

150207

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNORGANİK SPİN-PEİERLS (CuGeO_3)
SİSTEMLERDE ESR TEKNİĞİ İLE FAZ GEÇİŞİ
İNCELENMESİ

150207

Orhan YALÇIN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

GEBZE

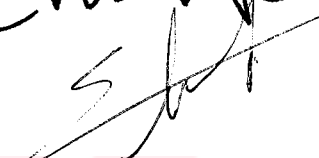
2004

.....Orhan YALCIN.....'ın tez çalışması, G.Y.T.E.
Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....29.04.2004.....tarih ve
.....2004/18.....sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından
.....Fizik.....Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

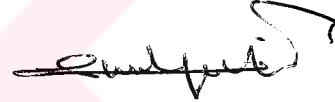
JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Bekir AKTAŞ 
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Mustafa KUMRU 

ÜYE : Doç. Dr. Engin BAŞARAN 

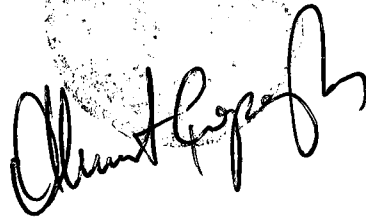
ÜYE : Yrd. Doç. Dr. M. Hasan ASLAN 

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Yusuf YERLİ 

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....26.05.2004.....tarih ve.....2004/21.....sayılı kararı.

İmza / Mühür



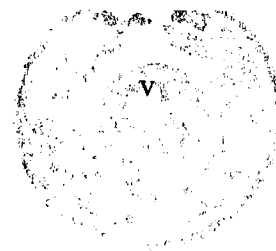
ÖZET

Bu tez çalışmasında spin-Peierls sistemleri ele alınmıştır. İlk olarak spin sistemleri için spin dalga teorisi incelenerek değişik etkileşme türleri ve kristal yapıları için genel sonuçlar verilmiştir. Daha sonra tek boyutlu antiferromanyetik sistemlerde görülen spin-Peierls olayı etraflıca araştırılmıştır. Bu teorik bilgiler ışığı altında CuGeO_3 bileşiği detaylıca incelenmiştir. Söz konusu bu bileşiğin hem tek kristal hem de toz örnekleri üzerinde 4-300K sıcaklık aralığında deneysel ESR spektrumları alınmıştır. Bu ESR spektrumlarının yukarıda anlatılan teorilerle yapılan analizleri sonucunda bu bileşiğin yüksek sıcaklıklarda tek boyutlu antiferromanyetik bir sistem olup 14K'nın altında spin-Peierls durumuna geçtiği anlaşılmıştır.

Daha sonra söz konusu bu inorganik CuGeO_3 bileşiğinin hem manyetik Ni^{++} , Mn^{++} ve hem de manyetik olmayan Zn^{++} iyon katkılı örneklerinde ESR deneyleri yapılmıştır. CuGeO_3 bileşiğinin manyetik özelliklerinin Cu^{++} iyonlarında bulunan $S=1/2$ spinlerinden kaynaklandığı ve tüm spinlerin tek doğrultuda sıralanmış zincir biçiminde O_2 atomu üzerinden antiferromanyetik süper değiş-tokuş etkileşmesi gösterdiği bulunmuştur. Cu^{++} iyonları yerine giren katkı iyonlarının antiferromanyetik Cu-O-Cu sonsuz zincirini kırarak zincirin enerji yapısını önemli oranda değiştirdiği ve böylece T_{sp} geçiş sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir.

Bununla beraber T_{SP} (=14K) sıcaklığının altındaki sıcaklık bölgesinde örnek soğutulmaya devam edildiğinde $T < 7\text{K}$ bölgesinde, özellikle katkılı örneklerde, yeniden antiferromanyetik faza benzer bir davranışın ortaya çıktığı ve bu fazın manyetik katkılı örneklerde spin-glass türü bir davranış sergilediği görülmüştür.

Ayrıca, Ni^{++} iyon katkılı örneğin ESR spektrumunun 37-100K sıcaklık aralığındaki değişimine Dzyaloshinskii-Moriya etkileşmesinden kaynaklanan spin-flop özelliğinin neden olduğu anlaşılmıştır. Katkılı örneklerin saf örneklere göre daha anizotropik olduğu da anlaşılmıştır.



SUMMARY

In this thesis spin-Peierls systems were studied. Firstly spin wave theory was investigated for spin systems and general results were interpreted for various interaction types and crystal structures. Then spin-Peierls event, appearing in one dimensional antiferromagnetic systems, was worked out. In the frame of these theoretical information, CuGeO_3 was investigated in detail. ESR spectra were acquired both in single crystal and in powder forms of this material in 4-300K temperature range. By the analysis of these spectra, it was understood that, this material is a one dimensional antiferromagnetic system at high temperatures and it demonstrates spin-Peierls property below 14K.

The same experiments were performed by doping magnetic Ni^{++} , Mn^{++} and nonmagnetic Zn^{++} ions into this material. It was found that, magnetic properties of CuGeO_3 were originated from $S=1/2$ spins of Cu^{++} ions. All spins of Cu^{++} atom in the chain were also found to exhibit super exchange interaction mediated by O_2 atom in the chain. Doped ions, which locate the positions of Cu^{++} ions, also cracks the Cu-O-Cu antiferromagnetic infinite chain and thus change the energy structure significantly whereby T_{sp} transition temperature was shifted to lower values.

On the other hand if the cooling of the sample goes on along, the values below T_{sp} ($=14\text{K}$), an antiferromagnetic new phase was observed at $T < 7\text{K}$ region particularly at doped samples and this new phase exhibits an spin-glass type behaviour.

In addition, the change in spectrum of Ni^{++} doped sample at 37-100K region was caused by Dzyaloshinskii-Moriya interaction based on spin-flop property. Doped samples are found to be more anisotropic with respect to pure samples as well.

TEŞEKKÜR

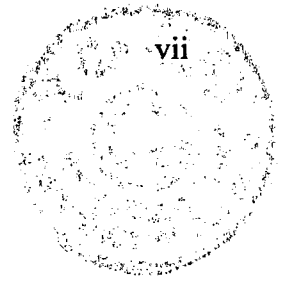
Bu tezin oluşmasında ve doktora süresince emeği geçenlere en içten dileklerle teşekkür etmek istiyorum...

Doktora süresince en değerli bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemediği, bölüm içi sağladığı çalışma imkanları ve manevi desteği için tez danışmanım ve Fizik Bölüm Başkanımız sayın **Prof. Dr. Bekir AKTAŞ**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince göstermiş olduğu anlayış ve manevi desteği için saygıdeğer **eşim**'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

ESR çalışmalarımı yaptığım örnekleri sağladığı için San Diego Devlet Üniversitesi Öğretim Üyelerinden **Prof. Dr. Saul B. Oseroff**'a, tez çalışmam dahilindeki örneklerin deneysel ölçümlerindeki yardımları için G.Y.T.E. araştırma görevlilerinden **Dr. Fikret YILDIZ**' a, teorik çalışmalarımda gösterdiği yardımları için Marmara Üniversitesi Öğretim üyelerinden **Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR**'e ve tez çalışmalarımız boyunca önemli konularda yapmış olduğumuz fikir tartışmaları için G.Y.T.E. araştırma görevlilerinden **Dr. Erdoğan ŞENTÜRK**' e teşekkür ederim.

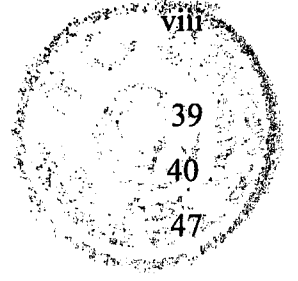
Son olarak ismini yazamadığım ama bu tezin oluşmasında en küçükte olsa katkıları olan herkese en içten dileklerle teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Konu ile ilgili Yayınlar ve Çalışmalar	4
1.2. İnorganik CuGeO_3 'ün Kristal Yapısı	8
2. TEORİ	12
2.1. Giriş	12
2.1.1. Manyetik Rezonans	12
2.1.2. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)	15
2.1.3. Spin Hamiltoniyeni	17
2.1.4. $\vec{g}$ Tensörü	18
2.2. Tek-Boyutlu Manyetik Sistemler	19
2.2.1. Kuantum Mekaniksel Yaklaşım	20
2.2.2. Spin Dalgaları	24
2.2.2.1. Giriş	24
2.2.2.2. Doğrusal Olmayan Ferromanyetik Spin Dalgaları	28
2.2.2.2.1 Lineer Yaklaşım	30
2.2.2.3. Doğrusal Olmayan Antiferromanyetik Spin Dalgaları	31
2.2.2.3.1 Lineer Yaklaşım	35
2.2.2.4. J_1 ve J_2 Etkileşmeli Doğrusal Olmayan FM Spin Dalgaları	38
2.2.2.5. J_1 ve J_2 Etkileşmeli Doğrusal Olmayan AFM Spin Dalgaları	38



2.2.2.6. Sonuç	39
2.2.3. Spin-Peierls Sistemi	40
2.2.3.1 Sonuç	47
3. DENEYSEL TEKNİK	49
3.1. EPR Tekniğinin Tarihi Gelişimi	50
3.2. EPR Spektroskopisinin Genel Yapısı	51
3.2.1. Kaynak Sistemi	51
3.2.2. Dalga Klavuzu ve Kavite Klavuz Sistemi	53
3.2.3. Mıknatıs Sistemi	57
3.2.4. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi	57
3. 3. Düşük Sıcaklık Ölçümleri	59
4. DENEYSEL BULGULAR VE ANALİZLER	60
4.1. Giriş	60
4.2. CuGeO ₃ Tek Kristalin ESR Çalışması	61
4.2.1. ESR Spektrumu	61
4.2.2. ESR Çizgi Genişliği	65
4.2.3. ESR Genliği	66
4.2.4. Sonuç	67
4.3. Zn Katkılı (Cu _x Zn _{1-x} GeO ₃ , x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04, 0.10) Toz Sistemler	70
4.3.1. Saf CuGeO ₃ 'ün ESR Spektrumları	71
4.3.2. Cu _{0.99} Zn _{0.01} GeO ₃ 'ün ESR Spektrumları	72
4.3.3. Cu _{0.98} Zn _{0.02} GeO ₃ 'ün ESR Spektrumları	73
4.3.4. Cu _{0.96} Zn _{0.04} GeO ₃ 'ün ESR Spektrumları	75
4.3.5. Cu _{0.9} Zn _{0.1} GeO ₃ 'ün ESR Spektrumları	76
4.3.6. Farklı Miktarda Zn ²⁺ Katkılı Sistemlerin ESR Spektrumlarının Karşılaştırması	78
4.3.7. Zn ²⁺ İyon Katkılarına Bağlı ESR Çizgi Genişliklerinin Karşılaştırması	79
4.3.8. Zn ²⁺ İyon Katkılarına Bağlı ESR Sinyal Genliklerinin Karşılaştırması	81
4.3.9. Farklı Miktarda Zn ²⁺ Katkılı Sistemlerin Faz Diyagramı	84
4.3.10. Sonuç	85
4.4. Değişik Metal İyon Katkılı (Cu _{0.96} M _{0.04} GeO ₃ ; M=Ni, Mn, Zn) Sistemler	88
4.4.1. Cu _{0.96} Ni _{0.04} GeO ₃ 'ün ESR spektrumları	88

4.4.2. $\text{Cu}_{0.096}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ ' ün ESR Çizgi Genişliği	90
4.4.3. $\text{Cu}_{0.096}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ ' ün ESR Çizgi Genliği	92
4.4.4. $\text{Cu}_{0.096}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ 'ün Spektrumların Rezonans Alanları	93
4.4.5. $\text{Cu}_{0.096}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ 'ün ESR spektrumları	95
4.4.6. Değişik İyon Katkılı CuGeO_3 Sistemlerin ESR Verilerinin Karşılaştırmaları	97
4.4.6.1. ESR Spektrumları	97
4.4.6.2. ESR Çizgi Genişlikleri	100
4.4.6.3. ESR Genlikleri	101
4.4.7. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ Örnek Spektrumlarının Frekans Bağımlılığı	103
4.4.8. Sonuç	106
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	107
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	123

SİMGELER VE KISALTMALAR

FM	:	Ferromanyetik
AFM	:	Antiferromanyetik
SP	:	Spin-Peierls
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
AC	:	Alternatif Akım
DC	:	Doğru Akım
SG	:	Sine-Gordon
ESR	:	Elektron Spin Rezonans
RKKY	:	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
EPR	:	Elektron Paramanyetik Rezonans
MFT	:	Ortalama Alan Teorisi (Mean-Field Theory)
HF	:	Hartree-Fock
RF	:	Radyo Frekansı
MD	:	Mikro Dalga
RVB	:	Rezonans Valans Bandı
MFA	:	Moleküler-Alan Yaklaşımı (Molecular-Field Approximation)
ω_0	:	Larmor Frekansı
ω	:	Mikrodalga Frekansı
χ	:	Manyetik Alınganlık
χ_1	:	Manyetik Alınganlığın Gerçek Bileşeni
χ_2	:	Manyetik Alınganlığın Sanal Bileşeni
δ	:	(Skin-Depth) Alanın Örneğin İçine Nüfuz Etme Parametresi
h_1	:	Mikrodalga Manyetik Alan
g_e	:	Serbest Elektron İçin =2.0023193
β	:	Bohr Manyetonu
M_0, M_s	:	Doyum Manyetizasyon
μ	:	Manyetik Moment
γ	:	Gyro-Manyetik Oran
SF	:	Spin-Flop

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil

Sayfa

1.1. İnorganik spin-Peierls CuGeO_3 'ün kristal yapısı.	9
1.2. GuGeO_3 kristalin c-ekseni boyunca temsili gösterimi.	9
1.3.a. CuGeO_3 tek kristalin a-c (ve b-c) düzleminde izdüşüm görünümü.	10
b. CuGeO_3 tek kristalin a-b düzleminde izdüşümü.	10
1.4. CuGeO_3 'deki Cu zincirlerinin görüntü şekilleri.	11
1.5. Saf inorganik spin-Peierls kristal CuGeO_3 .	11
2.1. Manyetik momentin alan etrafında presasyon hareketinin temsili resmi.	14
2.2. Bir serbest elektron için enerji seviyeleri ve rezonans durumu.	17
2.3. a) $1/2$ spinli ve değiş-tokuş etkileşmeli çiftlenmiş sistemin enerji seviyelerinin temsili görünümü. b,c) Néel durumu.	21
2.4. Tek boyutta antiferromanyetik örgü dizilişi. a) Alternatif örgü. b) Düzenli örgü c) Çiftlenmiş örgü.	22
2.5. $T=0\text{K}$ ' de spin $1/2$ antiferromanyetik Heisenberg zincirinin enerji seviyesinin " k " dalga vektörüne göre değişiminin teorik olarak temsili gösterimi.	23
2.6. Bir spin' in küresel koordinatlarda temsili gösterimi.	27
2.7. Bir ferromanyetik malzeme de spinlerin taban enerji durumunda dizilişinin şematik bir gösterimi.	28

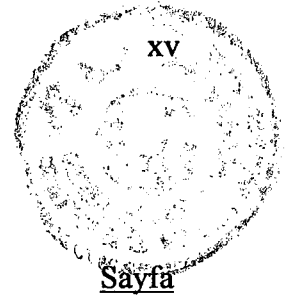
2.8. Tek boyutta antiferromanyetik bir düzende, spinlerin örgü noktalarında presesyon hareketinin temsili gösterimi.	32
2.9. Peierls ve Spin-Peierls faz geçişlerin temsili gösterimi.	41
2.10. Spin-Peierls zincirinde sıcaklığın δ ' ya göre değişimi.	44
2.11.a Spin-Peierls dizilişinde düzenli zincir.	44
2.11.b Spin-Peierls dizilişinde çiftlenmiş zincir.	44
2.12. H_c -T faz diyagramı.	46
3.1.a. ESR spektrometresinin blok diyagramı.	52
3.1.b. Ferromanyetik rezonans deneyi.	53
3.2. Dalga klavuzu ile mikrodalganın uyumunun temsili gösterimi.	54
3.3. Standart bir EPR kavitesinde manyetik ve elektrik alan modelinin gösterimi.	55
3.4. TE_{102} modunda çalışan dikdörtgen mikrodalga kavitesinin temsili görünümü.	56
3.5. Bir kristalin eksenlerine göre ESR ölçümlerinin yapılaşımının temsili gösterimi.	57
4.1. $CuGeO_3$ tek kristal örneğinin manyetik alanın a-eksenine paralel uygulanması sonucunda gözlenen ESR spektrumları.	62
4.2. $CuGeO_3$ tek kristal örneğinin manyetik alanın a-eksenine paralel uygulanması sonucunda gözlenen ESR spektrumları.	63
4.3. $CuGeO_3$ tek kristal için manyetik alanın b,c-eksenine paralel uygulanması	

sonucunda elde edilmiş sıcaklığa göre gelişen ESR spektrumları.

