

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

MgB₂ ve BAZI 3-d GEÇİŞ ELEMENT
BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜLER VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Yüksel KÖSEOĞLU
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

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

MgB₂ ve BAZI 3-d GEÇİŞ ELEMENT
BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜLER VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Yüksel KÖSEOĞLU
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

GEBZE
2003

ÖZET

Bu çalışmada magnezyum diborat (MgB_2) yüksek sıcaklık süperiletken örneği ve değişik organik maddeler katkılanmış organo-metalik geçiş-metal hekzatiyofosfat MPS_3 ($M=Mn, Fe$) $FePS_3$ ve $MnPS_3$ yarıiletken örneklerinin manyetik özellikleri Elektron Spin Rezonans (ESR) ve (Superconducting Quantum Interference and Device) SQUID teknikleri kullanılarak araştırıldı. Örneklerin manyetik özellikleri sıcaklığa ve mikrodalga frekansına ve uygulanan manyetik alanın şiddetine bağlı olarak incelendi.

Mikrodalga ısıtma tekniği ile sentezlenen MgB_x örneğinin X-ışını kırınım desenlerinden örneğin %75 MgB_2 ana fazının yanında %20 MgO ile %5 MgB_4 fazları içerdiği anlaşılmıştır. Ayrıca, SQUID ölçümlerinden süperiletkenlik fazına geçiş sıcaklığının literatürde olduğu gibi 39 K olduğu açık bir şekilde görülmüştür. Bu sonuç ESR sinyallerinin şiddetinde ve çizgi genişliğinde de kendini göstermiştir. ESR sinyalinin kaynağı serbest iletkenlik elektronları ya da holelerdir.

T_c sıcaklığının altında ESR sinyalinin şiddetindeki büyük düşüş, kısmen T_c nin altında mikrodalgaın perdelenmesi (screening effect) ve kısmen de süper-iletken fazda azalan sıcaklıkla giderek artan Cooper çiftleniminden kaynaklanan paramanyetik iletken taşıyıcıların sayısındaki azalmaya atfedildi. ESR spektrumunun g tensörünün hareketli olarak ortalanmasından kaynaklanan bir izotropik yapıya sahip olduğu ve buna da hollerin sebep olduğu anlaşıldı.

T_c sıcaklığının üzerinde ESR çizgi genişliği ve şiddet eğrilerindeki anlamlı keskin değişiklikler MgB_2 nin elektronik yapısındaki değişikliklere işaret etmektedir. Özellikle 215 K civarında çizgi genişliği eğrisindeki adıma benzer değişiklik dikkate değerdir. Çizgi genişliği ve şiddet eğrileri gayet uyumlu ve belirgin sıcaklıklarda aynı anda değişmektedirler. Bu değişiklikler de MgB_2 nin elektronik ya da kristalografik yapısındaki değişikliklere atfedilebilir.

Fenil katkılanmış $FePS_3$ ($Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$) örneğinin Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri dış manyetik alanı, örneğin sıcaklığını ve mikrodalga

gücünün frekansını değiştirerek yapıldı. Oda sıcaklığında yaklaşık olarak 400 G genişliğe sahip güçlü ve tek bir mikrodalga soğurma sinyali gözlemlendi. ESR spektrumlarının kayda değer bir şekilde sıcaklığa bağlı olduğu görüldü.

Hemen hemen bütün ESR parametreleri, çizgi genişliği, sinyal şiddeti ve bununla orantılı olan mıknatıslanma bazı kritik sıcaklıklarda değişiklikler göstermektedirler. Bunlar arasındaki uyumluluk bu malzemede bazı manyetik faz geçişlerine delil olarak algılanabilir. Aynı zamanda bazı sıcaklık aralıklarında örnekte karışık manyetik fazların bulunduğu gözlemlendi. Açıkça, ana örnek olan FePS_3 ($T_c=120$ K)'ün manyetik yapısı katılama (interkalasyon) sonrasında değişmiştir.

BEDT-TTF(ET) katılanmış MnPS_3 örneğinden X-bantta bütün sıcaklık aralıklarında yapılan ESR ölçümlerinde güçlü, tepeden tepeye çizgi genişliği 80 G olan dar ve serbest elektronun g-değeri olan 2.0023'e çok yakın etkin g-değeri $g=2.009$ a sahip tek bir mikrodalga rezonans soğurma sinyali gözlemlendi. Etkin g-değeri için belirlenen 2 değeri genellikle Mn^{+2} iyonu gibi S durumundaki bir iyondan beklenen değerdir. Bütün ESR parametreleri, g-değeri, çizgi genişliği, sinyal şiddeti ve yanısıra mıknatıslanma 150 K, 100 K, 50 K ve 30 K sıcaklıklarında kayda değer değişiklikler sergilemektedirler. Parametrelerin bu sıcaklıklardaki değişiklikleri bu malzemedeki karışık manyetik fazların işareti olarak düşünülebilir. 30 K'nın altında sıcaklığın azalmasıyla çizgi genişliği azalırken mıknatıslanma artmaktadır. Bu ise ferromanyetik faza doğru ikinci bir faz geçişini belirtir.

ESR sinyalinin çizgi genişliği 40 K civarında etkili bir şekilde değişmektedir. Bütün bu sonuçlar katılanmış örneğin manyetik özelliklerinin ne 40 K'nın altında doğal (spontaneous) mıknatıslanma gösteren katkı öncesindeki $\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(\text{bipy})_{0.56}$ 'ye ne de 78 K'nın altında antiferromanyetik davranış sergileyen asıl MnPS_3 'e benzemektedir. BEDT-TTF(ET) katılanması sonucunda asıl örnek olan MnPS_3 ün kritik sıcaklığı 78 K dan 50 K ya değişmiş ve susceptibilite eğrisinde ilave bir değişiklik gözlenmiştir. Yani katılama sonucu örneğin manyetik yapısı önemli oranda değişmiştir.

SUMMARY

In this study, magnetic properties of a high- T_c superconductor magnesium diborate (MgB_2), transition metal phosphorous trichalcogenides (hexathiohypodiphosphates) MPS_3 , ($M = Mn, Fe$), semiconductors which are intercalated with different organic compounds have been investigated by using Electron Spin Resonance (ESR) and (Superconducting Quantum Interference and Device) SQUID techniques.

MgB_2 , a high- T_c superconductor, has been studied by Electron Spin Resonance (ESR) techniques at the temperature range of 7-300 K. Polycrystalline powders consisting of MgB_2 , MgO and MgB_4 phases were diluted and oriented in paraffin by applying an external magnetic field of 15 kG. A very narrow (2.5 G), strong, and isotropic signal that corresponded to almost free electron g-values was observed at all temperatures. Both the signal intensity and line width were observed to exhibit strong temperature dependence below T_c . The intensity of the ESR spectra, which corresponds to dc susceptibility, generally obeys the Curie law in this temperature range. However, some critical temperatures (approximately 215, 190, 150, and 39 K) were evident from both intensity and line width curves. While the ESR line is strongly broadened, the signal intensity significantly start to increase just below $T = 39$ K (corresponding to a transition temperature from normal to super conducting state), passes through a broad maximum around 30 K and then shows a sharp decrease as the temperature is decreased further. The origin of the minor changes both in the intensity and the line width curves at other (higher) critical temperatures are not clear yet. In fact, the change at 215 K was observed to be metastable. These minor changes might be taken as signs for changes of local crystalline field symmetry around weakly localized conduction electrons or holes, which are the sources of the ESR signal.

The temperature and frequency dependences of electron spin resonance parameters of polycrystalline powders of intercalated $Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$ have been studied in the temperature range 9-300 K. A very strong and relatively broad single ESR peak in X-, K- and Q-band spectra has been observed. However, a very sharp

decrease in X-band ESR signal intensity and accompanying line broadening below 15 K indicates a very strong spin frustration at low temperatures. K- and Q-band spectra show almost a linear dependence of resonance field on frequency. From the analysis of the frequency-dependent resonance field of ESR signal, the effects of the internal field is refined, and the spectroscopic g factor and the induced internal field were determined to be 1.9576 and 197 G, respectively. Also very small non-linearity in H versus frequency curve was attributed to the external field dependency of the induced internal field through the magnetic susceptibility. Some small and relatively smooth changes at about 40, 80 and 160 K appeared as well, indicating some kind of magnetic anomalies.

Frequency and temperature dependence of magnetic properties of BEDT-TTF intercalated molecular magnet MnPS₃ have been studied by electron paramagnetic resonance (EPR) technique at X-, K-, and Q-bands. A very strong and relatively narrower (than expected 400-500 G from overlapped six hyperfine transitions of paramagnetic Mn^{2+} ion) single EPR peak in X-band spectra has been observed at all the temperature range, implying collective precession (exchange coupling) of Mn^{2+} spins. The EPR signal intensity and line width were observed to change dramatically at about 45 K, indicating a magnetic phase transition. However, a very sharp decrease in EPR signal intensity and accompanying line broadening below T_c indicates a very strong spin canting (and frustration) at lower temperatures. Some small and relatively smooth changes at about 30, 100 and 185 K are appeared as well. An almost linear dependence of resonance field to frequency has been observed for K- and Q-band spectra. By the analysis of the frequency dependent resonance field of EPR signal, the effects of the internal field is refined and thus the spectroscopic g factor and internal field were determined to be $g = 1.9773$ and $H_i = 104$ G, respectively. However, a very small non-linearity in H versus frequency curve was attributed to the external field dependency of the internal field through magnetic susceptibility.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda bana en değerli bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen, her türlü maddi ve manevi destekte bulunan tez hocam sayın Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca doktora programımı tamamlamam konusunda her türlü kolaylığı ve akademik ortamı hazırlayan ve manevi destek sağlayan sayın Prof. Dr. Mustafa KUMRU'ya en derin teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmaların yapılması esnasında çok kıymetli yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. Fikret Yıldız ve Araş. Gör. Resul Yilgin'e de teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, bütün akademik çalışmalarım süresince beni sabırla bekleyen ve manevi desteklerini esirgemeyen başta eşim ve çocuklarıma da şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	İ
SUMMARY	İİİ
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	Vİ
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	İX
ŞEKİLLER DİZİNİ	Xİ
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. MgB_2 (Magnezyum diborat) Süperiletkeni	4
2.2. Moleküler Manyetizma	7
2.2.1. Molekül Mıknatısların Genel Özellikleri	8
2.2.2. MPS_3 Örnekleri Hakkında Genel Bilgiler	10
2.2.3. MPS_3 Örneklerinin Kullanım Alanları	16
3. MANYETİZMANIN TEORİ	18
3.1. Manyetizmanın Fiziksel Temelleri	18
3.2. Diyamanyetizma	20
3.2.1. Mükemmel diyamagnet	22
3.2.2. Süperiletkenler	22
3.2.3. Karışık faz, Meissner etkisi	23
3.3. Paramanyetizma	24
3.4. Ferromanyetizma	25
3.5. Manyetik Rezonans	28
3.5.1. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)	30
3.5.1.1. Spin hamiltoniyeni	33

3.5.1.2. $\vec{g}$ Tensörü	33
3.5.2. Ferromanyetik Rezonans	35
4. MATERIAL VE METOT	38
4.1. Örneklerin Sentezlenmesi	38
4.1.1. MgB_2 Süperiletken Örneğin Sentezlenmesi	38
4.1.2. $Fe_{0.9}PS_3(phen)_{0.41}$ Örneğinin Hazırlanması	39
4.1.3. BEDT-TTF Katkılanmış $MnPS_3$ Örneğinin Hazırlanması	39
4.2. X-Işını Kırınım Ölçümleri	40
4.3. Mıknatıslanma Ölçümleri	42
4.4. ESR Ölçümleri İçin Malzemelerin Hazırlanması	43
4.5. ESR Ölçüm Tekniği	44
4.5.1. Mikrodalga (Kaynak Sistemi)	45
4.5.2. Dalga Klavuzu ve Kavite Klavuz Sistemi	45
4.5.3. Elektromagnet	46
4.5.4. Rezonans Sinyalini Algılayan Dedektör ve Modülasyon Sistemi	46
5. DENEYSEL BULGULAR VE ANALİZ	47
5.1. MgB_2 Örneği	47
5.1.1. MgB_2 Örneğinin X-Işını Karakterizasyonu	47
5.1.2. MgB_2 Örneğinin Mıknatıslanma Ölçümleri	48
5.1.3. ESR Bulguları ve Analizi	49
5.1.3.1. Sıfır Alan Soğurması ve Manyetik Histeri Davranışı	52
5.1.3.2. ESR Sinyallerinin Şiddeti, Manyetik Alınganlık	55
5.1.3.3. ESR Sinyallerinin Çizgi Genişliği	58
5.1.3.4. MgB_2 Süper İletken Örneği İçin Sonuç	60
5.2. $Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$ Örneği	63
5.2.1. Deneysel Bulgular ve Analiz	63
5.2.2. ESR Sinyallerinin Çizgi Genişliği	64
5.2.3. ESR Sinyallerinin Şiddeti	65
5.2.4. ESR Sinyallerinin Rezonans Alanları	69
5.2.5. K- ve Q-Bant ESR Ölçümleri	71
5.2.6. $Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$ Örneği İçin Sonuçlar	73

5.3. BEDT-TTF Katkılanmış MnPS_3 Örneği	74
5.3.1. Deneyisel Bulgular ve Analiz	74
5.3.2. ESR Sinyallerinin Çizgi Genişliği	75
5.3.3. ESR Sinyallerinin Şiddeti	77
5.3.4. ESR Sinyallerinin Rezonans Alanları	81
5.3.5. K- ve Q-Bant ESR Ölçümleri	83
5.3.6. BEDT-TTF Katkılanmış MnPS_3 Örneği İçin Sonuç	85
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	87
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
FMR	: Ferromanyetik Rezonans
CESR	: İletkenlik (Conduction) Elektron Spin Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
SDR	: Spin Dalga Rezonansı
VSM	: Vibratin Sample Magnetometer (Örnek titreştiricili mıknatıslanma ölçer)
SQUID	: Superconducting Quantum Interference and Device
RKKY	: Ruderman, Kittel, Kaysuya, Yashida
MHz	: Frekans birimi, Mega-hertz
GHz	: Frekans birimi, Giga-hertz
H_{c1}	: Alt kritik manyetik alan
H_{c2}	: Üst kritik manyetik alan
K_G	: Ginsburg-Landau parametresi
dc	: Doğru akım
ac	: Alternatif akım
T	: Manyetik alan birimi, Tesla
G	: Manyetik alan birimi, Gauss
Z	:Yüzey empedansı
H_0	: Dışarıdan uygulanan manyetik alan
A	: Değiş-tokuş etkileşme parametresi
g	: Spektroskopik yarılma faktörü
M_0, M_S	: Doyum mıknatıslanması
K_s	: Yüzey anizotropi parametresi katsayısı
J_{exc}	: Değiş-tokuş etkileşme sabiti
S_I	: İ . spinin spin açısai momentumu
χ	: manyetik alınganlık
T_c	: Curie geçiş sıcaklığı (kritik sıcaklık)
C	: Curie-Weise sabiti

ω_0	: Larmour Frekansı
ω	: Mikrodalga frekansı
χ_1	: Manyetik alınganlığın reel bileşeni
χ_2	: Manyetik alınganlığın sanal bileşeni
δ	: (skin-depth) alternatif alanların iletkenler içerisinde nüfuz etme parametresi
σ	: Elektriksel iletkenlik
P	: Örneğin birim hacim başına mikrodalgadan soğurduğu güç
h_1	: Mikrodalganın manyetik alan bileşeni
$\mathbf{M}$	: Toplam mıknatıslanma
μ	: Manyetik moment
γ	: Gyro-magnetik oran
$\mathbf{H}$	: Etkin manyetik alan
λ	: Landau-Lifshitz tipi sönüm sabiti
α	: Gilbert tipi sönüm sabiti
T_1	: Boyuna durulma zamanı
T_2	: Enine durulma zamanı
m_x, m_y	: Mıknatıslanmanın ac bileşenleri
u_x, u_y, u_z	: i_x, i_y, i_z birim vektörleri ile $\mathbf{M}$ doyum mıknatıslanması arasındaki doğrultman kosünüsleri
$\mathbf{q}$	: Mikrodalganın dalga vektörü
h_x^0, h_y^0	: Mikrodalga manyetik alanının salınan bileşeni
e_x^0, e_y^0	: Mikrodalga elektrik alanının salınan bileşeni
ρ	: Özdirenç
K	: Kelvin sıcaklığı
E_s	: Yüzey enerji yoğunluğu
K_2^s	: Doğrultusal yüzey anizotropi parametresi
K_1^s	: Tek-yönsel yüzey anizotropi parametresi
E_z	: Zeeman etkileşme enerji yoğunluğu
E_d	: Mıknatıslanmayı giderici alandan kaynaklanan enerji yoğunluğu
E_{exc}	: Değiş-tokuş enerjisi
E_{ani}	: Kristal anizotropi enerjisi
a.u.	: Rastgele (keyfi) birim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. (a) MgB_2 'nin kristal yapısı, (b) Boron-in-plane modu.	5
2.2. İki boyutlu paramanyetik bir malzemede ferromanyetik spin düzeninin gösterimi.	10
2.3. Bazı katmanlı yapılara örnekler (a) Hidroksit $M(OH)_2$, (b) Hidroksit nitrat $M_2(OH)_3(NO_3)$.	12
2.4. Bir MPS_3 katmanının yapısının izdüşümü.	13
2.5. Monoklinik $MnPS_3$ yapısının (C_2/m) perspektif görünüşü.	14
2.6. Katkılanmış MPS_3 bileşiği için yapısal model.	15
3.1. Mükemmel diyamagnetin manyetik alana karşı davranışı.	21
3.2. Bir iletkenin manyetik alan içerisindeki davranışı.	22
3.3. Bir süperiletkenin manyetik alan içerisindeki davranışı.	23
3.4. II. tip süperiletkenler ve karışık Meisner etkisi.	23
3.5. Basit bir ferromanyetik maddede taban enerji durumunda spinlerin sıralanışı.	26
3.6. Ferromanyetik bir madde içinde birden çok domainin oluşturduğu spinlerin yönelimi ve manyetik alan altındaki davranışı.	27

3.7. Manyetik momentin manyetik alan etrafında presesyon hareketi.	29
3.8. Manyetik alan uygulandığında enerji düzeylerinin yarılmaları.	31
4.1. BEDT-TTF bileşiğinin kimyasal yapısı.	40
4.2. X-Işın diffraktometresi şematik diyagramı.	41
4.3. SQUID magnetometresinin blok diyagramı.	42
4.4. ESR spektrometresinin blok diyagramı.	44
4.5. a) TE ₁₀₂ modunda çalışan dikdörtgen kavite. b) Manyetik alan bileşenin x eksenine paralel durumu	45
5.1. MgB _x süper iletken örneğinin Regaku 2000 DMAX diffraktometresi ile alınan X-Işını kırınım deseni.	48
5.2. MgB ₂ süper iletken örneğinin 10 Oe manyetik alan altında SQUID alan soğutmalı ve sıfır alan soğutmalı olarak sıcaklığa karşı magnetizasyon ölçümleri.	49
5.3. MgB ₂ süper iletken örneğinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumu ve teorik Dyson eğrisine uyarlanması.	50
5.4. MgB ₂ süper iletken örneği için elde edilen ESR spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişimleri.	52
5.5. MgB ₂ süper iletken örneğin normal fazdan süperiletkenlik fazına geçiş sıcaklığının (T _c) altında sıfır manyetik alandaki mikrodalga soğurmaları.	53
5.6. MgB ₂ süper iletken örneği için süper iletkenlik bölgesinde manyetik alan taraması yönüne göre manyetik histeri davranışı.	54

5.7. MgB_2 süper iletken örneğinin ESR sinyallerinin şiddet değerlerinin sıcaklığa karşı davranışı.	55
5.8. MgB_2 süper iletken örnekten elde edilen ESR sinyallerinin şiddet değerleri ve bunların sıcaklıkla çarpımının sıcaklığa karşı değişimi.	56
5.8. MgB_2 süper iletken örneğinin ESR sinyallerinin şiddetlerinin sıcaklığın karesiyle çarpılması sonucu elde edilen değerlerin sıcaklığa karşı grafiği.	57
5.10. MgB_2 süper iletken örneğinin ESR sinyallerinin çizgi genişliği değerlerinin sıcaklığa karşı değişimi grafiği.	58
5.11. ESR sinyallerinin çizgi genişliği ve şiddet değerlerinin sıcaklığı karesiyle çarpımının sıcaklığa göre değişimi grafiği.	59
5.11. 9-265K sıcaklık aralığında $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden alınan X-bant ESR spektrumlarından bazı örnekler.	63
5.12. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneği için sıcaklığa karşı ESR sinyallerinin çizgi genişliği değerleri.	65
5.13. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden elde edilen ESR sinyali şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimi.	66
5.14. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden elde edilen ESR sinyallerinin şiddetinin sıcaklıkla çarpımlarının sıcaklıkla değişim grafiği.	67
5.15. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden elde edilen ESR sinyallerinin şiddet değerlerinin sıcaklığın karesiyle çarpımından elde edilen değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.	68
5.16. X-bantta $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneği için elde edilen sinyallerin	

rezonans alanlarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği.	69
5.17. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneği için etkin g-değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	70
5.18. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinin oda sıcaklığındaki a) K-bant ve b) Q-bant ESR spektrumlarından bazıları.	71
5.19. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneği için K- ve Q-band ESR sinyallerinin rezonans alanlarının frekansa karşı deneysel ve teorik grafiği.	72
5.20. 10-290 K sıcaklık aralığında BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin X-bant ESR spektrumları.	74
5.21. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin ESR sinyallerinin çizgi genişliğinin sıcaklığa karşı davranışı. Çizgiler göze kolaylık olması için çizilmiştir.	76
5.22. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin ESR sinyallerinin şiddetlerinin sıcaklık bağımlılığı eğrisi.	78
5.23. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin ESR sinyallerinin şiddetinin tersinin sıcaklıkla değişimi grafiği.	79
5.24. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 için ESR sinyalinin şiddetinin sıcaklıkla çarpımının sıcaklığa karşı değişim grafiği.	80
5.25. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 için ESR sinyallerinin rezonans alanlarının sıcaklığa karşı değişim grafiği.	81
5.26. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin etkin g-değerlerinin sıcaklığa karşı değişimleri.	82
5.27. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin oda sıcaklığındaki a) K-bant ve b) Q-bant ESR spektrumlarından bazıları.	83

5.28. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumlarının rezonans alanlarının frekans bağımlılığı. Sürekli çizgi ise teorik fit değerlerini göstermektedir.

1. GİRİŞ

Manyetik maddeler diyamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, antiferromanyetizma gibi bazı manyetik fazlar adı altında incelenirler. Ferromanyetik malzemeler teknolojik uygulamalar açısından insanlığa bir çok olanaklar sağlamaktadırlar. Bu tür malzemelerin pek çok uygulama alanı vardır. Bunlara örnek olarak, bilgisayarlarda hafıza elamanı, mantık elamanı, radyo-frekans ve mikrodalga devreleri, telefon ve manyetik banka kartlar sayılabilir. Bundan dolayıdır ki günümüzde manyetik maddelerin önemi giderek artmaktadır.

Manyetizma (mıknatıslanma) atomların manyetik momentlerinden doğar ve fiziksel niceliklerin kuantumlanması ile açıklanır. Serbest bir atomun manyetik momentinin temelde üç kaynağı vardır: birincisi elektronların sahip oldukları spin açısai momentumu, ikincisi elektronların çekirdek etrafındaki yörünge açısai momentumu ve üçüncü olarak da çekirdek spinleri [1]. Atomların tamamen dolu olan kabuklarında toplam spin ve yörünge momentleri sıfır olup paramanyetik veya ferromanyetik olarak herhangi bir katkıları olmazken diyamanyetizmaya yörüngesel hareketten dolayı bir katkıları olur. Yani diyamanyetizma tüm maddelerin ortak bir özelliğı olmakla birlikte paramanyetik veya ferromanyetik mıknatıslanmaya göre her zaman çok zayıf bir etki olduğundan bu tür maddelerde pratik olarak ölçülemez. Paramanyetizma ve ferromanyetizma sadece yörüngeleri yarı dolu atomların manyetik momentlerinden kaynaklanır [2].

Manyetik özelliklerin araştırılmasında kullanılan yöntemlerden birisi mıknatıslanma ölçümüdür. Mıknatıslanma ölçümünde en fazla kullanılan yöntem Örnek Titreştiricili Mıknatıslanma Ölçer olarak bilinen Vibrating Sample Magnetometre (VSM) tekniğıdir. Bu teknikle incelenecek örnek dc manyetik alan içinde herhangi bir titreştirici ile titreştirilerek manyetik örneğın elektromanyetik dalga yayması sağlanmış olur. Yayınlanan bu sinyal, alıcı olarak görev yapan bobinler ile algılanarak elektronik devreler yardımı ile kaydedilir. Kaydediciye gelen sinyalin genliğı mıknatıslanma ile doğru orantılıdır.

Mıknatıslanma ölçümünde diğer bir yöntem olarak değişken alandaki-gradyent mıknatıslanma ölçer (Alternating-Gradient Magnetometer) tekniği kullanılmaktadır. Bu teknik manyetik alan gradyentinin incelenecek örnek üzerinde meydana getirdiği kuvvet prensibine dayanır. Bu kuvvet de mıknatıslanma şiddeti ile orantılıdır.

Bazı örneklerin mıknatıslanmalarını yeterince duyarlı olarak tesbit etmek süperiletken cihazlar yardımı ile de yapılmaktadır. Ancak düşük sıcaklık gerektiren bu tekniğin uygulanmasında pratik olarak bazı zorluklar söz konusudur. Mıknatıslanma ölçümlerinin çoğu SQUID (superconducting quantum interference and device) magnetometreleri ile yapılır. Bu magnetometrelerde kullanılan manyetik alan kontrolleri, güç kaynağının beslediği süperiletken bobinler tarafından üretilir. Örnek ise toplam uzunluğu yaklaşık 3 cm olan çok hassas dengelenmiş ikinci algılayıcı bobinlerin tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilir. Bu algılayıcı bobinler tarafından dedekte edilen sinyaller süperiletken rf izolasyon çeviricisindeki sinyal ile SQUID içinde karşılaştırılır ve SQUID elektronik üniteleri ile belli bir işleme tabi tutulur [3].

Diğer taraftan ESR tekniği kullanışlılığı, pratik olması, yeterince duyarlı sonuç vermesi ve dc mıknatıslanma yanında ac mıknatıslanma konusunda da bilgi verebilmesi gibi nedenlerden ötürü çoğu kez tercih edilen bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Teknik, incelenen malzemenin fiziksel özelliğine göre Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR veya Elektron Spin Rezonans, ESR), Ferromanyetik Rezonans (FMR) veya Spin Dalga Rezonansı (SDR veya SWR) diye adlandırılır. ESR tekniği manyetik malzemelerin karakteristik parametrelerini belirlemede son derece duyarlı bir teknik olup, çok küçük örneklerden sinyal alıp analiz etme imkanı sunmaktadır. Çok küçük örneklerde, dc mıknatıslanma ölçümü örneklerin hacimsel büyüklüğüne bağlı olduklarından, dc mıknatıslanma ölçüm tekniği ile yüksek duyarlılıkta manyetik parametrelerin belirlenmesi mümkün değildir. Fakat ESR tekniği gayet güzel sonuçlar vermektedir.

FMR spektrumlarının hem çizgi genişlikleri ve hem de rezonans alanları sıcaklığa çok sıkı bağlı olduğundan dolayı bu niceliklerin analizinden o malzemeye ait manyetik parametreler belirlenebilir. Manyetik örneklerde soğurulan güç, kavitede soğurulan güçle orantılı olduğundan dolayı bu gücün alana göre değişimi

kaydedilir. Kavitede soğrulan bu güç iletken manyetik malzemeler için yüzey empedansı ile orantılıdır [4]. Bu yüzden bulk örneklerde bu parametrenin manyetik özelliklere fonksiyonel bağımlılığı belirlenmelidir. Manyetik parametrelerin belirlenmesi için yapılan teorik modellerde ortaya çıkan yüzey empedansının dışarıdan uygulanan alana göre türevi, $d(\text{Re}(Z)/dH_0)$ H'nin fonksiyonu olarak bir bilgisayar aracılığıyla hesaplanır. Hesaplanan teorik değerler deneysel değerlerle karşılaştırılarak manyetik sistemi karakterize edecek en uygun parametreler belirlenmiş olur.

Yüksek sıcaklık (high Tc) süperiletken malzemeler ve katkılanmış yarı iletken malzemeler teknolojik açıdan çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ayrıca organometalik manyetik malzemeler değişik fiziksel özellikleri birarada bulundurabilmelerinden dolayı oldukça önem arzetmektedirler. Bu amaçla bu tür malzemelerin manyetik özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada MgB_2 yüksek sıcaklık süperiletkeni ve organik katkı katmanlı MPS_3 organometalik örneklerin manyetik parametreleri ESR tekniği ile belirlendi. Bu teknikler ileride özet halinde verilecektir.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde, çalışmamızda kullandığımız örnekler hakkında genel bilgiler verilmektedir. Bunlar malzemelerin yapısal ve fiziksel özellikleri gibi özellikler ve bu özelliklere dair yapılan çalışmalardan bazı sonuçlardır. Ayrıca bu örneklerin teknolojideki kullanım alanları ve gelecekte de nerelerde kullanılabileceklerine dair bazı bilgiler verilmiştir.

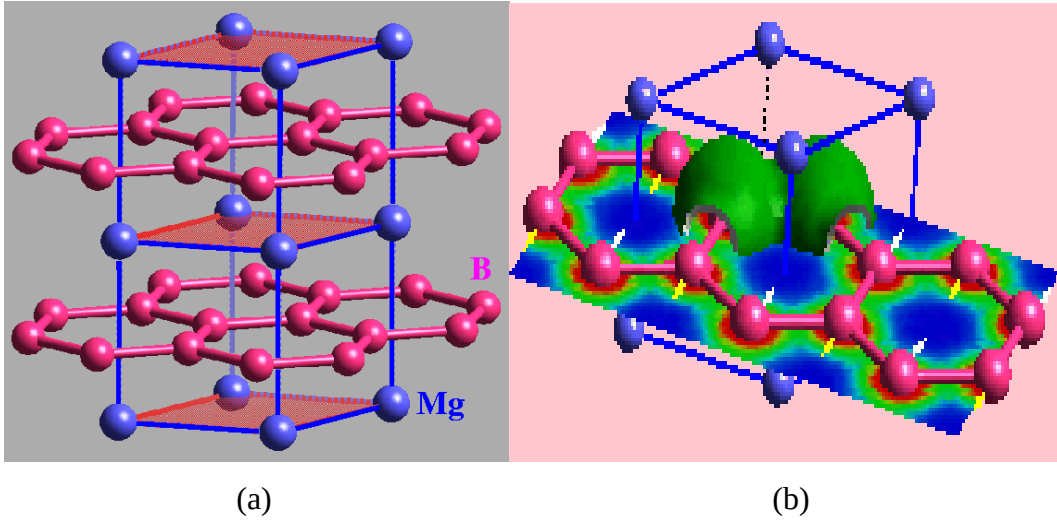
2.1. MgB₂ (Magnezyum diborat) Süperiletkeni

Magnezyum diborat (MgB₂) 1950'lerden beri bilinen bir bileşiktir. Ne varki çok yakın bir zaman olan Ocak 2001 de J. Akimitsu Japonya' da yapılan "Symposium on Transition metal Oxides" kongresinde MgB₂'nin kayda değer yüksek sıcaklık olan yaklaşık 39 K da süperiletkenlik gösteren ve basit hexagonal (altıgen) yapıya sahip bir malzeme olduğunu söyledi. Bu sonuçlar aynı yıl Nature dergisinde yayınlandı [5-6]. 1994 yılından bu yana hafif elementlerden oluşan intermetalik süperiletkenler üzerine gittikçe artan bir ilgi oluştu (RE-TM₂B₂C gibi). Çünkü, bu malzemelerin temel özellikleri yüksek T_c'ye (T_c= 23 K), anizotropik katmanlı yapıya ve magnetizma ve süperiletkenlik arasında güçlü bir bağlantıya sahip olmalarıdır.

MgB₂'deki bu süperiletkenliğin keşfi, süperiletkenlik alanına ilginin artmasına neden oldu. Özellikle oksitli olmayanlarla ve boronlu bileşikler üzerine ilgi iyice yoğunlaştı. Böylelikle birkaç ay içerisinde bine yakın çalışma yapıldı. Bu çalışmalarda özellikle MgB₂ bulk, ince film, tek kristal, tel ve şerit olarak incelendi. Bu araştırmalarda; izotop ve hall etkisi ölçümleri, termodinamik çalışmalar, kritik akım ve manyetik alan bağımlılığı, mikrodalga ve tünelleme özellikleri, elektronik ve manyetik özelliklerinin sıcaklık ve frekans bağımlılıklarının incelenmesi gibi teknikler kullanıldı. Ocak 2001'den bu güne kadar bu bileşiğin (MgB₂) süperiletkenlik özelliğinin kaynağını öğrenmek için oldukça büyük bir gayret

sarfedildi ve bir çok teori ortaya atıldı. Diğer yüksek sıcaklık süper iletkenleri ile karşılaştırıldığında 39 K bir süperiletken için çok yüksek olmamasına rağmen, MgB_2 üzerine oluşan bu yoğun ilginin nedeni, MgB_2 düşük bir anizotropiye, büyük girişim uzunluğuna (penetration length) sahip olması ve çabuk ve ucuza sentezlenebilmesiydi [7].

MgB_2 'nin boratlar arasında yaygın olan ve P6/mmm uzay grubuna sahip olan basit AlB_2 -tipi hekzagonal yapısı şekil 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. (a) MgB_2 'nin kristal yapısı, (b) Boron-in-plane modu oklarla gösterildiği gibi boronun sigma bağlarıyla non-lineer bir şekilde bağlanarak Tc değerini artırır.

Söz konusu bu süper iletkende Boron izotop etkisi araştırmaları kritik sıcaklığın Mg^{11}B_2 için 39.2 K'dan , Mg^{10}B_2 için 40.2 K'ya kaydığını gösterir. Bu sonuç elektron-fonon etkileşmesine dayalı BCS türü süperiletkenlikle uyumludur [8]. Ayrıca, Ginsburg-Landau parametresi $K \sim 26$ [9], üst kritik alan $H_{c2}(T)$ ve alt kritik alan $H_{c1}(T)$ [9-13] gibi manyetik parametrelerin sıcaklık bağımlılıkları transport ve magnetizasyon ölçümleri ile bulunmuştur. Bu parametreler MgB_2 de s-dalga süperiletkenliği olduğunu göstermektedir [11,12]. Haas ve Mahi tarafından sinterlenmiş MgB_2 telleri için, termodinamik ve optiksel özellikleri de içine alan, s-dalga süperiletkenlik modeli ortaya konmuştur [14]. Granüller arası büyük kritik

akım yoğunlukları ve büyük külçe (bulk) manyetik akı sabitlemesi durumları için de güçlü deliller gözlemlenmiştir [15].

