmiş magnet tarafından sağlanır. Modern magnetlerde manyetik alandaki herhangi bir değişimi algılamak ve alanı stabilize etmek için Hall-effect detektörü kullanılmaktadır. Alanın lineer biçimde değişimini sağlayan güç kaynağına bağlı bir tarama sistemi mevcuttur. Eğer alan taraması gerçekten lineerse manyetik alanın iki yada üç noktada ölçümü bütün spektrumu kalibre etmek için yetecektir [Wertz, 1972].

- Kavite.

Örnek ile gelen dalga arasındaki uygun eşleşmeyi sağlamak için dizayn edilmiş kavite EPR spektrometresinin kalbini oluşturur. Aslında resonator olarak da adlandırmak mümkündür. Kaynağın frekansı kavitenin uygun rezonans frekansına uyarlanır. Uygun rezonans dalga boyları kavitenin boyutları ile alakalıdır. İlerleyen dalgaya eşlik eden enerji yoğunluğu genellikle küçüktür, fakat, kayda değer akustiksel enerji bir rezonans kavitenin durgun dalgasında depo edilebilir. Mikrodalgalar için dalga boyu santimetre mertebesinde. Bundan dolayı rezonans mikrodalga kavitenin boyutları uygun şekilde geniş olacaktır.

Elektron paramanyetik rezonansda kullanışlı olması için kavite modu bir takım özelliklere sahip olması gerekir: yüksek enerji yoğunluğuna müsaade etmelidir çünkü resonatorda bulunan enerji yoğunluğu waveguidedakinin binlerce katı olabilmektedir ki bu durum örnekteki rezonans soğurulmasının tespit edilme fırsatını maksimize eder. Bunun yanında manyetik alanın maksimumunda örneğin yerleşimine izin vermelidir ve manyetik alan vektörü statik manyetik alana dik olmalıdır.

EPR spektrometrelerde yaygın olarak kullanılan kaviteler paralel dikdörtgenler (rectangular parallelepiped) kavitesi ve silindirik kavitedir. Her ikisinin modlarında TE_{abc}

(transverse electric) modundadır. Altyazı rakamlar değişik boyutlardaki yarı-dalgaboyu sayısını ifade etmektedir.

Kavitenin kalite faktörü Q , rezonansın frekans genişliğini veya eşit şekilde seçiciliğini ölçer. Q değeri şu şekilde ifade edilir:

$$Q = w_0 \frac{\text{kavitede depolanan mikrodalga enerjisi}}{\text{kaybolan enerji}}$$

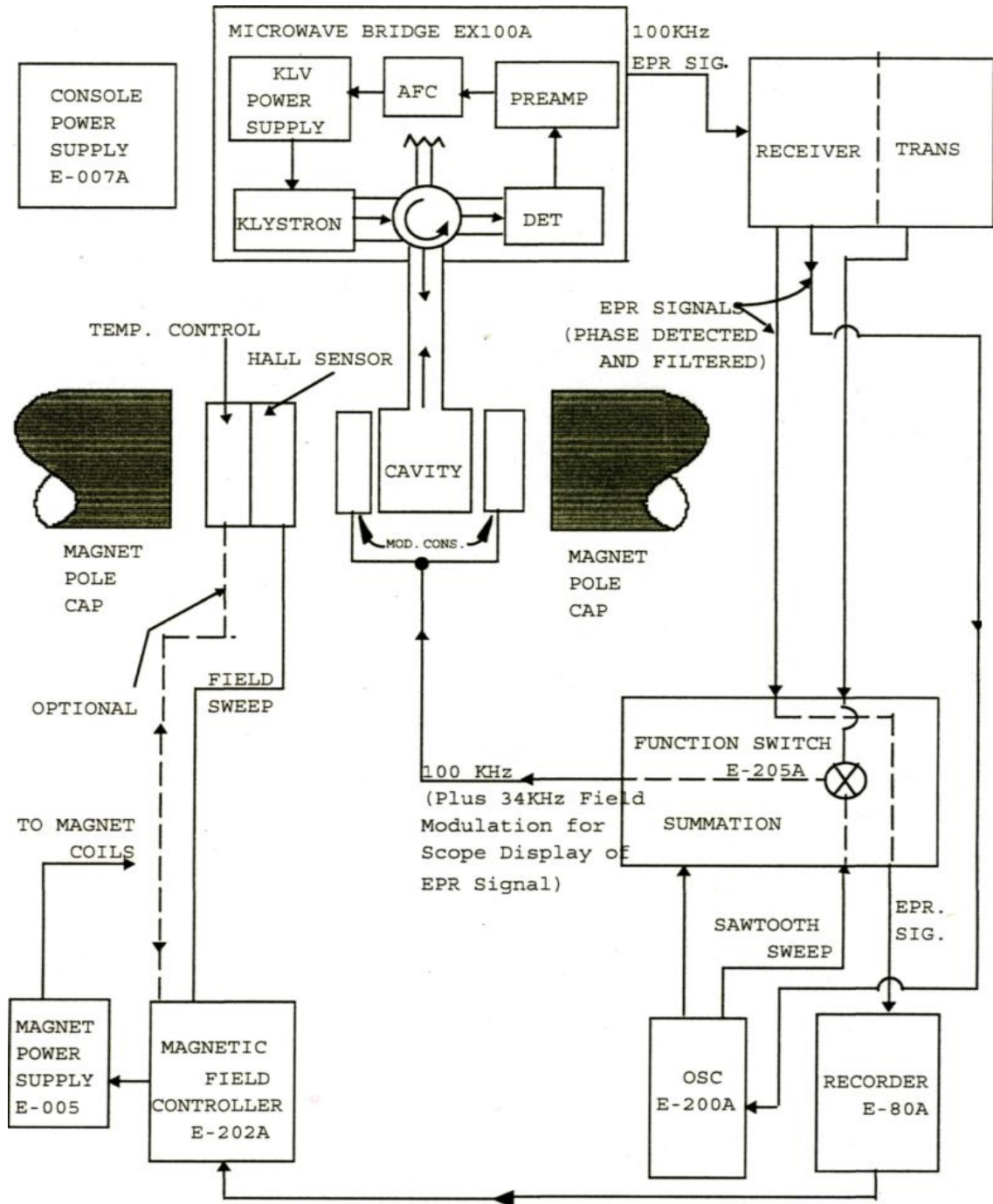
buradan anlaşılacağı gibi Q değeri genellikle sabit bir frekans için kavite hacmi ile artmaktadır. Bu noktada şunu da belirtelim ki, eğer yüksek dielektrik sabite sahip bir örnek fark edilir mikrodalga elektrik alan bölgelerine uzanıyorsa, Q değeri düşürülecektir.

- Detektör.

Örneğin mikrodalga ışımasına karşı vereceği cevabı algılayabilmek için mikrodalga gücü için gerekli detektördür. En çok kullanılan dedektör çeşidi mikrodalga doğrultucusu (rectifier) gibi davranan silikon kristalidir. Kristal dedektör doğal bir gürültü (noise) üretir. Bu gürültü algılanan sinyalin frekansı ile ters orantılıdır ($1/f$ gürültü). 100 kHz' in modülasyon frekansı olarak yaygın kullanımı $1/f$ detektör gürültüsünün bu frekansa diğer kaynaklardan gelen gürültülerden daha az olması gerçeğine dayanmaktadır. Daha az kullanılan başka bir detektör ise ısınımölçer (bolometre) dir. Bu detektör mikrodalga elektrik alanı ile ısınan bir direnç teli içerir. Teldeki direnç değişimi Wheatstone köprüsü ile tespit edilebilir. Yüksek frekans ölçümleri için kullanılmaya uygun değildir, çünkü yüksek frekanslarda hassasiyeti oldukça düşmektedir.

EPR spektrometrelerinde çıkış sinyali soğurulma sinyalinin birinci türevi olarak gözükür. Bunun sebebi EK1' de açıklanmıştır. Çıkış sinyali genellikle belirli bir resistör-kapasitör birleşimi tarafından filtre edilir. Spektrometreyi meydana getiren bu dört temel

parça kendi içerisinde bir sistem olarak düşünülebilir (Şekil 3.2-Blok diyagram). Her sistem kendi içerisinde çok önemli parçalar barındırır.



Şekil 3.3. Blok Diyagram

3.4. EMX Spektrometresi

Bu çalışmadaki EPR spektraları Bruker EMX model X-bant (9.48-9.505 GHz) spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. EMX spektroskopi sisteminin önemli bir özelliği mevcut konfigürasyonun yeterli olmadığı uygulamalarda kolaylıkla upgrade edilmeye elverişli olmasıdır. Sistem su soğutmalı magnetler içerir ve güç kaynağı 1-40 kW aralığında sağlanabilir. Standard olarak kullanılan kavite ER 4119HS yüksek-hassasiyetli kavitedir. X-bant rezonatör için boş Q değeri 12000' den daha fazladır. Yüksek modülasyon genliği 50 G' a kadar çıkabilecek durumdadır. Bütün standart sıcaklık kontrol ünitelerinin kullanımına uygundur. Tümüyle bilgisayar kontrollü, otomatik ayar özellikli, Q-faktör ve güç ölçümülü yüksek hassasiyetli X-bant Gunn-osilatör köprü, EMX için standarttır. Entegre frekans sayacı, dağılım frekansı, yüksek dinamik aralık azaltma, mikrodalga güç-yükselteçlere benzer genişbant önyükselteç gibi birçok opsiyon ilave olarak sisteme katılabilir. Köprüler L-, S-, X-, K- and Q-Bantlarda elde edilebilir.

Standart EMX sinyal kanalı 6 kHz ve 100 kHz arasındaki herhangi bir modülasyon frekansında işlem görebilir. Bu durum aşkın olmayan faz çözünürlüğü ve stabilite ile sağlanır. Yeni tasarım model herhangi bir kavitenin otomatik dijital ayarı ile modülasyon frekansını birleştirir, böylece her kavitenin ihtiyacı olan klasik ayar-kutusunun ötesine geçilmiş olur. İki Sinyal Kanalı dörtlü algılama için paralel işlem gördürülebilir veya çift modülasyon deneylerine izin verecek şekilde ayarlanabilir.

Yüksek bir stabilite ve dijital kontrollü Hall alan kontrolörü, manyetik alanı 13 kG (1.3 T)' un üzerindeki değerlere kadar çıkarmaya müsaade eder ve 1mG (0.1 T)' un altında bir çözünürlük ile alan değerlerini set eder.

EMX diğer Bruker modellerde olduğu gibi WinEPR yazılımını kullanır. WinEPR data elde edilmesi (acquisition software), data işlenmesi (post-acquisition processing) ve simülasyon (simulation software) gibi birçok alt program içeren çok etraflı bir yazılımdır (Bruker Kitapçığı).

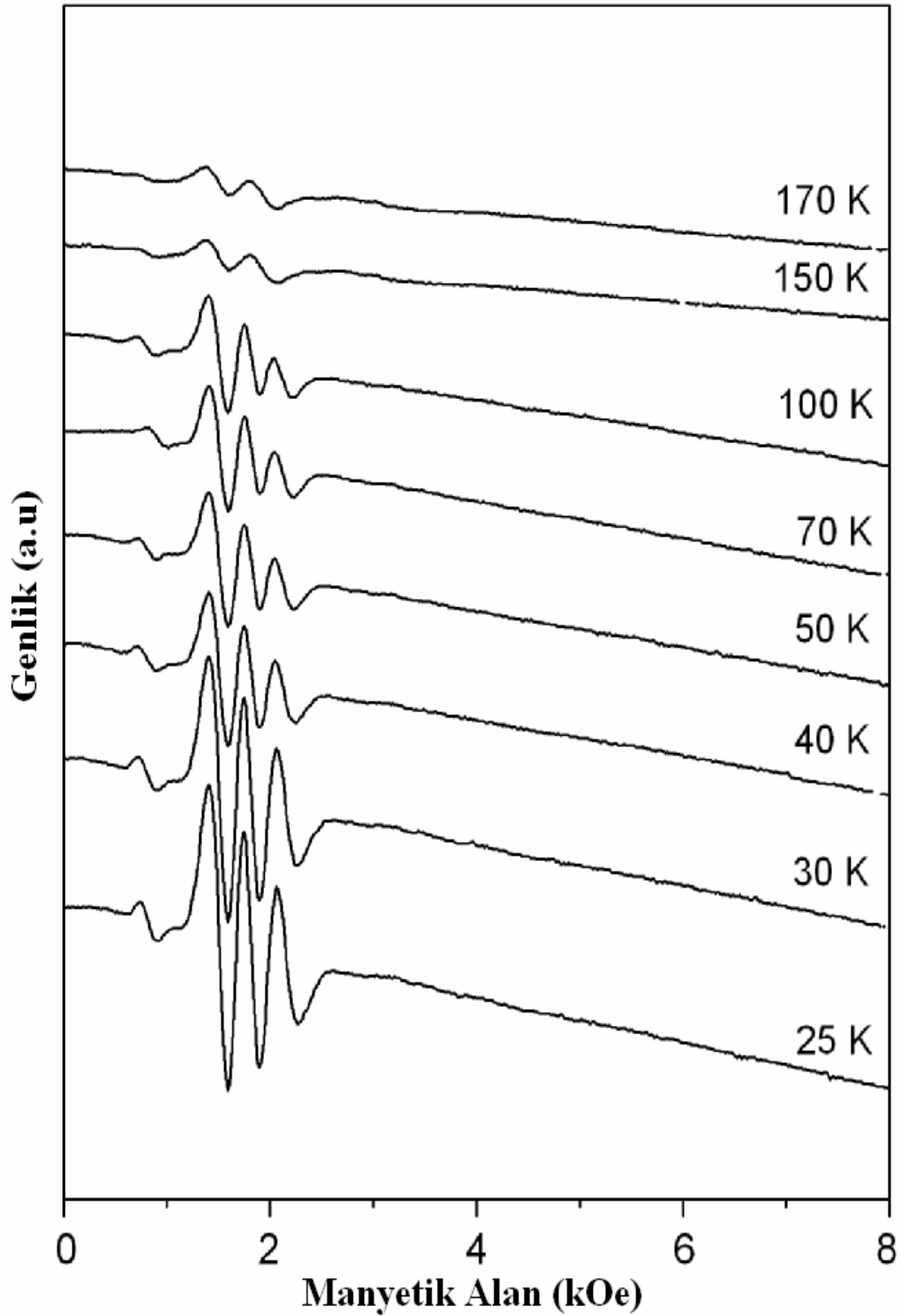
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

4.1. Fe³⁺ Katkılı TlGaSe₂ Kristalinin Düşük Sıcaklık EPR Ölçümlerinin Sonuçları

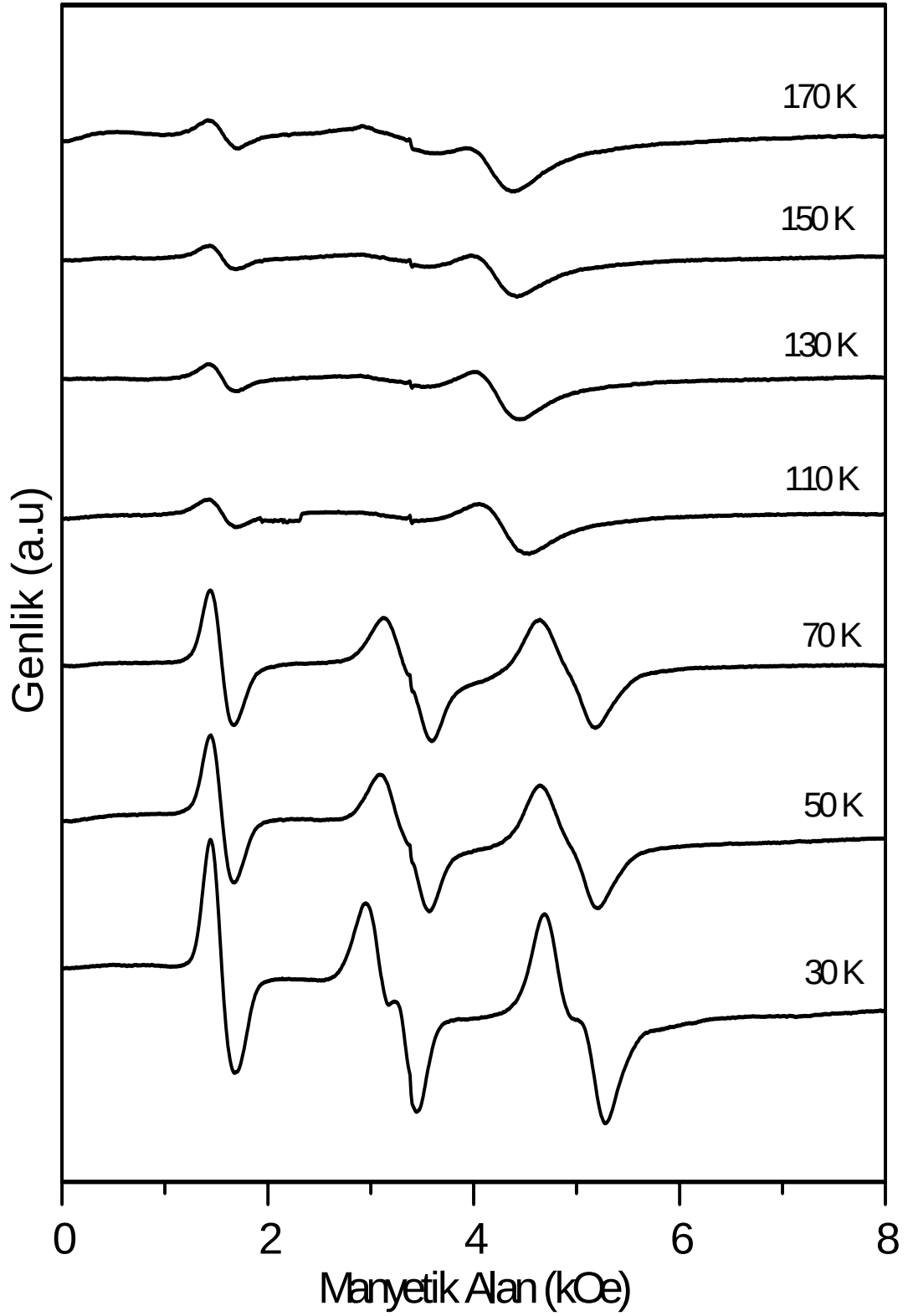
Bazı yazarların önceki çalışmasında [Mikailov et al., EPR spectra of..., 2005] paramanyetik Fe³⁺ iyonlarının EPR spektrasının fine yapısı Fe-katkılı TlGaSe₂ kristalinde oda sıcaklığında gözlemlenmiştir. Spektra lokal kristal alanda (KA) yarılan Fe³⁺ iyonunun spin multipli (S=5/2, L=0) arasındaki geçişlerin karşılığı olarak yorumlanmıştır. Oda sıcaklığı EPR spektrasında dört tane eşdeğer Fe³⁺ merkezi gözlemlenmiş ve Fe³⁺ mevkisindeki KA' nın lokal simetrisi ve KA parametreleri tespit edilmiştir. KA' daki aksiyel bileşenin simetri ekseninin TlGaSe₂ kristalinin katmanlarının düzlemi ile yaklaşık 43 derecelik bir açı yaptığı gerçeği ortaya çıkarılmıştır. Bu deneysel sonuçlar Fe iyonlarının, GaSe₄ tetrahedronlarının merkezindeki Ga iyonlarıyla yer değiştirdiği ve ayrıca KA' nın düşük simetri distorsiyonlarının tetrahedral kompleksler arasındaki trigonal boşluklarda yerleşik bulunan Tl iyonlarından kaynaklandığını göstermektedir.

Bu çalışmada paramanyetik Fe³⁺ katkılı TlGaSe₂ kristallerinin EPR spektrası 9.5 GHz (X bant) mikrodalga frekansında, 15 K ve 300 K arasındaki değişik sıcaklıklarda farklı yönelimler için ölçülmüştür. Sıcaklık düşürülürken EPR spektrasında meydana gelen dönüşüm Şekiller 4.1-4.4' de sunulmuştur. Şekil 4.1' de sunulan spektra statik manyetik alanın kristal katmanlarının yönünde (in-plane geometri) uygulanması ile elde edilmiştir. Diğer taraftan, Şekiller 4.2-4.4 out-of-plane geometrisindeki, statik manyetik alanın kristal katmanlarının düzlemine dik şekilde uygulanması neticesindeki, spektrayı göstermektedir. Sunulan sıcaklıklar anlamlı sıcaklık değişimlerine uygun şekilde seçilmiştir. Spektra 100 K ve 120 K arasındaki sıcaklıklarda iki etkin değişimi sergilemektedir. Bu davranış [Mikailov et al., 2005; Mikailov et al., Thermal history and..., 2005]' de sunulan dielektrik sabiti ölçümlerinin sonuçları ile uyumaktadır. Şekiller 4.1-4.4' de görüldüğü gibi, bu değişimler rezonans çizgilerinin hem yarılması hem de sayılarının artması olarak ortaya çıkmaktadır. Gözlemlenen rezonans alan çizgilerinin pozisyonlarının 25 K ve

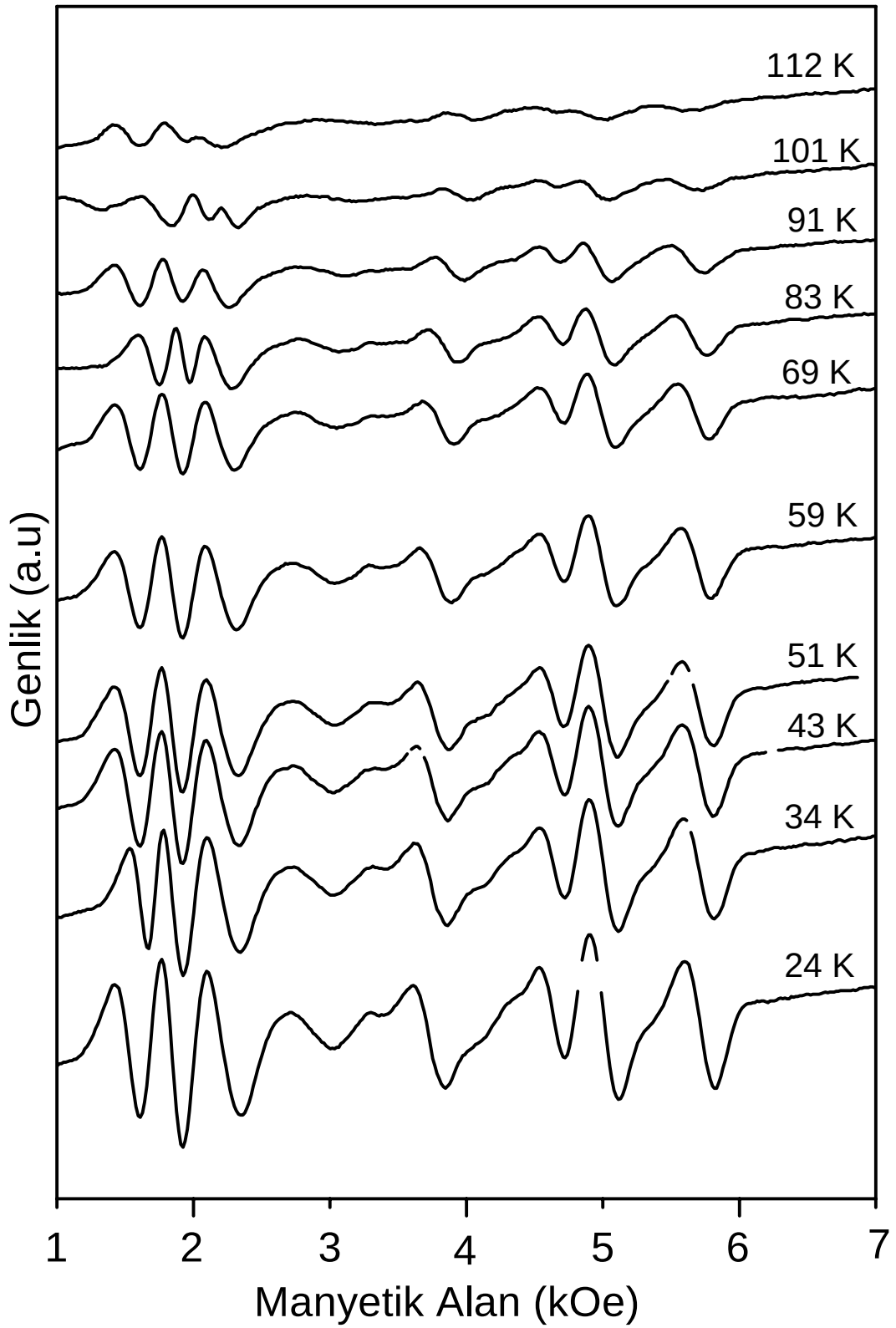
300 K arasındaki sıcaklığa bağılılığı Şekil 4.5 ve Şekiller 4.6-4.7' de, sırasıyla, in-plane ve out-of-plane için gösterilmiştir.



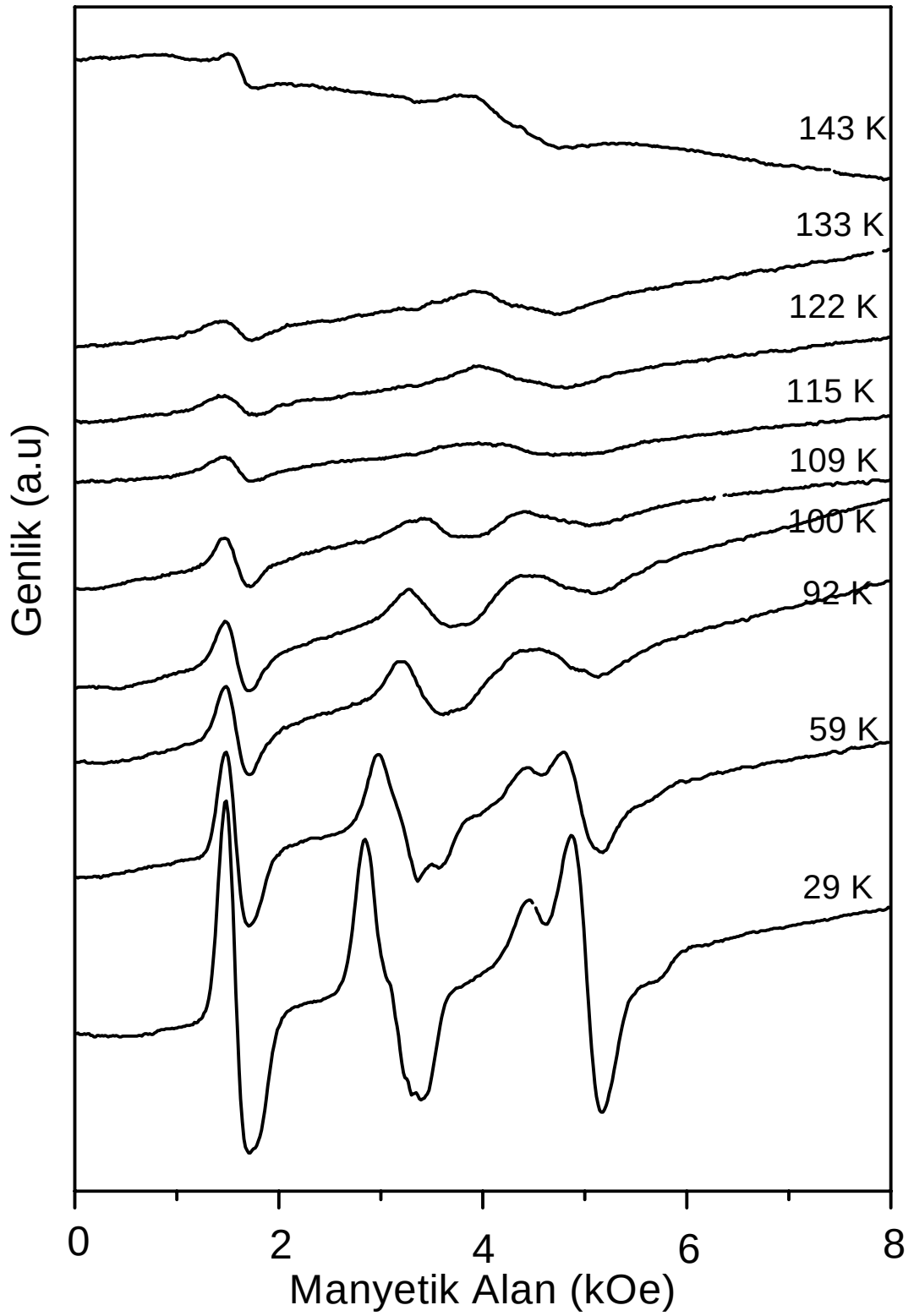
Şekil 4.1. TlGaSe_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının değişik sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemi boyunca uygulanması ile ölçülmüş EPR spektrası.



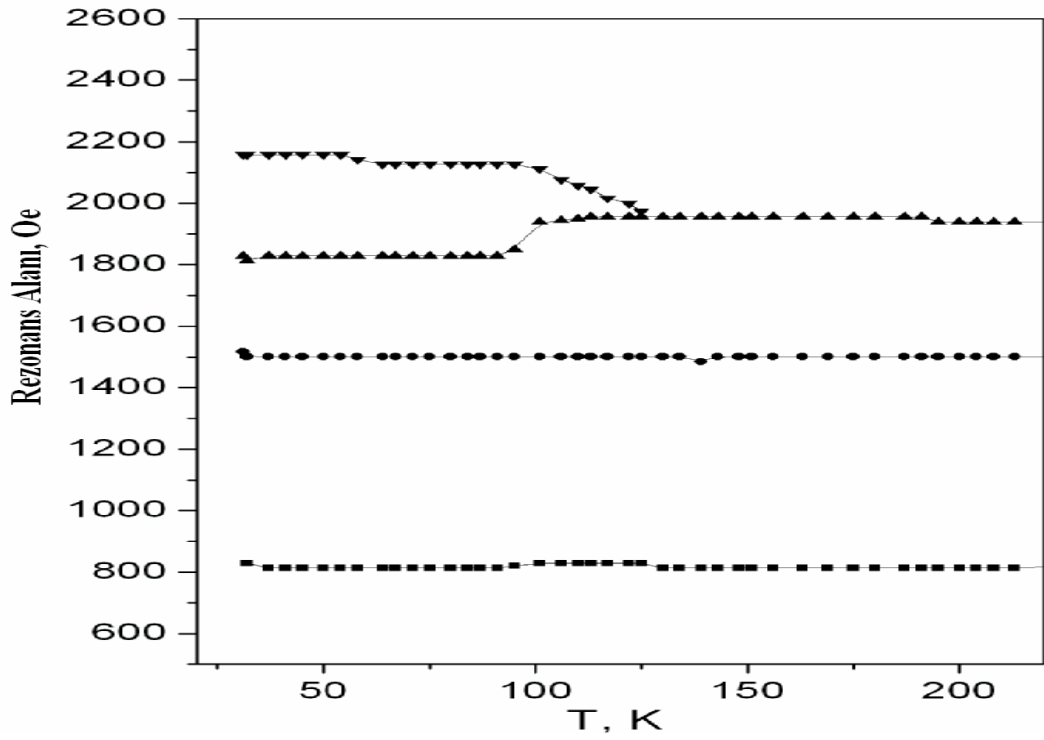
Şekil.4.2. TlGaSe_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının değişik sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanması (out-of-plane 2dik) ile ölçülmüş EPR spektrası.