- 4.4. CuGeO_3 tek kristal örneğin ESR çizgi genişliklerinin sırasıyla a-,b- ve c- eksenlerinde 9.5GHz' de sıcaklığa göre değişimi. 65
- 4.5. CuGeO_3 tek kristal örneğin ESR genliklerin sırasıyla a-,b- ve c- eksenlerinde 9.5GHz' de sıcaklığa göre değişimi. 66
- 4.6. Saf CuGeO_3 toz örneğin X-bant ESR spektrumların sıcaklığa göre gelişimi. 71
- 4.7. Saf $\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{GeO}_3$ toz örneğin X-bant ESR spektrumları. 73
- 4.8. $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ saf toz örneğin X-bant ESR spektrumların sıcaklığa göre gelişimi. 74
- 4.9. $\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{GeO}_3$ saf toz örneğin X-bant ESR spektrumları. 75
- 4.10. $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{GeO}_3$ saf toz örneğin X-bant ESR spektrumları. 77
- 4.11. Sırası ile Zn-katkı miktarlarına göre X-bant ESR spektrumları. 78
- 4.12. Sırası ile Zn-katkı miktarlarına göre $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ ($x=0.00,0.01,0.02,0.04,0.10$) için çizgi genişliklerin sıcaklığa göre değişim. 80
- 4.13. Sırası ile Zn-katkı miktarlarına göre $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ ($x=0.00,0.01,0.02,0.04,0.10$) için genliklerinin sıcaklığa göre değişimi. 82
- 4.14. Sırasıyla (a) çizgi genişliğinin 5K da ve (b) şiddetinde 6K deki Zn-katkı miktarına göre gelişimi. 83
- 4.15. Farklı miktarda iyon katkılı örneklerinin geçiş sıcaklıklarına göre Zn-katkı faz diyagramı. 85
- 4.16. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğinin X-bant ESR spektrumları. 89

- 4.17. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin çizgi genişliğinin sıcaklığa göre değişimi. 91
- 4.18. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin genliğinin sıcaklığa göre değişimi. 93
- 4.19. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin rezonans alanlarının sıcaklığa göre değişimi. 93
- 4.20. Sırası ile antiferromanyetik (AF), karışık durum ve spin-flop (SF) durumlarındaki iki alt örgüdeki spinlerin temsili gösterimi. 94
- 4.21. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğinin X-bant ESR spektrumları. 96
- 4.22. Sırası ile saf toz örnek ve $\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$ ($M=0.00, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$) için X-bant ESR spektrumları. 98
- 4.23. Sırası ile saf Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} iyon katkılı toz örneklerin X-Band ESR spektrumlarından elde edilen çizgi genişliklerinin sıcaklığa göre gelişimi. 100
- 4.24. Sırası ile saf ve ($M= \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) katkılı toz örneklerin $\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$ X-Band ESR spektrumları. 102
- 4.25. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ için toz örneğinin oda sıcaklığındaki K-bant ESR spektrumları. 104
- 4.26. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğinin odası sıcaklığındaki Q-bant ESR spektrumların frekansa göre gelişimi. 104
- 4.27. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ için X-, K- ve Q-bant ESR spektrumlarından elde edilen frekansın rezonans alan bağımlılığı. 105

TABLÖLAR DİZİNİ



Tablo

Sayfa

1.1. Tek kristal GuGeO_3 ' ün örgü parametreleri.	10
2.1.3.1. Bazı organik ve inorganik spin-peierls bileşiklerinin geçiş sıcaklıkları.	48





1. GİRİŞ

Genel anlamda bir durumdan başka bir duruma geçiş olarak tarif edilen faz geçişi, Fizik, Kimya, Biyoloji, Sosyoloji, Meteoroloji, Ekoloji, diğer fen ve sosyal bilimlerde sıkça görülür. Özellikle Fizikte 1950'den sonra bu konuda çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Faz geçişleri üzerine yapılan çalışmalar artması sonucu bu konu sistematik olarak belirli bir düzene oturmuştur. Faz geçişlerinin görüldüğü sistemlere 1873 Van-der Waals, sıvı-gaz, 1907 Weiss ferromanyetik-paramanyetik, 1937 Landau (düzen parametreleri ile serbest enerji ifadelerinde) ikinci derece, kısa düzen parametrelili yapılar, örgü çiftlenimi(dimerize), bir-iki-üç boyutlu zincirler ve kübik yapılar örnek olarak verilebilir. Deneysel çalışmalara örnek olarakta, süper etkileşmeli ve ferrimanyetik etkileşmeli sistemler sayılabilir. Faz geçişlerinin gözlemlendiği deneysel sonuçları analiz etmek için değişik teorik metodlar kullanılır. Bu teknikler arasında; tam çözümü yapılabilen yöntemler, yaklaşık metodlar(sonlu sistemler, kümeler), spin dalga teorisi, seriye açma metodu ve Renormalization Group metodu sıkça kullanılır.

Faz geçişlerine manyetik malzemelerde de sıkça rastlanır. Bu malzemelerde ki faz geçişi genel anlamda manyetik faz geçişi olarak bilinir. Son 50 yılda çok sayıda manyetik madde bulunarak manyetizmada faz geçişlerinin incelendiği çalışmalar artmıştır. Bu maddeler geçiş elementlerinden, değişik iyonik kristallere kadar çeşitlilik gösterir. Bunlara örnek olarak çekirdek manyetizmasından başlayarak, katı-oksijen, süper-sıvı(^3He), elektronik konfigürasyona bağlı olarak organik bileşikler ve bazı polimer malzemeler verilebilir. Bu malzemeler de en dikkat çekici ve çalışılması bakımından en öne çıkan özellik, manyetik özellikler ve bunun uygulamalarının araştırılması olmuştur.

Manyetik özellikler denince, bir manyetik maddenin fiziksel, kimyasal, yapısal özellikleri ve bu özellikler arasındaki ilişkiler anlaşılır. Fizik ve Kimyada görülen manyetik faz geçişleri genelde belirli bir yapıda formülize edilebilir. Bu özellik, manyetik sistemlerin diğer sistemlere göre bir üstünlüğüdür. Çünkü hali hazırda var olan manyetik etkileşmeli sistemlerin özelliklerinin analizi Fiziko-Kimyanın temel konuları arasında yer alır. İkinci dünya savaşından sonra Kimya ve

Fizikteki ilerlemeler malzeme bilimindeki gelişmelere güzel bir örnek olmuştur. Bunlardan ilginç olanlardan birisi; 1930-1950 yıllar arasında Kuantum teorisinin en büyük avantajının periyodik tablonun açıklanmasını yapmış olmasıdır. Manyetik sistemlerde değiş-tokuş ve süper değiş-tokuş etkileşmesi manyetik etkileşmelerin temel aracı olarak görülür. Ayrıca, süper değiş-tokuş etkileşmeler, komşu atomların elektronik dalga fonksiyonlarının üst üste binmesinden kaynaklanır ve atomlar arası mesafe üstel olarak birbirlerine bağlıdır. Bu tür özelliklerinden dolayı manyetik malzemeler, üretiminden şu ana kadar Fizik ve Kimyada organik ve inorganik gibi çok geniş alana yayılmıştır.

Fizikte, malzemenin manyetik özellikleri incelenirken sistemi oluşturan spinlerin birbirleri ile olan etkileşmesi ön plana çıkar. Manyetik etkileşmeli sistemler incelenirken en çok tek boyutlu manyetik malzemeler tercih edilir. Bu tür yapılar da teorik analiz yapmak için, J değiş-tokuş integrali olmak üzere, en yakın örgü noktaları arasındaki etkileşmeler J_1 ile, birsonraki en yakın komşular arasındaki etkileşmeler de ise J_2 sembolü ile gösterilir. Bundan sonra birbirlerini takip eden komşular arasındaki etkileşmeler sırasıyla J_3 , J_4 ve J_5 ile temsil edilir. Bazı modellerde ise etkileşmeler manyetik momentler arasında r^{-m} ile orantılı olacak şekilde, J etkileşme sabitine bağlı olarak verilir. Burada “ m ” bir sayıdır. Zayıf etkileşmeler için $m \geq 6$ değerine karşılık gelir ve bu uzaklık kritik bir mesafe olarak ortaya çıkar. Bunlara dayanarak, deneysel olarak manyetik dipolar etkileşme mertebesinin r^{-3} ile değiştiği söylenebilir. Dipolar etkileşmeli manyetik malzemeler için kritik durumlar, eksensel(uniaxial) olarak Ising teorisi kullanılarak izah edilebilir. Logaritmik olarak kritik noktalar hakkında bilgi elde etmek zordur. Nükleer manyetler, diğer bir ifade ile bir diamanyet grubundaki nükleer spin sistemleri, şu ana kadar dipolar etkileşmeli mıknatısların kapalı birer örneklerini göstermiştir. Nükleer momentler çok zayıf oldukları için dezavantajı da beraberinde getirirler. Sadece en yakın komşu örgüler düşünüldüğü zaman, iyonik manyetik malzemeler yaklaşık yöntemler kullanılarak izah edilemezler. Kalıcı momentler arasındaki etkileşme, iletken elektronlar ile sağlanır. Bu durum Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) etkileşmesi ile analiz edilir.

Yukarıda izah edildiği gibi düşük boyutlu manyetik sistemlerin incelemesi değişik yöntemler kullanılarak yapılabilmektedir. Bu tür çalışmalar Fizikte yeni bir

araştırma sahasının gelişmesine öncülük etti. Bundan sonra da düşük boyutlu fizik (Low-dimensional physics) olarak söz edilmeye başlandı. Bun tür sistemlere örnek olarak; lineer zincir iletkenler, 2-boyutlu malzemeler, iyonik iletkenler(kondüktörler), katkılı polimerler, bir-iki boyutlu manyetizma, tek boyutlu iletken(organik, inorganik) sistemler, tek boyutlu ferromanyetik (FM) ve antiferromanyetik (AFM) olaylar[1], tek-boyutlu süper iletkenlik, iki-boyutlu elektron gazı ve iki-boyutlu erime verilebilir.

Ayrıca tek boyutlu etkileşen diğer bir sistem de solitonlardır. Solitonlar, bir ferromanyetik örnekte spin yukarı-spin aşağı bölgesinde ya antiferromanyetik iki farklı dejenere düzeninde ya da bir domain duvarında görülürler. Domain duvarlarından ilk olarak 1932’li yıllarda Bloch ve daha sonra 1948’lerde Döring bahsetmiştir. Soliton, bir kaç örgüdeki kısa mesafelerde görülen farklı temel durumlar arasındaki geçişe karşılık gelir. İdeal bir-boyutlu manyetik sistemlerde entropi göz önünde tutulmak şartı ile temel bir uyarıma olabilir. Manyetik malzemelerde bu doğrusal olmayan uyarılmalar Nötron saçılması, NMR, Mössbauer effect, ve AC-alınganlık teknikleri kullanılarak deneysel olarak bulunabilir. Solitonlardan katıhal fiziğinde ilk olarak 1953’lü yıllarda söz edilmeye başlanmıştır. Manyetik solitonlar ve bir-boyutlu manyetik sistemler hakkında ilk çalışmalar sırası ile Mikeska ve Steiner[2,3] tarafından yapılmıştır. Mikeska ve Steiner bu çalışmalarında deneysel ve teorik olarak, hemen-hemen bir boyutlu manyetik malzemelerin lineer olmayan davranışlarını sunmuşlardır. Döring, 1964’lü yıllarda sine-Gordon denkleminin çözümü üzerinde çalışmıştır. Ferromanyetler için bir-boyutta sine-Gordon(SG) denkelemini 1978’de Mikeska çözmüştür.

Tek boyutlu manyetik sistemlerin deneysel ve teorik çalışmaları 1970’li yıllara kadar uzanır[4-9]. 1974’te Sasada, 1977’de Tjon ve Wright isotropik Heisenberg zincirinde soliton çözümlerini yapmışlardır. Elektron spin rezonans (ESR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) çalışmaları 1978’li yıllarda teorik ve deneysel olarak ferromanyetik ve antiferromanyetik malzemeler kullanılarak Kjems ve Steiner tarafından yapılmıştır[1]. Değişik simetri grupları için, FM ve AFM tek boyutlu manyetik sistemlerde hareket denklemlerinin doğrusal olmayan çözümleri hakkında genel çalışmalar 1991’li yıllarda şekillenmiştir. Tek boyutlu manyetik sistemlere,

spin-Peierls sistemi(SP), alternatif düzen, organik dizilişli yapılar, antiferromanyetik dizilişte(AFM) rasgele kusurlar-rast gele etkileşmeler örnek olarak verilebilir.

Antiferromanyetizma, iyonik manyetik malzemelerin bulunması ile keşfedilmiştir. Bunun üzerine araştırmalara hız verilerek Fizik ve Kimyada özellikle organik ve inorganik kimyada yeni antiferromanyetik etkileşmeli malzemeler bulunmuştur. Deneysel çalışmalar arttıkça manyetik sistemlere, manyetik ve manyetik olmayan iyon katkı yapılmış örnekler üzerinde çalışılmalar da hızlı bir şekilde artmıştır. Bir boyutlu antiferromanyetik dizilişlerin örnekleri içinde en çarpıcı olanını spin-Peierls sistemi temsil eder ve katıhal fiziğinin ilginç konularından birisidir. Bu zamana kadar çok sayıda organik spin-Peierls örnekler üzerinde çalışılmıştır. İnorganik spin-Peierls sistem içinde en çok çalışılan malzeme ilk inorganik spin-Peierls CuGeO_3 sistemi ve bunun farklı konsantrasyondaki manyetik ve manyetik olmayan katkılı örnekleri olmuştur. Son yıllarda her ne kadar farklı spin-Peierls örnekler üretilmeye başlanmışsa da, verdiği fiziksel bilgiler bakımından en çok tercih edilen CuGeO_3 sistemidir. Bu örneğin çalışılmasındaki amaçlardan bir tanesi de süperiletkenliğe yardımcı bilgiler içermesidir. Ayrıca çok dikkatli bir şekilde, özellikle düşük sıcaklıklarda, iyi çalışma yapıldığı takdirde, farklı birkaç örnekten elde edilebilecek bilgileri bu örnekten elde etmek mümkündür. Bu örneğin deneysel çalışmaları arasında en çok tercih edilen yöntemlerden biride, elektron spin rezonans(ESR) tekniği dir. Bu tekniğin tercih edilmesinin sebepleri arasında örneğe zarar vermemesi ve farklı deneyler için örneğin kullanımına imkan sunması vardır. Düşük sıcaklıklarda çok net elde edilebilecek sonuçlar vermesi de bu örneğin bir avantajıdır. Bu örneğin keşfinden[10] sonra, ilk ESR çalışması Oseroff ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[11,12].