MgB₂, şekil 2.1 de gösterildiği gibi, boratlar arasında yaygın olan ve P6/mmm uzay grubuna sahip olan basit AlB₂-tipi hekzagonal yapıya sahiptir. Bununla birlikte, MgB₂ tek kristalinin bazal düzlemde termal ve elektriksel iletkenlik özellik göstermesi süperiletkenlik seviyesindeki Fermi yüzeyinin farklı katmanlarında iki farklı boşluk olması durumuna destekleyici kanıtlar vermektedir [16]. Fakat, NMR ölçümleri Fermi seviyesindeki iletkenlik elektronlarının dalga fonksiyonlarının ihmal edilebilir bir s-dalga süperiletkenlik özelliğine sahip olduklarını göstermektedir [17]. Nüfuz etme derinliği (penetration depth) ölçümleri ise yeni bir süperiletkenlik türüne delil ortaya koymaktadır [18]. Tüp şeklinde tellerdeki MgB₂ tozlarının manyetik alınganlık ölçümleri tellerdeki akı sabitlemesinde (flux pinning) sistematik farklılıklar ortaya koymaktadır ve bu farklılıklar doğrudan yüksek taşıma akım ölçümleriyle gayet uyumludur [19].

Başka bir açıdan bakıldığında, su içerisinde bırakılan çok kristalli örneklerin degradasyon (bozulma) davranışları malzemenin amorf benzer bir yapıya dönüştüğünü ve çok güçlü hidroskopik davranış sergilediğini göstermektedir. Hatta su ve nemli hava MgB₂'yi etkilemekte ve oda sıcaklığında bile Mg(OH)₂, MgCO₃, ve B₂O₃ e dönüştürmektedirler. Bu yüzden bu malzemenin uygulamalarının uzun süre kararlılığını devam ettirmek için, uygun bir koruyucu tabaka ile kaplamak gerekecektir [20].

MgB₂ tozları üzerinde yapılan İletkenlik Elektron Spin Resonans (CESR) çalışmaları MgB₂'nin 2T ile 16T (Tesla) arasında değişen bir üst kritik alana (H_{c2}) sahip güçlü bir anizotropik süperiletken olduğunu göstermektedir. ESR spektrumunun çizgi genişliği sıcaklık azaldıkça azalmaktadır. Çizgi genişliği oda sıcaklığında yaklaşık 110G iken T_c de 15G a kadar düşmektedir [21]. Buna ek olarak, yönlendirilmiş kristaller ve ince filmler üzerinde yapılan manyetik ve elektronik anizotropi ölçümleri MgB₂'nin anizotropisinin diğer yüksek sıcaklık süperiletkenlere göre daha düşük olduğunu göstermiştir. Yine de bu MgB₂'nin manyetik alandaki davranışını ve akım taşıma kapasitesini etkiler [22,23].

Bunlara karşılık, saf ve Li-katkılanmış MgB_2 için ESR sinyalinin sıcaklık bağımlılığı ve yüzey direnci (surface impedance) çalışmaları izotropik g-değerine (2.0036) sahip tek, dar ve hemen hemen simetrik bir sinyal vermektedir. Bu sinyal ise, hekzagonal boron düzlemlerindeki hareketli ve $\frac{1}{2}$ spinli boşluklara (hole) atfedilmiştir. Normal fazda, g-değeri ve çizgi genişliği sıcaklıktan bağımsızdır. Fakat spektrumun şiddeti sıcaklık T_c 'ye inerken hemen hemen lineer olarak azalmaktadır. Diğer yandan katkılanmamış örneğin yüzey direnci normal fazda sıcaklık arttıkça lineer olarak azalmaktadır. Katkılanmış örnekte ise 150 K'dan başlayarak yüzey direncinin lineer sıcaklık bağımlılığından sapmalar başlamıştır ve bu katkılanmış örnekte spin boşluklarının var olabileceğini belirtmektedir [24]. Manyetik alana bağlı mikrodalga soğurması çalışmaları soğurulan mikrodalga gücünün $\sqrt{H}$ ile orantılı olduğunu göstermektedir. Eğrideki değişimler güçlü bir şekilde sabitlenmiş akı (pinned flux) örgüsünden akı deveren rejimine geçişi belirtir [25].

2.2. Moleküler Manyetizma

Manyetizma olgusu çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. İlk olarak diğer demir cisimleri çekme özelliğine sahip demir oksit minerallerinde doğal mıknatıslık Yunanlılar, Çinliler ve Romalılar tarafından gözlenmiştir [26]. Eski zamanlardan beri bu doğal olguyu anlama ve geliştirme adına insanlar çok gayret sarfetmişlerdir. Öncü çalışmalar, elektrik ve manyetizmayla en eski çalışmaları yapan Michael Faraday, Andre Marie Ampere ve Hans Christian Oersted tarafından gerçekleştirilmiştir. Clerk Maxwell önceleri elektrik ve manyetizma diye iki ayrı biçimde algılanmış olan bu iki doğal olayı birleştirerek elektromanyetik dalgaların varlığını tahmin etti. Fransız fizikçi Pierre Ernst Weiss ise iç moleküler manyetik alanların varlığı görüşünü ortaya attı. Werner Heisenberg quantum mekaniğinin yardımıyla Weiss'in manyetik alanlarını açıkladı ve ayrıntılı olarak inceledi. Quantum mekaniği bu manyetik davranışın elektronların spinlerinden kaynaklandığını ortaya çıkardı. Bu önemli gelişmelerden sonra bilim adamları manyetik momentlerin çok daha kompleks yerleşimini ve özelliklerini keşfetti ve bu teorileri çok değişik disiplinlere uyarladılar [27].

Araştırma ve geliştirmenin yeni bir arenasını bu eski keşiflerin bir uzantısı olarak moleküler mıknatıslanma alanına oturdu. Moleküler manyetizma birkaç on yıllık bir çalışma geçmişine sahiptir ve bu konuda çok az bir gelişme kaydedilmiştir. Gereğinden fazla malzemenin sentezlenmesine rağmen, kompozisyonlarına bağlı olarak bu malzemeler klasik mıknatıslardan farklı olarak çok düşük veya çok yüksek Curie geçiş sıcaklığı (T_c) sergilerler. Bilindiği gibi ferromanyetik malzemelerde Curie geçiş sıcaklığının üzerinde malzeme manyetik özelliklerini kaybeder. Bu sistemlerle anılan diğer özellikler ise makroskopik quantum tünellemesi, quantum uyuşması, quantum histeresis, kümesel (clusters) ikili manyetik dengeler (bistability), geniş manyetik sıkışmalar (magnetorestriction), magnetodirenç ve magnetokalorik etkilerdir. Bu kavramlar çok önemli ve açıklama gerektirmelerine rağmen bu çalışmanın kapsamı dışında kaldıklarından burada daha fazla üzerinde durmayacağız. Bütün bunlara ek olarak daha pratik uygulamalar için yeni yapıların tahmini ve anlaşılması, yeni ölçüm tekniklerinin bulunması, bu malzemelerle anılan yeni kavramların geliştirilmesi ve bu yeni kavramların iyice anlaşılmasının gerektirmektedir [28].

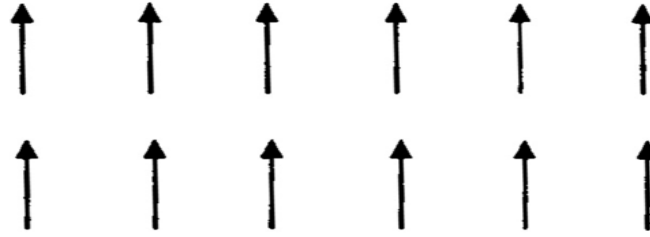
2.2.1. Molekül Mıknatısların Genel Özellikleri

Bu alanda önemli çalışmalar yapan Miller ve Epstein'e göre moleküler mıknatıslar sentezleme kimyasının düşük sıcaklık metotlarıyla hazırlanan manyetik malzemeler olarak tanımlanmışlardır [29]. Bu yeni alandaki çalışma sahası çok farklı düzenlerdeki moleküler mıknatıslara ve organik, organik-inorganik ve inorganik moleküler mıknatısların sentezine kadar gider. Bu malzemeler metal iyonlarının antiferromanyetik çiftlenmesine sahip büyük moleküller veya moleküler kümecikleri (clusters) olarak da ele alınabilir [30]. Bu malzemeler organik, organometalik ve koordinasyon metal sentetik kimyasının düşük sıcaklık sentetik işlemleriyle elde edilebilirler. Miller ve Epstein'in tanımı içerisine nötr radikallerin moleküler kristalleri, radikal tuzları, yük transferi ve metal kompleksleri ve çiftlenmemiş spinlere sahip polimerler de girer. Bu grup yapılar bazı durumlarda koordinasyon bağlarıyla birleştirilmiş polimerik birimlerle oluşturulan moleküler örgülerini (lattice)

de kapsarlar. Ve nihayet onlar manyetik malzemelerle uygun konfigürasyonlar sergileyen yalıtkanları da kapsarlar [31,32].

Yakın geçmişteki ve günümüzdeki geleneksel mıknatıslar manyetik özellikleri atom-bazlı olan malzemelerden üretilmişlerdir. Bu malzemelerin atom-bazlı olmasından maksat, onların aktif spinleri metal iyonlarının atomik orbitallerinde yerleşmiş olmaları ve atomlardan ya da iyonlardan oluşmalarıdır. Elektron spinlerinin bulunduğu atomik orbitaller özellikle d orbitalleridir. Klasik manyetizmanın daha iyi anlaşılması ve teknolojik gelişmeler sonucu elektron spinlerinin aynı zamanda metal iyonlarının f orbitallerinde de bulunabileceği anlaşılmıştır [27,31,33,]. Ayrıca, iyon ya da atom bazlı mıknatıslar en az iki boyutta geniş manyetik bağlanma ağına sahiptirler. Ferromanyetik davranış spinlerin en az iki boyutta uzun süreli düzenlerinden gelir. Özel elektron konfigürasyonlarından elde edilen bu manyetik kavram kullanılabilecek malzemeleri geçiş metallerine ve f blok elementlerine ya da lantanit serilerine sınırlar. Kullanılacak manyetik malzemelerin geçiş metallerine ve Lantanit serilerine sınırlandırılması, bu mıknatısların sadece yüksek sıcaklıkta metalurjik metotlarla hazırlanabileceğini belirtir [27,34].

Bununla birlikte, molekül mıknatıslar klasik mıknatıslardan oldukça farklıdır. Atom ya da iyon bazlı olanlara karşılık molekül mıknatıslar moleküler alt birimlerden oluşmakta ve böylelikle molekül mıknatıs ismini almaktadırlar. Özgün olarak organik ya da organik ve inorganik bileşiklerin birleşmesinden oluşan yapıları dolayısıyla klasik mıknatıslar gibi sentezlenemezler ve aynı işlemlere tabi tutulamazlar. Yüksek sıcaklıklar onların oluşumunu engeller. Molekül mıknatısların diğer ilgi çekici özelliği ise bulk mıknatıslanma göstermeleridir. Hacimsel (bulk) mıknatıslanma ise şekil 2.2 de gösterildiği gibi bir katıda bulunan bütün spinlerin aynı yöne yönelmeleri ve net bir moment oluşturmalarıdır [28,35,36]. Bu kavram ileride teori kısmında daha geniş olarak açıklanacaktır.



Aynı yöne yönelmiş spinler (2-B).

Şekil 2.2. İki boyutlu paramanyetik bir malzemede ferromanyetik spin düzeninin gösterimi [28].

2.2.2. MPS_3 Örnekleri Hakkında Genel Bilgiler

Japon araştırmacıların 1954 yılında perilen brominde elektriksel iletkenlik ($\sigma_{RT} = 0.1 Scm^{-1}$) keşfetmeleriyle birlikte [37], yüksek sıcaklık süperiletkenleri ve ferromanyetik mıknatıslar elde etmek amacıyla organik ve organometalik yük transfer kompleksleri ve radikal iyon tuzları üzerinde çok geniş çalışmalar yapıldı. Bu düşük boyutlu bileşikler teknolojik uygulama potansiyellerinin yanında Pieirls geçişi, yük yoğunluk dalgası, süperiletkenlik gibi çok değişik fiziksel özellik göstermelerinden dolayı oldukça fazla dikkat çektiler [38,39].

Ayrıca bu bileşikler çok değişik bir boyutlu (1-B) ve iki boyutlu (2-B) elektronik yapılara sahiptirler. Bu alandaki ilgi, çok disiplinliliğe ve moleküler ve koordinasyon kimyasının büyüleyici esnekliğine çok bağlıdır. Bu bağlamda kullanılan kordinasyon bileşikleri organik ligandlarla çevrelenmiş geçiş element merkezlerinden veya demetlerinden oluşmaktadır. İyi düşünülmüş metal iyonların ve ligandların seçimiyle geometrik ve elektronik özellikleri teorik olarak birleştirmek mümkündür [39].

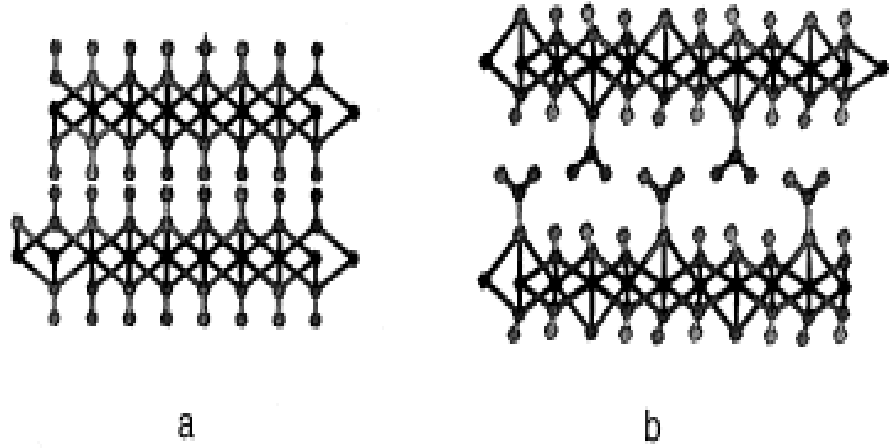
Moleküler bilimlerde son zamanlardaki eğilimler, iletkenlik ile manyetik etkileşmelerin, spin çaprazlaması ile manyetizmanın, optiksel ve manyetik özelliklerin bir arada bulunabileceği çok farklı fiziksel özelliklere sahip bileşiklerin

araştırılmasına yönelmiştir [35,36]. Örneğin, organik/inorganik melez malzemelerde ferromanyetik olarak izole edilmiş ve lokalize olmuş spinleri inorganik bilgi ağının (network) geçiş metalleri üzerinde çiftlemek mümkündür. Bu işlem ise dolaylı değiş-tokuş mekanizmasına (π -d etkileşimleri) göre organik networktaki hareketli π -elektronları sayesinde olmaktadır. Bu mekanizma inorganik bileşiklerdeki s-d veya s-f etkileşimlerini içeren RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida) olarak adlandırılan modele benzerdir [41,42]. Boşluk boyunca meydana gelen etkileşimlerin olduğu bileşiklerde ferromanyetik çiftlenimleri oluşturmak için çok yüksek iletken organik bilgi ağına (network) ve organik ve inorganik alt örgülerde güçlü etkileşimlere ihtiyaç vardır [35].

Son yıllarda molekül düzeyinde ferromanyetik özellikler sergileyen bazı bileşikler sürekli bir ilgi çeker hale geldiler [43-45]. Moleküler kimyacıların geniş çaplı organik yada organometalik yapı taşları üretme yetenekleri yeni manyetik düzenlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Burada strateji yapıları kontrollü bir şekilde biraraya getirerek yakın komşular arasında ferromanyetik değiş-tokuş etkileşimleri artırmaktır. Gerçekte, spin taşıyıcıların birbirlerine yakın olmasına rağmen değiş-tokuş çiftlenmesi manyetik orbitallerin simetrisiyle yada spin polarizasyon etkileriyle ilişkilidir. Buna paralel olarak, katı hal kimyacıları genişletilmiş manyetik bileşikler üzerine özellikle de üç boyutlu (3-B) bileşiklerden elde edilemeyen fiziksel özellikler sergileyen az boyutlu sistemler üzerine yoğunlaşmıştır [36].

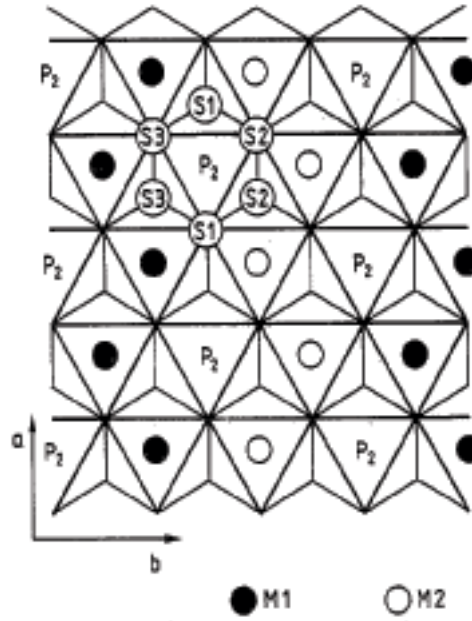
Son zamanlarda, araştırmaların bir kısmı hibrit sistemleri izole etmek için moleküler ve katı hal kimyasının birleştirilmesi üzerine oldu. Metal-radikal polinükleer kompleksleri üzerindeki öncü çalışmalar iki spin taşıyıcı arasında değiş-tokuş çiftlenmesinin meydana geldiğini gösterdi [46,47]. Organik-inorganik bileşikler üzerindeki ileri çalışmalar, her iki örnek grubunun fiziksel özelliklerinin yakın ilişki içerisinde olduğu üç boyutlu (3-B) yapıların dizaynında ilgi çekicidir. Asıl önemli sonuçlar ise foto-indüklenmiş manyetik ve iletken malzemeler ve iletkenlikle manyetizmayı birleştiren sistemler yada optik ile manyetizmayı birleştiren malzemeler de görülmüştür [48-50]. Bu yöntemle çok iyi manyetik özelliklere sahip yeni melez (hibrid) malzemelerin hazırlanmasına katmanlı

bileşiklerin kimyası çok iyi adapte edildi. Bu malzemelere örnek olarak bazıları aşağıdaki şekilde verilmiştir [36].



Şekil 2.3. Bazı katmanlı yapılara örnekler (a) Hidroksit $M(OH)_2$, (b) Hidroksit nitrat $M_2(OH)_3(NO_3)$.

Son zamanlarda katmanlı malzemelere değişken fiziksel özellikleri ve anizotropik özelliklerinden dolayı ilgi bir hayli arttı. Çünkü bu malzemelerin fiziksel özellikleri tabakaları arasına başka organik veya inorganik bileşikler katkılanarak tekrar düzenlenebilmektedir. Bu özellikleri sentetik kimya alanında motivasyonun yeniden güçlü bir şekilde canlanmasına sebep oldu. Böylelikle geçiş-metal fosfortrikalkojenitler (transition-metal phosphorous trichalcogenides) üzerindeki çalışmalar kimya ve katıhal fiziği araştırmalarında etkili bir alan oldu. Fiziksel özellik araştırmaları son zamanlarda büyük bir ivme kazandı. Çünkü, bu bileşikler yarı-iletkenlik ve anizotropik özelliklerin yanında manyetik özellikler de sergilemektedirler. Ayrıca, fotoelektriksel uygulamalar için iyi ve kullanışlı optiksel özellikler sergilemektedirler. Buna ek olarak, bu bileşiklerin kimyasal veya elektrokimyasal olarak lityum ile tersinir bir şekilde katkılanabilme yetenekleri, onları lityum bazlı tersinir yüksek yoğunluklu piller için güven verici elektrot malzemeler haline getirdi.

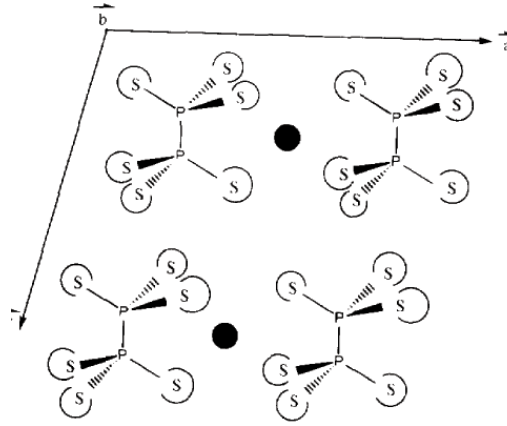


Şekil 2.4. Bir MPS_3 katmanının yapısının izdüşümü. Oktahedral bölgeler M^{2+} iyonları ve P_2 grupları ile doldurulmuştur. Koyu daireler spin-up ve açık daireler spin-down M^{2+} iyonlarını gösterir [28].

Geçiş-metal hekzatiyofosfatlar MPS_3 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ve Cd , vb.) yüksek spin durumundaki katmanlı yapılarda kristalleşirler. MPS_3 fazları C_2/m grubuna sahip CdCl_2 tipi katmanlı monoklinik bir yapı sergilerler [25-27]. MPS_3 örneklerinin C_2/m simetriye sahip monoklinik yapısı şekil 2.5 te verilmiştir. Bu malzemelerin katmanlı tiplerinde, geçiş metal katyonları M^{2+} ve P-P çiftleri kalkojen çerçevesiyle tanımlanan oktahedral boşlukları doldururlar. Katman içerisine boş oktahedral bölgelerin oluşturulması $\text{In}_{2/3}\text{PS}_3$ te olduğu gibi kalkojen fosfat katman yapılarına yeni bir varyasyon oluşturur [26]. MPS_3 bileşiğinin yapısı şekil 2.4 te verilmiştir.

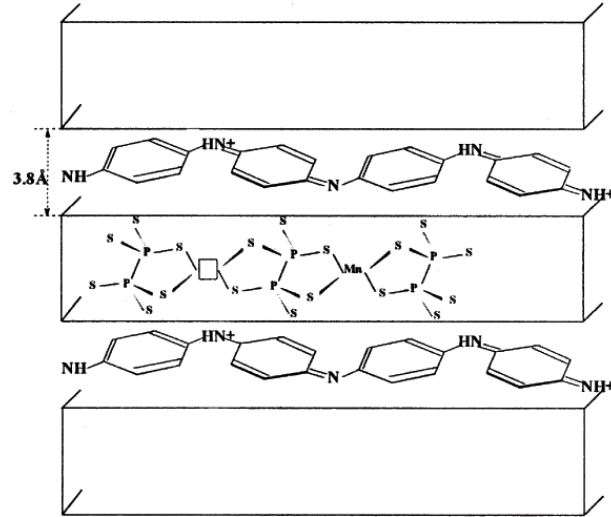
Bu bileşikler kritik sıcaklığın (T_c) altında antiferromagnetik bir düzene sahiptirler. Bu kritik sıcaklık MnPS_3 için 78K ve FePS_3 için 120K dir. Kritik sıcaklığın üzerinde ise, bileşikler antiferromagnetik etkileşmelerle birlikte paramanyetik bir davranış sergilerler. MPS_3 bileşiklerinin çoğunluğu, özellikle MnPS_3 , tek redoks olmayan araya yerleştirme (intercalation) kimyasına sahiptirler. Herhangi bir çözeltiden katyonları alabilirler ve çözelti içerisine M^{2+} katyonlarını verebilirler. Böylece, M^{2+} katyonlarının kaybı ile katkı yapılan katyonik misafir

malzemelerin elektriksel yükleri dengelenerek katkılanmış bileşiklerin oluşmasını sağlarlar. Bu işlem, katkılanmış bileşik olan MPS_3 örneğinin manyetik özelliklerinin düzenlenmesinden sorumlu çok katmanlı metalik boşlukları oluşturur. Şekil 2.5 MnPS_3 bileşiğinin monoklinik yapısını göstermektedir.



Şekil 2.5. Monoklinik MnPS_3 yapısının ($C_{2/m}$) perspektif görünüşü.

Katkılanmış MPS_3 ($M=\text{Mn}, \text{Fe}$) katkılanmış bileşiklerin manyetik özellikleri molekül bazlı mıknatıs alanında artan bir ilgi görmektedir [29-31]. Bu malzemeleri katkılamak MPS_3 ($M=\text{Mn}, \text{Fe}$) bileşiğinin manyetik özellikleri üzerinde dramatik bir etki yapmaktadır. MnPS_3 bileşiği 78K den daha düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik bir düzene sahipken, bir çok katkılanmış örnek Curie sıcaklığının altında ferrimanyetik olmaktadır. Bu modifikasyon, katkılama sırasında oluşan tabaka-içi (intralayer) metalik boşluklar düzeni bozarak antiferromanyetik olarak çiftlenmiş spinlerin dengesini kırmasından kaynaklanır [32]. Katkılı bileşikler düşük sıcaklıklarda kendiliğinden mıknatıslanma (spontaneous magnetization) sergilemektedirler. $\text{Mn}_{0.80}\text{PS}_3$ (α -aminopyridine) $_{0.40}$ ve $\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(\text{bipy})_{0.56}$ katkılanmış bileşiklerinde saf MnPS_3 bileşiğinin karakteristik özelliği olan antiferromanyetik geçiş artık gözlenmemektedir. Bunun yanı sıra, 40 K civarında kendiliğinden mıknatıslanmanın bir göstergesi olan manyetik alınganlığın ani bir artışı gözlenmektedir [29]. Şekil 2.6 da herhangi bir katkılanmış MPS_3 bileşiğinin yapısı için bir model gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Katkılanmış MPS_3 bileşiği için yapısal model.

$\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PS}_3$ bileşiğinin sıcaklık/alan/bileşik manyetik faz diyagramı araştırmaları bu bileşiklerin düzlem dışı Ising anizotropisine sahip quazi-2B katmanlı antiferromanyetikler olduğunu göstermiştir. Bu yüzden spin-ters dönme (spin-flop) geçişi yaparlar [7]. MnPS_3 içerisine polyanilin katkılanması saf örnekteki antiferromanyetik etkileşmelerin paramanyetik etkileşmelere dönüştürmektedir. Bu ise metalik boşlukların düzensizliğinden kaynaklanmaktadır [33]. MPS_3 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cd}$) ince filmlerine Me-Mepepy katkılanması durumunda, radyasyona tabi tutulan örneklerin fotoizomerasyonla gösterildiği gibi trans durumundan cis-izomerasyon durumuna geçtiği gözlenmiştir. Radyasyona tabi tutmak malzemenin spontane mıknatıslanması değerinin yeniden düzenlenmesini sağlayan kromoforlar arasındaki etkileşmeleri de düzenler [34]. Potasyum ve İndiyum katkılanması antiferromanyetik etkileşmelerde azalmaya sebep olur. Ayrıca 40 K altında manyetik susceptibilitenin anlamlı artışına sebep olur [35].

MnPS_3 tek kristali üzerinde yapılan nötron saçılması deneyleri, iki boyutlu kritik manyetik saçılmalardan dolayı Neel sıcaklığının yukarısında sıcaklığa bağlı saçılmaların olduğunu göstermiştir [36]. Katmanlı MnPS_3 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$) tek kristallerinin S-K ve P-K polarizeli soğurma spektrumu deneyleri S-p_z durumunun geçiş metali iyonlarının d- orbitalleri ile oldukça karışık durumda olduğunu göstermektedir. Hatta, metal-geçiş tiyofosfatlarda P-p ve S-p durumları birbiri ile çakışmaktadır [37]. Manyetik alınganlık ölçümleri ve elektro-kimyasal empedans spektroskopisi MPS_3 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}$) fazında görülen antiferromanyetik

etkileşmeler $M_{0.5}In_{0.33}PS_3$ karışık fazında zayıflamıştır. Bu ise M^{2+} iyonlarının arasındaki mesafenin artması dolayısıyla manyetik etkileşmelerin azalmasına atfedilebilir [30].

Katkılanmış ferromiknatislar $Mn_{0.79}PS_3(4,4'-bipy)_{0.42}$, $Mn_{0.84}PS_3(1,10-phen)_{0.64}$ [38] ve $Mn_{0.86}PS_3(bipy)_{0.56}$ [39] bileşiklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) çalışmaları organik katkı katyonlarının bu inorganik-organik melez sistemin manyetik davranışı üzerinde güçlü bir etkisi olduğunu göstermektedir.

2.2.3. MPS_3 Örneklerinin Kullanım Alanları

Bu malzemelerin gelecekteki uygulamaları çok çeşitli olacaktır ve hayatımızın çok değişik yönlerine girecektir. Burada ise bütün uygulamaları vermek mümkün değildir. Fakat bunlardan teknolojiye devrim yapması beklenen bazı alanlardan bahsedeceğiz.

Molekül miknatislar ve onların uygulama teorileri bilgisayarlar, optik ve hatta biyolojik sistemler sahasında köklü değişikliklere sebep olacaktır. Mikroelektronik alanında uygulanacak olan bir çalışma Dr. Reshef Tenne ve asistanları tarafından yapıldı. Bu grup Hard-disk hafızalarında manyetik anahtarlar olarak kullanılacak olan nikel klorid molekülleri üzerine çalışmaktadır [51]. Şimdiye kadar geliştirilen pek çok moleküler anahtarlar vardır fakat bunlar birbirine yan yana yerleştirildiklerinde pek çok problemler çıkmaktadır. Moleküller çok sıkı bir şekilde paketlenildiği zaman girişim oluşmaktadır. Öyleki, anahtarın polaritesi değiştirildiğinde, komşu miknatisların yönelimini de (orientation) değiştirmekte ve uzun süre bilgi depolanmasını imkansız hale getirmektedir. Bunun gibi yapıların bu problemi çözeceği ve bilgi depolama limitlerini artıracığı öngörülmektedir [28,51].

Biyolojik uygulama alanında, çok sayıda demir ve manganez içeren bileşikler bakterilerdeki fotosentezden sorumlu olan fotosistem II de bulunan metal iyon kümecikleri gibi davranmaktadır [52]. Diğer bir kullanım sahası ise biyotıptır.

Moleküller kandaki hasta dokulara (patogen) yapışmakta ve daha sonra manyetik alan kullanılarak patojenlerin uzaklaştırılmasıyla filtrelenebilmektedirler [53].

Diğer yandan bu moleküller bilgisayarlardaki hesaplama limitlerini aşırı derecede artıracaktır. Quantum computing denen olgu hesaplama alanında mükemmelliğe ulaşmadır ve son zamanlarda teoriden tahmin edilebilen gerçeğe dönüşmüştür. Quantum hesaplamasının açıklamaları burada tartışmak için çok komplekstir. Ancak gene de hatırlanmalıdır ki bilgi işlemleri önceden tahmin edilenden daha hızlı olacaktır [54,55].

Son olarak, bu malzemeler kısa zamanda çok hafif transformatörlerin, jeneratörlerin ve motorların üretiminde ve dc ve düşük frekans koruyucu uygulamalarında çok cazip olacağı söylenebilir [56].

3. MANYETİZMANIN TEORİSİ

Bu bölümde manyetizmanın fiziksel temelleri hakkında genel bilgiler verilmektedir. Manyetizma çeşitleri; diamanyetizma, paramanyetizma ve ferromanyetizma hakkında kısa ve öz bilgiler bulunmaktadır. Ayrıca örneklerin manyetik özelliklerini incelemede kullandığımız deneysel metot olan Paramanyetik Rezonance hakkında teorik bilgiler verilmektedir.

3.1. Manyetizmanın Fiziksel Temelleri

Maddeler üzerine uygulanan dış manyetik alanlara verdikleri tepkilere göre diyamanyetik, paramanyetik ya da ferromanyetik malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Bu manyetik tepkinin şiddeti hem magnetizmanın türüne ve hem de bir maddeden öbürüne büyük oranda değişiklik gösterir. Uygulanan dış alana verdiği tepki bakımından en zayıfı olan diyamanyetizma bütün maddelerin ortak özelliğidir ve bu tepki uygulanan dış manyetik alana karşı koyan bir iç alan üretecek şekilde ortaya çıkar. Paramanyetizma diyamanyetizmaya göre daha güçlüdür ve uygulanan dış manyetik alan yönünde mıknatıslanma oluşturur ve indüklenen bu mıknatıslanma uygulanan alanla orantılıdır. Ferromanyetik etkiler ise çok büyüktür ve uygulanan manyetik alanın katları şeklinde bir mıknatıslanma oluşturur. Ferromagnetik örneklerde uygulanan alan yönünde oluşan iç mıknatıslanmanın alana bağımlılığı son derece karmaşıktır ve bu bağımlılık örneğin geçmişi (hysteresis) ile ilgili olarak ortaya çıkar. Aslında bir dış alan uygulanmasa bile ferromagnetik örnekler mikroskopik düzeyde çok yüksek mıknatıslanma sergilerler. Ancak çok şiddetli olarak mıknatıslanmaya sahip bu küçük yerel bölgelerin (magnetic domain) mıknatıslanma vektörü istatistiksel olarak rastgele doğrultularda yöneldikleri için makroskopik maddenin ölçülen ortalama mıknatıslanması sıfır olarak karşımıza çıkar.

Bir maddenin mıknatıslanması madde içinde bulunan manyetik dipole momentlerin μ yoğunluğu türünden tanımlanır. Yani makroskopik örneğin mıknatıslanma vektörü birim hacimdeki toplam dipol momenti olarak

$$M = \mu_{\text{toplama}}/V \quad (3.1)$$

biçiminde yazılır. Maddenin içinde oluşan toplam manyetik indüksiyon ise

$$B = B_0 + \mu_0 M \quad (3.2)$$

olarak verilebilir. Burada μ_0 uzayın manyetik geçirgenliği ve B_0 uygulanan dış manyetik alandır. Madde içerisindeki manyetik alanlar Amper kanunu ya da Biot-Savart kanunu ile hesaplanırsa yukarıda verilen μ_0 yerine μ kullanılır. Burada $\mu = K_m \mu_0$ ve K_m ise göreceli manyetik geçirgenliktir (permeability). Eğer örnek uygulanan dış manyetik alana karşı herhangi bir mıknatıslanma oluşturmuyorsa $K_m = 1$ olur. Genel olarak kullanılan diğer bir manyetik nicelik ise göreceli geçirgenliğin ne kadar değiştiğini tanımlayan manyetik alınganlık (susceptibility) dir. Manyetik susceptibilite ise $\chi_m = K_m - 1$ olarak verilir. Paramanyetik örnekler için göreceli geçirgenlik 1'e çok yakın olmasına karşılık diyamanyetik örnekler için sıfıra (0) çok yakındır. Ferromanyetik malzemeler için ise çok büyüktür.

