

150378



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Co-KATKILANDIRILMIŞ KRİSTALİNİN ESR
TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

Roustam MOUSTAFİNE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

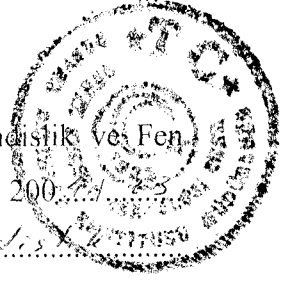
Yrd.Doç.Dr. Bulat RAMEEV

GEBZE

2004

150378

Roustan MUSTAFİNE.....'ın tez çalışması, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/06/2004 tarih ve 2004/.../... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRI

ÜYE : İkt. Doç. Dr. Bulent Ramazan
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Bekir Aktaş

ÜYE : Prof. Dr. Anıteyye Zimeçli

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü yönetim Kurulu'nun 15/06/2004 tarih ve 2004/.../... sayılı kararı.

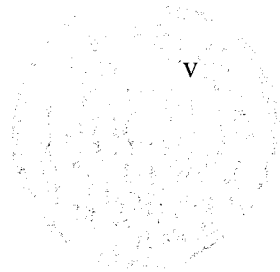


ÖZET

Co katkılandırılmış rutil TiO_2 tek kristalleri Elektron Paramanyetik Rezonans tekniği (EPR) ile araştırılmıştır ve bu ölçümler X-band ($\nu = 9.5$ GHz) frekans aralığında yapılmıştır. Oktaedral pozisyonlarda yerleşmiş rombik simetrlili iki eş kobalt merkezlerinden EPR spektrumu gözlenmiştir. Efektif spini $S = 1/2$ olan Co^{2+} taban durumunun aşırı ince yapı yarılmaları kobalt iyonlarının çekirdek spini $I=7/2$ etkisinden kaynaklanır. EPR spektra çizgilerin rezonans alanları sabit manyetik alan yönü farklı düzlemler çevirerek araştırılmıştır. Elde edilen rezonans alanların açısal değişiklikleri bilgisayar programıyla modele edilmiştir. Simulasyonların sonucunda iki numunenin farklı düzlemleri için anizotropik g-tenzör bileşenleri ortalaması $g_x = 2,075 \pm 0,025$, $g_y = 3,7465 \pm 0,035$, $g_z = 5,92 \pm 0,04$ ve anizotropik aşırı ince etkileşme tenzörü bileşenleri $A_x = 37 \pm 5$, $A_y = 26,5 \pm 0,5$, $A_z = 157 \pm 3$ olarak bulunmuştur.

EPR spektraların aşırı ince yapısı ve çok kuvvetli anizotropisi rutil kristalinde Co^{2+} iyonlarının oktaedrik pozisyonlara yerleşmesini gösterdi.

Sıcaklık bağımlı Co^{2+} iyonların aşırı ince yapı çizgi genişliği inceleme sonucu spin-yapı relaksasyon sabiti τ_1 ve taban durumuna en yakın uyarılmış kramers dupleti aralığı δ bulunmuştur.



SUMMARY

Co-doped TiO_2 rutile single crystals have been studied by EPR technique in X-band ($\nu = 9.8$ GHz) frequency range.

EPR spectra of two equivalent system of cobalt centers of rhombic symmetry located in octahedral position of rutile structure have been observed. Hyperfine structure of EPR spectra belong to Co^{2+} ions in the ground state with effective spin $S = 1/2$ and nuclear spin $I = 7/2$. Resonance field of EPR lines have been studied for various orientations of the static magnetic field.

Angular dependences of resonance field numerically with use of specially developed computer program. As a result of simulation average values of anisotropic g-tensor $g_x = 2,075 \pm 0,025$, $g_y = 3,7465 \pm 0,035$, $g_z = 5,92 \pm 0,04$ and hyperfine interaction $A_x = 37 \pm 5$, $A_y = 26,5 \pm 0,5$, $A_z = 157 \pm 3$ have been obtained.

The hyperfine splitting and strong anisotropy of EPR signal shows that Co^{2+} ions located in the octahedral positions of rutile crystal. Temperature dependence of linewidth of the hyperfine components allow to determine spin-lattice relaxation time τ_1 and distance δ from ground state to first excited Kramer's doublet state.

TEŞEKKÜR

Tez çalışma süresince sürekli olarak destek ve yardım gösteren danışmanım Sayın Doç. Dr. Bulat Rameev'a, Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Bekir Aktaş'a, Elektronik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Alkumru'ya ve çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Fizik Bölümü araştırma görevlisi Fikret Yıldız'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans öğrenimimde büyük emekleri olan Fizik ve Elektronik Bölümleri öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Beni Türkiye'ye getirip bu imkânı sağlayan Türk Dünyası Araştırma Vakfı'na, Vakıf Başkanı Sayın Prof.Dr. Turan Yazgan Hocama, yardımcısı Sayın Saadet Pınar Yıldırım'a teşekkürü borç biliyorum.

Türkçe hazırlık dersleri veren öğretim görevlileri; Sayın Yüksel Küçüktürk ve Sayın Benan Durukan'a çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni destekleyen eşime Tulegenova Gülşat'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

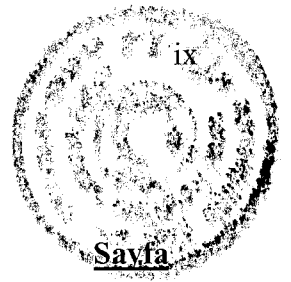


İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. ESR SPEKTROSKOPİSİNİN PRENSİPLERİ	4
2.1 Paramagnetizma	4
2.1.1 ESR'de Quantum Mekaniksel Yaklaşım	7
2.1.2 ESR'de Klasik Yaklaşım	9
2.2 g-Faktör	12
2.3 ESR Spektrumunun İnce Yapısı	13
2.4 ESR Spektrumunun Aşırı İnce Yapısı	14
2.5 Spektrum Çizgi Genişliği	15
3. DEMİR GRUBU İYONLARI ÖZELLİĞİ	17
3.1 Demir Grubu İyonları	17
3.2 Demir Grubu Geçiş Metal İyonlarının Özellikleri	18
3.2.1 Kristal Alan Etkileri ve Yöreng e Momentin Quench Edilmesi	18
3.3 Demir Grubu İyonlarının Kristal Alanda Enerji Düzenleri	19
3.3.1 d-grup İyonların Taban Durumları	19
3.3.2 Spin-Orbit Çiftlenmesi ve Λ Matrisi	23
3.3.3 d-grup İyonların EPR Parametreleri	26
3.4 Bir Oktahedral Simetrikli Kristal Alanda $3d^3$ V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} (^4F , $L=3$, $S=3/2$) İyonlarının Yarılmaları	30
4. RUTİL KRİSTALLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ	33
4.1 Rutil Minerali	33
4.2 Rutil Kristalin Yapısı	33

4.3 Fiziksel Özellikleri	35
4.4 Örneklerin Hazırlanması	36
5. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI	37
5.1 Kobalt İmplantı Edilmiş Rutilin EPR Spektrumları	37
5.2 Rutilin ESR Spektrumlarının Analizi	41
5.3 Spin – Yapı Relaksasyonu	43
6. SONUÇLAR	46
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	49

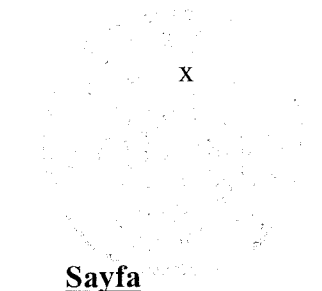




ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

2.1 Spin Enerji Seviyesi Yarılması ve Seviyeler Arası Geçiş	8
2.2 M Manyetik Momentunun Dış Sabit Alan Vektörü H₀ Etrafında Presesyonu.	8
2.3 ESR Spektrometre Basit Şeması ve Kavitede Kuvvet Çizgileri	11
2.4 Cr^{3+} Atomların ESR Spektrumu İnce Yapı Oluşması Şeması	13
2.5. ESR Spektumda Aşırı İnce Yapı Oluşmasını Gösteren Şema	15
3.1. x, y, z Eksenlerindeki d Orbitallerinin Gösterimi.	20
3.2. Negatif Yükler Tarafından Oluşturulan Kristal Alanında d^1 veya d^6 İyonlarının Orbital Seviyelerinin Yarılmaları ve Dejenerasyonları	21
3.3. Kristal Alanı Etkisiyle F Durumlu Bir İyonun Enerji Seviyelerinin Yarılması	27
3.4. Magnetik Oktahedral Kristal Alanlarda d^8 Durumlu İyonun Enerji Yarılmaları	29
3.5. F-durulu iyonun Kübik ve Tetragonal Alanların İkinci ve Dördüncü Derece Terimlerinden Yarılmaları	31
4.1. Rutil'in Birim Hücre Yapısı.	33
4.2 Rutil Tipi Kristal Yapısı	34
5.1 Açısal Bağımlı Kobalt EPR Spektraları	37
5.2 Açısal Bağımlı Kobalt EPR Spektraları	38
5.3 Ru2a2 Numunesinin Rezonans Alanları	39
5.4 Ru2a2 Numunesinin Rezonans Alanları	40
5.5 Rutil Örneklerinin Simulasyon Rezonans Alanları, Ru2a2, Düzlem İçi	42
5.6 Rutil Örneklerinin Simulasyon Rezonans Alanları, Ru1a2, Düzlem Dışı	43
5.7 Out-Of-Plane (a), In-Plane (b) Düzlemleri İçin $(\Delta H/T)^{-1}$ Bağıntısı	45



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo

Sayfa

3.1. Demir Gurubu İyonlarının p Etkin Magneton Sayıları	17
3.2. Serbest d ⁿ İyonlarının Taban Durumunun Özellikleri	20
3.3. D İyonları İçin Seçilmiş Kristal Alan Parametre İşaretleri	22
4.1 Rutile Yapısında Oktahedral Pozisyonların Özaksen Takımları	34
4.2 Rutilin Fiziksel Özellikleri	35



1. GİRİŞ

Son yıllarda spintronik adını alan, mikroelektronikğin yeni dalı hızla gelişmektedir. Spintronikten bahsederken, sadece elektron yükü değil, aynı anda onun quantum – mekaniksel momentumu, spini kullanmayı göz önünde bulunduruyorlar. Uzmanlara göre, elektronun spin özellikleriyle yönetebilmek, ilmi ve teknik dallarda yeni seviyeye çıkmak demektir. Hatta şimdi yeni teknolojiye dayalı yüksek kapasiteye sahip RAM'lar, hard diskler örnekleri hazırdır.

Spintronik prensiplerine dayanan elementlerin en ilginç tarafı ise klasik mikroelektronik şemalarda kullanılan elementleriyle (diyot ve tranzistörler) uyum sağlaması. Diğer sözle, klasik şemoteknik prensipleri üzerinde yarıiletken – manyetoelektronik kombine aletler yapılabilmesidir.

İlk olarak spin özelliklerini kullanan aletler 1988 yılında GMR (Giant Magneto Resistance — Dev Manyeto Direnç) olayı keşfedilmesinden sonra ortaya çıktı. GMR olayının temelinde elementlerin ferromanyetik matdeler içeren bölgelerinin durumuna bağlı olan direnci değiştirilmesidir. Dev manyetorezistans olayı esaslı elementler en kolay şekilde çok katmanlı ince filmlerde, ferromanyetik ve manyetik olmayan tabakaları sıralayarak, yapılabilir. En basit alet, GMR - valf, manyetik olmayan metalle (Cu, Al) bölünmüş iki ferromanyetik (Ni, Co, Fe bileşimleri) tabakadan, üstten antiferromanyetik, alttan substrate kaplanmadan oluşmaktadır. Ferromanyetik tabakalarda alanlar paralel ve antiparalel yönlerdeyken, direnç 5 – 10% fark ediyor, bu değer hızlı (yarıiletkenlere göre onlarca kat yüksek) ve enerjiden bağımsız olması önemli olan logic şemalar tasarımı için yeterlidir.

Spin valfin diğer türünde, MTJ spin valve, (Magnetic Tunnel Junction — MTJ), tunnel manyetik geçiş olayı kullanılmaktadır. MTJ – valf yapısı GMR'ye benzer, fakat ayırıcı katman olarak metal yerine alüminyum oksit (Al_2O_3), yani yalıtkan kullanılmaktadır. MTJ valf açık durumunda ferromanyetik düzlemlerde mıknatıslanma vektörleri paraleldir ve aynı spin yönüne sahip elektronların tunelleme olasılığı yüksektir, dolayısıyla direnç minimuma inmektedir. Ferromanyetik düzlemlerde mıknatıslanma vektörleri farklı yönlerdeyse direnç daha yüksektir ve iki durumun direnç farkı oda sıcaklığında 30 – 50%'ye çıkıyor .

1990 yılı Alan Etkili Spin Tranzistörü (Field-Effect Spin Transistor) tasarımı ile anılıyor. Bu tasarım, iki amerikan bilimadamı Supriyo Datta ve Biswajit Das özel teori geliştirme sonucu ortaya çıktı. Bu tür tranzistörde giriş (source) ve çıkış (drain) manyetizasyonları birbirine paralel, arasında yarıiletken madde olan ferromanyetik tabakalardan yapılmıştır. Aralarında olan yarıiletken üzerine altın elektrod gate görevini yapmaktadır. Girişten yarıiletkene enjekte edilen elektronların spinleri giriş elektrodun manyetizasyonuna paraleldir. Gate potansiyali 0 olduğu zaman spin-polarize edilmiş elektron manyetizasyonu aynı yönde olan çıkış elektroduna geçebiliyor ve akım gözlenmektedir. Gate elektroduna potansiyal verilirse, elektrik alan etkisi ile hareket eden elektronların spin yönü presesyon yaparak tersine çevrilebilir. Dolayısıyla, elektronlar çıkışa geçemiyorlar ve transiztor kapanıyor.

GMR valflerin en geniş kullanım alanı şu anda sabit disklerde kullanılan okuma/yazma kafacıkları ve enerji bağımsız yüksek yoğunlukta veri saklama özelliğine sahip olan Manyetik RAM'lardadır. Bilinen teknoloji günümüzde 146 Gbit /inch² yoğunlukta saklayan ve 420 Mbit/sec hızında veri ileten harddiskleri seri üretime başlamıştır. Verileri enerjiden bağımsız saklayan MRAM'larda MTJ ve histerezis olayları veri okuma ve yazma için kullanılmaktadırlar. Şu an MRAM'lerin okuma/yazma döngü zamanı 50 ns aşmamaktadır ve ileride daha az olacaktır. Dolayısıyla, bu tür RAM'ler hem Flash teknolojisine hem klasik RAM'lere rakip çıkması bekleniyor.

Diğer yandan GMR galvanik izoletörler optoelektronik izoletörlerin yerine olarak kullanılabilir, üstelik optik cihazlara göre onlarca defa daha hızlı ve teknolojik potansiyalleri daha yüksektir.

Spintronik cihazlar araştırmasında çok önemli alan olarak spin polarize edilmiş elektronların metalden yarıiletkene geçişleri ve bu geçişlerin özellikleri incelenmektedir. Bu tür injeksiyonlar önce teorik olarak, sonra deneysel oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Aynı zamanda manyetik yarıiletken ve yarımetalik ferromanyet gibi yeni tür malzemeler aramalar da iyi sonuçlar verirse şu anda yapılan cihazların kabiliyetini arttıracaktır. Ferromanyetik yarıiletkenlerin buluşu spin polarize edilmiş elektronlar kaynağı olarak kullanılmasına imkan verir.

Geniş aralıklı TiO_2 yarıiletken kristalin, eşsiz optik özelliklere sahip olması nedeniyle (kırılma endesi, dielektrik sabiti, gözlenen ve infrared ışıkları geçirme), araştırmaları uzun süre yapılmaktadır. Ancak, Y.Matsumoto tarafından oda sıcaklığında $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0-0,08$) sisteminde ferromanyetizm bulunması bu kristale, spintronikte kullanılabilir manyetik ve optik özelliklerini kullanmak açısından, olan ilgiyi arttırdı.

Bu çalışmanın amacı :

- EPR metodunu kullanarak rutil TiO_2 kristalinde, iyon implante yöntemiyle yerleştirilen Co paramanyetik merkezleri incelemektir.
- Implante edilmiş Co iyonların manyetik özelliklerine etrafında bulunan TiO_2 yapının etkisini ve fırınlama prosedürünün Co içeren TiO_2 yapısının manyetik özelliklerini nasıl etkilediği araştırmak.
- Farklı düzlemde kesilen TiO_2 alttaşlarında oluşturulmuş paramanyetik merkezlerin özelliklerini incelemek.