1.1. Konu İle İlgili Yayınlar ve Çalışmalar

Düşük boyutlu Heisenberg sistemlerinde kuantum manyetizması ilgi çeken konulardan birisidir. Bu konuda ilk çalışmayı Jongh, manyetik malzemelerde faz geçişleri üzerine yapmıştır[13]. Daha sonra Haldane, nonlinear sigma modelini düşük boyutlu manyetik sistemlere uygulamıştır[14]. Aynı zamanda Haldane, doğrusal olmayan alan teorisini tek boyutlu solitonlara uygulayarak, hareket denkleminin spin dalga çözümlerini elde ederek buna bağlı dispersiyon bağıntısını elde etmiştir[15].

Son 10-12 yılda tek boyutlu antiferromanyetik dizilişli sistemlerden, inorganik CuGeO_3 'ün araştırılması bir hayli artmıştır[16]. Ayrıca bu örneğin farklı tekniklerle üretilmesi ve farklı metodlarla incelenip analiz edilmesinin yanı sıra, bu örneğe yapılan manyetik ve manyetik olmayan iyon katkılı sistemlerin araştırılması da hız kazanmıştır.

İlk inorganik tek kristal spin-Peierls CuGeO_3 'ün 14K civarında ikinci tür faz geçişi gösteren çalışma Hase ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[16]. Bu grup ayrıca 3.5-20.3K artan sıcaklık aralığında farklı bir yöntemle 14K civarında SP geçişini gözlediler[17,18]. Arai ve arkadaşları, nötron saçılma tekniği ile tek kristal örneğin SP faz geçişini gözlemişlerdir[19]. CuGeO_3 'ün manyetik özelliği, Raman saçılması tekniği ile Sugai[20] ve $T_{sp}=14\text{K}$ deki SP geçişi farklı bir çalışma ile Hori ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[21]. Yine bu kristalin $T < T_N$ bölgesindeki manyetik davranışı Petrakovskii ve arkadaşları tarafından tesbit edilmiştir[22]. Braden ve arkadaşları adı geçen örneğin ortorombik kristal yapıda olduğunu gösteren bir çalışma yapmışlardır[23]. Spin-Peierls sistemler de düzenli-düzensiz faz geçişi hakkındaki çalışmalar da son 8-10 yıldır artmaktadır[24,25].

Yukarıda ifade edildiği gibi spin-Peierls CuGeO_3 sistemlerini inceleyen çok sayıda metod vardır. Bunların en önemlilerinden biri olan ESR tekniğidir ve 9-10 yıl öncesine dayanır[11]. Bu sisteminin farklı konsantrasyondaki ilk ESR çalışması da Oseroff ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[12]. ESR tekniği ile Spin-Peierls geçiş sıcaklığını 14K olarak tesbit etmişlerdir. Oseroff ve arkadaşları Zn, Ni ve Mn-farklı miktarlarda katkılılandırılmış örneğin öz-ısı (C_p) ölçümlerini yaparak 14K de spin-Peierls geçiş sıcaklığını tesbit etmişlerdir. Bundan sonra saf ve farklı iyon katkılı sistemlerde ESR tekniği ile manyetik özelliklerin incelemesi hız kazanmıştır. %1.7 oranında Ni^{2+} iyon katkılı tek kristal için ESR çalışması Glazkov[26] tarafından yapılmıştır. Bundan başka Si ve Ti katkılı örneklerin çalışmaları sırasıyla Grenier [27] ve Weiden[28], Zn ve Mg katkılı örneklerin çalışmaları Hase ve arkadaşları[29,30,31], Co katkılı örneklerin çalışması da Coad ve arkadaşları[32] tarafından yapılmıştır[33]. Ayrıca Coad ve grubu Ni katkılı sistemlerde ilk nötron saçılması deneyini yapmışlardır[32]. Hase ve arkadaşları farklı oranda Zn^{2+} iyon katkılı örneğin spin-Peierls(T_{sp}) geçiş sıcaklığını gözlediler[34]. Azzouz, CuGeO_3 sistemlerde konsantrasyon etkisinin araştırıp, XY-modeli ile tek boyutta 1/2-spinli

antiferromanyetik Heisenberg modeline Wigner-Jordan dönüşümünü uygulayarak analiz yapmıştır[35]. Bu spin-Peierls sistemi üzerine bir çalışma da Anderson tarafından yapılmıştır[36]. Burada adı geçen örneğin iyon katkı miktarlarının etkisi diğer bir inceleme de Clarke ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[37]. Lu ve arkadaşları %3 oranında Zn^{2+} iyon katkılı örneğini incelemişlerdir[38].

Spin-Peierls sistemleri tek boyutlu antiferromanyetik dizilişlere iyi bir örnek olduğu için SP örneklerin açıklanmasında sıkça Heisenberg antiferromanyetik zincir yapısına başvurulur. İnorganik $CuGeO_3$ sistemlerinden başka antiferromanyetik yapısında olan çok sayıda organik ve inorganik örnek vardır. Bunlardan bazıları kısaca şunlardır. Jacops ve arkadaşları $TTF-MS4C4(CF_3)(M=Cu,Au;TTF-tetrathiafulvalene)$ örnekleri için manyetik alınganlık ve elektron paramanyetik rezonans (EPR) çalışması yapmışlardır[39]. $TTF-BDT(M)(M = Cu, Au)$ ' nun öz-ısı' nın deneysel çalışması Wei ve arkadaşları[40], manyetik alan-sıcaklık faz diyagramı Bonner ve arkadaşları[41], x-ışınları ve nötron saçılması metoduyla Pouget-Hirota ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[42-44]. $MEM-(TCNQ)_2$ ' da öz-ısı ve manyetik alınganlık çalışmaları Huizinga ve arkadaşları[45], $(TTF-TCNQ)$ için öz-ısı Craven ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[46]. Diğer bir SP, $DEM-(TCNQ)_2$ örneğini Schwerdtfeger ve incelemiştir[47,48]. Hijmans ve Beyermann $AuS_4C_4(CF_3)_4(TTF-AuBDT)$ sistemi için ESR çalışmasını yaptılar[49].

Tek boyuttaki alternatif örgünün teorik çalışmaları manyetik malzemelerin bulunduğu yıllara dayanır[50]. Daha sonraları bu tür çalışmalar artarak[51,52], son 50 yılda hız kazanmıştır[53,54]. Bilineer etkileşmeli anisotropik çiftlenimli manyetik zincirlerin Ising-Heisenberg Hamilton'u ile 1/2-spinli lineer (ve çembersel) zincirlerin, ferromanyetik ve antiferromanyetik çiftlenimler durumların teorik çalışmaları yapanların başında Bonner ve Fisher gelir. Bu grup manyetik alandaki doğrusal zincirler için dispersiyon bağıntısı, enerji, entropi, öz-ısı, manyetizasyon ve manyetik alınganlık çalışması yaparak elde ettikleri çözümleri sonsuz örgü nokta sayısı için genel bir yöntem sunmuşlardır[55]. Manyetik alan içerisindeki alternatif bir diziliş için yapılan çalışmaları, deney sonuçları ile karşılaştırması sonucu anlamlı sonuçlar elde edilmiştir[56]. Bulaevskii ve çalışma arkadaşları, manyetik alan içerisindeki spin-fonon etkileşmesinin büyüklüğü ve spin-Peierls (SP) geçişinin teorik çalışmasını Hartree-Fock(HF) yaklaşıklığını kullanarak göstermişlerdir. Buradan

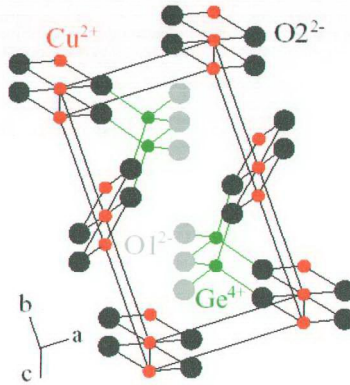
elde edilen sonuçları kullanarak, sıcaklık-manyetik alan düzleminde SP geçişi için faz diyagramında çiftlenmiş ve düzensiz fazları arasında birinci derece faz geçişini göstermişlerdir. Ayrıca XY-modeli ile de SP durumu için farklı manyetik alan değerlerinde manyetizasyon eğrisinin sıcaklık bağımlılığını gösteren çalışma yapılmıştır[57,58]. Pytte, Heisenberg zincirinde Peierls kararsızlığını izah etmiş[59], Bray SP dönüşümünün manyetik alana bağıllığını; Jordan-Wigner ve Hartree-fock yaklaşıklığını kullanarak incelemiştir. SP geçiş sıcaklığı (T_c) altındaki bölgede sürekli olarak, zincir boyunca spin-örgü çiftlenim durumu göstermişlerdir. Bu durumda yani düşük sıcaklık bölgesinde sistem diamagnetik bir durumda olduğu tesbit edilmiştir. $TTF^+MS_4C_4(CF_3)_4^-(M = Cu, Au)$ numunelerin de bu durum kuvvetlice görünmektedir[60]. Cross, örgüdeki bozulmayı, spin dalga vektörü ve SP geçiş sıcaklığının bir fonksiyonu teorik olarak elde etmiştir. Ayrıca düzenli faz ile düzensiz faz hakkında da Ginburg-Landau serbest enerjisini kullanarak bir çalışma yapmıştır[61]. Cross ve Fisher, özellikle TTF-CuBDT örneğinin deneysel sonuçlarını analiz etmek için farklı bir teorik çalışma yapmışlardır[62]. Bu çalışma da spin-fonon çiftleniminin geçiş sıcaklığının T_{SP} üzerinde bir fonon yumuşaması olduğunu göstermişlerdir.

Hamamoto ve arkadaşları yüksek manyetik alan altında $CuGeO_3$ 'ün AC manyetik alınganlık çalışmasını yapmışlardır. Bu araştırmacılar özellikle düşük sıcaklık 7.5-20K civarında ölçümler yaparak $CuGeO_3$ örneğinin manyetik faz diyagramını elde etmişlerdir[63]. Cross-Fisher[62], Hase ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlarla karşılaştırma yaparak elde ettiği teorik çalışma ile uyumlu olduklarını göstermişlerdir. Bonner ve arkadaşları, SP sistemi için manyetik alan-sıcaklık faz diyagramında; çiftlenmiş (D-dimerize), düzenli (U-uniform) ve ara durum (Incommensurate-intermediate) fazlarını göstermişlerdir[17]. Faz sınırlarından, çiftlenmiş bölge ile aradurum (Dimerize-Intermediate, DI) sınırı arasındaki birinci derece faz geçişini, çiftlenmiş-düzenli bölge (dimerize-uniform, DU) ve aradurum-düzenli (IU) bölgeler arasında ikinci derece faz geçişini gözlemişlerdir. Bonner ve arkadaşları, sonuçları TTF-AuBDT örneğinin elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırmasını yapmışlar ve sonuçların uyumlu olduğunu gözlemişlerdir. Inagaki-Fukuyama, yaklaşık bir boyutlu Heisenberg antiferromanyetler (AF) için temel durum olarak SP ve manyetik Néel durumlarını çalışmışlardır[64,65].

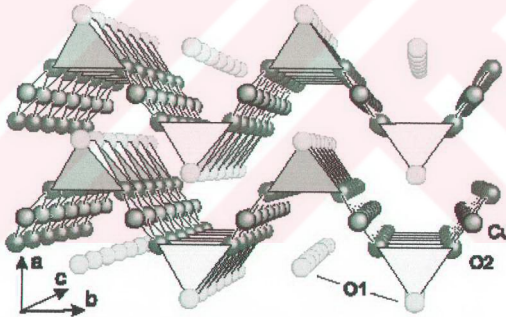
1.2. İnorganik CuGeO_3 ' ün Kristal Yapısı

İlk kez tek kristal olarak CuGeO_3 , Hase ve arkadaşları tarafından incelendikten sonra[10] ilk EPR çalışması da Oseroff ve arkadaşları tarafından yapılarak[11] yeni çalışmalara zemin hazırlanmış oldu. Bundan başka, Nötron saçılması tekniği ile aynı örneğin SP geçişi tespit edildi[66-70]. Spin-Peierls sistemlerini anlamada önemli bir yere sahip olan alternatif sürekli bir zincirde düzen parametresinin incelenmesi[71] bu yeni örnek için gündeme gelerek daha geniş bir incelemesi Lorenz tarafından yapılmıştır[72]. Bunlara ek olarak tek boyutlu modeller kullanılarak adı geçen örneğin incelemeleri farklı araştırmacılar tarafından da yapıldı[73-79]. Sırasıyla Loosdrecht, Els, Sekine ve arkadaşları raman saçılması yöntemi ile örneği incelediler[80-82]. Braden, c-ekseni boyunca dizilmiş Cu^{2+} iyon zincirlerinde meydana gelen değişimlerin gözlendiği detaylı bir çalışma yapmıştır[83]. Ayrıca bu konuda en çok çalışanlardan birisi olan Terasaki ve grubu tek kristal CuGeO_3 'ün optik özellikleri ve fotoemisyon çalışmalarını yapmışlardır [84]. Bassi ve arkadaşları ise örneği optik soğurma tekniği ile incelemiştir [85]. Isısal genleşme çalışmasını da Winkelmann ve arkadaşları yapmışlardır[86,87]. Bu anlatımlar sonucunda CuGeO_3 'ün kristal yapısı aşağıda şekil 1.1 ve şekil 1.2'de temsili olarak verildi.

Yukarıda adı geçen şekiller de inorganik tek kristal CuGeO_3 'ün temsili ortorombik yapısı açıkça görülmektedir. Kristalin eksenleri şekillerin yanında gösterilmiştir. En uzun kenarın "b" eksenini olduğu da bu şekilde görülmektedir. Bir boyutlu antiferromanyetik düzen de SP geçişine neden olan etkileşme Cu^{2+} iyonları arasında olduğu için şekil de kırmızı renk ile gösterilmiştir. Burada Cu^{2+} iyonları c-ekseni boyunca sıralanmışlardır. Şekil 1.1, şekil 1.2 ve şekil 1.3'de gösterilen a-, b-, ve c-eksenleri sırası ile kolay(easy), zor(hard) ve ikinci kolay (second easy) takımını göstermektedirler. Yüksek sıcaklıklarda çiftlenme olmadığı, diğer bir ifade ile spin-Peierls geçişi olmadığı için antiferromanyetik düzen hemen hemen kare örgüdür. Ancak spin-Peierls (T_{SP}) geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklık bölgesinde bakır iyonları çiftlenmiş hale geçerler.