Maddenin mıknatıslanmasından kaynaklanan manyetik alanları da içine almak üzere madde içindeki net manyetik alan şiddeti genel olarak H sembolü ile gösterilir ve magnetik indüksiyonla (B)

$$H = B_0 / \mu_0 = B / \mu_0 - M \quad (3.3)$$

biçiminde ilişkilidir. Yani, içerisinde örneğin manyetik tepkisinden bağımsız olarak dış akımlardan kaynaklanan manyetik etkiyi işaret eden bir değere sahiptir.

Yukarıdaki ifadedden B nin eşitliği

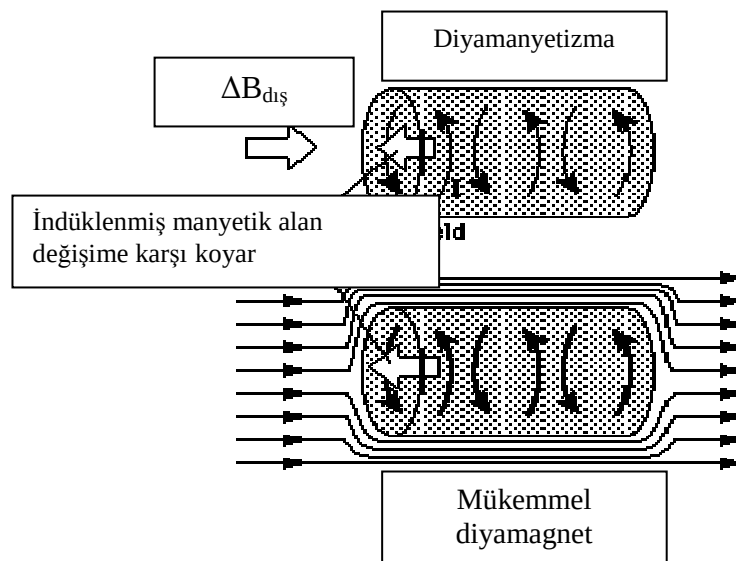
$$B = \mu_0 (H + M) \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadede H ve M aynı amper/metre birimine sahiptirler.

Diğer yandan ferromanyetik maddeler dış manyetik alan uygulandığında hafifçe genişleme yada daralma gösterirler. Bu etkiye magnetostriksiyon denir.

3.2. Diyamanyetizma

Elektronların orbital hareketleri manyetik alan meydana getiren küçük atomik akım çevrimleri oluşturur. Örneğe dış manyetik alan uygulandığında bu akım çevrimleri uygulanan manyetik alana karşı duracak bir şekilde düzene girerler. Bu ise Lenz kanununun atomik versiyonu olarak görülebilir. Burada indüklenmiş manyetik alanlar kendilerini oluşturan değişikliğe karşı koyma eğilimindedirler. Sadece bu etkiden ibaret bir manyetik tepkisi olan maddelere diyamanyetik maddeler denir. Bütün maddeler doğal olarak diyamanyetiktir. Fakat, eğer atomlar paramanyetik örneklerde olduğu gibi net manyetik momente sahipse, ya da ferromanyetik örneklerde olduğu gibi manyetik momentlerinin uzun süreli bir düzeni varsa bu güçlü etkiler daha baskındır. Maddeler paramanyetik ya da ferromanyetik değilse diyamanyetizma bu maddenin arta kalan yegane manyetik özelliğidir.



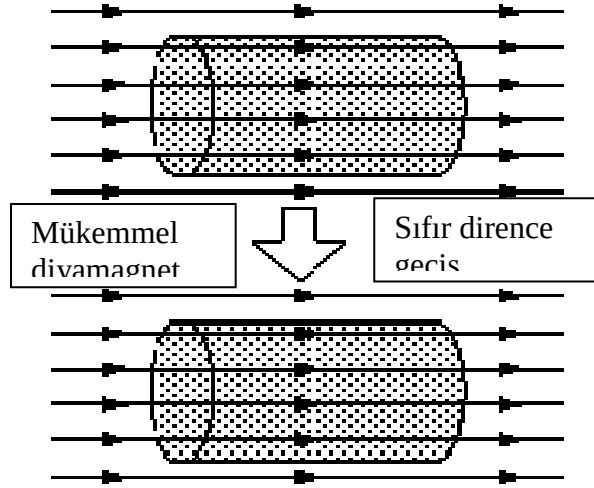
Şekil 3.1. Mükemmel diyamagnetin manyetik alana karşı davranışı.

Bir başka tür manyetizma da süperiletken maddelerde ortaya çıkar. Herhangi bir süperiletken madde değişen manyetik alanların varlığında güçlü bir diyamanyetik etki gösterir. Çünkü bu iletkenlerde değişen manyetik alanlara karşı koyacak yönde dolanan çok güçlü akımlar oluşur. Akım çevrimlerinin oluşmasına hiç bir direnç olmadığı için süperiletkenler aslında mükemmel birer diyamanyetik örnektir. Bilindiği gibi herhangi bir iletken uygulanan dış manyetik alanın örnek içinde oluşturduğu alan değişimlerini sıfırlayacak yönde süper akım çevrimleri oluşturur. Dolanan akımlar iletkendeki manyetik alanı eski haline getirmek için uğraşırlar (Lenz kuralı). Katılarda bu diyamanyetizma olarak adlandırılır ve mükemmel iletken aynı zamanda da mükemmel bir diyamagnetiktir. Yani, iletken içerisindeki indüklenmiş akımlar herhangi bir dirençle karşılaşmazlar. Böylece dış manyetik alandaki değişim ne kadar çok olursa olsun onu yok etmeye çalışırlar. Herhangi bir malzeme normal fazdan süperiletkenlik fazına geçerken içerisinde bulunan bütün manyetik alanı dışarılar ve bu etkiye Meissner etkisi denir.

Yukarıda bahsedildiği gibi bir süperiletken mükemmel bir diyamagnetiktir, fakat Meissner olayında bundan daha fazlası gerekmektedir. Yani bir süperiletken içerisindeki bu sıfır manyetik alan sınırlaması sıfır dirençten kaynaklanan mükemmel diyamanyetizmadan çok farklıdır. Eğer bir süperiletkeni mükemmel hale getirmeye çalışırsanız sıfır direnç, uygulanan manyetik alanı tamamen yok etmek için akım çevrimleri oluşması anlamına gelir (Lenz kuralı). Fakat yüksek sıcaklıklardaki ilk durumundan (normal faz) başlayarak bir dış manyetik alan içinde bulunan malzeme süperiletkenlik geçişi sıcaklığının altına kadar soğutulurken bu manyetik alanın süper iletken içindeki varlığını sürdürmesi beklenir. Çünkü eğer uygulanan manyetik alanda bir değişim yoksa, mükemmel iletkenlerde dahi akıma sebep olan potansiyelin (Faraday kanunu) indüklenmesi söz konusu olmazdı. Bu nedenle manyetik alanın dışarılanması Faraday kanunundan tümüyle bağımsız başka bir fiziksel etkiye dayalıdır. Ancak bu olayın detaylı açıklaması konumuzun sınırlarını çok aşar.

3.2.1. Mükemmel diyamagnet

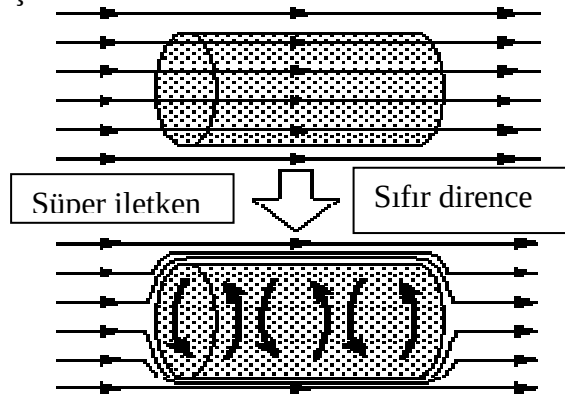
Eğer bir iletken düzgün manyetik alan içerisinde ve sıfır direnç haline geçiş boyunca soğutulursa mükemmel diyamagnet olur ve manyetik alanın aynen kalması beklenir. Şekil 3.2 de görüldüğü gibi manyetik alan iletken içerisine rahatlıkla nüfuz edebilir.



Şekil 3.2. Bir iletkenin manyetik alan içerisindeki davranışı.

3.2.2. Süperiletkenler

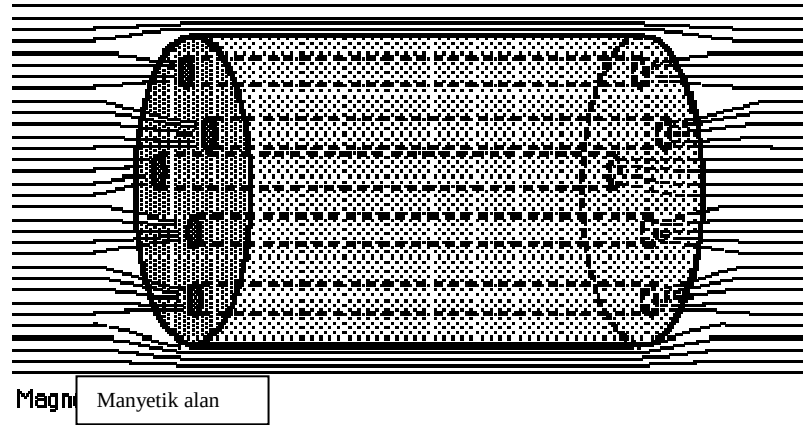
Süperiletkenlerin manyetik davranışı mükemmel diyamagnetizmadan farklıdır. Bu örnekler süperiletkenlik fazına geçiş yaparken içinde bulunduğu manyetik alanı dışarılar. Yani, şekil 3.3 te gösterildiği gibi süperiletken üzerine uygulanan manyetik alan süperiletken içerisine nüfuz etmez.



Şekil 3.3. Bir süperiletkenin manyetik alan içerisindeki davranışı.

3.2.3. Karışık Faz, Meissner Etkisi

Ancak bazı süperiletkenlerde manyetik alan tamamen dışlanmaz fakat şekil 3.4 te gösterildiği gibi malzeme içerisindeki filamentlere sıkıştırılır. Bu filamentler normal haldedir ve süper-akımlarla çevrelenmiş vorteks durumu denilen durumdadır. Böyle malzemeler daha fazla manyetik alana maruz kaldıklarında bile süperiletkenlik özelliklerini korumaktadırlar. Bu tip maddelere ikinci türden süper iletken denir.



Şekil 3.4. II. tip süperiletkenler ve karışık faz, Meissner etkisi.

3.3. Paramanyetizma

Bazı malzemeler herhangi bir manyetik alan uygulanmadığı zaman net bir manyetik momente sahip değildirler. Herhangi bir manyetik alana tabi tutulduklarında, malzemenin yerleştirildiği dış manyetik alan yönünde ve bu alanın şiddetiyle orantılı olarak net bir manyetik momente sahip olurlar ve mıknatıslanma sergilerler. Böyle malzemelere paramanyetik malzeme denir ve Curie kanununa uyarlar.

$$M = C \left(\frac{B}{T} \right) \quad (3.5)$$

Burada M mıknatıslanma, B manyetik alan, C Curie sabiti ve T de sıcaklığı gösterirler.

Atomların birçoğu doğal mıknatıslanmaya sahiptirler. Çünkü elektronların spinleri bir manyetik moment oluşturur ve elektronların orbitleri manyetik alan oluşturan akım çevrimleri olarak davranırlar. Çoğu malzemede elektronların manyetik momentleri birbirini yok eder. Ancak paramanyetik örneklerde geriye net bir moment kalır.

Manyetizma atomik ya da nükleer ölçülerdeki yük hareketinden kaynaklanır. Yük ise kütle ile kaçınılmaz bir ilişkiye sahip olduğundan, atomik varlığın net manyetik momentini ile açıl momentum arasında yakın bir ilişki vardır. Orbital ve spin açıl momentumlar iyi bir quantum sayıları olduğunda küresel simetri (izole edilmiş atom) durumu en basit durum olur. Böyle durumda, atomun manyetik momentini manyetik moment operatörünün kararlı haldeki beklenen değeriyle belirlenir.

$$\vec{\mu} = -\mu_B (\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (3.6)$$

burada $\mu_B = 5.7883785 \times 10^{-9} \text{ eV/G}$ Bohr magnetonu ve $g_e \approx 2$ ise elektronun g-faktörüdür.

Yukarıdaki ifade izole edilmiş atomların ya da iyonların manyetik momente sahip olacaklarını belirtir çünkü dış kabuklardaki elektronlar çiftlenmemiştir. Bazı bulk malzemeler paramanyetik özellik göstermezler. Manyetizma sindirilmiştir. Çünkü kimyasal bağlar atomların nadir-gaz konfigürasyonu gösterecek şekilde elektronların transferini (iyonik bağ) ya da paylaşımını (kovalent bağ) gerektirir.

Bütün atomlar doğal mıknatıslanmaya sahiptirler. Çünkü elektronların spinleri bir manyetik moment oluşturur ve elektronların orbitleri manyetik alan oluşturan akım çevrimleri olarak davranırlar. Çoğu malzemede elektronların manyetik momentleri birbirini yok eder, fakat paramanyetik örneklerde yok etme tamamen olmamaktadır.

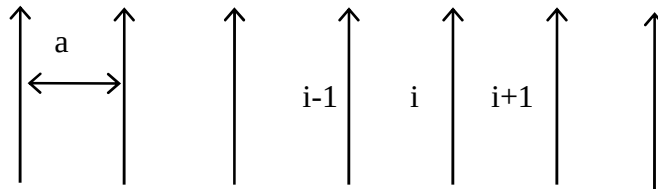
Katı hal fiziğinde genellikle atomlar yerine iyonlarla ilgilenilir. Çoğu iyonlar kapalı kabuklardan dolayı net açıl momentuma dolayısıyla kalıcı elektronik dipol momente sahip değildirler. Elektronların orbital hareketinden ya da spinlerinden

dolayı kalıcı dipol momente sahip yarı dolu kabuklar geçiş gruplarında görülür. Bu gruplar 3d (demir grubu), 4d (paladyum grubu), 5d (platin grubu), 4f (lantanitler grubu) ve 5f (actinitler grubu) gruplardır. Diğer paramanyetik iyonlar ise kusurlar olarak meydana gelir veya irradyasyonla oluşturulurlar.

3.4. Ferromanyetizma

Demir, nikel, kobalt ve bazı nadir toprak iyonları (Gadolonyum, disprosiyum) ferromanyetizma olarak adlandırılan tek bir manyetik davranış sergilerler. Ferromanyetizmayı açıklayan bir çok model vardır. Bu teorilerin ortak noktası, komşu atomların çiftlenmemiş elektronlarının aralarındaki değiş-tokuş etkileşmesi nedeniyle spinlerinin düzenli olarak aynı yönde düzgün bir biçimde Şekil 3.5'deki gibi yönelmesinden kaynaklandığı biçiminde özetlenebilir.

Klasik olarak spinleri aynı yönde yönlendirmek için, çok büyük manyetik alana ihtiyaç vardır. Bilindiği gibi komşu spinler arasındaki dipolar etkileşmeler bu kadar büyük alan doğurmazlar. Bundan dolayı elektronun orbital hareketinden mıknatıslanmaya çok az bir katkı gelir (asıl nedeni orbital quenching dir). Ferromanyetik malzemelerdeki spinler arası etkileşmeler manyetik temelli olmaktan daha çok elektriksel etkileşmerin sonucudur. Bu elektriksel etkiden meydana gelen etkileşmeye değiş-tokuş (exchange) etkileşmesi adı verilir.

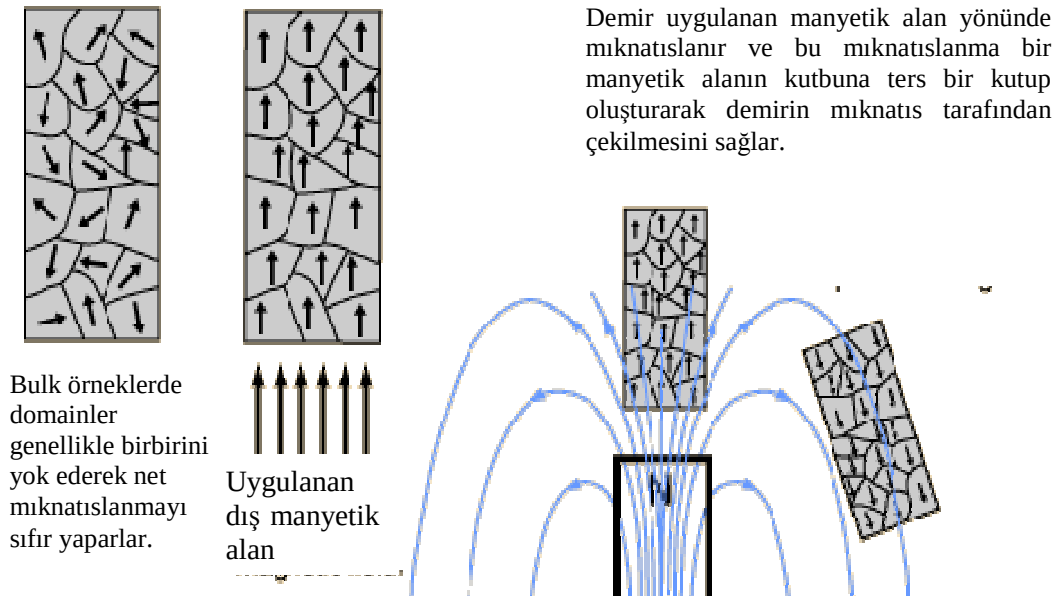


Şekil 3.5. Basit bir ferromanyetik maddede taban enerji durumunda spinlerin sıralanışı.

Heisenberg tarafından özdeş spinlerden oluşan bir ferromanyetik sistem için önerilen değiş-tokuş (exchange) enerjisi

$$E_{\text{Değ.-Tok.}} = 2J_{\text{exc}} S_i S_{i+1} = -2J_{\text{exc}} S_i S_{i+1} \cos\phi \quad (3.7)$$

biçimindedir. Burada J_{exc} değiş-tokuş etkileşme sabitidir. Heisenberg yaklaşımı yerleşik momentler modeli üzerine kurulmuştur. Çünkü, Heisenberg değiş-tokuş enerjisi her atomun sahip olduğu belirli spin manyetik momentleriyle ilişkilidir.



Şekil 3.6. Ferromanyetik bir madde içinde birden çok domainin oluşturduğu spinlerin yönelimi ve manyetik alan altındaki davranışı.

Paramanyetik maddelerde manyetik alınganlık (susceptibility) Curie-Weiss yasası ile $\chi = C/(T - T_C)$ biçiminde verilir. Burada T_C kritik sıcaklık olup bu sıcaklığın üstünde ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş olur. Mesela demir için bu sıcaklık 1000 K civarındadır. Bu sıcaklığın altında manyetik örneğe

uygulanan bir dış alan olmasa bile mıknatıslanma gözlenir ve buna kendiliğinden mıknatıslanma "spontaneous magnetisation" denir [2].

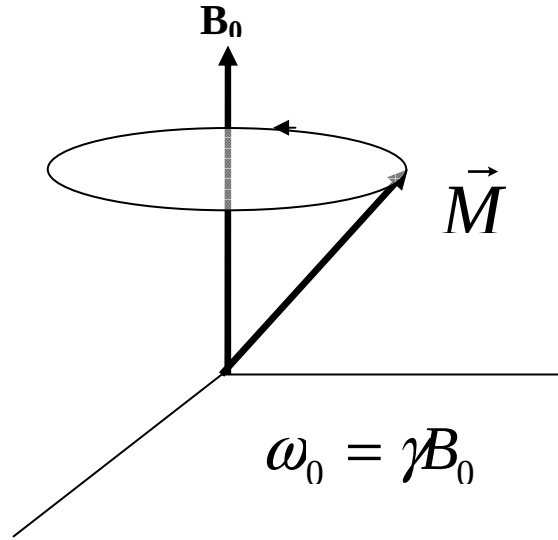
Kendiliğinden mıknatıslanma Weiss tarafından önerilen örnek içinde oluşan domainlerle (manyetik bölgeciklerle) açıklanmaktadır. Malzeme tüm hacmi üzerinden toplam enerjiyi minimum yapacak biçimde mıknatıslanmasını bölgelere ayırır Şekil 3.6. Her bir domain M_s doyum mıknatıslanmasına kadar kendiliğinden mıknatıslanır. Bölgeciklerin içindeki spinler birbirlerine paralel olacak şekilde yönelirler. Eğer bölgelerden oluşmuş ferromanyetik madde üzerine bir dış manyetik alan uygulanırsa, spinler dış alana paralel olma eğilimindedir. Böylece alan yönündeki bölgeler diğer bölgelerin komşu spinlerini kendi doğrultusunda yönlterek, enerjiyi hep minimumda tutacak biçimde büyür. Buna domain duvar hareketi denir. Dış alan daha da artırılırsa bölgeler içindeki spinler topluca dönerler. Bu olaya da "domain rotation" adı verilir.

3.5. Manyetik Rezonans

Manyetik rezonans spektroskopisi, manyetik alan içerisine yerleştirilmiş, manyetik özelliğe sahip bir atom ya da molekül sisteminin, uygun şartlarda elektromanyetik dalgadan enerji soğurmasından yararlanarak maddenin özelliklerini inceleyen bir araştırma dalıdır. Atomun manyetik özelliği elektronlardan kaynaklanabileceği gibi çekirdekten de kaynaklanabilir. Kaynaklardaki bu fark nedeniyle manyetik rezonans spektroskopisi iki ana başlık altında incelenir. Elektron paramanyetik rezonans (EPR) ya da elektron spin rezonans (ESR) manyetik olarak indüklenmiş elektron spin durumlarının yarılmalarını çıkış noktası olarak alırken, nükleer manyetik rezonans (NMR) ise çekirdek spin durumlarının yarılmaları esasına dayanır. ESR ve NMR tekniklerinin her ikisinde de örnek güçlü statik manyetik alan içerisine yerleştirilir ve ortogonal düşük genlikli yüksek-frekans alanına tabi tutulur. ESR genellikle GHz seviyesinde mikrodalga frekansı radyasyonunu kullanırken, NMR ise MHz seviyesinde düşük radyo frekansında gözlenir. ESR de radyasyonun frekansı örnekteki elektronların iki durumu arasındaki enerji farkına uygun olduğu durumda enerji soğrulması gerçekleşir. Fakat geçiş uygun seçim kuralını sağlaması

gerekir. Enerji düzeylerindeki yarılma ancak elektron sıfırdan farklı toplam açısal momentuma sahip bir durumda olduğu zaman gerçekleşir. Yani kapalı atom kabuklarındaki elektronlar bu davranışı göstermezler.

Paramanyetik bir örnek statik bir manyetik alan içine yerleştirildiğinde, şekil 3.7 de görüldüğü gibi, manyetik momentler malzemeye özgün karakteristik bir ω_0 (Larmour Frekansı) frekansı ile presesyon hareketi yaparak denge durumuna geçerler.



Şekil 3.7. Manyetik momentin manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapması.

Eğer statik alana dik yönde ν frekanslı mikrodalga alanı uygulanırsa, statik alanın artmasıyla ω_0 öztitreşim frekansı ile aynı değeri aldığı anda bir güç soğurması olur. Bu güç her iki frekans değerlerinin birbirlerine yaklaşması ile artar ve frekanslar eşitlendiğinde maksimum olur. Bu olaya manyetik rezonans denir. Bu soğurulan güç malzemenin sadece iç manyetik yapısına bağımlı olmayıp, aynı zamanda dış manyetik alanın büyüklüğüne ve yönelimine de bağlıdır. Spinlerin presesyon frekansı ω_0 ile H arasında malzemenin yapısıyla da ilişkili olan bir bağıntı vardır. Bu bağıntı kullanılarak malzemenin manyetik yapısını belirleyen değiş-tokuş (exchange) etkileşme parametresi, hacimsel (bulk) anizotropi enerji yoğunluğu, yüzey anizotropi enerji yoğunluğu, spektroskopik yarılma faktörü, durulma zamanları ve benzeri parametreler elde edilebilir. Genelde sistem sonsuz dar bir manyetik alan bölgesinde değil de sonlu bir alan bölgesinde rezonansa gelir.

Resonans eğrisinin genişliğine spinler arası manyetik etkileşmelerin yanında başka bir çok faktör katkıda bulunur.

Alternatif alan manyetik duygunluk ifadesi

$$\chi = \chi_1 - i\chi_2 \quad (3.8)$$

biçiminde tanımlanır. Burada χ_1 ve χ_2 sırasıyla manyetik alınganlığın gerçekte ve sanal (imaginary) bileşenlerini gösterirler. Manyetik alınganlığın her iki bileşeni de sistemin manyetik parametrelerinin ve alternatif manyetik alanın frekansının ve genliğinin fonksiyonudurlar. Diğer taraftan alternatif alanların iletkenler içerisinde nüfuz etmesi δ (skin-depth) diye bir parametre

$$\delta_{cl} = c / \sqrt{2\pi\omega\sigma} \quad (3.9)$$

şeklinde verilir [Turneure ve diğerleri,1991]. Normal iletkenler için mikrodalga frekans bölgesinde δ 'nın büyüklüğü $\approx 10^{-4} \text{ } \Omega\text{-cm}^2$ mertebesinde dir. İncelenen örneğin birim hacim başına mikrodalgadan soğurduğu güç iyi bir yaklaşımla

$$\langle P \rangle = \frac{1}{2} \omega \chi_2 h_1^2 \quad (3.10)$$

biçiminde verilir [57]. Burada ω mikrodalga frekansını h_1 de mikrodalganın manyetik alan bileşeninin genliğini göstermektedir. Manyetik alanın mikrodalga bileşeni örnek içinde yaklaşık olarak homojen kabul edilebileceğinden örneğin soğuracağı toplam güç yukarıdaki ifadenin örnek hacmi üzerinden yapılacak integralinden elde edilir. Yani

$$\langle P \rangle = \int_V \langle P \rangle dV = \frac{1}{2} \omega h_1^2 \int_V \chi_2 dV \quad (3.11)$$

Görüldüğü gibi soğurulan güç ifadesi yalnızca manyetik duygunluğun sanal bileşenini içermektedir. Manyetik duygunluk ise örnek boyunca değişik değerler alabilir.

3.5.1. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)

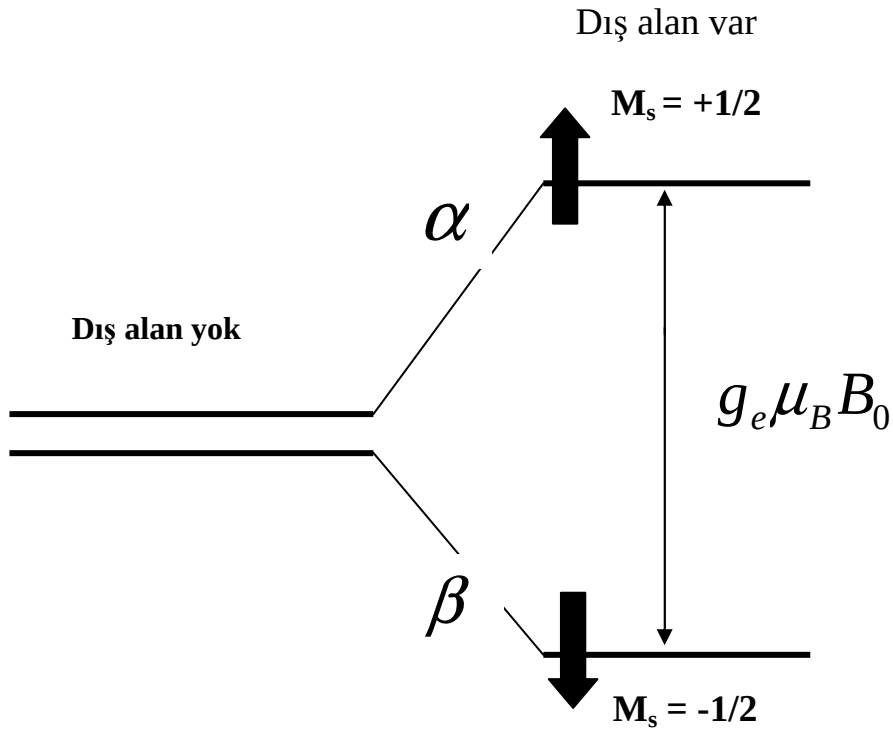
Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ya da Elektron Spin Rezonans (ESR) manyetik rezonansın bir dalıdır. Burada serbest elektrona sahip bir atom H gibi bir dış manyetik alan içerisine konulduğunda bu elektronun enerji düzeyleri yarılr. Bu yarıma çiftlenmemiş elektronların spin momentlerinin manyetik alanla etkileşmesi sonucu gerçekleşir. Enerji yarılmaları

$$\hat{H} = g_e \beta \vec{H} \cdot \hat{S} \quad (3.12)$$

biçiminde verilen spin hamiltoniyeni yardımıyla bulunabilir ve bu olaya *Zeeman* olayı denir. Uygulanan manyetik alan seçilen eksen takımında z-ekseni yönünde ise enerji düzeyleri

$$E_{M_s} = g_e \beta H M_s \quad (3.11)$$

ifadesine sahiptirler ve ilgili enerji diyagramı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Manyetik alan uygulandığında enerji düzeylerinin yarılmaları.

Burada g_e spektroskopik yarıma çarpanı (serbest elektron için $g_e = 2.0023193$), β Bohr magnetonu ($\beta = |eh/4\pi m_e| = 9.2740 \times 10^{-24} \text{ J/T}$) ve M_s ise manyetik spin quantum sayısını gösterirler. Eğer elektronun orbital açısal momentumu sıfırdan farklı ise ($L \neq 0$) g -değeri (bazı durumlarda Lande g -faktörü olarak adlandırılır)

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (3.14)$$

şeklini alır. Bu durumda toplam manyetik momen, toplam açısal momentum, J ve g -değeri cinsinden $\mu_{\text{eff}} = g\beta[J(J+1)]^{1/2}$ şeklinde yazılabilir. Çoğu organik radikaller ve radikal iyonları için çiftlenmemiş elektronların orbital açısal momentum değerleri sıfır veya sıfıra yakın olduğu için toplam elektron açısal momentum quantum sayısı J sadece spin quantum sayısı olan S e eşit olur. Böylece bunların g -değeri 2 değerine çok yakın çıkar.

Serbest elektron için $M_s = \pm \frac{1}{2}$ olduğundan, bu elektron için enerji seviyeleri arasındaki fark

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g_e \beta H \quad (3.15)$$

biçiminde verilen bir ifadeye sahiptir. Böyle bir elektron sistemine frekansı ν olan bir elektromanyetik radyasyon uygulandığında

$$h\nu = g_e \beta H \quad (3.16)$$

şartı sağlandığı anda sistem elektromanyetik dalgadan enerji soğurur. Buna rezonans olayı denir ve EPR spektroskopisinin temelini oluşturur. (3.14) ifadesi ile verilen rezonans şartı sabit manyetik alan değeri için elektromanyetik dalga'nın frekansı değiştirilerek sağlanabileceği gibi, tam tersine sabit frekansta manyetik alan değiştirilerek de elde edilebilir. EPR spektroskopisinde genellikle ikinci yol izlenir.

Sistemi karakterize eden Hamiltoniyen her zaman (3.11) deki gibi basit olmayabilir. Yani, enerji ifadeleri sistemin yapı parametrelerinin karmaşık bir fonksiyonu olabilir. Bu tür durumlar gelecek bölümlerde ele alınacaktır.

3.5.1.1. Spin Hamiltoniyeni

Durgun manyetik alan altında kristal örgüsüne sahip toplam elektronik spini S ve çekirdek spini I olan paramanyetik bir iyonun spin hamiltoniyeni

$$\hat{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \hat{I} + \hat{I} \cdot \vec{P} \cdot \hat{I} \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir [57]. Burada $\hat{S}$ ve $\hat{I}$ sırasıyla elektronik ve çekirdek spin işlemcileridir. İfadedeki birinci terim iyonun manyetik alanla olan etkileşmesini temsil eden elektronik Zeeman etkileşmesi terimi, ikincisi ince yapı etkileşmesi terimi, üçüncüsü ise iyonun elektronik spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eder ve aşırı ince yapı etkileşmesi terimi olarak bilinir. Dördüncü terim çekirdeğin manyetik alanla olan etkileşmesini ve son terim de çekirdeğin kuadrupol etkileşmesini temsil etmektedir. Gerçekte bu Hamiltoniyen ifadesindeki terimlerin sayısını daha da artırmak mümkündür. Ancak (3.15) ifadesi, bu çalışmada inceleyeceğimiz iyonların özelliklerinin açıklanması için fazlasıyla yeterlidir.

3.5.1.2. $\vec{g}$ Tensörü

Bilindiği gibi bir iyonun toplam manyetik momenti $\vec{\mu} = g\beta\vec{J}$ ifadesi ile verilmiştir. Bu ifadedeki g Lande çarpanını, β Bohr magnetonunu, $\vec{J}$ de iyonun toplam açısal momentumunun Plank sabitine oranını belirtir. Lande çarpanı g ; S , L ve J 'ye bağlıdır. L 'si sıfır olan taban enerji düzeyleri için g faktörü serbest elektronunkine eşittir. Ancak; çoğu durumlarda, $L=0$ olsa bile taban enerji düzeyinin uyarılmış enerji düzeyleri ile olan etkileşmesi sonunda g değerinin serbest elektronun değerinden ayrıldığı bilinmektedir.

Manyetik alan içinde bulunan serbest bir iyon için Hamiltoniyen

$$\hat{H} = \beta \hat{H} \cdot (\hat{L} + g_e \hat{S}) + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (3.18)$$

biçiminde verilir [58]. Bu ifededeki birinci terim Zeeman terimini, ikinci terim de spin yörünge etkileşmesini belirtir. Bu durumda, iyonun $|J, M\rangle$ ile gösterilen ve yörüngesel olarak dejenere olmadığı kabul edilen taban durumuna karşılık gelen birinci dereceden enerjisi şu ifade ile verilebilir:

$$E_J = \langle J, M | g_e \beta H_z \hat{S}_z | J, M \rangle + \langle J, M | (\beta H_z + \lambda \hat{S}_z) \hat{L}_z | J, M \rangle \quad (3.19)$$

Bu eşitlikteki her matris elemanı için ikinci mertebeden düzeltme terimleri

$$\hat{H}_{M, M'} = - \sum_n \frac{\langle M | (\beta \vec{H} + \lambda \hat{S}) | M' \rangle \cdot \langle J | \hat{L} | n \rangle \times \langle n | \hat{L} | J \rangle \cdot \langle M' | (\beta \vec{H} + \lambda \hat{S}) | M \rangle}{E_n^{(0)} - E_J^{(0)}} \quad (3.20)$$

biçiminde verilmiştir [58]. Bu son bağıntıdaki

$$- \sum_n \frac{\langle J | \hat{L} | n \rangle \cdot \langle n | \hat{L} | J \rangle}{E_n^{(0)} - E_J^{(0)}} \quad (3.21)$$

nicelikleri ikinci dereceden bir $\vec{\Lambda}$ tensörünün elemanlarından başka bir şey değildir.