Bu çalışmalarda kullanılan (100) ve (001) düzlemlerine göre kesilen alttaşlarda 40 keV enerjili Co^+ iyonlar implante edilip, sonra 600 ve 950°C sıcaklığında atmosfer şartlarında fırınlanarak hazırlanmıştır. EPR ölçümleri sabit manyetik alan yönün alttaş düzlemine paralel ve dik olan düzlemlerde çevirerek yapılmıştır. Co^{2+} merkezlerine ait aşırı ince yapıya sahip olan spektralar gözlenildi. EPR spektraların aşırı ince yapısı ve çok kuvvetli anizotropisi rutil kristalinde Co^{2+} iyonlarının oktaedrik pozisyonlara yerleşmesini gösterdi. Çalışmada aşırı ince yapı çizgilerin açısal bağımlılıkların analizleri farklı düzlemlerde matematiksel simulasyonu kullanarak yapılmıştır. Bu simulasyonun sonucunda, çok güçlü anizotropi gösteren g-faktör ve elektron-çekirdek etkileşme tenzörü bileşenleri elde edilmiştir.

Sıcaklık bağımlı Co^{2+} iyonların aşırı ince yapı çizgi genişliği incelendi ve spin-yapı relaksasyon sabiti τ_1 , ve taban durumuna en yakın uyarılmış kramers dupletine kadar aralık δ bulunmuştur.

2. ESR SPEKTROSKOPİSİNİN PRENSİPLERİ

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Elektron Spin Rezonans (ESR) fenomeni 1944 yılında Evgeniy Zavoyskiy (Kazan Devlet Üniversitesi) tarafından keşfedilmiştir. Çalışmalarda sabit manyetik alana yerleştirilmiş paramanyetik bir örneğin değişken elektromanyetik alanı emmesi gözlemlenmiştir. Fakat bu soğurma seçkin yani rezonans bir şekilde sürüyordu, çünkü sabit manyetik alan gücü ve değişken elektromanyetik alanı frekansı arasında belli bir orantıda oluşabiliyordu. Dolayısıyla bu fenomena Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ismini aldı. EPR yöntemi fizik, kimya, biyoloji ve tıp alanlarında geniş bir kullanıma sunuldu. Bu çalışmada yanı sıra ESR'nin temelleri, spektrometre şeması, EPR yöntemiyle elde edilen bilgilerin esası anlatılmaktadır.

2.1 Paramanyetizma

Atom ve moleküllerin manyetik özellikleri elektronlar, atom çekirdeği içeren proton ve nötronların manyetik momentlerinden oluşur. Çekirdeklerin manyetik momentleri elektronlara göre çok küçüktür, dolayısıyla atomun manyetik momenti genelde elektronların manyetik momentlerine eşit sayılır. Atomdaki elektronların manyetik özellikleri çekirdek etrafında yörünge (yörünge mekanik moment) ve kendi etrafında öz mekanik (spin mekanik moment) hareketinden kaynaklanır.

Atom ve moleküller elektronik yapılarına göre manyetik özellikleriyle ayrılabilir. Sıfırdan farklı manyetik momentlere sahip olan moleküllerden oluşan maddelere paramagnetik denir. Paramagnetik örneğin toplam manyetik momenti $\mathbf{M}$ yapısında bulunan paramagnetik parçacıkların manyetik momentleri μ 'den oluşur.

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mu_i , \quad (2.1)$$

N - paramagnetik parçacıkların sayısı.

Dış manyetik alan $\mathbf{H}_0$ sıfıra eşit ise, toplam manyetik momenti $\mathbf{M}$ paramagnetik parçacıkların kaotik hareketleri dolayı sıfırdır ($\mathbf{M} = \mathbf{0}$). Eğer örnek sıfırdan farklı manyetik alan $\mathbf{H}_0$ içinde ise, paramagnetik parçacıkların manyetik momentleri $\mathbf{H}_0$ alan vektörüne göre dizilirler ve toplam manyetik momenti $\mathbf{M}$ de artıyor (örnek mıknatıslanıyor). Manyetik alan $\mathbf{H}_0$ ne kadar büyükse, mıknatıslanma da buna bağlı olarak artıyor. Hafif manyetik alanlarda $\mathbf{M}$ ile $\mathbf{H}_0$ arasında aşağıdaki bağlantı yer alıyor:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_0 \quad (2.2)$$

χ – manyetik alınganlık ($\chi \sim 10^{-3} - 10^{-6}$). Paramagnetik maddelerde toplam manyetik moment $\mathbf{M}$ dış manyetik alanı $\mathbf{H}_0$ vektörüne göre yöneliyor, numunenin potansiyal enerjisi manyetik alanda azalıyor:

$$E = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0 < 0 \quad (2.3)$$

ve paramagnetik örnek mıknatıs alan içine çekiliyor.

Serbest paramagnetik atomun manyetik özelliklerini araştıralım. Quantum mekanik kurallarına göre, elektronun yöreng mekanik momentü

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2.4)$$

burda l – yöreng quantum sayı, $\hbar = h / (2\pi) = 1,0545 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ – Plank sabiti. Yöreng manyetik moment ise

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\beta \quad (2.5)$$

burda $\beta = e\hbar/(2mc) = 9,724 \cdot 10^{-21} \text{ erg/Gs}$ – Bohr magnetonu, e – elektron yükü, m – elektron ağırlığı, c – vakuumda elektromanyetik dalga hızı. Yöreng manyetik momentinin elektronun yöreng mekanik momentine oranı manyetomekanik oranı veya g-faktör denir ve $e/(2mc)$ biriminde ölçenir. Elektronun sadece yöreng hareketi dikkate alınan manyetizmada g-faktör $g_{\text{yör}}=1$.

Elektron buna dahil özmekanik momenta (spin) ve özmanyetik momente sahiptir. Spin mekanik ve spin manyetik momentleri aşağıdaki gibidir:

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (2.6)$$

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\beta \quad (2.7)$$

s – spin quantum sayı, $s = 1/2$. Serbest elektron için g-faktör $g_s = 2$.

Bir serbest atom birkaç elektron içeriyorsa, atomun manyetik özellikleri toplam yörenge quantum **L**, toplam spin quantum **S** ve tam quantum **J** sayılarla karakterize olacak. Hafif atomlar için

$$L = \sum_i l_i, \quad S = \sum_i s_i \quad (2.8)$$

$$J = |L + S|, \dots, |L - S| \quad (2.9)$$

Bu durumda g -faktör Lande formülüne göre hesaplanır

$$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1) \quad (2.10)$$

S = 0 ise, $g = 1$, **L** = 0 ise, $g = 2$. Başka durumlarda $1 < g < 2$ dir.

L, **S**, **J** quantum sayılarına atomda farklı enerji seviyeler denk gelir. Atomun elektron durumu buna üstün m_L , m_S , m_J manyetik quantum sayılarla da karakterize edilir. Bu sayılar seçilmiş bir aksene göre yörenge, spin ve toplam momentların bileşenlerini gösterir ve

$$\begin{aligned} m_L &= L, L-1, \dots, -(L-1), -L \\ m_S &= S, S-1, \dots, -(S-1), -S \\ m_L &= J, J-1, \dots, -(J-1), -J \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dış manyetik alanın etkisi olmadığı zaman küresel simetrik atomda farklı quantum sayılarla ifade edilen enerji seviyeler üstüste biniyor, bu duruma manyetik quantum sayıdan dejenere sistem denir.

Dış manyetik alan etkisinde olan atom için **H**₀ aksende yörenge, spin ve toplam açısal momentların bileşenlerini bulabiliriz ve sistemin dejenere durumu kalkıyor - m_L , m_S , m_J manyetik quantum sayılara farklı enerji seviyeler karşılık gelmektedir. Deneysel olarak bu olay enerji seviyelerin yarılmaları ile gözlenmektedir. İlk olarak dış manyetik alanda enerji seviyelerin yarılmaları 1896 yılında Hollandalı fizikçi Zeeman tarafından keşfedilmiştir. Elektron Spin Rezonans (ESR) veya Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) aslında Zeeman etkisini araştırma yöntemidir.

Sabit manyetik alanda bulunan paramanyetik maddeye aynı zamanda genliği küçük olan bir değişken elektromanyetik dalga yöneltirsek, H_0 sabit alan gücü ve $H_1(t)$ değişken manyetik alanın frekansı ν belli bir seviyeye gelince elektromanyetik dalganın soğrulması gözlenmektedir. Genellikle bu olay sadece alanların bir birine dik olduğu zaman gerçekleşebilir. Ortaya çıkan manyetik rezonans olayı hem klasik hem quantum fizik yaklaşımlar kullanarak anlatılabilir.

2.1.1 ESR'de Quantum Mekaniksel Yaklaşım

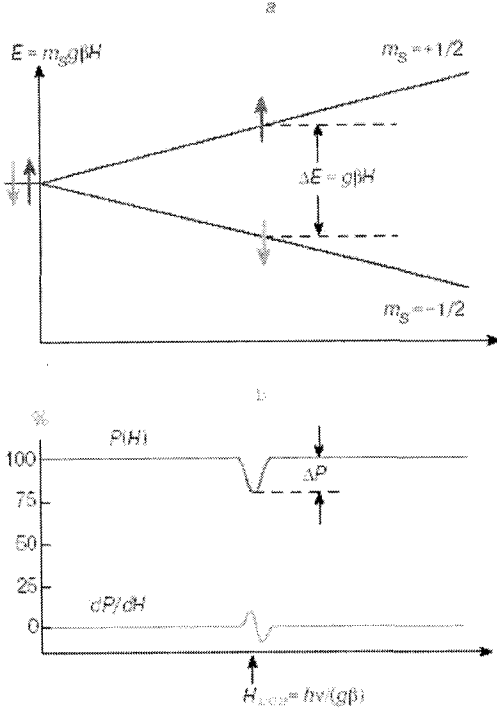
EPR olayını anlamak için serbest iyon veya paramanyetik atomun enerji seviyesine H_0 sabit ve $H_1(t)$ değişken manyetik alanların etkilerini genel olarak birlikte bakmalıyız. Atomun manyetik özellikleri toplam manyetik momentu $\mathbf{J}$ quantum sayısı ile tanımlansada olaya en basit şekilde bakmak için sadece toplam spin moment $\mathbf{S}$ dikkate alalım.

Dış manyetik alan yokken serbest atomun enerjisi spinin açısından bağımsızdır. H_0 dış manyetik alan altında ise enerji seviyeleri m_s sayısına göre $2S+1$ seviyeye yarıyor:

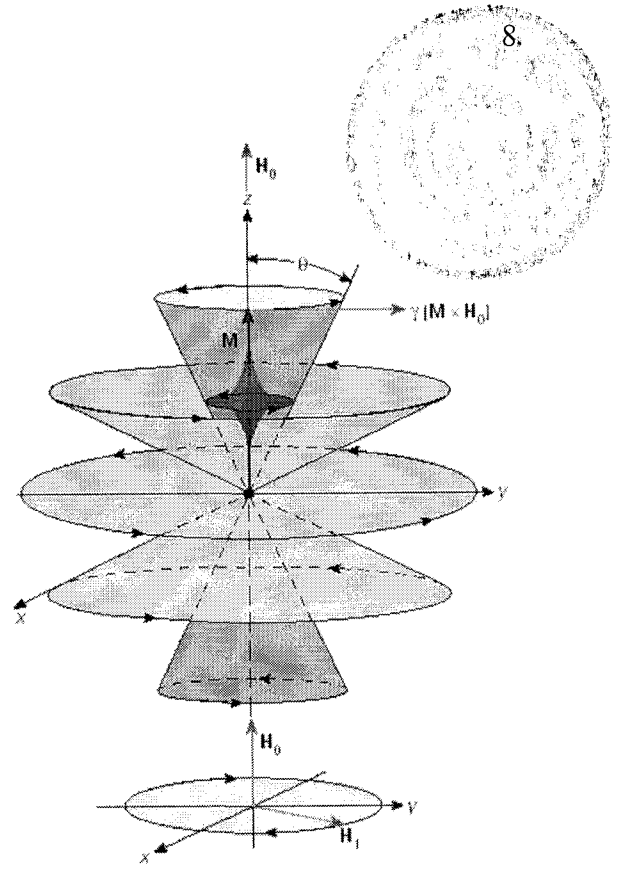
$$E(m_s) = m_s g \beta H_0, \quad (2.12)$$

burda $m_s = S, S-1, \dots, -(S-1), S$.

En basit durumda bir çiftlenmemiş elektron için $S = 1/2$ ve ortaya iki Zeeman enerji seviyesi çıkıyor, $m_s = \pm 1/2$, onların aralarındaki genlik ise $\Delta E = g \beta H_0$ olarak hesaplanır. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1 Spin Enerji Seviyesi Yarılması ve Seviyeler Arası Geçiş a) elektronun enerji seviyesi dış manyetik alan etkisi altında yarılması. b) numuneden geçen mikrodalga şiddetinin dış manyetik alana göre değişimi (üstte), mikrodalga şiddetinin dış manyetik alana göre birinci türevi (altta)



Şekil 2.2 M Manyetik Momentunun Dış Sabit Alan Vektörü H_0 Etrafında Presesyonu.

Spinler sistemine etki eden ν frekanslı elektromanyetik dalga quantların enerjisi enerji seviyeler arası enerjisine eşitse, yani $h\nu = g\beta H_0$, bu ışıma enerji seviyeler arasında geçiş doğuracaktır. Bu sefer, H_0 sabit manyetik alana dik olan $H_1(t)$ değişken elektromanyetik alan hem aşağıdan yukarıya hem yukarıdan aşağıya geçiş doğuracak. Bu geçişler spinlerin yönlerini de değiştirmektedir (Şekil 2.2). Quantum mekaniğin yasalarına göre, sadece $\Delta m_s = \pm 1$ kuralına uyan geçişler mümkündür. Bu tür geçişlere izinli geçiş denir. Yukarıya yönelen geçiş enerji soğurmasıyla geçiyor, aşağıya doğru ise, $\Delta E = g\beta H_0$ enerjili quant ışımadır.

Termodinamik denge durumunda alt ve üst seviyeler doluluk oranı farklıdır ve Boltzmann dağılımına göre,

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2.13)$$

burda N_1 ve N_2 manyetik momentunun projeksiyonu $m_s=1/2$ ve $-1/2$ olan spinler sayısı, k – Boltzmann sabiti, T – sıcaklık (K). Alt seviyeler usttekilere göre her zaman daha dolu olduğundan ($N_2/N_1 < 1$), elektromanyetik dalga etkisiyle alttaki seviyeden yukarıya (yani enerji soğrulmasına neden olan) geçişler ters yönde olan (yani enerji ışıyan) geçişlerin sayısına göre daha fazla olmaktadır. Dolayısıyla paramanyetik örnek enerji soğurmaktadır. Enerji seviyeler arası çok küçük olduğundan ($\Delta E \ll kT$) etkin dalga frekansı radiofrekans aralığındadır ($\nu \sim 3 \text{ cm}$, eğer $H_0 \sim 3300 \text{ Oe}$).

Fakat, elektronların tümü bağımsız bir sistem olarak kabul edersek, ESR olayını anlatmak mümkün olmayacaktır. Elektronların bir biriyle bağlı olan spin sistemi olarak ve bu sistemi kristal yapıyı oluşturan atomlar ile birlikte incelenmesi gerekmektedir. Aksi takdirde, belli bir süre sonra, enerji seviyelerin elektron sayısı N_1 ve N_2 eşitlenecek ve enerji soğrulması olmayacak, gerçekte ise rezonans olayında enerji devamlı olarak soğrulmaktadır.

Rezonansa giren sistemin enerjisi absorbe etmesinin nedenini anlamak için manyetik relaksasyon proseslerini dikkate almamız gerekmektedir. Bu olay paramanyetik momentlar ve kristal yapı arasında etkileşme sonucu olarak ortaya çıkıyor. Kristal yapı, geniş anlamda spinler enerji verebileceği her çeşit ısısal özgürlük seviyesi olarak geçmektedir. Hızlı geçen ışımasız spin relaksasyonu sonucu sistem taban durumuna geçebiliyor ve neticede enerji soğuran geçiş sayısı her zaman ışımalı geçişten fazladır.