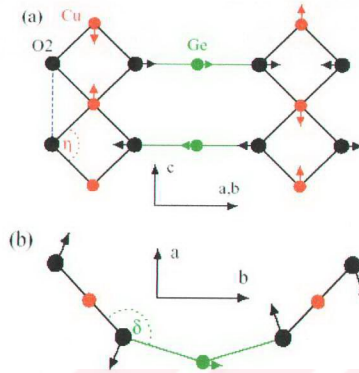
Şekil 1. 1. CuGeO_3 'ün kristal yapısı. Kristal GeO_4 ile bağlanmış olan CuO_2 ten oluşmaktadır. Cu^{2+} iyonları spini $\frac{1}{2}$ antiferromanyetik etkileşmeli zincirde c-ekseni boyunca sıralanmıştır(kırmızı). Burada sırasıyla siyah (O_2) ve gri (O_1) den oluşan iki tip O^{2-} iyonları görülmektedir. Ge^{4+} iyonları CuO_2 bağları ile bağlanmıştır. Ortorombik(orthorhombic) birim hücrenin parametreleri $a=4.81\text{\AA}$, $b=8.43\text{\AA}$ ve $c=2.95\text{\AA}$ dır[83].



Şekil 1.2. GuGeO_3 kristalinin c-ekseni boyunca temsili gösterimi. O_2 ve Cu ile düzenlenmiş bir CuO_2 zinciri açıkça görülmektedir.

Şekil 1.3. a'da açıkça görüldüğü gibi düşük sıcaklıklar da, bakır iyonları arasında ki çiftlenim örgü noktasından atomların kaymalarına neden olur. Bu kaymalar şekilde oklar ile gösterilmiştir. Burada şekil (1.3. a-b)'deki mesafeler eksenleri aynı oranda büyütülmüş ölçeklerdedir. CuGeO_3 tek boyutlu mükemmel bir manyetik zincir değildir. Zincirler arası etkileşme J_c oldukça büyüktür. Yani b ve a

doğrultuları boyunca değiş-tokuş etkileşimleri c-doğrultusuna göre çok daha küçüktür. Bu değerler sırasıyla $J_b = 0.1J_c$ ve $J_a = -0.01J_c$ dir[66, 88].



Şekil 1.3. a) CuGeO_3 tek kristalinin a - c (ve b - c) düzlemindeki izdüşüm görünümü. CuO_2 bağları açıkça görülmektedir. Bu izdüşümde değiş-tokuş etkileşmesi (bağ açısının $\eta \approx 99^\circ$ değerinde) $\text{Cu-O}_2\text{-Cu}$ bağları ve bir sonraki en yakın komşu etkileşmesi mavi kesikli “-----” çizgilerle gösterilmiştir. (b) CuGeO_3 tek kristalin a - b düzlemindeki temsili izdüşümü. Oklar zincirdeki bozulma yönlerini göstermektedir[83].

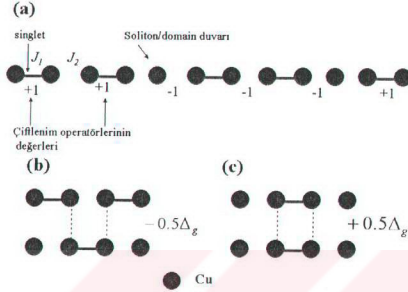
CuGeO_3 ait ve kristal yapısındaki örgü parametrelerin, Cu , Ge , O' lar için x , y , z bileşenleri cinsinden tablo 1.1. de verilmiştir. Saf örneklerle değişik iyonlar da katkılar yapıldığı zaman tek boyutlu zincir de bozulmalar ve kırılmalar olur. Bu nedenle CuGeO_3 'de ki bakır zincirlerin görünümüne, çiflenmiş durumu, singletleri şekil 1.4'te gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Tek kristal CuGeO_3 ' ün örgü parametreleri [83]

Atom	x	y	z
Cu	0.5	0	0
Ge	0.074	0.25	0.5
O_1	0.868	0.25	0
O_2	0.283	0.083	0.5

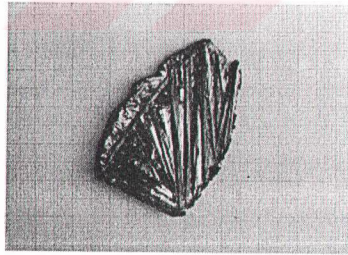
Şekil 1.4'te, çiflenim operatörlerinin değerleri de verilmiştir. Özellikle kakılı örneklerde görülen, en fazla Ni^{2+} katkılı spin-Peierls örnekler görülen ve katkı

yapılmış atom civarındaki çiftlenmeler temsili olarak gösterilmiştir. Burada temsili olarak 5-6 adet spin kümeleri gösterilmiştir. Bazı durumlarda Cu-Cu[26] durumları çiftlenmiş halde oldukları zaman, boşta kalan Cu-Ni çifti sistemi belirleyen bir özellik olarak söylenemez. Ancak Ni katkılı örnekler için Ni nin antiferromanyetik düzeni bozduğu, domain duvarları oluşturduğu da bir gerçektir.



Şekil.1.4. CuGeO₃ deki Cu zincirlerinin görüntüsü (a) çiftlenmiş duruma karşılık gelen $\sigma_{i,j}$ operatörlerine değerleri ile çiftlenmiş bir durumdaki soliton-anti soliton. (b) ve (c) $\pm 0.5\Delta_g$ enerji dağılımı ile zincirler arası çiftle karşılık gelen iki farklı çiftlerin görüntüsü. Çiftlenimin kaynağı zincirler arası değiş-tokuşa neden olan fotonik etkinin bir sonucu olabilir.

Şekil 1.5.'de saf bir inorganik spin-Peierls tek kristal, CuGeO₃' ün cm boyutunda ki resmi görülmektedir. Bu resim 89. referanstan alınmıştır.



Şekil 1.5. Saf inorganik spin-Peierls kristal CuGeO₃[89].

2. TEORİ

2.1. Giriş

Manyetik rezonans tekniği, manyetik özelliklere sahip bir örneğin manyetik alana maruz kalması durumunda, elektromanyetik dalgadan enerji soğurmasından hareketle, maddelerin özelliklerini inceleyen önemli bir tekniktir. Genel olarak manyetik rezonans tekniği iki anabasklık altında toplanır. Bunlardan birtanesi, elektronun manyetik momentini referans noktası alan elektron paramanyetik rezonans (EPR) tekniği, diğeri bir ifade ile elektron spin rezonans tekniği (ESR), diğeri ise çekirdek manyetik momentini referans noktası olarak alan nükleer manyetik rezonans(NMR)' dir.

Manyetik maddeler dış alana verdikleri tepkiye göre ferromanyetik, paramanyetik veya diyamanyetik malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Bu manyetik tepkinin şiddeti hem manyetizmanın türüne ve hem de bir maddeden öbürüne göre büyük oranda farklılık gösterir. Uygulanan dış alana verdiği tepki bakımından en zayıf olan diyamanyetizma bütün maddelerin ortak özelliğidir ve bu tepki uygulanan dış manyetik alana karşı koyacak bir iç alan üretecek şekilde ortaya çıkar. Paramanyetizma, diyamanyetizmaya göre daha güçlüdür. 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. Ferromanyetik örnekler de, 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 ferromanyetik örnekler mikroskopik düzeyde çok yüksek mıknatıslanma gösterirler.

2.1.1. Manyetik Rezonans

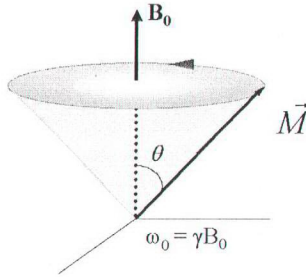
Manyetik rezonans spektroskopisi, manyetik alan içerisine yerleştirilmiş, manyetik özelliğe sahip bir atom ya da molekül sisteminin, uygun şartlarda elektromanyetik dalgadan enerji soğurmasından yararlanarak maddenin özelliklerini

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) veya elektron spin rezonans (ESR) manyetik olarak indüklenmiş elektron spin durumlarının enerjilerinin yarılmaması çıkış noktası olarak alınırken, nükleer manyetik rezonans (NMR) çekirdek spin durumlarının yarılmaması esasına dayanır. ESR ve NMR tekniklerinin her ikisinde de örnek güçlü statik manyetik alan içerisine yerleştirilir ve ortogonal (dik) 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 yarıma 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 2.1’ de görüldüğü gibi, manyetik momentler malzemeye özgün karakteristikle bir ω_0 (Larmour Frekansı) frekansıyla presesyon hareketi yaparak denge durumuna geçerler.

Eğer statik alana dik yönde ν frekanslı mikrodalga alanı uygulanırsa, statik alanın artmasına paralel olarak değişen ω_0 presesyon 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 sadece dış manyetik alanın büyüklüğüne ve yönelimine bağlı olmayıp aynı zamanda malzemenin iç manyetik yapısına da bağlıdır. Spinlerin presesyon frekansı ω_0 ile H (manyetik alan) 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 yarıma faktörü, durulma zamanları ve benzeri parametreler elde edilebilir. Genelde

sistem sonsuz dar bir manyetik alan bölgesinde değil de sonlu bir alan bölgesinde rezonansa gelir.



Şekil 2.1. Manyetik momentin alan etrafında presesyon hareketinin temsili resmi.

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

Alternatif alan manyetik duygunluk ifadesi

$$\chi = \chi_1 - i\chi_2 \quad (2.1)$$

biçiminde tanımlanır. Burada χ_1 ve χ_2 sırasıyla manyetik alınganlığın gerçek (reel) ve sanal (imaginary) bileşenlerini gösterirler. Manyetik alınganlığın her iki bileşeni de sistemin manyetik parametrelerinin ve alternatif manyetik alanın frekansının ve genliğinin fonksiyonudur. Diğer taraftan alternatif alanların iletkenler içerisine nüfüz etmesi δ (skin-depth) yani

$$\delta_{cl} = c / \sqrt{2\pi\omega\sigma} \quad (2.2)$$

ifadesine bağlı olarak verilir[Turneaure ve diğerleri,1991]. Burada, “c” ışık hızını, σ elektriksel iletkenliktir. Normal iletkenler için mikrodalga frekans bölgesinde δ ’nın büyüklüğü $\approx 10^{-4} \Omega - cm^2$ mertebesinde. İncelenen örneğin birim hacim başına mikrodalgadan soğurduğu güç iyi bir yaklaşımla

$$\langle P \rangle = \frac{1}{2} \omega \chi_2 h_1^2 \quad (2.3)$$

biçiminde verilir[91]. Burada ω mikrodalga frekansını, h_1 de mikrodalganın manyetik alan bileşeninin genişliğini 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

$$\langle P \rangle = \int_V \langle P \rangle dV = \frac{1}{2} \omega h_1^2 \int_V \chi_2 dV \quad (2.4)$$

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

2.1.2. 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 yarılmı çiftlenmemiş elektronların spin momentlerinin manyetik alanla etkileşmesi sonucu gerçekleşir. Enerji yarılmı

$$\hat{H} = g_e \beta \vec{H} \cdot \hat{S} \quad (2.5)$$

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

$$E_{Ms} = g_e \beta H M_s \quad (2.6)$$

ifadesi ile verilir ve ilgili enerji diyagramı şekil(2.2)' de gösterilmiştir. Burada g_e spektroskopik yarımla 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 büyük ise ($L>0$) g-değeri (bazı durumlarda Lande g-faktörü olarak adlandırılır) serbest atomlar için

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (2.7)$$

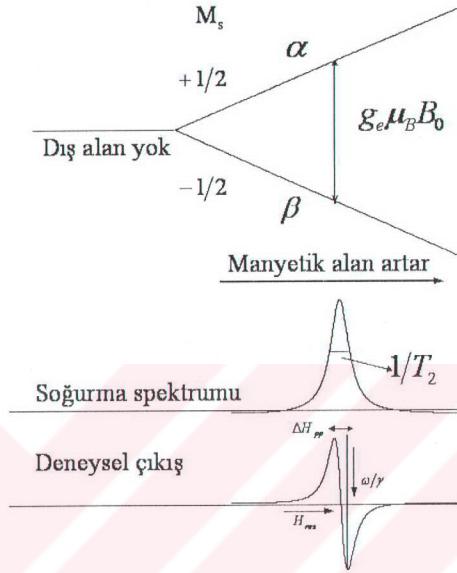
biçiminde verilir. Bu durumda toplam manyetik moment, toplam açısal momentum, J ve g-değeri cinsinden $\mu_{eff} = g\beta[J(J+1)]^{1/2}$ şeklinde yazılabilir. Çoğu organik radikaller ve radikal iyonları için çiftlenmemiş elektronların orbital açısal momentum değerleri sıfır veya sıfıra yakın olduğu için 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

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g_e \beta H \quad (2.8)$$

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

$$h\nu = g_e \beta H \quad (2.9)$$

şartı sağlandığı anda sistem elektromanyetik dalgadan enerji soğurur. Buna rezonans olayı denir ve EPR spektroskopisinin temelini oluşturur. (2.9) ifadesi ile verilen rezonans şartı sabit manyetik alan değeri için elektromanyetik dalganın frekansı değiştirilerek sağlanabileceği gibi, tam tersine sabit frekansta manyetik alan değiştirilerek de elde edilebilir.



Şekil 2. 2. Bir serbest elektronun enerji seviyeleri ve rezonans durumu. Burada manyetik alan şiddeti arttıkça, enerji seviyeleri arasındaki yarılmalar da artmaktadır.

EPR spektroskopisinde genellikle ikinci yol izlenir. Sistemi karakterize eden Hamiltoniyen her zaman (2.6) ifadesinde ki gibi basit olmayabilir. Yani, enerji ifadeleri sistemin yapı parametrelerinin karmaşık bir fonksiyonu olabilir. Bu tür durumlar gelecek bölümlerde ele alınacaktır.

2.1.3. Spin Hamiltoniyeni

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

$$\hat{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I} - \beta_N \cdot \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \hat{I} + \hat{I} \cdot \vec{P} \cdot \hat{I} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir [91]. Burada $\hat{S}$ ve $\hat{I}$ sırasıyla elektronik ve çekirdek spin işlemcileridir. Bu ifadedeki 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 kuadropol etkileşmesini temsil etmektedir. Gerçekte bu Hamiltoniye ifadesindeki terimlerin sayısını daha da artırmak mümkündür.

2.1.4. $\vec{g}$ 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 uyarılmış enerji düzeylerinden gelen katkı sonunda g değerinin serbest elektronun değerinden ayrıldığı bilinmektedir. Manyetik alan içinde bulunan bir iyon için Hamiltoniye

$$\hat{H} = \beta \hat{H} \cdot (\hat{L} + g_e \hat{S}) + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.11)$$

biçiminde verilir[92]. Bu ifadedeki 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.

$$E_J = \langle J, M | g_e \beta H_z \hat{S}_z | J, M \rangle + \langle J, M | (\beta H_z + \lambda \hat{S}_z) \hat{L}_z | J, M \rangle \quad (2.12)$$

Bu eşitliğin her matris elemanı için ikinci dereceden düzeltme terimleri kullanılır. Bu düzeltme terimleri ikinci dereceden bir $\vec{\vec{A}}$ tensörünün elemanlarıdır. Bu tensörün i,j elemanları elde edilir ve yukarıdaki ifadede kullanılarak, Hamiltoniye'nin matris elemanları da (2.12) benzer şekilde bir yazılışla bulunur. Hamilton ifadesinde, enerji ifadesinde olduğu gibi iki terim olur. Bunlardan birinci terim sabit bir paramanyetizmaya sıcaklıktan bağımsız katsayı içerir ve son terimler ise yalnızca spin değişkenleri üzerinde işlem yapar.