Bu tensörün ij elemanı

$$\Lambda_{ij} = - \sum_n \frac{\langle J | \hat{L}_i | n \rangle \cdot \langle n | \hat{L}_j | J \rangle}{E_n^{(0)} - E_J^{(0)}} \quad (3.22)$$

şeklinde verilmiştir [61]. Burada $\hat{L}_i$ ve $\hat{L}_j$ x,y ve z yönleri ile ilgili yörünge açısal momentum işlemcileridir. Gerekli yerine koyma işlemleri yapılırsa Hamiltoniyen matris elemanları için

$$\hat{H}_{M,M'} = \left\langle M \left| \beta^2 \vec{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \vec{H} + 2\lambda \beta \vec{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S} + \lambda^2 \hat{S} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S} \right| M' \right\rangle \quad (3.23)$$

bulunur. Burada birinci terim sabit olup paramanyetizmaya sıcaklıktan bağımsız katkısı belirtir. İkinci ve üçüncü terimlerin oluşturduğu Hamiltoniyen yalnızca spin değişkenleri üzerinde işlem yapar. O halde bu son Hamiltoniyen

$$\hat{H} = \beta \vec{H} \cdot (g_e \vec{I} + 2\lambda \vec{\Lambda}) \cdot \hat{S} + \lambda^2 \hat{S} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S} \quad (3.24)$$

ifadesi ile belirlenmiştir. Burada

$$\vec{g} = g_e \vec{I} + 2\lambda \vec{\Lambda}$$

bağıntısı ile verilmiş olup $\vec{I}$ birim tensörü temsil etmektedir. (3.24) ifadesindeki $\hat{S}$, taban düzeyinin etkin spin değerine karşılık gelen işlemcidir.

Görüldüğü gibi, iyonun açısal momentumu yalnızca spinden kaynaklanıyorsa $\vec{g}$ tensörü izotropiktir ve değeri 2.0023'e eşittir. $\vec{g}$ tensöründeki her tür anisotropi, ya da serbest elektronun Lande çarpanından olan sapma, uyarılmış enerji düzeylerinin yörünge açısal momentumlarının katkısını temsil eden $\vec{\Lambda}$ tensörü aracılığı ile hesaplanabilir.

3.5.2. Ferromanyetik Rezonans

Makroskopik mıknatıslanma $\mathbf{M}$ birim hacimdeki tüm manyetik momentlerin vektörel toplamından ibarettir. Yani $\bar{\mathbf{M}} = \sum_i \bar{\mu}_i$ biçimindedir. $\mathbf{H}$ manyetik alanı içinde bulunan bir μ manyetik momenti üzerine etki eden manyetik tork $\frac{1}{\gamma} \frac{d\mu}{dt} = \mu \times H$ şeklinde verilir. Manyetik momentlerin özdeş oldukları durumda spektroskopik yarılm faktörü veya gyro-magnetik oran γ tüm spinler için aynı olur.

Dolayısıyla $\mathbf{H}$ etkin manyetik alanı içindeki $\mathbf{M}$ mıknatıslanma vektörüne etki eden tork da

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (3.25)$$

denklemi ile verilir. Burada sadece dış alanla olan etkileşme dikkate alınmıştır. Ancak gerçek sistemde spinler arası manyetik etkileşmeler ile spin -örgü etkileşmeleri gibi daha birçok yerel etkileşmeler söz konusu olduğundan bu etkileşmeler de denklem (3.25) e eklenmelidir. Bu etkileşmeler kabaca fenomenolojik olarak çeşitli biçimlerde verilen ve sönümü temsil eden terimlerle ifade edilirler. Ferromanyetik maddeler için bunlardan en yaygın olarak kullanılanlar:

1- Landau-Lifshitz tipi sönüm terimi [59]

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H}_{etkin} - \frac{\lambda}{M_0^2} \vec{M} \times \vec{M} \times \vec{H}_{etkin} \quad (3.26)$$

2- Gilbert tipi sönüm terimi [4]

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H}_{etkin} - \frac{\alpha}{\gamma M_0^2} \vec{M} \times \vec{M} \quad (3.27)$$

3- Bloch-Bloembergen tipi sönüm terimi [60]

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H}_{etkin} - \frac{\vec{M}_x}{T_2} - \frac{\vec{M}_y}{T_2} - \frac{(\vec{M}_z - \vec{M}_0)}{T_1} \quad (3.28)$$

biçimindedir. Burada λ , α , T_1 ve T_2 parametreleri durulma zamanını karakterize ederler ve dolayısıyla rezonans eğrisinin çizgi genişliği üzerinde etkilidirler. Her üç

tür sönüm terimi de soğurma enerjisinde yaklaşık olarak aynı etkiyi gösterirler. Dolayısıyla amaca göre herhangi birisi kullanılabilir. Çözümlerde işlem kolaylığı bakımından en cazip olan Bloch tipi sönüm terimi içeren ifade olduğundan bu tercih edilmiştir.

Spin-örgü durulma zamanı T_1 (boyuna durulma zamanı) uyarılmış düzeydeki elektronların tekrar taban enerji düzeyine geçmeleri için geçen süredir. T_2 ise spin-spin etkileşmesi olup enine durulma zamanına karşı gelmektedir. Ferromanyetik örnekler için spin-spin durulma zamanı magnon-magnon etkileşmelerini de içerir. Ferromanyetik örneklerde spinler birbirlerine çok yakın olduğu için manyetik karakterli spin-spin etkileşmesi oldukça şiddetlidir. İlk bakışta bu etkinin eğri genişliğinde kendisini şiddetli bir biçimde göstermesi beklenir. Halbuki ferromanyetik örneklerde soğurma eğrisi oldukça dardır. Yittrium Iron Garnet (YIG) tek kristali için çizgi genişliği 1 Gauss civarındadır [61]. Bunun nedeni spinler arası exchange etkileşmesidir. Bu son etkileşme elektriksel karakterli olup manyetik etkileşmelerle kıyaslanamayacak kadar şiddetli olduğundan bu etkileşme çizgilerde bir daralmaya neden olarak spin-spin etkileşmelerinden kaynaklanan genişlemeyi bastırırlar.

4. MATERIAL VE METOT

Bu bölümde çalışmayı yaparken kullanılan deneysel teknikler anlatılmaktadır. Öncelikle çalışmada kullanılan örneklerin sentezlenmesi ve hazırlanması anlatılmıştır. Daha sonra bu örneklerin karakterizasyonu ve manyetik özelliklerinin araştırılmasında kullanılan teknikler verilmiştir.

4.1. Örneklerin Sentezlenmesi

Bu çalışmayı yaparken ilk önce çalışma yapacağımız malzemelerin temin edilmesi gerekiyordu. Bu yüzden ilk aşama olarak örneklerin sentezlenmesi işine başlandı. MgB_2 örneğinin sentezi İsveç'teki gurubumuzda bulunan Dr. D. K. Kim tarafından mikrodalga ile sentezleme tekniği kullanılarak yapıldı. Diğer MPS_3 örnekleri ve bunların katkılanması Çin'de bulunan Profesör Jingui Qin'in gurubundaki Chuluo Yang tarafından gerçekleştirildi.

4.1.1. MgB_2 Süperiletken Örneğin Sentezlenmesi

Örnekler farklı bileşimlerin mikrodalga ile ısıtılması tekniği kullanılarak hazırlandı. Normal ısı fırınlarında ısı eski metotlarda içeriye doğru dışarıdan taşınmasına karşılık burada mikrodalga ile titreşim sağlanarak malzemenin içinde oluşturuldu. Bu içeride oluşturulan ısı işlem zamanında ve enerji fiyatlarında azalmayı sağladı. Mikrodalga ile sentez tekniğinde, reaksiyon karışımına ısı taşınması sadece temel çözültiden değil aynı zamanda dielektrik özelliklerinden dolayı MgB_x kendisi de ısı üretir. Eski sentez tekniklerinde, reaksiyon karışımına ısı sadece dış ısı kaynaklarından aktarılır. Bu ise mikrodalga ısı davranışını diğer eski termal davranışlardan daha etkili kılar. Hatta mikrodalga sentezi ile üretilen malzemelerde daha çok su ve iyonların etkileşmesine imkan sağlar.

Bu deneyde piyasada bulunan 800 W maksimum güce sahip ev tipi mikrodalga fırın kullanıldı. Sıcaklık kontrolü için, fırına bir termo-çift (thermo-couple) yerleştirildi. Herhangi bir ev fırını zaman devinimi içerisinde maksimumdan sıfır aralığına değişen bir güçle kullanılabilir. Deney için yüksek sıcaklık yalıtım malzemesinden üretilen özel küçük bir tüp (Kaowool, 1700°C) dizayn edildi. Ocağın içerisine bir silikon karbid algılayıcı yerleştirildi. Bu malzeme çok yüksek dielektrik sabiti ve mikrodalga soğurma özelliğine sahiptir. Böylelikle, algılayıcı melez ısıtma için kullanıldı. Bu aynı zamanda örneği ısıtmak için homojen bir alan etkisi oluşturur. Metalik Mg ve B tozları 1:2 stokiyometrik oranlarında homojen bir şekilde karıştırıldı. Daha sonra karışım 8mm lik bir kuvartz tüpün içerisine yerleştirildi. Sonra bu tüp kötü şartlardan uzaklaştırılıp dış havadan izole edildi ve mühürlendi. Dışarıdan izole edilen tüp 2 cm çaplı alumina tüpünün içine yerleştirildi. Daha sonra bu tüp önceden dizayn edilmiş olan Kaowool içerisine yerleştirildi ve böylece mikrodalga ile reaksiyon başlatıldı. Bir K-tipi termo-çift reaksiyon bölgesinin merkezine doğrudan yerleştirildi. Sıcaklık 1 saat için 850°C de sabitlendi ve sıcaklık kararlılığı göstergeden izlendi. Böylece MgBx karışımı elde edilmiş oldu.

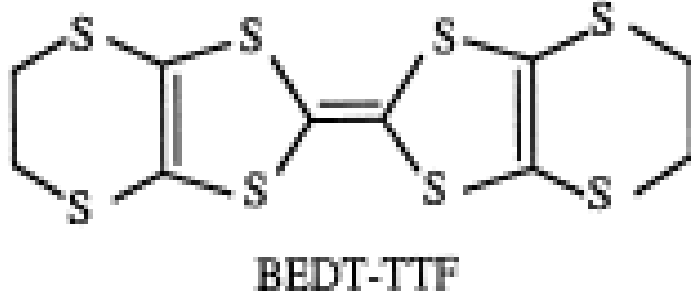
4.1.2. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{phen})_{0.41}$ Örneğinin Hazırlanması

Araya katkılanmış $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{phen})_{0.41}$ örneği 0.20g FePS_3 , 0.66g 1,10-phenanthroline monohydrate ve 0.50g anilinium chloride 10 ml etanol içeren ve vacuum altında sabitlenen Pyrex ampul içerisinde karıştırıldı ve bu işlem 65 °C de iki hafta boyunca devam etti. Elde edilen siyah toz malzeme, filtrelenerek etanol ve suyla yıkandıktan sonra havada kurutuldu [64].

4.1.3. BEDT-TTF Katkılanmış MnPS_3 Örneğinin Hazırlanması

Önce phen- MnPS_3 bileşiği MnPS_3 ün 1,10-phenanthroline monohydrate etanol içerisinde HOAc ortamında birkaç günlük reaksiyonu sonucunda elde edildi. Daha sonra da BEDT-TTF- MnPS_3 örneği 0.25g phen- MnPS_3 ile 0.5g BEDT-TTF bis-ethylene-dithiotetrathiafulvalene ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8$)2Ix yani (ET) 60 °C de iki ay boyunca 20

ml kuru acetonitril içerisinde kimyasal işleme tabi tutuldu. Elde edilen ürün filtrelendikten sonra CH_3CN ve CH_2Cl_2 ile birkaç defa yıkandı ve daha sonra havada kurutuldu [65]. Kullanılan BEDT-TTF organik bileşiğin yapısı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil. 4.1. BEDT-TTF bileşiğinin kimyasal yapısı [22].

4.2. X-Işını Kırınım Ölçümleri

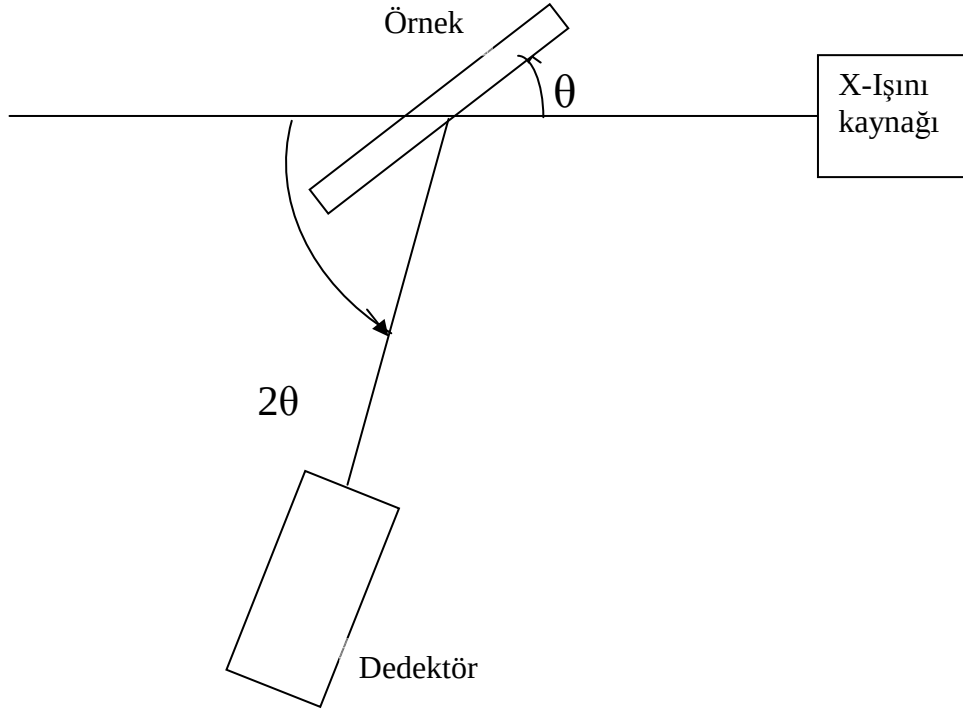
Yüksek ve düşük açı X-ışını kırınımı ölçümleri Scintag PAD V X-ray diffraktometresi ile yapıldı. Şekil 4.2 de X-ışın diffraktometresinin şematik diyagramı gösterilmiştir. X-ışın kaynağının yeri sabittir. Kaynak dalga boyu $\lambda = 1.5406^\circ \text{Å}$ olan Cu-K_α X-ışınları oluşturmaktadır. Toz örnekler cam üzerinde ince film oluşturacak şekilde hazırlandı. Bu film θ açısıyla taranan tutucuya yerleştirildi. Film düzleminden yansıyan X ışınları 2θ açısıyla tarama yapan detektör tarafından algılanmaktadır.

$$2d \sin \theta_{\text{high}} = n\lambda \quad n=1,2,\dots \quad (4.1.)$$

$$2L \sin \theta_{\text{low}} = m\lambda \quad m=1,2,\dots \quad (4.2.)$$

Yansıma şiddetinin maksimum değerlere ulaştığı konumlar (θ_{high} , ya da θ_{low}) film yüzeyine (ya da modülasyon uzunluğu, L) paralel olan atomik düzlemler

arasındaki uzaklıkla, d , ilişkilidir. Bu ilişki denklem (4.1) ve (4.2) de ayrı ayrı verilmiştir.



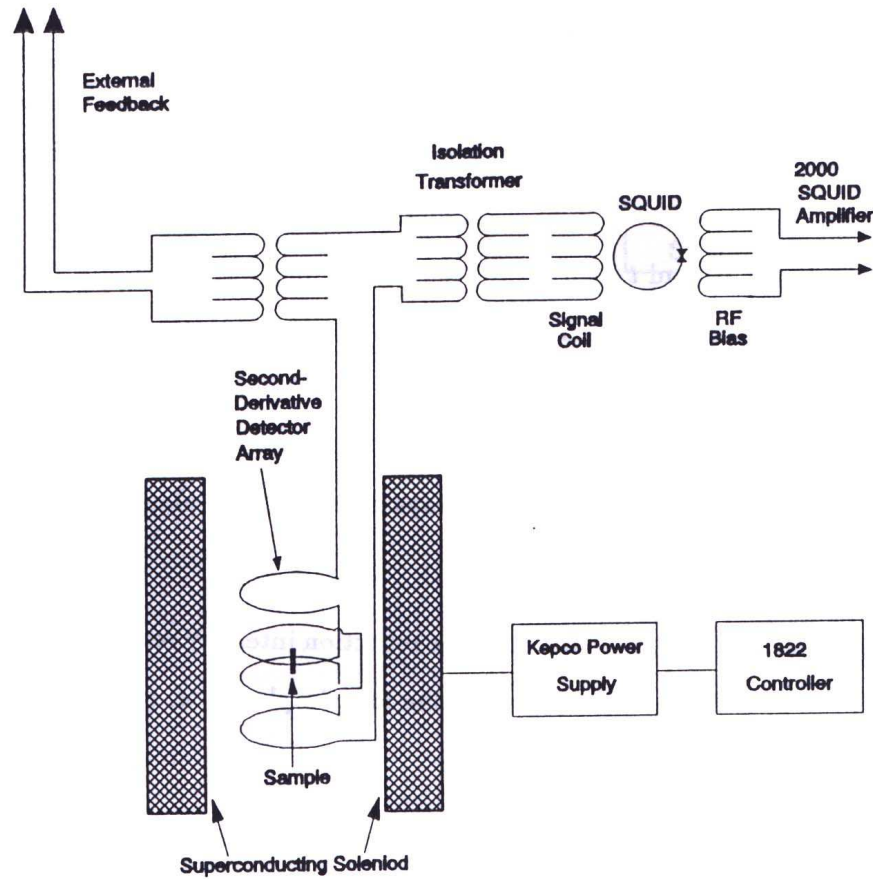
Şekil 4.2. X-Işın diffraktometresi şematik diyagramı.

Atomik düzlemler arası uzaklık, d , $2^{\circ}A$ mertebesinde olduğundan $n=1$ için θ_{high} yaklaşık olarak 40° civarındadır (büyük açı X-ışın saçılması). Bununla birlikte modülasyon uzunluğu, L , d değerinden daha fazla mertebeye sahip olduğundan θ_{low} $m=1$ için 5° den daha azdır (küçük açı X-ışın saçılması).

4.3. Mıknatıslanma Ölçümleri

Magnetizasyon ölçümleri Kuantum dizayn MPMS-5 SQUID (Superconducting quantum interference and device) magnetometre kullanılarak İsveç'te gerçekleştirildi. Şekil 4.3 te SQUID magnetometresinin blok diyagramı gösterilmiştir.

Manyetik alan -55 kOe ile 55 kOe arasında değişmekte olup Kepco güç kaynağı yardımıyla bir süper iletken solenoid bobin tarafından üretilmektedir. Ayrıca manyetik alan Quantum Design 1822 manyetik alan kontrol edici aletle kontrol edilmektedir.



Şekil 4.3. SQUID magnetometresinin blok diyagramı.

Örnek toplam 3 cm uzunluğa sahip yüksek dengeli ikinci türev bobin setinin merkezine yerleştirilir. İkinci türev bobinlerde algılanan sinyaller bir süper iletken rf izolasyon transformatörü boyunca SQUID sensörüne gönderilir. Burada ise Quantum Design 200 VHF SQUID elektronik kontrol birimi tarafından işleme tabi tutulur.

4.4. ESR Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması

Elde edilen MgB_2 , $Fe_{0.9}PS_3(phen)_{0.41}$ ve BEDT-TTF- $MnPS_3$ polikristal tozları manyetik olmayan parafinin erime sıcaklığının biraz üzerinde paraffin ile karıştırıldı. Daha sonra yüksek manyetik alan (16 kG) uygulanarak bu kristaller yönlendirilmeye çalışıldı. Örnekler bu manyetik alan altında soğutularak manyetik yönelim sağlanmış oldu. Elde edilen bu örnekten 1.5x2x2.5 mm boyutlarında bir parça Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri için kesildi. Birinci türev soğurma sinyalini kaydetmek için ac manyetik alan modülasyon tekniği uygulayan X-bant ($f=9.5$ GHz) Bruker EMX model ESR spektrometresi kullanıldı.

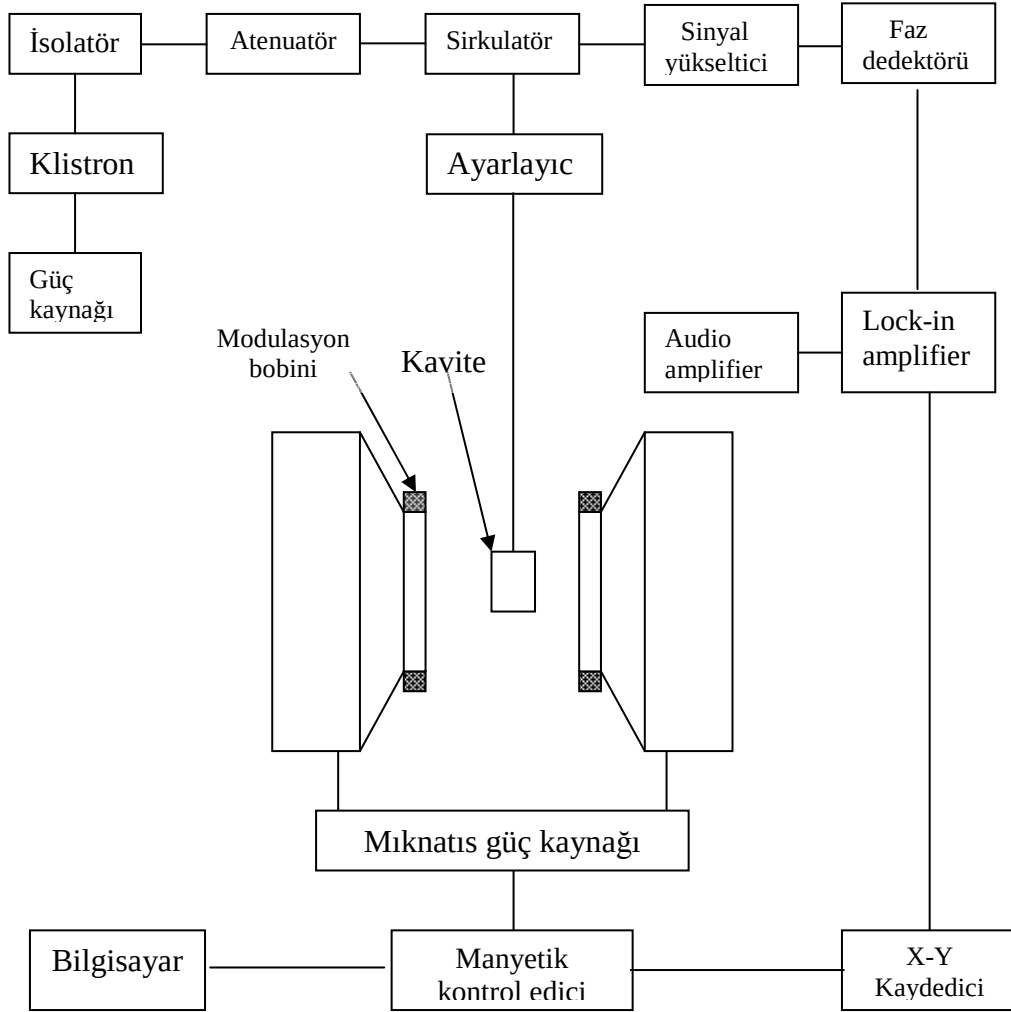
Düşük sıcaklık X-bant ESR ölçümleri sırasında mikrodalga kavitesinin sıcaklığını ayarlayan ve sürekli helyum gazı akışı sağlayan Oxford model kriostat kullanıldı. Sıcaklık kararlılığı ve kontrolü Lakeshore 340 sıcaklık kontrol cihazı ile 10-300K arasında 1 derece hassasiyetle yapıldı.

ESR spektrumlarının açısız değişimini gözlemlemede örneği dış manyetik alana göre döndürmek için bir gönyemetre kullanıldı. Fakat, belki manyetik alanda yönelim tam olarak sağlanamadığından rezonans alanın açısız bağımlılığı ihmal edilebilecek düzeyde zayıf olduğu gözlemlendi.

Örneklerin ESR spektrumlarının frekans bağımlılıkları laboratuvarlarımızda geliştirilen K- ve Q-band spektrometre ile oda sıcaklığında yapıldı. Düşük sıcaklıklarda frekans bağımlılığını ölçme sistemimiz olmadığı için rezonans alanlarının frekans bağımlılığına düşük sıcaklıklarda bakamadık.

4.5. ESR Ölçüm Tekniği

ESR deneylerinde X-band Bruker EMX spektrometresi kullanıldı. Bu spektrometrenin blok diyagramı Şekil 4.4 te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi bu spektrometre başlıca şu kısımlardan oluşmaktadır:



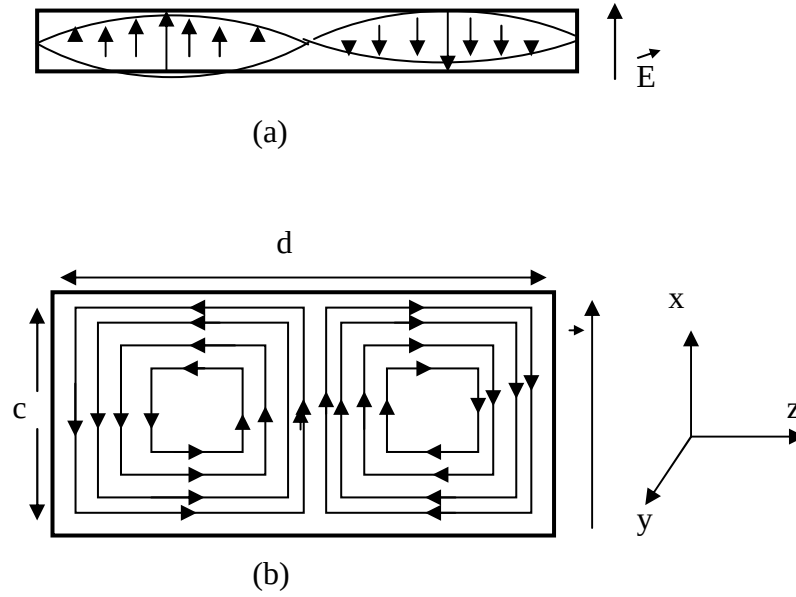
Şekil 4.4. ESR spektrometresinin blok diyagramı.

4.5.1. Mikrodalga (Kaynak Sistemi)

Mikrodalga kaynak sisteminin temel elemanı katıhal diyodu veya klistrondur. Spektrometrenin çalışma frekansı aralığı 9-10 GHz dir. Şekil 4.3 te de görüleceği gibi rf dalga kaynağına geri yansıyabilecek sinyallerden korumak için izolatör kullanılır. Deney sistemindeki mikrodalga kaynağı çalışırken oluşan ısınmayı önlemek için de su ile soğutma yapılır. Attenuatör ise kaviteye giden mikrodalga'nın gücünü ayarlar. Mikrodalga gücü 0- 200 mW arasında değişir.

4.5.2. Dalga Klavuzu ve Kavite Klavuz Sistemi

İncelenen örneklerin spektrumları alınırken kullanılan kavite TE_{102} modunda (manyetik alan bileşeni uygulanan statik alana dik, elektririk alan bileşeni uygulanan alana paralel) titreşen dikdörtgen prizma şeklindedir.



Şekil 4.5. TE_{102} modunda çalışan dikdörtgen kavite. a) Elektrik alan bileşeni y eksenine paraleldir ve Z doğrultusunda tam bir dalga sığmaktadır. b) Manyetik alan bileşeni x eksenine paraleldir. Kavitenin boyutları söz konusu mod için şöyledir: c kenarı yarım dalga boyu , d kenarı tam dalgaboyu ve üçüncü kenar da yarım dalga uzunluğundan daha kısadır. O nedenle dalga'nın şiddeti üçüncü doğrultuda değişmez.

ESR ile yapılan deneylerde etkin olan temel bileşen manyetik alan bileşenidir. Kavite içerisinde mikrodalgadan gelen elektromanyetik alanın bir kısmı örnek tarafından absorbe edilirken diğer bir kısımda kavite duvarları tarafından soğurulur. Bundan dolayı incelenecek örnek kaviteye yerleştirilirken tam merkezine konmalıdır. Çünkü mikrodalganın magnetik alan bileşeninin maksimum ve mikrodalganın elektrik alan bileşeninin minimum olması nedeniyle magnetik enerji soğurmasının maksimum olduğu yer kavitenin merkezidir.

Şekil 4.5 te kavite içindeki E alanı ve B alanın modları görülmektedir. Klaistrondan gelen mikro dalgayı kaviteye yönlendirmek, kaviteden yansıyanı da dektöre göndermek sirkülatörün görevidir. Kaviteye giden mikrodalganın yansımaları minimuma indirmek için mikrodalga klavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlamak üzere kavitenin mikrodalga girişinde iris bulunur. İris aralığının açıklığı ayarlanarak empedans uyumu sağlanır.

4.5.3. Elektromagnet

Rezonans olayı için gerekli olan magnetik alan elektromagnetler tarafından sağlanır. Bu sistemin temel elemanları bir çift elektromıknatis ve bunları besleyen güç kaynağından ibarettir.

4.5.4 Rezonans Sinyalini Algılayan Dedektör ve Modülasyon Sistemi

Kaviteye gönderilen mikrodalga alanın bir kısmı örnek tarafından absorbe edilir. Kaviteden yansıyan dalga sirkülatör vasıtasıyla dedektöre gönderilir, dedektörde köprü vasıtasıyla kaviteden gelen bu dalga ile orantılı elektrik akımı oluşur. Dolayısıyla yansıyan mikrodalga şiddeti rezonans durumunda azalacağından dedektör akımında değişme gözlenir. Böylece rezonans olayı kaydedilir. Bu sinyal de sinyal yükselticisi tarafından yükseltilir. Daha sonra bu sinyalin magnetik alana karşı değişimi kaydedilir veya bilgisayar yardımıyla görüntülenir.

5. Deneysel Bulgular ve Analiz

Bu bölümde MgB_2 süper iletken örneği ve organik bileşikler katkılanmış MPS_3 örnekleri üzerinde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular herbir örnek için ayrı ayrı anlatılmıştır. Ayrıca bu deneysel bulgular fizik açısından analiz edilerek uygun yorumlar verilmiştir.

5.1. MgB_2 Örneği

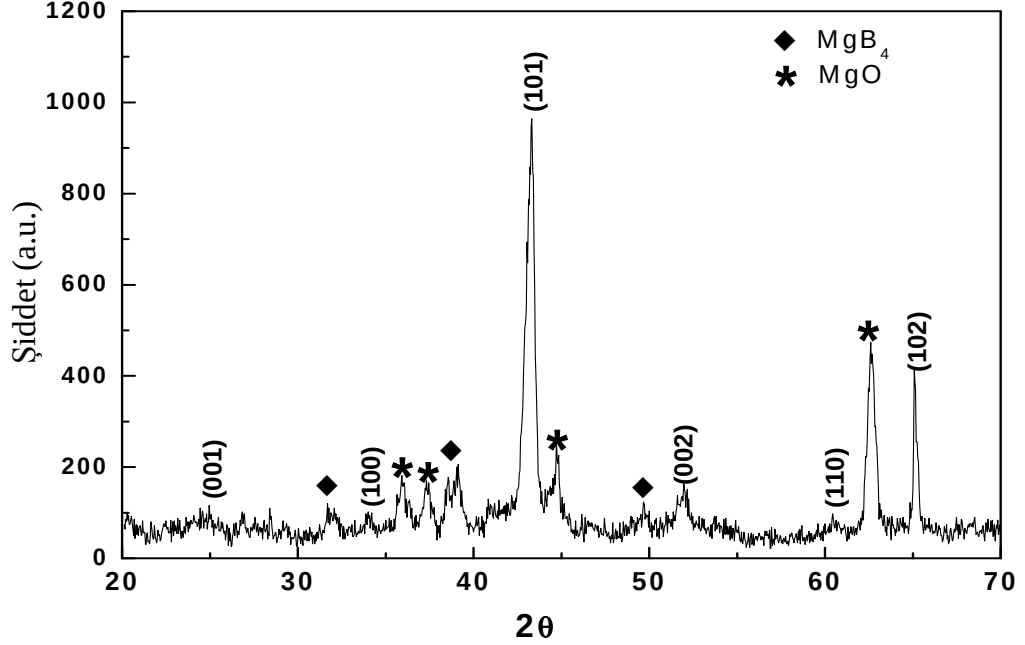
Bu bölümde MgB_2 süper iletken toz örneğinin yapısal ve manyetik karakterizasyonu yapılarak yapısı ve manyetik özellikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

5.1.1. MgB_2 Örneğinin X-Işını Karakterizasyonu

Mikrodalga ile ısıtma yöntemiyle sentezlenen MgB_x toz örneğin kristal yapısı Rigaku 2000 DMAX diffraktometresi ile alınan X-ışını kırınım deseni ile ölçüldü. Genel olarak, MgB_x örneği şekil 5.1 de görüldüğü gibi MgB_2 , MgO ve MgB_4 fazlarını içermektedir. X-ışını kırınım desenlerinin geleneksel yöntemle sentezlenen MgB_2 desenleri ile karşılaştırıldığında, X-ışını kırınım deseni analizinden elde edilen ana fazın MgB_2 olduğu, ikici fazın ise MgO ve MgB_4 olduğu anlaşılmaktadır. Yapılan analizler sonucu, MgB_2 toz örneği birinci faz olarak %75 MgB_2 ve ikinci faz olarak ise %20 MgO ve %5 MgB_4 içerdiği anlaşılmıştır.