2.1.2 ESR'de Klasik Yaklaşım

Numunenin paramanyetik özellikleri içeren parçacıkların μ_i manyetik momentlarıyla ifade edildiğini varsayalım. Dış manyetik alan olmadığı zaman tüm parçacıkların spinleri kaotik şekilde yönlendirilmiştir ve toplam manyetik moment sıfıra eşittir. Manyetik alan içinde ise numunede toplam manyetik moment $\mathbf{M}$ oluşmaktadır ve sabit alanda $\mathbf{M}$ 'in zaman ortalaması dış alana paraleldir, toplam manyetik moment vektörü $\mathbf{M}$ dış manyetik alan $\mathbf{H}_0$ etrafında dönmektedir, $\mathbf{J}$ mekanik

torka sahiptir. Toplam manyetik moment mekanik momentıyla orantılıdır: $M = \gamma J$.

$\mathbf{H}_0$ alanında $\mathbf{M}$ için torq denklemi:

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma [\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_0], \quad (2.14)$$

burda γ - manyetik momentumun mekanik momenta oranı. Belli ki, $\mathbf{M}$ vektörü $\mathbf{H}_0$ etrafında $\omega_L = -\gamma H_0$ frekansla dönmektedir (Şekil 2.2).

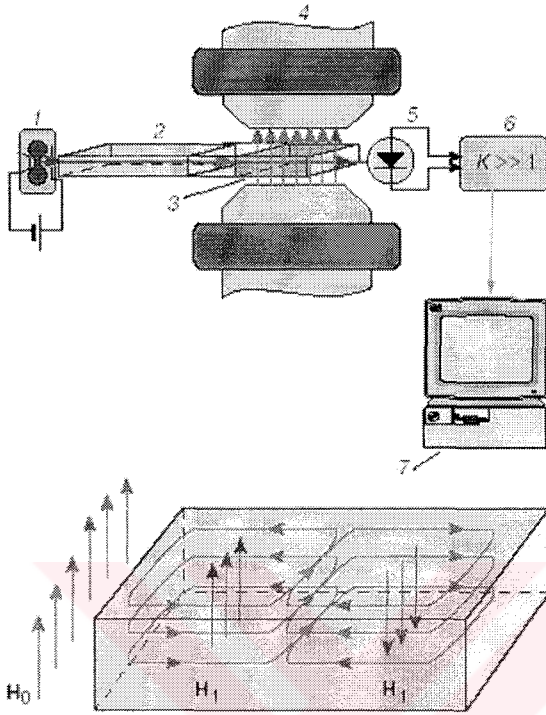
Numune $H_I(t)$ değişken hafif elektromanyetik dalga ile ışınlaniyorsa ($H_I \perp H_0$, $|H_I| \ll |H_0|$, H_I xy düzleminde polarize edilmiş ve frekansı $\omega_I = 2\pi\nu_I$), $\mathbf{M}$ vektörüne değişken alan tarafından $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_I(t)]$ torku etki eder. Frekanslar ω_I ve ω_L arasında büyük fark varsa, $H_I(t)$ alanının zamanla ortalama etkisi sıfırdır, rezonans durumunda ise ($\omega_I = \omega_L$) ek döngü torkun $|\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_I(t)|$ modülüsü sabit ve sıfırdan farklıdır. $H_I(t)$ alanının etkisi altında presesyon açısı θ periodik olarak değişecektir: mıknatıslanma vektörü xy düzlemi yanına yaklaşıp uzaklanacaktır (Şekil 2.2).

Dış alanda M manyetik momentin enerjisi $E = -(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) = -|M| \cdot |H| \cos \theta$. θ açısının büyümesi paramanyetiğin enerjisinin artmasını gösterir ($H_I(t)$ alanın enerjisini absorbe ederek), z aksine yaklaşması ise enerji ışıması anlamına geliyor. Bir period içinde bir ışıma ve bir soğurma işlemi yapılmaktadır ve toplam olarak enerji absorbe edilmemesi gerekirdi, fakat spinler absorbe etmiş enerjilerini ışımasız şekilde kristal yapıyla paylaşmaktadır. Sonuçta enerji soğurma oranı ışımadan daha fazladır. Rezonans oluşması için $\mathbf{H}_0$ alanında $\mathbf{M}(t)$ ve $\mathbf{H}_I(t)$ vektörlerin aynı yönde dönmesi şarttır.

Günümüzde ESR spektrometrelerinde frekanslar mikrodalga aralığında, yani dalga boyu $\lambda = 2 \text{ mm} - 10 \text{ cm}$ dalga kaynakları kullanılmaktadır. Deneysel olarak paramanyetik rezonans şartları iki yolla tespit edilebilir.

1. Sabit manyetik alanda bulunan numune üzerine düşen elektroanyetik dalga frekansını değiştirerek ışınlandırmak. Rezonans frekansında numune enerjiyi soğurmaya başlar. Bu tür şemalar ilk spektrometrelerde kullanılıyordu.
2. Geniş aralıkta frekans değiştirmek teknik olarak çok zordur, şimdi daha kolay yöntem kullanılmaktadır. Değişen alanın frekansı sabit

kalıyor, bu sefer $\mathbf{H}_0$ manyetik alanın şiddeti artırılıyor, ve $h\nu = g\beta H_{res}$ şartı sağlandığında rezonans olayı gözlenmektedir.



Şekil 2.3 a) ESR Spektrometre Basit Şeması: 1 – mikrodalga kaynağı, 2 – dalga kılavuzu, 3 - rezonatör, 4 – elektromıknatıs, 5 – mikrodalga detektörü, 6 – yükseltici, 7 – bilgisayar. b) kavitede manyetik (yatay) ve elektrik (dikey) kuvvet çizgilerinin dağılımı.

ESR spektrometresi genel olarak şu sistemlerden oluşmaktadır:

1. Mikrodalga kaynak jeneratörü. Bu amaçla Gan diyonu veya klistron denilen alet kullanılmaktadır. Spektrometreler 9 – 10 GHz frekansında çalışır, yani dalga boyu $\lambda = 3$ cm'dir. Verilen frekans aralığı X-Band olarak tanımlanır. Mikrodalga gücü 0 – 200 mW aralığında değişir.
2. Dalga kılavuzu – kesiminde dikdörtgen veya yuvarlak olan metalik borular, mikrodalga kaynağından numuneye ve numuneden algılayıcıya mikrodalga geçirici araçtır.
3. Rezonatör(kavite) – kullanacak dalga boyuna göre tasarlanmış kutudur. İçinde oluşan duran dalga özelliklerini göz önünde bulundurarak, kuvveti en yoğun olan yerde yani kavite merkezinde örnek

yerleştirilmelidir. Manyetik ve elektrik alanların kuvvet çizgileri Şekil_2.3'te gösterilmekte.

4. Elektromıknatis kutupları arasında rezonatör yerleştirilmektedir. Doğru akımı değiştirerek $H = 0 - 16$ kOe aralığında manyetik alan elde edilebilir. Daha büyük rakamlara (örneğin, $H = 50$ kOe, $\lambda \approx 2$ mm) ulaşabilmek için superiletken sistemli elektromıknatislar kullanılır.
5. Rezonans sinyalini algılayıcı detektör.
6. ESR sinyalini güçlendirici, detektörden gelen rezonans pikini güçlendirerek bilgisayara veya diğer bir gösterici alete yönlendiriyor.
7. Kullanılan spektrometrelerde bilgisayar sadece gelen sinyalleri kaydetmekte kalmıyor, aynı zamanda tüm işlemleri yürütmek ve spektrometre parametreleri kontrol altında tutmaktadır. Böylece, bilgisayar merkezi yönetim sistem durumuna gelmiş oluyor.

En basit tasarımlarda kavitedeki örnekten detektöre gelen mikrodalga şiddeti P sabit manyetik alan H_0 göre dağılımı, yani $P = P(H_0)$ ölçülmekte (Şekil 2.1 b, üst sinyal). Spektrometrelerin daha duyarlı olmaları için linear şekilde değişen sabit manyetik alan H_0 üzerine sinus olarak titreşen hafif modülasyon alan H_m yüklenmekte, dolayısıyla çıkışında rf alan şiddeti değişiminin birinci türevi dP/dH_0 elde edilir. Bunun gibi yöntemler spektrometrelerin hassasiyeti ve çözünürlüğü arttırmaktadır.

2.2 g-Faktör

ESR spektrumunda geçişin yerleşmesi tam olarak g-faktör ile bağlıdır ve g-faktörün değişmesi sinyal kaynağı konusunda önemli bilgiler vermektedir. Manyetik alanın rezonans değeri g-faktörle ters orantılıdır:

$$H_{res} = h\nu / (g\beta) \quad (2.15)$$

Serbest elektron için $g = 2$, elektron – pozitron vaküüm flüktüasyonu nedeniyle bu değer değişiyor ve $g = 2,0023$. Pek çok durumlarda g-faktör çok az değişmekte, fakat bu her zaman geçerli değildir. İncelediğimiz örneklerde atomlar serbest

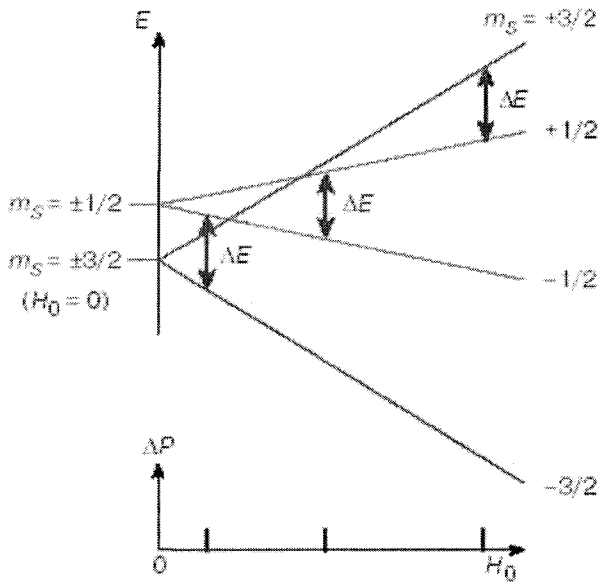
değildir, etrafında bulunan atomların anizotropik elektrik alanları, sıfır olan dış manyetik alanda Zeeman seviyelerin yarılması, güçlü spin – yörünge etkileşme olayları g-faktöre büyük etki göstermektedir.

2.3 ESR Spektrumunun İnce Yapısı

Katı maddelerde bulunan paramanyetik iyonlar etrafında bulunan atomların ve kristal yapısına göre değişen elektrik alan etkisi altındadır.

Kristal alan etkisiyle elektronların yörünge hareketleri değişmektedir, bunun sonucu olarak yörünge manyetik momentlar enerjileri değişmektedir.

Dolayısıyla, atomun spin ve yörünge momentları sıfırdan farklıysa spin – yörünge etkileşmesi nedeniyle toplam manyetik enerji seviyeleri yarılmaktadır. Neticede spektrumda bir çizgi yerine birkaç çizgi çıkıyor. Bu durumda ESR spektrumu ince yapıya sahip olması söz konusu. Atomda güçlü spin – yörünge etkileşme varsa, dış manyetik alan sıfır olmasına rağmen Zeeman enerji seviyeleri yarılması gözlenebilir.



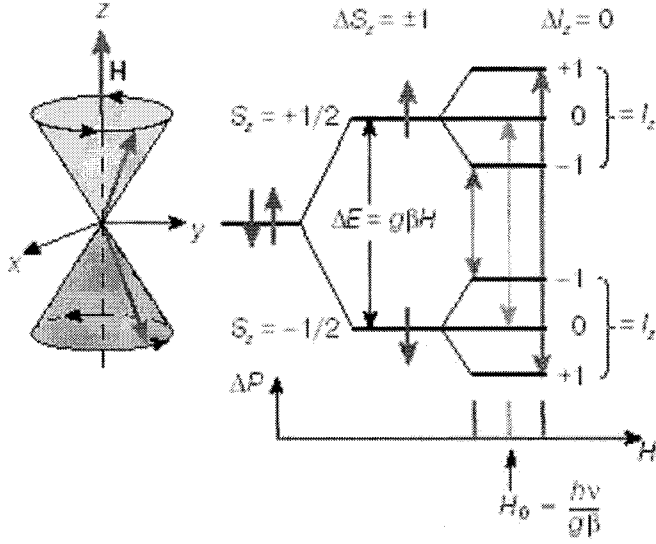
Şekil 2.4. Cr^{3+} Atomların ESR Spektrumu İnce Yapı Oluşması Şeması

Örnek olarak Cr^{3+} atomların ESR spektrumlarını inceleyelim. İyonda 3 çiftlenmemiş elektron bulunmakta, toplam spin $S = 3/2$, dolayısıyla, m_s 4 değer alabiliyor: $m_s = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Atomda gözlenen güçlü spin – yöreng e etkileşmesi $H_0 = 0$ durumunda bile enerji seviyelerin ikiye yarı lmasına neden oluyor: $m_s = \pm 3/2$ ve $m_s = \pm 1/2$ (Şekil 2.4). Dış manyetik alanda her enerji seviye ikiye yarı lmakta. Enerji seviyeler arasında geçiş kurallarına göre ($\Delta m_s = \pm 1$) rezonans koşulu ($\Delta E = g\beta H$) dış manyetik alanın üç değerinde gerçekleşecek ve spektrumda üç tane geçiş gözlenir, yani ESR spektrumun ince yapısı ortaya çıkar.

2.4 ESR Spektrumunun Aşırı İnce Yapısı

Paramanyetik numune çiftlenmemiş elektronlar dahil manyetik momentuma sahip olan çekirdekler içeriyorsa, ESR spektrumda elektron ve çekirdek momentumlar etkileşmesi sonucu aşırı ince yapı ortaya çıkıyor.

Örnek olarak NO molekülü inceleyebiliriz. Çiftlenmemiş elektron çekirdeğe yakın yerleşmişse, H_0 dış manyetik alan etkisine çekirdek manyetik moment μ_N ’dan kaynaklanan aşırı ince yapı enerjisi eklenir. Nitrojen çekirdek spini $I = 1$, ve quantum sayı I_z üç değer alabiliyor: $I_z = +1, 0, -1$. Çiftlenmemiş elektron ve çekirdek etkileşme sonucu her bir enerji seviye üç seviyeye yarı lmakta (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. ESR Spektumda Aşırı İnce Yapı Oluşmasını Gösteren Şema.

Değişen mikrodalga manyetik alanın etkisi nedeniyle oluşan seviyeler arası geçişler quantum mekanik kurallarına uymalıdır: $\Delta S_z = \pm 1$, (elektron spin proeksiyonu değişiyor), $\Delta I_z = 0$ (çekirdek spin proeksiyonu değişmiyor). Aşırı ince etkileşme sonucu olarak ESR spektrumunda üç çizgi ortaya çıkıyor.

2.5 Spektrum Çizgi Genişliği

İncelenen numunenin kristal yapısı dinamiği ve spinler arasında etkileşme yani relaksasyon prosesleri konusunda zengin bilgi ESR sinyaller çizgi genişliğiyle elde edilebilir. Hiçbir relaksasyon etkisi dikkate alınmadığı takdirde Zeeman seviyeleri sonsuz dar olacaktır. Gerçekte ise çiftlenmemiş elektronların diğer paramanyetik merkezler ve yapı ile etkileşme dolay bu enerji seviyeler genişlenmekte ve rezonans koşulları $\mathbf{H}_0$ manyetik alanının sadece bir değeri için değil, bir aralık için geçerlidir. Ne kadar spin – spin ve spin – yapı etkileşme güçlüyse, o kadar da spektrum çizgisi geniştir. Spinler ve yapı arası etkileşme manyetik rezonans teorisinde spin – yapı relaksasyon zamanı T_1 , spinler arası etkileşme spin –spin relaksasyon zamanı T_2 ile ifade edilir. ESR spektrum çizgi genişliği bu iki değere ters orantılıdır:

$$\Delta H \sim T_1^{-1}, T_2^{-1}. \quad (2.16)$$

T_1 ve T_2 relaksasyon zamanları paramanyetik merkezler tipine, etraflarına, sıcaklığa bağlıdır.