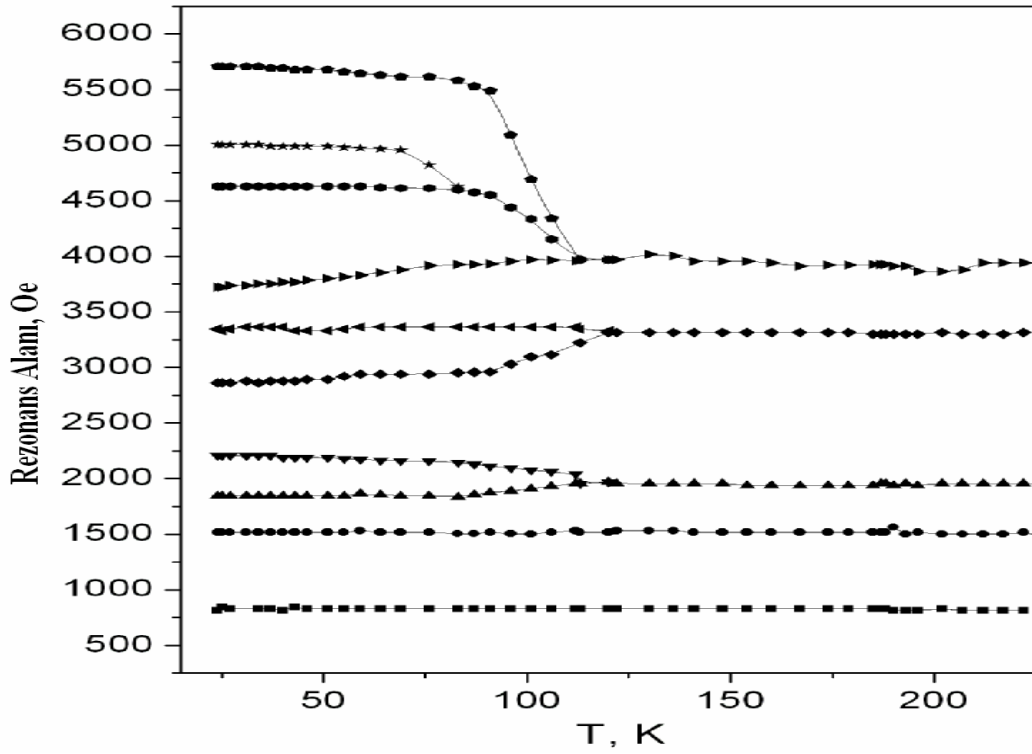
Şekil.4.3. TlGaSe_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının değişik sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanması (out-of-plane I_{par}) ile ölçülmüş EPR spektrası.



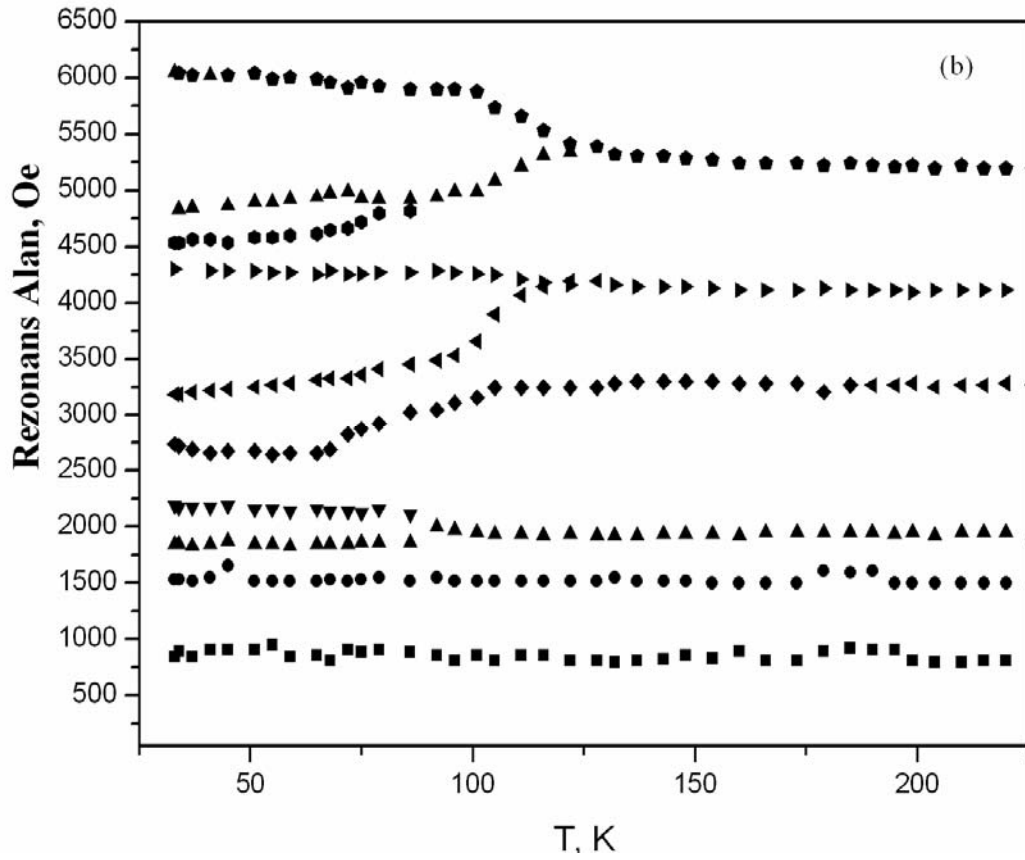
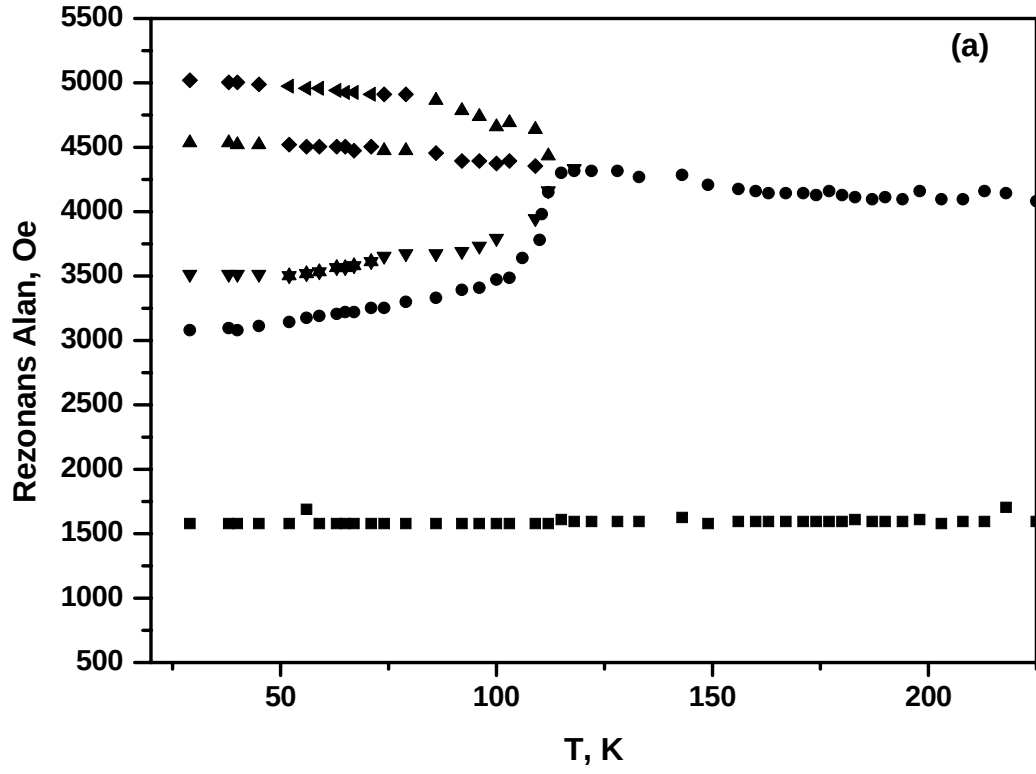
Şekil.4.4. TlGaSe_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının değişik sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanması (out-of-plane 1dik) ile ölçülmüş EPR spektrası.



Şekil.4.5. Fe^{3+} katkılı TlGaSe_2 kristalinin EPR spektrasının gözlemlenen rezonans alan çizgilerinin pozisyonlarının statik manyetik alanın katmanların düzlemi boyunca uygulanması ile elde edilen sıcaklık bağılılıkları.



Şekil.4.6. Fe^{3+} katkılı TlGaSe_2 kristalinin EPR spektrasının gözlemlenen rezonans alan çizgilerinin pozisyonlarının statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanması ile elde edilen sıcaklık bağılılıkları.



Şekil.4.7. Fe³⁺ katkılı TlGaSe₂ kristalinin EPR spektrasının gözlemlenen rezonans alan çizgilerinin pozisyonlarının sıcaklık bağılılıkları (a) out-of-plane 1dik (b) out-of-plane 2par.

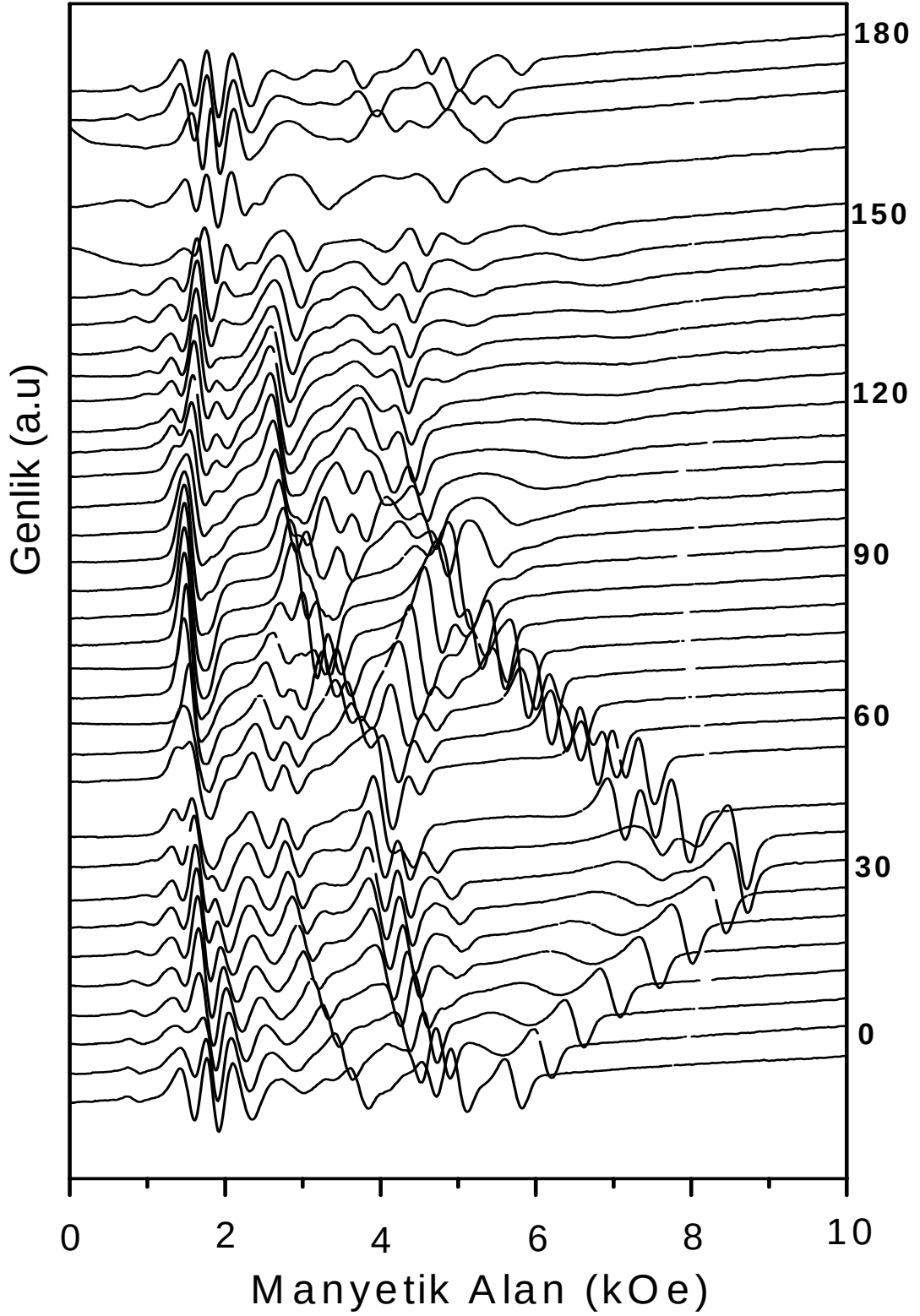
Bu bağımlılıklar, sıcaklık düşürülürken ve 110 K' deki faz geçişi sıcaklığı noktası geçilirken, rezonans çizgilerinin yarıma ve sayılarının artışı açık bir şekilde göstermektedir. Ayrıca, faz geçişi sıcaklığının civarındaki rezonans çizgilerinin davranışı, karakteristik kritik sabitli ferroelektrik faz geçişi sırasındaki kendiliğinden polarizasyonun çok iyi bilinen sıcaklık davranışını hatırlatmaktadır.

Dolayısıyla, Fe^{3+} iyonlarının EPR spektrasının sıcaklığa bağlılığı düşünüldüğünde, TlGaSe_2 kristalindeki faz geçişlerinden sorumlu aktif grup hakkında bir sonuca ulaşabiliriz. [Mikailov et al., EPR spectra of..., 2005]' de bahsedildiği gibi, Fe^{3+} mevkindeki ligand kristal alanın düşük-simetri distorsiyonu, tetrahedral kompleksler arasındaki trigonal boşluklarda yerleşik olan Tl iyonlarından kaynaklanmaktadır. Rezonans çizgilerinin gözlemlenen dönüşümleri, ki bu dönüşümler açık bir biçimde bahsedilen distorsiyonların sonucudur, TlGaSe_2 ' deki ferroelektrik düzenin trigonal boşluklarda yerleşik Tl iyonlarının yerdeğiştirmeleri ve düzene girmeleri olarak düşünülür. Bu düzene girme Fe^{3+} iyonlarından kaynaklanan EPR spektrasındaki kaydadeğer değişimlerin olduğu kadar dielektrik özelliklerdeki anomalilerinde ortaya çıkmasına da neden olmaktadır.

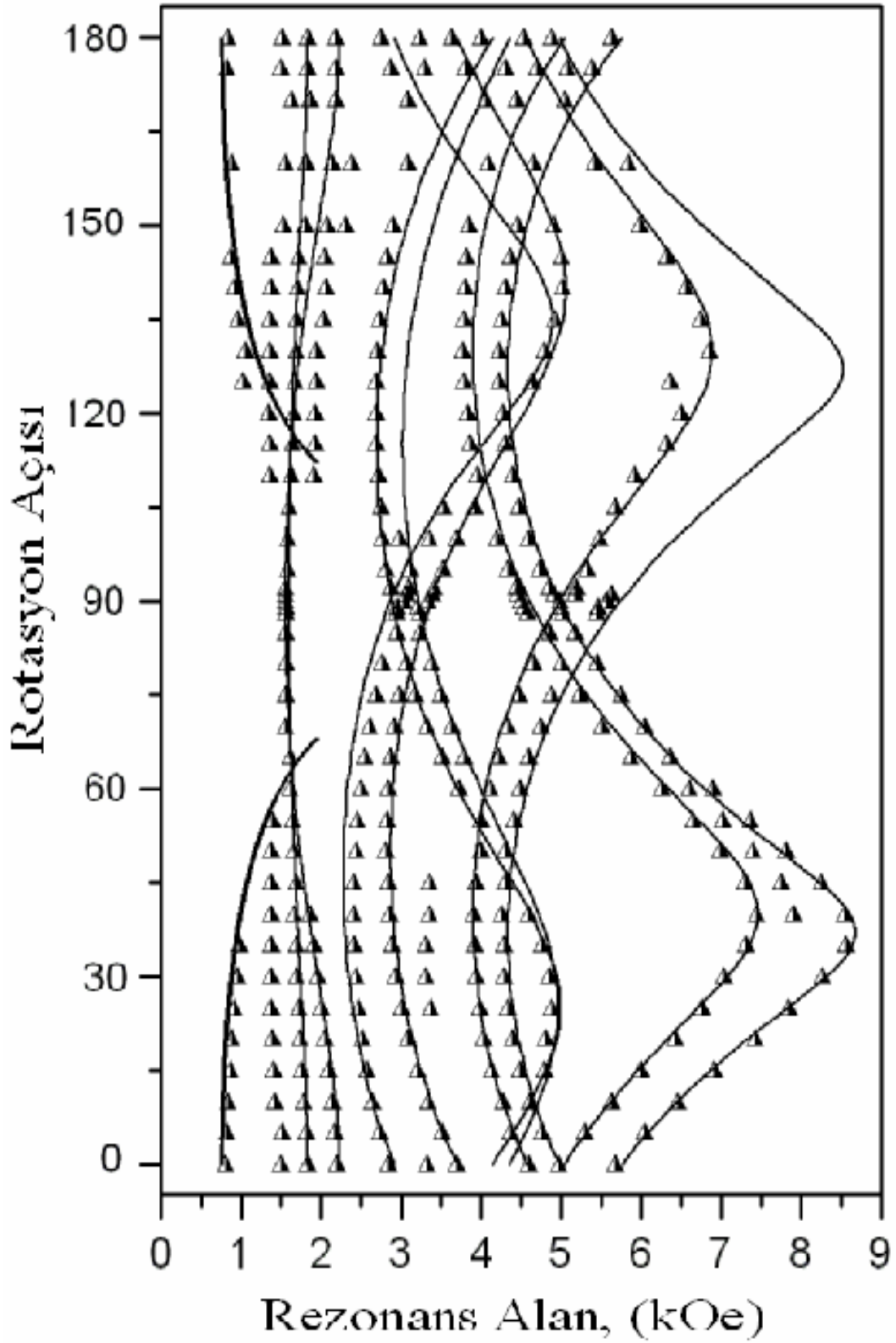
EPR spektrasının açısız değişimleri, örneğin "out-of-plane" geometrisinde (statik manyetik alan, tabaka düzlemine dik olan (100) düzleminde döndürülmektedir) döndürülmesiyle elde edilmiştir, rezonans alanlarının deneysel ve simüle edilmiş rotasyonel desenleri ile birlikte sırasıyla Şekiller 4.8 ve 4.9' da sunulmuştur.

Hemen hemen aynı sonuç birincisine dik olan (statik manyetik alan (010) düzleminde döndürülmektedir) ikinci out-of-plane geometrisinde de elde edilmiştir. Bu geometride elde edilen EPR spektrasının açısız değişimleri ve rezonans alanların deneysel rotasyonel desenleri sırasıyla Şekiller 4.10 ve 4.11' de verilmiştir. Her iki ölçümde düşük sıcaklıklarda, 110 K civarındaki yapısal faz geçişlerine atfedilen spektra çizgilerinin çiftlenmesini ortaya çıkarmaktadır. Bu out-of-plane geometri ölçümlerine ek olarak, rezonans alanlarının in-plane geometrisindeki rotasyonel desenleri de Şekil 4.12' de sunulmuştur. Ayrıca oda sıcaklığındaki ve düşük sıcaklıklardaki rezonans alan rotasyonel desenleri, her iki sıcaklıktaki farkları açıkça

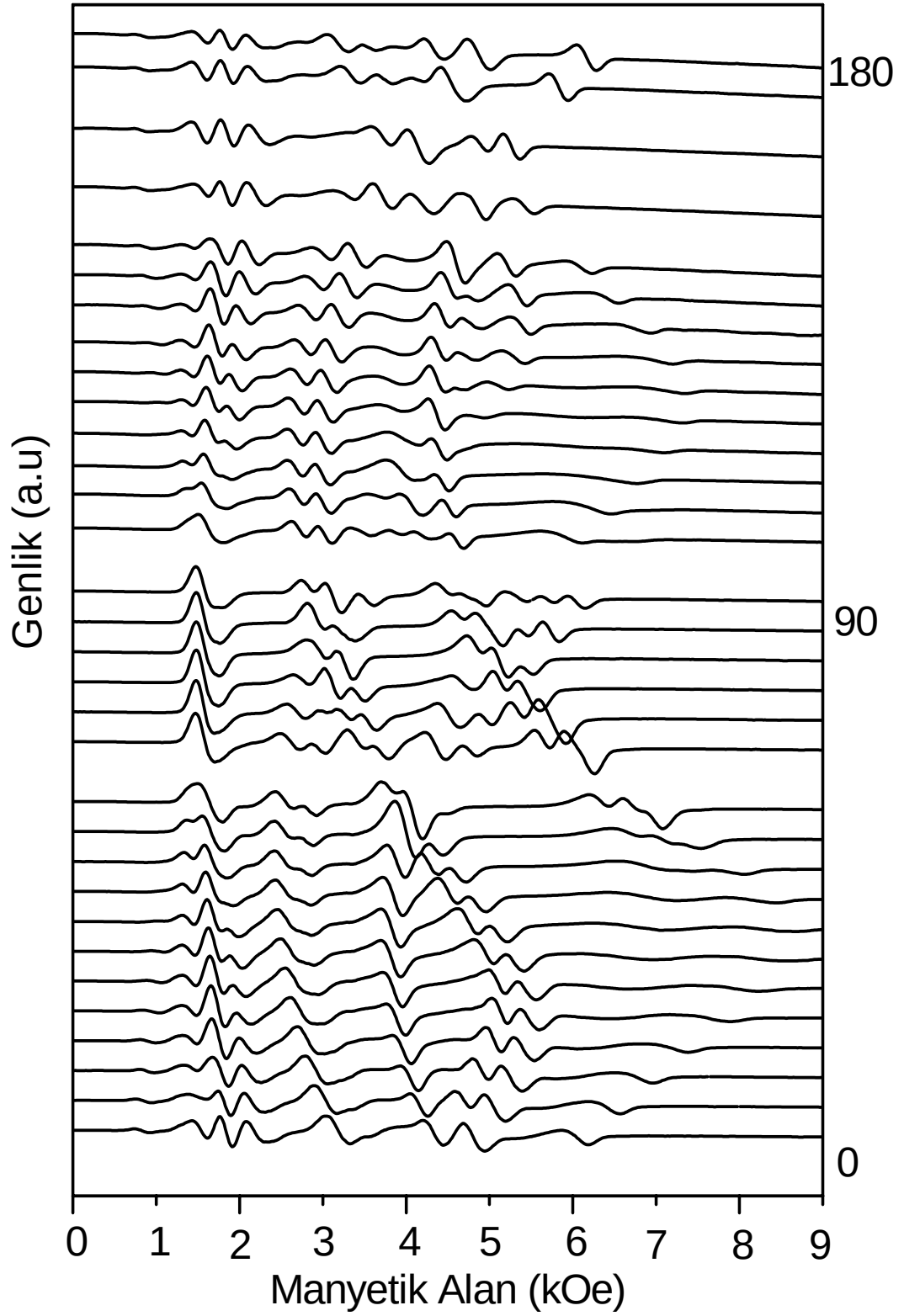
görebilmek için, hem in-plane hem de out-of-plane geometrisini içerecek şekilde tam mukayeseli olarak Şekil 4.13’ de gösterilmiştir.



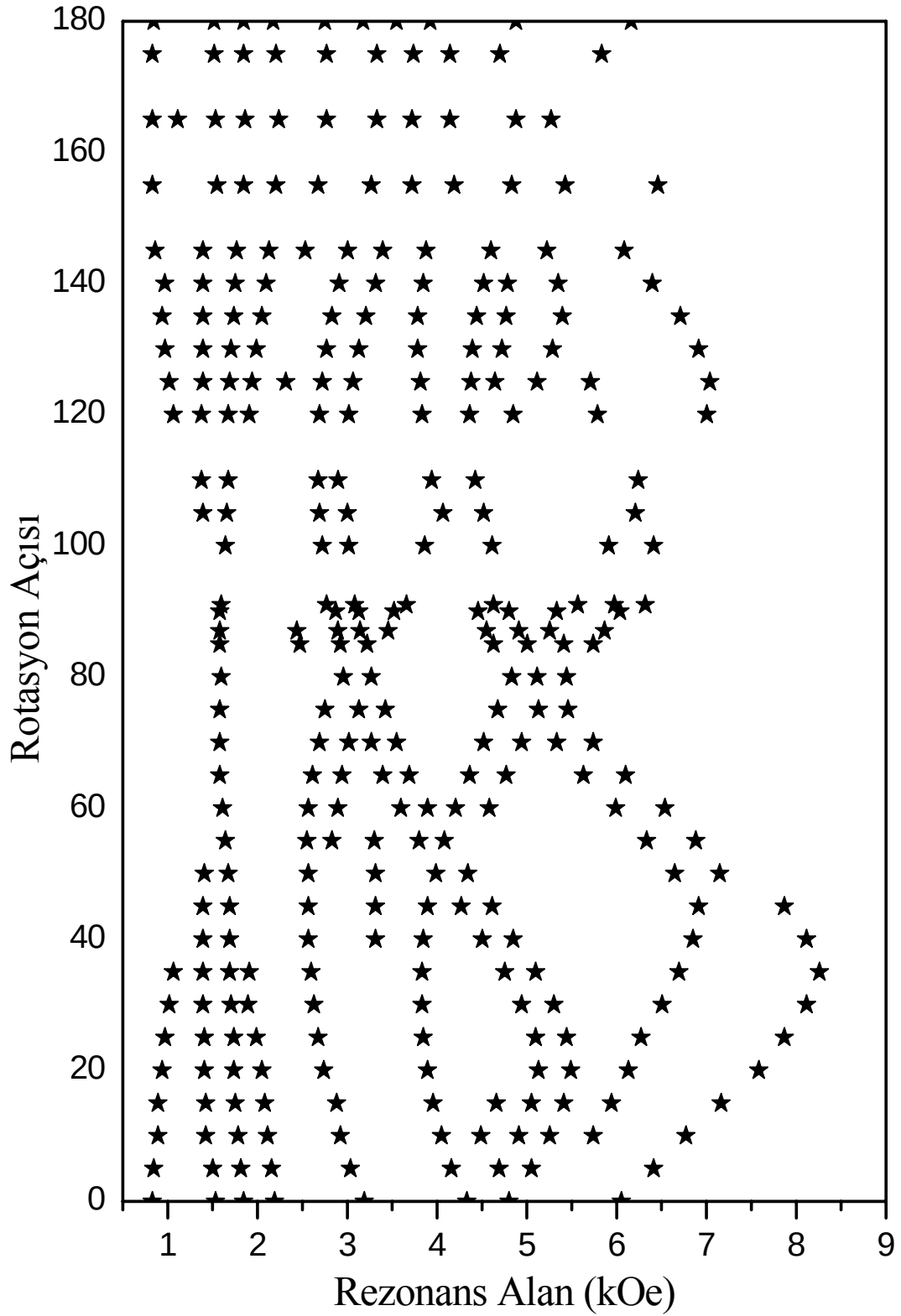
Şekil.4.8. TlGaSe₂ kristalindeki Fe³⁺ iyonlarının T=25 K’ de katmanlara dik uygulanan ve katman düzleminde uzanan rotasyon eksenini etrafında döndürülen statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarda gözlemlenen EPR spektrası.



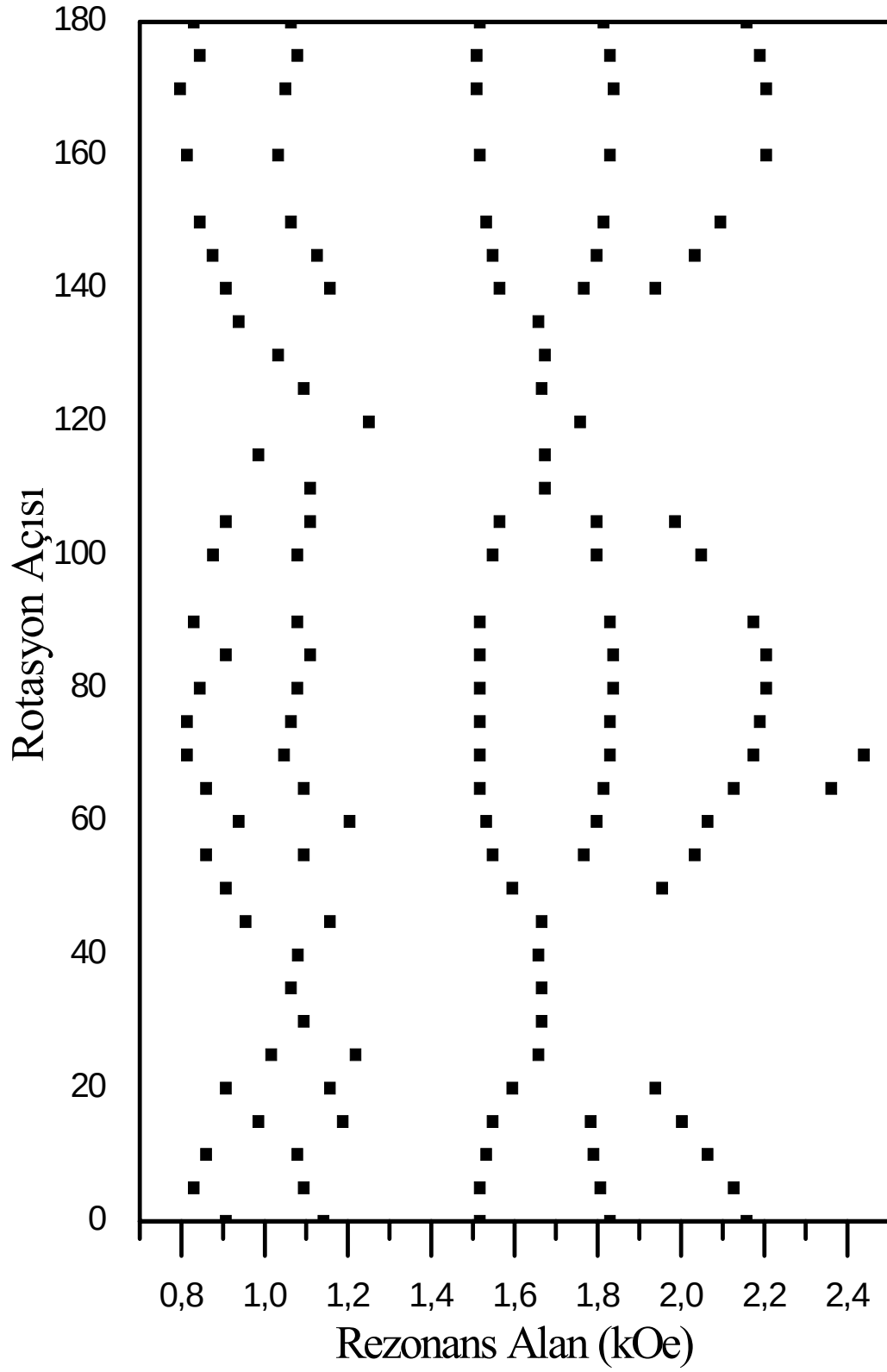
Şekil.4.9. EPR spektrasından elde edilen Rezonans alanlarının rotasyonel desenleri (tam eğriler metinde verilen spin-Hamiltonyan parametreleri kullanılarak elde edilen simülasyon sonuçlarını göstermektedir).