Bu metot kullanılarak reaksiyon zamanını geleneksel metotlara göre üçte bir ($1/3$) oranında azaltmaktabilmekteyiz. Yani, MgB_2 örneğini elde etme süresi daha da kısalmaktadır. Bu reaksiyon, aynı şartlarda hareketli B elementinin Mg fazının içine yavaş nüfuz etmesinden dolayı geleneksel metotlarla 3 saat sürmektedir. Mikrodalga ile ısıtma tekniği kullanılarak bu süre azaltılmakta fakat safsızlık (impurite) oranı

biraz artmaktadır. Eğer mikrodalga ile ısıtarak sentez yönteminde reaksiyon zamanı daha uzun tutulursa, impürte fazlarının hepsi MgB_2 fazına dönüşecektir. Oksit fazı ise örneği yıkamakla giderilebilir.

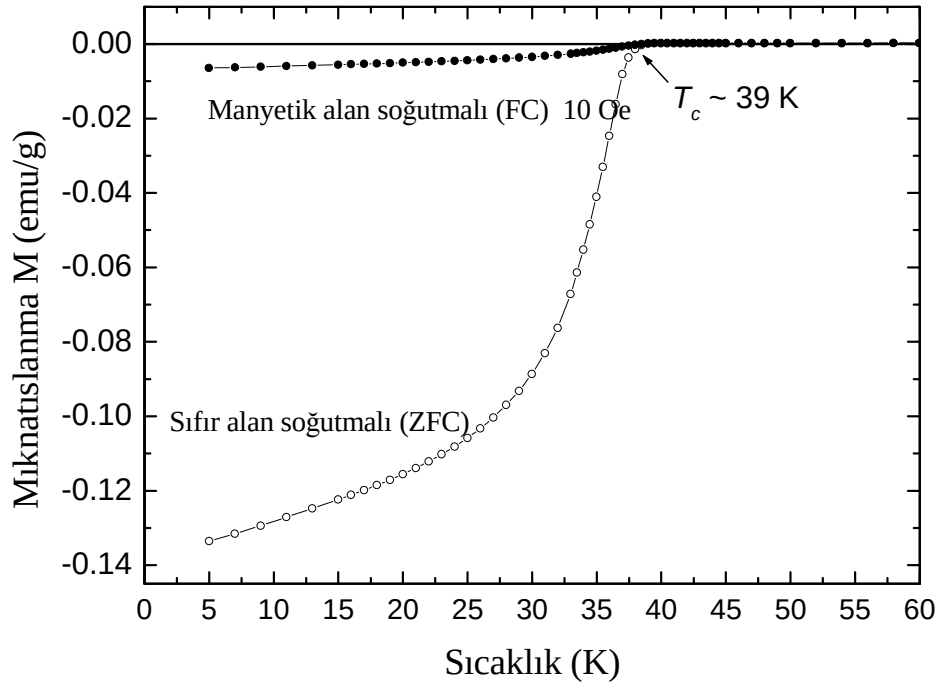


Şekil 5.1. MgB_x süper iletken örneğinin Regaku 2000 DMAX diffraktometresi ile alınan X-Işını kırınım deseni.

5.1.2. MgB_2 Örneğinin Mıknatıslanma Ölçümleri

Öncelikle sentezlenen toz örnekler pres altında palet haline getirildi. Palet halindeki bu örneklerin magnetizasyon ölçümleri Kuantum dizayn MPMS-5 SQUID (Superconducting quantum interference and device) magnetometre cihazı kullanılarak 10 Oe manyetik alan soğutmalı ve sıfır alan soğutmalı olarak sıcaklığa bağlı yapıldı. Elde edilen magnetizasyon değerleri sıcaklığa karşı Şekil 5.2 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda 39K sıcaklığa kadar mıknatıslanma olmamakta yani mıknatıslanma sıfırdır. 39 K sıcaklığın altında ise manyetik alan soğutmalı ölçümlerde mıknatıslanma ters yönde çok az olmaktadır. Fakat sıfır manyetik alan soğutmalı ölçümlerde mıknatıslanma ters yönde çok arttığı halde alan soğutmalı ölçümlerde mıknatıslanma çok küçük bir değişim

göstermektedir. Mıknatıslanmadaki bu değişme 39 K civarında olmaktadır. Bu ise örneğin normal fazdan süper iletkenlik faza geçtiğini göstermektedir. Ayrıca, süperiletken faza geçiş sıcaklığının literatürde olduğu gibi 39 K olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

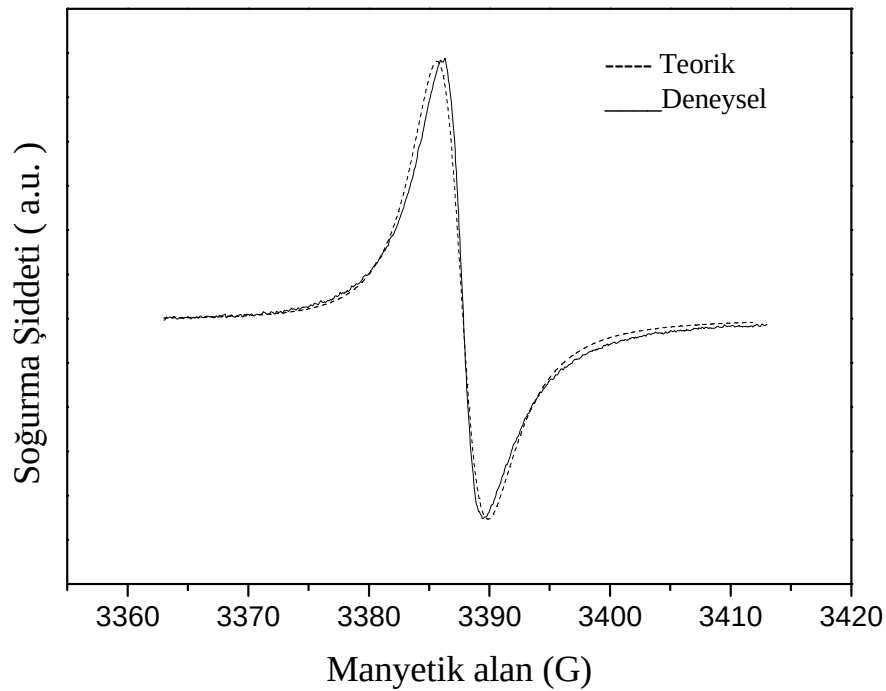


Şekil 5.2. MgB_2 süper iletken örneğinin 10 Oe manyetik alan altında SQUID alan soğutmalı ve sıfır alan soğutmalı olarak sıcaklığa karşı magnetizasyon ölçümleri.

5.1.3. ESR Bulguları ve Analizi

Mikrodalga ile ısıtma tekniği ile sentezlenen toz örnekler önce eritilmiş parafin içerisine yerleştirilerek 16 kG manyetik alan altında soğumaya bırakıldı. Manyetik alan altındaki MgB_2 kristalleri manyetik alan yönünde yönelmeye başladılar. Manyetik alan altında parafin soğutulduğundan yönelen kristaller aynı yönelimde kalmış oldular. Bu yöntem MgB_2 kristallerinin anizotropilerinin olup olmadığını inceleyebilmek için kullanıldı.

Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri a.c. manyetik alan modülasyon tekniği uygulayan X-bant (9.7 GHz) Bruker EMX model spektrometresi kullanılarak yapıldı. Öncelikle parafin içerisinde yönlendirilen örnekler ESR spektrometresinin kavitesine yerleştirildi ve oda sıcaklığında mikrodalga soğurma sinyalleri gözlemlendi. Bu ölçümler sonucunda güçlü ve çok dar (2.5G) tek bir mikrodalga soğurma sinyali gözlemlendi. Bu sinyal, yaklaşık olarak $g=2.009$ spektroskopik yarılmaya karşı gelmektedir. Bu değer ise serbest elektronun değeri olan $g=2.0023$ 'e oldukça yakındır. ESR sinyalinin çizgi genişliği oda sıcaklığında 2.5G civarındadır.



Şekil 5.3. MgB_2 süper iletken örneğinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumu ve teorik Dyson eğrisine uyarlanması.

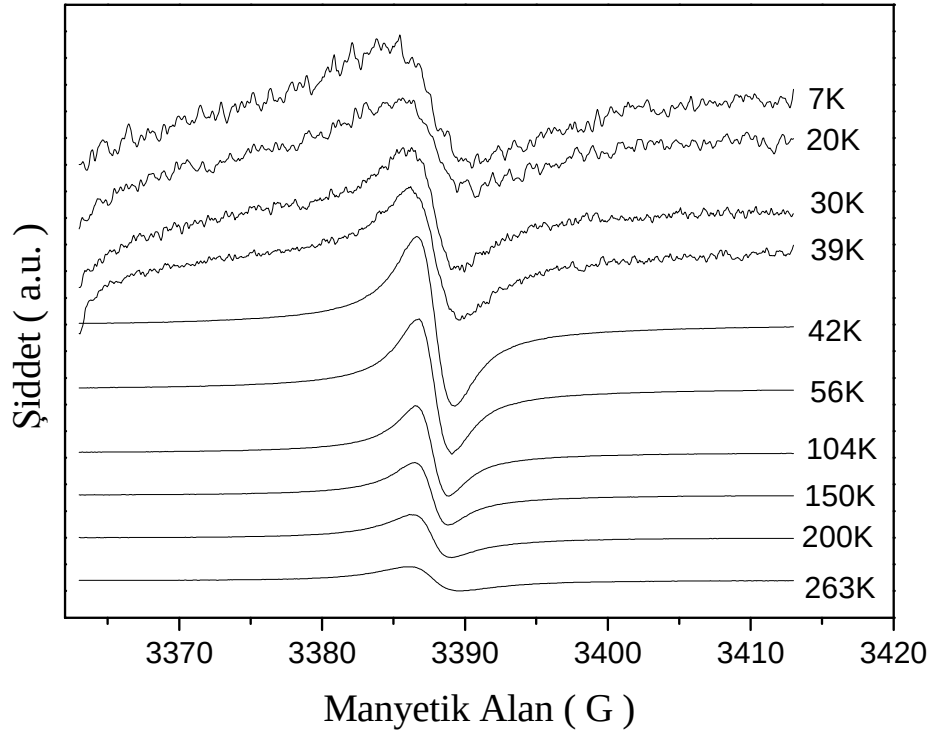
Oda sıcaklığında elde edilen birinci türev rezonans eğrisinin base (orta-yatay) çizgiye göre negatif kısmının genliği pozitif kısmınınkinden biraz daha küçüktür. Yani ESR sinyali asimetriktir. ESR sinyalindeki bu asimetri ölçülen sıcaklıkta örneğin iletkenlik özelliklerinin olduğunu gösterir. Bu asimetrik ESR spektrumlarının iletkenler için önerilen teorik Dyson eğrisi ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür [58]. Oda sıcaklığında elde edilen asimetrik ESR sinyali teorik

olarak Dyson eğrisine tam olarak fit edilmiştir. Oda sıcaklığında ESR sinyali ve teorik Dyson eğrisi şekil 5.3 te verilmiştir. Bu uyumluluk örnekte oda sıcaklığında da iletkenlik özelliği olduğunu ispat eder.

Dış manyetik alanın yönelimideğiştirilerek yapılan açısal ölçümler sonucu, ESR spektrumunun anlamlı bir açısal bağımlılığı olmadığı gözlemlendi. Yani, normal toz örnekler ve manyetik alanda yönlendirilmiş örneklerin her ikisi de yaklaşık olarak aynı spektrumları vermektedir ve rezonans alanları yaklaşık olarak aynıdır. Bu ise, toz örnek içindeki rastgele yönelime sahip çok küçük kristal taneciklerin paramanyetik merkezler açısından izotropik bir yapıya sahip olduklarını belirtir. Başka bir deyişle, örneğin manyetik özellikleri uygulanan dış manyetik alanın yönünden bağımsızdır.

Bununla birlikte ESR ölçümlerine örneğin sıcaklığı değiştirilerek devam edildiğinde, sıcaklığın ESR sinyallerini çok şiddetli bir şekilde etkilediği görülmüştür. ESR spektrumlarının 7K-263 K aralığındaki sıcaklık değişimlerine bazı örnekler şekil 5.4 te verilmiştir. Bu şekilden de görülebileceği gibi, sıcaklık 40K ya kadar düşürülürken spektrumların şiddeti düzgün bir şekilde artmaktadır ve 39K da en yüksek değerine ulaşmaktadır. 39K dan daha aşağılara inildikçe eğilim tersine dönmekte ve endüyük sıcaklığa (7 K) kadar şiddet azalmaktadır.

ESR sinyali 39 K sıcaklığın altında büyük bir gürültüye sahiptir. Sıcaklık azaldıkça gürültü seviyesi de artmaktadır. Belirtmek gerekir ki, ESR spektrumlarının şiddetindeki büyük azalma ve gürültünün genliğindeki artış aynı sıcaklıkta başlamaktadır. Bu sıcaklık ise MgB_2 nin normal fazdan süperiletkenlik fazına geçiş sıcaklığı T_c olarak belirtilebilir. Böylelikle bu etkiler süperiletkenlikle ilişkilendirilebilir. Yani, süperiletken örneklerden alınan sinyallerin şiddeti süperiletken faza girildiğinde azalmakta ve sinyallerdeki gürültü miktarı da artmaktadır.



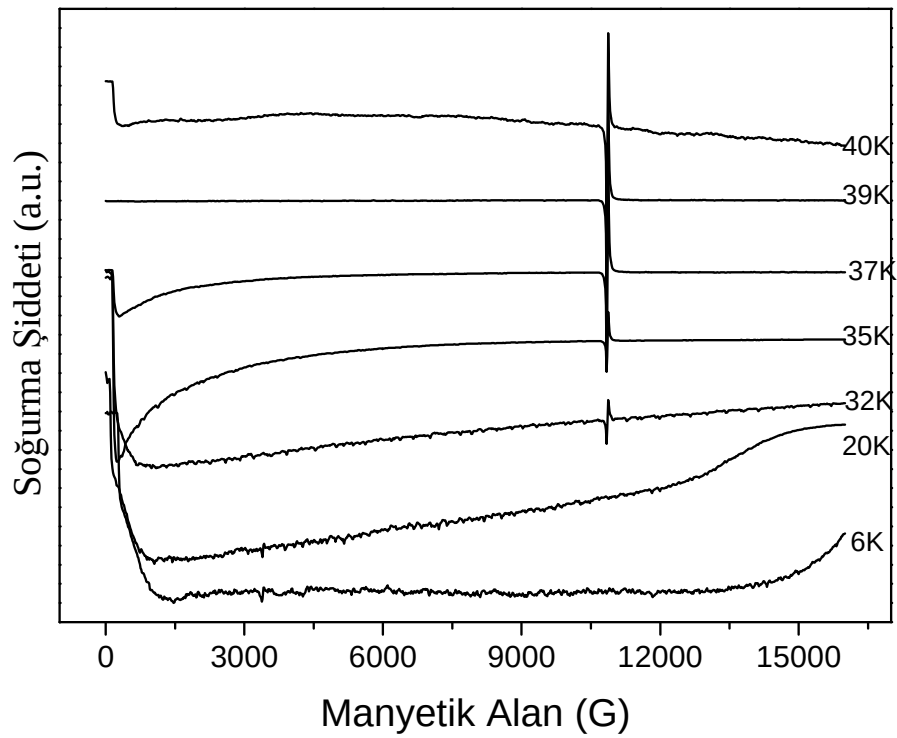
Şekil 5.4. MgB₂ süper iletken örneği için elde edilen ESR spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişimleri.

5.1.3.1. Sıfır Alan Soğurması ve Manyetik Histeri Davranışı

Ayrıca sıfır manyetik alan bölgesindeki mikrodalga soğurması ise paramanyetik rezonansdan kaynaklanmamaktadır. Sıfır manyetik alandaki mikrodalga soğurma sinyalleri şekil 5.5 te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi örnek normal fazdan süper iletken faza geçerken sıfır manyetik alanda mikrodalga soğurmaları başlamaktadır. Sıcaklık T_c geçiş sıcaklığının daha da altına düşürüldüğünde ise mikrodalga soğurma miktarı artmaktadır. Aynı zamanda ESR sinyalindeki gürültü miktarı sıcaklık azaldıkça artmaktadır.

Bu şekildeki soğurmalar genellikle süperiletken örneklerde gözlemlenen, süperiletken elektronlar tarafından sıfır manyetik alanda mikrodalga soğurmasından kaynaklanmaktadır. Bu soğurma mikrodalga bölgesindeki değişken vortex

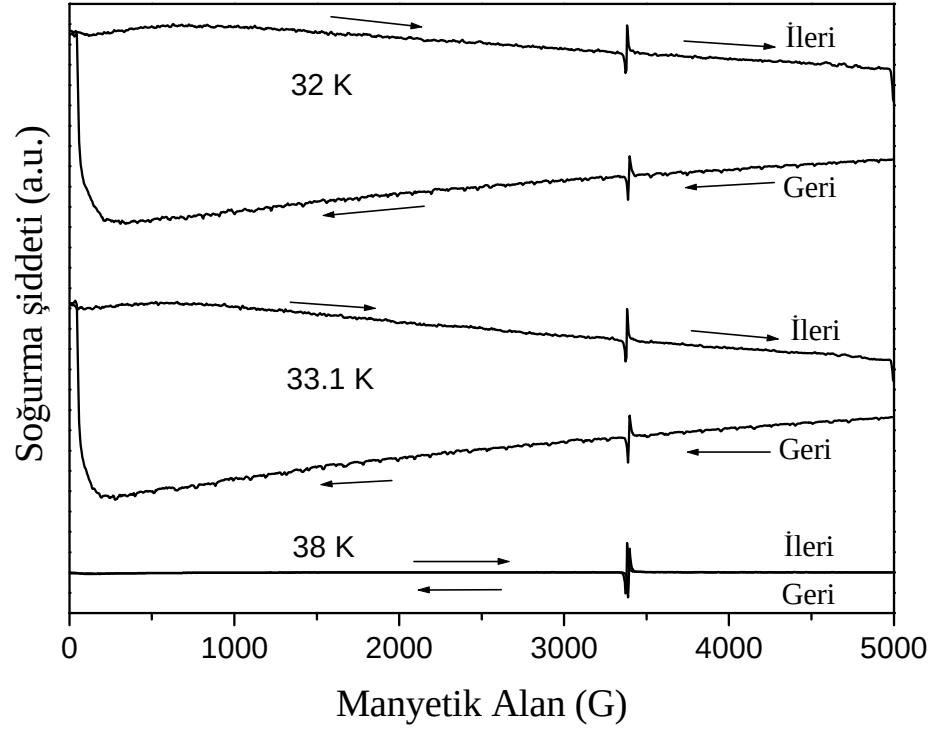
hareketinin alternatif Lorentz kuvvetlerinden kaynaklanan [57]. Şekilden de görüleceği gibi, sıfır alandaki bu soğurma, manyetik alan taraması yönüne göre manyetik histeri eğrisine benzer bir davranış sergilemektedir. Şekilde 11 kG civarındaki soğurma sinyal paramanyetik merkezlerden kaynaklanmaktadır. Süperiletkenlik fazına geçiş sıcaklığı olan 39 K den daha düşük sıcaklıklarda ESR sinyalinde gürültü artmakta ve sinyalin düzgünlüğü bozulmaktadır. Ayrıca sıcaklık azaldıkça sıfır manyetik alandaki mikrodalga soğurması belirginleşmektedir. Bu soğurma sıcaklık azaldıkça şiddetlenmektedir.



Şekil 5.5. MgB_2 süper iletken örneğin normal fazdan süperiletkenlik fazına geçiş sıcaklığının (T_c) altında sıfır manyetik alandaki mikrodalga soğurmaları.

Farklı bir açıdan bakıldığında ise, paramanyetik elektronlardan kaynaklanan ESR sinyalinin yeri sıcaklığa göre değişmemektedir. Yani, efektif (etkin) g -değeri sıcaklık değişiminden etkilenmemektedir. Sadece sıcaklık azaldıkça sinyal şiddeti de

azaldığından çok düşük sıcaklıklarda paramanyetik elektronlardan kaynaklanan ESR sinyali gözlenmemektedir.

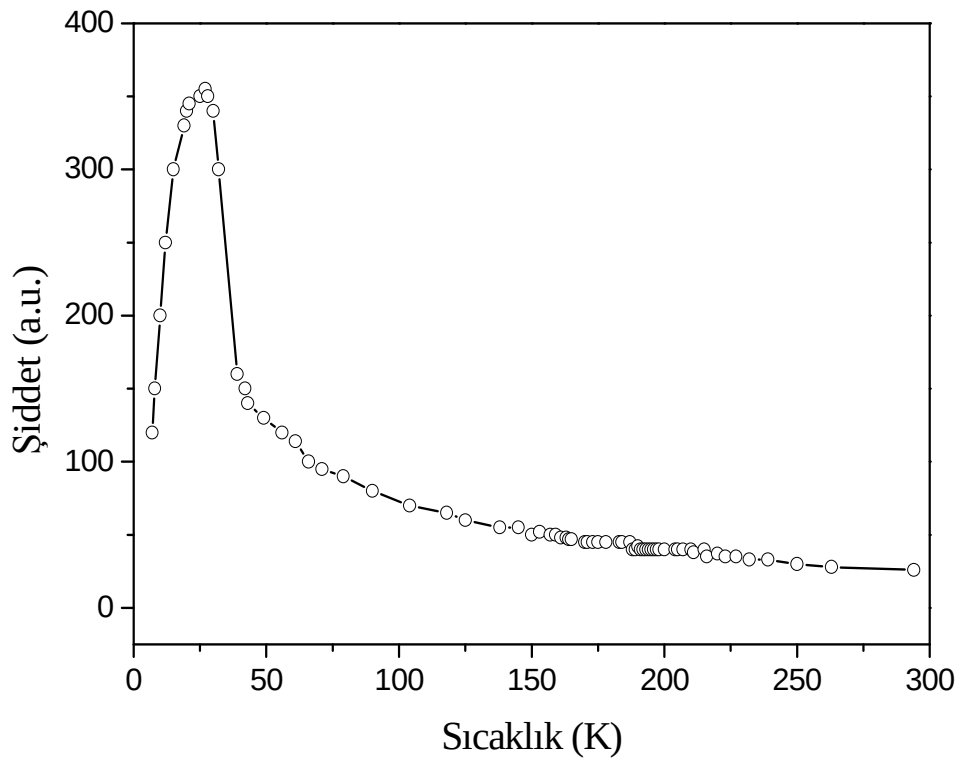


Şekil 5.6. MgB₂ süper iletken örneği için süper iletkenlik bölgesinde manyetik alan taraması yönüne göre manyetik histeri davranışı.

MgB₂ örneği normal fazdan süper iletken faza geçerken ESR sinyalleri alan taraması yönüne göre manyetik histeri eğrisine benzer bir davranış sergilemektedirler. Örneğin süper iletken faz bölgesinde gösterdiği manyetik histeri davranışları şekil 5.6 da gösterilmiştir. Manyetik alana göre yukarı (up) ve aşağı (down) ölçümleri sonucu süper iletkenlik faza geçiş sıcaklığı civarında sinyaller aynı olmaktadır. Düşük sıcaklıklara gidildiğinde up ve down ölçümleri farklılaşmakta fakat histerik bir davranış sergilemektedirler.

5.1.3.2. ESR Sinyallerinin Şiddeti, Manyetik Alınganlık

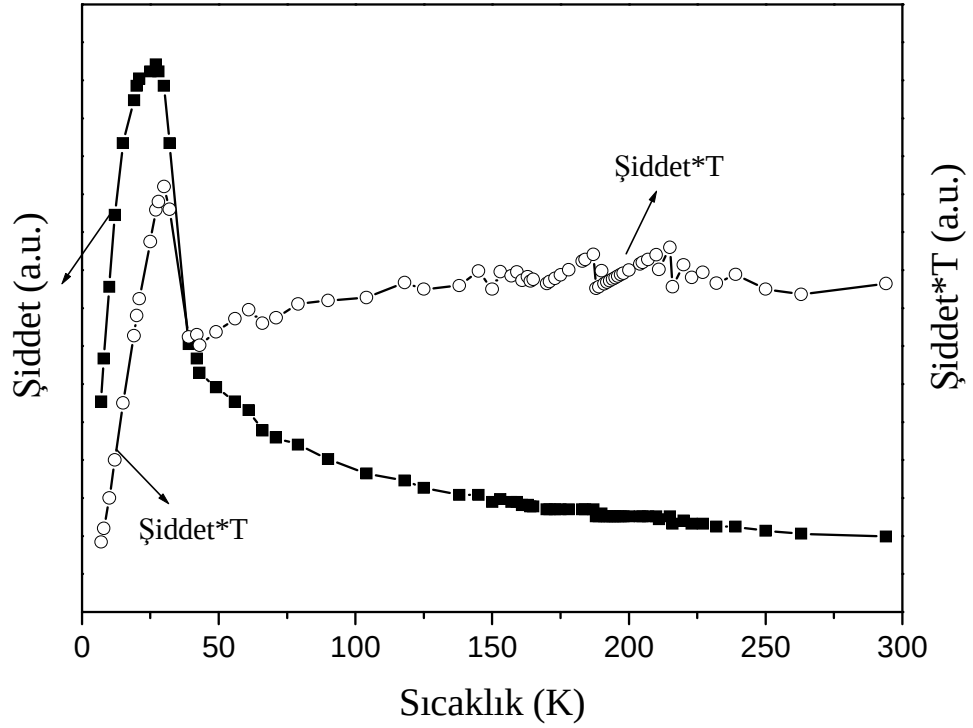
Dc susseptibiliteye (manyetik alınganlık) karşılık gelen ve ESR sinyalinin ikinci integralinden elde edilen şiddet değerlerinin sıcaklığa karşı grafiği şekil 5.7 de verilmiştir. Çok iyi bilindiği üzere [58], örneğin mikrodalga güç soğurmasının manyetik alan bağımlılığı (ESR spektrumunun birinci integrali) örneğin enine ac kompleks susseptibilitesinin (güçlü dc manyetik alana dik) sanal kısmı ile doğru orantılıdır.



Şekil 5.7. MgB_2 süper iletken örneğinin ESR sinyallerinin şiddet değerlerinin sıcaklığa karşı davranışı.

Süper iletkenlik fazına geçiş sıcaklığı (T_c) civarında şiddetteki ani değişme, kritik sıcaklıkta fazla entropi kazancından dolayı ısı kapasitesi eğrilerinde görülen değişmelere benzerdir [28]. Aynı şekilden görülebileceği gibi, şiddetin sıcaklık bağımlılığı T_c ye kadar Curie kanununa uygunluk göstermektedir. T_c sıcaklığının altında ise, sinyalin şiddeti tekrar azalmaya başlar. Tekrar hatırlanması gerekir ki,

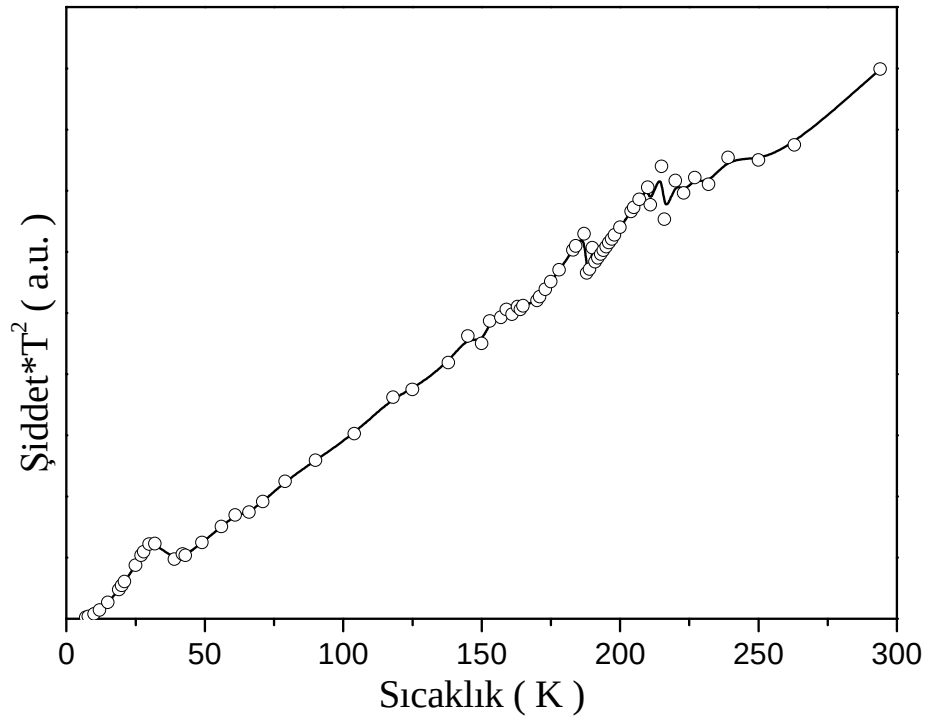
mikrodalga soğurma şiddeti mikrodalga gücü ve paramanyetik merkezlerin sayıları ile doğru orantılıdır. Böylelikle, soğurma şiddetindeki bu düşüş, kısmen mikrodalga'nın iç bölgelerde paramanyetik merkezlere nüfuz etmesinin perdelenmesinden, kısmen de, paramanyetik iletkenlik elektronların sayısının T_c sıcaklığının altında, sıcaklığın azalması ile çiftlenmenin sürekli evrimi sonucu azalmasından kaynaklanır.



Şekil 5.8. MgB_2 süper iletken örnekten elde edilen ESR sinyallerinin şiddet değerleri ve bunların sıcaklıkla çarpımının sıcaklığa karşı değişimi.

Bununla birlikte, bazı sıcaklıklarda küçük sıçramalar biçiminde bazı değişiklikler gözlenmektedir. Benzer değişiklikler aynı sıcaklıklarda şiddet grafiğinde de gözlenmişti. Bu değişikliklerin 150 K, 180 K ve 215 K civarındakiler daha belirgindir. Hatırlanacağı gibi, lityum katkılanmış MgB_2 örneğindeki yüzey direncinin lineer sıcaklık bağımlılığındaki sapmalar da 150 K da başlamıştı [23]. Bu ise, katkılanmış malzemelerdeki spin boşluklarının bulunma olasılığına atfedilmişti.

Şiddetin sıcaklık bağımlılığını daha detaylı gözlemleyebilmek için şiddet değerleri sıcaklığın karesi ile çarpıldı ve sonuç şiddet değerleri sıcaklığa karşı şekil 5.8 de verildi. Ayrıca, şekil 5.9 da şiddet değerlerinin sıcaklıkla çarpılmasından elde edilen değerler yine sıcaklığa karşı çizdirildi ve normal şiddet grafiği ile birlikte aynı şekilde verildi.



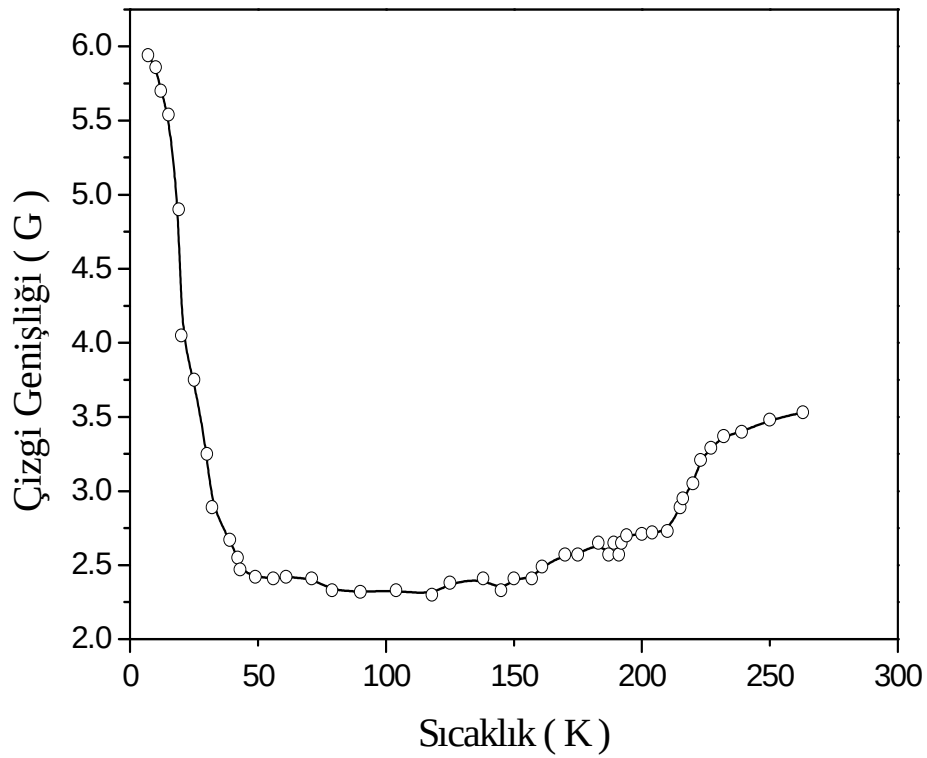
Şekil 5.8. MgB₂ süper iletken örneğinin ESR sinyallerinin şiddetlerinin sıcaklığın karesiyle çarpılması sonucu elde edilen değerlerin sıcaklığa karşı grafiği.

Bilindiği gibi Curie kanununa uyan paramanyetik örneklerin ESR sinyallerinin şiddet değerleri sıcaklığın karesi ile çarpıldığında elde edilen değerler sıcaklıkla lineer olarak değişmektedir. Şekil 5.7 de görüldüğü gibi, MgB₂ örneğinden elde edilen şiddet*T² değerleri sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır. Eğride MgB₂ örneğinin değerleri süper iletkenlik faza geçiş sıcaklığının (T_c) yukarısında bazı

küçük değişiklikler sergilemektedir. Eğrideki görülen bu Curie kanunundan sapmalar (150K, 180K ve 215K) dikkate değerdir.