3. DEMİR GRUBU İYONLARI ÖZELLİĞİ

Elektron paramagnetizması gözlenen yerler şunlardır:

1. Toplam spin değerinin sıfır olmadığı sistemler, dolayısıyla tek sayıda elektrona sahip atom, molekül ve örgü kusurları. Örneğin organik serbest radikaller, alkali halojenlerde F merkezleri vb.
2. Yarı dolu iç yörüngelere sahip serbest atom ve iyonlar: geçiş elementlerine eş elektronik yapıda iyonlar, nadir toprak elementleri ve aktinyum grubu elementler.
3. Bazı çift elektronlu bileşikler, örneğin; oksijen molekülü ve organik çift radikaller
4. Metaller

3.1 Demir Grubu İyonları

Demir geçiş grubu olarak bilinen element tuzlarının deneysel magneton sayıları $p \equiv g(\sqrt{J(J+1)})$ denklemi ile uyumlu değildir.

Tablo 3.1. Demir Gurubu İyonlarının p Etkin Magneton Sayıları

Iyon	Atom düzeni	Temel düzey	$p(\text{hesap}) = g\sqrt{J(J+1)}$	$p(\text{hesap}) = 2\sqrt{S(S+1)}$	$p(\text{deney})$
$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1.55	1.73	1.8
V^{3+}	$3d^2$	$^2F_2$	1.63	2.83	2.8
$\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}$	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	0.77	3.87	3.8
$\text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$	$3d^4$	$^5D_0$	0	4.90	4.9
$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
Fe^{2+}	$3d^6$	$^5D_4$	6.70	4.90	5.4

Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

Değerler genelde $p \equiv 2(\sqrt{S(S+1)})$ magneton sayısı ile uyumlu olup sanki hiç yörünge momenti yokmuş gibi davranırlar. Bu durum yörünge momentinin kısıtlanması (quenching) olarak bilinir.

3.2 Demir Grubu Geçiş Metal İyonlarının Özellikleri

3.2.1 Kristal Alan Etkileri ve Yörünge Momentin Quench Edilmesi

Nadir toprak grubu ile demir grubu tuzların davranışlarındaki fark şudur: Nadir toprak iyonlarında paramagnetizmayı doğuran 4f kabuğu iyonun iç bölgesinde, 5s ve 5p kabuklarının altında yer alırken, demir iyon grubunda paramagnetizmayı doğuran 3d kabuğu, iyonun en dış bölgesindedir. 3d kabuğu, yakınında bulunan iyonların oluşturduğu düzgün olmayan ve şiddetli elektrik alandan etkilenir. Bu düzgün olmayan alana kristal alanı denir. Paramagnetik iyonların kristal alanıyla etkileşmesi iki önemli sonuç doğurur:

- 1) **L** ve **S** vektörlerinin çiftlenimi kırılır ve artık yörüngeler **J** değeriyle belirlenemez
- 2) Diğer yandan bir **L** değerine ait $(2L+1)$ sayıdaki alt durum serbest iyonda katlı iken kristal alanında yarırlar ve bu yarıma yörünge hareketinin magnetik momente katkısını azaltır.

Sabit bir çekirdeğe radyal doğrultuda uygulanan bir elektrik alanda klasik bir yörünge düzlemi kararlı olup tüm açısal momentum bileşenleri L_x , L_y , L_z sabittir. Kuantum teorisinde ise merkezcil bir alanda sadece açısal momentum bileşenlerinden biri, genellikle L_z , ve toplam yörünge açısal momentumunun karesi L^2 sabit olurlar. Merkezcil olmayan bir alanda yörünge düzlemi döner ve açısal

momentum bileşenleri sabit olmayıp ortalama değerleri sıfır olabilir. Kristal içinde L_z bir hareket sabiti olmadığı halde L^2 sabit olabilir. L_z nin ortalaması sıfır olduğunda açısal momentumun kısıtlanmasından söz edilir. Bir durumun magnetik momenti $\mu_B(\mathbf{L}+2\mathbf{S})$ magnetik moment operatörünün ortalama değeri ile verilir. Magnetik alan z yönünde ise magnetik momente yörünge katkısı, L_z nin kuantum beklenen değerine orantılı olacaktır. O halde L_z mekanik momenti kısıtlanmışsa yörünge magnetik momenti de kısıtlanmış olur.

Spin yörünge etkileşmesi hesaba katıldığında, yörünge momentinin bir bölümü spin yönünde çekilebilir. Bu etkileşme spin ve yörünge momentinin paralel olmasını tercih ediyorsa toplam magnetik moment, sadece spinden gelen katkıdan daha büyük olacak ve g faktörü de iki değerinden büyük olacaktır. Deneysel ölçümler spin-yörünge etkileşmesindeki işaret değişmesini doğrulamaktadır, yani kabuk yarıdan fazla doluyorsa $g > 2$, tam yarı doluyorsa $g = 2$ ve yarıdan az doluyorsa $g < 2$ olur.

3.3 Demir Grubu İyonlarının Kristal Alanda Enerji

Düzenleri

3.3.1 d-grup İyonların Taban Durumları

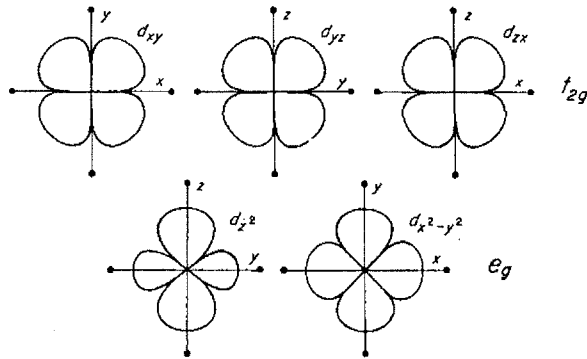
Verilen bir geçiş türünün EPR karakteristiklerini anlamak için anahtar, elektronların taban durum niteliklerini anlamalıyız. Çünkü genellikle diğer tüm durumların yerleşik olması için enerjileri çok yüksektir. Serbest iyon, yörüngesel olarak dejeneredir ($2L + 1$ kere) ve bu dejenerasyon ligandlar için elektrik alanın etkisi ile kalkar. Spin dejenerasyonları (serbest iyon için $2S + 1$) spin-orbit çiftlenmesi ile kaldırılır. Taban durumunun dejenerasyonu sonundaki iyonun lokal simetrisi ile belirlenir. İçerikli tanımlaması aşağıdaki gibi yapılabilir:

Tablo 3.2. Serbest d^n İyonlarının Taban Durumunun Özellikleri

n	S	L	J	Orbital dejenerasyonu	sembol	($3d^n$)
1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	5	$^2D_{3/2}$	$Sc^{2+}, Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}$
2	1	3	2	7	$^3F_2$	Ti^{2+}, V^{3+}, Cr^{4+}
3	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	7	$^4F_{3/2}$	$Ti^+, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}$
4	2	2	0	7	$^5D_0$	$V^+, Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}$
5	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	1	$^6S_{5/2}$	$Cr^+, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{4+}$
6	2	2	4	5	$^5D_4$	Mn^+, Fe^{2+}, Co^{3+}
7	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	7	$^4F_{9/2}$	Fe^+, Co^{2+}, Ni^{3+}
8	1	3	4	7	$^3F_4$	$Fe^0, Co^+, Ni^{2+}, Cu^{3+}$
9	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	5	$^2D_{5/2}$	Ni^+, Cu^{2+}

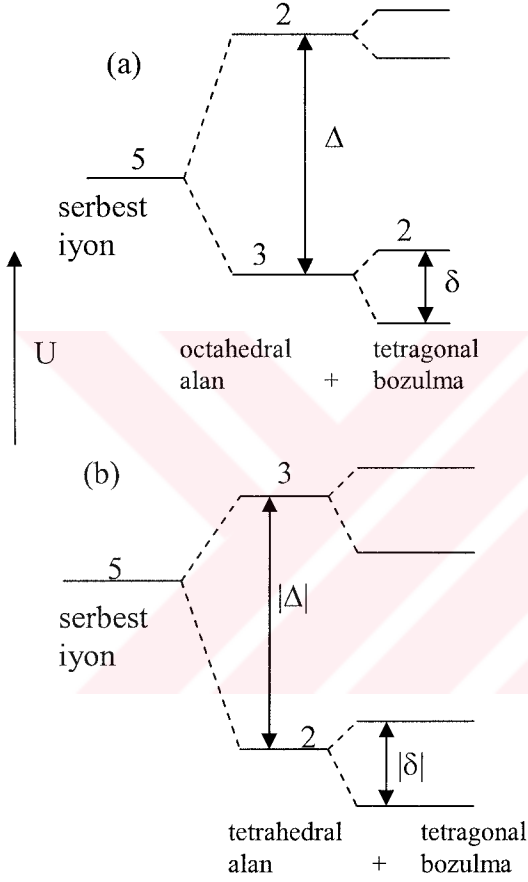
Negatif yükle yüklenmiş ligandların etrafında dolaşan serbest iyon olduğunu kabul edelim, kübik bir alanda yerleştirilmiştir.

Beş farklı d fonksiyonuna bakalım (Şekil 3.1), bunlar kübik-kristal alan hamiltoniyesinin öz fonksiyonlarıdır. Bu fonksiyonun karesi (veya lineer bir birleşimi) açık kabuk elektronlarının açılma dağılımını verir. Oktahedral durumda d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri, d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ olan negatif yüklerden daha uzaktadır, onun için onların kristal alandaki enerjisi daha düşüktür. Simetri nedeniyle, ilk üçü enerji bakımından eşittir, aynı şey sonraki ikisi için de geçerlidir. Yarılama bir Δ parametresi ile gösterilir.



Şekil 3.1. x, y, z Eksenlerindeki d Orbitallerinin Gösterimi. t_{2g} ve e_g Sembolleri Bir Oktahedral Elektrik Alandaki Bir d Elektronu İçin Triplet ve Doublet Durumları Belirtir.

Şimdi D-durumlu, toplam yörüngesel momentumu $L=S$ olan iyonları göz önüne alalım. Bir kristal alanda, enerji seviyelerindeki yarılmaların kuantum mekaniksel ölçümü, tüm böyle iyonlar için geçerlidir. Δ yarılma parametresi, kübik elektrik alan tipine ve d^n davranışlı elektron dağılımına bağlıdır. Alışılmış teoriksel grup notasyonu, üçlü dejenere durumlar için T_2 ve ikili dejenere durumlar için E , bu kübik durum için uygundur.



Şekil 3.2. Negatif Yükler Tarafından Oluşturulan Kristal Alanında d^1 veya d^6 İyonlarının Orbital Seviyelerinin Yarılmaları ve Dejenereasyonları: (a) Oktahedral Alan ($\Delta>0$) + Tetragonal Bozulma; (b) Tetrahedral Alan ($\Delta<0$) + Tetragonal Bozulma. d^4 ve d^9 İyonları İçin (a) Tetrahedral Alan ve (b) Oktahedral Alan Uygulanır.

Oktahedral ve kübik durumlarda g çift alt indis olarak kabul edilebilir (bu simetriler için işlemi ters simetri operatörü sağlayacaktır). (Şekil 3.2.a) oktahedral durumdaki D-durumlu d^1 ve d^6 iyonları için enerjileri belirler. Zıt enerji seviye düzeni (Şekil 3.2.b) tetrahedralde doğrudur. d^4 ve d^9 iyonları için bu şekiller şayet

oktahedral ve tetrahedral adlandırma aralarında değiştirilirse doğrudur. Böyle enerji düzenlerinin oluşumunun nedeni elektron ve hol durumlarının denk olmasındandır.

Bir sonraki varsayım bir kartezyen z-ekseni boyunca küpün uzatılması veya sıkıştırılması ile tetragonale indirgenmesidir. Oktahedral ve tetrahedral durumların her ikisi de (Şekil 3.2) gösterilmiştir. Enerji öz değerleri ve öz fonksiyon bileşenleri:

$$\begin{aligned}
 U_1 &= 3/5\Delta + 2/3\delta, d_{x^2-y^2} \\
 U_2 &= 3/5\Delta - 2/3\delta, d_{z^2} \\
 U_3 &= -2/5\Delta + 2/3\delta, d_{xy} \\
 U_{4,5} &= -2/5\Delta - 1/3\delta, d_{xz}, d_{yz}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

d durumlu iyonlar için Δ ve δ parametrelerinin işaretleri (Tablo 3.3)dedir.

Tablo 3.3. D İyonları İçin Seçilmiş Kristal Alan Parametre İşaretleri

d^1, d^6	d^4, d^9
$\Delta > 0, \delta > 0$	$\Delta < 0, \delta < 0$
$\Delta > 0, \delta < 0$	$\Delta < 0, \delta > 0$
$\Delta < 0, \delta > 0$	$\Delta > 0, \delta < 0$
$\Delta < 0, \delta < 0$	$\Delta > 0, \delta > 0$

Yukarıda şu ana kadar spin-orbit etkilerini ihmal ettik. Bu şimdi perturbasyon etkisi olarak getirilebilir ve bu da g , D matrislerinin formülasyonuna götürür.

Orbital dejenerasyonu olduğu zaman, mümkün hamiltoniyenini belirlemek için geliştirilmiş bir teknik kullanılmalıdır. Üstelik, hiç bir kristal alanı, tek sayılı çiftlenimsiz elektronların tüm dejenerasyonunu kaldıramaz. Kramers bir teorisini zaman-ters simetri varsayımına dayandırmıştır, hiçbir elektrik alanın etkisi bunu yapmayı başaramaz. Ama, dışardan uygulanan magnetik alanlar bunu yapabilir.

3.3.2 Spin-Orbit Çiftlenmesi ve A Matrisi

Serbest bir elektronun spin açısal momentumunun g faktörü 2.00232' ye eşittir. Radikal içeren moleküllerin çoğunun taban durumu, sıfır orbital açısal momentuma sahiptir, bu durumda serbest elektronun g faktörünün tam doğru olması beklenebilirdi, oysa, aşağıda gösterildiği gibi, spin taban durumuna uyarılmış durumlar ilave edilir ve gerçek taban durumda ortaya çıkan orbital açısal momentumun küçük bir miktarı oluşur.

Elektronları tartıştığımız zaman, onların magnetik momenti, spinden ve orbital açısal momentten gelen katkıların vektörel toplamıdır.

$$\mu = -\beta(\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \quad (3.2)$$

Burada L, atom veya iyonların varsayılan taban durumun konfigürasyonu için toplam elektronik orbital açısal momentum operatörüdür. Yalnızca orbital açısal momentum için g faktörü bire eşittir. Böylece, kolaylıkla H_z Zeeman hamiltonianı elde edilir.

Bazı atomlarda, spin ve orbital açısal momentumu, tüm spin- orbit etkileşme terimlerinde çiftlenir ve şöyle gösterilir:

$$H_{so} = \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (3.3)$$

Bu hamiltonian, elektronik Zeeman terimine ilave edilmelidir ve böylece :

$$H = H_z + H_{so} = \beta \mathbf{H}(\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (3.4)$$

olur. Bu, orbital açısal ve spin magnetik momentlerin çiftlenmesinden ve orbital momentumundan kaynaklanan magnetik alan enerjileridir.