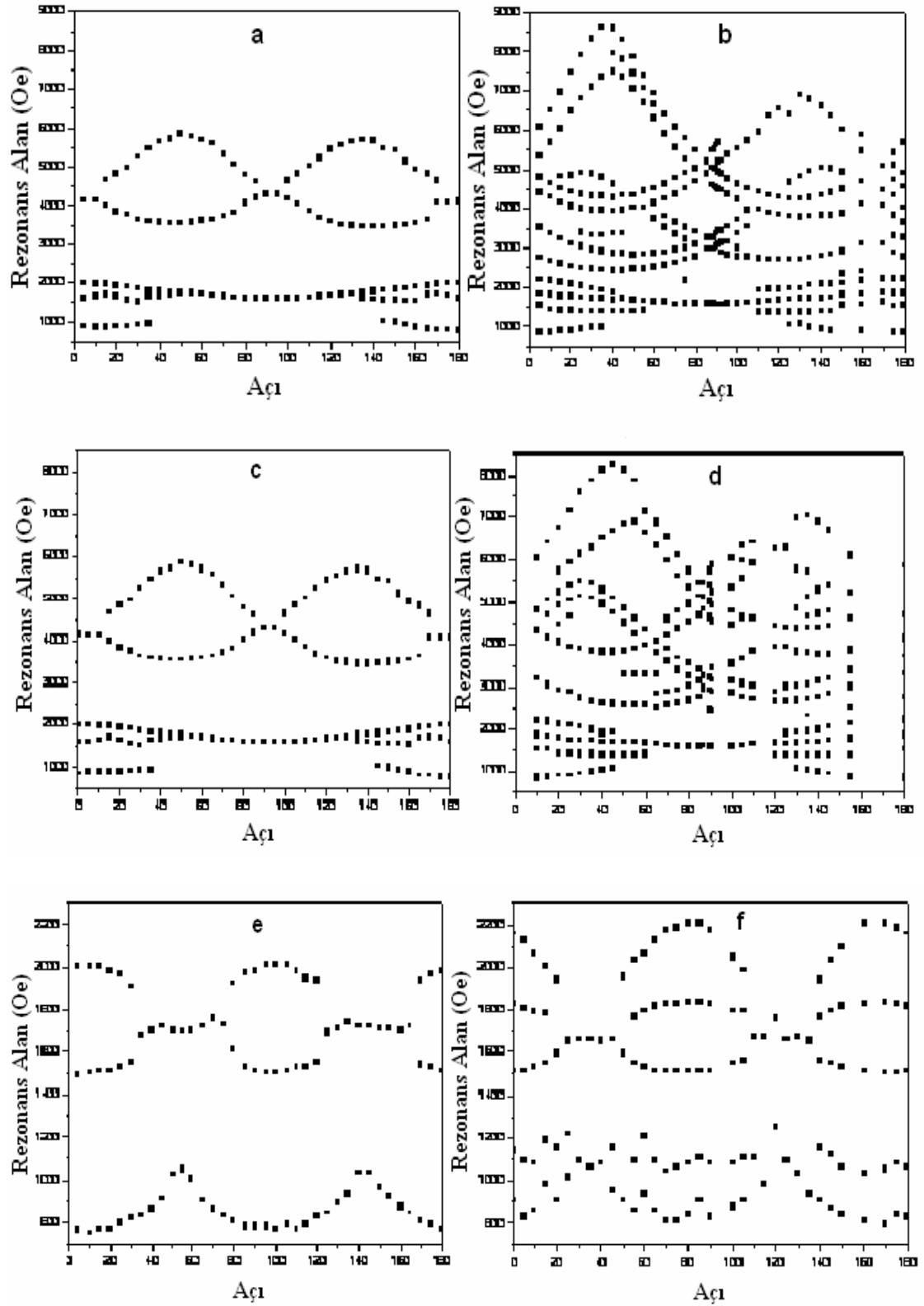
Şekil.4.10. TlGaSe_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının $T=29\text{ K}$ ' de katmanlara dik uygulanan ve katman düzleminde uzanan rotasyon eksenini etrafında döndürülen statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarda gözlemlenen EPR spektrası.



Şekil.4.11. EPR spektrasından elde edilen Rezonans alanlarının birincisine dik ikinci out-of-plane geometrisindeki (statik manyetik alan (010) düzleminde döndürülmüştür) rotasyonel desenleri.



Şekil.4.12. EPR spektrasından elde edilen Rezonans alanlarının in-plane geometrisindeki rotasyonel desenleri (30 K' de).



Şekil.4.13 Out-of-plane ve in-plane geometriler için Oda sıcaklığı ve düşük sıcaklık rezonans alanların rotasyonel desenlerinin karşılaştırması (a: out-of-plane 1, oda sıcaklığı; b: out-of-plane 1, 24 K; c: -of-plane 2, oda sıcaklığı; d: out-of-plane 2, 24 K; e: in-plane, oda sıcaklığı; f: in-plane, 24 K).

Fe katkılı TlGaSe₂' nin düşük sıcaklık EPR spektrası, Zeeman elektronik (Z) terimini ve ZFS terimlerinden oluşan ve genişletilmiş Stevens (ES) operator notasyonunda ifade edilen [Misra et al., 1988], bir etkin spin Hamiltonyanı tarafından analiz edilebilir:

$$H = H_z + H_{ZFS} = \mu_B B g S + \sum B_k^q O_k^q \quad (4.1)$$

Burada μ_B Bohr magnetonu, B uygulanan manyetik alan, g spektroskopik yarıma tensörü (g-faktör), S etkin spin operatörü ve B_k^q genişletilmiş Stevens operatörleri O_k^q [Misra et al., 1988; McGavin, 1987] ile birlikte anılan ZFS parametreleridir. Bu aşamada spin Hamiltonyanındaki kübik terimleri ihmal edebiliriz çünkü, [Mikailov et al., EPR spectra of..., 2005]' de de gösterildiği gibi, bu kristaldeki çok kuvvetli olan ikinci derece terimleriyle karşılaştırıldıklarında çok küçüktürler. Bundan dolayı, ligand alan için tetragonal ve orthorhombik simetriyi hesaba katan aynı Spin Hamiltonyan formu kullandık [Abragam et al., 1970; Rudowicz, 1987]:

$$H_{ZFS} = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 \quad (4.2)$$

Dolayısıyla, Eşitlik (4.2)' deki orthorhombik ZFS parametreleri arasındaki bağıntılar aşağıdaki gibi olur

$$D = \frac{3D_{zz}}{2} = 3B_2^0(ES)$$

$$E = \frac{(D_{xx} - D_{yy})}{2} = B_2^2(ES)$$

Elde edilen parametreler, ki bunlar Şekil 4.9' daki rotasyonel desenlerin simülasyonunda kullanılmıştır, Tablo 4.1' de listelenmiştir.

Tablo.4.1. 25 K' de elde edilen rotasyonel desenlerin fitting parametreleri.

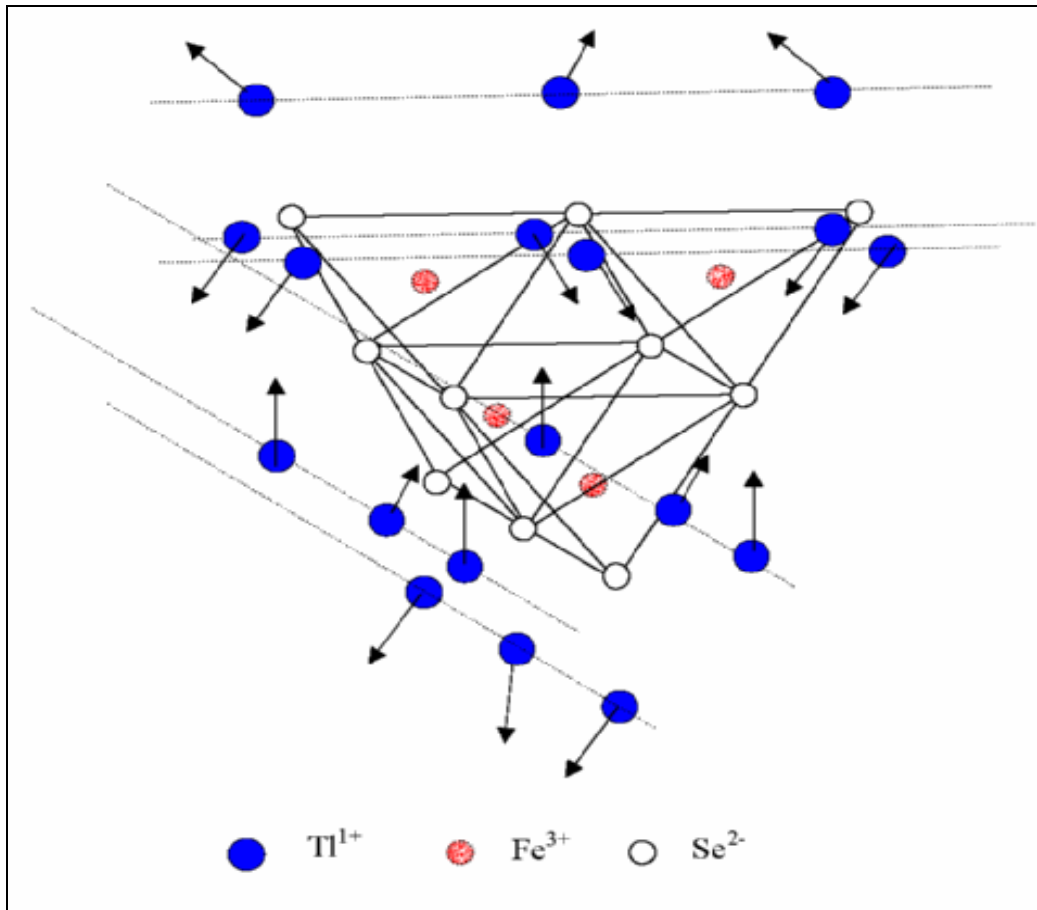
Site number	g-factor	B_2^0 , Oe	B_2^2 , Oe
1	2.0 (± 0.02)	2900(± 50)	1950(± 50)
2	2.0 (± 0.02)	2900(± 50)	1950(± 50)
3	2.0 (± 0.02)	2650(± 50)	1950(± 50)
4	2.0 (± 0.02)	2650(± 50)	1950(± 50)
5	2.0 (± 0.02)	2650(± 50)	1265(± 50)
6	2.0 (± 0.02)	2650(± 50)	1265(± 50)
7	2.0 (± 0.02)	2350(± 50)	1200(± 50)
8	2.0 (± 0.02)	2350(± 50)	1200(± 50)

Böylece, TlGaSe₂ kristalindeki Fe³⁺ merkezlerinin EPR spektrasının analizi ve yukarda sunulan spin Hamiltonyan formu ile gerçekleştirilen bilgisayar similasyonlarının başlangıç niteliğindeki sonuçları, 110 K' den düşük sıcaklıklarda EPR spektrasındaki yarılmanın rezonanstaki Fe merkezlerinin sayısındaki ikiye katlanmadan dolayı olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Belirgin bir şekilde, rotasyonel desenler, manyetik olarak birbirine denk olmayan, birim hücrede yeralan kimyasal olarak denk Ga mevzilerine (Fe³⁺ iyonları tarafından kullanılmaktadır) sahip iki adet seti göstermektedir. Bu varsayıma dayanan bütün yönelimlerin EPR spektralarının similasyonları iyi bir fitting elde edilmesini sağlamaktadır. Bu yüzden, toplam olarak, düşük sıcaklıklarda farklı ligand alan distorsiyon açılı ve iki farklı fitting parametrelili sekiz adet Fe³⁺ merkezi bulunmaktadır.

Düşük sıcaklık fazının yapısının EPR spektrası kullanılarak analiz edilmesi, atomik yerdeğıştirmelerin yönünün ve miktarının belirlenmesi gibi, ilave olarak büyük yarar sağladığının belirtilmesi önemlidir. Bizim düşüncemize göre, rezonans merkezlerinin sayısındaki gözlemlenen düşük-sıcaklık iki katına çıkma, Tl atomlarının kendine özgü yeniden düzeni ile alakalıdır ki bu iki farklı grup Tl atomlarının TlGaSe₂' nin kristal yapısında farklı yönlerde denk olmayan yerdeğıştirmeleri ile birlikte ortaya çıkmaktadır. Bu mesele ile alakalı olarak, son

zamanlarda bazı yazarlar [Mikailov et al., 2004; Mikailov et al., 2005; Mikailov et al., Thermal history and..., 2005] tarafından yapılan TlGaSe_2 ' deki iki düzen parametresinin ve iki polar sublatisin varlığı hakkındaki önerilerden bahsetmek önem taşımaktadır.

Oda sıcaklığında Tl atomları tabakaların düzlemi boyunca yapısal olarak denk pozisyonlarda bulunurlar. EPR spektralarının rotasyonel desenlerinin düşük sıcaklık analizleri sıcaklık düşerken Tl atomlarının düzeninin zikzak formunu, alabildiğini ortaya çıkarmıştır, ki bu gözlemlenmiş olan EPR paternlerinin çiftlenmesi ve yukarıda bahsedilen merkezlerin artışına neden olabilmektedir. $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ tetrahedral komplekslerinin civarındaki farklı dizinleri boyunca ayarlanmış Tl atomlarının olası yerdeğiştirmeleri Şekil 4.14'de sunulmuştur.



Şekil.4.14. $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ tetrahedron komplekslerinde yerleşik Fe^{3+} merkezlerinin civarındaki Tl atomlarının olası yeniden dizilişleri.

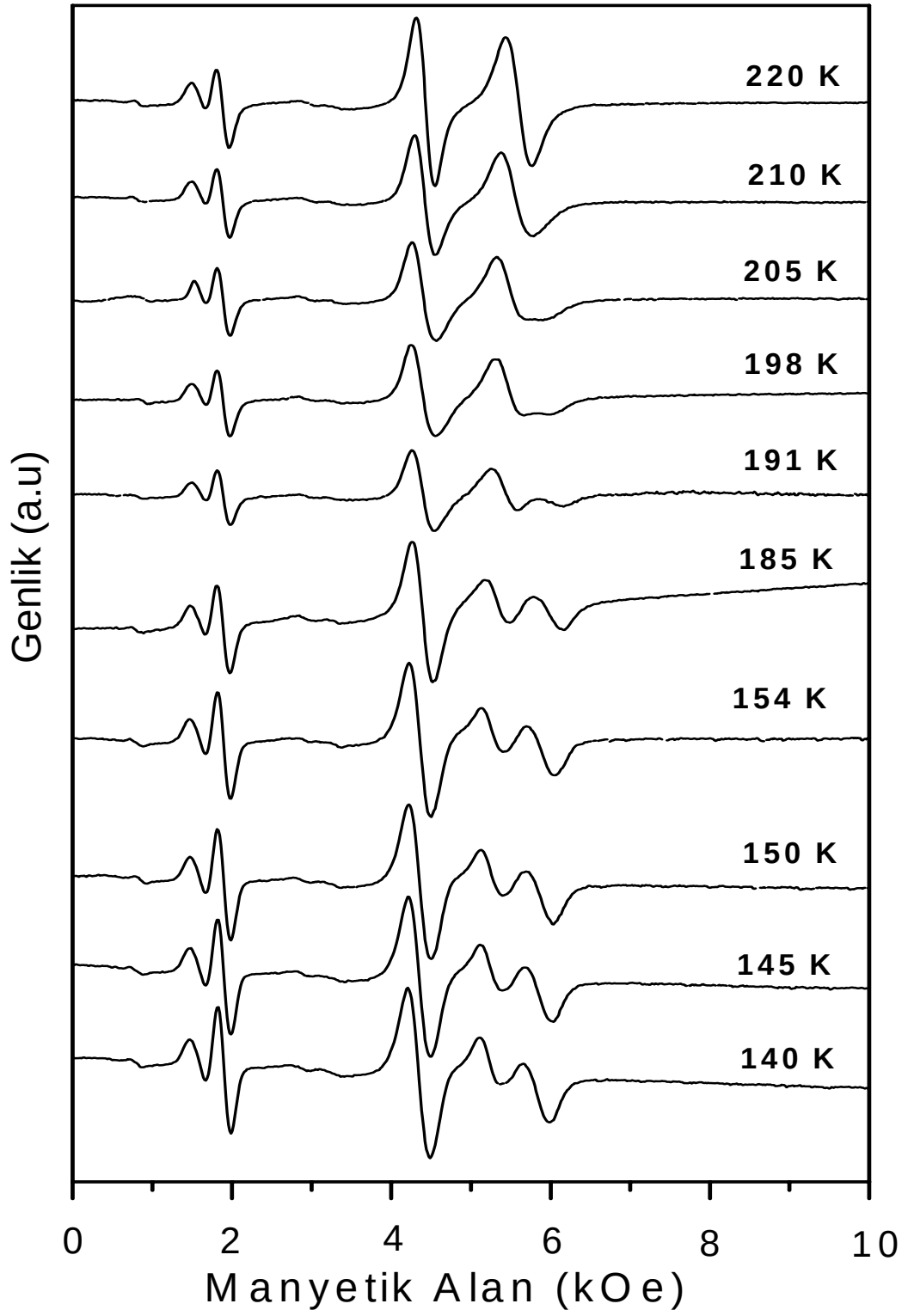
Tl atomlarının bu tarz yerdeğiştirmelerine ilişkin geniş bilgi ‘Modeller bölümünde’ ayrıntılı olarak işlenecektir. Bizim bakış ačíımıza göre, Tl atomlarının bu tarz yeniden düzeni, tabakaların sıkışması ile ortaya çıkan kristal yapısındaki değişimlerle bağlantılıdır. Bu sıkışmalar, ayrıca, tabakalara dik doğrultuda, [Abdullaev et al., 2001; Abdullaev et al., 2005] çalışmalarında daha önce gözlemlenen termal genişleme katsayısındaki kendine özgü anomalilere de yol açmaktadır.

4.2 Fe³⁺ Katkılı TlInS₂ Kristalinin Düşük Sıcaklık EPR Ölçümlerine İlişkin Gözlemler ve Değerlendirmeler

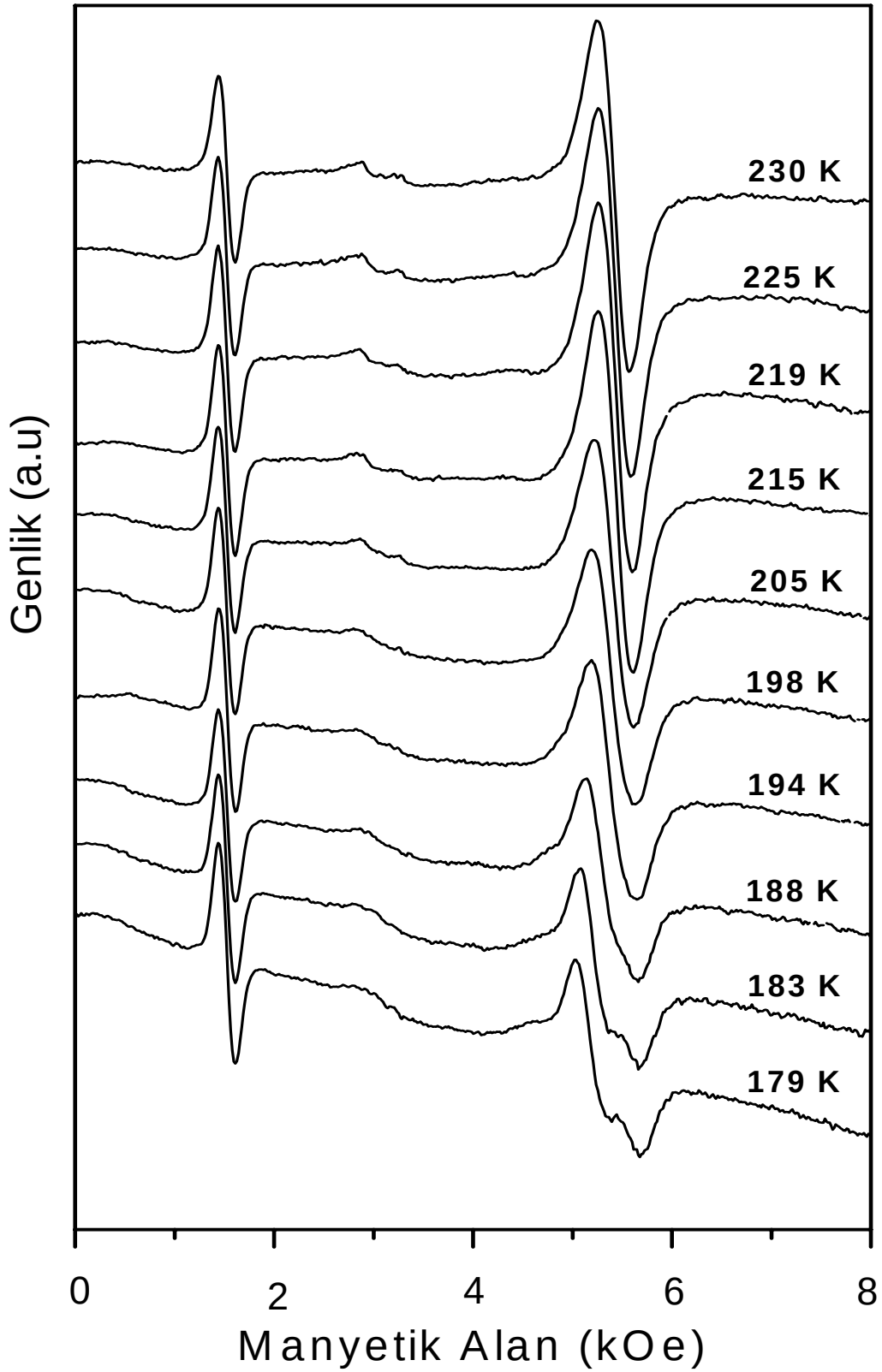
TlInS₂ kristalinin sıcaklığa bağlı tipik EPR spektrasının statik manyetik alanın plate-like örneğin (010) ve (100) düzlemlerinde (out-of-plane geometrisi) uygulanması ile elde edilen, kaydadeğer sıcaklık değişimlerine uygun seçilmiş sıcaklıklardaki, davranışları şekiller 4.15-4.18’ de sunulmuştur. şu gerçeği de belirtelim ki örneğin 230 K’ den daha aşağı sıcaklıklara düşürölmesinde "in-plane" geometri için EPR spektrasının gözlemlenmesi noktasında zorluklarla karşılaşılmıştır. Bu geometride statik manyetik alan tabakaların düzlemi boyunca uygulanır, yani (001) düzleminde, diğer taraftan mikrodalga manyetik alanı tabaka düzlemine diktir. Bizim düşüncemize göre, bu durum birbirini izleyen yapısal faz geçişlerinin sıcaklık aralığında kristalin dielektrik kayıplarının kaydadeğer oranda artışının (tabaka düzlemi boyunca olduğu açıktır, yani mikrodalga alanının *elektrik bileşenine* paralel yönde) bir sonucudur.

Bu şekillerden görölldüğü üzere, EPR spektrası 220 K ve 198 K aralığında önemli değişimlere uğramaktadır. Bu sıcaklık aralığının altında çiftlenme vasıtasıyla yeni bir merkez oluşmaya başlamaktadır. Bu sıcaklığa bağlı değişimler, ki daha önce bu değişimlerin InS₄ tetrahadrallerinin arasındaki trigonal boşluklarda yeralan Tl iyonlarının yerdeğiştirmeleri ve düzene girmeleri ile alakalı olarak düşünmüştük, 216, 204 and 200 K sıcaklıklarındaki iyi-bilinen ardışık faz geçişleri ile uyufmaktadır.

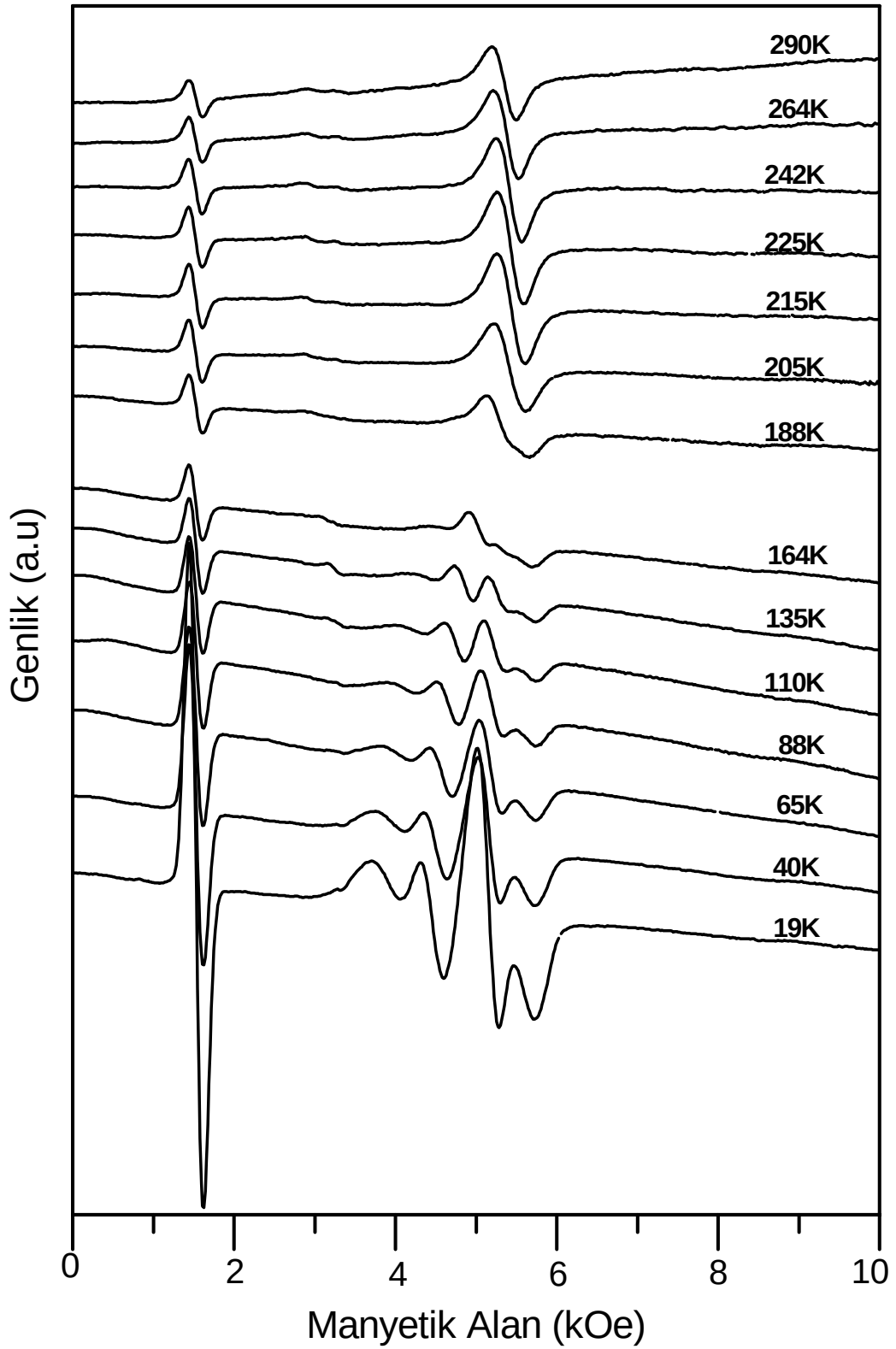
Gözlemlenen rezonans alanlarının pozisyonlarının 10 K ve 300 K arasındaki sıcaklık değişimleri örneğin (100) düzlemine yerleştirilmesi ve dış manyetik alanın z-eksenine dik uygulanması (out-of-plane) durumunda Şekil 4.19' da gösterilen davranışı sergilemektedir. Benzer davranış örneğin yeri değiştirilmeksizin manyetik alanın diğer out-of-plane geometrisinde, [010] yönünde, uygulandığında da görülmektedir. Buna ilişkin durum Şekil 4.20' de verilmiştir. Bu bağımlılıklar, sıcaklık düşürülürken ve ~200 K' deki faz geçişi sıcaklığı noktası geçilirken, rezonans çizgilerinin yarılma ve sayılarının artışı açık bir şekilde göstermektedir.