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

2.2. Tek Boyutlu Manyetik Sistemler

Maddelerin manyetik özelliklerin temelinde, elektron spinleri ve yörünge momentumları yatmaktadır. Daha önce ifade edildiği gibi paramanyetik bir madde dış bir $\mathbf{B}$ manyetik alanı altında, manyetik alanın etrafında presesyon hareketi yapar. Genel olarak bu olay aşağıdaki manyetizasyon hareket denklemine uyacak bir şekilde ifade edilir.

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}) \quad (2.13)$$

Presesyon frekansı ise

$$\nu = \gamma B / 2\pi \quad (2.14)$$

ifadesine uyar. (2.13) denkleminin çözümünde $\gamma = 2\pi g \mu_B / \hbar$ olup, $\hbar$ Planck sabitini göstermektedir. Eğer (2.14) frekanslı bir mikrodalga $\mathbf{B}$ manyetik alana dik olacak şekilde uygulanırsa (diğer bir deyişle presesyon-yalpalama düzleminde olursa) mikrodalga enerjisi, manyetik sistem tarafından soğrulur. Manyetik sistemin

soğurduğu enerji geri bırakılır. Bundan sonra malzemelere mikrodalga emilmesi gösterilmiş olur. Genel olarak ferromanyetik sistemler için bu manyetizasyon hareket denkleminin sönüm terimleri kullanarak çözümü yapılır. Oysa manyetik istemler ve tek boyutta etkileşen sistemler için kuantum mekniksel yaklaşımlarda güvenilir sonuçlar vermektedir. Bu nedenle ESR için kuantummekaniksel yaklaşıma kısa bir girişle açıklayalım.

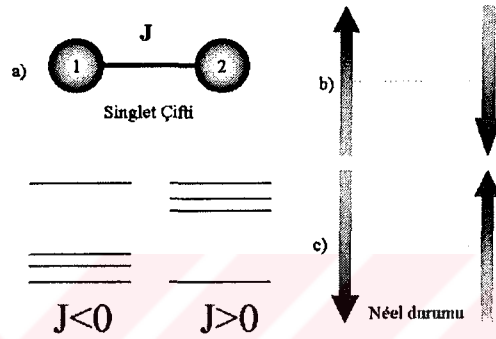
2.2.1. Kuantum Mekaniksel Yaklaşım

ESR olayının kuantum mekaniksel tanımını anlamak üzere, biribiri ile etkileşmeyen manyetik atomlar düşünelim. Herbir atom $g\mu_B S$ manyetik momentine sahip olsun. Burada g , g -değeri, μ_B Bohr magneton ve S spin opratörü dür. Manyetik alan uygulandığı zaman herbir manyetik atom $g\mu_B S_z B$ enerjisi ile $2S+1$ tane Zeeman yarılmış seviyeleri gösterir. Burada S_z ($=S, S-1, \dots, -S$) S nin z -bileşenini (z/B) temsil eden spin kuantum sayısıdır. Eğer $S=1/2$ ise manyetik alan uygulandığında S_z iki farklı değer olan $+1/2$ ve $-1/2$ değerini alır. Aslında bu bir S_x matrix elemanıdır. Bu da geçiş ihtimaliyeti ile orantılıdır. Rezonans durumu basit olarak $h\nu = g\mu_B B$ bağıntısı ile verilmektedir.

Yalıtkan bir madde içerisinde, elektronlar genel olarak atomik durumlarda kararlıdır. Bu durumda komşu atomlar kovalent bağla birbirleri ile bağlıdır. Böyle bir sistemde kovalent bağ doğrultusundaki etkileşmeler, diğer yönlerdeki etkileşmelere nazaran baskın durumdadır. Bu tür maddeler hemen hemen bir-boyutlu maddeler olarak sınıflandırılır. Benzer durum düzlemsel, olarak ta ortaya çıkar. Yani düzlem içerisindeki atomlar kuvvetli değiş-tokuş gösterirken düzlemler arasındaki etkileşmeler çok daha küçük olabilir. Bu sistemler yaklaşık iki boyutlu sistemler olarak adlandırılır. Bundan dolayı yalıtkan madde, herbir atomik durum diğerlerinden soyutlanmış bir sistem olarak tanımlanır. Manyetik momenti $m(\equiv g\mu_B S)$ olarak gösterilir ve S ye spin denir. Bu tanımlar aynı zamanda spin-orbit, kristal alan etkilerini içerir. S nin değerleri ise $1/2, 1, 3/2, \dots$ biçiminde manyetik atoma bağlı olarak değişir. Bir boyutlu manyetik sistemlerin tarihi Bethe' nin[93] öncülüğü ile başlar ve uzun bir geçmişi vardır. Bir boyutlu manyetik sistemi daha iyi anlayabilmek için many-body problemini iyi kavramak gerekir. 1960'lı yıllarda

ilerleyen çalışma 1970 yıllarda teorik çalışmalara nazaran yeni örneklerin bulunuşu ile ilerlemiş ve 1974'lü yıllarda gerek bir boyutlu, gerekse iki boyutlu gerçek malzemelerin keşfiyle hız kazanmıştır. Böylece düşük boyutlu manyetik sistemlerin kuantum mekaniksel olarak incelenebilmesi için geniş bir ufuk açılmış oldu.

Bir sistemi iyi kavramanın yolu, o sisteme ait en basit tarzı anlamakla olur. Bu nedenle, 1 ve 2 durumlarında bulunan ve spinleri $1/2$ ve J etkileşme sabitli iki manyetik atomu ele alalım. Böyle bir sistem temsili olarak şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2. 3. (a) $1/2$ spinli ve değiş-tokuş etkileşmeli çiftlenmiş sistemin enerji seviyelerinin temsili görünümü. Burada iki adet $1/2$ spinli örgünün çifti görülmektedir. (b, c) Néel durumu.

Böyle bir sistem için değiş-tokuş Haniltoniyeni,

$$H = JS_1 \cdot S_2 \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır. Yukarıdaki ifadeye göre, $J>0$ durumda singlet durum temel durum ve etkileşme antiferromanyetiktir. $J<0$ için triplet state temel durum ve etkileşme ferromanyetiktir. $J<0$ için sistem temel durumda $\alpha(1) \alpha(2)$, $\beta(1) \beta(2)$, ve $(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1))/\sqrt{2}$ sahip üçlü simetrik bir triplet e sahiptir. Burada birinci durum için $\alpha(1)$ ve $\beta(2)$ için özfonksiyonlar sırası ile $S_z = 1/2$ ve $S_z = -1/2$ dur. Uyarılmış durum özfonksiyonu ise $(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))/\sqrt{2}$ olup antisimetriktir. Şekil (2.3.a) da $J>0$ ve $J<0$ durum için temel durum ve uyarılmış durum gösterilmiştir. Genel de teorik çalışanlar yukarıda verilen (2.15) denklemini çoklu spin sistemleri için

(2.16)

a) **Birim hücre**

alternatif zincir

S_{2i-1} S_{2i} S_{2i+1}

J_1 J_2 J_1

$(1-\delta)$ $(1+\delta)$

b) **düzenli zincir**

S_{2i-1} S_{2i} S_{2i+1}

J J J

c) **çiftlenmiş zincir**

S_{2i-1} S_{2i} S_{2i+1}

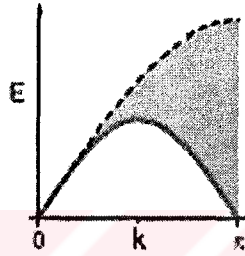
J_1 J_1 J_1

Spin yukarı  Spin aşağı 

Diğer bir deyişle temel durumdaki bir dizilişin temsili gösterimidir. SP faz geçişi anlatılırken bu şekildeki herbir şık genişçe izah edilmiştir. Ancak burada temel olması bakımından düzenli dizilişe baktığımızda etkileşmeler okadar önemli değildir. Temel durumda bütün manyetik momentler ferromanyetik yapı için aynı yöndedirler ve minimum enerjide bulunma kuralına uyarlar. Antiferromanyetik durumda ise manyetik momentler aynı yönde olmamakla beraber yine en düşük enerjide bulunma kuralına uyarlar. Anderson [36] $S=1/2$ bir boyutta Heisenberg antiferromanyetizması (HAF) çiftlenmiş durum için enerjiyi tanımlamıştır Şekil (2.4.c). Antiferromanyetik

düzende en düşük enerji li temel duruma Néel durumu denir Şekil (2.4.b), Bu Néel durumu için daha açık bir Şekil (2.3.b ve c) de gösterilmiştir. Çiftlenmiş durum için dalga fonksiyonu $\Psi = (12)(34)...$ ile verilir. (2.16) denklemi ile verilen $J_{ij}=J$ için bütün durumları karşılayacak birer singlet çiftleri (tek çift) rezonans valans band (Rezonating Valange band-RVB) olarak isimlendirilir. Böylece $S=1/2$ bir boyutta HAF'nın temel durumu quantum orjinli bir singlettir. Bu konunun geniş açıklamaları için kaynak [8]'e bakılabilir.

$S=1/2$ bir boyutta HAF'nın uyarılmış en düşük enerji seviyesi [5-7] 1962 ve 1981 yıllarında hesap edilmiştir. Bunun sonucu şekil (2.5)'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 5. $T=0K$ ' de spin $1/2$ antiferromanyetik Heisenberg zincirinin enerji seviyesinin "k" dalga vektörüne göre değişiminin teorik olarak temsili gösterimi.

Şekil (2.5), teorik olarak hesap edilen bir boyuttaki Heisenberg antiferromanyetik $S=1/2$ için E 'yi k 'nın bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. $k=0$ ve $k=\pi$ de enerji aralığı yoktur. Enerjinin k dalga vektörüne bağlı ifadesi,

$$E(k) = (1/2)(\pi J \sin(k)) \quad (2.17)$$

biçiminde elde edilmiştir. Burada $0 \leq k \leq \pi$ arasında değişmektedir. 1983'te Haldane 1, 2 ve 3 spin için bir boyutta HAF için uyarılma spektrumlarını elde etmiştir. Bu durumlar için eğer üç spin varsa yukarıda anlatıldığı gibi iki spin için geçerli olan $\alpha(1) \alpha(2) \alpha(3)$ ve $\beta(1) \beta(2) \beta(3)$ ler dikkate alınır ve diğer öz fonksiyonlar bunların kombinezonundan elde edilir. Bu kombinezon da 2^n e uyarlar (n , spin sayısı). Bu şekilde 4,5.... sonlu çoklukta ve sonsuz tane spin için bu ifadeler uygulanır. Eğer N tane spin varsa ve bunu genelleme yapılırsa o zaman da; $S=(1/2)N$, $M_s=S, S-1, ..., -(S-1), -S$. $|\alpha\alpha\alpha... \alpha\alpha\rangle$ veya $|\beta\beta\beta... \beta\beta\rangle$ olup ferromanyetik düzen için dalga fonksiyonudur ve antiferromanyetik düzen için dalga fonksiyonu

$|\alpha\beta\alpha\beta\dots\alpha\beta\rangle$ şeklinde yazılır. Yalıtkan bir numunede değiş-tokuş etkileşmesi büyük oranda manyetik atomlar arasındaki mesafeye bağlıdır. Spini $\frac{1}{2}$ olan bir boyutlu bir manyetik yapıdaki çiftlenmiş singletlere örnek olarak Şekil 2.4 .c temsili olarak gösterilmiştir. Spinler burada ikiyeşerli olarak temel durumu göstermektedirler. Böyle bir dönüşüm spin-Peierls dönüşümü olarak adlandırılır ve geniş olarak ilerleyen bölümlerde izah edilecektir.

2.2.2. Spin Dalgaları

2.2.2.1. Giriş

Klasik olarak katıhal fiziğinde, ferromanyetik (FM) ve antiferromanyetik (AFM) örgüler için dispersiyon bağıntısı spin dalga denklemi çözülerek elde edilmiştir. Burada bir adım ileri gidilerek, doğrusal olmayan ferromanyetik ve doğrusal olmayan antiferromanyetik örgüler için, spinlerin örgü noktaları etrafında küçük açılar ile presesyon hareketi için çözümler elde edilmiştir. Burada ilginç olan noktalardan birisi, doğrusal olmayan antiferromanyetik spin dalgaları için elde edilen çözümdür. Bu çözümde katıhal fiziğinde bilinen dispersiyon bağıntısının aksine, dispersiyon bağıntısı doğrudan, dalga vektörünün bir fonksiyonu olmadığı gözlenmiştir. Burada dispersiyon bağıntısı ve dalga vektörü, spinlerin örgü noktaları etrafında yaptıkları açılara bağlı olarak elde edilmiştir.

Bir boyutlu manyetik sistemler için doğrusal olmayan (nonlinear) dinamik yapı genişçe Mikeska [1] tarafından değişik yaklaşımlar kullanılarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda ise manyetik iyonlardan oluşan düzenli yapılar ve tek kristaller elde edilmiştir. Elde edilen bu tek kristallerin, (organik, inorganik ya da değişik manyetik kristaller olsun), içindeki kusurlar ya da kirlilikler örgü noktaları arasındaki etkileşmeleri [6] zayıflatmaktadır. Bu tür deneysel veriler yeni ve daha gelişmiş teorik çalışmaların yapılması gerektiğini göstermiştir. En yakın komşu etkileşmeli manyetik zinciri düşündüğümüzde Heisenberg değiş-tokuş Hamiltoniyeni

$$H = -J \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} \quad (2.18)$$

şeklinde yazılır. Burada $\vec{S}_n$, n'inci örgüdeki spini göstermektedir ve $S_n^2 = S^2$ olarak kullanılmaktadır. (2.18) denklemi ile verilen Hamiltonyen' e göre $J > 0$ ferromagnetik bir düzene, $J < 0$ antiferromagnetik etkileşmeli bir yapıya karşılık gelmektedir. $S \geq 1$ olması durumu ise klasik vektör modeli olarak adlandırılmakta olup (2.18) Hamilton ile [93] referansındaki gibi kullanılarak

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = \{H, \vec{S}_n\} \quad (2.19)$$