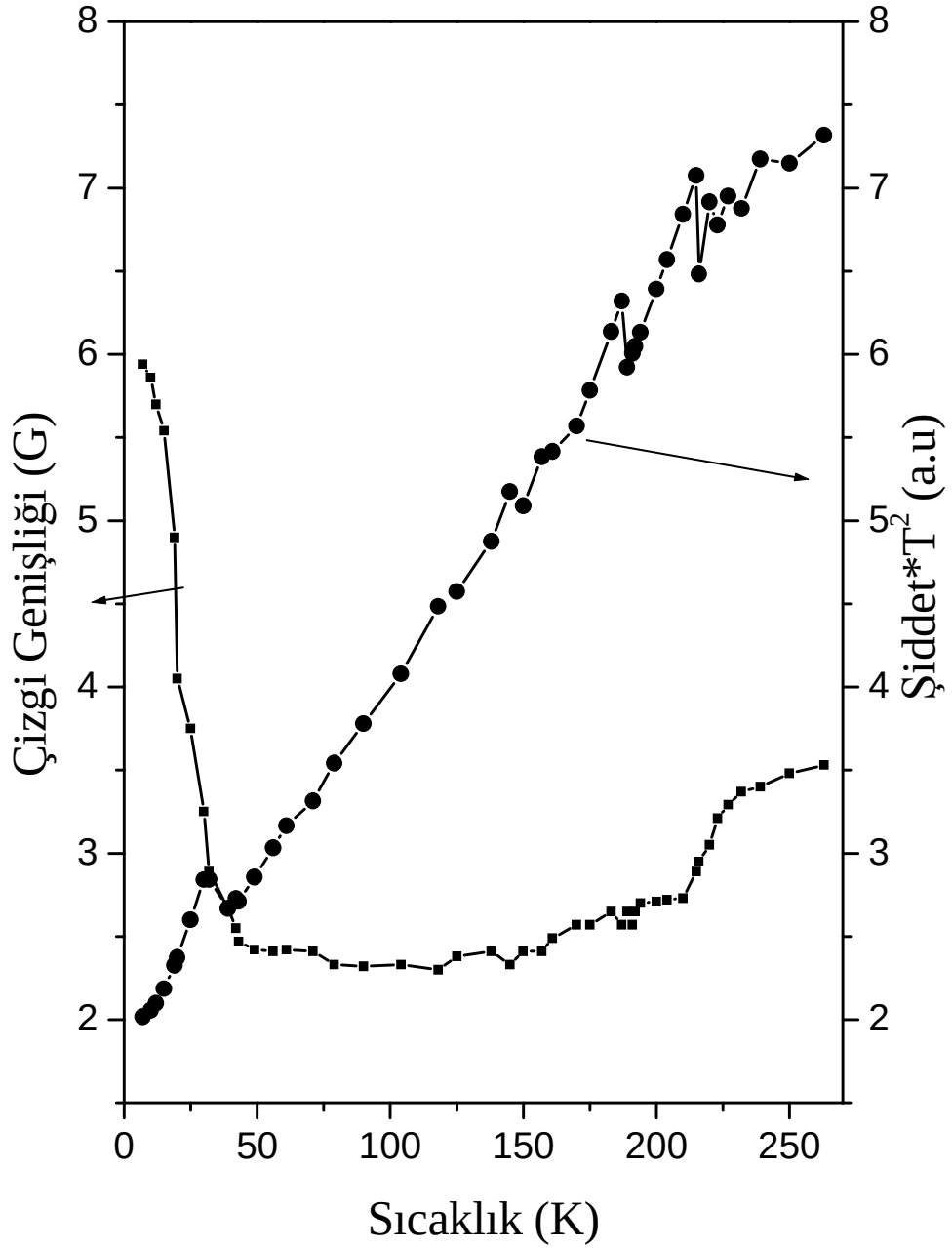
5.1.3.3. ESR Sinyallerinin Çizgi Genişliği

ESR spektrumlarının çizgi genişliğinin sıcaklık davranışı şekil 5.10 da görülmektedir. Çizgi genişliğindeki en önemli değişiklik T_c sıcaklığının hemen altında gerçekleşmektedir. Bu bölgede, çizgi genişliği sıcaklık azaldıkça şiddetli bir şekilde artmaktadır. Literatürdeki bazı çalışmalarda [Owen ve arkadaşları, 23] sadece T_c nin üstündeki çizgi genişliğinden bahsedilmekte, T_c nin altındaki çizgi genişliğinden bahsedilmemektedir.



Şekil 5.10. MgB_2 süper iletken örneğinin ESR sinyallerinin çizgi genişliği değerlerinin sıcaklığa karşı değişimi grafiği.

Şekil 5.10 da görüldüğü gibi, çizgi genişliği 40 K-125 K sıcaklık aralığında düz ve sabit bir minimuma sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda ise, çizgi genişliğinde yavaş bir artış söz konusudur. Fakat çizgi genişliği yüksek sıcaklıklarda referans [25] de belirtildiği gibi sıcaklığa çok bağlı değildir.



Şekil 5.11. ESR sinyallerinin çizgi genişliği ve şiddet değerlerinin sıcaklığı karesiyle çarpımının sıcaklığa göre değişimi grafiği.

Son olarak, şekil 5.11 de görüldüğü gibi 215 K civarında çizgi genişliği ve şiddet eğrilerinin her ikisinde de kararsız değişiklikler gözlemdi ve birkaç manyetik alan taramasından sonra bunlar kayboldu. Bu etkinin kaynağını henüz tam olarak tespit edemedik. Fakat bu etkiyi daha sonra detaylı bir şekilde inceleyeceğiz. Ayrıca bu etkinin (eğer deneysel bir hatadan kaynaklanmıyorsa) MgB_2 süper iletken örneğinin tek kristallerinde veya ince filmlerinde daha iyi gözlenebileceği kanısındayız.

5.1.3.4. MgB_2 Süper İletken Örneği İçin Sonuç

Çalıştığımız MgB_x örneği şekil 5.1 de görüldüğü gibi polikristal bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, örneğimiz 75% MgB_2 , 20% MgO ve 5% MgB_4 gibi iki farklı faz içermektedir. Herhangi bir süperiletkenin normal olarak mikrodalga soğurmasına ek olarak, hemen hemen bütün sıcaklık bölgelerinde bir paramanyetik ESR sinyali gözlemdi. MgB_2 örneğinin sıfır manyetik alandan başlayan geniş mikrodalga soğurmaları geniş dış alan taramasının yönüne göre asimetrik (histerik) bir davranış göstermektedir. Bu yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin genel bir davranışdır. Bizim örnekte, $T_c=39$ K da normal fazdan süperiletken faza çok keskin bir geçiş gözlemdi. ESR spektrum çizgileri çok güçlü, dar, izotropik ve asimetrik (Dyson) görünümündedir. Bununla birlikte bizim örneğimiz için Q-band çalışmaları [22] ile karşılaştırıldığında belki tozların seyreltilmesi ve yönlendirilmesinden kaynaklanabilecek daha simetrik bir ESR sinyali gözlemdi. Hatta, referans [20] da çizgi genişliği T_c sıcaklığının üzerinde çok daha geniş ve sıcaklık bağımlılığı daha fazlaydı. Fakat bizim örneğimizde ise, referans [23] daki gibi T_c sıcaklığının üzerinde çizgi genişliği çok dar ve sıcaklık bağımlılığı hemen hemen yok denecek kadar azdır.

ESR sinyalinin kaynağı serbest iletkenlik elektronları ya da holelerdir. Genelde polikristal (toz) örneklerden daha geniş bir ESR spektrumu beklenir. Buna rağmen, şimdiki örneğin ESR spekturumu literatürdeki çalışmalarla [21,22] karşılaştırıldığında çok dar (2,5G) ve izotropik bir davranış sergilemektedir. Referans [23] da çizgi genişliği oda sıcaklığında 20G-25G arasında ve T_c sıcaklığında ise 10G

civarındadır. Ayrıca, referans [20] da ise oda sıcaklığında 110G civarındadır. Bu sonuçlardan, bizim örneğimizdeki mikrokristallerin spektroskopik yarıma faktörü, g , cinsinden paramanyetik merkezlere göre daha izotropik olduğu söylenebilir. Böylelikle, ESR spektrumunun g tensörünün hareketli olarak ortalanmasından kaynaklanan bir izotropik yapıya sahip olduğu ve buna da hollerin sebep olduğu söylenebilir. Bizim çalışmamızdaki dar ESR sinyalleri değiş tokuş (exchange) daralması etkisine atfedilebilir. Ayrıca paramanyetik merkezlerin (iletkenlik elektronları ya da holler) sıçraması (hopping) daha hızlıdır.

Tc sıcaklığının altında ESR sinyalinin şiddetindeki büyük düşüş, kısmen Tc nin altında mikrodalgaın perdelenmesi (screening effect) ve kısmen de süper iletken fazda azalan sıcaklıkla giderek artan orandaki çiftlenmeden kaynaklanan paramanyetik iletken taşıyıcıların sayısındaki azalmaya atfedilebilir. Bu perdeleme etkisinin azaltılması için, MgB_2 kristal tozları eritilmiş parafin içerisinde seyreltilmiştir. Böylelikle, Tc sıcaklığının çok altında (6 K) dahi paramanyetik merkezlerden kaynaklanan ESR sinyalini gözleyebildik. Çünkü, gürültü, perdeleme etkisi ve homojen olmayan vortex alanı Tc nin altında ESR sinyalinin gözlenmesini engelleyebilirdi. İkinci MgB_4 fazı ise süper akımlar için bir duvar görevi yapar ve böylelikle büyük vortex alanının rezonans sinyalini çok fazla bozmasını engellemiş olur. Sonuçta ise, ESR sinyali Tc sıcaklığının altında göreceli olarak daha dar olur.

Tc sıcaklığının üzerine ESR çizgi genişliği ve şiddet eğrilerindeki anlamlı keskin değişiklikler MgB_2 nin elektronik yapısındaki değişikliklere işaret eder. Özellikle 215 K civarında çizgi genişliği eğrisindeki adıma benzer değişiklik dikkate değerdir. Çizgi genişliği ve şiddet eğrileri gayet uyumlu ve belirgin sıcaklıklarda aynı anda değişmektedirler. Bu değişiklikler de MgB_2 nin elektronik yada kristalografik yapısındaki değişikliklere atfedilebilir. Bu etkileri daha detaylı bir şekilde MgB_2 nin farklı metallerle katkılanmış tek kristallerini hazırlayarak incelemeyi planlıyoruz.

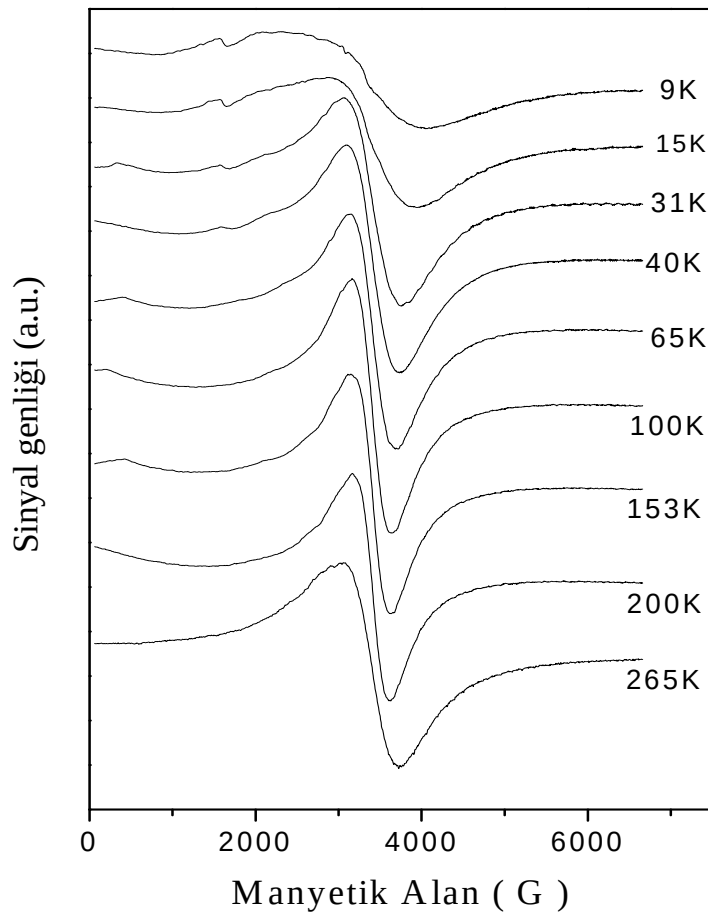
Bizim ölçümlerimizde, Tc sıcaklığının üzerinde efektif g -değeri hemen hemen değişmemiştir. Yani sıcaklıktan bağımsızdır. Oysa ki, Owen'ın çalışmasında [23], lityum katkılanmış MgB_2 ölçümlerinde g -değerinde sıcaklıkla az bir kayma gözlenmişti. Çizgi genişliği ise Li-katkılanmış örneğe göre çok daha dardır. Fakat

izgi genişliği bizim örneğimiz için Li-katkılanmış örneğe göre daha çok sıcaklığa bağlıdır. izgi genişliği literatrdekilere göre daha dar olduğu için, spin hamiltoniyen parametrelerindeki belirsizlik daha azdır. Paramanyetik rezonans pikinin yeri süperiletkenlik durumu ile pratik olarak etkilenmemektedir ve çok küçük bir diyamanyetik alan sergilemektedir. Bu ise, MgB_2 tozlarının parafin içerisinde seyreltilmesine ve literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında MgO ve MgB_4 (25%) fazının daha yüksek oranda olmasına bağlanabilir.

5.2. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ Örneği

5.2.1. Deneysel Bulgular ve Analiz

Fenil katkılanmış FePS_3 ($\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$) örneğinin Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri dış manyetik alanı, örneğin sıcaklığını ve mikrodalga gücünün frekansını değiştirerek yapıldı. Oda sıcaklığında yaklaşık olarak 400 G genişliğe sahip güçlü ve tek bir mikrodalga soğurma sinyali gözlemlendi. Şekil 5.11 de $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden değişik sıcaklıklarda alınan X-bant ESR spektrumlarından bazı örnekler görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi spektrumlar kayda değer bir şekilde sıcaklığa bağlıdır.



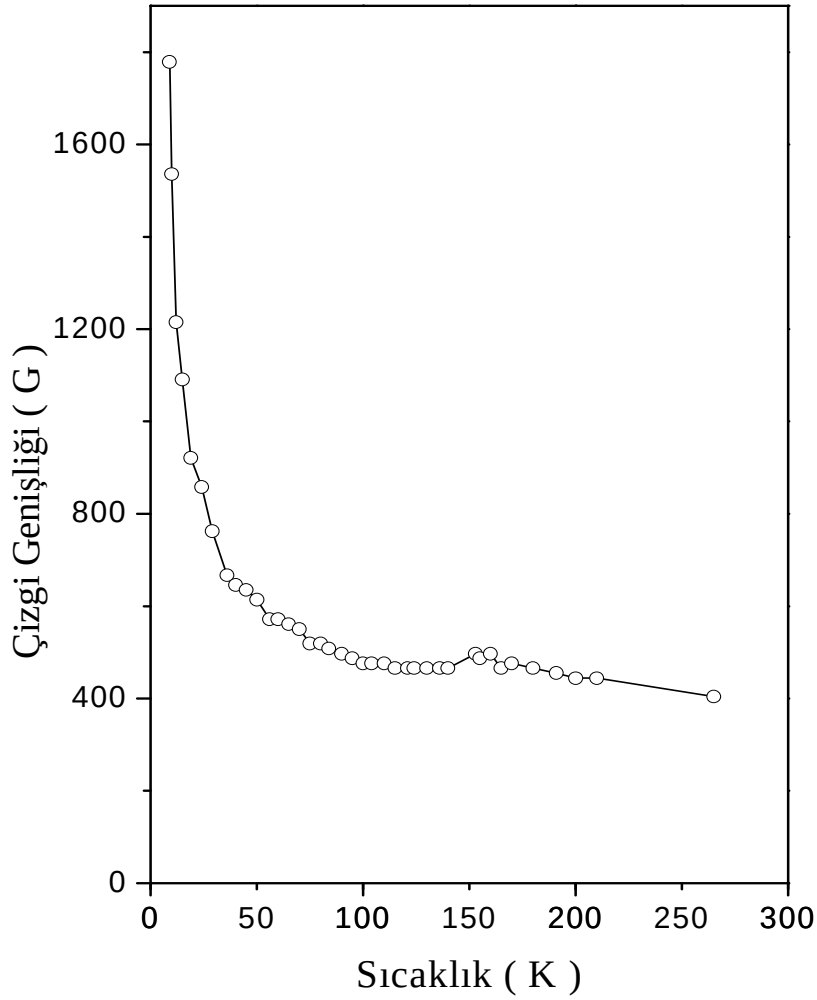
Şekil 5.11. 9-265K sıcaklık aralığında $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden alınan X-bant ESR spektrumlarından bazı örnekler.

Oda sıcaklığında, ESR spektrumlarında 3400 G manyetik alana karşılık gelen ve 2.004 gibi serbest elektronun g-değeri olan 2.0023 değerine oldukça yakın olan bir etkin g-değerine sahip, çok güçlü, geniş ve simetrik tek bir rezonans piki gözlemlendi. Bilindiği gibi, S durumundaki iyonların g-değeri genellikle serbest elektronun g-değerine çok yakındır. Yani, bu bileşikteki ESR spektrumuna ana katkı üç değerlikli Fe^{+3} iyonundan (Fe^{+3} iyonu için $S=5/2$) gelmektedir.

Sıcaklık azaldıkça, simetrik Lorentzian çizgi bozuluyor ve ana sinyalin düşük manyetik alan bölgesinde belirgin bir soğurma oluşuyor. Böyle bir davranış basit bir paramanyetik örnekten beklenmez. Yani, düşük manyetik alan bölgesindeki çok geniş soğurma dış alanın artmasıyla mıknatıslanmanın sürekli değişiminden kaynaklanabilir. Sıcaklık düşürüldükçe, ana sinyalin genliği yavaş bir şekilde azalmakta, bununla birlikte düşük alandaki ikincil soğurma 40 K'ne doğru daha belirgin hale gelmektedir. Diğer yandan 1700 Gauss civarındaki dar ve zayıf sinyal genellikle düşük sıcaklıklarda ortaya çıkan kriyostatın kirliliğinden kaynaklanmaktadır. ESR spektrumunun ana modunun genliğindeki bu düşüş sıcaklık 40K'nın altına indiğinde daha belirgin hale gelmektedir.

5.2.2. ESR Sinyallerinin Çizgi Genişliği

Bunun yanı sıra, çizgi genişliği parametresi de sıcaklığa sıkı bir şekilde bağlıdır. Deneysel spektrumlardan elde edilen tepeden tepeye (pik-to-pik) çizgi genişliği değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak şekil 5.12 de verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ESR sinyallerinin pik-to-pik çizgi genişliği yaklaşık olarak 400 Gauss civarındadır. Bu değer sıcaklığı 40 K'ya kadar düşürdükçe yavaş bir şekilde artmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ise 15 K'ya doğru hızlı bir şekilde artmaktadır. Sıcaklık daha da azaltıldığında ise, komşu ferromanyetik FePS_3 katmanları arasındaki indüklenmiş antiferromanyetik etkileşimlerden gelen spin düzensizliğinden (bozukluğu) dolayı çizgi aşırı bir şekilde genişlemektedir.

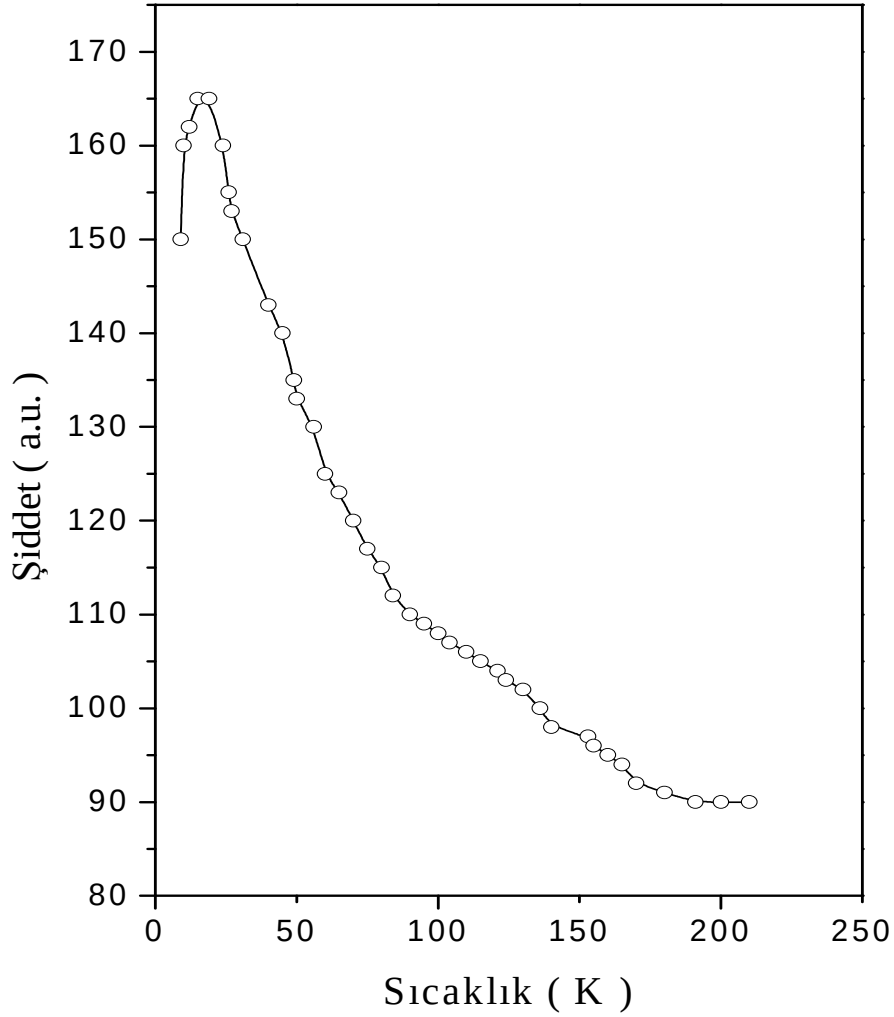


Şekil 5.12. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneği için sıcaklığa karşı ESR sinyallerinin çizgi genişliği değerleri.

5.2.3. ESR Sinyallerinin Şiddeti

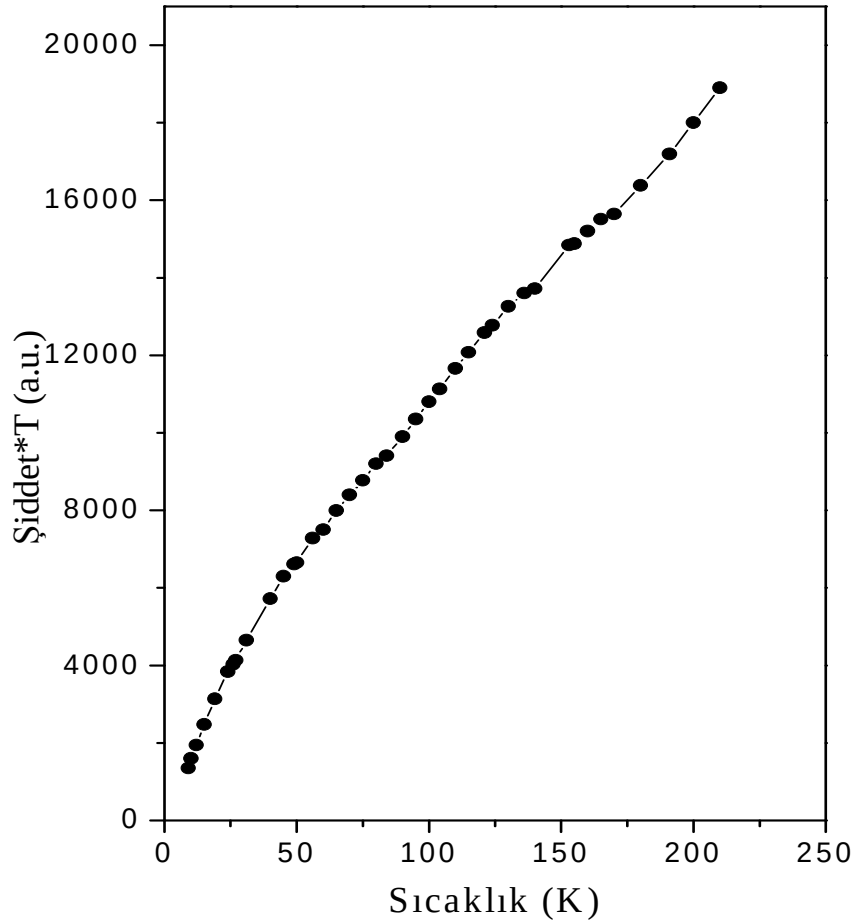
ESR sinyallerinin ikinci integrallerinden elde edilen ESR sinyal şiddetlerinin sıcaklıkla değişim grafiği şekil 5.13 te gösterilmiştir. Mıknatıslanma ile orantılı olan şiddet eğrisinden de görülebileceği gibi, 15 K sıcaklığın altında mıknatıslanma, spin düzensizliği ve indüklenmiş antiferromanyetizma ile uyumlu olarak keskin bir düşüş göstermektedir. 15 K'nın üzerinde, mıknatıslanma bir paramanyetik örnekten

beklenen Curie davranışını takip etmemektedir. Yani, bu örneğimiz tam olarak (saf) paramanyetik değildir.



Şekil 5.13. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden elde edilen ESR sinyali şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimi.

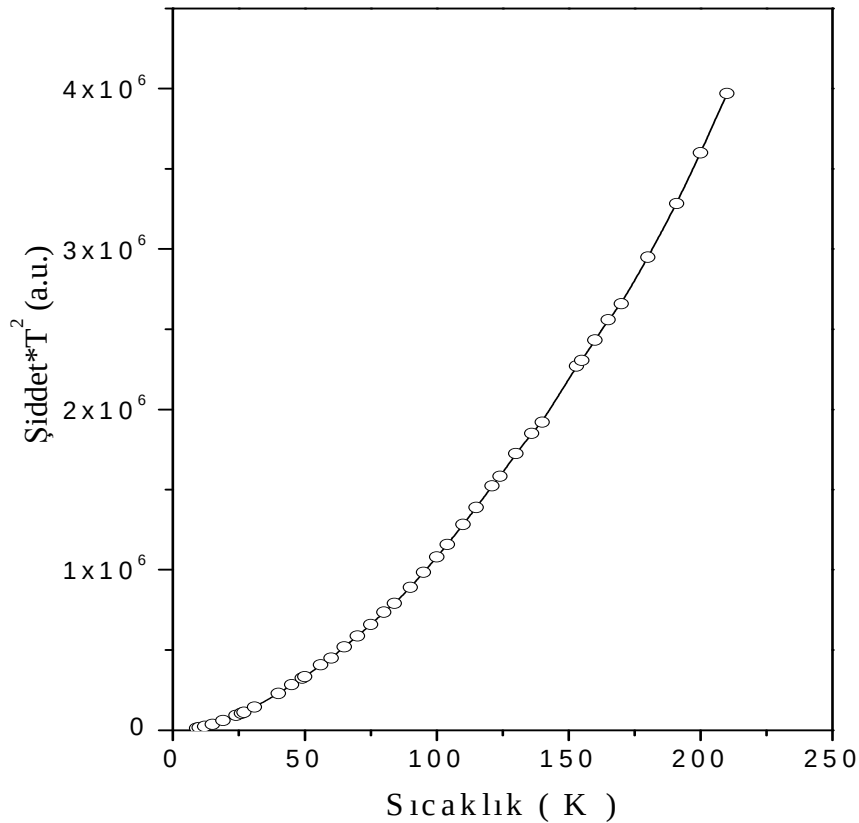
Mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişiminin daha yakından incelenebilmesi için, ESR spektrumlarının ikinci integralinden elde edilen şiddet değerleri sıcaklıkla çarpılarak elde edilen değerler sıcaklığa karşı şekil 5.14 teki gibi çizdirilmiştir.



Şekil 5.14. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden elde edilen ESR sinyallerinin şiddetinin sıcaklıkla çarpımlarının sıcaklıkla değişim grafiği.

Çok iyi bilindiği gibi, Curie kanununa uyan herhangi bir manyetik malzemenin şiddet*T-sıcaklık eğrisinin sabit bir eğri olması beklenir. Şekil 5.14 teki egride bu davranış gözlenmedi ve 15 K, 85 K, 150 K ve 175 K'daki küçük değişiklikler gözlemlendi. Şiddetin sıcaklığa bağlı değişimi mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi ile doğru orantılı olduğundan, 15 K'nın altındaki ani azalma bir spin düzensizliğinin (bozulma) göstergesidir. Görüldüğü gibi sıcaklıkla birlikte mıknatıslanma da artmaktadır. Bu davranış ise süperparamanyetik etkilerden kaynaklanan bir Curie davranışı olabilir. Belki de asıl madde olan FePS_3 örneğinin manyetik yapısı fenil interkalasyonu (katkılama) sonucu değişmiştir.

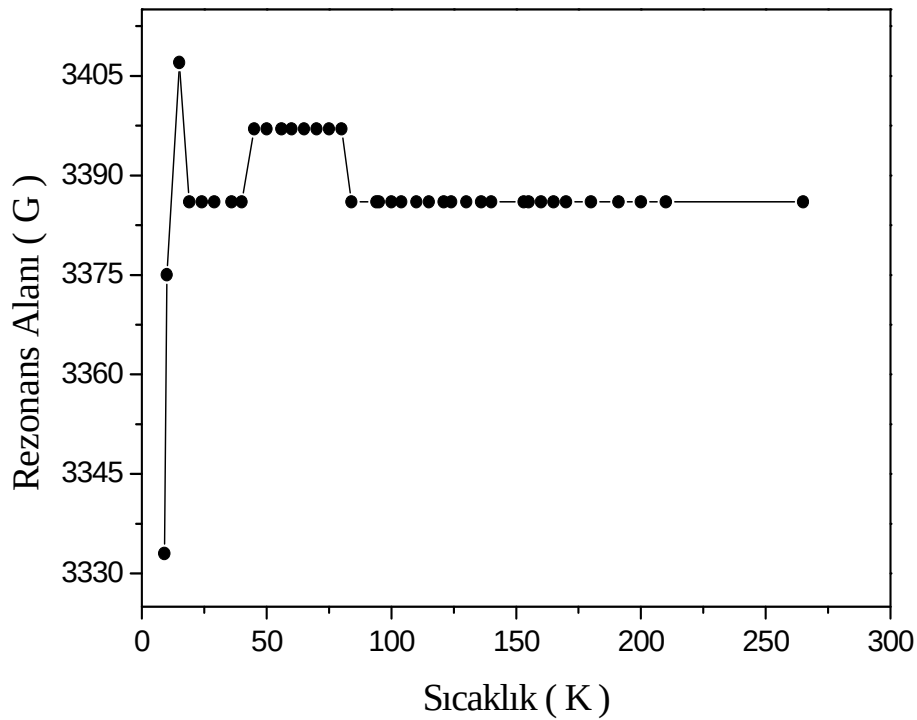
Mıknatıslanmanın sıcaklık davranışını daha ayrıntılı incelemek için, şiddet değerleri sıcaklığın karesiyle çarpılıp sonuç değerleri şekil 5.15 te gösterilmiştir. Çok iyi bilindiği gibi, Curie kanununa uyan herhangi bir manyetik malzemenin lineer bir eğriye sahip olması beklenir. Buna karşılık, bu eğrinin lineer olmaması çok dramatik değildir ve bu davranış basit bir paramanyetizmaya atfedilemez. Böyle bir davranışı ferromanyetik ve antiferromanyetik etkileşmelerin birbirisine üstünlük sağlamak istemelerinden kaynaklanabilir. Aynı zamanda, ESR sinyalinin şiddetinin DC manyetik alınganlık (susceptibility) ile orantılı olduğu hatırlanmalıdır. Bu yüzden, 15 K'nın altında mıknatıslanmadaki keskin azalma spin düzensizliği (bozulması) açıklaması ile uygunluk göstermektedir. Mıknatıslanma (ESR sinyalinin şiddeti) aynı sıcaklıkta ($T_c=15$ K) en yüksek değerden geçmekte ve sıcaklık daha fazla düşürüldüğünde sinyal şiddeti azalmaya başlamaktadır. Bu davranış, özellikle 15K'nın altında antiferromanyetik fazın varlığının belirtilmesi ile uyumludur.



Şekil 5.15. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinden elde edilen ESR sinyallerinin şiddet değerlerinin sıcaklığın karesiyle çarpımından elde edilen değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

5.2.4. ESR Sinyallerinin Rezonans Alanları

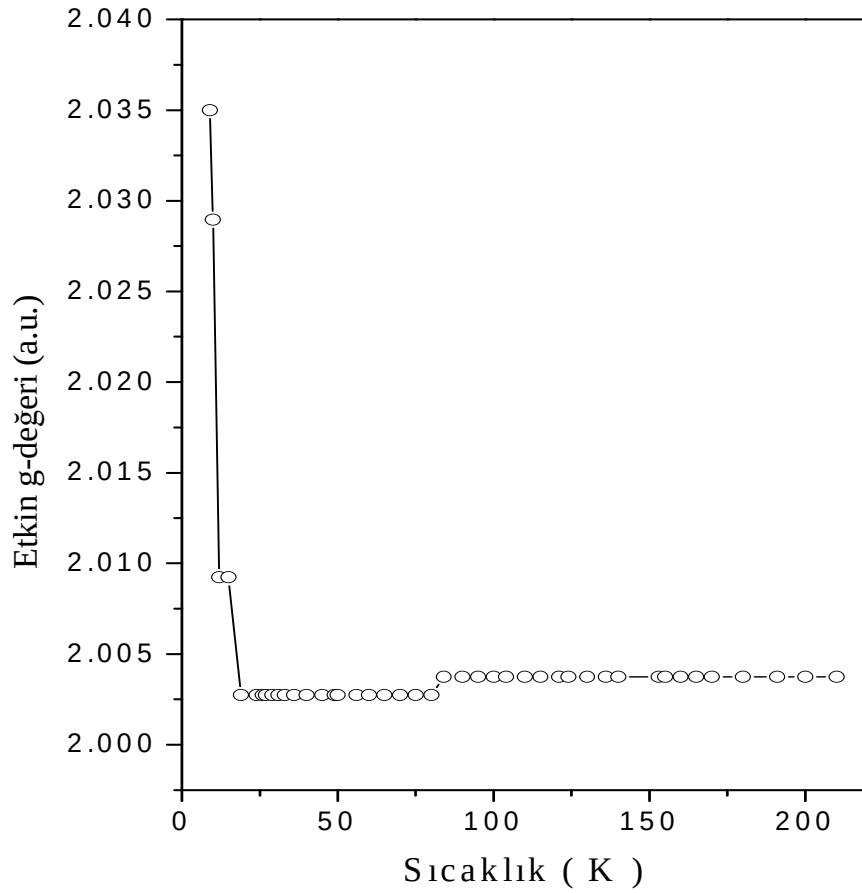
Rezonans alanlarının sıcaklığa göre değişim grafiği şekil 5.16 da verilmiştir. Rezonans alanının sıcaklık değişimi bazı tuhaflıklar göstermektedir. Rezonans alanı genel olarak 85 K sıcaklığa kadar değişmeden kalmaktadır. Bu sıcaklıkta ise ani olarak daha yüksek değere çıkmakta ve bir müddet bu değerde devam etmektedir. 50 K’de ise tekrar eski değerine inmekte ve 15 K’ya kadar bu değerde devam etmektedir. 15 K sıcaklıkta ise, ani bir artış göstermekte, sıcaklık azalmaya devam ettiğinde ise sıcaklıkla birlikte keskin bir şekilde azalma göstermektedir. 15 K civarındaki bu değişim örnekte manyetik faz geçişinin olduğunu gösterir.