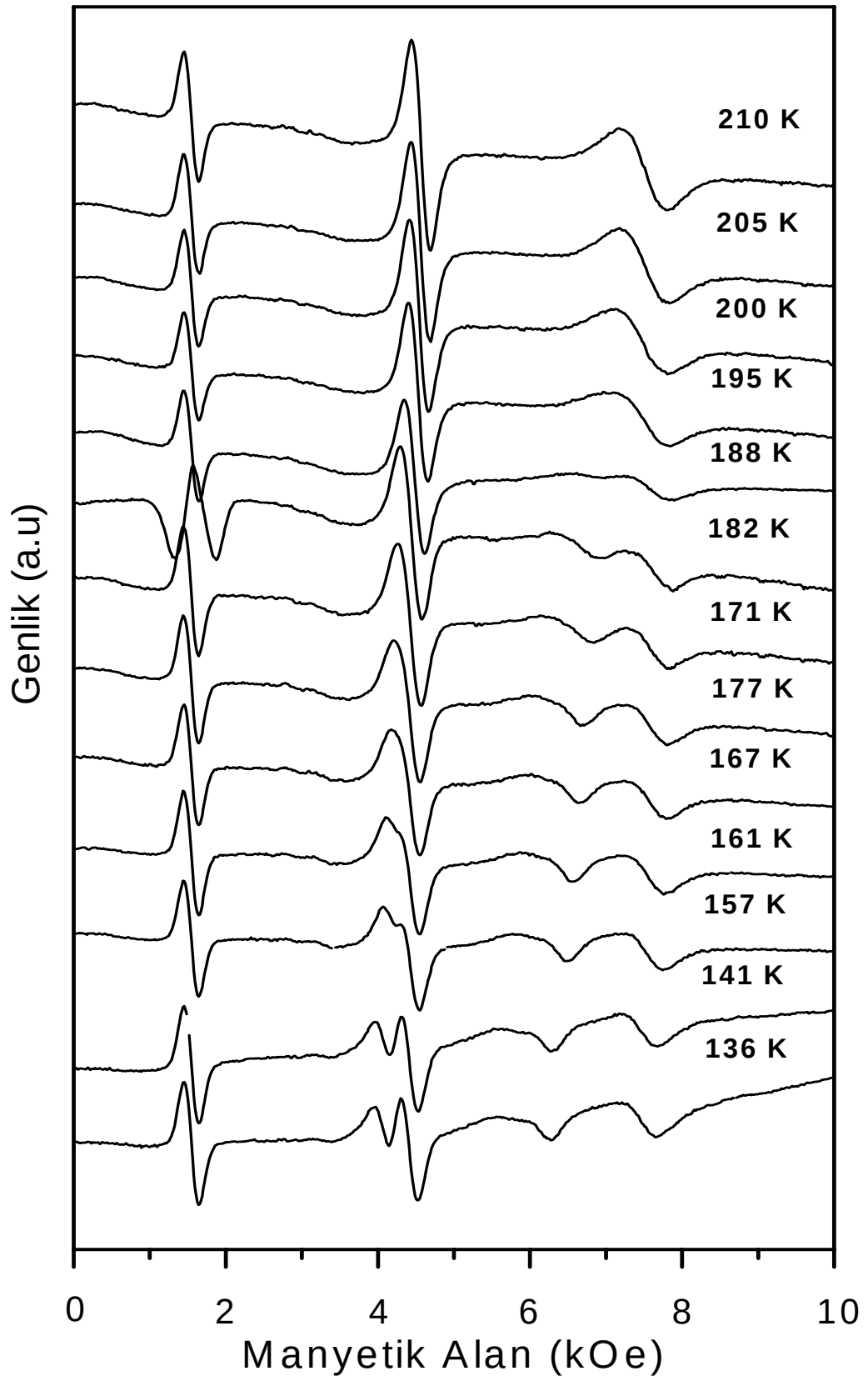
Şekil.4.15. TIInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out-of-plane 2par) elde edilen EPR spektrası.



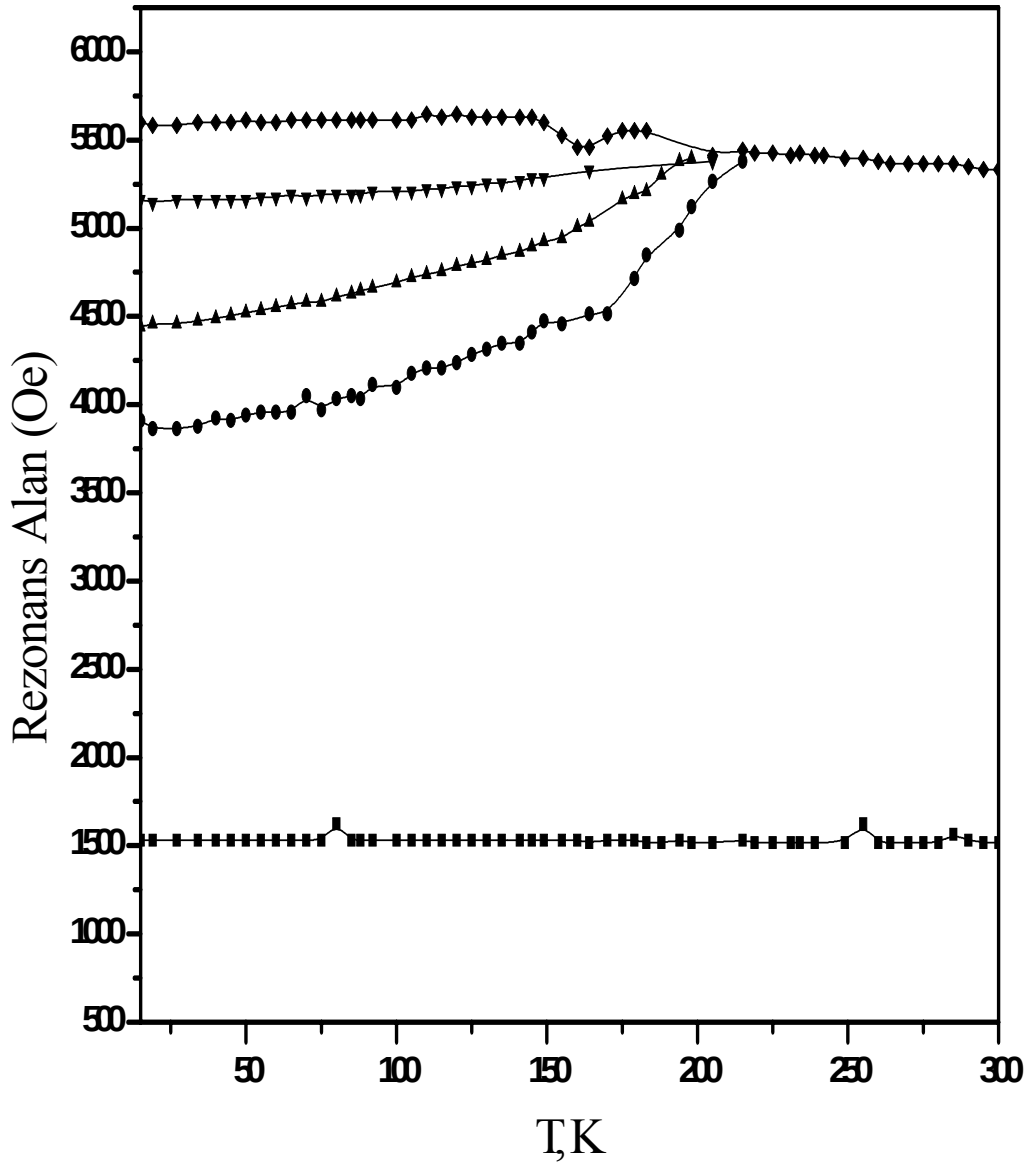
Şekil.4.16. TlInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out-of-plane lpar) elde edilen EPR spektrası.



Şekil.4.17. TlInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out-of-plane 1dik) elde edilen EPR spektrası.



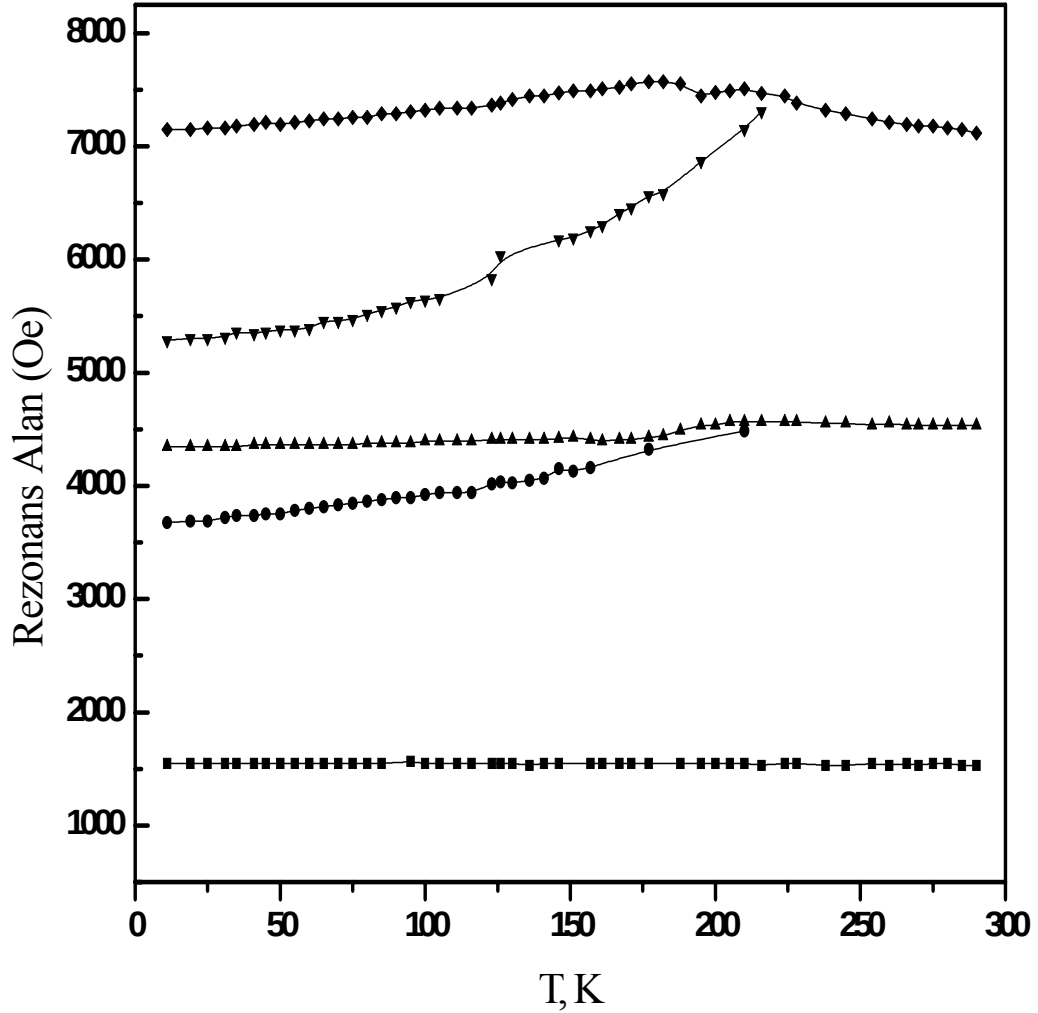
Şekil.4.18. TIInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine paralel uygulanmasıyla (out-of-plane 2dik) elde edilen EPR spektrası.



Şekil.4.19. Fe^{3+} merkezlerinin 10 K ve 295 K arasında gözlemlenen rezonans çizgilerinin pozisyonlarının örnek (100) düzlemine yerleştirildiğinde dış manyetik alanın z-eksenine dik (out-of-plane 2dik) uygulanması ile elde edilen sıcaklık bağımlılığı.

Ayrıca, faz geçişi sıcaklığının civarındaki rezonans çizgilerinin davranışı, ferroelektrik faz geçişi sırasındaki kendiliğinden polarizasyonun çok iyi bilinen sıcaklık davranışını hatırlatmaktadır. Dolayısıyla, Fe^{3+} iyonlarının EPR spektrasının ve rezonans alan çizgilerinin sıcaklık değişimleri birlikte düşünüldüğünde bu değişimler daha önce bahsettiğimiz TlInS_2 'deki ferroelektrik düzenin trigonal boşluklarda yerleşik Tl iyonlarının yerdeğiştirmeleri ve düzene girmeleri sonucunu doğuran Tl atomlarının distorsiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu düzene girme

Fe^{3+} iyonlarından kaynaklanan EPR spektrasındaki kayda değer değişimlerin olduğu kadar dielektrik özelliklerdeki anomalilerinde ortaya çıkmasına da neden olmaktadır.



Şekil.4.20. Fe^{3+} merkezlerinin 30 K ve 280 K arasında gözlemlenen rezonans çizgilerinin pozisyonlarının örnek (100) düzlemine yerleştirildiğinde dış manyetik alanın z-eksenine dik (out-of-plane I_{par}) uygulanması ile elde edilen sıcaklık bağımlılığı.

Önceki çalışmalarımızda [Mikailov et al., Electron Par..., 2005], paramanyetik Fe^{3+} iyonlarının EPR spektrasının fine yapısı Fe-katkılı TlInS_2 kristalinde oda sıcaklığında incelenmişti. Spektra, Fe^{3+} iyonunun spin multipli (S=5/2, L=0) lokal Kristal alanda (KA) yarılr, arasındaki geçişlere uygun olduğu şeklinde yorumlanmişti. Oda sıcaklığı EPR spektrasında dört eşdeğer Fe^{3+} merkezi

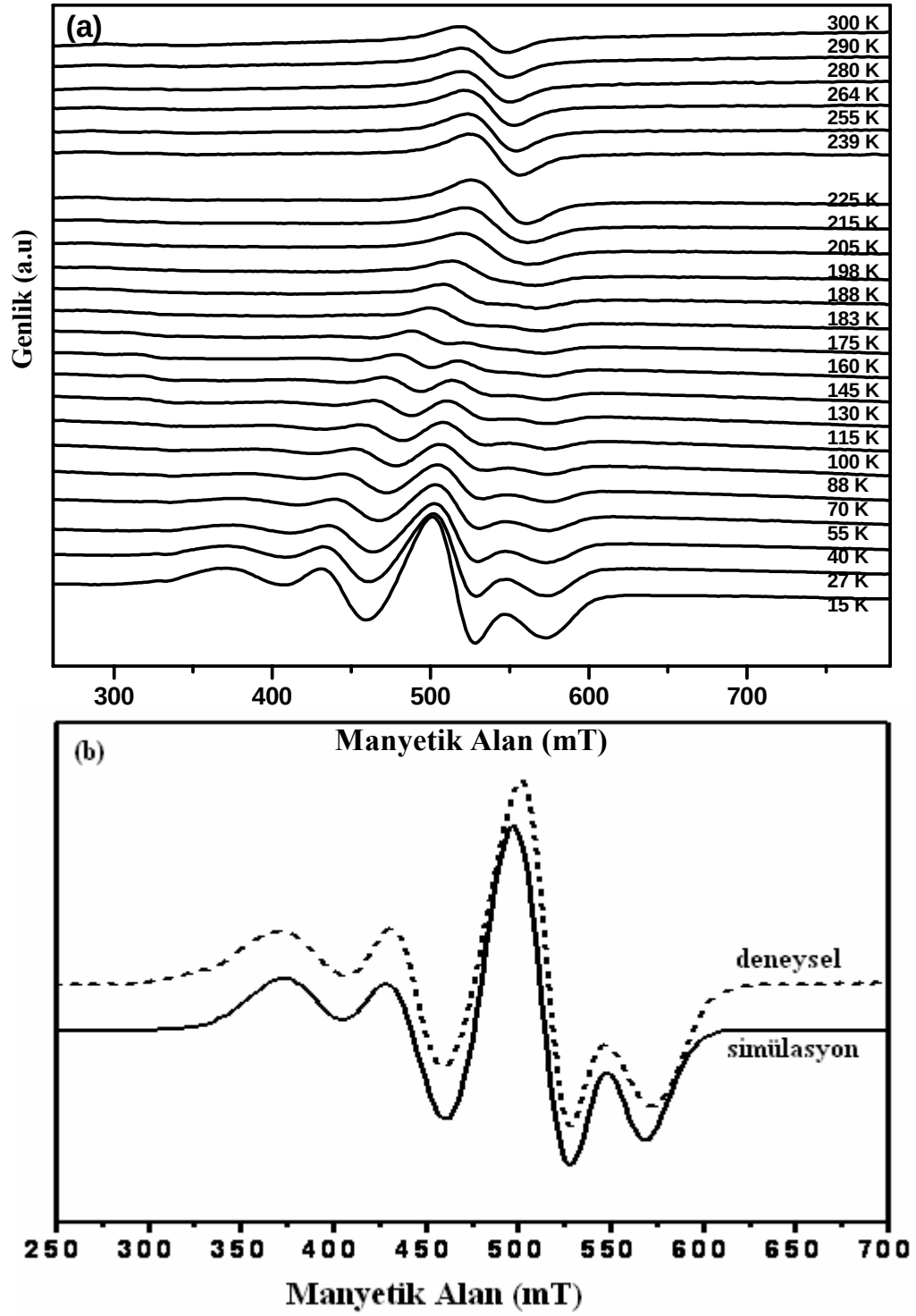
gözlemlenmiş, Fe^{3+} mevkiindeki lokal KA simetrisi ve KA parametreleri tespit edilmiştir. KA' daki simetri ekseninin aksiyel bileşeninin TlInS_2 kristalinin tabakalarının düzlemiyle yaklaşık 48 derecelik açı yaptığı gerçeği ortaya çıkarılmıştır. Yani, oda sıcaklığında eşdeğer dört merkezin fine yapı yarıлма tensörünün temel eksen sistemleri şu şekilde belirlenmiştir:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{1,2} &= [\sin(48^\circ), 0, \mp \cos(48^\circ)], \mathbf{y}_{1,2} = [0, 1, 0], \mathbf{z}_{1,2} = [\sin(48^\circ), 0, \pm \cos(48^\circ)], \\ \mathbf{x}_{3,4} &= [1, 0, 0], \mathbf{y}_{3,4} = [0, \sin(48^\circ), \mp \cos(48^\circ)], \mathbf{z}_{3,4} = [0, \sin(48^\circ), \pm \cos(48^\circ)] \end{aligned}$$

Bu deneysel sonuçlar gösterir ki Fe iyonları, InS_4 tetrahedronlarının merkezindeki In iyonlarının yerine geçmektedir ve KA' nın düşük simetri distorsiyonuna tetrahedral kompleksler arasındaki trigonal boşluklarda yerleşik Tl iyonları sebep olmaktadır.

Fe katkılı TlInS_2 kristalinin EPR spektrasının sıcaklık bağımlılıkları çok enteresan kendine özgü özellikler sergilemektedir. EPR spektrasının sıcaklık değişimleri sadece out-of-plane geometrisi için verildiğini ve in-plane geometrisine uygun ölçümlerin gerçekleştirilemediğini daha önce açıklamıştık.

Fe^{3+} katkılı TlInS_2 kristalinin, X-bandında 15 K ve 300 K arasındaki çok sayıda sıcaklıkta statik manyetik alanın tabakaların düzlemine hemen hemen dik (~ 5 derece hatalı hizalama) olarak uygulanması ile ölçülen EPR spektrası Şekil 4.21' de gösterilmiştir. Bu figürde sadece 0.5 T civarında bulunan rezonans çizgisi dikkate alınmıştır. Açık bir şekilde görülüyorki 200 K' nin altında merkezi çizgi yavaş yavaş birkaç çizgiye yarılmaktadır. 13 K' deki çizgi sayısını tespit edebilmek için bahsedilen spektrumun simülasyonunu (dökonvülasyonu) gerçekleştirdik ve farklı şiddetlerde dört adet Gaussian çizgisinin varlığını ortaya çıkardık. Spektra bileşenlerinin farklı şiddetlerde olması güçlü Kristal alanın etkisiyle alakalıdır. Çok iyi bilindiği gibi yüksek anizotropik fine yapı yarıлması durumunda, EPR geçiş şiddetleri radyofrekans (mikrodalga) alanının kristal alan eksenlerine bağlı yönelimine son derece duyarlıdır. Mikrodalga manyetik alanın yönünde 5-6 derece kadar küçük bir değişikliğin bileşen şiddetlerinin iki katı olması sonucuna neden oluşunu yapmış olduğumuz başlangıç niteliğindeki simülasyonlarımızla kontrol etmiş olduk.



Şekil.4.21. (a) TIInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının 13 K ve 290 K arasındaki çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine hemen hemen dik uygulanması elde edilmiş EPR spektrası; (b) 13 K’ de ölçülmüş EPR spektrasının çözülmesi (deconvolution).

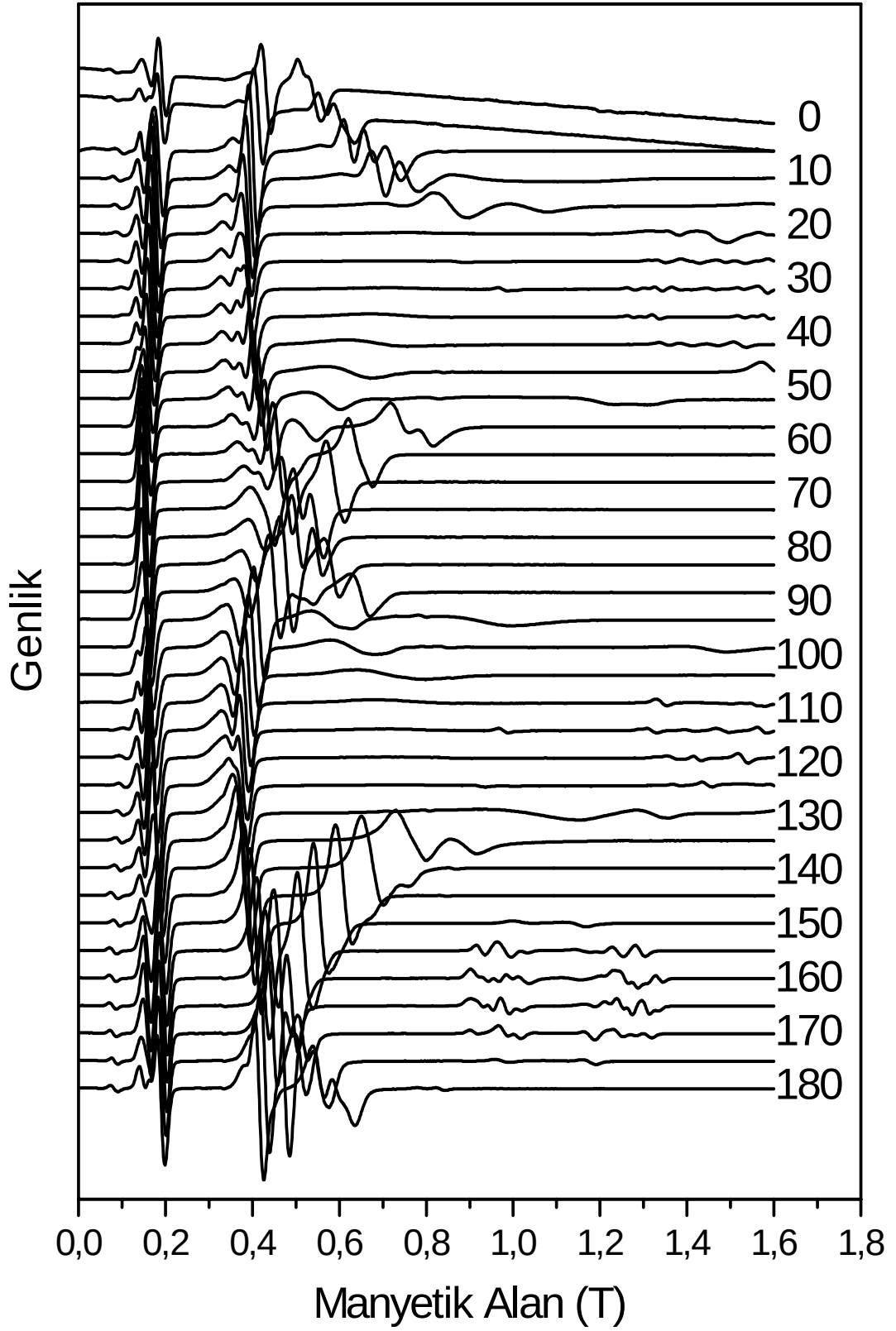
EPR spektrasının açısal değişimi, örneğin "out-of-plane" geometrisinde (yani statik manyetik alan (100) veya (010) düzlemlerinde dönderilmektedir) dönderilmesiyle elde edilmiştir, sırasıyla Şekiller 4.22 ve 4.23' de sunulmuştur. Rezonans alanların deneysel ve simülasyonu yapılmış rotasyonel desenleri Şekil 4.24' de verilmiştir. Hemen hemen aynı sonuç birinciye dik olan ikinci out-of-plane geometrisinde de elde edilmiştir. İkinci out-of-plane geometrisinin figürü simülasyonsuz olarak Şekil 4.25' de verilmiştir. Her iki ölçümde düşük sıcaklıklarda spektra çizgilerinin çiftlenmesini ortaya çıkarmaktadır. Bu çiftlenme 200 K civarındaki sıcaklıklarda meydana gelen yapısal faz dönüşümlerine işaret etmektedir. Spektranın çiftlenişi düşük sıcaklık ve oda sıcaklığı rezonans alanların rotasyonel desenlerinin karşılaştırıldığı Şekil 4.26' da açıkça görülebilmektedir.

Fe^{3+} iyonunun enerji seviye yarılımları eşdeğer Stevens operatörleri kullanılarak aşağıdaki spin-Hamiltonyanı ile tanımlanabilir:

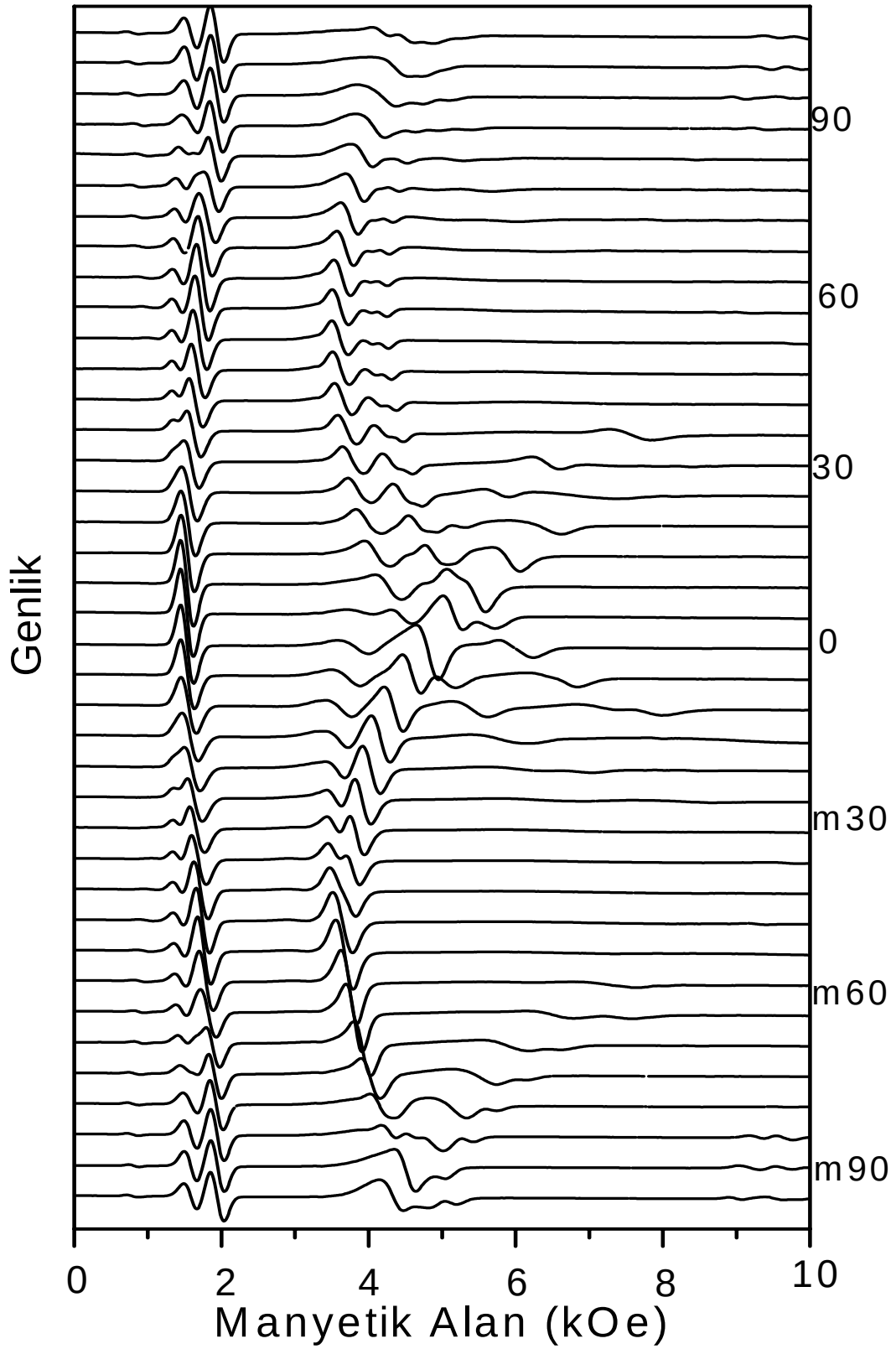
$$H = H_Z + H_{CF} = g\beta\vec{H}\vec{S} + \sum_{m=0}^2 B_2^m O_2^m + \sum_{m=0}^4 B_4^m O_4^m \quad (4.3)$$

burada g g-faktörü, S spin operatorü ($S = 5/2$), β ise Bohr magnetonudur. İlk terim H_Z Zeeman etkileşimini ifade etmektedir, ikinci terim H_{CF} kristal alan Hamiltonyanıdır. O_n^m 'ler Stevens operatörleridir ve, B_n^m 'ler ise fine yapı yarılma parametreleridir. Düşük sıcaklık değerlerinin başlangıç simülasyonlarını Ref. [Mikailov et al., Electron Par..., 2005]' deki spin Hamiltonyanının aynısını kullanarak gerçekleştirdik:

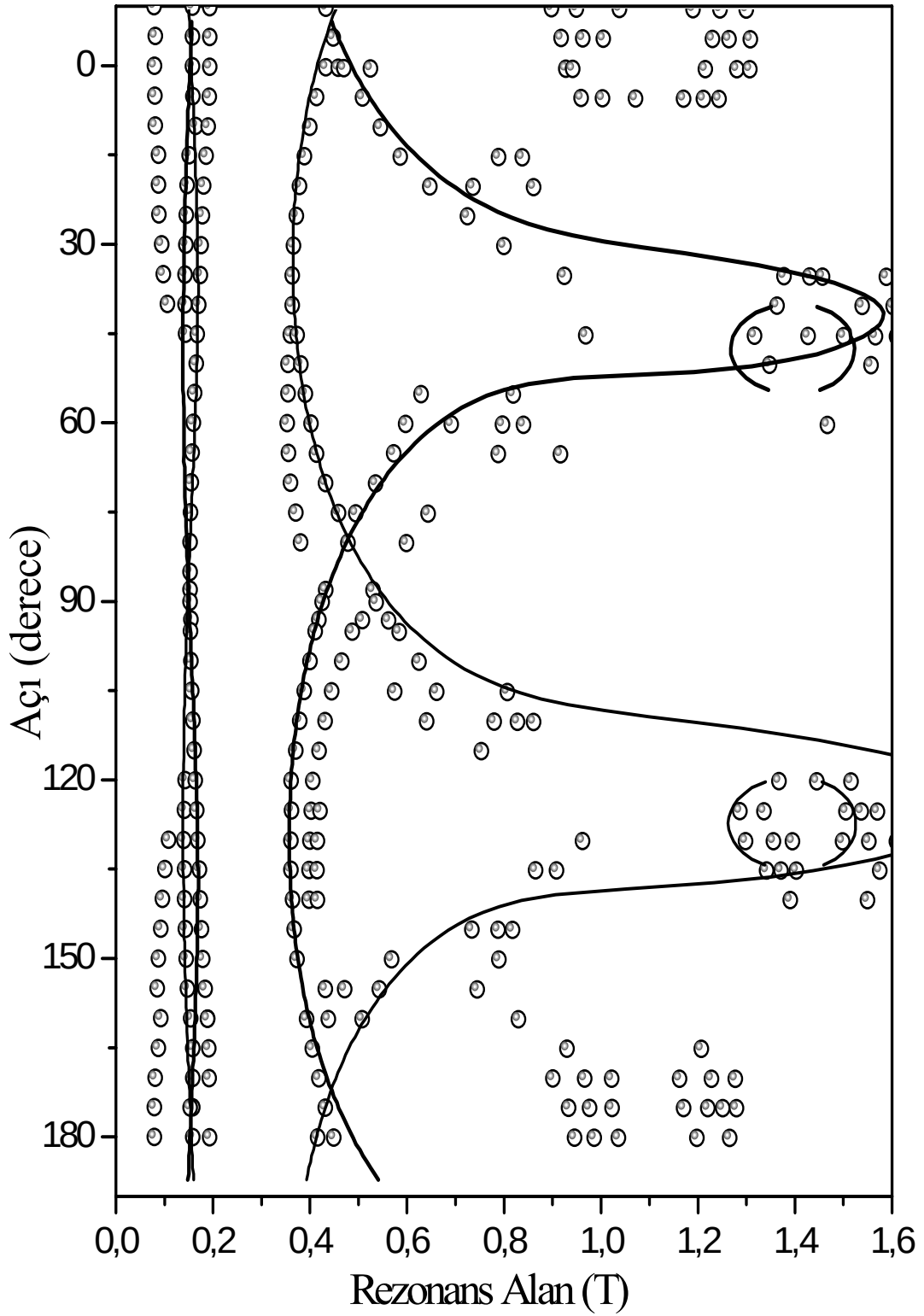
$$H = g\beta\vec{H}\vec{S} + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 \quad (4.4)$$



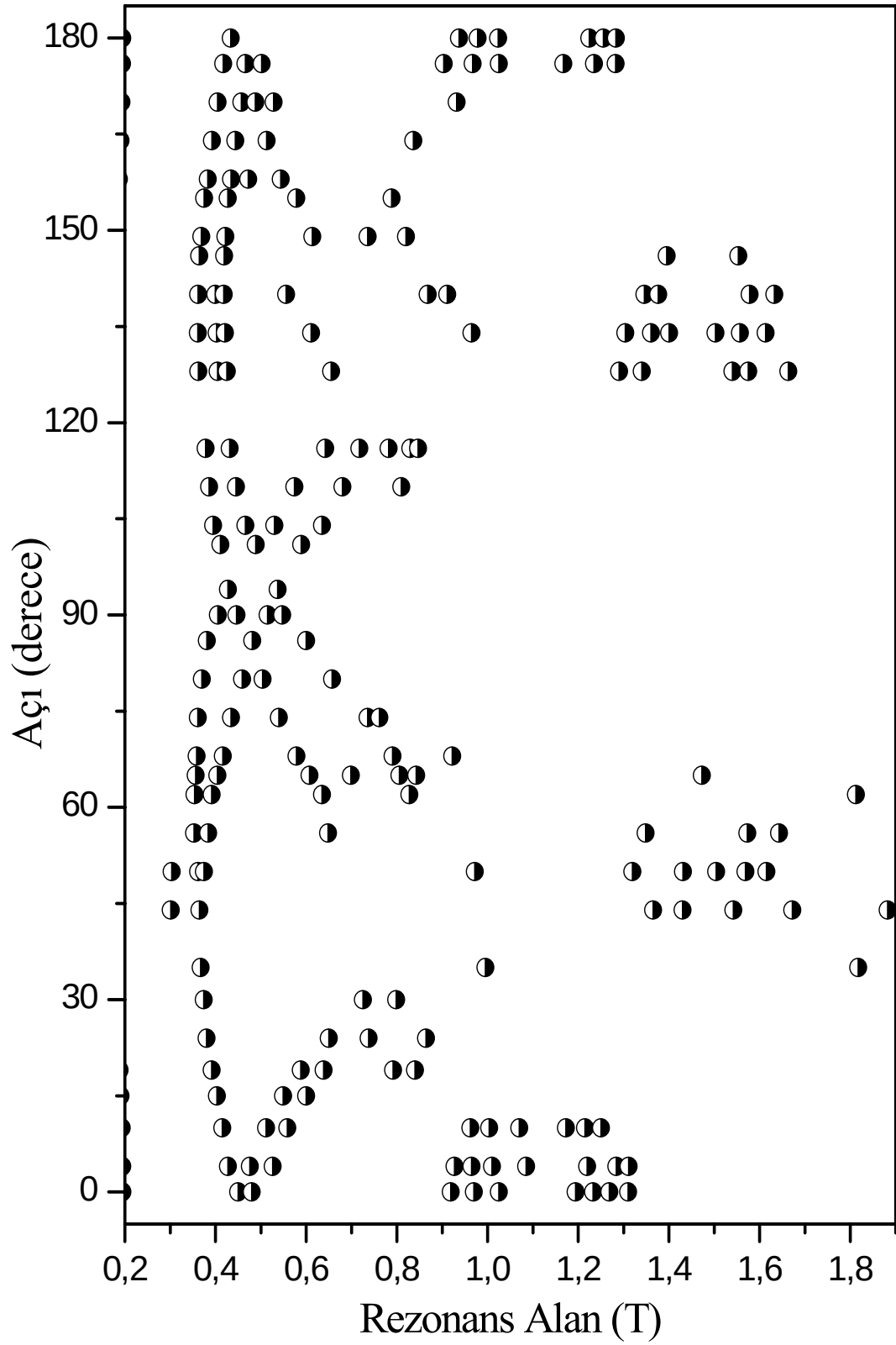
Şekil.4.22. TIInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının EPR spektrasının T=13 K ‘ de ve örneğin (010) düzleminde (out-of-plane geometri) rotasyonu ile elde edilmiş açılal bağımlılığı.



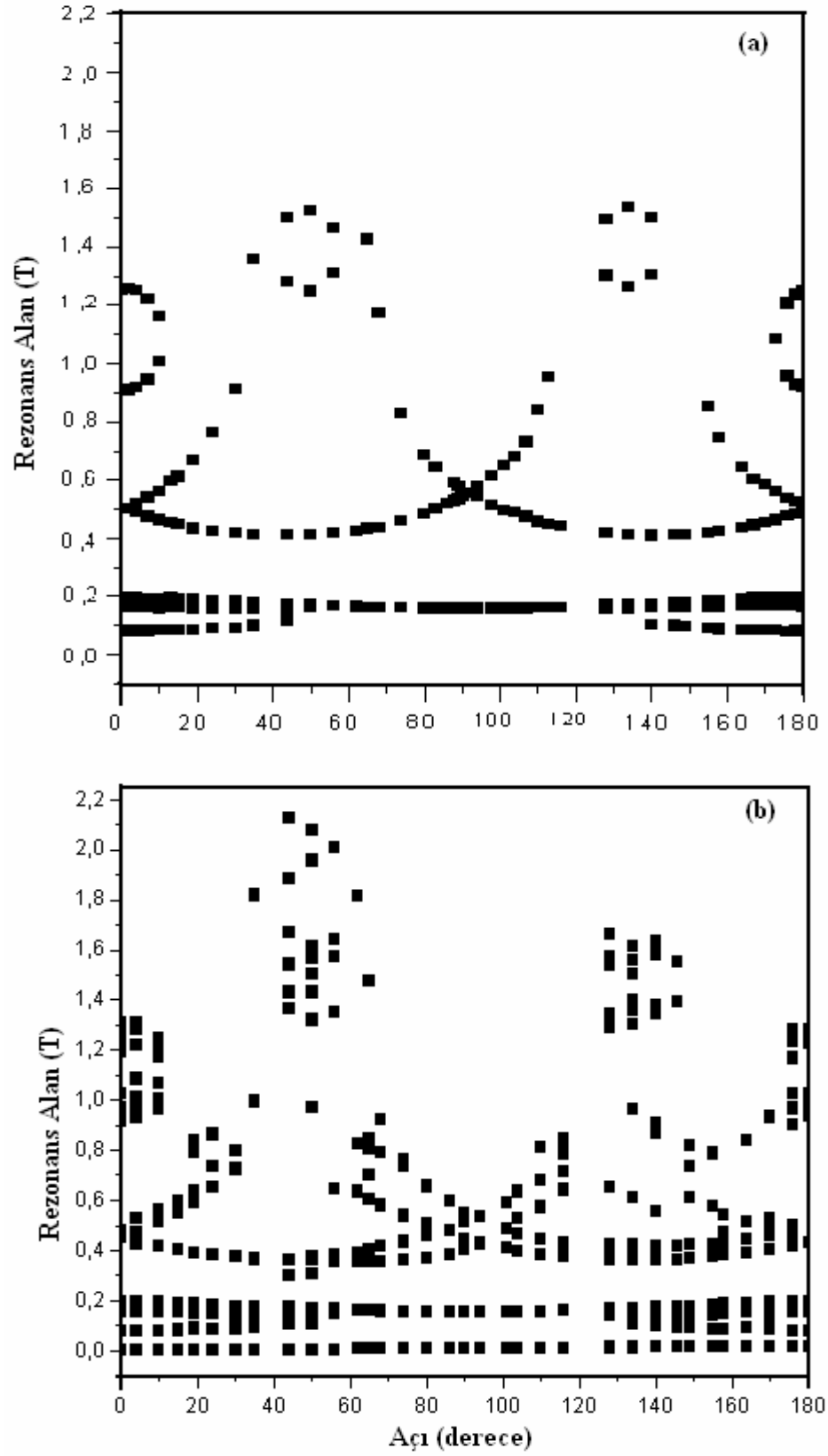
Şekil.4.23. TIInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının EPR spektrasının T=11 K ' de ve örneğin (100) düzleminde (out-of-plane geometri) rotasyonu ile elde edilmiş açısal bağımlılığı.



Şekil.4.24. TIInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının EPR spektrasının T=13 K ‘ de ve örneğin out-of-plane geometrinde rotasyonuyla elde edilmiş açısal bağımlılığı (tam eğriler metinde verilen verilen spin-Hamiltonyan parametreleri kullanılarak ve temel eksen sisteminin yaklaşık 5-8 derecelik dönmesi düşünülerek gerçekleştirilen simülasyon sonuçlarını göstermektedir).



Şekil 4.25 TlInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının rezonans alanlarının T=11 K ‘ de ve örneğin out-of-plane 2 geometrisindeki rotasyonuyla elde edilmiş açısal bağımlılığı.



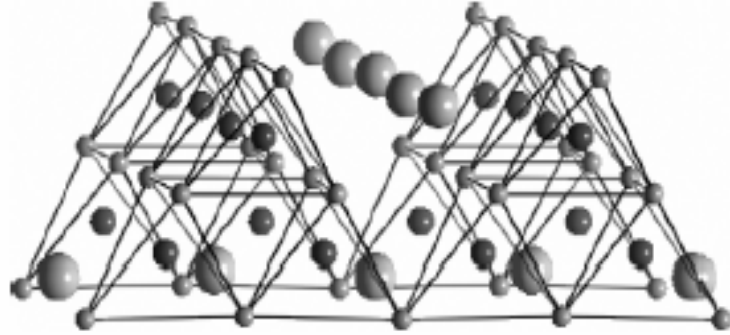
Şekil .4.26. TlInS₂ kristalindeki Fe iyonlarının rezonans alanlarının (a) oda sıcaklığı ve (b) 13 K’ deki değerlerinin karşılaştırılması.

Bu aşamada spin Hamiltonyanındaki kübik terimleri ihmal ettik, çünkü çok güçlü ikinci derece terimlerle kıyaslandığında bu terimler çok küçük kalmaktadır. TlInS_2 kristalindeki Fe^{3+} merkezlerinin EPR spektralarının Eşitlik 4.4' deki spin Hamiltonyan ile yapılan bilgisayar simülasyonlarının sonuçları düşük sıcaklıklarda rezonans merkezlerinin çiftlenmesini işaret etmektedir.

Ref. [Mikailov et al., Electron Par..., 2005]' de gösterilmiş olduğu gibi, oda sıcaklığı EPR spektrasında yapısal olarak eşdeğer dört tane merkez gözlemlenmiştir. TlInS_2 kristalinin yapısı içerisindeki Fe iyon pozisyonlarında çoğunlukla orthorhombik simetrisinin çok güçlü bir kristal alanının mevcut olduğu gerçeği ortaya konulmuştur. Şuda belirtilmeye değer ki In (Fe) mevkisinin simetrisinin monoklinik olması beklenmektedir. İyi bilindiği gibi bir düşük simetri kusuru (defect), kristal eksen sistemine göre dönmüş uygun temel eksen sistemi ile ve sadece diagonal terimler kullanılarak ifade edilebilir. Bizim durumda elde edilmiş spektrayı fit etmek için diagonal (rhombik) terimlerin ve dönmüş temel eksen sisteminin kullanılması yeterli olmuştur. Kristal alan simetrisinin azalması tetrahedral kompleksler arasındaki trigonal boşluklarda yer alan Tl atomlarının etkisine bağlanmıştır. Şekil 4.27, InS_4 tetrahedronlarının arasındaki trigonal boşluklarda bulunan Tl atomlarının pozisyonlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, yüksekteki Tl iyon dizisi komşu InS_4 tetrahedronlardaki S atom pozisyonlarının distorsiyonuna neden olabilmesinin yanında bitişindeki komşu ligand gibi iki olası şekilde kristal alana katkı sağlayabilir: 1) tabaka düzleminde (üstteki tetrahedronlar için $B_2^2O_2^2$ terimini netice verir), ve 2) tabaka düzlemi ile açı yapan yönlerde (alttaki tetrahedronlar için $B_2^0O_2^0$ bileşenini netice verir). Şekil 4.27' de görülen alttaki Tl iyonları dizisinin etkisi de aynı şekilde düşünülebilir.

Bizim analizlerimiz 200 K' den düşük sıcaklıklarda, rezonanstaki Fe merkezlerinin sayısının ikiye katlanmasından dolayı, böylece düşük sıcaklıklarda toplam sekiz tane Fe merkezi vardır, EPR spektrasında meydana gelen yarılmaları açığa çıkarmaktadır. Bu bağlamda Şekil 4.21 çok aydınlatıcı bir örnektir: gerçekte takip edilen çizgi oda sıcaklığında iki merkezin sinyalinin (toplamda dört) üstüste binmiş halidir. Bununla birlikte, 13 K' deki EPR spektrumunun dekonvüsyonu, düşük sıcaklıklarda kristal alanın lokal distorsiyonunun bir neticesi olarak ortaya

çıkan merkezlerin çiftlenmesinden dolayı, hemen hemen Gaussian çizgişekilli dört çizgi ortaya koymaktadır (Şekil 4.21 (b)' deki spektruma bakınız).



Şekil.4.27. Tl atomları ve Fe^{3+} merkezlerinin TlInS_2 ' nin kristal yapısındaki konumları:  - Tl iyonları;  - In (Fe) iyonları;  - S iyonları.

Bizim ön simülasyonlarımız kesin bir şekilde ortaya koymaktadır ki bu çiftlenme fine yapı yarılmasını ifade eden tensör operatörlerinin temel eksen sistemindeki rotasyonundan kaynaklanmaktadır. Gözlemlenen bağımlılıkların simülasyonunu yapmak için yaklaşık 5-8 derecelik bir dönmenin hesaba katılması gerekmektedir ki bu temel koordinat sisteminin hem z- hem de x (y)-ekseninin oryantasyonunda bir değişimi içermektedir. Bu rotasyon iki mümkün yönde gerçekleşmektedir ki bu suretle EPR spektrasında gözlemlenen Fe merkezlerinin sayısının çiftlenmesi mümkün olabilsin. Pratik olarak, düşük sıcaklık açısız bağımlılıkların fit edilmesinde oda sıcaklığı spektrası için kullanılan spin Hamiltonyan parametrelerinin aynısı kullanılabilir (Tablo 4.2). Örnek olarak, sadece iki Fe merkezini (toplamda 8 adet merkezin hesaba katılması gerekmektedir) kullanarak gerçekleştirdiğimiz başlangıç simülasyonlarının sonuçlarını Şekil 4.24' de gösterdik.

Tablo.4.2. Tesbit edilmiş parametreler, daha sonra gözlemlenmiş rotasyon desenlerini fit etmek için kullanıldılar.

g-faktör	B_2^0, G	B_2^2, G	B_4	B_4^0	B_2^0
2.0 (± 0.02)	2400 (± 100)	1700 (± 100)	Önemsiz derecede küçük	Önemsiz derecede küçük	Önemsiz derecede küçük

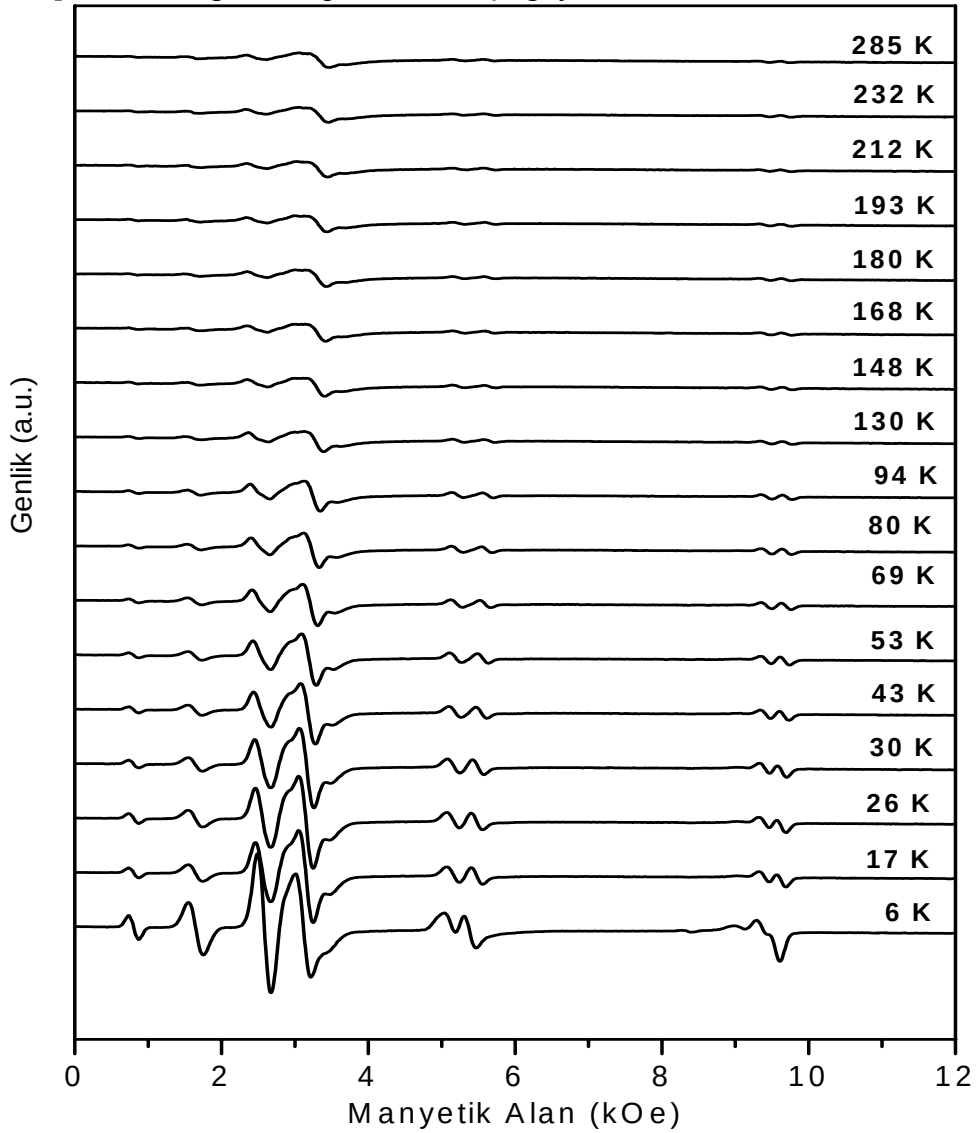
Sonuç olarak rezonans merkezlerinin sayısında gözlemlenen düşük sıcaklık çiftlenmesinin katmanların düzlemindeki Tl atomlarının yeniden düzeni, iki farklı grup Tl atomlarının eşdeğer olmayan yerdeğiştirmeleri şeklinde gerçekleşen, ile alakalı olduğunu dűřünmekteyiz. Bu denk olmayan yerdeğiştirmelere ilişkin detaylı bilgiler Modeller bölümünde verilecektir. Ayrıca bu bağlamda, TlInS₂ kristalindeki iki düzen parametresi ve iki polar sublatisin varlığı hakkında yazarlar tarafından [Mikailov et al., 2001; Mikailov et al., 2002; Mikailov et al., 2003] son zamanlarda yapılan önermelerden bahsetmeyide önemli görmekteyiz.

4.3 Fe³⁺ Katkılı TlGaS₂ Kristalinin Dűřük Sıcaklık EPR Ölçümlerinin Sonuçları

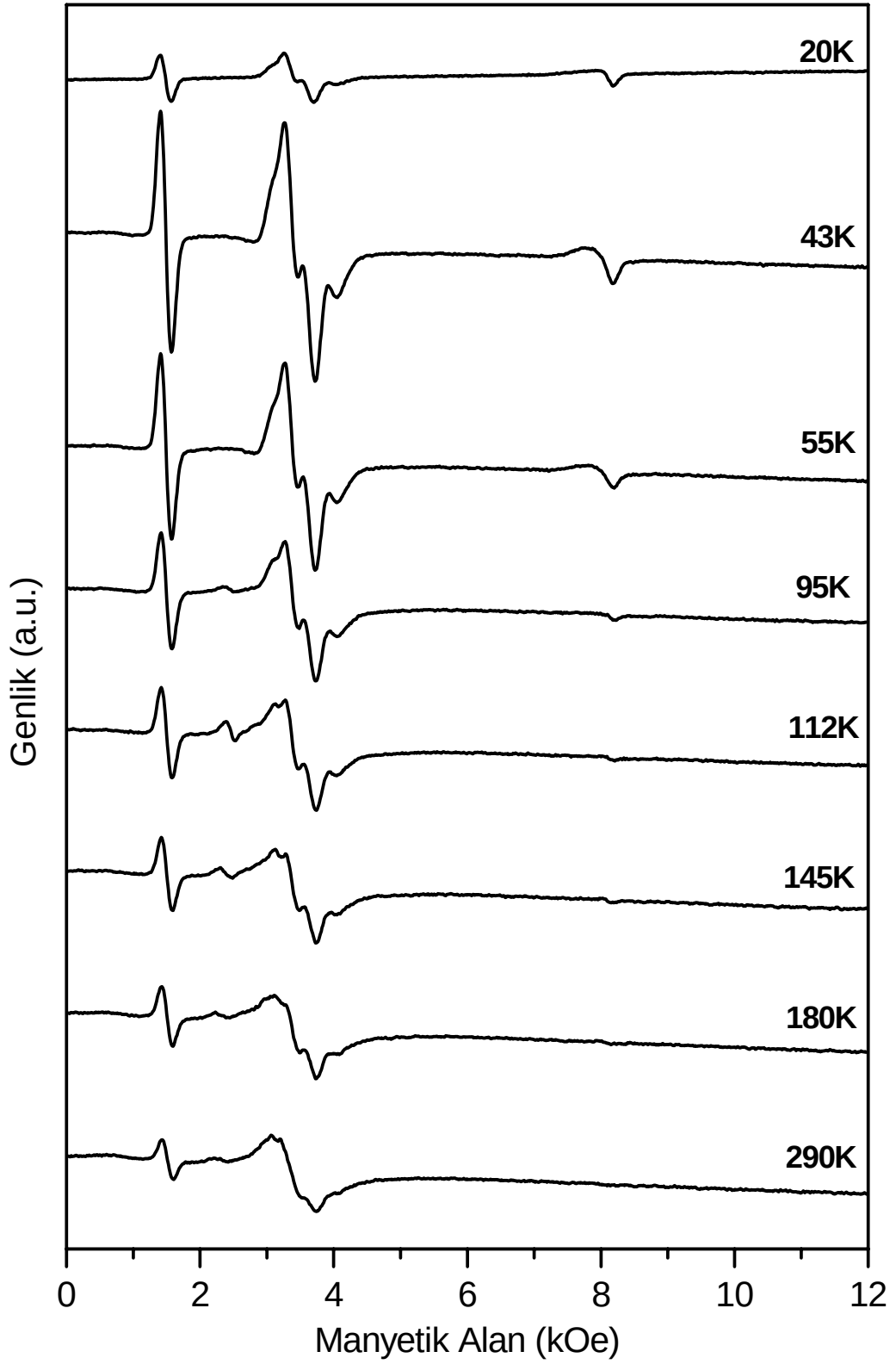
Bazı yazarların daha önceki bir çalışmasında [Mikailov et al., 2006], Fe³⁺ paramanyetik iyonları ile katkılanırılmış TlGaS₂ tek kristali oda sıcaklığında elektron paramanyetik rezonans (EPR) tekniği ile çalışıldı. Fe³⁺ paramanyetik iyonlarının EPR spektrasının fine yapısı gözlemlenmiştir. Spektra Fe³⁺ iyonları üzerindeki kristal alanın yaklaşık orthorhombik bir simetrisini ortaya çıkarmıştır. EPR spektrasında eşdeğer Fe³⁺ merkezlerinden oluşan iki grup gözlemlenmiştir. Fe³⁺ merkezlerindeki kristal alanın (KA) lokal simetrisi ve KA parametreleri saptanmıştır. Deneysel sonuçlar Fe iyonlarının GaS₄ tetrahedronlarının merkezlerinde bulunan Ga atomlarının yerine geçtiğini göstermektedir. Sülfür ligandlarının rhombik distorsiyonu tetrahedral kompleksler arasındaki trigonal boşluklarda yerleşik Tl iyonlarının etkisine bağlanmaktadır. Rezonans çizgilerinde gözlemlenen çiftlenme (twinning) Tl atomlarının iki eşdeğer olmayan pozisyonunun varlığını göstermektedir ki buda Tl' ların TlGaS₂ kristal yapısındaki zikzak hizalanmasını doğrulamaktadır.

Bu alışmada Fe³⁺ katkılı TlGaS₂ kristalinin EPR spektrası 9.5 GHz (X bant) mikrodalga frekansında, 5 K ve 300 K arasındaki farklı sıcaklıklarda ve farklı yönelimlerde ölçölmüştür. EPR spektrasının sıcaklık dűřürölmesi ile gerçekleşen dönüşümü şekiller 4.28 ve 4.29' da sunulmuştur. şekil 4.28' de sunulan spektra statik manyetik alanın kristal katmanlarına dik olan doğrultuda (out-of-plane 1 geometri) uygulanması ile elde edilmiştir. şekil 4.29 ise EPR spektrasının sıcaklığa

bağılılığını ilkinde dik olan out-of plane 2 geometrisinde vermektedir. Şekil 4.29’ da sunulan sıcaklıklar önemli sıcaklık değişimlerine uygun seçilmiştir. Spektra çizgisi, Şekil 4.28’ de görüldüğü gibi, kademeli bir değişim göstermekte ve düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara doğru şiddetini kaybetmektedir. Buna rağmen, literatürde bahsedilen olası faz geçişleri sıcaklık aralıklarına uygun belirgin bir değişim görememekteyiz. Aydınli ve diğerleri, yaptıkları Raman spektroskopisi çalışmasında [Aydınli et al., 1993], bu kristale ilişkin ~ 250 ve ~ 180 K sıcaklıklarında sırasıyla düşük ve yüksek fonon modlarıyla bağlantılı bazı anomaliler elde etmişlerdir. Onlar bu anomalileri faz geçişleri olarak açıklamışlardır. Diğer taraftan, Kato ve arkadaşları, optiksel özellikleri inceledikleri çalışmalarında [Kato et al., 2003], eksiton soğurulma piki, Raman çizgi yarılmaları ve hafıza etkisindeki ortadan



Şekil.4.28. TlGaS₂ kristalindeki Fe³⁺ iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out of plane 1) elde edilen EPR spektrası.



Şekil.4.29. TlGaS_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının çeşitli sıcaklıklarda statik manyetik alanın katmanların düzlemine dik uygulanmasıyla (out of plane 2) elde edilen EPR spektrası.

kaybolma arasındaki uygunluğu TlGaS_2 kristalinde yaklaşık 180-190 ve 230-260 K aralıklarındaki ardışık faz geçişleri olarak yorumlamışlardır. Şekil 4.28 ve 4.29' da sunduğumuz sıcaklığa bağlı EPR spektra çizgilerimiz yukarıda bahsedilen kritik sıcaklık değerlerine uygun davranış göstermemektedir.