$|G, Ms\rangle$ ile temsil edilen orbital olarak dejenere olmayan bir taban durum varsayalım. Burada G , özel dalga fonksiyonunu temsil eder ve Ms de spin durumudur:

$$U_G^{(1)} = \langle G, M_s | g_e \beta_e H_z | G, M_s \rangle + \langle G, M_s | (\beta_e H_z + \lambda S_z) L_z | G, M_s \rangle \quad (3.5)$$

İlk terim, sadece spinden gelen katkı olan elektron Zeeman enerjisiyi içerir. İkinci terim,

$$\langle M_s | \beta_e H_z + \lambda S_z | M_s \rangle \langle G | L_z | G \rangle$$

olarak yazılabilir. Orbital olarak dejenere olmayan bir durum için L 'nin beklenen değeri, spin-orbit etkileşmesinin yokluğunda sıfırdır. Bu yüzden ;

$$\langle G | L_z | G \rangle = 0$$

olur.

$$U_i^{(2)} = - \sum_{j \neq i} H_{ij} H_{ji} / (U_j^{(0)} - U_i^{(0)})$$

Hamiltonian matrisindeki her bir element için 2. ci perturbasyon düzeltmesi şöyle verilir:

$$(H)_{M_S, M_{S'}} = - \sum_{n \neq G} \left[\langle G, M_S | \beta_e \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S} L + g_e \beta_e \mathbf{H} \mathbf{S} | n, M_{S'} \rangle \right]^2 / (U_n^{(0)} - U_G^{(0)}) \quad (3.6)$$

toplam, tüm orbital durumlar üzerindendir. $g_e \beta_e \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ matris elemanları $\langle G | n \rangle = 0$ olduğu için yok olur. Böylece bu eşitliğin sağ tarafı şöyle kabul edilir:

$$(H)_{M_S, M_{S'}} = - \sum_{n \neq G} \left[\langle M_S | \beta_e \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S} | M_{S'} \rangle \langle G | L | n \rangle \right] \left[\langle n | L | G \rangle \langle M_{S'} | \beta_e \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S} | M_S \rangle \right] / (U_n^{(0)} - U_G^{(0)}) \quad (3.7)$$

(3.7) daki faktörlerin birlikte gruplandığını kabul etmek uygun olur,

$$-\sum_{n \neq G} [\langle G|L|n \rangle \langle n|L|G \rangle] / (U_n^0 - U_G^0) = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{yx} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{zx} & \Lambda_{zy} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = \Lambda \quad (3.8)$$

İki vektör matris elemanının çarpımı 3×3 lük bir matris oluşturur ve bu kez Λ , simetriktr. Matrisin ij.ci elemanı şöyle verilir:

$$\Lambda_{ij} = -\sum_{n \neq G} (\langle G|L_i|n \rangle \langle n|L_j|G \rangle) / (U_n^0 - U_G^0) \quad (3.9)$$

burada L_i ve L_j uygun x,y ve z yönlerindeki orbital açısal momentum operatörleridir. G durumunda $\langle L \rangle$ beklenen orbital değeri $2\lambda \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ spin operatörü ile verilir. (3.8) eşitliği (3.7) da yerine koyulursa şöyle olur:

$$(H)_{M_S, M_{S'}} = \langle M_S | (\beta^2 \mathbf{H} \mathbf{L} \mathbf{H} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \mathbf{A} \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{S}) | M_{S'} \rangle \quad (3.10)$$

(3.10) eşitliğinde sağdaki ilk terim tüm spin durumlarının enerjisine sabit bir katkı getirdiği kabul edilir ve sıcaklıktan bağımsız paramagnetizmayı temsil eder. Enerji seviyeleri arasında üst üste gelme olayı olmaz ve böylece spektroskopik ilişki gözlenmez. (3.10) daki matrisinin 2. ve 3. elemanları hamiltoniyeni oluşturuyor ve bunlar sadece spin değişkenleri üzerine etki ediyor. Eşitlik (3.4) den $g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ operatörü ile birleştirilirse H spin hamiltonian olarak adlandırılır ve

$$H = \beta \mathbf{H} (g_e \mathbf{I}_3 + 2\lambda \mathbf{A}) \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{S} = \beta \mathbf{H} g \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} \quad (3.11)$$

olur. Burada $\mathbf{I}_3$, (3×3)lük birim matristir.

$$g = g_e \mathbf{I}_3 + 2\lambda \mathbf{A} \quad (3.12)$$

$$\mathbf{D} = \lambda^2 \mathbf{A} \quad (3.13)$$

3.3.3 d-grup İyonların EPR Parametreleri

Bu konuda taban durumda orbital olarak dejenere olmayan değişik bir kristal alandaki farklı iyonları varsaymak uygun olur. Dejenere olmayan taban duruma sahip, birkaç D-durumlu iyon tiplerinin olduğuna dikkat edilmelidir. D(tetrahedral) ve D(kübik) iyonları en düşük E durumuna sahiptir, fakat daha ötedeki bir tetragonal dağılım orbital dejenerasyonunu kaldırır, z yönündeki bir sıkıştırma için, $|0\rangle = d_z^2$ durumu en düşük olur, diğer taraftan z boyunca uzatıldığı zaman, $[|+2\rangle + |-2\rangle]/\sqrt{2} = d_{x^2-y^2}$ durumları en düşük olur (3.1). Bir önceki durum ilk olarak varsayılır çünkü konuyu ele almak daha basittir.

Yukarıdaki (3.9) ve (3.12) eşitliklerinin kullanılması ile g-bileşenleri şöyle elde edilir:

$$g_z = g_{\parallel} = g_e + 2\lambda A_z = g_e \quad (3.14)$$

Burada $A_z = 0$ 'dır çünkü L_z , sadece aynı M_L bileşenli durumlar ile eşleşir. Daha da ötesi ;

$$g_x = g_{\perp} = g_e + 2\lambda A_x = g_e - 2\lambda \sum_{M_L \neq G} \langle G | L_x | M_L \rangle \langle M_L | L_x | G \rangle / (U_{M_L}^0 - U_G^0) \quad (3.15)$$

Sadece L_x ile $|0\rangle$ 'ın eşleştiği durumlar için $|+1\rangle$ ve $|-1\rangle$ 'dir ve bu yüzden ;

$$g_{\perp} = g_e - (2\lambda / \Delta) (\langle 0 | 1/2 L_- | +1 \rangle \langle +1 | 1/2 L_+ | 0 \rangle + \langle 0 | 1/2 L_+ | -1 \rangle \langle -1 | 1/2 L_- | 0 \rangle) \quad (3.16)$$

$$g_{\perp} = g_e - 6\lambda / \Delta \quad (3.17)$$

Aşağıdaki yaklaşımlar bu elemanların değerini verir,

$$\begin{aligned} \langle j, m+1 | J_+ | j, m \rangle &= [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2} \\ \langle j, m-1 | J_- | j, m \rangle &= [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.18)$$

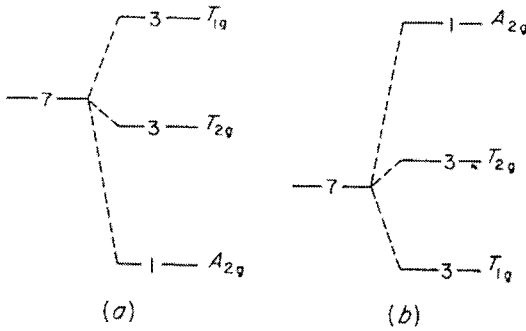
Bir $3d^1(tth+ttg)$ iyonu iyi bir örnek Ca_2PO_4Cl tek kristalinde katkılanırılmış CrO_4^{3-} deki Cr^{5+} iyonudur, burada $g_{||} = 1.994$ ve $g_{\perp} = 1.950$. Burada sıkıştırılmış bir tetrahedron ile ve $3d_z^2$ orbitalinde bulunan çiftlenmemiş elektron ile çalışma yapıldı:

Bir uzatılmış tetrahedron durumunda, g-faktörleri:

$$\begin{aligned} g_{||} &\approx g_e - 8\lambda / \Delta \\ g_{\perp} &\approx g_e - 2\lambda / \Delta \end{aligned} \quad (3.19)$$

$S > 1/2$ olan d^n iyonları için, $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ sıfır-alan terimi yazılır ve EPR karakteristiklerinde baskın olabilir. D matrisi spin-orbit çiftleniminden dolayı baskın olarak yükselir ve spin-spin etkileşmesinden daha ziyade, büyük anizotropik çizgi pozisyonu olmasına sebep olur.

F iyonlarının durumu da benzer sonuçları kabul eder. Bir oktahedral alandaki d^3 veya d^8 iyonları için, dejenere olmayan A_{2g} durumu en düşük olur, oysa d^2 veya d^7 iyonları için T_{1g} durumları en düşük olur(Şekil 3.3a ve 3.3b). Bir D-durumlu iyonunda olduğunun aksine, seviyelerin düzeni bir tetrahedral alanda ters çevrilir.



Şekil 3.3. Kristal Alanı Etkisiyle F Durumlu Bir İyonun Enerji Seviyelerinin Yarılması. (a) Bir Oktahedral Alandaki d^3 veya d^8 İyonları (b) Bir Oktahedral Alandaki d^2 ve d^7 İyonları. Bir Tetrahedral Alanda d^3 veya d^8 İyonları İçin Yarılmalar (a) nın Tersidir. d^2 ve d^7 İyonları İçin (b) nin Tersisi İle Gösterilir.

F- durumlu geçiş iyonunun özel bir örneğine yani serbest d^8 iyonunun ^3F taban durumuna bakalım. Oktahedral alanda, 7 katlı dejenere durum, kendi içinde iki tane

üçlü dejenere duruma (${}^3T_{1g}$ ve ${}^3T_{2g}$) ve bir tane birli dejenere olmayan duruma (${}^3A_{2g}$) yarılr. Bu (Şekil 3.3) de belirlenmiştir.

Oktahedral kristal alan enerjisi için 7×7 lik hamiltonian matrisinden, enerji öz değerleri bulunur:

$$\begin{aligned} U(T_{1g}) &= +3/5\Delta & \text{üçlü yarılrma} \\ U(T_{2g}) &= -1/5\Delta & \text{üçlü yarılrma} \\ U(A_{2g}) &= -6/5\Delta & \text{yarılrma yok} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Burada biz d^8 için $\Delta > 0$ alırız. Uygun öz durumlar:

$$\left\{ \begin{aligned} |t'_{-1}\rangle &= (3/8)^{1/2} |-1\rangle + (5/8)^{1/2} |+3\rangle \\ |t'_{+1}\rangle &= (3/8)^{1/2} |+1\rangle + (5/8)^{1/2} |-3\rangle \\ |t'_0\rangle &= |0\rangle \end{aligned} \right\} \quad (3.21)$$

$$\left\{ \begin{aligned} |t''_{+1}\rangle &= (5/8)^{1/2} |-1\rangle + (3/8)^{1/2} |+3\rangle \\ |t''_{-1}\rangle &= (5/8)^{1/2} |+1\rangle - (3/8)^{1/2} |-3\rangle \\ |t''_0\rangle &= (1/2)^{1/2} (|+2\rangle + |-2\rangle) \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

$$A_{2g} |a\rangle = (1/2)^{1/2} (|+2\rangle + |-2\rangle) \quad (3.23)$$

(t üzerindeki gösterim, hayali L_x' açısal momentum operatörün beklenen değerini belirtir, her bir üç katlılık için $L' = 1$ alıyor.)

Taban durumu dalga fonksiyonunda, spin-orbit çiftlenim etkilerinin ihmal edilmesiyle, sıfırıncı derece perturbasyon için başlangıç yapılabilir. $\mathbf{H}_{||z}$ manyetik alanındaki enerjiler Zeeman hamiltonianından gözlenir.

$$H_z = \beta_e \mathbf{H}_z (\mathbf{L}_z + g_e \mathbf{S}_z) \quad (3.24)$$

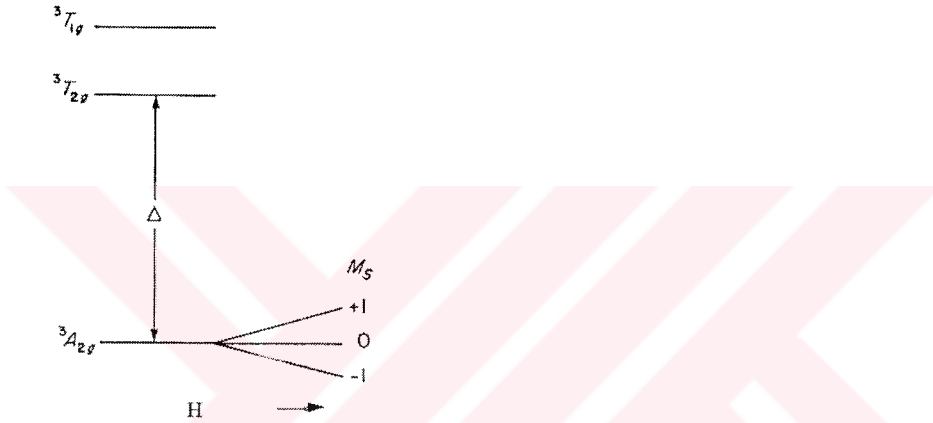
Taban durumda orbital dejenerasyonu olmadığı için, L_z katkısı sıfırdır. Spin içeren taban durum dalga fonksiyonu şöyle yazılabilir:

$$|G\rangle = 1/\sqrt{2}(|+2, m_s\rangle - |-2, m_s\rangle), m_s = 0, \pm 1 \quad (3.25)$$

böylece bir magnetik alandaki enerjiler (Şekil 3.4) dedir.

$$\begin{aligned} U_{\pm 1} &= \pm 2\beta_e H_z \\ U_0 &= 0 \end{aligned} \quad (3.26)$$

olur. $g_z = g_e$ yaklaşımı bu yüzdendir. Daha da ötesi, $g_x = g_y = g_e$, oktahedral simetrisinin gerektirdiği gibidir.



Şekil 3.4. Magnetik Oktahedral Kristal Alanlarda d^8 Durumlu İyonun Enerji Yarılımları. Burada Sıfır Alan Yarılması İhmal Edildi. Aynı Çizim Bir Tetrahedral Alanda d^2 İyonuna da Uygulanır.

Spin-orbit çiftlenim hamiltoniyeni H_{so} , taban durumuna, uyarılmış durumların bir katkısını getirir. Oktahedral simetriden daha düşük kristal alanlarda, $S=1$ için, bir sıfır-alan yarılması da olacaktır. Bu etkilerin hesaplanması en uygun (3.8) ve (3.9) eşitliklerindeki Λ ile yapılır. Alan oktahedral olduğu için, biz sadece köşegen olmayan fakat skaler (λI_3) olan bir matris umarız ve sadece Λ nın bir Λ_z bileşeninin hesaplanması yeter. Sadece Λ_z e katkı getiren uyarılmış durumlar, T_{2g} durumunun $|t''_0\rangle$ fonksiyonudur (3.22). T_{2g} durumları ve A_{2g} durumu arasındaki enerji dağılımını Δ olduğunu hatırlayalım (Şekil 3.4). Böylece;

$$\Lambda_z = -1/\sqrt{2} \left| \langle +2 | - \langle -2 | \right| L_z \left| 1/\sqrt{2}(|+2\rangle + |-2\rangle) \right|^2 / \Delta = -4/\Delta \quad (3.27)$$

(3.27) eşitliğini (3.12) de yerine koyarsak:

$$g_z = g_x = g_y = g_e - 8\lambda / \Delta \quad (3.28)$$

Böylece, burada beklendiği gibi g izotropiktir ve D matrisi sıfırdır. Taban seviyesine uyarılmış durumlar uzakta olduğu için, relaksasyon genişlemesi oluşmaz. Onun için $3d^8$ iyonlarının EPR spektrumu sık sık oda sıcaklığında veya 77°K de görülebilir.

3.4 Bir Oktahedral Simetrlili Kristal Alanda $3d^3$ V^{2+} , Cr^{3+} ,

Mn^{4+} (^4F , $L=3$, $S=3/2$) İyonlarının Yarılması

Geniş magnetik rezonans ve optiksel araştırmalar, baskın bir oktahedral alandaki Cr^{3+} iyonu üzerinde yoğunlaştı ve V^{2+} ve Mn^{4+} için de veriler elde edildi. Taban durumunda gözlenen rezonans spektrumu genellikle bir spin-quadruplet için beklenendir ve bunun g değeri serbest elektronun değerine yakındır ve ilkin küçük yarılma gözlenir. Cr^{3+} iyonunun spin hamiltoniyenini yazarsak:

$$H = (H_gS) + (SDS) + (SAI) \quad (3.29)$$

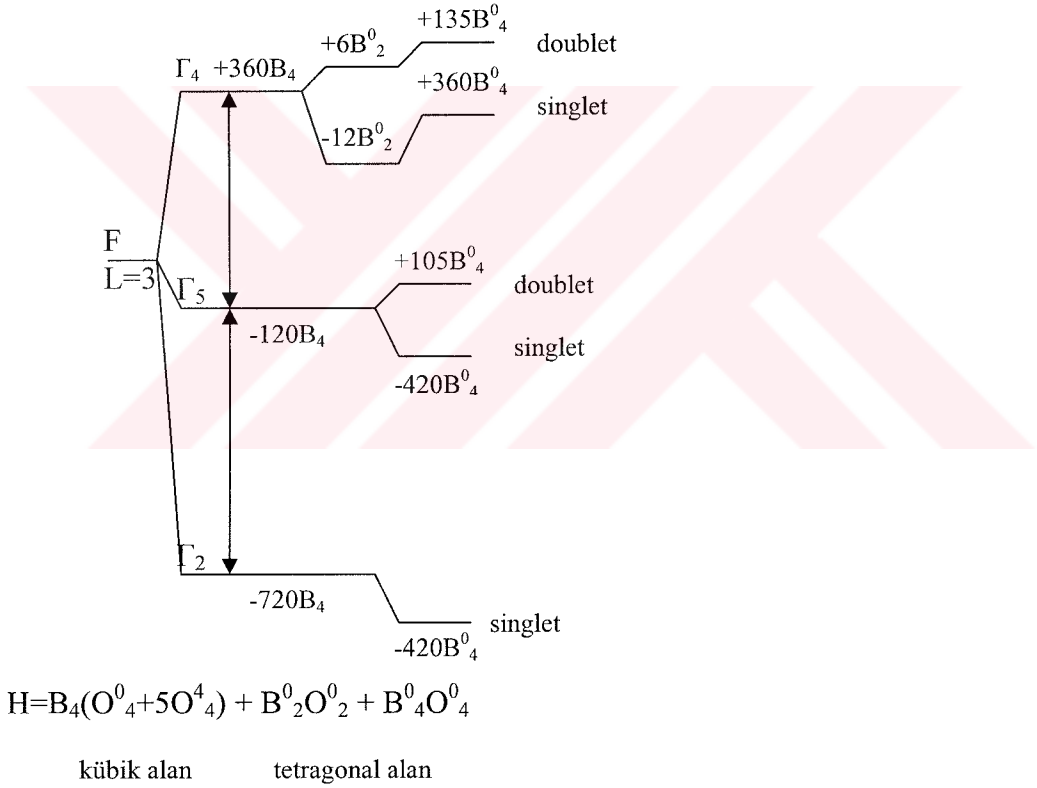
g yaklaşık olarak 1.98 bulunur ve anizotropisi küçüktür veya sıfırdır, ilk D yarılma parametresi 0.1 cm^{-1} düzeyindedir. Magnetik aşırı ince yapı, yaklaşık izotropiktir ve elektrik quadropol etkileşmesi çok küçüktür.