şeklinde hareket denklemi yazılır. Bu ifade de parantez Poisson braketini göstermekte olup bileşenleri S_n^α açısal momentum cinsinden

$$\{S_n^\alpha, S_m^\beta\} = \delta_{nm} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} S_n^\gamma \quad \text{ve} \quad \{\phi_n, S_m^z\} = \delta_{nm} \quad (2.20)$$

olarak yazılır. Burada ϕ_n , $\vec{S}_n$ 'nin azimuthal açısıdır ve S_n^z de z-doğrultusundaki bileşenidir. (2.20) ifadesi (2.19) de kullanılarak

$$\frac{dS_n}{dt} = JS_n \times (S_{n-1} + S_{n+1}) \quad (2.21)$$

şeklinde yazılır. Burada şunu belirtmek gerekir; ferromanyetik ($J > 0$) ve antiferromanyetik ($J < 0$) durum için (2.21) denkleminin çözümleri farklı sonuçları verir. Çünkü ferromanyetik durum (FM)'da en yakın komşu spinlerin vektörleri paralel olurken, antiferromanyetik (AFM) için spinler antiparalel durumdadırlar. Buna göre (2.21) denklemi FM spin dalgaları için doğrudan çözülebilir. AFM spin dalgaları için durum biraz farklı olacaktır. Bu durum için en yakın komşu spinlerin birbirlere göre durumlarını alt örgü olarak düşünerek, birbirini takip eden üç spin için (2.21) denklemini

$$\frac{dS_{2n}}{dt} = JS_{2n} \times (S_{2n-1} + S_{2n+1}) \quad (2.22.a)$$

$$\frac{dS_{2n+1}}{dt} = JS_{2n+1} \times (S_{2n} + S_{2n+2}) \quad (2.22.b)$$

$$\frac{dS_{2n-1}}{dt} = JS_{2n-1} \times (S_{2n-2} + S_{2n}) \quad (2.22.c)$$

şeklinde yazarız. Burada S_{2n-1}, S_{2n+1} sırası ile S_{2n} 'inci spine en yakın bir önceki ve bir sonraki spinleri temsil etmektedir. Bu denklemler (2.22.a,b,c), ilk bakışta doğrusal olmayan (nonlinear) denklemler gibi görünmektedir. Oysa bu (2.22.a,b,c) denklemler birbirlerine doğrusal bağımlı diferansiyel denklem haline getirilebilir. Bu denklemlerin tam çözümü yapılabilmektedir. Heisenberg zinciri için ilk çalışmalar yine Mikeska[1] tarafından yapılmıştır. Yukarıdaki (2.21) denkleminin sürekli formu Landau-Lifshitz denklemi olarak bilinmektedir. Bunun çözümü ters dönüşüm formları kullanılabileceği edilebileceği gösterilmiştir[94]. AFM(2.22) denklemlerinin sürekli durumu Baryakhtar[95] ve Mikeska [1,96] tarafından düşünülmüş fakat bu geçiş bir şekilde izah edilmemiştir. Daha sonra, (2.21) ve (2.22) denklemlerinin doğrusal yaklaşımla çözümü bilinen çoğu katıhal kitaplarında bulunmaktadır. Küçük genlikler için ($S_n^x, S_n^y \ll S$ durumunda) FM için $S_n^z = S$ temel durum ve AFM için $S_n^z = (-1)^n S$ temel durum olarak düşünülebilir. AFM için $n=1$ ise $S_1^z = -S$, $n=2$ ise $S_2^z = S$ ve $n=3$ ise $S_3^z = -S$ kullanarak çözüm yapılır. Lineer diferansiyel denklem sistemi için $S_n^+ = ue^{i(kna - \omega t)}$ şeklinde bir çözüm önerilir. Genel anlamda da $S_n^+ = S_n^x + iS_n^y$ kullanılır. (2.21) denklemi kullanılarak, ferrromanyetik spin dalgaları için

$$\omega = 2JS(1 - \cos(ka)) \quad (2.23.a)$$

ve antiferromanyetik spin dalgaları için

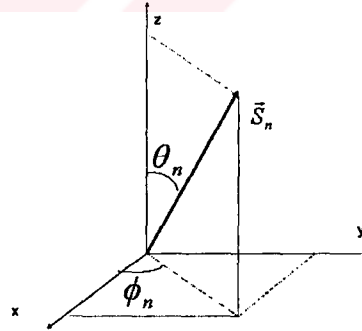
$$\omega = 2JS \sin(ka) \quad (2.23.b)$$

şeklinde dispersiyon bağıntıları elde edilir. Ferromanyetik sistemlerdeki spin dalgaları için en geniş çözümlerden birisini Phillips[97] incelemiştir. Antiferromanyetik sistemlerdeki spin dalga çözümlerini ise Borovik-Romanov ve Prozorova çalışmışlardır[98]. Burada “a” iki örgü noktaları arasındaki mesafeyi, “u” da küçük bir sabiti göstermektedir. Sonlu büyüklükteki FM ve AFM spin dalga

formunda (2.21) ve (2.22) eşitlikleri için tam çözümleri elde edilerek gruplandırma yapılır. Bu çözümlere lineer olmayan spin dalgaları denir. Bu çözümlerdeki FM için olanları frekansa göre sonlu bir büyüklüktedir. Fakat bu çözümlerde dalga vektörü fazla baskın değildir. AFM-lineer olmayan spin dalgaları için dalga vektörü baskın durumdadır. Her iki frekans ve dalga vektörleri alt örgü spin dalgalarının büyüklüğüne bağlıdır. Düşük boyutlarda AFM spin dalgaları açık olarak büyüklüğe doğrudan bağlı değildir. Analitik olarak kullandığımız ifade $\vec{S}_n$ için polar θ_n ve azimutal ϕ_n açılara bağlıdır. Küresel koordinatlarda şekil (2.6)'da görüldüğü gibi bileşenlerini açık formda yazmak istediğimizde; $\vec{S}_n = S_n^x \hat{i} + S_n^y \hat{j} + S_n^z \hat{k}$, $S_n^x = S(\sin\theta_n \cos\phi_n)$, $S_n^y = S(\sin\theta_n \sin\phi_n)$, $S_n^z = S(\cos\theta_n)$ gösterimini kullanabiliriz. Bu açık yazılışların herbirisini yerlerine yazdığımız zaman

$$\vec{S}_n = S(\sin\theta_n \cos\phi_n, \sin\theta_n \sin\phi_n, \cos\theta_n) \quad (2.24)$$

elde edilir. Burada açılar ise sırası ile şekil(2.6)'da görüldüğü gibi $0 \leq \theta_n \leq \pi$ ve $0 \leq \phi_n \leq 2\pi$ aralığındadırlar. Bir n'inci spinin S_n^- ve S_n^+ ifadelerinin açık formunu tam olarak, ϕ_n kullanarak



Şekil 2. 6. Bir spin' in küresel koordinatlarda temsili gösterimi.

yazmak için S_n^- ve S_n^+ ifadelerini en basit formdan başlayarak açalım. Bu durumda;

$$\begin{aligned} S_n^+ &= S_n^x + iS_n^y \\ &= S \sin\theta_n \cos\phi_n + iS \sin\theta_n \sin\phi_n \\ &= S \sin\theta_n (\cos\phi_n + i \sin\phi_n) \\ &= S \sin\theta_n e^{i\phi_n} \end{aligned} \quad \begin{aligned} S_n^- &= S_n^x - iS_n^y \\ &= S \sin\theta_n \cos\phi_n - iS \sin\theta_n \sin\phi_n \\ &= S \sin\theta_n (\cos\phi_n - i \sin\phi_n) \\ &= S \sin\theta_n e^{-i\phi_n} \end{aligned}$$

elde edilmiş olur. Bunlara dikkat edilirse küresel koordinatlardaki açılara bağılılıklar görülmektedir. Bu sonuçları

$$S_n^+ = S \sin \theta_n e^{i\phi_n} \quad \text{ve} \quad S_n^- = S \sin \theta_n e^{-i\phi_n} \quad (2.25)$$

şeklinde gösterebiliriz.

2.2.2.2. Doğrusal Olmayan Ferromanyetik Spin Dalgaları

Ferromanyetik sistemler çin temel durumda bütün spinler aynı yöne yönelmişlerdir. Bu spin yönelimleri bilindiği gibi açıkça temsili olarak şekil(2.7)'de gösterilir. Bu tür bir spin yapılarının dalgaları katıhal kitaplarında vardır. Burada ise (2.21) ifadesi kullanılarak çözüm yapılacaktır. Dispersiyon bağıntısı ve enerji ifadelerinin elde edilmesi ve son olarak ta elde edilen sonuçları doğrusal yaklaşıklık altında değerlendirilecektir. Çünkü burada FM sistemler için doğrusal olmayan bir çözüm sonuçları gerçekleştirilecektir. Bu yeni sonuçlar üzerinde durulacaktır. Bu nedenle denklem (2.21)'yı yeniden ele alalım ve denklem (2.22.b)' ye benzer tarzda



Şekil 2.7. Bir ferromanyetik malzemede spinlerin taban enerji durumunda dizilişinin şematik bir gösterimi. Burada "a" spinler arasındaki mesafedir.

birbirlerini takip eden spinler için (2.21) denklemini tekrar yazalım.

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = J\vec{S}_n \times (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1}) \quad \text{denklemini kullanarak}$$

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = J \left[\left(S_n^y (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) - S_n^z (S_{n+1}^y + S_{n-1}^y) \right) \vec{i} + \left(S_n^z (S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) - S_n^x (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) \right) \vec{j} + \left(S_n^x (S_{n+1}^y + S_{n-1}^y) - S_n^y (S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) \right) \vec{k} \right]$$

şeklinde yazılır. Buradaki x, y, ve z bileşenleri ise sırası ile

$$\frac{dS_n^x}{dt} = J \left[S_n^y (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) - S_n^z (S_{n+1}^y + S_{n-1}^y) \right], \quad \frac{dS_n^y}{dt} = J \left[S_n^z (S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) - S_n^x (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) \right]$$

ve $\frac{dS_n^z}{dt} = J \left[S_n^x (S_{n+1}^y + S_{n-1}^y) - S_n^y (S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) \right]$ açık bir şekilde yazılır. Bundan sonra

da S_n^- , S_n^+ için

$$\frac{dS_n^+}{dt} = \frac{d}{dt} S_n^x + i \frac{d}{dt} S_n^y = \left(\begin{aligned} & \left(S_n^y (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) - S_n^z (S_{n+1}^y + S_{n-1}^y) \right) \\ & + i \left(S_n^z (S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) - S_n^x (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) \right) \end{aligned} \right)$$

$$\frac{dS_n^-}{dt} = \frac{d}{dt} S_n^x - i \frac{d}{dt} S_n^y = \left(\begin{aligned} & \left(S_n^y (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) - S_n^z (S_{n+1}^y + S_{n-1}^y) \right) \\ & - i \left(S_n^z (S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) - S_n^x (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) \right) \end{aligned} \right)$$

yazılır. Bu denklem, gerekli işlemler yapıldığında

$$\frac{dS_n^+}{dt} = -iJ \left[S_n^+ (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) - S_n^z (S_{n+1}^+ + S_{n-1}^+) \right] \quad (2.26.a)$$

$$\frac{dS_n^-}{dt} = -iJ \left[S_n^- (S_{n+1}^z + S_{n-1}^z) - S_n^z (S_{n+1}^- + S_{n-1}^-) \right] \quad (2.26.b)$$

$$\frac{dS_n^z}{dt} = -J \left[S_n^y (S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) - S_n^x (S_{n+1}^y + S_{n-1}^y) \right] \quad (2.27)$$

bulunur. Burada $S_n^z = S$ dir.

Bu sonlu büyüklüklerdeki (2.26.a,b) ve (2.27) spin dalga çözümlerini

$$S_n^+ = S \sin \theta_0 \exp(i\phi_n) = S \sin \theta_0 \exp[i(kna - \omega t)] \quad (2-28)$$

biçiminde yazabiliriz. Burada θ_0 zincirdeki bütün spin vektörlerinin sabit ve sonlu polar açısını göstermektedir. İlk olarak $S_n^2 = S^2$ olarak (2.28) denkleminin bir çözümü olarak “ $S_n^z = S \cos \theta_0 = \text{sabit}$ ” kullanılır. Gerekli işlemler yapıldığında (2.28) denklemi (2.26)’de yerine yazarak, doğrusal olmayan ferromanyetik spin dalgaları için dispersiyon bağıntısı,

$$\omega(k) = 2JS \cos \theta_0 (1 - \cos(ka)) \quad (2.29)$$

olarak elde edilir. Burada “a” en yakın komşu iki spin arasındaki mesafeyi, $S_n^z = S \cos \theta_0$ ve $S_{n+1}^z = S_{n-1}^z = S_n^z$ göstermektedir. Burada spin’in düşey eksenle yaptığı açı ise $0 \leq \theta_0 \leq \pi$ dir.

2.2.2.2.1 Lineer Yaklaşım

Bir önceki bölümde elde edilen sonuçlar incelenmeye değerdir. Daha öncede ifade ettiğimiz gibi $S_n^+ = u_0 \exp i(kna - \omega t)$ çözüm önerisi vardır. Yukarıda ifade edildiği gibi “a” ve “u” sırasıyla, spinler arası mesafe ve bir sabiti göstermektedirler. $u = \sin \theta_0$ olarak alalım. Bu durumda $S_n^z = S \cos \theta_0 = S \sqrt{1 - \sin^2 \theta} = \sqrt{S^2 (1 - \sin^2 \theta_0)}$ ve $S_n^z = \sqrt{S^2 (1 - u^2)}$ olur. (2.31.a) ifadesinde $dS_n^+ / dt = -i \delta S (2S_n^+ - S_{n+1}^+ - S_{n-1}^+)$ yaklaşım altında ve (2.27) denkleminde ise $dS_n^z / dt = 0$ kullanılır. Bu son ifadeler yerlerine konulduğunda ise bilinen doğrusal spin dalga dispersiyon bağıntısı olan (2.23.a) elde edilir. (2.29) ve (2.23.a) ifadeleri karşılaştırıldığında; spinin düşey eksenle yaptığı açının katkısı görülmektedir. Burada ilginç olan “k” nın sabit bir değerde olması halinde doğrusal olmayan spin dalga frekansı, genliğin frekans ifadesinde yerine yazılması $\omega(k) = 2JS \sqrt{1 - u^2} (1 - \cos ka)$ halinde elde edilen bu ifadede de açıkça görüldüğü gibi genliğe bağlı olduğu görülmektedir. Burada $S_{n+1}^z = S_{n-1}^z = S_n^z = S$ kullandığımızı da ifade edelim. Bu karşılaştırmaya dikkatlice bakıldığında (2.29)’te $u=0$ alınması durumunda ferromanyetik spin dalga frekansı olan (2.23.a) ifadesini verdiği açıkça görülmektedir.

Şimdide (2.18) ifadesi ile verilen $H = -J \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$ için (2.28) ifadesi ile

verilen çözüm önerisini yerine yazalım. Bunun için

$$H = -JN (S_n^x \cdot S_{n+1}^x + S_n^y \cdot S_{n+1}^y + S_n^z \cdot S_{n+1}^z)$$

$$S_n^z \cdot S_{n+1}^z = S \cos \theta_0 \cdot S \cos \theta_0 = S^2 \cos^2 \theta_0 \text{ ve ayrıca}$$

$$S_n^+ = S \sin \theta_0 e^{i(kna - \omega t)} = S \sin \theta_0 (\cos A + i \sin A) ; \quad A = kna - \omega t$$

$$S_{n+1}^+ = S_{n+1}^x + i S_{n+1}^y = S \sin \theta_0 \cos B + i S \sin \theta_0 \sin B ; \quad B = k(n+1)a - \omega t$$

yerlerine yazılarak

$$\begin{aligned} H &= -JN(S_n^x \cdot S_{n+1}^x + S_n^y \cdot S_{n+1}^y + S^2 \cos^2 \theta_0) \\ &= -JN(S^2 \sin^2 \theta_0 (\cos A \cdot \cos B + \sin A \cdot \sin B) + S^2 \cos^2 \theta_0) \\ &= -JN(S^2 \sin^2 \theta_0 \cos(A - B) + S^2 \cos^2 \theta_0) \\ &= -JNS^2 (\cos^2 \theta_0 + \sin^2 \theta_0 \cos(kna - \omega t - k(n+1)a + \omega t)) \\ &= -JNS^2 (1 - \sin^2 \theta_0 + \sin^2 \theta_0 (\cos ka - 1)) \end{aligned}$$

elde edilir. Bu sonuçta $\cos(-ka) = \cos(ka)$ kullanılarak sisteme ait toplam enerji ifadesi,

$$E = -JNS^2 [1 - \sin^2 \theta_0 (1 - \cos ka)] \quad (2.30)$$

elde edilir. Burada $J > 0$ olduğu unutulmamalıdır. Bu çözüm ferromanyetik doğrusal olmayan spin dalgaları için geçerlidir. Burada da enerji ifadesinin, genliğe bağlı olduğu görülmektedir. Bu enerji ifadesinde $0 \leq \theta_0 \leq \pi/2$ dir.