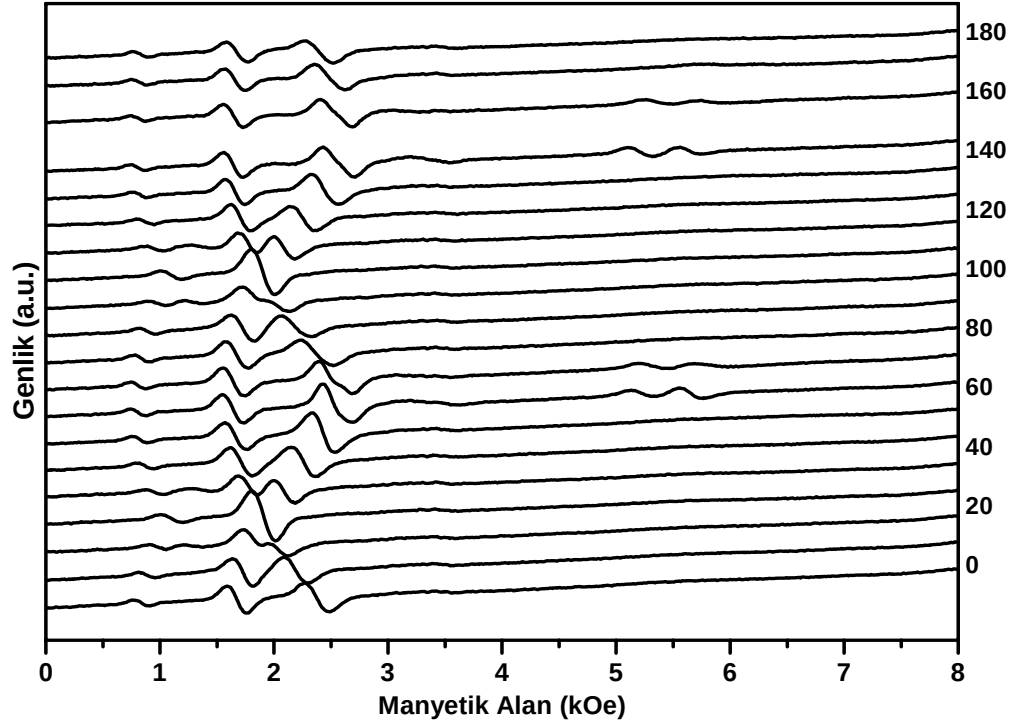
Fe katkılı TlGaS_2 tek kristalinin çokbileşenli EPR spektrasının düşük sıcaklıklardaki açısıl taraması elde edildi. EPR spektrasının açısıl değişiminin yanısıra rezonans alanlarının deneysel rotasyonel desenleri de Şekiller 4.30-4.35' de verilmiştir. Şekiller 4.30 ve 4.31 sırasıyla, EPR spektrasının açısıl değişimini ve rezonans alanlarının açısıl bağımlılığını statik manyetik alan rotasyonunun katmanların düzleminde ("in-plane" oryantasyonu) uygulanması ile elde edilişlerini göstermektedir. Örneğin katmanlara dik olan (100) ve (010) düzlemlerinde ("out-of-plane" oryantasyonu) elde edilmiş açısıl bağımlılıkları ise sırasıyla Şekiller 4.32-4.33 ve 4.34-4.35' de sunulmuştur.

Fe katkılı TlGaS_2 kristalinin düşük sıcaklık EPR spektrasını analiz etmek için Zeeman elektronik (Z) terimlerini ve genişletilmiş Stevens (ES) operatör notasyonunda [Misra et al., 1988] ifade edilen ZFS terimlerinden oluşan bir spin Hamiltonyan kullanılabilir:

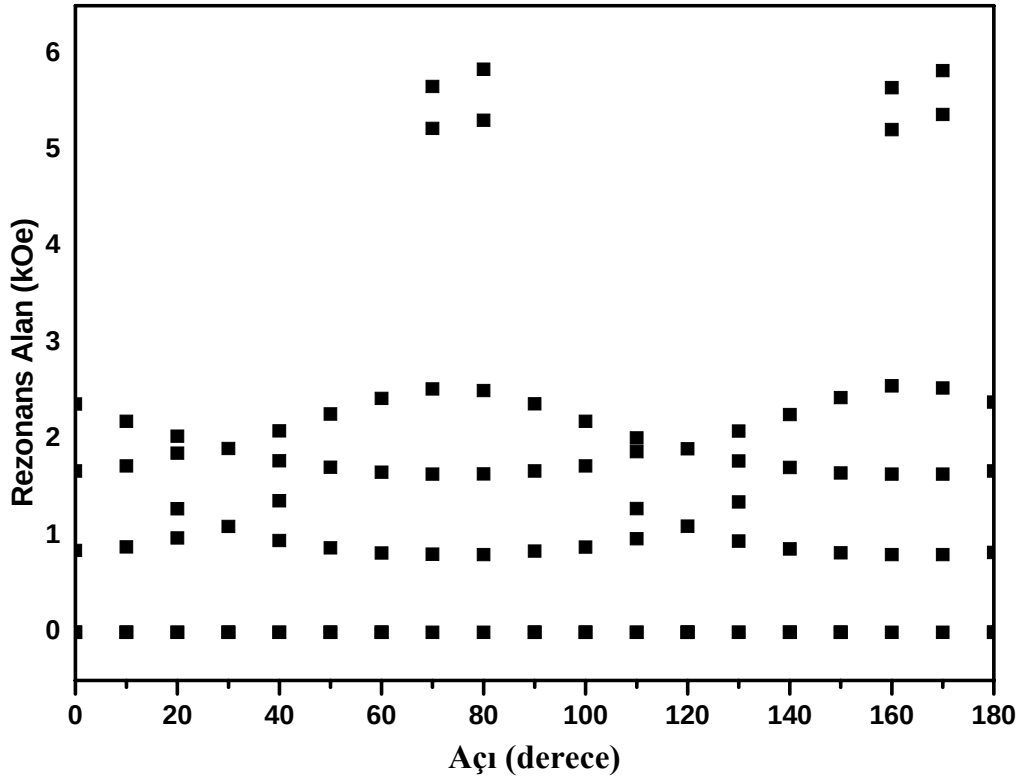
$$H = H_z + H_{ZFS} = \mu_B B g S + \sum B_k^q O_k^q \quad (4.5)$$

Burada g spektroskopik yarıлма tensörü (g-faktör), μ_B Bohr magneton, B uygulanan manyetik alan, S etkin spin operatörü, ve B_k^q terimleri ise genişletilmiş Stevens operatörleri O_k^q [Misra et al., 1988; McGavin, 1987] ile alakalı olan ZFS parametreleridir. Bu kullanımda spin Hamiltonyanındaki kübik terimler gözardı edilmiştir çünkü, [Mikailov et al, 2006]' de de gösterildiği gibi, bu terimler bu kristaldeki güçlü ikinci derece terimlerle kıyaslandıklarında çok küçüktürler. Bundan dolayı ligand alan için tetragonal ve orthorhombik simetriyi dikkate alan [Abragam et al., 1970; Rudowicz, 1987] aynı spin Hamiltonyan formunu kullandık:

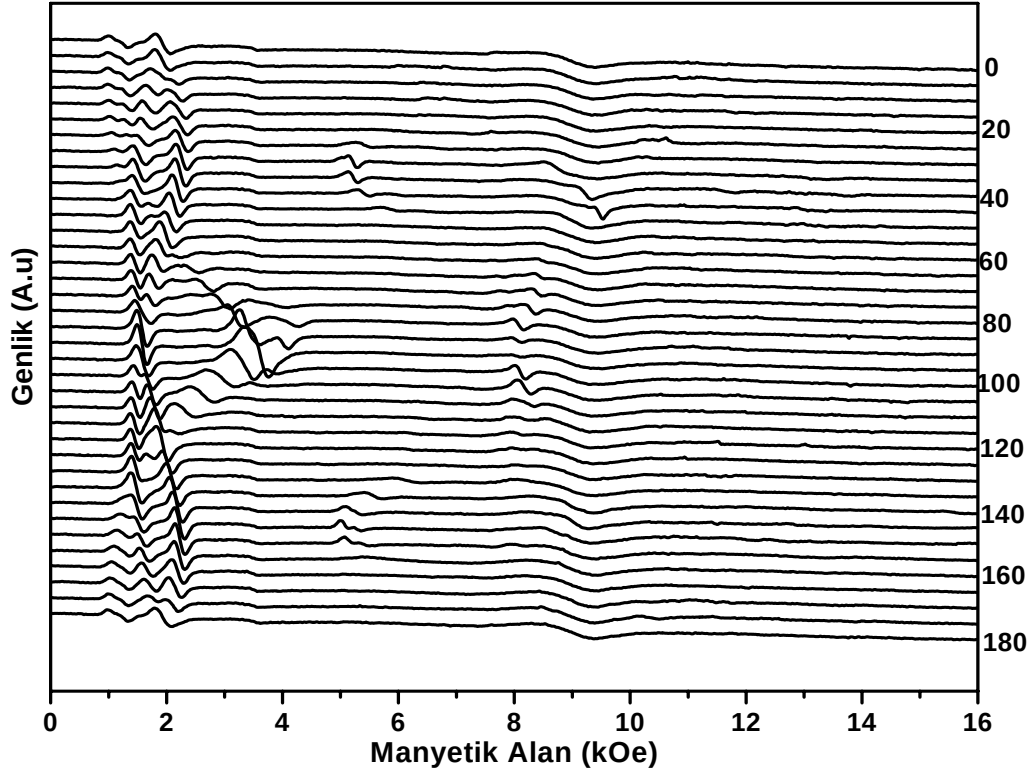
$$H_{ZFS} = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 \quad (4.6)$$



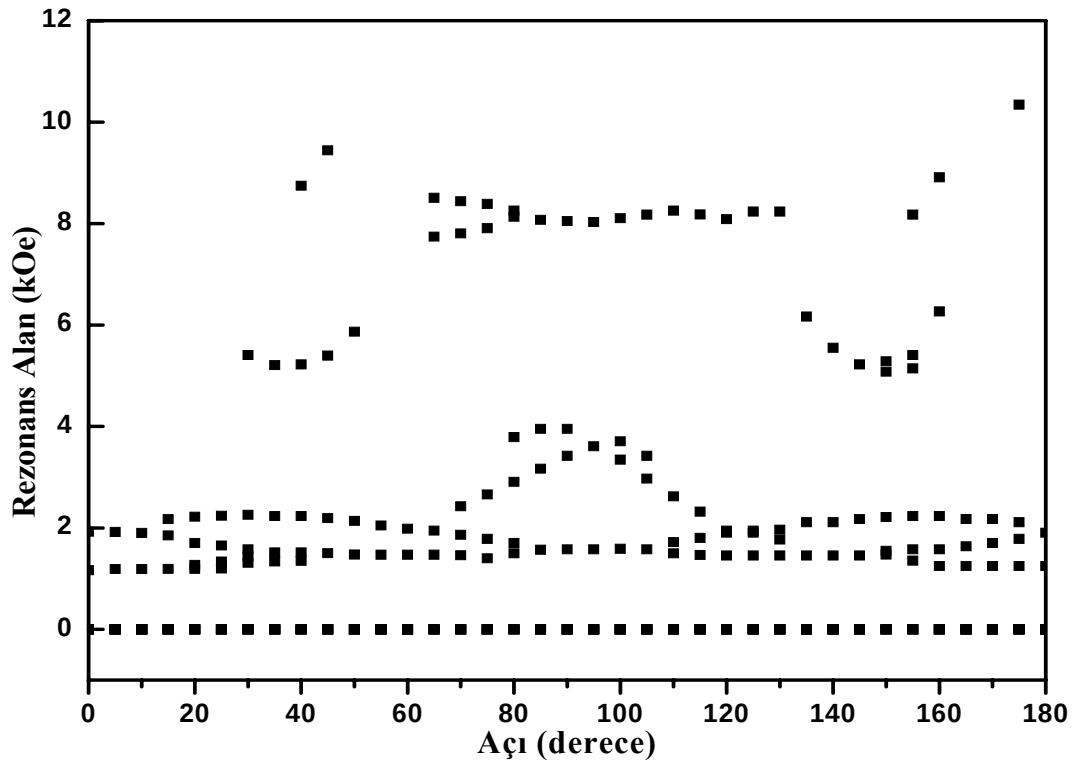
Şekil.4.30. TlGaS₂ kristalindeki Fe³⁺ iyonlarının EPR spektrasının T=20 K ‘ de ve in-plane geometrisinde uygulanan statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarında elde edilen EPR spektrası.



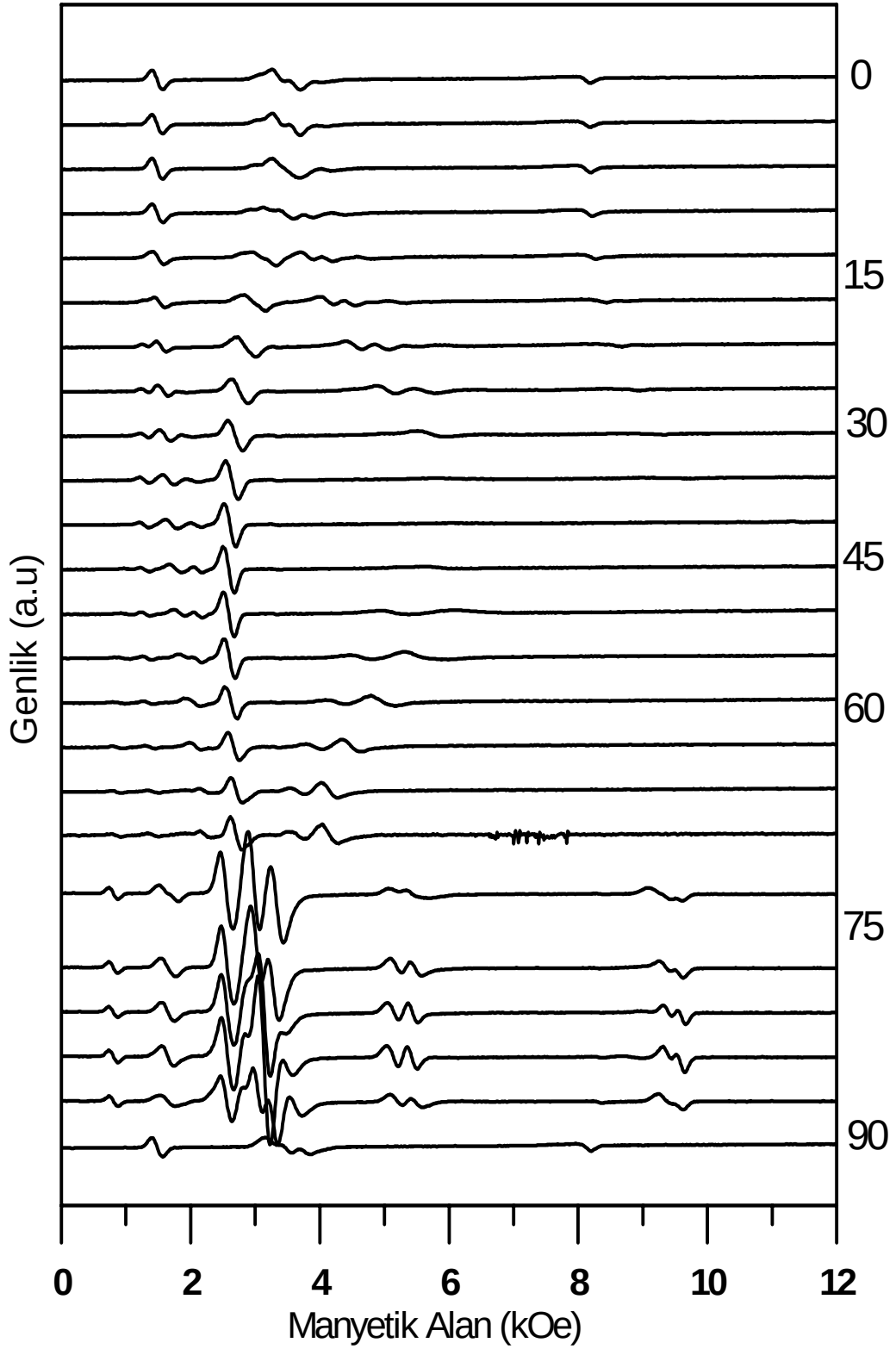
Şekil.4.31. Fe³⁺ katkılı TlGaS₂ kristalinin T=20 K ve in-plane geometrisindeki rezonans alanlarının rotasyonel desenleri.



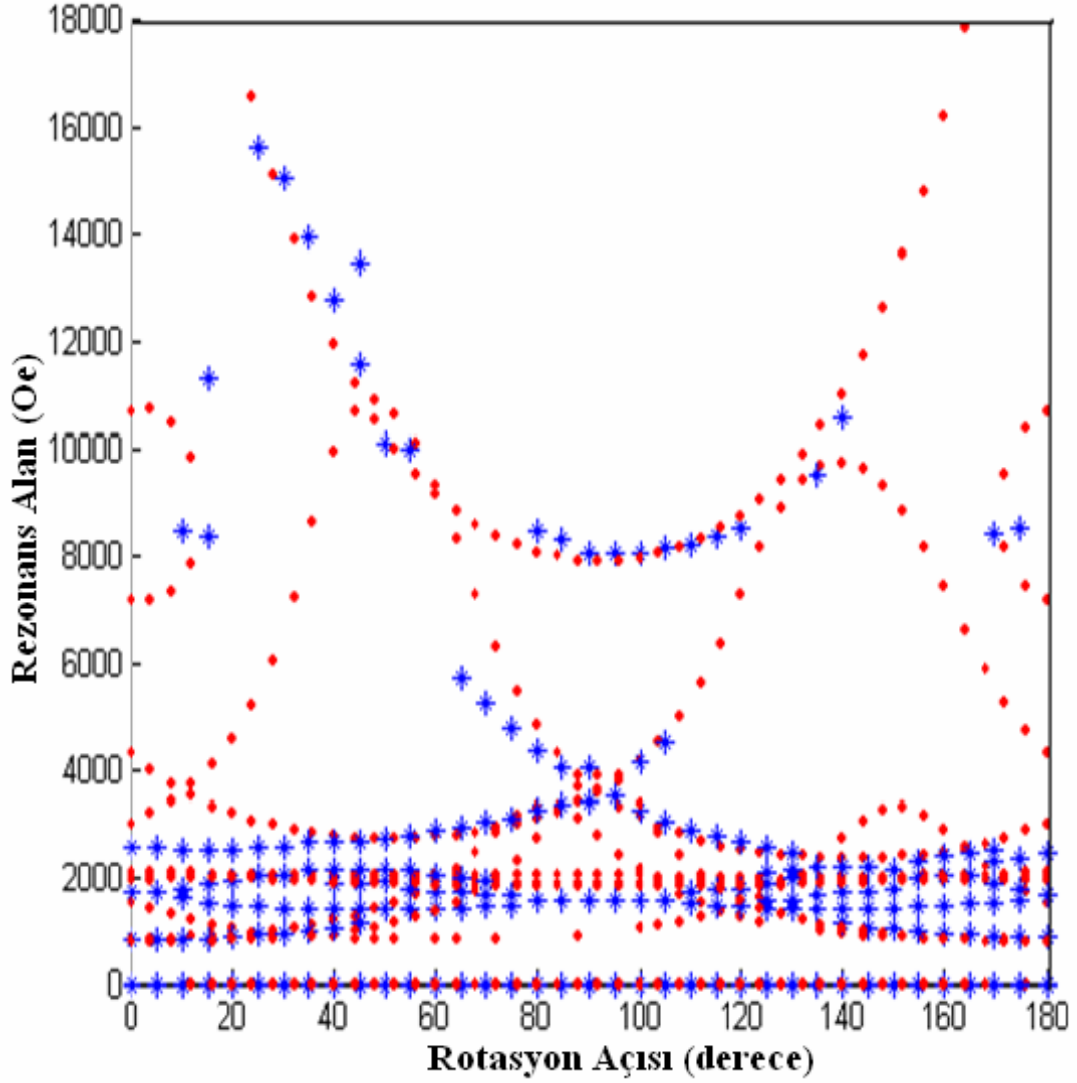
Şekil.4.32. TlGaS₂ kristalindeki Fe³⁺ iyonlarının T=25 K’de katmanlara dik uygulanan ve katman düzleminde uzanan rotasyon eksenini etrafında döndürülen statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarda gözlemlenen EPR spektrası (out-of-plane 1)



Şekil.4.33. T=25 K ve out-of-plane geometrisinde elde edilen Fe³⁺ katkılı TlGaS₂ kristalinin EPR spektrasının rezonans alanlarının rotasyonel desenleri.



Şekil.4.34. TlGaS_2 kristalindeki Fe^{3+} iyonlarının $T=20\text{ K}$ ' de katmanlara dik uygulanan ve katman düzleminde uzanan rotasyon eksenini etrafında döndürülen statik manyetik alanın çeşitli oryantasyonlarda gözlemlenen EPR spektrası (out-of-plane 2).



Şekil.4.35. EPR spektrasından elde edilen rezonans alanlarının rotasyonel desenleri (* sembolü deneysel değerleri ve • sembolü ise metinde verilen spin-Hamiltonyan parametreleri kullanılarak elde edilen simülasyon sonuçlarını göstermektedir).

Eşitlik (4.6)'daki spin Hamiltonyan formuna göre, orthorhombik ZFS parametreleri arasındaki ilişkiler bu durumda aşağıdaki gibi verilir

$$D = \frac{3D_{zz}}{2} = 3B_2^0(ES)$$

$$E = \frac{(D_{xx} - D_{yy})}{2} = B_2^2(ES)$$

Şekil 4.35' deki rotasyonel desenleri simülasyonu için kullanılan tesbit edilmiş parametreler Tablo 3' de listelenmiştir.

Tablo 4.3. Gözlemlenen rotasyonel desenler için fit parametreleri.

Site no	g-faktör	B_2^0 , Oe	B_2^2 , Oe
1	2.0 (± 0.02)	2000(± 50)	1370(± 50)
2	2.0 (± 0.02)	2000(± 50)	1370(± 50)
3	2.0 (± 0.02)	2100(± 50)	1240(± 50)
4	2.0 (± 0.02)	2100(± 50)	1240(± 50)

Daha öncede bahsettiğimiz gibi, TlGaS₂ kristalinin oda sıcaklığı EPR çalışmasında [Mikailov et al, 2006], Tl atomlarının iki eşdeğer olmayan pozisyonunun varlığından dolayı rezonans çizgilerinin çiftlenmesi (twinning) gözlemlenmişti ki buda TlGaS₂ kristal yapısındaki Tl atomlarının zikzak hizalanmasının bir kanıtı olarak ortaya çıkmıştı. Diğer taraftan, Fe³⁺ merkezlerinin düşük sıcaklık EPR spektrasının Eşitlik 4.5' deki spin Hamiltonyan ile bizim yapmış olduğumuz bilgisayar simülasyonlarının başlangıç sonuçları rezonans merkezlerinin çiftlenmesini göstermemektedir. Bu noktada karşımıza enteresan bir durum çıkmaktadır. TlGaS₂ kristalinde rezonans çizgilerinin oda sıcaklığı ile düşük sıcaklığı arasında ortaya çıkan ilişki TlGaS₂' nin eşyapılı (isostructural) bileşenlerindeki ilişkilerin tam tersidir. TlGaS₂' nin eşyapılı bileşenleri olarak TlInS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinin düşük sıcaklık EPR spektraları rezonans alanlarında çiftlenme ortaya çıkarırken TlGaS₂' nin oda sıcaklığı EPR spektrası çiftlenme göstermektedir.

TlInS₂ ve TlGaSe₂ durumunda gözlemlemiş olduğumuz rezonans merkezlerinin sayısındaki iki katına çıkmayı katmanların düzlemindeki Tl atomlarının tekrar düzene girmesi ile alakalı olarak düşünmüştük ki buda iki farklı Tl atomu grubunun eşdeğer olmayan yerdeğiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Buna ilaveten, oda sıcaklığında, TlGaS₂' nin GaS₄ tetrahedron dizinleri arasındaki dik düzleminde Tl zincirlerinin zikzak hizalanmasından dolayı Tl iyonlarının iki farklı yapısal pozisyonun mevcut olduğu da açıktır. Tl atomlarının bu iki farklı olası yapısal pozisyonu TlGaS₂ kristalini eşyapılı bileşiklerinden farklı kılmaktadır çünkü Tl atomları oda sıcaklığında TlInS₂ ve TlGaSe₂ yapılarındaki zincirlerinde eşit

pozisyonlara sahiptirler. Bu iki çıkarımı bir arada düşündüğümüz zaman düşük sıcaklıklarda TlGaS_2 kristalindeki durum hakkında şu sonuca varmaktayız: Tl atomları zikzak hizalanmalarını yitirirler ve Tl zincirleri üzerinde eş yapısal pozisyonlara sahip olurlar.

4.4. Tl Atomlarının Distorsiyonuna İlişkin modeller

Bu bölümde GaSe_4 , GaS_4 ve InS_4 tetrahedraller arasında yerleşik Tl atomlarının düşük sıcaklıklardaki yerdeğiştirmelerine ilişkin olası modelleri irdeliyeceğiz. Kristal alan ile bağlantılı olarak meydana gelen distorsiyonların ligand konfigürasyonları üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için bazı modeller ortaya koymak gerekmektedir çünkü EPR spektrasının rezonans alanlarının bilgisayar simülasyonları başarılı olmamayılabilmektedir.

Bu modellerde, genel olarak, Tl atomlarının katmanların düzlemine göre yeniden düzene girmesini düşünüyoruz. Daha önceki çalışmalarımızda da üçlü talyum kalkojenlerin (TlGaSe_2 , TlInS_2 ve TlGaS_2) simetri farklılıklarından bahsetmiştik. Bu kristallerde D tensörünün z-ekseni şaşırtıcı şekilde esas (base) düzlemle alışılmamış bir açı yapmaktadır ve dolayısıyla ne trigonal ne de tetragonal distorsiyona uymamaktadır. Bu nedenle bu tip simetrinin distorsiyonunu tetragonaller arasındaki trigonal boşluklarda yerleşik Tl atomlarının etkisine bağlamıştık.

Oda sıcaklığında Tl atomları tabakaların düzlemi boyunca yapısal olarak eşit pozisyonlara sahip olacak şekilde uzanırlar. Şekil 4.36' da görüldüğü gibi, aşağıda ve Tl^+ iyonuna en yakın konumda yerleşik GaSe_4 veya GaS_4 tetrahedronlarının merkezlerinde iki Ga^{3+} iyonu bulunmaktadır ($3.95 \text{ \AA}^0$). Benzer yaklaşımla altta ve Tl^+ iyonlarına en yakın konumda yerleşik InS_4 tetrahedronlarının merkezlerinde iki In^{3+} iyonu bulunur ($3.80 \text{ \AA}^0$). Fakat, düşük sıcaklıklara gidildikçe Tl atomları zikzak halini almaktadır, yani dizindeki birbirini takip eden her iki Tl atomu birbirlerine göre ters yönde hareket etmektedir.

4.4.1. Modeller Hakkında Teorik Düşünceler

Katkılandırılmış Fe^{3+} iyonları yapıya göre Ga^{3+} veya In^{3+} mevzilerine yerleşmektedirler. Fe^{3+} - Ga^{3+} değişimi yük kompensesi gerektirmediği ve ayrıca evsahibi ve yerine geçen atomların iyonik yarıçapları hemen hemen eşit - Ga^{3+} için $0.61 \text{ \AA}$ ve Fe^{3+} için $0.63 \text{ \AA}$ - olduğu için bu değişim kolaylıkla gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, Fe^{3+} - In^{3+} değişimi Fe^{3+} - Ga^{3+} değişiminde olduğu kadar kolay gerçekleşmemektedir. Bu değişimde de yük kompensesi gerekmemesine rağmen ev sahibi In^{3+} ve yerine geçen Fe^{3+} atomlarının yarıçapları birbirinden oldukça farklıdır: $0.76 \text{ \AA}$ (In^{3+}) ve $0.63 \text{ \AA}$ (Fe^{3+}). Buradaki kolaylık yada zorluktan kasıt değişimin kristal yapısı içinde meydana getirdiği rahatlama veya gerilimdir.

Fe^{3+} atomunun bu yerdeğiştirmeleri ile bağlantılı olarak atomlar arası uzaklıklardaki değişimleri irdelemek de faydalı olacaktır. Katyon-anyon mesafesi R_h ve impurity-ligand mesafesi R_0 arasındaki fark aşağıdaki empirik formül [Zheng, 1995] kullanılarak hesaplanabilmektedir:

$$R_0 \approx R_h + \frac{1}{2}(r_i - r_h) \quad (4.7)$$

Burada;

r_i : yerine geçen atomun yarıçapı

r_h : evsahibi atomun yarıçapı

R_0 : impurity-ligand mesafesi

R_h : kristaldeki denk düşen katyon-anyon mesafesi

Ga-Fe değişimi için:

$$r_i = 0.63 \text{ \AA}$$

$$r_h = 0.61 \text{ \AA}$$

$$R_h = 2.41 \text{ \AA} [\text{Müller et al., 1978}]$$

R_0 = denklem (1)' e göre $2.42 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı.

In-Fe değişimi için:

$$r_i = 0.63 \text{ \AA}$$

$$r_h = 0.76 \text{ \AA}$$

$$R_h = 2.39 \text{ Å}^0 [\text{Müller et al., 1978}]$$

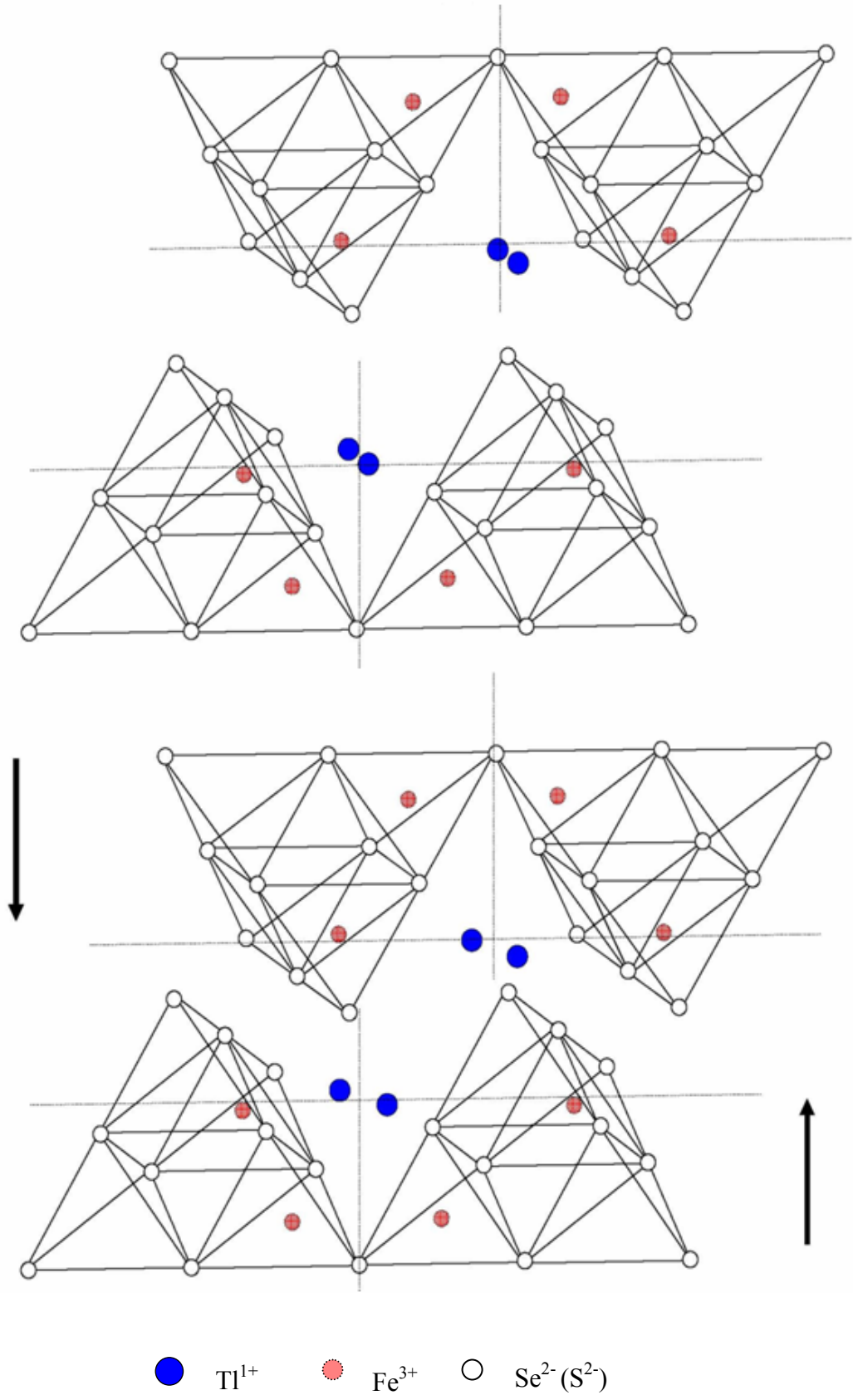
R_0 = denklem (4.7)'e göre 2,47 Å⁰ olarak hesaplandı.