Şekil 5.16. X-bantta $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneği için elde edilen sinyallerin rezonans alanlarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği.

Hr-T bağımlılığındaki bu çeşit değişiklikler, spinler arasındaki değiş tokuş (exchange) etkileşmesiyle oluşan indüklenmiş iç manyetik alanların bir işareti olarak alınabilir.

Sıcaklığın artmasıyla mıknatıslanmadaki değişim tipik bir paramanyetik örnekten beklenenden daha yavaştır. Yani, örnek mıknatıslanmasını yüksek sıcaklıklarda dahi korumak istemektedir. Eğride 85 K ve 160 K sıcaklıklarında bazı belirtilmesi gereken değişiklikler göze çarpmaktadır. Bu değişiklikler bu sıcaklıklarda bazı manyetik anomalilerin var olduğunu belirtmektedirler. Yüksek sıcaklıklardaki davranışların tamamı ferromanyetik etkileşmelere verilebilir.



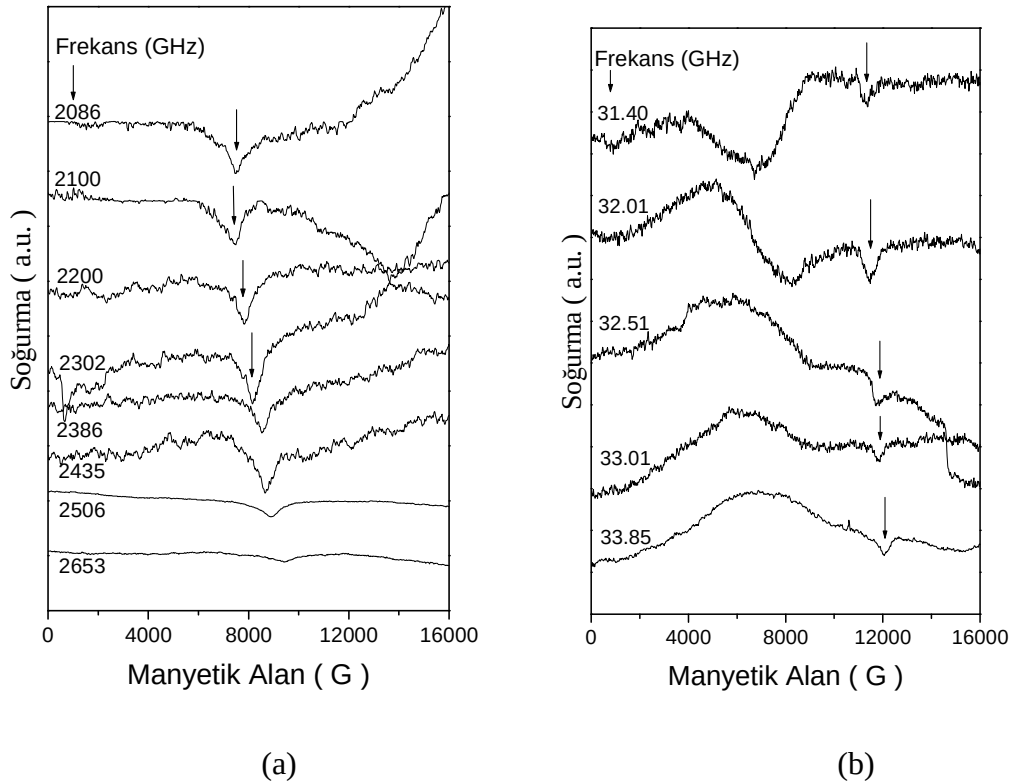
Şekil 5.17. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneği için etkin g-değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 5.17 ESR çizgilerinin ana çizgi ile kesişmesinden elde edilen rezonans alanlarından belirlenen etkin g-değerlerinin sıcaklık bağımlılığını göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi, etkin g-değerleri sıcaklık 15 K'ya kadar düşürüldüğü halde hemen hemen değişmemektedir. Fakat, yine de şiddet eğrisinin de değiştiği 85 K civarında basamağa benzer bir davranış vardır. 15 K sıcaklığın altında, etkin g-değeri

aniden yükselmekte ve bu davranış örneğin manyetik yapısında değişiklik olduğunu belirtmektedir. Ölçülen g-değerlerindeki bu belirgin değişiklik düşük sıcaklıklarda yerel mıknatıslanmanın indüklenmesi ile ortaya çıkan iç alanlara atfedilebilir.

5.2.5. K- ve Q-Bant ESR Ölçümleri

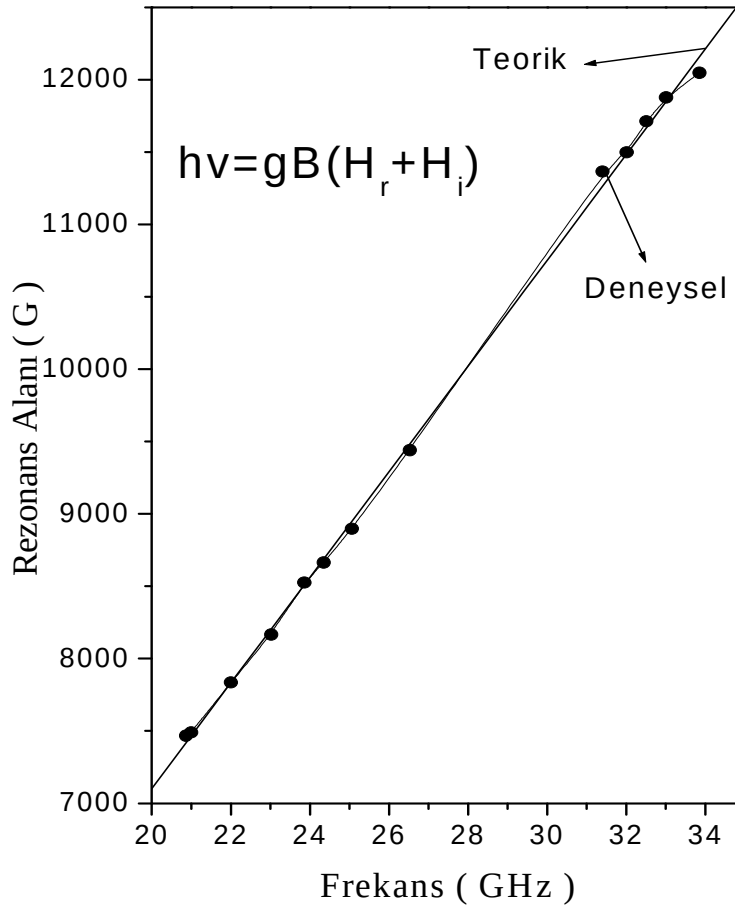
Oda sıcaklığında ölçüm yapılan K- ve Q-band ESR spektrumlarından bazıları şekil 5.18 de gösterilmiştir. ESR spektrumlarının yerleri ok işareti ile gösterilmiştir. Görüldüğü gibi uygulanan mikrodalganın frekansı arttıkça ESR sinyalleri sağa doğru kaymakta, yani yüksek alanlara kaymaktadır.



Şekil 5.18. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneğinin oda sıcaklığındaki a) K-bant ve b) Q-bant ESR spektrumlarından bazıları.

Mikrodalganın frekansı artırıldıkça örnekten gelen sinyalin şiddeti azalmaktadır. Bu ise daha yüksek frekans değerlerinde ölçüm yapmayı oldukça güç hale getirmektedir.

Alınan K- ve Q-bant ESR spektrumlarının rezonans alanlarının frekans bağımlılığı şekil 5.19 da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, rezonans alanı ile mikrodalga frekansı arasında lineer bir bağıntı vardır. Mikrodalga frekansı arttıkça rezonans alanı da yüksek alanlara kaymaktadır. Yüksek frekanslarda rezonans alanının frekansa lineer bağımlılığı malzemenin manyetik susseptibilitesinin yüksek sıcaklıklarda yeterince az olduğunu gösterir. Düşük sıcaklıklarda yüksek frekans ölçüm sistemimiz olmadığından, düşük sıcaklıklarda frekans bağımlılığını ölçemedik. Rezonans alanının frekans bağımlılığı eğrisi düşük frekanslara uzatıldığında dikey ekseni pozitif bir değerde kesmektedir.



Şekil 5.19. $\text{Fe}_{0.9}\text{PS}_3(\text{Phen})_{0.4}$ örneği için K- ve Q-band ESR sinyallerinin rezonans alanlarının frekansa karşı deneysel ve teorik grafiği.

Deneysel sonuçlar teorik rezonans alanı denkleminde $h\nu = g\beta(H_r + H_i)$ fit edildiğinde, sıfır frekansta dahi örnek içerisinde bir iç manyetik alanın var olduğu

görülür. Burada h , v , g , β , H_r ve H_i sırasıyla Plank sabiti, mikrodalga gücünün frekansı, spektroskopik yarıma faktörü, Bohr magneton, rezonans alanı ve iç manyetik alandır. İç manyetik alan için fit edilen değer 197 Gauss'tur. Bu iç manyetik alan, $Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$ bileşiği içerisindeki manyetik spinler arasındaki değiş tokuş (exchange) etkileşmesinin bir belirtisi olarak görülebilir. $Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$ için etkin g -değeri eğrinin eğiminden hesaplanarak 1.95758443 olarak bulundu. Bu değer aynı zamanda serbest elektronun g -değeri olan 2.0023 değerine çok yakındır. Etkin g -değerinin serbest elektronun değerine yakın olması örnek içerisindeki metal iyonunun tipik bir S iyonu olduğunu belirtir. Yani bu bileşikte Fe(+3) değerlikli S durumunda manyetik iyonudur. Buna uygun olarak demir üç (Fe^{+3}) ve kükürt iki (S^{-2}) değerlikli ve aynı zamanda fosfor atomu üç (P^{+3}) değerlikli olmalıdır.

5.2.6. $Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$ Örneği İçin Sonuçlar

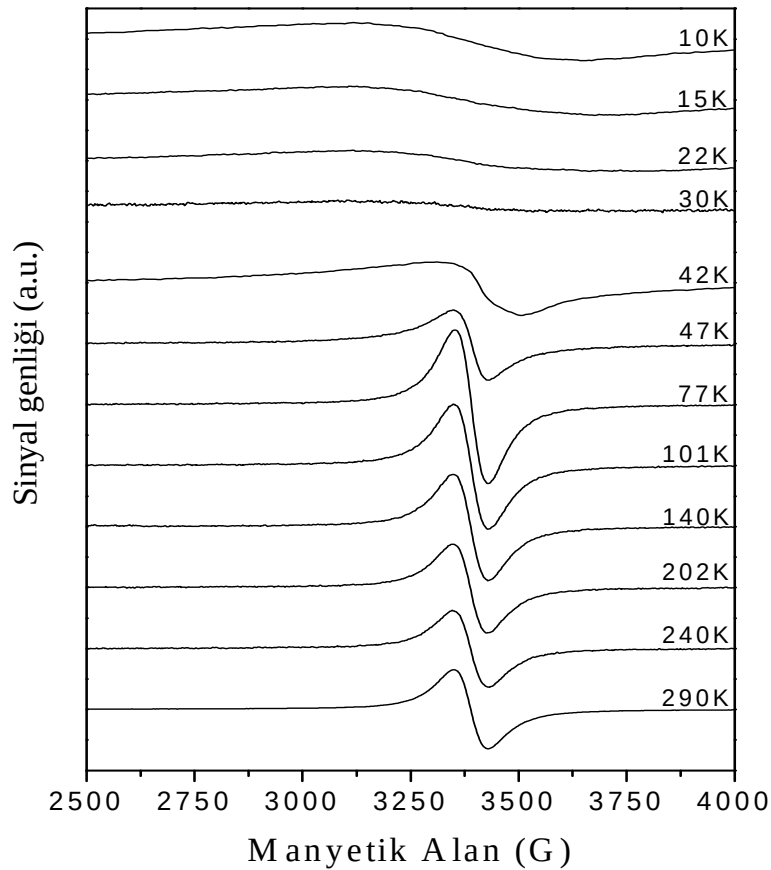
Yaptığımız ESR çalışmaları, 120 K sıcaklığının altında antiferromanyetik davranış gösteren $FePS_3$ bileşiğinin manyetik parametrelerindeki kritik sıcaklıkların interkalasyondan sonra değiştiğini gösterdi. $Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$ bileşiği eskisine ek olarak 15 K civarında bir geçiş daha yapmaktadır. Yani, asıl madde olan $FePS_3$ bileşiğinin manyetik yapısı interkalasyon sonucu görünür bir şekilde değişmiştir.

Sonuç olarak, hemen hemen bütün ESR parametreleri, çizgi genişliği, sinyal şiddeti ve bununla orantılı olan mıknatıslanma bazı kritik sıcaklıklarda değişiklikler göstermektedirler. Bunlar arasındaki uyumluluk bu malzemede bazı manyetik faz geçişlerine delil olarak algılanabilir. Aynı zamanda bazı sıcaklık aralıklarında örnekte karışık manyetik fazların bulunduğu gözlemlendi. Açıkça, ana örnek olan $FePS_3$ ($T_c=120$ K)'ün manyetik yapısı katkılama (interkalasyon) sonrasında değişmiştir.

5.3. BEDT-TTF Katkılanmış MnPS_3 Örneği

5.3.1. Deneysel Bulgular ve Analiz

EPR ölçümleri dış manyetik alanı, mikrodalga gücünün frekansını ve örneğin sıcaklığını değiştirerek yapıldı. X-bantta bütün sıcaklık aralıklarında güçlü, tepeden tepeye çizgi genişliği 80G olan dar ve serbest elektronun g-değeri olan 2.0023'e çok yakın etkin g-değeri $g=2.009$ a sahip tek bir mikrodalga rezonans soğurma sinyali gözlemlendi. Değişik sıcaklıklardaki X-bant EPR spektrumlarından bazıları şekil 5.20 de gösterilmiştir. Etkin g-değeri için belirlenen 2 değeri genellikle Mn^{+2} iyonu gibi S durumundaki bir iyondan beklenen değerdir.



Şekil 5.20. 10-290 K sıcaklık aralığında BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin X-bant ESR spektrumları.

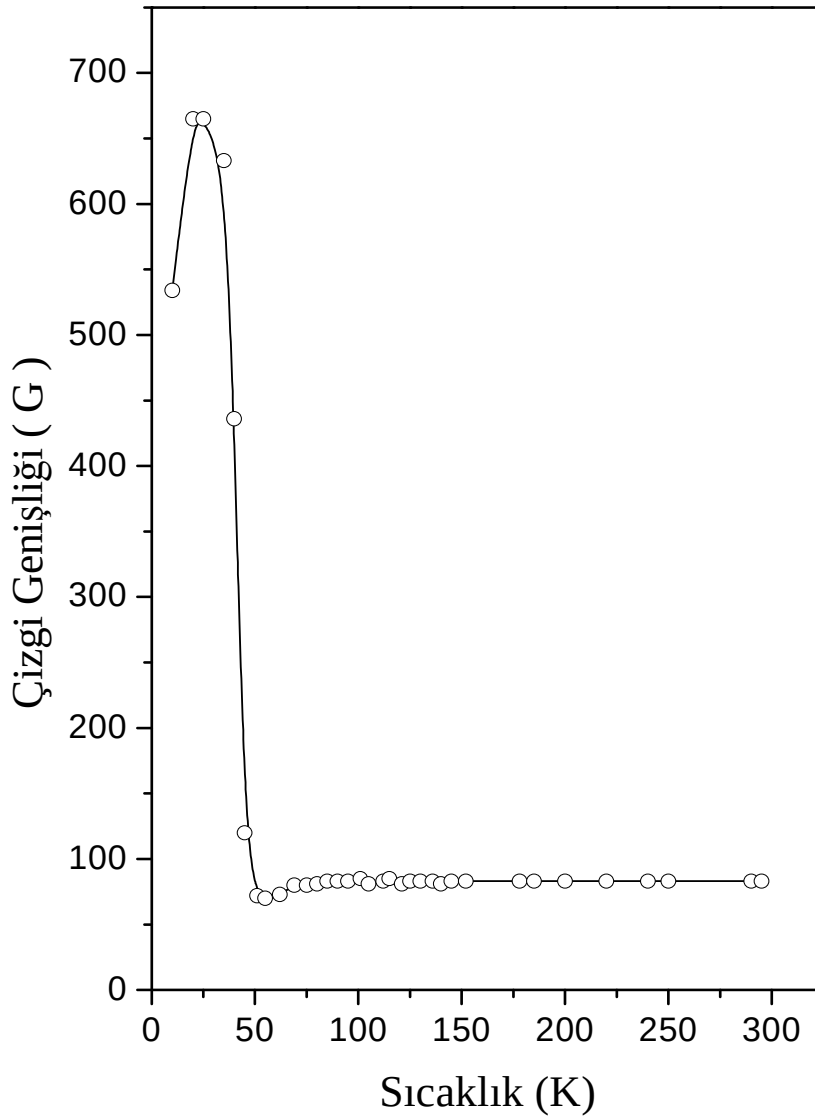
Spektroskopik yarıma faktörü $g=2$ değeri genellikle Mn^{+2} ($S=5/2$) gibi S durumundaki iyonlardan beklenir. Normal olarak, elektronik manyetik durumlar arasındaki geçişlerden kaynaklanan EPR spektrumunun manyetik alanda 90-110G çizgi genişliğine sahip 6 hiperince sinyale ayrılması beklenirdi. Paramanyetik Mn^{+2} spinleri bir iyondan diğer iyonla 6 nükleer durum arasında rastgele dağılmış kendi nükleer spinlerini gördükleri için, örnek içerisindeki her bir Mn^{+2} elektronik spini bağımsız olarak titreşir. Eğer bu asıl çizgi genişliği bu yarımlardan daha geniş ise altı bileşen daha geniş (en az 600G) tek bir sinyal vermek için birleşirler. Bununla birlikte, bizim elde ettiğimiz çizgi genişliği 80 Gauss'tur. Bunun anlamı ise Mn^{+2} iyonları isole edilmiş paramanyetik iyonlar olarak davranmazlar. Onlar öyle güçlü bir şekilde çiftlenmişlerdir ki kollektif davranış sergilerler. Eğer bunlar güçlü bir değiştokuş (exchange) çiftlenmesi yapmışlarsa Mn^{+2} spinlerini içeren moleküller demeti ferromanyetik (veya antiferromanyetik) olabilirler. Bu durumda, şimdiki durumda görüldüğü gibi değiştokuş daralmasından dolayı hiperince yarımları ferromanyetik rezonans spektrumunda (FMR) sıkıştırılmış olarak gözlenirler. Başka bir deyişle, oda sıcaklığında dahi büyük değiştokuş daralması etkileri vardır.

5.3.2. ESR Sinyallerinin Çizgi Genişliği

Deneyisel spektrumlardan elde edilen çizgi genişliği değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak şekil 5.21 de verilmiştir. Bu şekilden de görülebileceği gibi, ESR sinyallerinin çizgi genişlikleri 50K'ya kadar hemen hemen aynı kalmaktadır. Bu sıcaklıktan daha aşağı gidildiğinde faz geçişini belirten çok keskin bir artış gözlenmektedir.

Normal olarak, ($|M_s>$ - $|M_s-1>$) manyetik durumlar arasındaki geçişlerden kaynaklanan herhangi bir elektronik (ESR) spektrumunun manyetik alanda birbirinden 90-110G civarında 6 tane hiperince yarıma ayrılması beklenir. Paramanyetik Mn^{+2} spinleri bir iyondan başka bir iyonla 6 nükleer durum arasında rastgele dağılan kendi nükleer spinlerini gördüklerinden, örnekteki her bir Mn^{+2} elektronik spini birbirinden bağımsız olarak titreşirler. Eğer var olan çizgi genişliği bu yarımdan daha geniş olursa, altı tane olan hiperince yarımları birleşerek daha

geniş (en az 600G) tek sinyal verirler. Fakat şimdiki çizgi genişliği yaklaşık 80 Gauss'tur. Yani, Mn^{+2} iyonu yüksek sıcaklıklarda dahi izole edilmiş paramanyetik iyon gibi davranmaz. Bu spinler birbirine öyle güçlü çiftlenmişlerdir ki, kolektif davranış sergilerler.



Şekil 5.21. BEDT-TTF katkılanmış $MnPS_3$ bileşiğinin ESR sinyallerinin çizgi genişliğinin sıcaklığa karşı davranışı. Çizgiler göze kolaylık olması için çizilmiştir.

Eğer onlar güçlü bir şekilde değiş tokuş (exchange) çiftlenmesi yaparlarsa, Mn^{+2} spinlerini içeren bir molekül demeti ferromanyetik (yada antiferromanyetik) olur. Bu durumda, değiş tokuş daralmasından dolayı hiperince yarımaları ferromanyetik rezonans (FMR) spektrumlarında sıkıştırılmıştır.

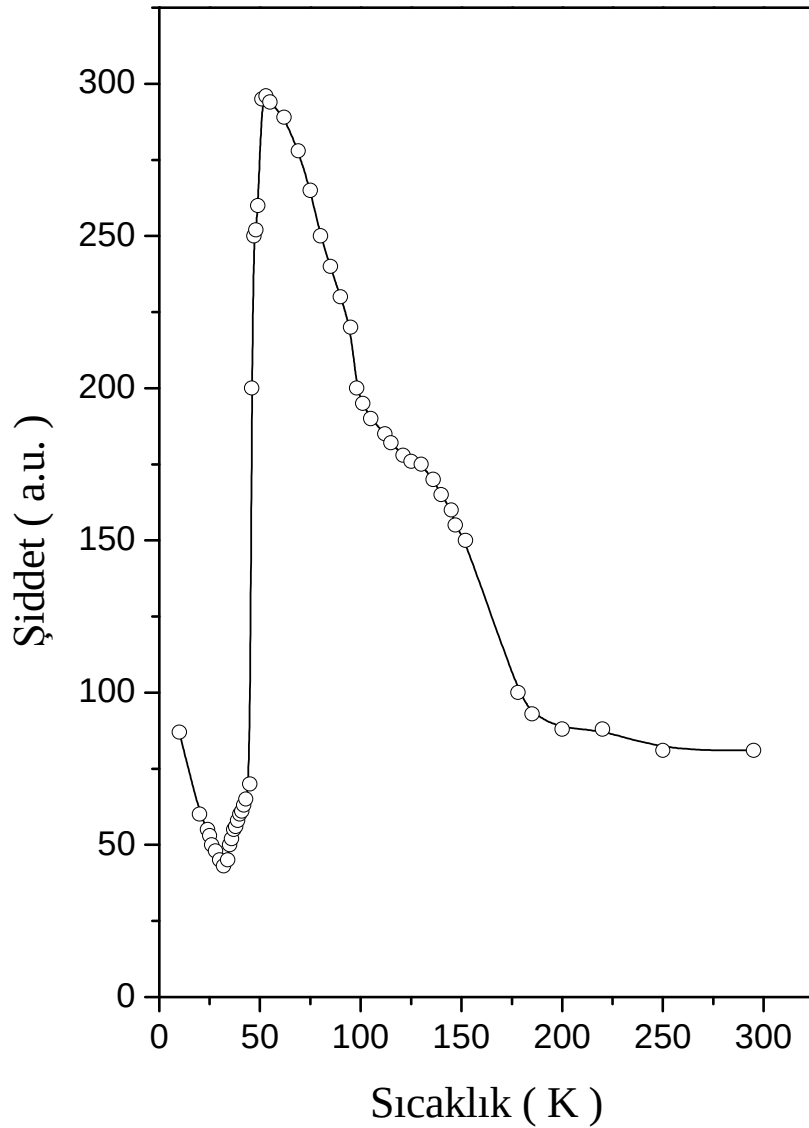
50 K'nın altında, çizgi genişliği tek bir demetteki ya da demetler (clusters) arasındaki antiferromanyetik etkileşmelerden (ya da spin-dalgalarından) gelen spin düzensizliği (ya da spin bozulması) sonucunda genişlemektedir. Bununla birlikte çizgi genişliği eğrisi 30 K civarında bir maksimumdan geçmekte ve sıcaklığın azalması ile tekrar azalmaya başlamaktadır. Bu azalma düşük sıcaklıklarda ferromanyetik fazın ortaya çıkışına işaret olabilir. Belirtmek gerekir ki, katılanmış katyon bileşiğindeki ana katyon $MnPS_3$ düşük sıcaklıklarda ferromanyetiktir [42,43]. Bu ferromanyetik etkileşmeler düşük sıcaklıklarda ESR spektrumlarında değiş tokuş daralmasına neden olur.

5.3.3. ESR Sinyallerinin Şiddeti

ESR sinyallerinin ikinci integrallerinden elde edilen şiddet değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak şekil 5.22 de gösterilmiştir. Burada mıknatıslanmaya karşılık gelen şiddet değerleri sıcaklıkla ters orantılı olarak artmaktadır. Yani, yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklık azaldıkça şiddet önce yavaş artmakta, sıcaklık daha da azaltıldığında hızlı bir artış trendi göstermektedir. Sıcaklık 50 K civarına geldiğinde ise spektrumların şiddeti ani bir şekilde azalmaktadır. Sıcaklık 30 K e ulaştığında ise eğilim tersine dönmekte ve spektrumların şiddetleri tekrar artışa geçmektedir.

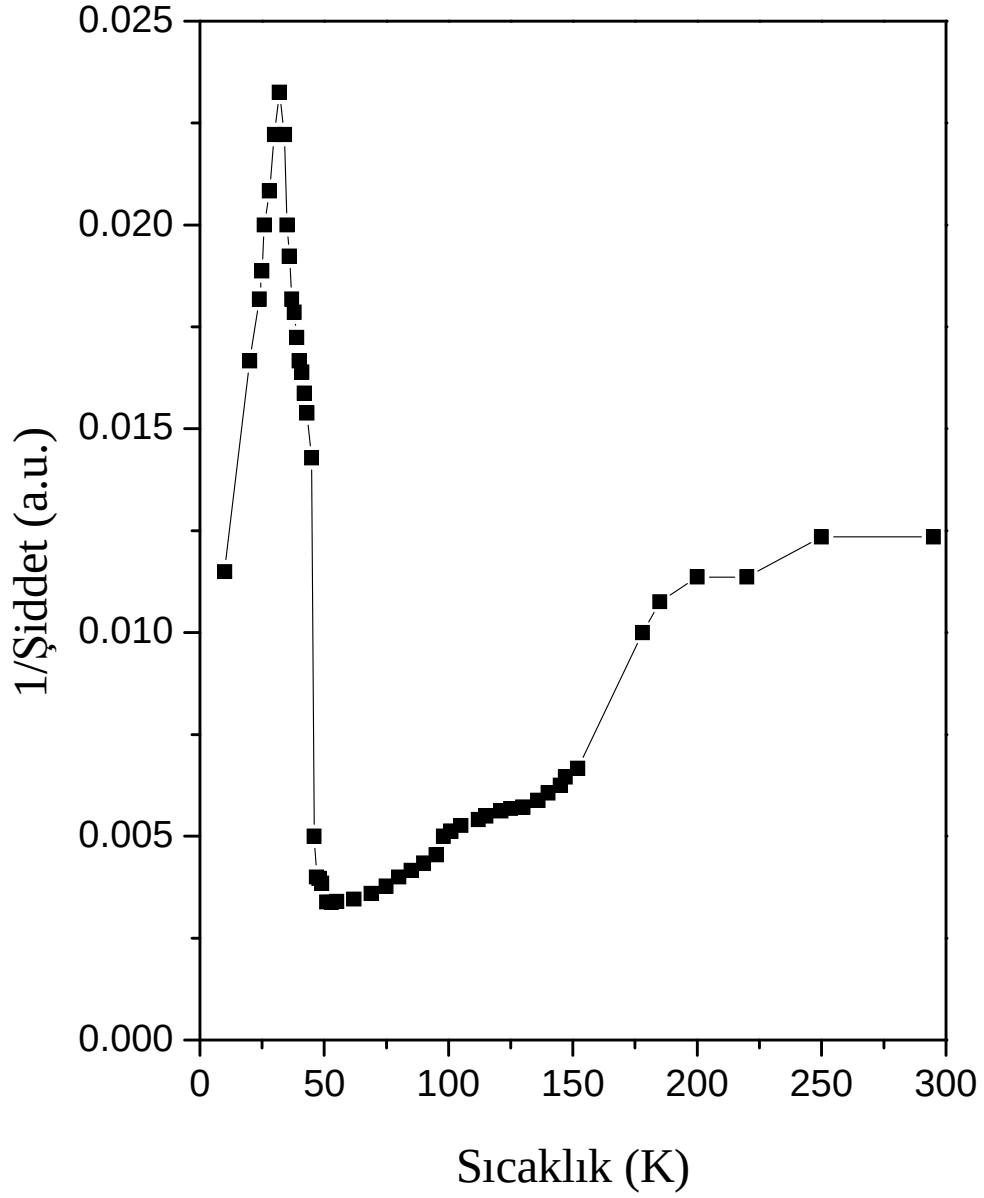
Bilindiği gibi Curie kanununa uyan herhangi bir paramanyetik malzeme için susseptibilitenin sıcaklık bağımlılığı $1/T$ ile orantılı olmalı ve ters susseptibilite eğrisinin yatay eksenle kesiştiği nokta ferromanyetik örnekler için pozitif olan Curie (ya da antiferromanyetik örnekler için negatif olan Neel) sıcaklığına işaret eder [62]. ESR sinyalinin şiddetine lineer olarak orantılı olan susseptibilite 50K'nın yukarısında Curie kanununa kabaca uyar, fakat 50K'nın altında davranışı etkili bir şekilde farklıdır. Yani örnek tam olarak paramanyetik değildir. Açıkça 30, 50, 100 ve 150 K

sıcaklık aralıklarında anomaliler vardır. Şekil 5.22 den de görülebileceği gibi şiddet (mıknatıslanma değerlerine orantılı olan) 50 K sıcaklığının altında yukarıda belirtilen spin düzensizliğine uygun olarak keskin bir azalma göstermektedir. Bunun yanı sıra, çizgi genişliği eğrisinin maksimum gösterdiği aynı sıcaklıkta ($T_c=30$ K) mıknatıslanma minimum değerden geçmektedir ve sıcaklık daha aşağılara düşürüldüğünde tekrar artmaya başlar. Bu şekildeki davranış 30 K nın altındaki ferromanyetik faz açıklamasıyla da uyumludur.



Şekil 5.22. BEDT-TTF katkılanmış $MnPS_3$ bileşiğinin ESR sinyallerinin şiddetlerinin sıcaklık bağımlılığı eğrisi.

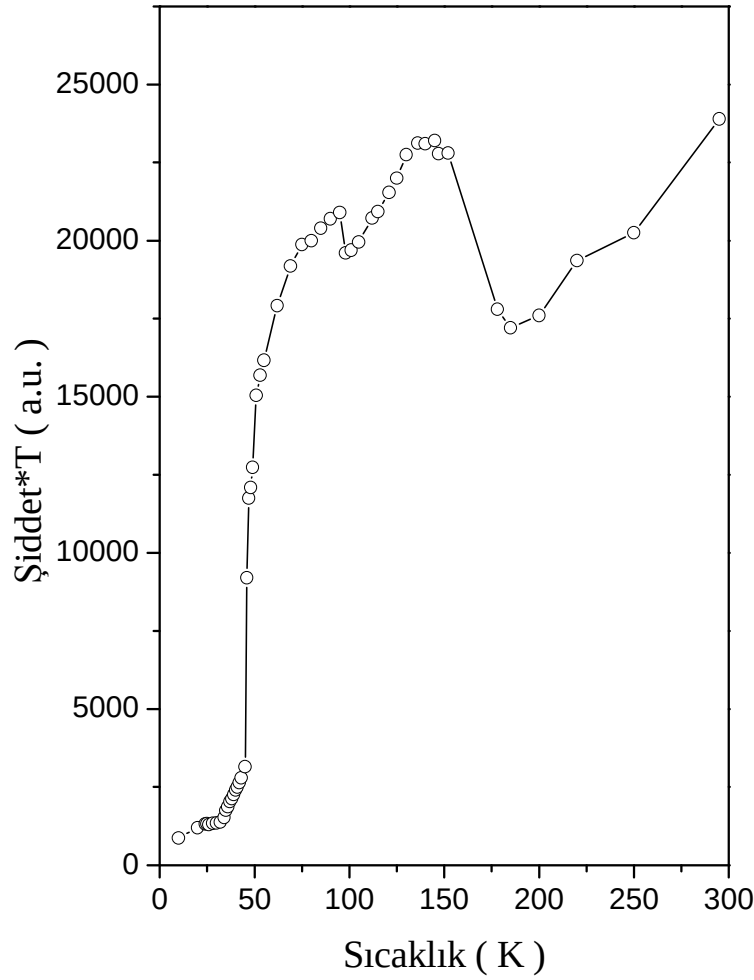
Mıknatıslanmanın sıcaklık davranışını daha yakından görebilmek için ters-şiddet ($1/\text{Şiddet}$) değerleri şekil 5.23 te çizdirilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi $1/\text{şiddet}$ eğrisi yüksek sıcaklıklarda Curie kanununa kabaca uyum sağlamaktadır.



Şekil 5.23. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin ESR sinyallerinin $1/\text{şiddet}$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi grafiği.

Ayrıca 50 K'nın yukarıdaki sıcaklıklarda mıknatıslanma sıcaklığıyla beraber kabaca artmaktadır. Fakat bu eğri için bazı kritik sıcaklıklar varlığını korumaktadır.

100 K'ya kadarki monotonik azalma bu sıcaklıkta daha da hızlanmakta ve eğri önceki trende 150 K civarında tekrar kavuşmaktadır. Eğri bu sıcaklıkta başka bir ani azalma göstermekte ve daha sonra bu sıcaklığın ilerisinde hemen hemen eğim sıfırlanmaktadır. Sıcaklık davranışlarının tamamı ferromanyetik ve antiferromanyetik etkileşmelerin yarışı şeklinde tanımlanabilir.