Bu sonuçlar, tek bir orbitali mevcut olan iyonun taban durumuna işaret eder, yüksek enerjili durumların tümü spin-orbital enerjisi ile karşılaştırılırsa daha yüksek enerjilidir. Bu kristal alan teorisi ile tutarlıdır, oktahedral alanlar için bu kristal alan teorisi, d^3 için bir tekli enerji seviyesi ima eder. Böylece, spin-orbit çiftlenimi ihmal edilirse, bir yarılmamış spin-quadruplet için g değeri serbest spin değerine eşit taban durumu bekleyebiliriz. Ancak Γ_2 tekli taban orbitali ve uyarılmış triplet Γ_5 (Γ_2 ve 2. uyarılmış triplet Γ_4 arasında değil) arasında spin-orbit çiftleniminin matris elemanları vardır. Şayet varsaydığımız açısai momentum $|l\rangle$ işareti ile Γ_5 triplet durumlarını adlandıırırsak ve 2. dereceden perturbasyon teorisini kullanırsak, taban

spin kudruplet için oktahedronun tetragonal veya trigonal eksenlerden eksenel simetrlili bozulmasının sonuçları uygun formda verilebilir.

Bu amaçlar için, Γ_5 , $l_z = \pm 1$ durumlarının bir Δ_1 miktarlı tekli taban orbital üzerine yayıldığını ve Γ_5 , $l_z = 0$ durumunun bir Δ_0 miktarlı tekli durum üzerine yayıldığını düşünelim. Δ_1 ve Δ_0 arasındaki fark bir tetragonal veya trigonal bozulmasından kaynaklanan Γ_5 tripletin yarılmasına eşittir. Dörtlü spin taban durumunu düzeltmeleri etkileşme matrisinin köşegen dışındaki elemanlarıyla verilir. Bu dörtlü durum $S=3/2$ li spin hamiltonian için fit edilebilir ve hamiltonianın formu:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_s - 8\lambda / \Delta_0 \\ g_{\perp} &= g_s - 8\lambda / \Delta_1 \end{aligned} \quad (3.30)$$



Şekil 3.5. F-durumlu iyonun Kübik ve Tetragonal Alanların İkinci ve Dördüncü Derece Terimlerinden Yarılımları.

İkinci derece perturbasyon enerji seviyeleri şöyledir:

$$\begin{aligned}
 W_{\pm 3/2} &= -9\lambda^2 / \Delta_0 - 6\lambda^2 / \Delta_1 \\
 W_{\pm 1/2} &= -\lambda^2 / \Delta_0 - 14\lambda^2 / \Delta_1 \\
 W_{\pm 3/2} - W_{\pm 1/2} &= -8\lambda^2 / \Delta_0 + 8\lambda^2 / \Delta_1 = 2D
 \end{aligned}
 \tag{3.31}$$

fakat D için bir trigonal bozulma olursa etkisi büyük olan üçüncü düzeltme vardır.

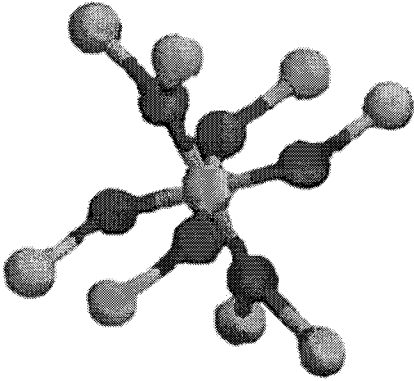
4. RUTİL KRİSTALLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

4.1 Rutil Minerali

Rutil çok ilginç ve önemli bir mineraldir. İsmi ise Latince’de *rutilus* (kırmızımsı) kelimesinin türevidir. Rutilin temeli Titanium Oxide TiO_2 ’dir. Fakat Fe, Ta, Nb, V, Sn, Si, Mn ve Cr gibi elementler de Ti atomunun yerini alabilir. Genel formülü AX_2 , A yukarıda sıralanan metalleri temsil eder, X yerinde Nitrojen N, flör F veya O oksijendir. X yerine oksijen O yerleşmişse dioksit MO_2 oluşuyor (M = Cr, Ge, Ir, Mo, Nb, Os, Pb, Ru, Sn, Te, Ti), flör F için MF_2 Fluorides - (M = Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Pd, Zn) ve N için Nitrides - Ti_2N (Antirutile).

4.2 Rutil Kristalin Yapısı

Rutil kristalinin birim hücre yapısında 9 tane Ti iyonu ve 6 adet O atomu mevcuttur (Şekil 4.1). Merkezde ve köşelerde Ti^{4+} iyonları yerleşmiştir.



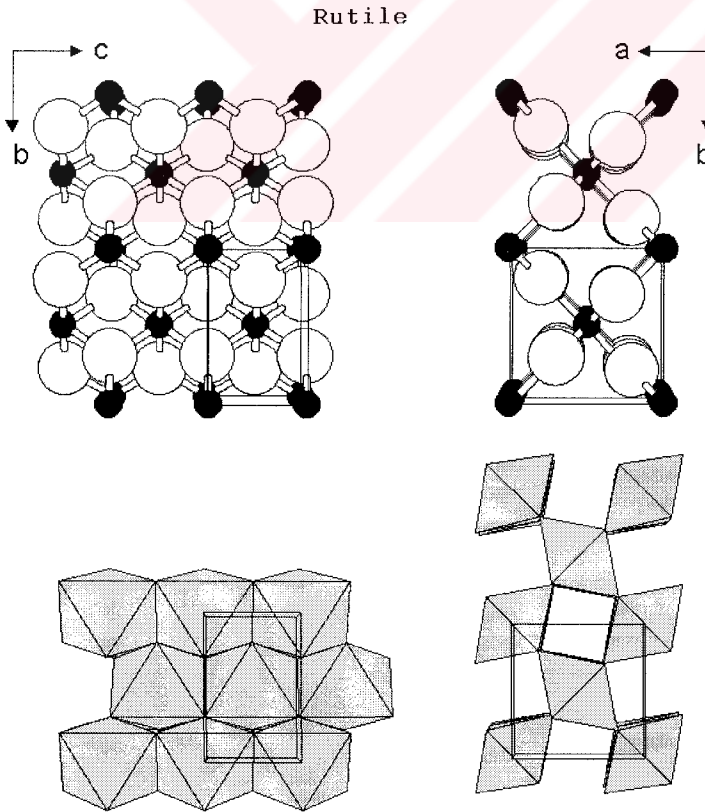
Şekil 4.1. Rutil’in Birim Hücre Yapısı.

Rutile kristal yapısında birim hücrede iki oktaedral simmetrili pozisyon bulunur. Bu pozisyonların doğrultuları Tablo 4.1 de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Rutile yapısında oktahedral pozisyonların özksen takımları

Hamiltonien ekseni	Kristaldeki doğrultuları	
X	$\begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{bmatrix}$	Takım I
Y	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	
Z	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	
X	$\begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \end{bmatrix}$	Takım II
Y	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	
Z	$\begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{bmatrix}$	

Görüldüğü gibi (Şekil 4.2), Ti iyonu iki farklı pozisyonda bulunuyor, birbirine 90 derece dönüşle geçebilmek üzere.



Şekil 4.2 Rutil Tipi Kristal Yapısı

4.3 Fiziksel Özellikleri

Tablo 4.2 Rutilin Fiziksel Özellikleri

<i>Stoichiometry</i>	AX_2
<i>Space Group</i>	$P4_2/mmm$
<i>PointGroup</i>	4mmm
$r(Ti^{+}), \text{\AA}$	0.745
$r(O), \text{\AA}$	1.26
$a, \text{\AA}$	4,5845
$c, \text{\AA}$	2,9533
$Vol, \text{\AA}^3$	62,07
<i>Molar hacmi:</i>	18,693
<i>Kristal sistemi</i>	Tetragonal sistemde kristallenir
<i>Sertliği</i>	6,5
<i>Yoğunluğu, g/cm³</i>	4,37
<i>İletkenlik</i>	Yalıtkan bir malzemedir
<i>Dielektrik tensörleri</i>	$K_1 = K_2 = 89, K_3 = 173$
<i>Erime sıcaklığı</i>	1840 °C
<i>Doğada bulunuş şekli</i>	Prizmatik kristaller halinde veya kuvars gibi diğer minerallerin içinde inklüzyonlar halinde bulunur
<i>Rengi ve çizgi rengi</i>	Doğada kırmızı, kahverengi ve siyah renkli olabilir. Çizgi rengi ise açık kahverengi beyazdır
<i>Tanıma özellikleri</i>	Kırmızı rengi parlaklığı ve hafifliği ile ayırt edilebilir. Mükemmel dilinimlidir. Kristalleri boyuna çizgili ve sık iğnemsî yapılıdır. İkizlenmesi vardır. Metalik parıltılı ve elmas parıltılı olan tipleri vardır. Yarı saydamdır. Kuvvetli çift kırma özelliklidir. Üfleçte erimez, asitlerden etkilenmez.
<i>Bulunduğu yer</i>	Genellikle doğada metamorfik (gnays) ve magmatik (granit) kayalarda ve siyah renkli kumlarda bulunur

4.4 Örneklerin Hazırlanması

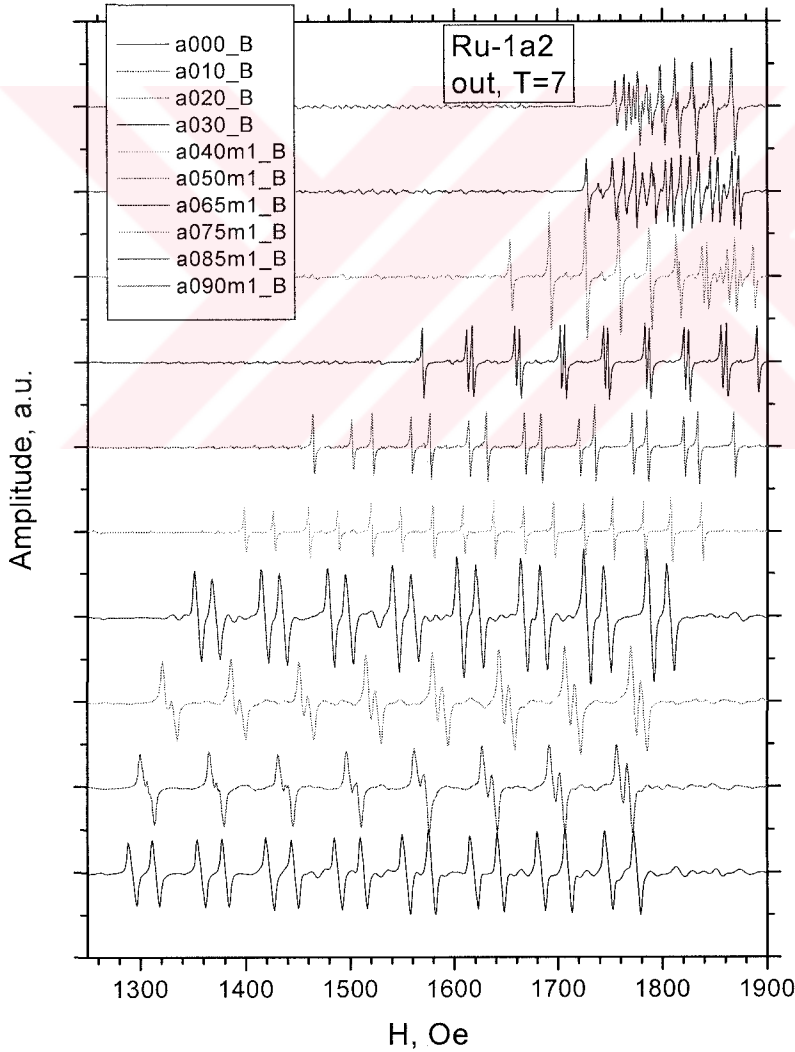
İncelenen örnekler Tataristan'da Kazan şehrinde Fizik – Teknik Enstitüsü'nün Radyasyon Laboratuvar'ında yapılmıştır ve EPR yöntemiyle incelenmek üzere gelmiştir. (100) ve (001) düzlemlerinde tek kristal TiO_2 örnekleri, 40 keV enerjili iyon demeti altında 8 mA akım ile 2×10^{17} iyon/cm² dozuna kadar Co^+ iyonları ile implante edilmiştir. İmplant edilen örnekler, implantasyonun verdiği zararları gidermek ve kobalt katkısının rutil yapısı içinde dağılması amacıyla fırınlanmıştır. İncelenen örneklerin fırınlanma koşulları:

- 1) Rutile-1a2 (100): 950°C sıcaklıkta, bir saat süresince normal atmosfer şartlarında fırınlanmıştır.
- 2) Rutile-2a2 (001): 950°C sıcaklıkta, bir saat süresince normal atmosfer şartlarında fırınlanmıştır.

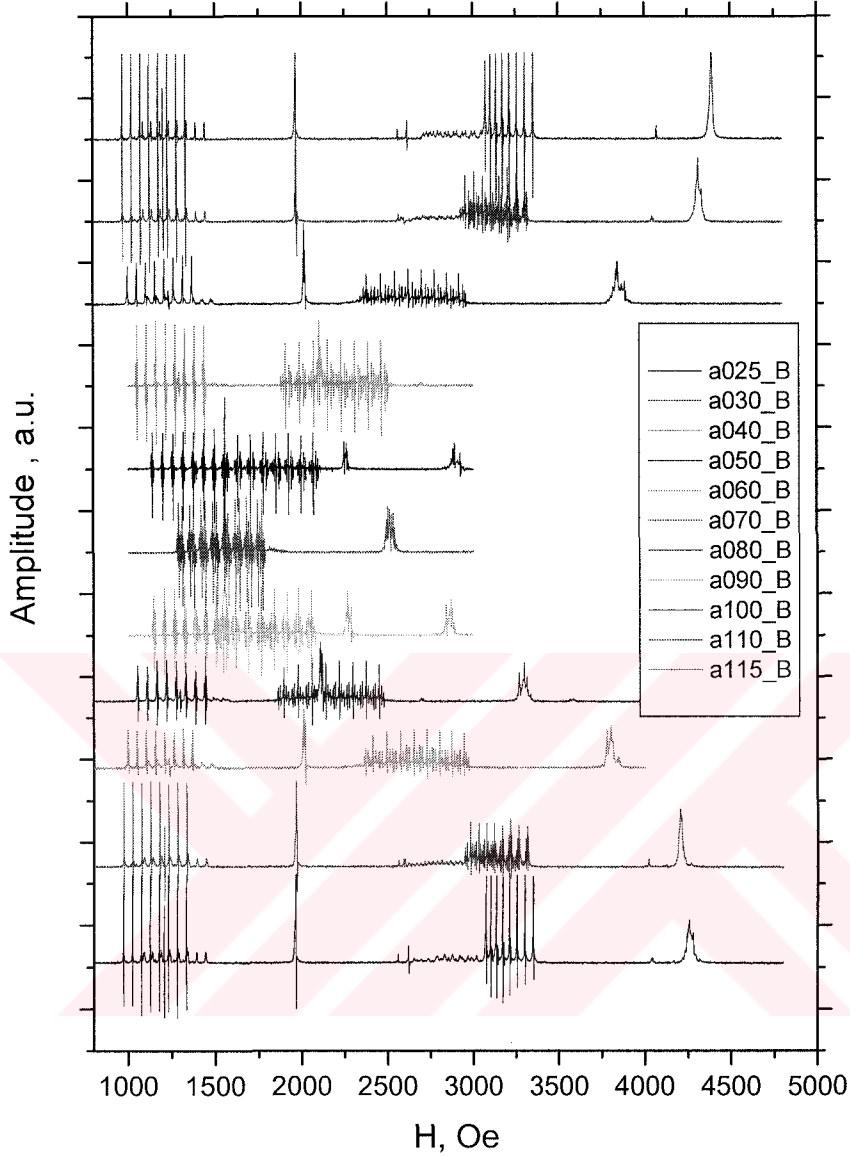
5. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

5.1 Kobalt İmplant Edilmiş Rutilin EPR Spektrumları

Co implante edilmiş olan rutil monokristalları incelemesinde düşük sıcaklıklarda ($T = 6 - 26$ K) EPR spektrumları bulunmuştur (Şekil 5.1). Spektrum iyi gözlenen iki grup çizgilerden oluşmakta. Her grupta aşırı ince yapı etkileşmeye ait, Co^{59} çekirdek spini $I = 7/2$ uyan 8 tane pik mevcuttur. Bu gruplar manyetik alana göre eşdeğer olmayan Ti iyonun yerlerine oturmuş Co merkezlerine aittir.