2.2.2.3. Doğrusal Olmayan Antiferromanyetik Spin Dalgaları

Doğrusal olmayan antiferromanyetik spin dalgaları için, en yakın komşu etkileşmeli spinler temel durumda diğer spinlere antiparalel olacak şekilde düzenlenmişlerdir. Bu tür bir düzen, spinlerin dinamik çalışmasını yapmamız için uygun durumdadırlar. Burada yine çözüme (2.22) denklemlerinden başlayacağız. Bu denklemler spinlerin bileşenleri cinsinden yazılmıştır. Heisenberg Hamiltoniyen'inde değiş-tokuş etkileşme sabiti ($J < 0$) olacak şekilde seçilmiş hali antiferromanyetik düzene karşılık geldiğini biliyoruz. Tek boyutta antiferromanyetik bir düzende, spinlerin örgü noktalarında presesyon hareketinin temsili gösterimi şekil (2.8)' de gösterilmiştir. Bu şartlar altında (2.22) denlemlerini antiferromanyetik dizisine göre

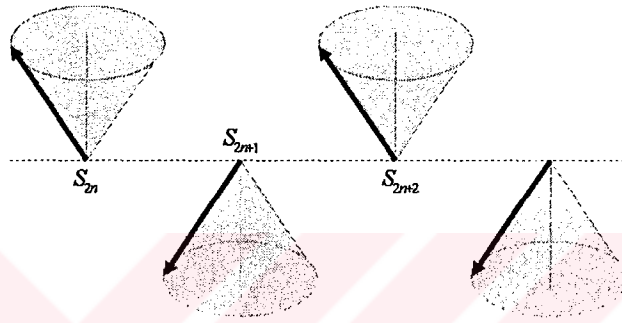
$$\frac{dS_{2n}^+}{dt} = -iJ[S_{2n}^+(S_{2n+1}^z + S_{2n-1}^z) - S_{2n}^z(S_{2n+1}^+ + S_{2n-1}^+)] \quad (2.31.a)$$

$$\frac{dS_{2n+1}^+}{dt} = -iJ[S_{2n+1}^+(S_{2n+2}^z + S_{2n}^z) - S_{2n+1}^z(S_{2n+2}^+ + S_{2n}^+)] \quad (2.31.b)$$

$$\frac{dS_{2n}^z}{dt} = -J[S_{2n}^y(S_{2n+1}^x + S_{2n-1}^x) - S_{2n}^x(S_{2n+1}^y + S_{2n-1}^y)] \quad (2.31.c)$$

$$\frac{dS_{2n+1}^z}{dt} = -J[S_{2n+1}^y(S_{2n+2}^x + S_{2n}^x) - S_{2n+1}^x(S_{2n+2}^y + S_{2n}^y)] \quad (2.31.d)$$

şeklinde yazılır. Şimdi (3.31) ifadelerinde yer alan spinlerin bileşenlerini yazalım.



Şekil 2.8. Tek boyutta antiferromanyetik bir düzende, spinlerin örgü noktalarında presesyon hareketinin temsili gösterimi.

S_{2n}^+ , S_{2n}^z , S_{2n+1}^+ ve S_{2n+1}^z için sırasıyla;

$$\begin{aligned} S_{2n}^+ &= S \sin \theta_0 \exp(i(k(2n)a - \omega t)) = S \sin \theta_0 (\cos A + i \sin A) \\ &= S \sin \theta_0 \cos A + i S \sin \theta_0 \sin A = S_{2n}^x + i S_{2n}^y \end{aligned} \quad (2.32.a)$$

$$S_{2n}^z = S \cos \theta_0 \quad (2.32.b)$$

$$S_{2n+1}^+ = -S \sin \theta_1 (\cos B + i \sin B) = -S \sin \theta_1 \cos B + i S \sin \theta_1 \sin B = S_{2n+1}^x + i S_{2n+1}^y \quad (2.33.a)$$

$$S_{2n+1}^z = -S \cos \theta_1 \quad (2.33.b)$$

yazılır. Burada θ_0 ve $(\pi - \theta_1)$ sırasıyla çift ve tek konumlardaki sonlu polar açılarını göstermektedir. İlave olarak aynı yolu takip ederek S_{2n+2}^+ için

$$S_{2n+2}^+ = S \sin \theta_0 (\cos C + i \sin C) = S \sin \theta_0 \cos C + i S \sin \theta_0 \sin C = S_{2n+2}^x + i S_{2n+2}^y \quad \text{şeklinde}$$

yazılır. Bu son ifadedeki ve daha önceki (2.32.a) ve (2.33.a) denlemlerdeki A, B, ve C gösterimi $A = k(2n)a - \omega t$, $B = k(2n+1)a - \omega t + \alpha$ ve $C = k(2n+2)a - \omega t$

dir. α faz faktörünü tanımlayan bir sabittir. Çözümlerin elde edileceği iki durum vardır:

Birinci olarak; yukarıda verilen (2.31.d) ifadesinde gerekli ifadeler yerine yazılması sonucunda bu ifade yeniden $dS_{2n+1}^z/dt = -JS^2 \sin \theta_0 \sin \theta_1 [\sin(B-C) + \sin(B-A)]$ elde edilir. A, B ve C ifadeleri yerine yazılması sonucunda ise

$$\frac{dS_{2n}^z}{dt} = 2JS^2 \sin \theta_0 \cdot \sin \theta_1 \cdot \sin \alpha \cdot \cos ka$$

elde edilir. $\alpha=0$ yada $\alpha=\pi$ için elde ettiğimiz son ifade sıfır olur. Bu ifadenin geçerliliğini koruması için α 'nın sıfırdan farklı olması gerekir.

İkinci olarak; (2.32.a) ifadesini (2.31.a) ifadesinde kullanalım;

$dS_{2n}^+/dt = -iJ[S_{2n}^+(S_{2n+1}^z + S_{2n-1}^z) - S_{2n}^z(S_{2n+1}^+ + S_{2n-1}^+)]$
 $-i\omega S_{2n}^+ = -iJ[S_{2n}^+(-2S \cos \theta_1) - S \cos \theta_0(S_{2n+1}^+ + S_{2n-1}^+)]$ elde edilir. Küçük parantez içindeki ifadeler ise aşağıdaki gibi elde edip bunları yerine yazdık.

$$S_{2n+1}^+ + S_{2n-1}^+ = S \sin \theta_1 e^{i[k(2n+1)a - \alpha\pi + \alpha]} + S \sin \theta_1 e^{i[k(2n-1)a - \alpha\pi + \alpha]}$$

$$S_{2n+1}^+ + S_{2n-1}^+ = S \sin \theta_1 e^{i[k2na - \alpha\pi + \alpha]} \cdot (e^{ika} + e^{-ika}) \cdot \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_1}$$

$$S_{2n+1}^+ + S_{2n-1}^+ = S_{2n}^+ \cdot \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_0} 2 \cos(ka)$$

$$-i\omega S_{2n}^+ = -iJ \left[S_{2n}^+(-2S \cos \theta_1) - S \cos \theta_0 \left(S_{2n}^+ \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_0} 2 \cos(ka) \right) \right] \quad \text{sadeleştirme yapar ve}$$

düzenlersek

$$\omega + 2JS \cos \theta_1 = \pm 2JS \cos \theta_0 \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_0} \cos ka \quad (2.34)$$

elde edilir. Aynı şekilde (2.33.a) ifadesini (2.31.b) ifadesinde kullanalım

$$\frac{dS_j^+}{dt} = \frac{dS_{2n+1}^+}{dt} = -iJ[S_{2n+1}^+(S_{2n+2}^z + S_{2n}^z) - S_{2n+1}^z(S_{2n+2}^+ + S_{2n}^+)]$$

$-i\omega S_{2n+1}^+ = -iJ[S_{2n+1}^+(2S \cos \theta_0) + S \cos \theta_1(S_{2n+2}^+ + S_{2n}^+)]$ yukarıdaki benzer yol ile

$S_{2n+2}^+ + S_{2n}^+ = 2S_{2n+1}^+ \cdot \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_1} \cdot \cos(ka)$ elde edilir ve bunu yukarıdaki ifade de kullanırsak,

$$-i\omega S_{2n+1}^+ = -iJ \left[S_{2n+1}^+(2S \cos \theta_0) + S \cos \theta_1 2S_{2n+1}^+ \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_1} \cos(ka) \right]$$

$$\omega - 2JS \cos \theta_0 = \mp 2JS \cos \theta_1 \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_1} \cos ka \quad (2.35)$$

elde ederiz. Bu son (2.34) ve (2.35) denklemleri birbirlerine bağlı bir denklem takımıdır. Bu denklemler bilinen yollarla çözmek çok kolaydır. Bu ifadelere bakıldığında sanki frekanslar dalga vektörlerine doğrusal bağlı gibi görülebilir. Ancak (2.34) ve (2.35) denklemlerin çözümleri dolaylı olarak dalga vektörlerine bağlıdır. $\alpha=0$ da spinle yukarı yönelimde ve $\alpha=\pi$ için aşağı yönelimdedirler. Bu 2.34 ve 2.35 denklemleri iki bilinmeyenli iki denklem sistemidir ve kolayca çözülür. Herhangi bir yaklaşıklık yapmadan doğrudan çözüm sonucunda,

$$\omega = \pm 2JS \frac{\cos \theta_0 - \cos \theta_1}{1 - \cos \theta_0 \cos \theta_1} \quad (2.36)$$

ve

$$\cos ka = \pm \frac{\sin \theta_0 \sin \theta_1}{1 - \cos \theta_0 \cos \theta_1} \quad (2.37)$$

elde edilir. Burada dikkat edilirse dispersiyon bağıntısı bilinenin aksine “k” dalga vektörüne doğrudan bağlı olmadığı görülmektedir. Hem dispersiyon, hemde dalga vektörü, örgü noktaları etrafında presesyon hareketi yapan açılara bağlıdır. Her iki ifadede bu açılar cinsinden olduğu için dispersiyon bağıntısı özel şartlar altında Kittel[99] çözümlerini vermesi beklenir. (2.36) ve (2.37) ifadeleri üst limitte $\alpha=0$ ’a ve alt limitte $\alpha=\pi$ durumuna karşılık gelir. Doğrusal olmayan antiferromanyetik bir örgüde doğrusal olmayan spin dalgalarının bir çalışması da Lai-Sievers tarafından incelenmiştir[100-105]. Doğrusal olmayan sigma model(nonlinear sigma model) çalışması Ladder sistemleri için de yapılmıştır[106]. Aynı model bir boyutlu Heisenberg antiferromanyetik sistemlerine Haldane tarafından uygulanmıştır[14].

Enyakın komşu- J_1 (nearest-neighbor, J_{nn}) ve J_2 bir sonraki enyakın komşu (next-nearest-neighbor, J_{nnn}) etkileşmeli antiferromanyetik bir dizilişin spin-Peierls örneğine uygulamasını göstermişlerdir[81].

2.2.2.3.1. Lineer Yaklaşım

Yukarıda elde edilen (2.34) ve (2.35) ifadelerini irdeleyelim. Burada $S_n^z = \pm S$ olarak spin vektörlerinin büyüklüğünü kabul edelim. Bu durumda θ_0, θ_1 çok küçük değerler alsın. Böylece de (2.34) ve (2.35) ifadeleri sırası ile; $\sin \theta_1 \cong \theta_1$ ve $\sin \theta_0 \cong \theta_0$ kullanılarak

$$(\omega + 2JS) \cdot \theta_0 \mp (2JS \cos ka) \cdot \theta_1 = 0 \quad (2.38.a)$$

$$\pm (2JS \cos ka) \cdot \theta_0 + (\omega - 2JS) \cdot \theta_1 = 0 \quad (2.38.b)$$

lineer homojen denklemleri elde edilir. Bunun da çözümü yukarıdaki gibi kolayca yapılır. $\omega^2 = 4J^2 S^2 (1 - (\cos ka)^2)$ ve $\omega^2 = 4J^2 S^2 \sin^2 ka$ olduğu kolayca görülür. Sonuç olarak ta, lineer AFM spin wave

$$\omega = 2JS \sin(ka) \quad (2.39)$$

ifadesi elde edilir ki bu bilinen Kittel çözümünü vermektedir. Diğer bir ifade ile bu sonucun (2.23.b) ile aynı olduğu gözlenmektedir. Bu durum; doğrusal olmayan antiferromanyetik spin dalgaları için elde edilen çözümlerin, küçük açılar altında antiferromanyetik spin dalgaları için verilen sonuca götürmektedir. Bir antiferromanyetik örgüde, spinler örgü noktaları etrafında bir açı ile presesyon hareketi yaparsa, küçük açılarda hareket eden spinlerin hareketinide yapmış olur.

Sonuç olarak;

- 1) Antiferromanyetik spin dalgaları için elde edilen durum FM durumundan farklı olarak ω ve dalga vektörüne(k)'ne doğrudan bağlı değildir.

2) Doğrusal olmayan spin dalgaları için dispersiyon bağıntısı $\omega = 2JS \cos \theta_0 (1 - \cos ka)$ şeklinde elde edilmiştir. Bu sonuç lineer yaklaşıklık altında, bilinen Kittel çözümünü vermektedir.

3) Diğer ilginç bir nokta da doğrusal olmayan antiferromanyetik spin dalgaları için elde edilen dispersiyon bağıntısıdır. (2.36) ve (2.37) denklemleri çözümlerin, spinlerin presesyon açılarına bağlı olduğunu göstermiştir. Burada en ilginç sonuç hiç şüphesiz bu sonuçların küçük açılar yaklaşıklığında (2.23.b) ifadesini vermesidir.

4) (2.36) ve (2.37) ifadeleri sırası ile (2.39) denkleminin sol ve sağ traflarına konulup kareleri alınırsa, $\omega^2 = (2JS \sin ka)^2$ ve $\omega^2 = [2JS \cos \theta_0 (1 - \cos ka)]^2$

$$\left(2JS \left(\frac{\cos \theta_0 - \cos \theta_1}{1 - \cos \theta_0 \cos \theta_1} \right) \right)^2 = (2JS)^2 \left[1 - \left(\frac{\sin \theta_0 \sin \theta_1}{1 - \cos \theta_0 \cos \theta_1} \right)^2 \right] \text{ olur ve gerekli işlemler yapıldığı}$$

taktirde $\cos^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_1 = \cos^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_1$ elde edilir. Bu (2.36) ve (2.37) ifadelerinin doğruluğunu gösterir. (2.29) ifadesinde olduğu gibi θ_0 bağımlılığı normalize edilmesi durumunda FM durumu kapsamaktadır. Bazı özel durumlar; AFM nonlineer ifadeler olan (2.36) ve (2.37) üzerinde çalışılmakla olur. Bu durumda (2.37) ifadesinin “+” işaretli durumunu ele alalım.