Ayrıca Fe³⁺ iyonlarının mevkisindeki kristal alanın etkin lokal simetrisini anlamak için B_2^2 / B_2^0 oranı dikkate değer bir öneme sahiptir. B_2^2 / B_2^0 oranının 0 ve 1 arasında değerler alabildiği bilinmektedir [Rudowicz, 2000]. Burada B_2^0 sıfır-alan yarılmasının (ZFS) aksiyel simetri kısmını ve B_2^2 ise orthorhombik simetri kısmını temsil etmektedir. Bizim çalışmamızda oran, 20 K' de TlGaSe₂' nin Tablo 4.1' de listelenmiş 8 mevkisi için 0.453 ile 0.736 arasında değişmektedir. Oda sıcaklığında ise denk mevkiler oldukları için oran her 4 merkez içinde 0.642 değerine eşittir. Diğer taraftan TlInS₂ için hem oda sıcaklığında hem de 13 K' deki ölçümlerin neticeleri aynı B_2^2 / B_2^0 oran değerini vermektedir: 0.71. TlGaS₂ içinse oda sıcaklığında 0.505, 20 K' de ise 0.590 ve 0.685 değerlerini elde etmekteyiz.

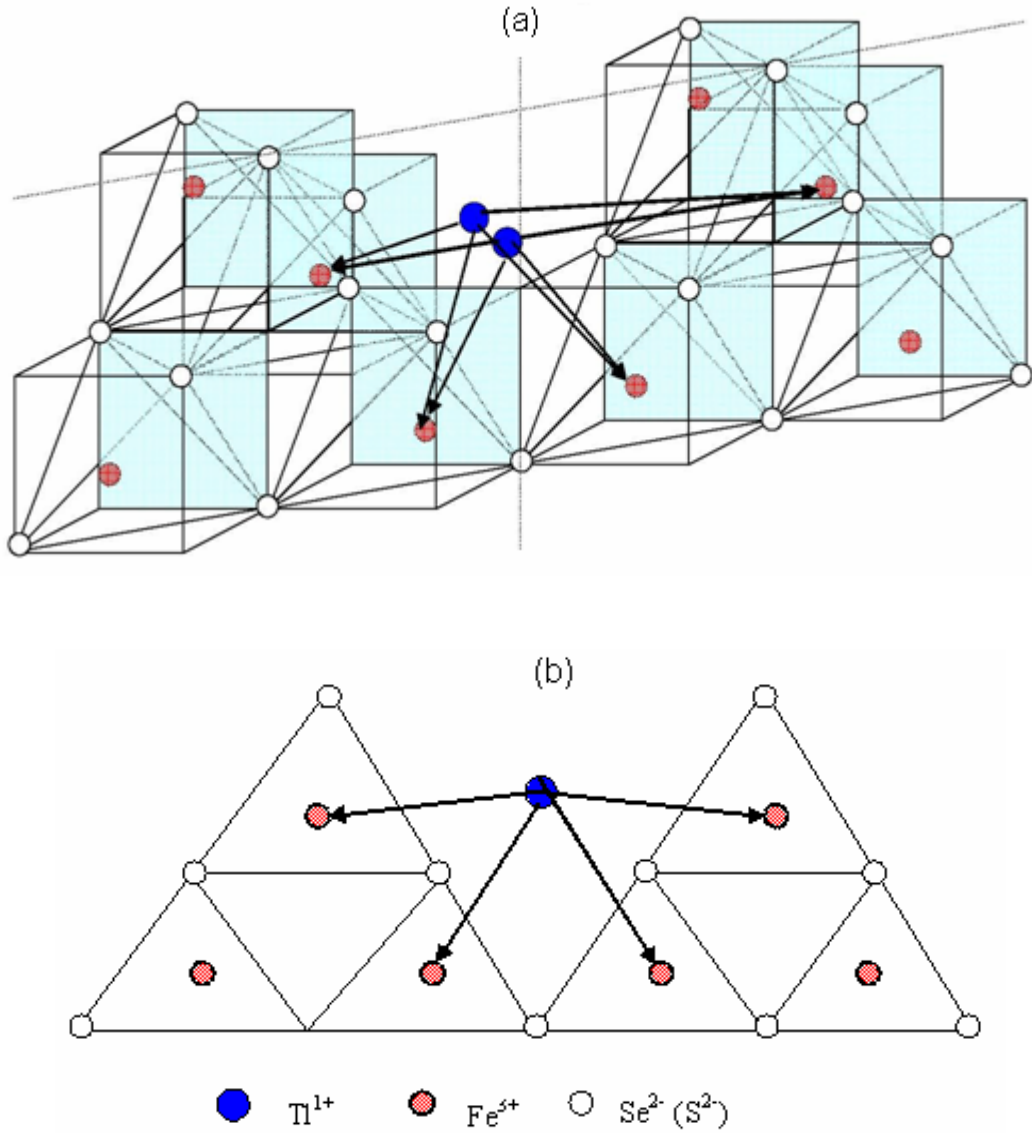
4.4.2 Modeller

Genel olarak, daha önce de bahsettiğimiz gibi, bu modellerin temelinde Tl atomlarının katmanların düzlemine göre yerdeğiştirmelerini ve yeniden düzene girmelerini (rearrangement) ele almaktayız. Şekil 4.36' da görüldüğü gibi kristal katmanları oda sıcaklığından aşağı sıcaklıklara inildikçe birbirlerine yapışmaya (sticking) başlarlar. Neticesinde tetrahedronlar arasındaki boşluklarda bulunan Tl atomları distorsiyona uğrarlar. Düşük sıcaklıklara doğru inildikçe Tl atom dizininde ortaya çıkan zikzak formu, birbirleriyle yapısal benzerlik gösteren (isostructure) bizim örneklerimizde farklılık göstermektedir.

EPR deneylerinin analizlerinden elde ettiğimiz sonuçları yukarda irdelediğimiz teorik yaklaşımlarla birleştirdiğimizde Tl atomlarının yerdeğiştirmelerine ilişkin 5 model ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.37, oda sıcaklığında AB₄ tetrahedrallerinin birleşmesinden oluşan A₄B₁₀ polihedronları arasındaki Tl atomlarının 3-boyutta ve 2-boyutta yandan görünüşlerini göstermektedir. Ayrıca Tl atomlarının etkileşimde olduğu en yakın komşuluktaki Fe merkezleri de oklarla gösterilmiştir.



Şekil.4.36. Düşük sıcaklıklara inildikçe birbirine yapışan (sticking) kristal katmanları.

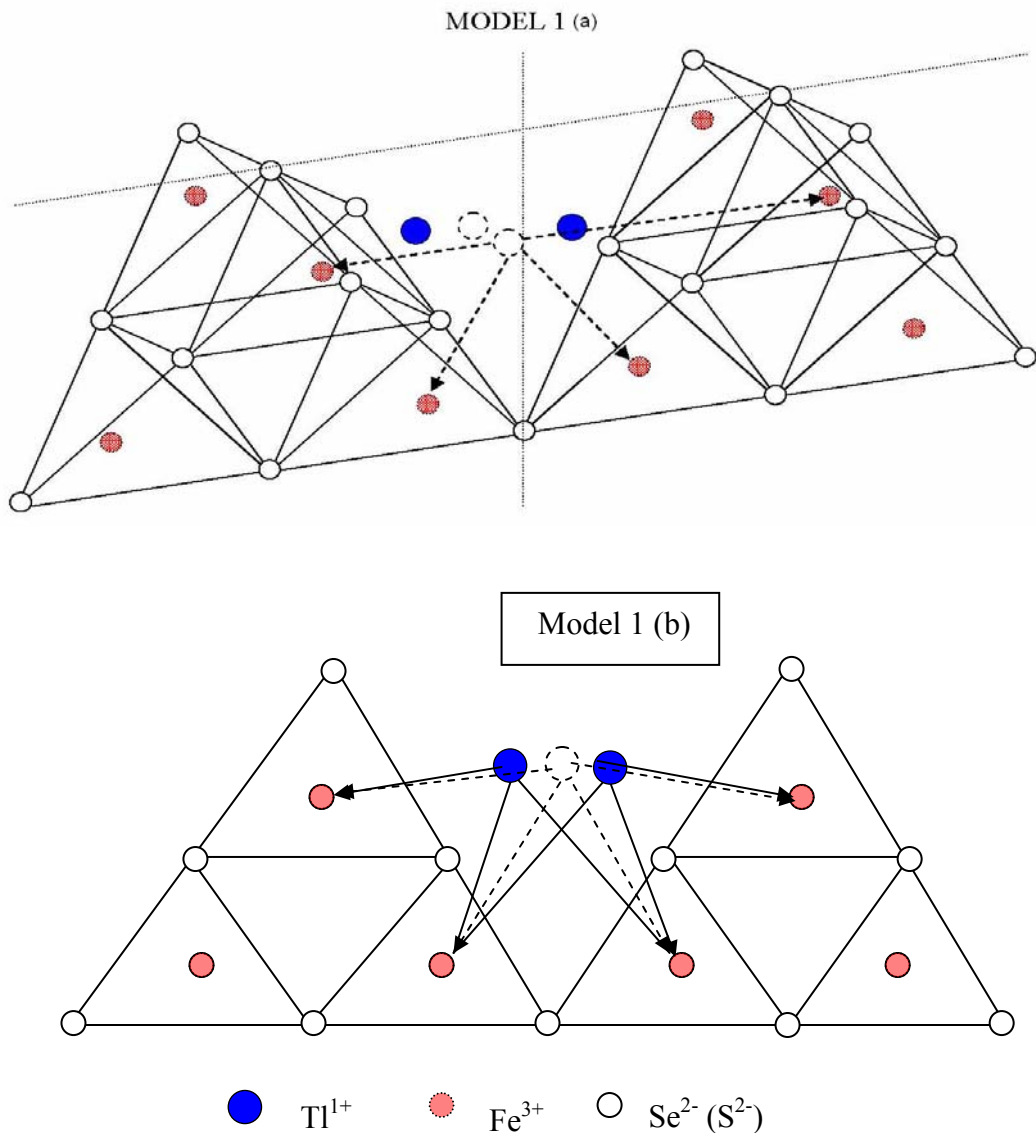


Şekil.4.37. 4 temel AB_4 tetrahedrallerinin birleşmesinden oluşan A_4B_{10} polihedronları ve aralarındaki Tl atomlarından oluşan temel yapının oda sıcaklığında (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüşü.

4.4.2.1. Model 1

Bu modelde, trigonal boşluklarda yerleşik Tl atomlarının dizinindeki birbirini takip eden her iki atom önceki pozisyonlarının tersi yönlerde boyuna bir şekilde distorsiyona uğrarlar. Sonuçta farklı hareket eden iki grup oluşur. Önceki çalışmada [Mikailov et al., EPR spectra of..., 2005] bahsettiğimiz gibi, kristal alandaki aksiyel bileşenin simetri eksenini $TlGaSe_2$ 'nin katmanlarının düzlemi ile yaklaşık 43 derecelik bir açı yapmaktadır. Tl atomlarının distorsiyonundan sonra, alttaki tetrahedronlardaki Fe merkezlerden herbiri kendisine yakın olan ve uzak olan Tl atomları ile sırasıyla yaklaşık 55 ve 35 derecelik açılar yapmaktadır. Bu resmi $TlGaSe_2$ 'deki Fe

iyonlarının "out-of-plane" geometrisinde-(100) veya (010) düzlemlerinde dönderilmesi ile elde edilen rezonans alanlarının açısıl değişimine (Bkn. Bölüm 4.1) baktığımızda görebilmekteyiz. Ayrıca Fe^{3+} - Ga^{3+} değişiminin, daha önce bahsettiğimiz gibi, hem yük kompanseşi hem de iyonik yarıçaplar bakımından kolay gerçekleşmesi sebebi ile yapıda gerilme veya rahatlama bakımından bir etkisi olmayacağı düşünülebilir. Dolayısıyla, katmanların düşük sıcaklıklarda birbirine yapışması (sticking) bu modelde olduğu gibi Tl atomlarının zıt yönlerde eşit mesafede boylamasına yerdeğiştirmesi ile sonuçlanmaktadır. Model 1' e ilişkin Tl atomlarının yerdeğiştirmeleri 3-boyutta ve 2-boyutta Şekil 4.38' de gösterilmiştir.

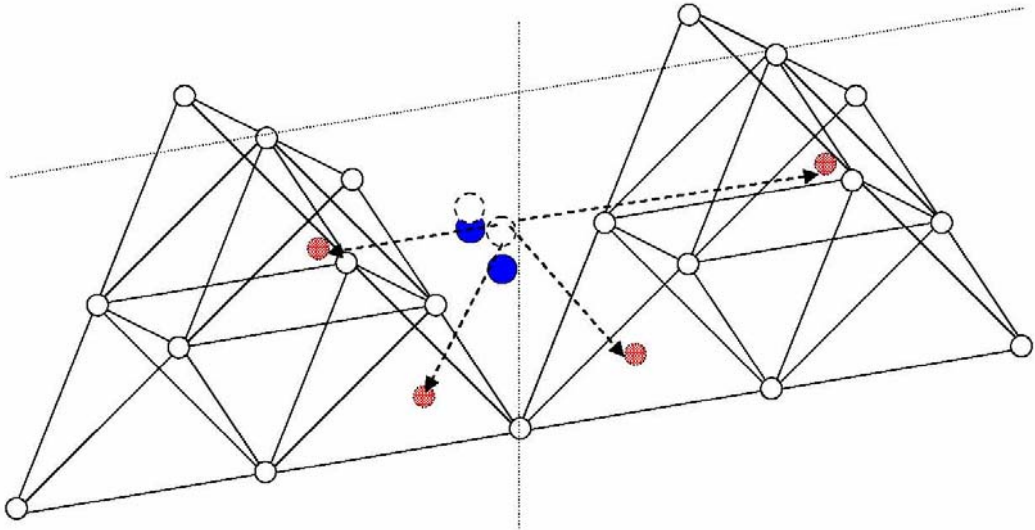


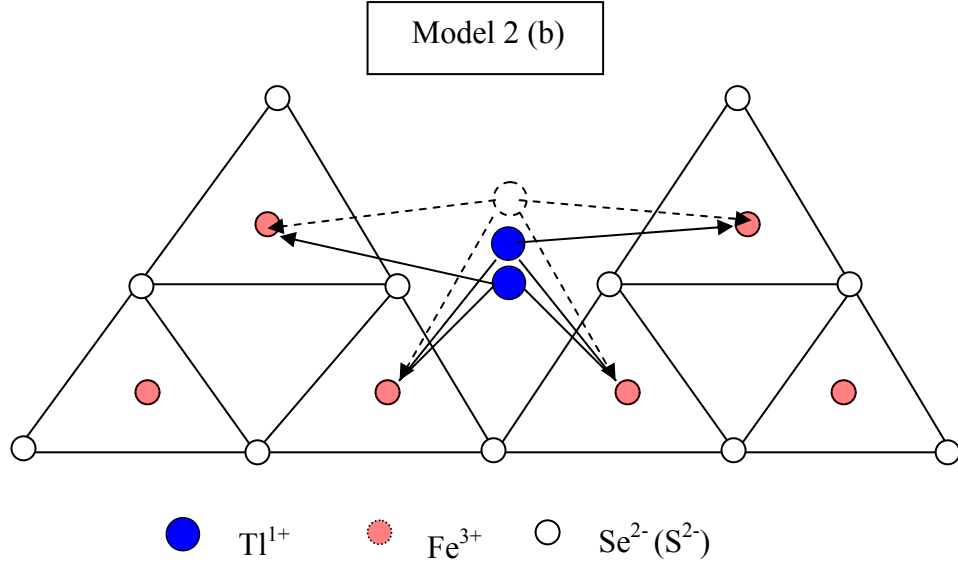
Şekil.4.38. Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 1, (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş.

4.4.2.2. Model 2

Bu modele göre Tl atom grupları önceki konumlarının düzlemine dik şekilde distorsiyona uğrarlar. Ardışık Tl atomlarından biri diğerine göre daha çok yer değiştirir. Böylece, yeni yerlerine göre, enyakın komşuluktaki her bir Fe merkezinde Tl atomları için iki farklı açı görülür. Model 2' ye ilişkin çizimler Şekil 4.39' da verilmiştir. Bu açıları TlGaSe₂ kristalindeki Fe merkezlerinin rezonans alanlarının 'out-of-plane' deki açısal değişiminden görmek mümkündür. Daha çok kayan Tl atomu alttaki tetrahedronların merkezlerinde yerleşik Fe³⁺ iyonları ile yaklaşık 25 derecelik bir açı yapar. Üstteki Tl atomu ise aynı Fe merkezleri ile yaklaşık 35 derecelik bir açı yapmaktadır. Ayrıca model 1' de olduğu gibi Tl atomlarının kristal katmanlarının düzlemine göre dik olarak tek boyuttaki hareketinin de iki boyutlu hareketlere göre daha kolay gerçekleşecek olması Fe³⁺-Ga³⁺ değişiminin hem yük kompansesi hem de iyonik yarıçaplar açısından kolay olması ile örtüşmektedir. Netice olarak bu model daha çok TlGaSe₂' ye uygun düşmektedir.

MODEL 2 (a)





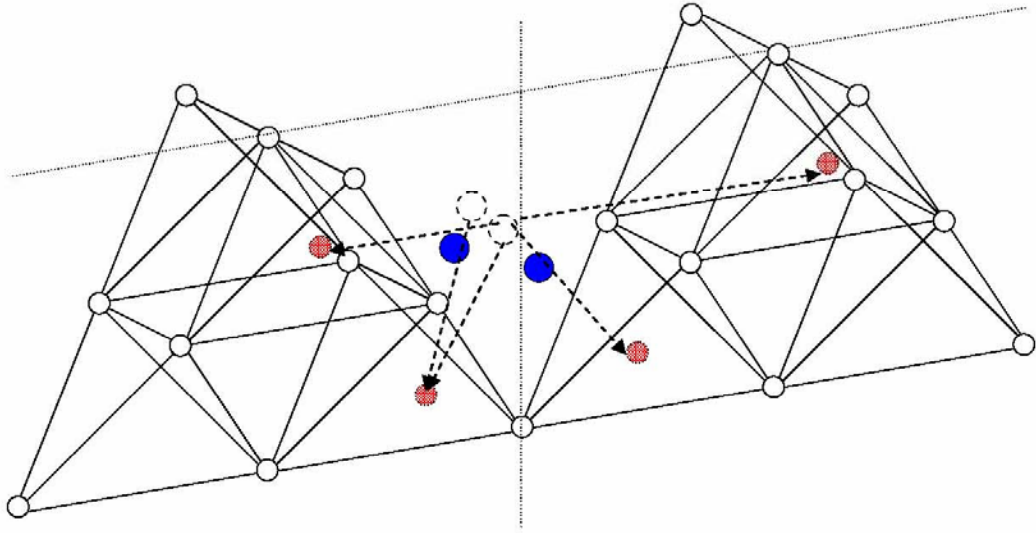
Şekil 4.39 Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 2, (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş.

4.4.2.3. Model 3

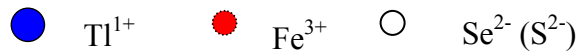
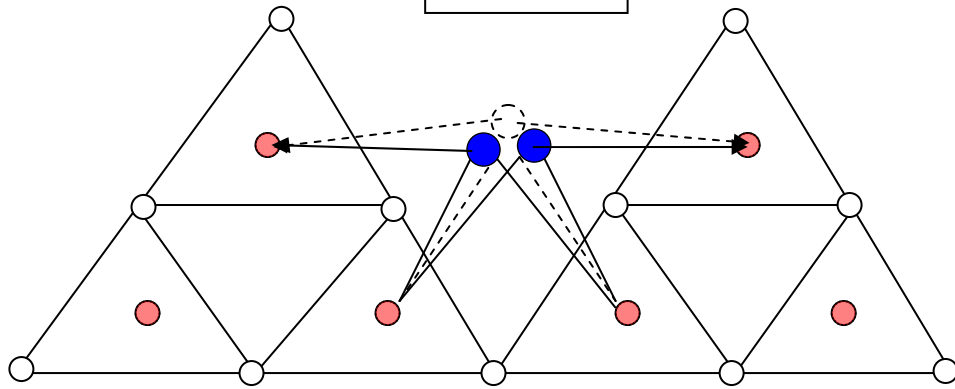
Bu modelde Tl atomları sadece boyuna distorsiyona uğramakla kalmaz aynı zamanda önceki konumlarına göre aşağıya da hareket ederler. Fakat yine de eski pozisyonlarının doğrultusuna göre simetrik şekilde yerleşirler. Yani, Şekil 4.40' da görüldüğü gibi, hem boyuna hem de aşağıya hareket her iki Tl atomu içinde eşit mesafeli yerdeğiştirmelere sahiptir. Tl atomları her iki taraftaki Tl atomu ve Fe iyonu arasındaki en kısa mesafe boyunca Fe merkezlerine yaklaştığı için distorsiyondan önceki yaklaşık 45 derecelik açı (katmanların düzlemi ile olan açı) korunacaktır. Fe merkezinden uzaklaşmış olan diğer Tl atomu içinse merkezle yaklaşık 30 derecelik bir açı meydana gelecektir. Bu model TlInS_2 için (100) veya (010) düzleminde uygulanan manyetik alanın yaklaşık 5 derecelik bir kayma varsayımı düşünüldüğünde mümkün olabilmektedir. Fe merkezlerin rezonans alanlarının açısal değişimlerinin simülasyonları da bu varsayımı doğrular niteliktedir (Bkz. Şekil 4.24). Ayrıca $\text{Fe}^{3+}\text{-In}^{3+}$ değişiminin iyonik yarıçaplardaki farklılıklardan kaynaklanan R_0 : impurity-ligand mesafesindeki artışın dolayısıyla Fe merkezin Tl atomundan da uzaklaşması sonucunu doğurur. Sonuç olarak katmanlar sıkıştığında Tl atomlarının

Fe merkezlerine doğru Tl-Fe doğrultusunda kaymasına dayanan bu modeli haklı çıkarmaktadır.

MODEL 3(a)



Model 3 (b)

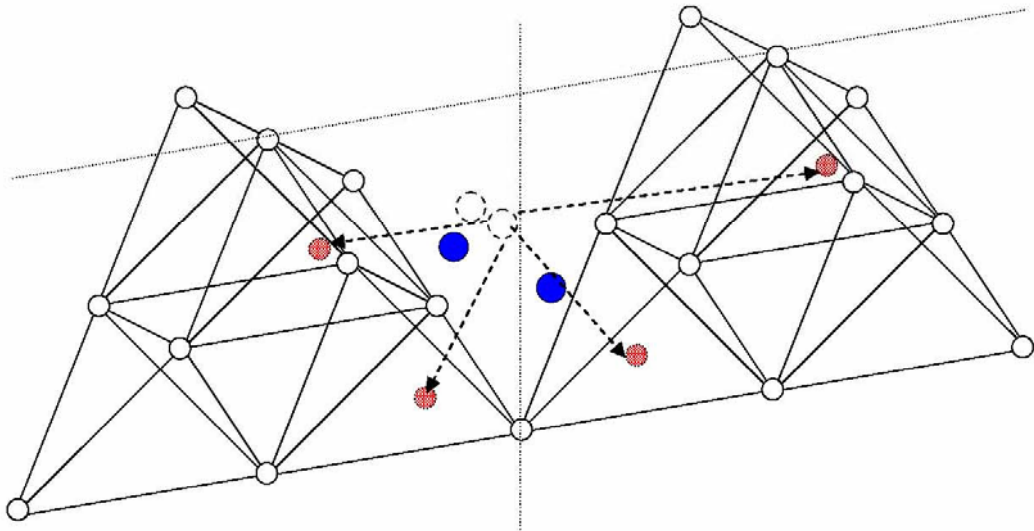


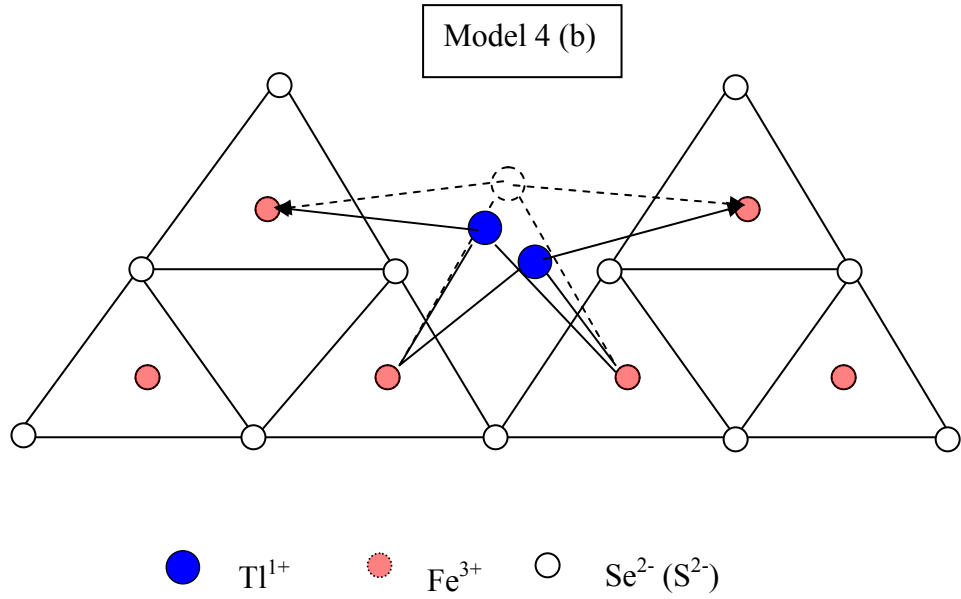
Şekil.4.40. Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 3, (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş.

4.4.2.4. Model 4

Bu modelde düşünölen Tl atomlarının hareketleri Şekil 4.41' de gösterildiğı gibidir. Tl atomları hem boyuna distorsiyona uğrarlar hem de önceki pozisyonlarının bulunduğı Tl atomları dizininin eksenine göre asimetric şekilde aşağıya kayarlar. Asimetri, birbirine göre ters yönlere hareket eden ardışık Tl atomlarının farklı miktarlarda yerdeğıştirmesinden kaynaklanmaktadır. TlGaSe₂ kristalinin rezonans alanlarının açısai değışiminin deneysel ve simölasyon sonuçlarının neticesinde elde edilen merkezlere ilişkin açısai değerlerin ençok uygunluk gösterdiğı model bu modeldir. Şekil 4.9' da da göröldüğü gibi bahsedilen Fe merkezlerinin rotasyonel desenlerinde belirgin bir asimetri söz konusudur ki bu asimetri bu modelde düşöndüğümüz Tl atomlarının asimetric yerdeğıştirmesine yol açmaktadır. Tl atomlarının asimetric distorsiyonundan dolayı her bir Fe merkezi Tl atomlarını farklı açılarla görür. Altındaki tetrahedrallerin merkezlerindeki Fe atomlarından birisi yakınındaki Tl atomuyla yaklaşık 35, uzağındaki Tl atomuyla ise yaklaşık 25 derecelik açılar yapar. Diğer merkez ise yakınındaki Tl atomunun Fe-Tl doğrultusu boyunca yerdeğıştirmesinden dolayı distorsiyondan önceki açı olan 45 dereceyi korur, öteki Tl atomu ise yeni pozisyonunda yaklaşık 25 derecelik bir açı oluşturur.

MODEL 4(a)



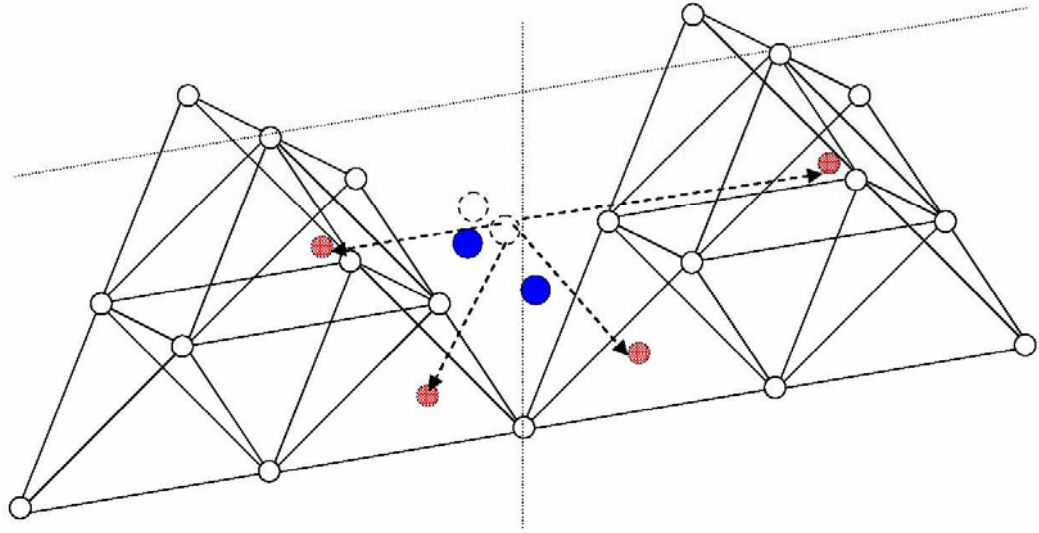


Şekil.4.41. Düşük sıcaklıklarda, A_4B_{10} polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 4, (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş.