Şekil 5.1 Açısal Bağımlı Kobalt EPR Spektra Ru1a2, Düzlem Dışı, $T=7$ K

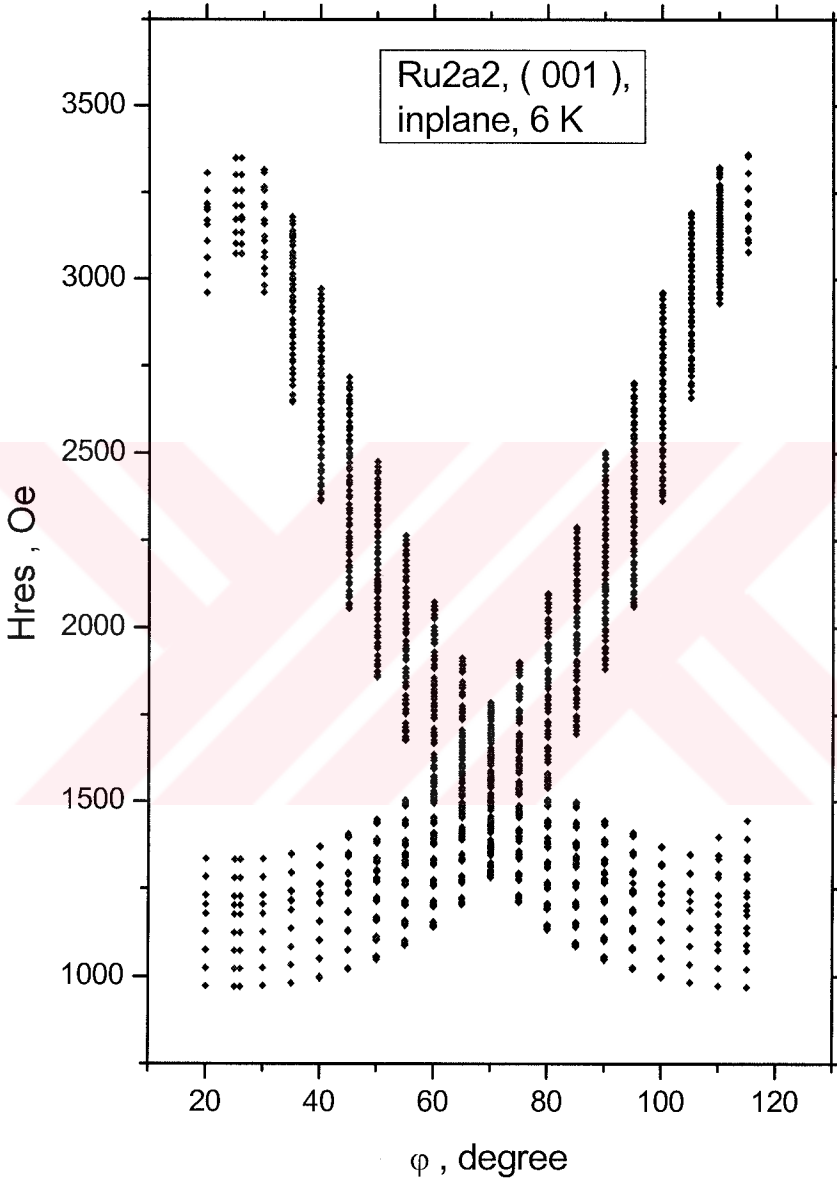


Şekil 5.2 Açısal Bağımlı Kobalt EPR Spektrala Ru2a2, Düzlem İçi, T=6K

Bölüm 4'ün Şekil 4.2'de gösterildiği gibi, rutil monokristalinde oksijen atomlarıyla kuşatılmış iki tür Ti^{4+} merkez bulunmaktadır ve bu sistemler tetragonal eksen (c -eksen) etrafında 90 dereceye döndürülerek birbirine geçebiliyor. Kristallografi ve çeşitli iyonların EPR çalışmaları sonuçları Ti iyonu yerine oturan paramanyetik iyonların bölgede rombik simmetrili olduğunu göstermektedir.

Co içeren rutil örneklerin EPR sinyalleri, sabit manyetik alan H_0 kristalin c aksine paralel olduğu durumda, üst üste binmiş iki grup paramanyetik merkezden kaynaklanan şiddetli sekiz pikli aşırı ince yapı spektrumları

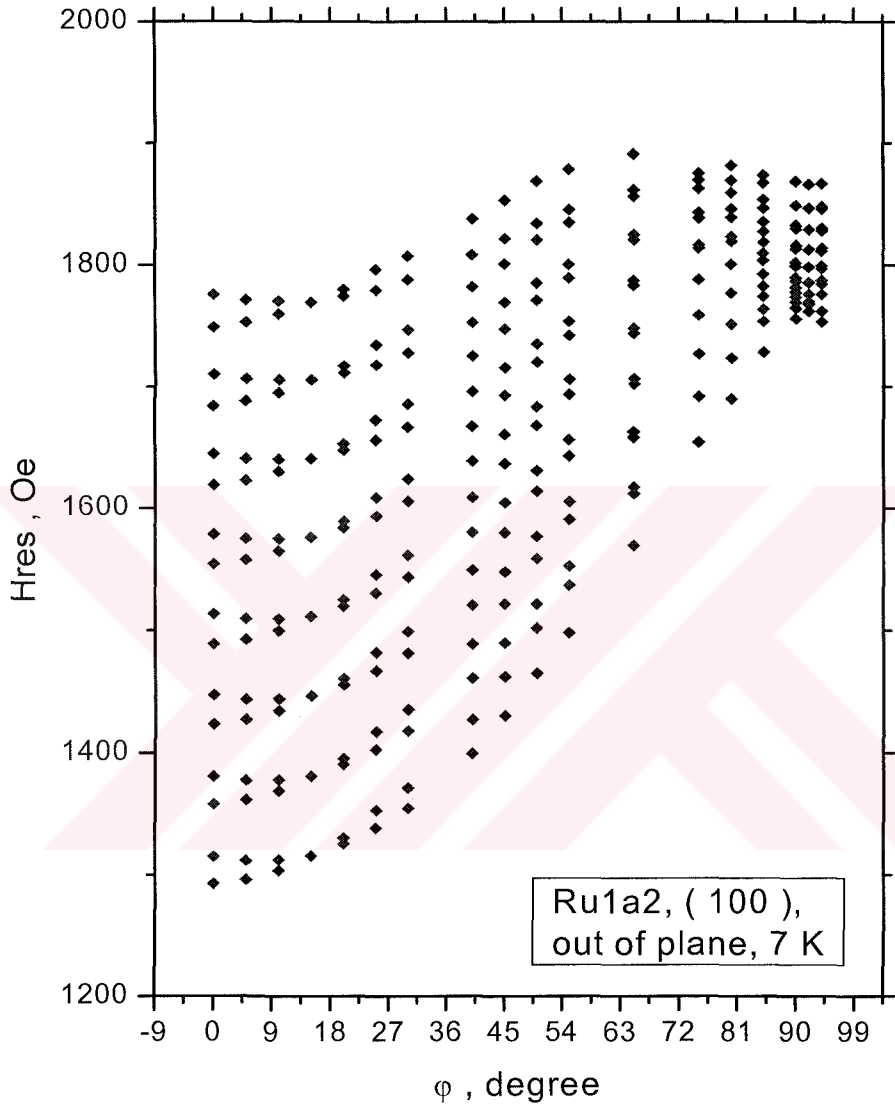
göstermektedir. Dış manyetik alan yönü kristalin c aksine dik ise, spektrumlarda, sekiz şiddetli pik içeren iki grup çizgi gözlenmektedir(Şekil 5.3).



Şekil 5.3 Rutil Örneklerinin Rezonans Alanları, Ru2a2, Düzlem İçi, $T = 6$ K

Şekil 5.1 ve 5.2 de sergilenen ESR spektraların gözlenen çizgilerin toplam sayısı 2 grup merkezden ortaya çıkabilecek 16 çizgiden daha fazla olmaktadır. Bilindiği gibi, aşırı ince yapıli ESR spektrumlarında kuadrupol etkileşmeden dolayı izinsiz geçişler de beklenmektedir. Analizimiz düşük şiddetli geçişleri ihmal ederek

sadece Co aşırı ince yarılmalardan kaynaklanan şiddetli izinli geçişler ile sınırlanmaktadır. İzinli geçişlerin rezonans alanları Şekil 5.3 ve 5.4 lerde gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Rutil Örneklerinin Rezonans Alanları a)Ru2a2, Düzlem İçi, T = 6 K b) Ru1a2, Düzlem Dışı, T = 7 K

5.2 Rutilin ESR Spektrumlarının Analizi

Co iyonunun ESR çizgilerini efektif $S' = 1/2$ ve çekirdek spini $I = 7/2$ için spin hamiltoniyani ile karakterize edebiliriz:

$$\hat{H} = g_x \beta H_x \hat{S}'_x + g_y \beta H_y \hat{S}'_y + g_z \beta H_z \hat{S}'_z + A_x \hat{I}_x \hat{S}'_x + A_y \hat{I}_y \hat{S}'_y + A_z \hat{I}_z \hat{S}'_z. \quad (5.1)$$

g_i – anizotropik g – faktör bileşenleri ($i = x, y, z$), β – Bohr magnetonu, A_i – aşırı ince yapı etkileşme tenzörü, $\hat{I}_i$ ve $\hat{S}'_i$ – çekirdek ve efektif elektron spin bileşenleri operatörleri, H_i – sabit dış manyetik alan. Rutil yapısında olan iki tür iyon yerleri için spin hamiltoniyanın (5.1) x, y, z aksenleri $[1,1,0]$, $[0,0,1]$, $[1,-1,0]$ ve $[1,-1,0]$, $[0,0,1]$, $[-1,-1,0]$ yönlerindedir, yani kristalin tetragonal akseni c oktahedral merkezlerin y aksenine paraleldir, ve a ile b tetragonal aksenleri arasında 45 veya -45 derece ile oktahedral merkezlerin z aksenidir.

Yukarıda verilen hamiltoniyan kullanarak, özel bir simülasyon programı yazıldı. Bu program yardımıyla deneysel verilere göre simülasyon yapılarak anizotropik g_i ve A_i tenzör değerleri elde edildi.

Şekil 5.5 ve 5.6 da görüldüğü gibi simülasyon ve deneysel datalar arasında çok iyi uyum sağlanmaktadır.

Spin hamiltoniyanın sabitleri EPR frekansı 9500 MHz civarında ve sıcaklık 7 - 15 K aralığında hesaplandı ve Ru1a2, Ru2a2 numuneleri için aşağıdaki veriler elde edildi:

Ru1a2 için:

$$g_x = 2,05, g_y = 3,743, g_z = 5,96, \\ A_x = 32 \text{ Gs}, A_y = 27 \text{ Gs}, A_z = 154 \text{ Gs}.$$

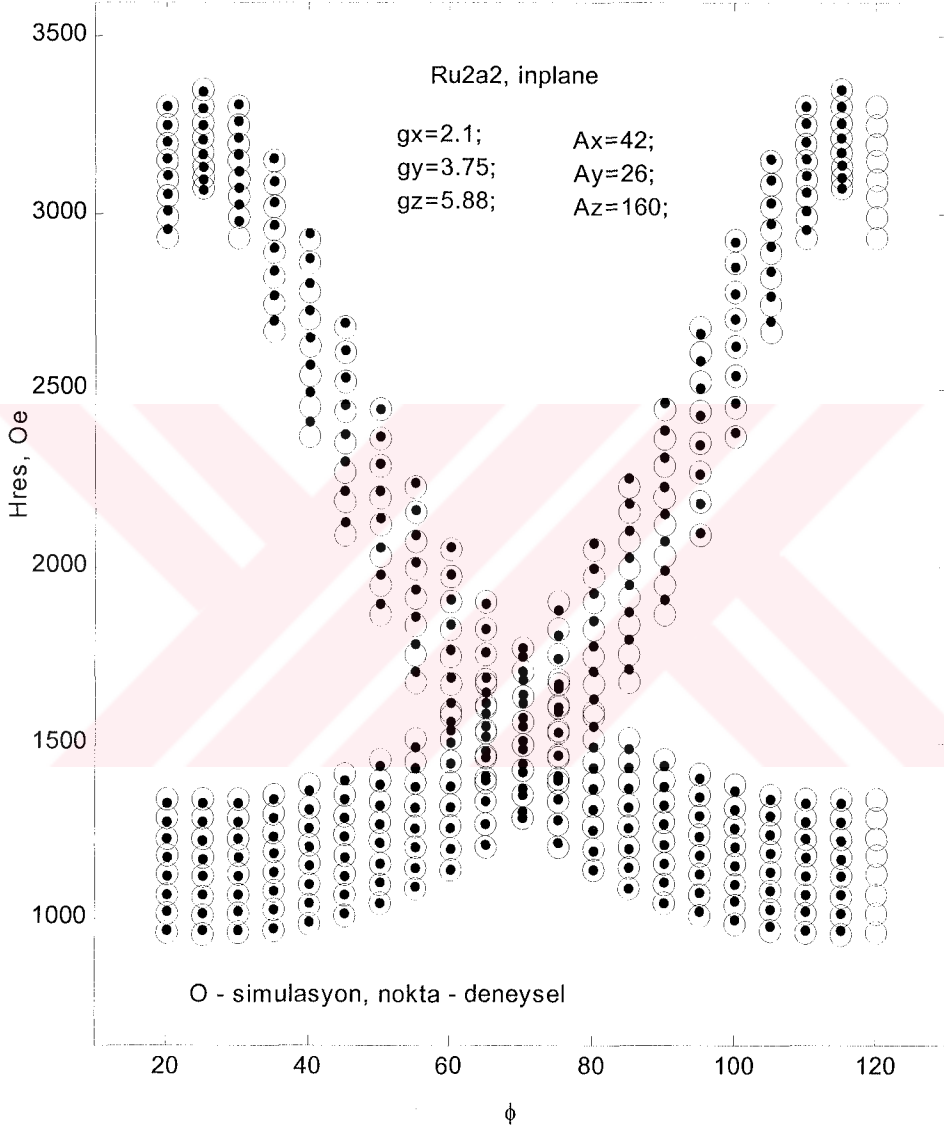
Ru2a2 için:

$$g_x = 2,1, g_y = 3,75, g_z = 5,88, \\ A_x = 42 \text{ Gs}, A_y = 26 \text{ Gs}, A_z = 160 \text{ Gs}.$$