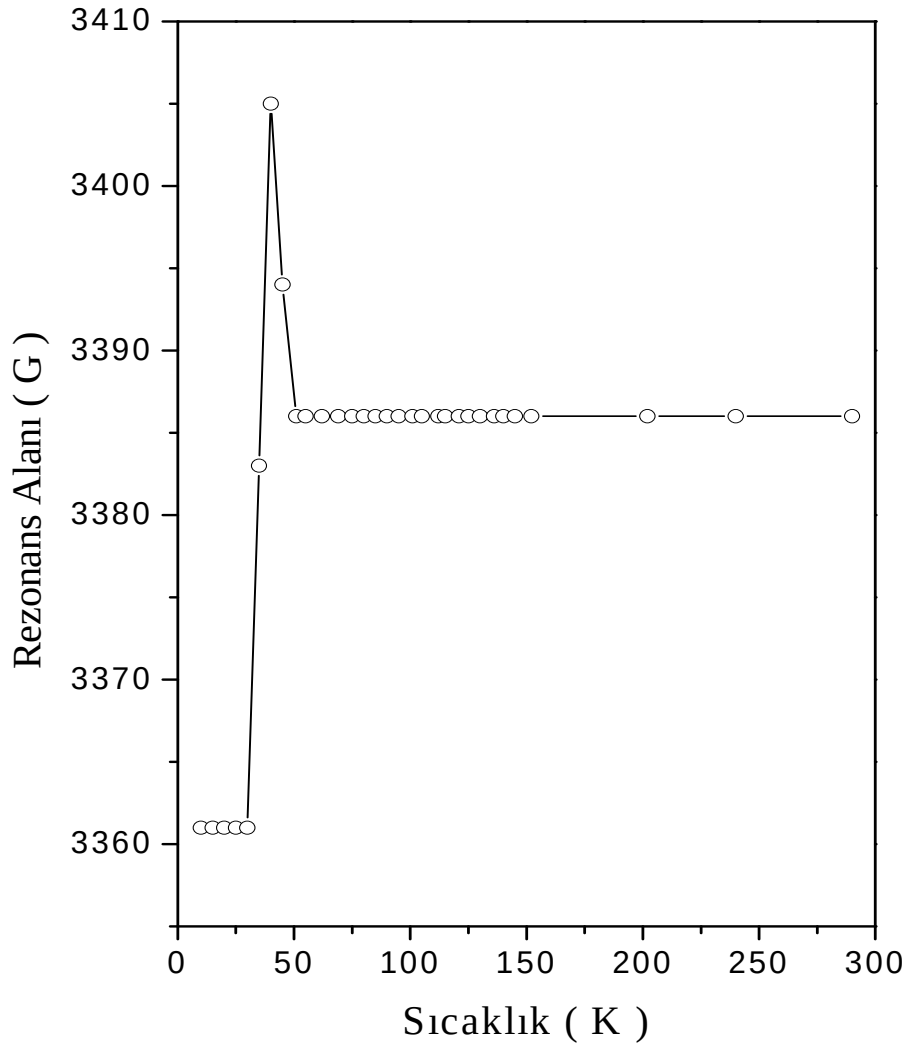


Şekil 5.24. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 için ESR sinyalinin şiddetinin sıcaklıkla çarpımının sıcaklığa karşı değişim grafiği.

Mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişiminin daha yakından incelenebilmesi için, ESR spektrumlarının ikinci integralinden elde edilen şiddet değerleri sıcaklıkla çarpılarak elde edilen değerler sıcaklığa karşı şekil 5.24 teki gibi çizdirildi. Çok iyi bilindiği gibi, Curie kanununa uyan herhangi bir manyetik malzemenin şiddet-

sıcaklık eğrisinin lineer bir eğri olması beklenir. Şekil 5.24 teki egride de 30 K, 50 K, 100 K ve 185 K daki küçük değişiklikler dışında bu trend görülebilir. Eğri mıknatıslanma ile doğru orantılı olduğundan, 50 K sıcaklığın altındaki değerlerdeki ani azalma spin düzensizliğinin (canting and frustration) bir göstergesidir. Mıknatıslanma sıcaklığın artmasıyla kabaca artmakta fakat tam bir Curie davranışını sergilememektedir. Yani, kayda değer değiş tokuş etkileşimleri yüksek sıcaklıklarda dahi etkili olmaktadır.

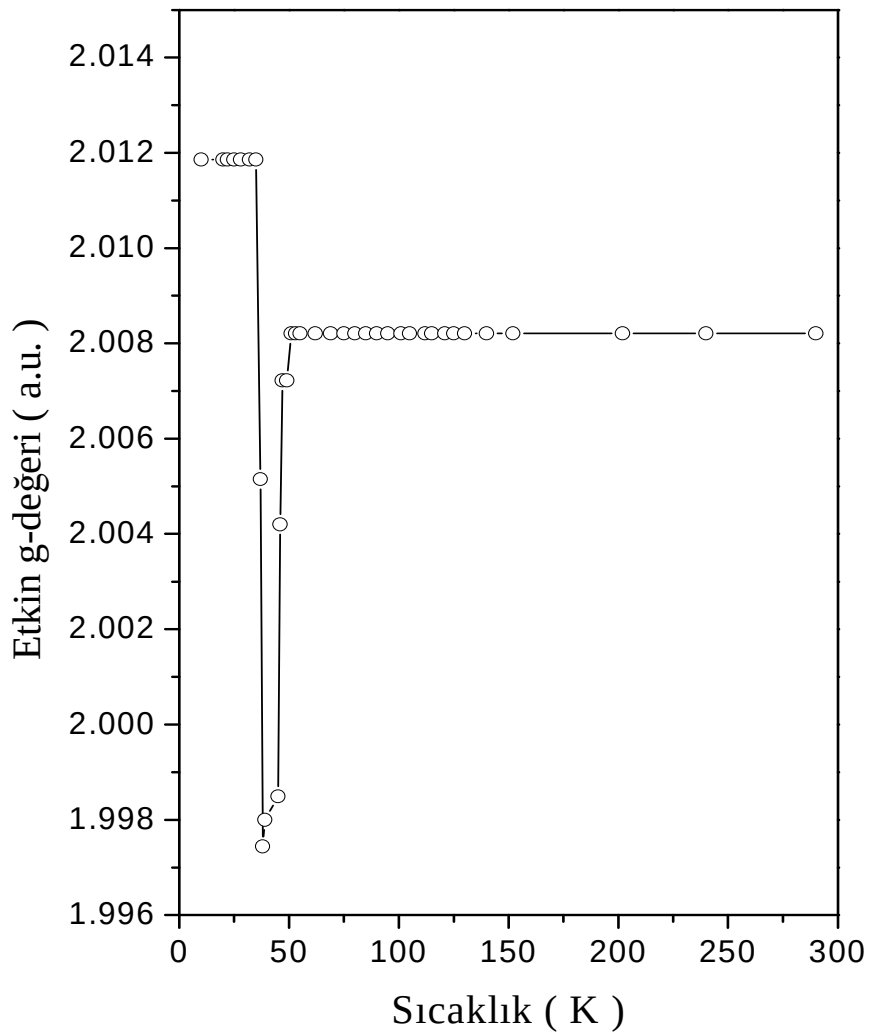
5.3.4. ESR Sinyallerinin Rezonans Alanları



Şekil 5.25. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 için ESR sinyallerinin rezonans alanlarının sıcaklığa karşı değişim grafiği.

Rezonans alanlarının sıcaklığa göre değişim grafiği şekil 5.25 te verilmiştir. Rezonans alanı 50 K'ya kadar değişmemekte ve 50 K da ise aniden yükselmektedir. Bu sıcaklığın altında sıcaklığın azalmasıyla rezonans alanları da şiddetli bir şekilde azalmaktadır. Bu ise 50 K civarında manyetik faz geçişinin olduğunu gösterir. Rezonans alanları 30 K civarında tekrar kararlı hale gelmektedir.

Son olarak ESR sinyallerinin taban çizgisiyle kesişmelerinden elde edilen rezonans alanları kullanılarak hesaplanan etkin g-değerleri şekil 5.26 da verilmiştir.

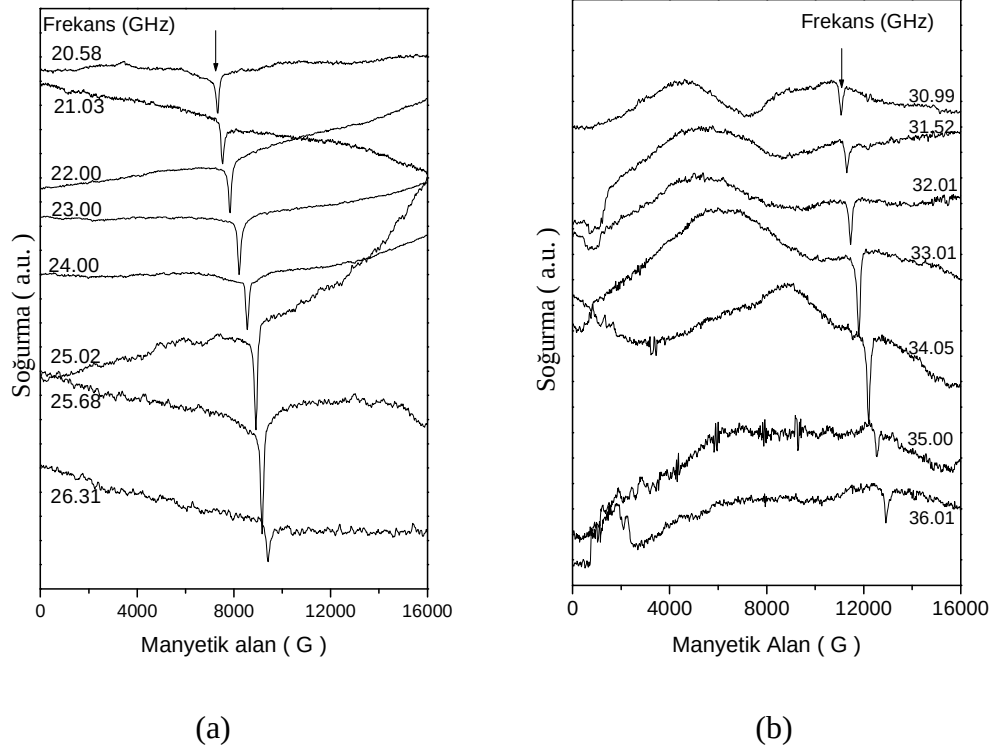


Şekil 5.26. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin etkin g-değerlerinin sıcaklığa karşı değişimleri.

Bu şekilden de görüldüğü gibi, sıcaklık 50 K'ya kadar azaltıldığında 100 K ve 150 K'daki önemsiz değişiklikler olmasına rağmen etkin g-değeri hemen hemen sabit kalmaktadır. Bununla birlikte 50 K civarında ani bir değişiklik vardır. Bundan sonra ise 50K'nın altındaki azalma 30 K civarında tekrar sabitlenmektedir.

5.3.5. K- ve Q-Bant ESR Ölçümleri

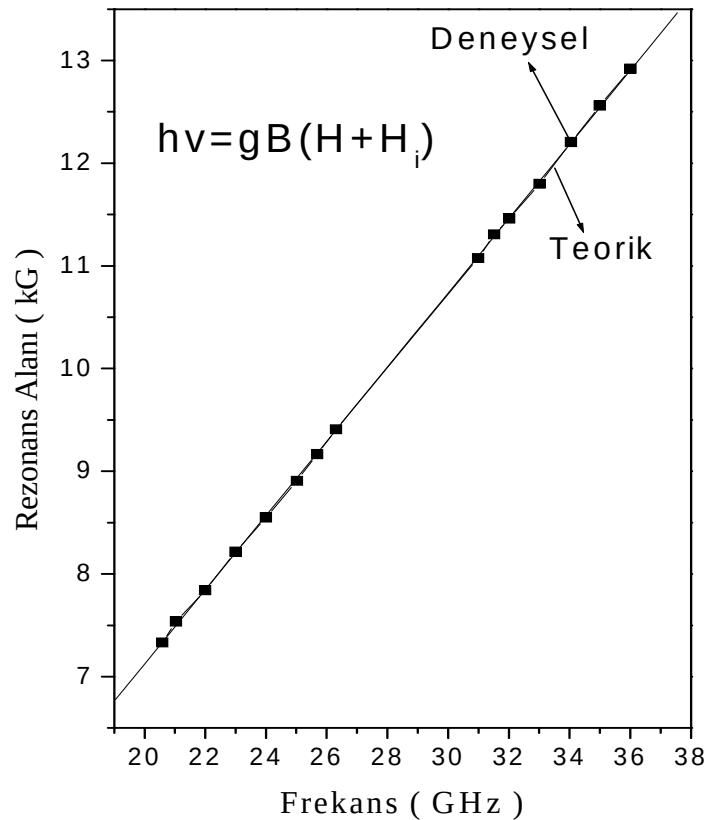
Oda sıcaklığında ölçüm yapılan K- ve Q-bant ESR spektrumlarından bazıları şekil 5.27 de gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi microdalga soğurma sinyalleri frekans arttıkça yüksek alanlara doğru kaymaktadır. Bu ise rezonans alanlarının frekans arttıkça arttığını göstermektedir. Ayrıca mikrodalganın frekansı arttıkça ESR sinyallerinde gürültüler artmaktadır. Aynı zamanda sinyallerin düzgünlüğü bozulmaktadır.



Şekil 5.27. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin oda sıcaklığındaki a) K-bant ve b) Q-bant ESR spektrumlarından bazıları.

ESR spektrumlarının rezonans alanlarının frekans bağımlılığı şekil 5.28 de gösterilmiştir. Şekil 5.28 den de görülebileceği gibi, rezonans alanı ile mikrodalga frekansı arasında lineer bir bağıntı vardır. Mikrodalga frekansı arttıkça rezonans alanı da yüksek alanlara kaymaktadır. Yüksek frekanslarda rezonans alanının frekansa lineer bağımlılığı malzemenin manyetik susseptibilitesinin oda sıcaklığında yeterince az olduğunu gösterir. Düşük sıcaklıklarda yüksek frekans ölçüm sistemimiz olmadığından, düşük sıcaklıklarda frekans bağımlılığını ölçemedik. Rezonans alanının frekans bağımlılığı eğrisi düşük frekanslara uzatıldığında düşey eksen pozitif bir değerde kesmektedir.

Bununla birlikte, X-banttaki EPR sinyallerinin rezonans alanları 50 K ya kadar sabit kalmaktaydı. Bu davranışın yüksek frekans dataları için de geçerli olması beklenirdi.



Şekil 5.28. BEDT-TTF katkılanmış MnPS_3 bileşiğinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumlarının rezonans alanlarının frekans bağımlılığı. Sürekli çizgi ise teorik fit değerlerini göstermektedir.

Eğri düşük frekanslara doğru uzatıldığı zaman düşey çizgiyi sıfır olmayan bir değerde kesmektedir. Bu değer ise örnek içerisinde iç alanların var olduğunu gösterir. Demirli örnekte olduğu gibi bu örnekten alınan ESR sinyallerinin rezonans alanların frekans bağımlılığı grafiği $h\nu = g\beta(H_r + H_i)$ ifadesine fit edildi. Yine bu denklemde de h , ν , g , β , H_r ve H_i sırasıyla Plank sabiti, mikrodalga gücünün frekansı, spektroskopik yarıлма faktörü, Bohr magneton, rezonans alanı ve iç manyetik alandır. İç alan ve spektroskopik yarıлма faktörünün değerleri deneysel rezonans alanlarının frekans bağımlılığı eğrisinin yukarıdaki denkleme fit edilmesi ile belirlendi ve sonuçlar deneysel değerlerle beraber aynı grafikte sürekli çizgiler olarak gösterildi (şekil 5.28). İç alan için önemli bir değer olan $H_i=104$ G bulundu. Eğer literatürde [29] belirtildiği gibi örnek ferromanyetik olsaydı, bu alan düşük sıcaklıklarda BEDT-TTF katkılanmış $MnPS_3$ içerisinde spontane (kendileğinden) bir mıknatıslanmaya sebep olurdu. Ne yazıkki bu kalıcı mıknatıslanma sadece dış manyetik alanın varlığıyla gözlemlenebilen genel EPR verileriyle belirlenemez.

Bunun yanısıra, $MnPS_3(BEDT-TTF)$ için etkin g -değeri rezonans alanının frekansa göre değişim eğrisinin eğiminden hesaplandı ve $g=1.9773$ olarak bulundu. Bu değer serbest elektronun g -değeri olan 2.0023 e yakındır. EPR verileri gösterdi ki katkılanmış olan örneğin manyetik özellikleri ne katkılanmadan önceki 40 K'nın altında spontane mıknatıslanma gösteren $Mn_{0.86}PS_3(bipy)_{0.56}$ [29] ya benzemekte ne de 78 K'dan aşağıda antiferromanyetik davranış sergileyen asıl madde olan $MnPS_3$ [30] e benzemektedir. Açıkça katkılanmadan sora örneğin manyetik yapısı değişmiştir.

5.3.6. BEDT-TTF Katkılanmış $MnPS_3$ Örneği İçin Sonuç

Özet olarak, hemen hemen bütün ESR parametreleri, g -değeri, çizgi genişliği, sinyal şiddeti ve yanısıra mıknatıslanma 150 K, 100 K, 50 K ve 30 K sıcaklıklarında kayda değer değişiklikler sergilemektedirler. Parametrelerin bu sıcaklıklardaki değişiklikleri bu malzemedeki karışık manyetik fazların işareti olarak düşünülebilir. 30K'nın altında sıcaklığın azalmasıyla çizgi genişliği azalırken mıknatıslanma artmaktadır. Bu ise ferromanyetik faza doğru ikinci bir faz geçişini belirtir.

ESR sinyalinin çizgi genişliği 40 K civarında etkili bir şekilde değişmektedir. Bu sıcaklığın altında EPR sinyali manyetik çalkantılar yada spin düzensizliği ifadesine uygun olarak çok fazla genişlemektedir.

Bütün bu sonuçlar katkılanmış örneğin manyetik özelliklerinin ne 40 K'nın altında doğal (spontaneous) mıknatıslanma gösteren katkı öncesindeki $\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(\text{bipy})_{0.56}$ [29]'ye ne de 78K'nın altında antiferromanyetik davranış sergileyen asıl MnPS_3 [63] 'e benzemektedir. BEDT-TTF(ET) katkılanması sonucunda asıl örnek olan MnPS_3 ün kritik sıcaklığı 78 K dan 50 K ya değişmiş ve susseptibilite eğrisinde artık bir değişiklik gözlenmiştir. Yani katkılama sonucu örneğin manyetik yapısı önemli derecede değişmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada değişik yöntemlerle sentezlenen MgB_2 süperiletken örneği ve değişik organik bileşikler katkılanmış MPS_3 yarıiletken örneklerinin manyetik özellikleri Elektron Spin Rezonans tekniği kullanılarak çalışıldı. Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri dış manyetik alanı, örneğin sıcaklığını, uygulanan manyetik alanın yönünü ve mikrodalga gücünün frekansını değiştirerek yapıldı.

Öncelikle mikrodalga ile ısıtma tekniği kullanılarak sentezlenen MgB_x örneğinin X-ışını kırınım desenleri geleneksel yöntemle sentezlenen MgB_2 örneğinin X-ışını analizinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında %75 MgB_2 ana fazının yanında %20 MgO ile %5 MgB_4 fazları içerdiği anlaşıldı. Mikrodalga ile ısıtma tekniği reaksiyon zamanını geleneksel metotlara göre üçte bir ($1/3$) oranında azaltmaktadır. Eğer mikrodalga sentezinde reaksiyon zamanı daha uzun tutulursa, impürite fazlarının hepsi MgB_2 fazına dönüşecektir. Oksit fazı ise örneği yıkamakla giderilebilir. Bu sonuçlardan mikrodalga ile ısıtma tekniğinin geleneksel yöntemlere göre daha avantajlı olduğu görülmüştür.

Ayrıca, SQUID ölçümlerinden süperiletkenlik fazına geçiş sıcaklığının literatürde olduğu gibi 39 K olduğu açık bir şekilde görülmüştür. Bu sonuç ESR sinyallerinin şiddetinde ve çizgi genişliğinde de kendini göstermiştir. T_c süperiletkenlik fazına geçiş sıcaklığının altında ESR sinyalinin şiddetindeki büyük düşüş, kısmen T_c nin altında mikrodalgaın perdelenmesi (screening effect) ve kısmen de süper-iletken fazda azalan sıcaklıkla giderek artan Cooper çiftleniminden kaynaklanan paramanyetik iletken taşıyıcıların sayısındaki azalmaya atfedildi. ESR spektrumunun g tensörünün hareketli olarak ortalanmasından kaynaklanan bir izotropik yapıya sahip olduğu ve buna da hollerin sebep olduğu anlaşıldı. Yani, ESR sinyalinin kaynağı serbest iletkenlik elektronları ya da holelerdir.

T_c sıcaklığının üzerinde ESR çizgi genişliği ve şiddet eğrilerindeki anlamlı keskin değişiklikler MgB_2 'nin elektronik yapısındaki değişikliklere işaret etmektedir.

Özellikle 215 K civarında çizgi genişliği eğrisindeki adıma benzer değişiklik dikkate değerdir. Çizgi genişliği ve şiddet eğrileri gayet uyumlu ve belirgin sıcaklıklarda aynı anda değişmektedirler. Bu değişiklikler de MgB_2 örneğinin elektronik ya da kristalografik yapısındaki değişikliklere atfedilmiştir.

Bununla birlikte bu örneğin açısız ölçümlerinden ve yüksek frekans K ve Q-bant ESR ölçümlerinden herhangi bir sonuç çıkarılması mümkün olmamıştır. 215 K bölgesinde görülen anlık değişiklikler kısa zamanda kaybolmuştur. Bu değişiklikleri daha detaylı inceleyebilmek ve manyetik özelliklerinin açısız bağımlılığını gözlemleyebilmek için MgB_2 örneğinin tek kristal veya ince film halinde hazırlanarak çalışılması gerekmektedir.

Oda sıcaklığında fenil katkılanmış $FePS_3$ ($Fe_{0.9}PS_3(Phen)_{0.4}$) örneğinin Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümlerinden yaklaşık olarak 400 G genişliğe sahip güçlü ve tek bir mikrodalga soğurma sinyali gözlemlendi. Hemen hemen bütün ESR parametreleri, çizgi genişliği, sinyal şiddeti ve bununla orantılı olan mıknatıslanma sıcaklığa oldukça bağlıdır ve bu parametreler bazı kritik sıcaklıklarda değişiklikler göstermektedirler. 160 K ve 85 K sıcaklıklarda bazı küçük ve düzgün değişiklikler gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, etkin g değeri sıcaklıkla hemen hemen değişmemekle birlikte ESR sinyallerinin şiddeti ve çizgi genişlikleri 40 K sıcaklığa kadar yavaş bir artış gösterdi. Sıcaklık 15 K değerine doğru inildikçe bu parametreler ani artış gösterdi. Bu sıcaklığın aşağısında sinyal şiddetindeki ani düşüş ve çizgi genişlemesi düşük sıcaklıklarda örneğin spin yapısındaki güçlü bozulmaların olduğunu gösterdi. Bunlar arasındaki uyumluluk bu örnekte bazı manyetik faz geçişlerine delil olarak gösterildi. Aynı zamanda bazı sıcaklık aralıklarında örnekte karışık manyetik fazların bulunduğu gözlemlendi. Kısacası, ana örnek olan $FePS_3$ ($T_c=120$ K)'ün manyetik yapısı katkılama (interkalasyon) sonrasında değişmiştir.

Diğer yandan, K ve Q-bant ESR spektrumlarının rezonans alanları mikrodalda frekansı ile doğru orantılı bir davranış sergilemektedir. Rezonans alanlarının frekans bağımlılığının analizinden etkin g değerinin 1.9576 olduğu ve örnek içerisinde 197 G büyüklüğünde iç alanların varlığı belirlendi. Rezonans alanlarının lineer frekans bağımlılığından küçük sapma örnek içerisindeki iç alanların manyetik alınganlık boyunca dış manyetik alanlara bağlı olmasına atfedildi.

BEDT-TTF(ET) katkılanmış MnPS_3 örneğinden X-bantta bütün sıcaklık aralıklarında alınan ESR ölçümlerinde güçlü, tepeden tepeye çizgi genişliği 80 G olan dar ve serbest elektronun g-değeri olan 2.0023'e çok yakın etkin g-değeri $g=2.009$ a sahip tek bir mikrodalga rezonans soğurma sinyali gözlemlendi. Etkin g-değeri için belirlenen 2 değeri genellikle Mn^{+2} iyonu gibi S durumundaki bir iyonun beklenen değeridir. Bütün ESR parametreleri, g-değeri, çizgi genişliği, sinyal şiddeti yanında mıknatıslanma 150 K, 100 K, 50 K ve 30 K sıcaklıklarında kayda değer değişiklikler sergilemektedirler. Parametrelerin bu sıcaklıklardaki değişiklikleri bu malzemedeki karışık manyetik fazların işareti olarak düşünülebilir. Daha düşük sıcaklıklarda (30 K'nın altında) azalan sıcaklıkla çizgi genişliği azalırken mıknatıslanma artmaktadır. Bu ise ferromanyetik faza doğru ikinci bir faz geçişini belirtir.

ESR sinyalinin çizgi genişliği 40 K civarında etkili bir şekilde değişmektedir. Bütün bu sonuçlar katkılanmış örneğin manyetik özelliklerinin ne 40 K'nın altında doğal (spontaneous) mıknatıslanma gösteren katkı öncesindeki $\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(\text{bipy})_{0.56}$ 'ye ne de 78 K'nın altında antiferromanyetik davranış sergileyen asıl MnPS_3 'e benzemektedir. BEDT-TTF(ET) katkılanması sonucunda asıl örnek olan MnPS_3 ün kritik sıcaklığı 78 K dan 50 K ya değişmiş ve susseptibilite eğrisinde ilave bir değişiklik gözlenmiştir. Yani katkılama sonucu örneğin manyetik yapısı önemli oranda değişmiştir.

Yine, K ve Q bant ESR ölçümleri sonucunda rezonans alanının frekansa karşı lineer bir bağımlılık gösterdiği ve bu lineer bağımlılığın analizinden iç manyetik alanların etkileri ortaya çıkarıldı. Bu analiz sonucu etkin g değerinin 1.9773 ve iç manyetik alanın da 104 G olduğu belirlendi. Aynı şekilde rezonans alanlarının lineer frekans bağımlılığından küçük sapma iç manyetik alanların dış manyetik alan bağımlılığına atfedildi.

Kaynaklar

- [1] Cullity B. D., "Introduction to Magnetic Materials", Univ. of Notre Dame (1972).
- [2] Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", 7th Edition, New York (1996).
- [3] Silver A. H., IEEE Trans. Magn. MAG-15, 268 (1979).
- [4] Frait Z., Fraitova D. and Pust L., J.M.M.M., 54 (1985).
- [5] Akimitsu J, Symposium on Transition Metal Oxides (Sendai, Japan, 10 January 2001).
- [6] J.Nagamatsu, N.Nakagawaa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu, Nature 410 (2001) 63.
- [7] Cristina Buzea and Tsutomu Yamashita, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) R115-R146.
- [8] S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, and P. C. Canfield, *cond-mat / 0101463v2(3Feb2001)*
- [9] A. G. Joshi, C. G. S. Pillai, P. Raj, and S. K. Malik, *Solid state communications* 118 (2001) 445-448.
- [10] K. H. Müller, G. Fuchs, A. Handstein, K. Nenkov, V. N. Narozhnyi, and D. Eckert, *Journal of Alloys and Compounds* 322 (2001) L10-L13.
- [11] J. P. Joshi, S. Sarangi, A. K. Sood, S. V. Bhat and D. Pal, *cond-mat / 0103369 v2*. (20Mar 2001)
- [12] S. L. Li, H. H. Wen, Z. W. Zhao, Y. M. Ni, Z. A. Ren, G. C. Che, H. P. Yang, Z. Y. Liu and Z. X. Zhao, *cond-mat / 0103032 v3*. (4Mar2001)
- [13] S. L. Bud'ko, C. Petrovic, and G. Lapertot, C. E. Cunningham and P. C. Canfield, *cond-mat / 0102413 v2*. (23 Feb2001)
- [14] S. Haas, and K. Mahi, *cond-mat / 0104207 v1*. (11Apr2001)
- [15] M. Kambara, N. H. Babu, E. S. Sadki, J. R. Cooper, H. Minami, D. A. Cardwell, A. M. Campbell and I.H. Inoue, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) L5-L7.
- [16] A.V. Sologubenko, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, and H.R. Ott, *cond-mat/ 0111273*. (15Nov2001)
- [17] J. K. Jung, S. H. Baek, F. Borsa, S. L. Bud'ko, G. Lapertot and P. C. Canfield, *cond-mat / 0103040*. (1Mar2001)

- [18] C. Panagopoulos, B.D. Rainford, T. Xiang, C. A. Scott, M. Kambara and I. H. Inoue, *cond-mat /0103060*. (2Mar2001)
- [19] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Bickers, J. E. Evetts, Y. Shi and I. M. Dougal, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) 193-199.
- [20] D. K. Aswal, K. P. Muthe, A. Singh, S. Sen, K. Shah, L. C. Gubta, S. K. Gupta, and V. C. Sahni, *Physica C* (2001) uncorrected proof.
- [21] F. Simon, A. Janossy, T. Feher, F. Muranyi, S. Garaj, L. Forro, C. Petrovic, S. L. Bud'ko, G. Lapertot, V. G. Kogan, and P.C. Canfield, *cond-mat /0104557*.(28Apr2001)
- [22] O. F. de Lima, R. A. riberio, M. A. Avila, C. A. Cardoso and A. A. Coelho, *cond-mat / 0103287*.(13Mar2001)
- [23] S. Patnaik, L. D. Cooley, A. Gurevich, A. A. Polyanskii, J. Jiang, X. Y. Cai, A. A. Squitieri, M. T. Naus, M. K. Lee, J. H. Choi, L. Belenky, S. D. Bu, J. Letteri, X. Song, D. G. Schlom, S. E. Babcook, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, and D. C. Larbalester, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) 315-319.
- [24] F. J. Owens, *Physica C* 363 (2001) 202-207.
- [25] M. K. Bhide, R. M. Kadom, M. D. Sastry, A. Singh, S. Sen, D. K. Aswal, S. K.Gupta and V. C. Sahni, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) 572-575.
- [26] Blume, Martin, M. A., Ph.D. 2001 Encarta [On-Line] <http://encarta.msn.com>, 26 Oct. 2001.
- [27] Miller J. S., Organometallic and Organic-based Magnets: New Chemistry and New Materials for the New Millenium, *Inorg. Chem.* Vol.39, (2000)pp.4392-4408.
- [28] Javier Juarez, Molecular Magnets, Department of Chemistry, University of Texas at Austin, USA.
- [29] Pilawa Bernd, New Concepts for Molecular Magnets, *Ann. Phys.* Vol.8, no.3 (1999)191-254.
- [30] Dressel M., Gorshunov B., Molecular Magnets [On-Line] http://www.pil.physik.uni-stuttgart.de/Forschung/MolMagn_e.html. 23 Oct. 2001.
- [31] Caretta P., Gatteschi D., Lascialfari A.,*Physica B*,vol.289-290 (2000) 94-105.
- [32] Kahn O., *Magnetism: A Supramolecular Function*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.

- [33] Miller J. S., Molecular-based Magnets-An Epilog, Phil. Trans. R. Soc. Lond. (A), vol.357 (1999) 3159-3961.
- [34] Epstein J. A., Miller J. S., J. Am. Chem. Soc., vol.6 (1995)161-185.
- [35] Lahcene Ouahab, Coordination Chemistry Reviews,178-180 (1998) 1501-1531.
- [36] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, R. Ziessel, Coordination Chemistry Reviews 178-180 (1998) 1533-1553.
- [37] H. Akamutu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, Nature 173 (1954) 168.
- [38] Z.V. Vardeney, A.J. Epstein, Proc. Int. Conf. on Synthetic Metals (ICSM'96), 1997.
- [39] O. Kahn, Molecular Magnetism, Verlag-Chemie, New York, 1993.
- [40] L. Ouahab, J. Mater. Chem. 9 (1997) 283.
- [41] J.R. Elliott, Magnetism, vol. IIA, Academic Press, New York, 1965, p. 385.
- [42] A.J. Heeger, Solid State Phys. B 23 (1969) 283.
- [43] J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, Chem. Rev. 88(1988) 201.
- [44] D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio (Eds.), Magnetic Molecular Materials, Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [45] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, Weiheim, 1993.
- [46] A. Caneschi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, Inorg. Chem. 28 (1989) 2940.
- [47] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, Inorg. Chem. 30 (1991) 3936.
- [48] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 2795.
- [49] K. Inoue, H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 3173.
- [50] P. Gülich, Mol. Liq. Cryst. 305 (1997) 17.
- [51] Molecular Magnets May Advance Microelectronics, Chem. Eng. Prog., October 1998, pp.15-16.
- [52] A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, Science, vol. 265, n0. 5175 (1994) 1054-1058.
- [53] Introduction to Molecular Magnets [On-Line]
http://cmpweb.ameslab.gov/magnetic_molecules/introduction.html, 23 Oct. 2001.
- [54] M. N. Leuenberger, D. Loss, Physica E 10 (2001) 452-457.
- [55] M. N. Leuenberger, D. Loss, Nature 410 (2001) 789-793.

- [56] Applications of Molecule/Polymer-Based Magnets [On-Line]
http://www.physics.ohio-state.edu/~ppl/mag_applic.html, 23 Oct. 2001.
- [57] Slichter C. P., "Principle of Magnetic resonance", Harper and Row, New York (1963).
- [58] John A. Weil, James R. Bolton, John E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley&Sons, New York, (1994).
- [59] Heinrich B. And Cochran J. F., J. Appl. Phys., 57, 3690 (1985).
- [60] Bloembergen N., Phys. Rev., 78, 572 (1950).
- [61] Aktaş B. and Özdemir M., Physica B, 193, 125 (1994).
- [62] S. B. Oseroff, S. W. Cheong, B. Aktaş, M. F. Hundley, Z. Fisk, and L. W. Rupp. *Jr. Phys. Rev. Lett.*, 74-8 (1995) 1450.
- [63] G. L. Pascal, R. Clement, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, Science 263 (1994) 658.
- [64] Jingui Qin, Chuluo Yang, Kyuya Yakushi, Yasuhiro Nakazawa, Kenji Ichimura, *Synthetic Metals*, 85 (1997) 1673.
- [65] Chuluo Yang, Jingui Qin, Kyuya Yakushi, Yasuhiro Nakazawa, Kenji Ichimura, *Synthetic Metals*, 102 (1999) 1482.

ÖZGEÇMİŞ

05-02-1970 tarihinde Denizli ilinin Çivril ilçesinde dünyaya geldi. İlk ve orta öğrenimini Irgıllı Kasabasında tamamladı. Lise öğrenimini Denizli Endüstri Meslek Lisesinde tamamladı. 1986 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik öğretmenliğini kazanarak 1992 temmuz ayında buradan mezun oldu. Bir süre özel eğitim kurumlarında öğretmenlik yaptıktan sonra 1997 yılında Fatih Üniversitesi Fizik bölümünde yüksek lisans eğitime başladı. Yüksek lisans programını 1999 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora programına başladı.

Halen evli ve üç çocuk babasıdır.