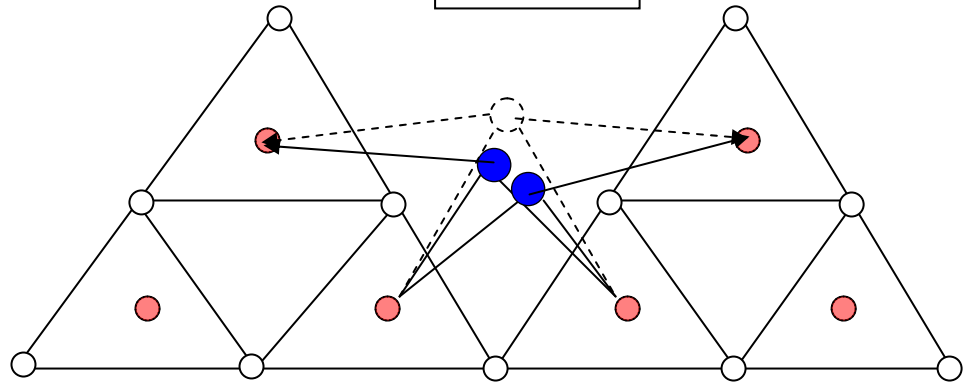
4.4.2.5. Model 5

Bu modelde Tl atomları asimetrik bir şekilde distorsiyona uğrarlar. Yerdeğiştirmeler Şekil 4.42' de gösterildiği gibi olmakta ve atomlar yeni pozisyonlarına yerleşmektedir. Diğer modellerle kıyaslanabilmesi için bu distorsiyonu üç aşamada tarif edebiliriz. Birincisi olarak ardışık Tl atomlarının ters yönlerde boyuna hareketidir. İkinci olarak Tl atomlarının dizininin bulunduğu düzlemden aşağıya doğru farklı miktarlarda yer değiştirirler. Bu yer değiştirmeler Tl atomları ve Fe merkezleri arasındaki düz doğrudan içeri yine farklı miktarlarda hafif kaymalar ile sonuçlanır. Asimetrik distorsiyon Tl atomlarının Fe merkezlerine göre iki farklı şekilde yerleşmesine neden olur. Tl atomlarından biri merkezlerle uzak ve yakınlığa göre sırasıyla yaklaşık 25 ve 40 derecelik açılar yapar. Diğer Tl atomu içinse bu açılar yaklaşık 30 ve 40 derecedir. Fe merkezlerin rezonans alanlarının açılal değişim grafiklerine baktığımızda bu model daha çok $TlInS_2$ kristaline uymaktadır. Tl atomlarının bu denli asimetrik yerdeğiştirmeleri ayrıca $Fe^{3+}-In^{3+}$ değişiminin iyonik yarıçaplardaki belirgin fark neticesiyle artan R_0 : impurity-ligand mesafesinin yapıya sağlamış olduğu rahatlığın sonucuna da bağlanabilir.

MODEL 5(a)



Model 5 (b)



Şekil.4.42. Düşük sıcaklıklarda, A₄B₁₀ polihedronları arasında yerleşik Tl atomlarının pozisyonlarında meydana gelen değişikliklere ilişkin model 5, (a) 3-boyutta ve (b) 2-boyutta yandan görünüş.

5. SONUÇLAR

5.1. TlGaSe₂ Kristaline İlişkin Sonuçlar

Fe³⁺ katkılı TlGaSe₂ tek kristalinin 15-300 K sıcaklık aralığındaki EPR araştırmalarının sonuçları sunuldu. 110 K' nin altındaki sıcaklıklarda EPR spektrasında kayda değer değişimler gözlemlendi. Bu değişimler güçlü yarıлма ve ilave rezonans çizgilerinin ortaya çıkması olarak belirlemektedir.

Böylece demir katkılı TlGaSe₂ kristalinin düşük sıcaklık EPR çalışmasının sonuçları bu kristaldeki faz geçişlerinin belirleyici niteliklerini anlamak için iyi bir kavrayış sağlamaktadır. EPR çalışması, kristal yapısındaki farklı tetrahedron dizinlerinde yerleşik manyetik olarak eşdeğer olmayan en az iki çeşit Fe³⁺ merkezlerinin katkılarından kaynaklanan rezonans çizgileri ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, 110 K civarında gözlemlenen dönüşümler faz geçişleri sırasındaki kristal katmanlarının birbirine yapışmasının bir neticesi olan zikzak şekilde yeniden düzene girme ile birlikte oluşan Tl iyonlarının farklı gruplarının eşdeğer olmayan yerdeğıştirmeleri ile açıklanabilir.

5.2. TlInS₂ Kristaline İlişkin Sonuçlar

Fe katkılı TlInS₂ tek kristalinin 5–300 K sıcaklık aralığındaki düşük sıcaklık EPR araştırmalarının sonuçları sunulmuştur. InS₄ tetrahedronlarının merkezlerinde yerleşik Fe³⁺ merkezlerinden kaynaklanan EPR sinyalleri gözlemlendi. Neticede, TlInS₂ kristalinin düşük sıcaklık EPR çalışmasında rezonans çizgilerinin sıcaklığı düşürdükçe, özellikle 200 K' den düşük sıcaklıklarda, küçük bir kayma ve dikkate değer yarıлма gösterdikleri gözlemlenmiştir. Bu değişimler ferroelektrik faz geçişinin etkisi olarak düşünülmüştür.

Analizlerimiz göstermektedir ki EPR çizgilerindeki yarıлма düşük sıcaklıklarda rezonans merkezlerinin sayısındaki ikiye katlanmadan dolayı ortaya çıkmaktadır. Düşük sıcaklık simülasyonları daha önce oda sıcaklığı spektrasında kullanılan fit

parametreleri kullanılarak fakat bununla birlikte spin Hamiltonyanındaki fine yapı terimlerinin temel eksen sisteminin küçük bir rotasyonu hesaba katılarak gerçekleştirilebilmektedir.

Ayrıca, hem EPR spektrasındaki hem de gözlemlenen rezonans alan çizgilerindeki sıcaklığa bağlı değişimler TlInS_2 kristalinde iyi bilinen ardışık faz geçişleri ile uyushmaktadır ki bu faz geçişlerinden sorumlu aktif gruplarla ilgili trigonal boşluklarda yerleşik Tl iyonlarının yerdeğiştirmesi ve düzene girmesi düşünölebilir. Sonuç olarak düşük sıcaklık yarılmalarını katmanların düzleminde yerleşik Tl iyonlarının iki farklı Tl atomu grubunun antiparalel yerdeğiştirmesi şeklinde gerçekleşen yeniden düzene girmeleri olarak düşünmekteyiz.

5.3. TlGaS_2 Kristaline İlişkin Sonuçlar

TlGaS_2 kristalinde rezonans çizgilerinin oda sıcaklığı ile düşük sıcaklığı arasında ortaya çıkan ilişki TlGaS_2 ' nin eşyapılı (isostructural) bileşenlerindeki ilişkilerin tam tersidir. TlGaS_2 ' nin eşyapılı bileşenleri olarak TlInS_2 ve TlGaSe_2 kristallerinin düşük sıcaklık EPR spektraları rezonans alanlarında çiftlenme ortaya çıkarırken TlGaS_2 ' nin oda sıcaklığı EPR spektrası çiftlenme göstermekte düşük sıcaklıklarda göstermemektedir.

TlInS_2 ve TlGaSe_2 durumunda gözlemlemiş olduğumuz rezonans merkezlerinin sayısındaki iki katına çıkmayı katmanların düzlemindeki Tl atomlarının tekrar düzene girmesi ile alakalı olarak düşünmüştük ki buda iki farklı Tl atomu grubunun eşdeğer olmayan yerdeğiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Diğer traftan, oda sıcaklığında, TlGaS_2 ' nin GaS_4 tetrahedron dizinleri arasındaki Tl zincirlerinin zikzak hizalanmasından dolayı Tl iyonlarının iki farklı yapısal pozisyonun mevcut olduğu da açıktır. Tl atomlarının bu iki farklı olası yapısal pozisyonu TlGaS_2 kristalini eşyapılı bileşiklerinden farklı kılmaktadır çünkü Tl atomları oda sıcaklığında TlInS_2 ve TlGaSe_2 yapılarındaki zincirlerinde eşit pozisyonlara sahiptirler. Bu iki çıkarımı bir arada düşündüğümüz zaman düşük sıcaklıklarda TlGaS_2 kristalindeki durum hakkında şu sonuca varmaktayız: Tl atomları zikzak

hizalanmalarını yitirirler ve Tl zincirleri üzerinde eş yapısal pozisyonlara sahip olurlar.

Sıcaklığa bağlı EPR spektrasında yaklaşık 165 K' den aşağı sıcaklıklarda belirgin değişimler gözlemlenmiştir. Buna rağmen, literatürde bahsedilen olası faz geçişleri sıcaklık aralıklarına uygun belirgin bir değişim görememekteyiz. Bu kristale ilişkin ~ 250 ve ~ 180 K sıcaklıklarında sırasıyla düşük ve yüksek fonon modlarıyla bağlantılı olarak faz geçişleri olarak yorumlanan bazı anomaliler ve ayrıca yaklaşık 180-190 ve 230-260 K aralıklarındaki eksiton soğurulma piki, Raman çizgi yarılması ve hafıza etkisindeki ortadan kaybolma arasındaki uygunluktan dolayı ardışık faz geçişleri olarak yorumlanan tespitler bizim elde ettiğimiz sıcaklığa bağlı EPR spektra çizgilerimizle uygunluk göstermemektedir.

5.4. Modellere İlişkin Sonuçlar

GaSe₄, GaS₄ ve InS₄ tetrahedralleri arasında yerleşik Tl atomlarının düşük sıcaklıklardaki yerdeğiştirmelerine ilişkin olası modeller belirlendi. Genel olarak, Tl atomlarının katmanların düzlemine göre yeniden düzene girmeleri irdelendi.

Katkılandırılan demir atomlarından dolayı kristal yapıları içerisinde meydana gelen Fe³⁺-Ga³⁺ ve Fe³⁺-In³⁺ değişimlerinin yapı üzerindeki etkileri yük kompensasi ve atomların iyonik yarıçapları açısından değerlendirildiğinde ve yine bu değişimlerle bağlantılı olarak her iki durum için katyon-anyon ve impurity-ligand mesafeleri arasındaki farklar düşünüldüğünde Fe³⁺-Ga³⁺ değişiminin Fe³⁺-In³⁺ değişimine göre daha kolay meydana geldiği tespit edilmiştir.

EPR deneylerinin analizlerinden elde edilen sonuçlar irdelenen teorik yaklaşımlarla birleştirildiğinde Tl atomlarının yerdeğiştirmelerine ilişkin 5 farklı model ortaya çıkmaktadır. TlGaSe₂ kristali için model 5, TlInS₂ için ise Model 3 en uygun modellerdir.

KAYNAKLAR

- [1] Henkel, W., H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves and H.G. v.Schnering, *Phys. Rev.*, B26, 3211 (1982).
- [2]: H.Hahn and B. Wellmann, *Naturwissenschaften* 54, 42 (1967)
- [3]: D.Müller, F.E. Poltmann, and H.Hahn, *Z. Naturforsch. Tell B* 29, 117 (1974).
- [4]: T.J. Isaacs, *J.Appl. Crystallog.* 6, 413 (1973).
- [5]: T.J. Isaacs, and R.H. Hopldns, *J.Cryst. Growth* 29, 121 (1975).
- [6]: T.J. Isaacs, and J.D.Felchtner, *J.Solid State Chem.* 14, 260 (1975).
- [7]: N.M. Gasanly, A.F. Goncharov, N.M. Melnik, A.S. Ragimov, and V.I.Tagirov, *Phys. Status Solidi B* 116,427 (1983).
- [8] D. Müller, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 438 258 (1978).
- [9] D.F. McMorow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, and J. Banys, *J.Phys.: Cond.Matt.*, 2, 3699 (1990).
- [10] A.A.Volkov, Yu.G.Goncharov, G.V.Kozlov, K.R.Allakhverdiev and R.M.Sardarly, *Phys.Solid State* 25 2061 (1983).
- [11] S.B.Vakhrushev, V.V.Zhdanova, B.E.Kvyatkovsky, V.N.Okuneva, K.R.Allakhverdiev, R.A.Aliev and R.M.Sardarly, *JETP Lett.*, 39, 292 (1984).
- [12] S.Kashida and Y.Kobayashi, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 1027 (1999).
- [13]R.A.Aliev,K.R.Allakhverdiev, A.I.Baranov, N.R.Ivanov, R.M.Sardarly, *Sov. Phys. Solid State*, 26, 775 (1984).
- [14] K.R.Allakhverdiev, N.Turetken, F.M.Salaev, F.A.Mikhailov, *Solid State Comm.*, 96, 827 (1995).

- [15] McMorro, D.F., R.A. Cowley, P.D. Hatton, and J. Banys. *J.Phys.: Cond.Matt.*, 2, 3699 (1990).
- [16] Vakhrushev, A.V., B.E. Kvyatkovskii, N.M. Okuneva, K.R. Allakhverdiev, and R.M. Sardarly, Preprint No. 81, A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, Leningrad 1984 (in Russian)
- [17] Volkov A.A., Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov, R.A. Aliev and K.R. Allakhverdiev, *JETP Letters*, 37, 517 (1984).
- [18] K.R. Allakhverdiev, F.M. Salaev, F.A. Mikailov, and T.S. Mamedov, *JETP Letters*, 56, 153 (1992).
- [19] Allakhverdiev K.R., N.D. Akhmed-zade, T.G. Mamedov, T.S. Mamedov, M.Y. Seidov, *Low Temp.Physics*, 26, 56 (2000).
- [20]: A. Aydinli and R. Ellialtıoğlu K. R. Allakhverdiev, S. Ellialtıoğlu and N. M. Gasanly 1993.
- [21] Kato A, Nishigaki M, Mamedov N, Yamazaki M, Abdullayeva S, Kerimova E, Uchiki H, Iida S , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (9-10): 1713-1716 Sep-Oct 2003.
- [22] Syrbu NN, Lvin VE, Zadnipru IB, Neumann H, Sobotta H, Riede V, *Soviet Physics Semiconductors-USSR* 26 (2): 130-137 Feb 1992.
- [23] V.Dvorak and Y.Ishibashi, *J.Phys.Soc.Japan*, 41, 548 (1976).
- [24] A. M. Panich, D. C. Ailion, S. Kashida, and N. Gasanly, *Physical Review B* 69, 245319 (2004).
- [25] A.Abragam and B.Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford: Clarendon Press, 1970.
- [26] C.P.Poole and H.A.Farach, *Theory of Magnetic Resonance*, John Wiley and Sons, 1987.

- [27] Y.P. Gololobov, V.M. Perga, I.N. Salivonov, and E.E. Shchigol, *Sov. Phys. Solid State*, 34, 59 (1992).
- [28] K.R. Allakhverdiev, M.A. Aldzanov, T.G. Mamedov, E.Yu. Salaev, *Solid State Communications*, 58, 295 (1986).
- [29] M.A. Aldzanov M.A., N.G. Guseinov, and Z.N. Mamedov, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 100, K145 (1987).
- [30] F.A. Mikailov, E. Başaran, E. Şentürk, L. Tümbek, T.G. Mammadov, V.P. Aliev *Phase Transitions*, 76, 1057 (2003).
- [31] Mikailov, F.A., E. Başaran, E. Şentürk, L. Tümbek, T.G. Mammadov, V. P. Aliev, *Solid State Communications*, 129, 761 (2004).
- [32] S.G. Abdullaeva, A.M.Abdullaev, K.K.Mamedov and N.T. Mamedov, *Sov. Phys. Solid State*, 26(2), 375-376(1984).
- [33] R.R Ernst, *Advan. Magn. Reson.* 2, 1(1966).
- [34] J.E.Harriman, *Theoretical Foundations of ESR*, Academic Press, New York 1978.
- [35] A.B.Pippard, *Classical Thermodynamics*, Cambridge University Pres, London, 1964.
- [36] C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn., pp. 633-635 (Wiley, New York, 1956).
- [37] Cotton, F.A., *The Crystal Field Theory. Chemical applications of Group Theory*, 3rd ed. New York: Wiley, pp. 282-287, 1990.
- [38] Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; and Gaus, P. Ch. 23 in *Basic Inorganic Chemistry*, 3rd ed. New York: Wiley, 1995.
- [39] Rose, M. E. "The Wigner-Eckart Theorem." §19 in *Elementary Theory of Angular Momentum*. New York: Dover, pp. 85-94, 1995.

- [40] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions*, Oxford University Press, Oxford, 1970.
- [41] B. Bleaney, R.S. Trenam, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 233 1 (1954).
- [42] X.Y. Kuang, *Phys. Lett. A* 213 89 (1996).
- [43] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions*, Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [44] M.G. Zhao, *Crystal-field and Electron Paramagnetic Resonance Theory*, Science Press of China, 1991, p. 101.
- [45] J.E.Wertz, J.R.Balton, *ESR: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1972.
- [46] M.Bershon and J.C. Baird, *An introduction to EPR*, W.A. BENJAMIN INC., New York, 1966.
- [47] G.E.Pake, *Paramagnetic Resonance: An Introductory Monograph*, New York, 1962.
- [48] G. Lancaster, *Application of ESR in Semiconductors*, PLENUM PRESS, New York, 1967.
- [49] Mikailov, F.A., E. Başaran, E. Şentürk, L. Tümbek, T.G. Mammadov, V. P. Aliev, *Solid State Communications*, 129, 761 (2004).
- [50] F.A. Mikailov, E. Başaran, E. Şentürk, L. Tümbek, T.G. Mammadov, T.S. Mammadov, *Phase Transitions*, 78, 413 (2005).
- [51] F.A. Mikailov, E. Başaran, L. Tümbek, E. Şentürk, T.G. Mammadov, *J.Non-Cryst.Solids*, 351, 2809 (2005).

- [52] F.A. Mikailov, B.Z. Rameev, S. Kazan, F. Yildiz, T.G. Mammadov, B. Aktas, *Solid State Communications*, 133, 389 (2005).
- [53] S. K. Misra and C. Rudowicz, *Phys. Stat. Sol. (b)* 147, 677 (1988).
- [54] D. G. McGavin, *J. Magn. Reson.*, 74, 19 (1987).
- [55] A. Abragam and B. Baleney, *Electron paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford University Press, Oxford, 1970), Chaps. 3 and 7.
- [56] C. Rudowicz, *Magn. Reson. Rev.*, 13, 1 (1987).
- [57] N.A. Abdullaev, T.G. Mamedov, R.A. Suleimanov, *Low Temperature Physics*, 27, 676 (2001).
- [58] N.A. Abdullaev, T.G. Mamedov, R.A. Suleimanov, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 242, 983 (2005).
- [59] F.A. Mikailov, B.Z. Rameev, S. Kazan, F. Yıldız, B. Aktas, *Solid State Communications* 135 114–118 (2005).
- [60] F. A. Mikailov, E. Başaran, and E. Şentürk, *J. Phys.: Condens. Matter.* 13(4), 727–733 (2001).
- [61] F. A. Mikailov, E. Başaran, and E. Şentürk, *Solid State Commun.* 122(3/4), 161–164 (2002).
- [62] F. A. Mikailov, E. Başaran, T. G. Mammadov, M. Y. Seidov, and E. Şentürk, *Physica B* 334(1/2), 13–20 (2003).
- [63] F.A. Mikailov, S. Kazan, B.Z. Rameev, A.M. Kulibekov, E. Kerimova and B. Aktaş, *Solid State Communications*, Volume 138, Issue 5 , May 2006, Pages 239-241.

- [64] S. K. Misra and C. Rudowicz, *Phys. Stat. Sol. (b)* 147, 677 (1988).
- [65] D. G. McGavin, *J. Magn. Reson.*, 74, 19 (1987).
- [66] A. Abragam and B. Baleney, *Electron paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford University Press, Oxford, 1970), Chaps. 3 and 7.
- [67] C. Rudowicz, *Magn. Reson. Rev.*, 13, 1 (1987).
- [68] W.C. Zheng, *Physica B* 215 255 (1995).
- [69] D.Müller, H.Hahn. *Z.anorg.allg.Chem.*, 438, 258 (1978).
- [70] C. Rudowicz, *J.Phys., Condens. Matter* 12, L417 (2000).

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Niğde’ de dünyaya gelen Muhammed Açıkgöz ilk ve orta eğitimini tamamladıktan sonra, lise öğreniminden itibaren Ankara’ da yaşamaya başlamıştır. 1997 yılında girdiği ODTÜ Fizik Bölümü’nden 2002 yılında lisans, 2004 yılında da yüksek lisans derecelerini almıştır. Halen Bahçeşehir Üniversitesi’ nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

EK.1

Neden EPR cihazı soğurulma çizgilerinin türevini verir?

Türev çıkışı anlamak için gözlem metoduyla alakalı belli başlı şeylerin bilinmesine ihtiyaç vardır. EPR sinyali kavitedeki mikrodalga gücündeki bütün soğurulmada meydana gelen çok küçük bir değişikliği temsil eder. Dolayısıyla sinyal yükseltilmelidir. Eğer mikrodalga dedektöründen çıkan dc çıkışı yükseltirsek, çok geniş dc' nin tepe noktasındaki küçük soğurulmanın fark edilmesi noktasında çok ciddi bir problemle karşı karşıya kalırız. Deneysel olarak alternatif akımları ve voltajları yükseltmek çok daha elverişlidir, bu nedenden dolayıda spinlerden kaynaklanan dc'nin bir kısmı, aynen kristal dedektöründe olduğu gibi ac' ye çevrilmelidir. Bu işlem geniş dış alana küçük bir osile manyetik alan eklenmesi ile yapılabilir. Bu işlem manyetik alanın modülasyonu olarak adlandırılır.

Sonuçta oluşan $H_0 + H_{\text{modülasyon}}$ alanı ileri geri salınırken, sıra ile artıp azalırken, soğurulma yüksekliği de sıra ile artıp azalır. Dc'nin bu tip artıp azalması yükseltgenen ve kaydedilen bir ac sağlar. Soğurulma eğrisi üzerinde küçükten büyüğe sıralan 3 tane manyetik alan değeri düşünelim: H_1, H' ve H_2 . Osile modülasyon alanının etkisi, sonuçta ortaya çıkan alan H' 'nün H_1 ve H_2 arasında ileri geri salınmasıdır. Bu gerçekleşirken, soğurulma da yüksek değeri olan H_2 ile düşük değeri H_1 arasında ileri geri salınır. Aynı anda dc voltajıda H_1 ile H_2 arasında ileri geri salınır. Ac dedektörünün sadece bu voltajlar arasında salındığı düşünülür. Düşük alan değerinde, yani spektrumun solunda, bu voltaj salınımı, H_1 ve H_2 noktalarındaki dc sinyallerinin güçleri arasında fazla fark olmadığı için, çok küçük olur. Voltaj salınımı H' soğurulma eğrisinin en dik olduğu noktada iken maksimuma ulaşır. Dolayısıyla türev bu noktada maksimum olur. H' , soğurulma eğrisinin maksimum noktasına ulaştığında ise H_1 ve H_2 değerlerinde dc sinyal güçleri arasında fark olmaz, netice olarak türev eğrisi sıfıra gider. Spektrumun sağ yarısı da benzer şekilde çözülebilir. Sonuç olarak EPR sinyali türev eğrisine dönüşür.

EK.2

Wigner-Eckart Teoreminin İspatı

$\langle \alpha j \| T_k(A) \| \alpha' j' \rangle$ terimi indirgenmiş matris elemanıdır ve m , m' ve q dan bağımsızdır. Gerçekte esas denklemin sol tarafı Clebsh-Gordan katsayıları ve indirgenmiş matris elemanının bir çarpımı olarak yazılabilir. Bu yazım önemli neticelere sahiptir. Birinci faktör tensör operatörlerinin doğasına bağlı değildir ve sadece problemin geometrisine bağlıdır, yani, sistemin z-eksenine göre nasıl yönlendirildiğine. Diğer taraftan indirgenmiş matris elemanı m , m' ve q kuvantum sayılarından bağımsızdır, dolayısıyla sistemin yönlendirmesine bağlı değildir. Bununla birlikte, elbette sistemin dinamiklerini barındırır çünkü α ve α' radyal kuantum sayısı içerebilir. $\langle \alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m' \rangle$ tarzı matris elemanlarını irdelerken m , m' ve q 'nun sadece bir setine ihtiyaç duyduk çünkü geri kalanlar Wigner-Eckart teoremi aracılığıyla ilişkilendirilebilir. Şüphesiz bu çok yararlıdır.

$3j$ sembollerinin özelliklerinden şunu hemen söyleyebiliriz ki esas denklem (Eşitlik 2.46) aşağıdaki koşulları sağlamadıkça sıfır olacaktır.

$$m' = m + q \quad (2)$$

$$|j - k| \leq j' \leq j + k$$

Wigner-Eckart teoremini isbatlamaya ladder operatörlerini hatırlayarak başlayalım

$$\begin{aligned} J_+ |jm\rangle &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)\hbar} |jm+1\rangle \\ J_- |jm\rangle &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)\hbar} |jm-1\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

sabit j_1 , j_2 ve j , fakat farklı m_1 ve m_2 'li Clebsh-Gordan katsayıları arasındaki recursion bağıntısına da ihtiyacımız var:

$$J_{\pm} |j_1 j_2 jm\rangle = (J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 jm\rangle \quad (4)$$

Eşitlik (3) şimdi ($m_1 = m_1'$ ve $m_2 = m_2'$ için)

$$\begin{aligned}
 (j \mp m)(j \pm m + 1) |j_1 j_2 j m \pm 1\rangle = \\
 \sum_{m_1 m_2'} \left(\sqrt{(j_1 \mp m_1')(j_1 \pm m_1 + 1)} |j_1 j_2 m_1' m_2' \pm 1\rangle \langle j_1 j_2 m_1' m_2' | j_1 j_2 j m \rangle \right. \\
 \left. + \sqrt{(j_2 \mp m_2')(j_2 \pm m_2 + 1)} |j_1 j_2 m_1' m_2' \pm 1\rangle \langle j_1 j_2 m_1' m_2' | j_1 j_2 j m \rangle \right)
 \end{aligned} \quad (5)$$

ifadelerini verir. Eşitlik (5)' de, soldan $\langle j_1 j_2 j_1 m_2 |$ ile çarparak ve sağ taraftaki ilk terimin sadece $m_1 = m_1' + 1$, $m_2 = m_2'$ koşulunda sıfırdan farklı olacağı ve yine Eşitlik (5)' in sağındaki ikinci terimin sadece $m_1 = m_1'$ ve $m_2 = m_2' + 1$ koşulunda sıfırdan farklı olacağını belirtelim. Artık Clebsh-Gordan katsayıları için recursion bağıntısına ulaşabiliriz,

$$\begin{aligned}
 \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \pm 1 \rangle = \\
 + \sqrt{(j_1 \mp m_1)(j_1 \pm m_1 + 1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mp 1 | j_1 j_2 j m \rangle \\
 + \sqrt{(j_2 \mp m_2)(j_2 \pm m_2 + 1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mp 1 | j_1 j_2 j m \rangle
 \end{aligned} \quad (6)$$

Şimdi

$$\langle \alpha' j' m' | [J_{\pm}, T_q^k] \alpha j m \rangle = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha' j' m' | T_{q \pm 1}^k | \alpha j m \rangle \quad (7)$$

ifadesini düşünelim, veya eşdeğeri olarak, komütatörü genişleterek ve Eşitlik (3)' ü kullanarak

$$\begin{aligned}
 \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m' + 1)} \langle \alpha' j' m' \mp 1 | T_q^k | \alpha j m \rangle = \\
 + \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle \alpha' j' m' | T_q^k | \alpha j m \pm 1 \rangle \\
 + \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha' j' m' | T_{q \pm 1}^k | \alpha j m \rangle
 \end{aligned} \quad (8)$$

eşitliğini elde ederiz. $j' \rightarrow j$, $m' \rightarrow m$, $j \rightarrow j_1$, $m \rightarrow m_1$, $k \rightarrow j_2$ ve $q \rightarrow m_2$ değişimini yaparsak ve ayrıca $\pm \rightarrow \mp$ dönüşümü ile

$$\begin{aligned}
& \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle \alpha' j' m' \pm 1 | T_{m_2}^{j_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle = \\
& + \sqrt{(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)} \langle \alpha' j m | T_{m_2}^{j_2} | \alpha j_1 m_1 \mp 1 \rangle \\
& + \sqrt{(j_2 \mp m_2)(j_2 \pm m_2)} \langle \alpha' j m | T_{m_2}^{j_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle
\end{aligned} \tag{9}$$

eşitliğini elde ederiz. Eşitlikler (6) ve (9)' a ardarda bakarsak bu iki eşitliğin çok benzer olduklarını fark ederiz. Aslında iki denklemini aşağıdaki gibi yazarak;

$$\begin{aligned}
mx + ny + tz &= 0 \\
mx' + ny' + tz' &= 0
\end{aligned} \tag{10}$$

burada

$$\begin{aligned}
m &= -\sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \\
n &= \sqrt{(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)} \\
t &= \sqrt{(j_2 \mp m_2 + 1)(j_2 \pm m_2)}
\end{aligned} \tag{11}$$

Eşitlik (10)' un iki paralel düzlem tanımladığını görürüz, yani;

$$\frac{x}{x'} = \frac{y}{y'} = \frac{z}{z'} = \text{sabit} \tag{12}$$

Eşitlik (12) bütün bileşenler için doğrudur ve bir tanesini seçerek (örneğin ikinciyi)

$$\frac{\langle \alpha' j m | T_{m_2}^{j_2} | \alpha j_1 m_1 \mp 1 \rangle}{\langle j_1 j_2 m_1 \pm 1 | T_{m_2}^{j_2} | j_1 j_2 j m \rangle} = \text{sabit} \tag{13}$$

yazarız ve $j \rightarrow j'_1$, $m \rightarrow m'$, $j_2 \rightarrow k$, $m_2 \rightarrow q_1$, $j_1 \rightarrow j$ ve $m_1 \mp 1 \rightarrow m$ değişimleri ile

$$\langle \alpha' j m | T_k^q | \alpha' j' m' \rangle = \text{sabit} \cdot \langle j k m q | j k j' m' \rangle \tag{14}$$

ifadesine sahip oluruz ve böylece teorem ispatlanmış olur. Sonuç olarak problemimiz biri geometriye bağlı diğeri olmayan iki parçaya ayrılmış olur.