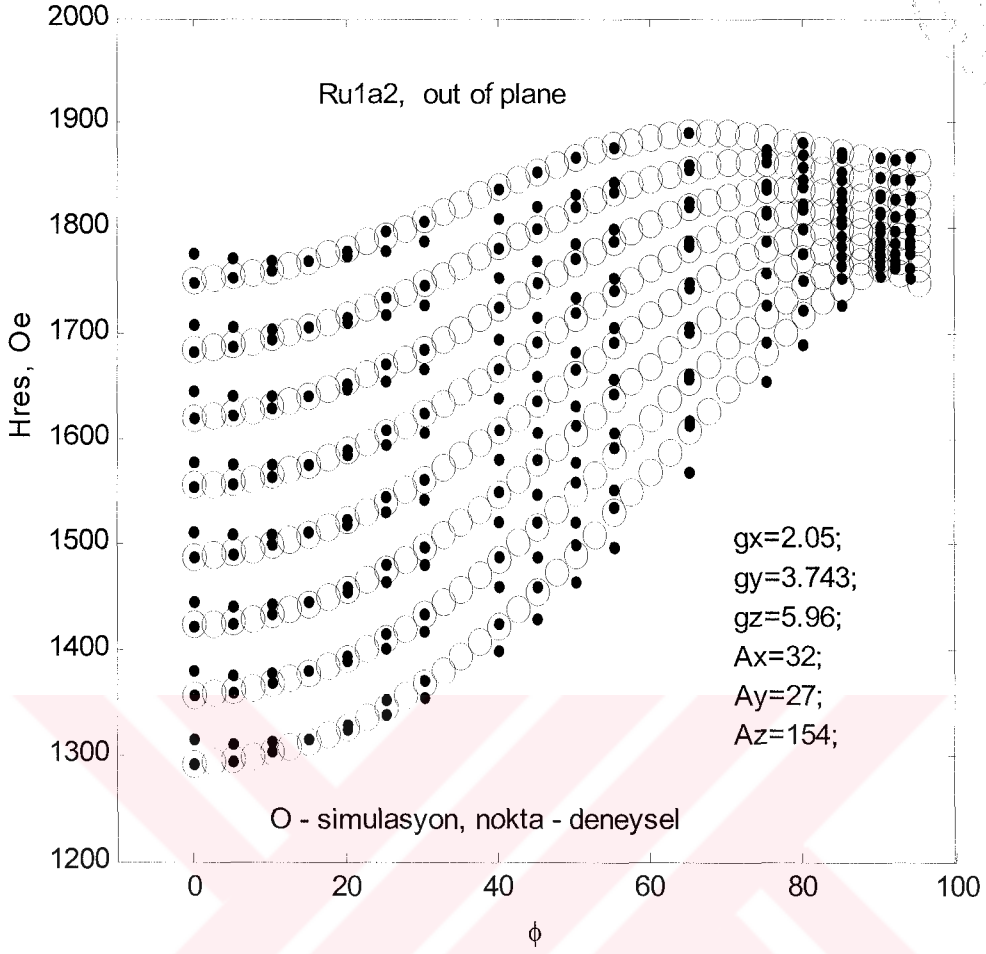
Ortalama olarak:

$$g_x = 2.075 \pm 0.025, g_y = 3.747 \pm 0.03, g_z = 5.92 \pm 0.04, \\ A_x = 37 \pm 5 \text{ Gs}, A_y = 26.5 \pm 0.5 \text{ Gs}, A_z = 157 \pm 3 \text{ Gs}.$$

Bu değerler daha önce bulunan [17] değerlerle çok yakın çıkması ESR spektralarda gözlenen Co^{2+} iyonlarının rutil yapısındaki oktahedral pozisyonlarda yerleşmiş olduğunu desteklemektedir.



şekil 5.5 Rutil rneklerinin Simulasyon Rezonans Alanları, Ru2a2, Düzlem İçi



Şekil 5.6 Rutil Örneklerinin Simulasyon Rezonans Alanları, Ru1a2, Düzlem Dışı

5.3 Spin – Yapı Relaksasyonu

6 – 26 K sıcaklıklar aralığında Co^{2+} iyonlarının aşırı ince yapı etkileşme çizgilerinin genişlikleri 6 - 7 K sıcaklıklarında 1 – 2 Oe değeri gösterirken, 26 K'de ise 30 Oe değerini veriyor ve daha yüksek sıcaklıklarda çizgiler bir birinin üstüne binmesi nedeniyle genişlikleri ölçmek imkansızdır. Belirtilen sıcaklık aralığında çizgi genişliği ΔH , dipol-dipol ve başka çeşitli katkılardan oluşan kalıntı çizgi genişliğinden ΔH_0 ve spin-yapı relaksasyon katkısından ΔH_{sy} toplamından oluşmaktadır. Böylece, sıcaklık ile değişen ΔH_{sy} ters orantılı olan, spin – yapı relaksasyon zamanı τ_1 hesaplandı:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_{sy} \quad (5.2)$$

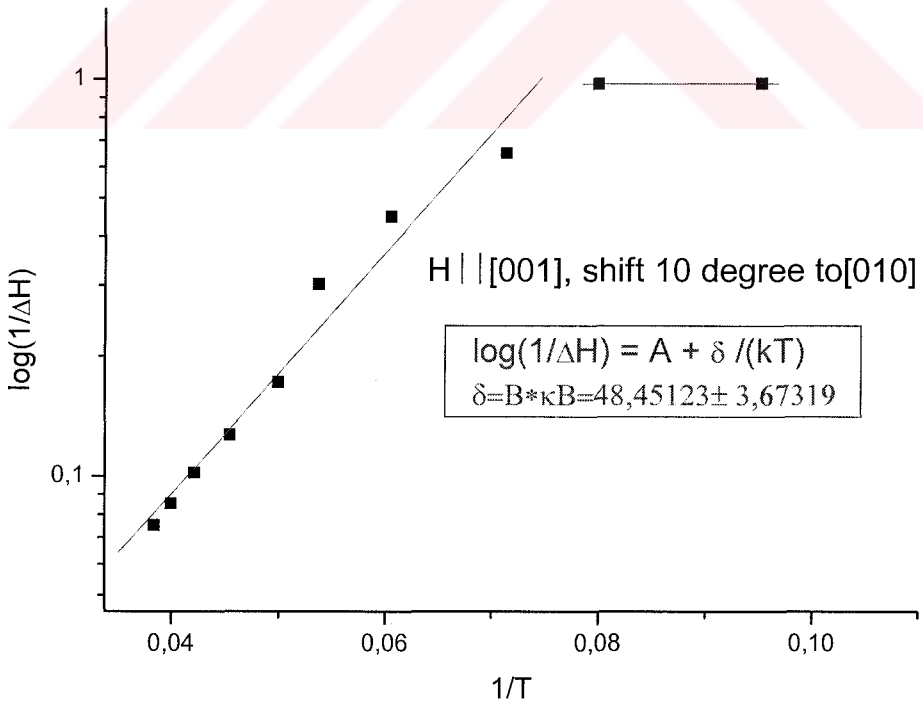
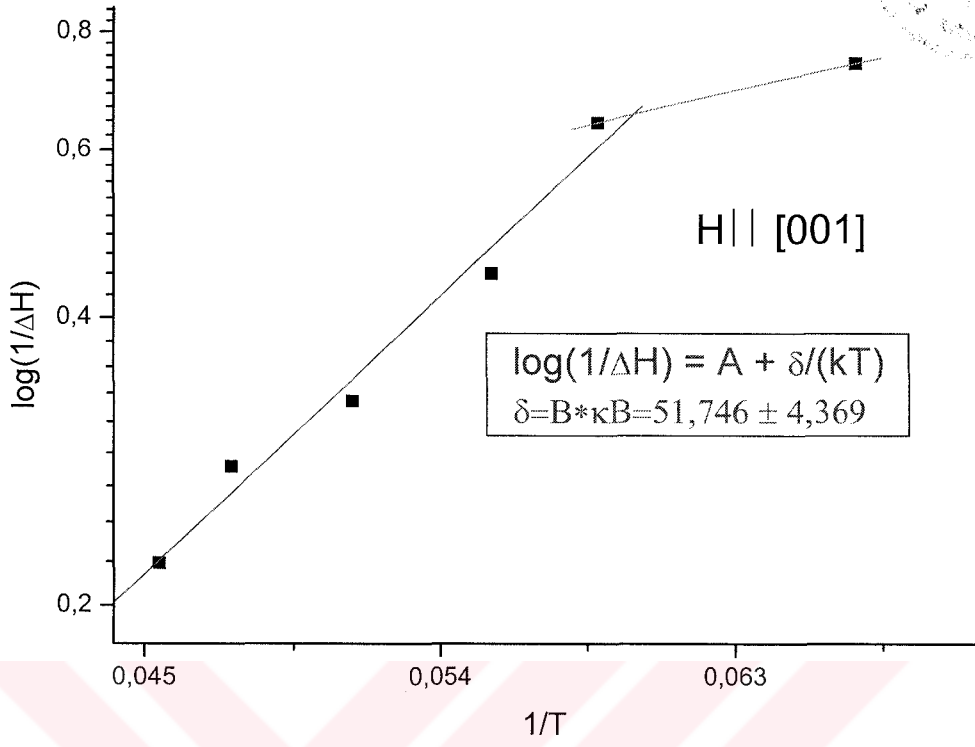
$$\tau_1 = \frac{1}{\nu_{sy}} = \frac{h}{\pi g \beta \Delta H_{sy}} \quad (5.3)$$

Rutil kristalinde c yönü doğrultusunda çizgi genişliğinin ters değeri $(\Delta H)^{-1}$ ters sıcaklık T^{-1} fonksiyonu olarak logaritmik skalada (Şekil 5.7) çizildi ve linear (doğru orantı) fonksiyonu ile fit edildi. Dolayısıyla, spin-yapı relaksasyonun sıcaklıkla değişmesi Orbak mekanizmasına uyumlu olması ortaya çıktı:

$$1/\tau_1 = C \exp(-\delta/T) \quad (5.4)$$

Burda δ en yakın uyarılmış Kramers dupletine kadar olan mesafedir. Hesaplamalar sonucu ortalama değeri $\delta = (50 \pm 4) \text{cm}^{-1}$ ve $C = 4,6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ olarak bulundu.

Exponensiyel bağıntı Co^{2+} iyonları için daha önce de Al_2O_3 korundum monokristalinde gözlenmiş. Bu tür bağıntı spin sisteminin temel dubletin bir seviyesinden üst duruma sonra geriye dubletin başka seviyesine gerçekleşen spin-yapı relaksasyon prosesleriyle anlatılmaktadır. C katsayısı, spin sisteminin uyarılmış durumda yaşama zamanını ifade etmektedir.



b

Şekil 5.7 Out-Of-Plane (a), In-Plane (b) Düzlemleri İçin $(\Delta H/T)^{-1}$ Bağıntısı

6. SONUÇLAR

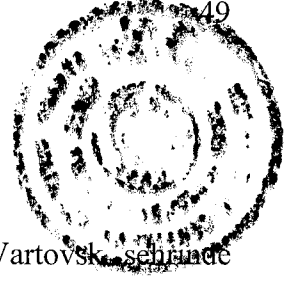
1. Kobalt Co^{2+} iyonları implante edilmiş 2 adet Rutil TiO_2 kristalinin X-band (9500 MHz) frekans aralığında Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri yapılmıştır.
2. Kristallerin yöne ve sıcaklığa bağlı X-bandında ESR spektrumları ölçülmüştür ve tetragonal kristal yapının (100) ve (001) dönme düzlemleri kullanılmıştır.
3. Her kristal için iki düzlemde yapılan ESR ölçümlere göre bilgisayarda Matlab 6.5 paket programı yardımıyla simülasyon yapılmıştır.
4. TiO_2 kristalinin bağımsız paramanyetik merkezlerden gelen sinyaller oktaedral pozisyonlarda bulunan Co^{2+} iyonlara ait olduğu tespit edilmiştir.
5. Büyük anizotropi gösteren g-faktörün değeri $g = 2,12 - 5,92$ aralığında olduğu gösterilmiştir.
6. ESR spektradan sıcaklığa bağlı olan çizgi genişliği incelenerek, taban durumu ve en yakın seviye arasındaki mesafe olan δ değeri bulundu: $\delta = (50 \pm 4) \text{cm}^{-1}$.
7. Spin – yapı relaksasyon zamanı τ_1 ve sıcaklık T arasında bağıntı belirlendi.

KAYNAKLAR

- 1- A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions, Oxford University Press, London, U.K., 1970.
- 2- John A. Weil, James R. Bolton, John E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance, Wiley, 1994.
- 3- Charles P. Poole, Jr. Horacio A. Farach., Theory of Magnetic Resonance, Wiley, 1986.
- 4- B. R. Mc Garvey, ' Electron Paramagnetic Resonance', in Transition-Metal Chemistry, R.L. Carlin, ed., Vol. 3, Marcel Dekker, New York, NY, 1966, pp. 89-201.
- 5- W.Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Academic, New York, NY, 1960.
- 6- J. W. Orton, Electron Paramagnetic Resonance, Liffe, London, U.K., 1968.
- 7- G. E. Oake and T. L. Estle, 'Ligand or Crystal Fields', in The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance, 2nd ed., Benjamin, Reading, MA, 1973.
- 8- J. R. Pilbrow, Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance, Oxford Universty Press, Oxford, U.K., 1990.
- 9- S. A. Altshuler and B.M. Kozyrev, Electron Paramagneric Resonance in Compounds of Transition Elements, 2nd ed., Wiley, New York, NY, 1974.
- 10- R.M. White, Quantum Theory of Magnetism, Springer, 1982.
- 11- Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 7th Edit., New York, 1996.
- 12- Richard C. Powell, Physics of Solid-State Lazer Matetials, Springer, 1998.
- 13- J. S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1961.
- 14- L. Orgel , Introduction to Transition Metal Chemistry, 2nd ed., Wiley, 1966.
- 15- M. I. Darby and K.N.R. Taylor, Physics of Rare Earth Solids, Halsted, 1972.
- 16- E. P. Wohlfarth, ed., Handbook on Magnetic Materials, North-Holland.
- 17- G.M.Zverev, A.M.Prohorov. Electron Paramagnetic Resonanse of Rutile Containing Cobalt, JETP, 43, 1962.
- 18- O.V.Kulikova, L.L.Kulyuk, S.M. Popov, E.E.Strumban, V.E. Tezlevan, J.Bove and E. Fortin: Fiz. Tverd. Tela 34, 1907 (1992).

- 19- O.V.Kulikova, L.L.Kulyuk, S.M. Popov, V.E. Tezlevan and E. Fortin: Jpn. J. Appl. Phys. 32, 484 (1993).
- 20- B.M. Kozyrev, S.G. Salihov, Yu. Ya. Shamonin. JETP 22, 56 (1952).
- 21- Y.Ting, L.D. Farringer, D. Williams, Phys. Rev. 97, 1037 (1955)
- 22- J.C.M.Henning, P.F. Bongers, H. Van Den Boom, A.B. Voermans: Phys. Lett. 30a, 307 (1969).
- 23- H.Van Den Boom, and J.C.M.Henning: J. Phys. Chem. Solids 34, 1211 (1973).
- 24- A.Anneda, L.Garbato, F.Rada ve A.Serpi: Phys.Statys Solids A 50, 643 (1978).
- 25- S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future, Review, SCIENCE, Magnetizm and materials, vol.294, 2001.
- 26- M.N.Baibich, et al. Phys. Rev. Lett. 61 2472 (1988).
- 27- Optical Orientation ed. F. Meier and B. P. Zakharchenya (Amsterdam, Elsevier) (1984).
- 28- V.G.Fleisher. R.I.Dzhioev, B.P.Zakharchenya. Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma 23 22 (1976).
- 29- A.G.Aronov. Sov. Phys. JETP 24 32 (1976).
- 30- H.J.Zhu. et al. Rhys. Rev. Lett. 87 016601 (2001).
- 31- R.I.Dzhioev, B. P. Zakharchenya and V. L. Korenev. Phys. Solid State 37 1929 (1995).
- 32- R.I.Dzhioev, V.L.Korenev, I.A.Merkulov, B.P.Zakharchenya, D.Gammon, Al.L.Efros and D.S.Katzer. Phys. Rev. Lett. 88 256801-1 (2002).
- 33- V. K. Kalevich, V. L. Korenev. JETP Lett. 52 230 (1990).

ÖZGEÇMİŞ



1973 yılında Rusya Federasyonu Tümen ilinde NijneVartovsk şehrinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Başkortostan Cümhuriyeti Yılayır ilçesi Yumaguja Orta Mektebi'nde 1990'da tamamladı. 1991 yılında Ufa şehrinde Başkort Devlet Üniversitesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 1996 yılında tez savunarak mezun oldu. 1996 – 2000 yıllar arasında lisede fizik öğretmenliği yaptı. 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Elektronik Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı. Evlidir.