Bu durumda ise $\cos ka = \frac{\sin \theta_0 \sin \theta_1}{1 - \cos \theta_0 \cos \theta_1}$ (2.42) da $\cos ka = 0$ ele alalım. Burada

$ka \Rightarrow 0 \leq k \leq \frac{\pi}{2a}$ olur. $\theta_1 = 0 \rightarrow \omega = -2JS$ olur. $\theta_1 = \frac{\pi}{2}$ çift spin vektörleri xy

düzleminde olur ve $\omega = -2JS \cos \theta_0$ olarak gösterilir. Yine burada $\cos ka = \sin \theta_0$ dır.

$\theta_1 = \pi \rightarrow \omega = -2JS$ elde edilir. Bunun anlamı; dispersiyon bağıntısının negatif yönde alabileceği en fazla değerdir. $\alpha = \pi$ olması halinde (2.37) ifadesindeki negatif işaretli denkleme karşılık gelmektedir. Buradaki sonuçlar bir adım ilerideki incelemeleri de vermektedir. (2.36) ve (2.37) ifadeleri her ikisi de açılar cinsinden verildiği için bu durumların her ikisinin de açılara göre kontur haritaları elde edilebilmektedir.

AFM örgü için sistemin toplam enerji ifadesi, örgü noktalarından belirli açılarla presesyon hareketi yapması halinde elde edilebilmektedir. Bunun için Hamiltoniyeni tekrar yazalım;

$$H = J \sum_{n=1}^{N/2} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1},$$

$$H = J \sum_{n=1} (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n-1} + \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1})$$

$$= \frac{J(N-1)}{2} (S_n^x (S_{n-1}^x + S_{n+1}^x) + S_n^y (S_{n-1}^y + S_{n+1}^y) + S_n^z (S_{n-1}^z + S_{n+1}^z))$$

Burada $S_n^z = S \cos \theta_0$, $S_{n-1}^z = S \cos \theta_1$, $S_{n+1}^z = S \cos \theta_1$ olarak kullanılmaktadır. O halde

$$S_n^z \cdot (S_{n-1}^z + S_{n+1}^z) = 2S^2 \cos \theta_0 \cos \theta_1,$$

$$S_{n-1}^+ = S \sin \theta_1 \cdot e^{i[k(n-1)a - \alpha]},$$

$$S_{n+1}^+ = S \sin \theta_1 \cdot e^{i[k(n+1)a - \alpha]}$$

$$S_{n-1}^x = S \sin \theta_1 (\cos(k(n-1)a - \alpha))$$

$$S_{n+1}^x = S \sin \theta_1 (\cos(k(n+1)a - \alpha))$$

$$S_{n-1}^y = S \sin \theta_1 (\sin(k(n-1)a - \alpha))$$

$$S_{n+1}^y = S \sin \theta_1 (\sin(k(n+1)a - \alpha))$$

$\cos(ka) = \cos(-ka)$ kullanılır ve

gerekli işlemler yapılınc

$$S_n^x \cdot (S_{n-1}^x + S_{n+1}^x) + S_n^y \cdot (S_{n-1}^y + S_{n+1}^y) = 2S^2 \sin \theta_0 \sin \theta_1 \cos ka$$

sonucu elde edilir. Gene

$$\langle H \rangle = JS^2 (N-1) [\sin \theta_0 \sin \theta_1 \cos(ka) + \cos \theta_0 \cos \theta_1]$$

yazılır ve $\cos ka = \pm \frac{\sin \theta_0 \sin \theta_1}{1 - \cos \theta_0 \cos \theta_1}$ kullanılarak gerekli kısaltmalar sonucunda

$$E = J(N-1)S^2 \left[\frac{\sin^2 \theta_0 \cdot \sin^2 \theta_1}{1 - \cos \theta_0 \cdot \cos \theta_1} + \cos \theta_0 \cdot \cos \theta_1 \right] \quad (2.40)$$

ifadelerine ulaşılır. Denklem (2.40) ile verilen ifade ve sisteme ait toplam enerji nin açığa da bağlı olduğu görülmektedir. Bu enerji ifadesini kullanarak kontur haritası elde edilebilir. Bunun için kaynak [95] bakılabilir. Bu enerji ifadesinde iki durum için, $-J(N-1)S^2$ minimuma ve $J(N-1)S^2$ da maksimum değere karşılık gelmektedir. Enerji ifadesine bakıldığında, azalan açılar altında bu enerji ifadesinin arttığı görülmektedir.

2.2.2.4. J_1 ve J_2 Etkileşmeli Doğrusal Olmayan FM Spin Dalgaları

J_1 ve J_2 etkileşmeli alternatif bir örgüdeki spinler için Hamiltonyen ifadesini aşağıdaki gibi yazabiliriz. Bu durum, ileride açıklanacak olan spin-Peierls içinde de kullanılan Heisenberg dizilişidir. Bu durumda sisteme ait Hamiltonyen ifadesi,

$$H = \sum_{n=1}^{N/2} \left(J_1 \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n-1} + J_2 \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n+1} \right) \text{ şeklinde yazılır. Bu etkileşmeler altında ve bu}$$

Hamiltonyene göre bütün çözümler için izlenen yol, bundan önce çözülmüş olan (2.2.2.2.) bölümündeki gidişatla aynıdır. Sadece tek fark orada J ler aynı idi burada ise iki farklı J_1 ve J_2 bulunmaktadır. Aynı işlemler teker teker yapılırken ve J_1 ve J_2 etkileşmeler altında doğrusal olmayan ferromanyetik spin dalgaları için dispersiyon bağıntısı

$$\omega = S \cos \theta_0 \left[J_1 + J_2 - \sqrt{(J_1 - J_2)^2 + 4J_1 J_2 \cos^2 ka} \right] \quad (2.41)$$

elde edilir. Her ne kadar bir miktar karışık gibi görünse de bu ifade aslında $J_1 = J_2 = J$ (2.41) da yerine yazılırsa, (2.29) ifadesinine indirgenir. Buradan şunu ifade edebiliriz; J_1 ve J_2 etkileşmeli, doğrusal olmayan ferromanyetik spin dalgaları için elde edilen dispersiyon bağıntısı, sadece J etkileşmeli doğrusal olmayan spin dalgalarının dispersiyon bağıntısını kapsamaktadır.

2.2.2.5. J_1 ve J_2 Etkileşmeli Doğrusal Olmayan AFM Spin Dalgaları

Yukarıdaki çalışmalar altında AFM sistem için benzer şekilde yol takip edilerek, J_1 ve J_2 etkileşmeli, dispersiyon bağıntısı elde edilir. Bu durum için daha önce elde edilmiş olan (2.36) ve (2.37) ifadelerine elde etmekte kullandığımız yol takip edilerek

$$\omega = 2\sqrt{J_1 J_2} S \frac{(J_1 + J_2)(\cos \theta_0 + \cos \theta_1)}{2\sqrt{J_1 J_2}(1 + \cos \theta_0 \cos \theta_1)} \quad (2.42)$$

bulunur. Elde edilen bu sonuç FM sistemlerde olduğu gibi, bütün örgüdeki spinler aynı etkileşme sabitine sahip olması durumunda, (2.36) formunda bir dispersiyon bağıntısını vermektedir. Bu sonuçları genişletmek mümkündür. Aynı etkileşmelere sahip olması durumundaki tartışmalar bundan önceki bölümlerde verildi. Farklı etkileşmeler içinde $\alpha = J_2/J_1$ oranı kullanılabilir. Son ifadenin (2.36) ifadesinden farklı tarafı, dispersiyon bağıntısı α oranı ile ifade edilmesidir. Bu tür bir çalışmaya en güzel örnek olarak doğrusal alternatif antiferromanyetik bir sistemdeki çalışma Bonner-Blöte[107], Wu[108,109] ve Sawada [110] tarafından yapılmıştır. Ayrıca Johnson ve arkadaşları $\alpha = J_2/J_1$ oranının iyi bir uygulamasının görüldüğü $(VO)_2P_2O_7$ örneğinin deneysel sonuçlarını analiz etmekte kullanmışlardır[111]. Yine Jonston ve grubu, diğer inorganik spin-Peierls NaV_2O_5 sistem incelemeleri J_1, J_2 etkileşmeli teorik çalışmalar ile desteklemişlerdir[112].

2.2.2.6. Sonuç

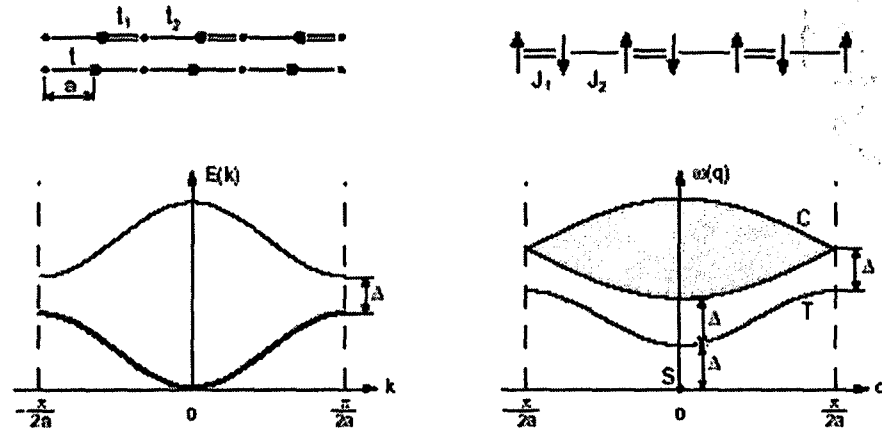
Bu çözüm yöntemi devam ettirilerek J_1, J_2 ve J_3 etkileşmeli FM ve AFM sistemler için çözümler yapılabilir. Bu durum J_1, J_2 ve $J_3, \dots J_n$ etkileşmeli sistemler için bir ön çalışma durumundadır. J_1 ve J_2 etkileşmeli sistemler için manyetik alanın altında çözüm incelenebilir[113]. Ancak bunlar yapılırken unutulmamalıdır ki denklem sayısı arttıkça bilinmeyen sayısı da artar ve en önemlisi bazı durumlarda tam çözüm elde edilmeyebilir. Anisotropik manyetik alan altında doğrusal olmayan spin dalgaları için çözüm incelemeleri yapılmıştır. Toda 1981'de üstel olarak en yakın komşu etkileşmeli parçacıklar için dinamik çözümlerin bir çalışmasını yapmıştır. Bu çalışmalarında sinusoidal dalga için, küçük genlik yaklaşıklığında çözümler önermiştir. Değişik çalışmalarda isotropik FM ve AFM sistemler için çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu çalışmalarda yalnızca küçük genlik yaklaşıklığı altında çözüm yapılmıştır. Burada ise daha önceki çalışmalardan biraz farklı olarak, sonlu genlikte doğrusal olmayan spin dalgaları için tam çözüm arayışları yapılmıştır. FM durum için, (2.29) denkleminin elde edildiği tarz kullanılarak çözüm bulunmuştur. Bu çözümden dispersiyon bağıntısı genliğe bağıllık göstermektedir. Bu çözüm daha önceden bilinen Kittel çözümlerini verdiği gösterilmiştir. Benzer durum AFM içinde elde edilmiştir. Buradaki durum biraz daha ilginçtir. Çünkü, dispersiyon

bağıntısı (2.36) ve dalga vektörü (2.37) genliklere bağlı olarak elde edilmiştir. Bilinenin aksine dispersiyon ifadesi dalga vektörüne doğrudan bir bağımlılık göstermemiştir. Bu sonuçların ise küçük açılı yaklaşıklığında Kittel çözümlerini verdiği gösterilmiştir. Bu çözüm devam ettirilerek bazı özel durumlar için yeni ifadeler elde edilebilir.

2.2.3. Spin-Peierls Sistemi

Bir boyutlu manyetizmada çok ilginç bir gelişme, spin-Peierls geçişinin deneysel ve teorik olarak çalışması ile başlamış ve bu gelişmeden sonra Katıhal fiziğine yeni bir alt alan girmiştir. Başlangıçta deneysel olarak spin-Peierls malzemelerin keşfi her ne kadar 1970'li yıllara denk gelse de tek kristali elde etmek 1973'lü yıllar da olmuştur [114]. Spin-Peierls (SP) geçişi, Peierls geçişinin bir versiyonudur. Bu iki geçiş arasındaki fark aşağıda şekil (2.9)'da temsili olarak gösterilmiştir. Spin-Peierls geçişini izah etmek için başlanan teorik çalışmalar 1970'li yıllarda dayanır. Deneysel çalışmalar sınırlı sayıda ve çok az sayıdaki bileşiğin spin-Peierls geçişi gösterdiği bilinmekteydi. 1980'li yıllara kadar SP, bazı özel bileşiklerde incelenmekteydi. Artan çalışmalar sonucunda, Boucher ve arkadaşları CuGeO_3 'te spin-Peierls geçişini gösterdiler[115]. Buraya kadar anlatılanlara baktığımızda deneysel teknikleri; nötron saçılma deneyi, elektron paramagnetik rezonans(EPR), nükleer magnetik rezonans (NMR), X-ışınları, Raman saçılması, Nötron saçılması olarak sayılabilir. Spin-Peierls geçişinin olması için gerekli olan şartlar kısaca aşağıda verildi.

- 1) Bir kristal, atomic spini $\frac{1}{2}$ ve toplam spini sıfır olan hemen hemen tek boyutlu ve azalan sıcaklıkla antiferromanyetik düzeni bozulmayan spin dizilişine sahip olması gerekir. Bu tek boyuttaki komşu spinler arasında, değiş-tokuş etkileşmesi olmalıdır. Spin-Peierls geçişinin olduğu sistemlerde manyetik zincir doğrultusundaki etkileşme diğer yönlerdeki etkileşmelere göre çok büyük olmalıdır.
- 2) Sonlu bir büyüklükte manyetik-elastik bir çiftlenim olması gerekir. Komşu spinler arası değiş-tokuş etkileşmesi, spinler arası mesafeye bağlı olmalıdır. $T = 0\text{K}$ ' de tek boyutlu spinler uzun antiferromanyetik düzene sahip değildirler. T_{sp} geçiş sıcaklığının altında komşu spinler arası mesafede düzenli bir spin dizilişi olmaz fakat alternatif bir diziliş mevcuttur.



Şekil 2. 9. Peierls ve Spin-Peierls faz geçişlerin temsili gösterimi

Peierls fazı

$2a$ örgü parametresi ile statik bir örgü bozulmasını göstermektedir. Fermi yüzeyinde 1D metalin $E(k)$ elektronik band yapısında bir Δ aralığını göstermektedir [59].

Spin-Peierls fazı

Bir boyutta quantum spin zincirlerindeki bir Peierls değişiminin uyarılmış durumunu şematik olarak göstermektedir. Şekilde S-singlet (tek), T-Triplet band yapısını göstermektedir. C ise sürekli formdan ayrılmayı göstermektedir.

Bu dizilişte her iki komşu spin bir çift oluşturur ve kuvvetli bir çiftlenime sahiptir ki buna spin çiftlenimleri denir. Bu durum da manyetik-elastik enerji kazancı, spin dizilişleri boyunca alternatif bir yapısal bozulmadan artan elastik enerji kaybından dolayı, baskın duruma gelir. Bir boyutta gözlenen spin-Peierls faz geçişi, mıknatıslanmadan dolayı kristal için üç boyutta yapısal bir faz geçişine neden olmuş olur. $T > T_{sp}$ bölgesinde sistem, düzenli bir antiferromanyetik dizinin bir görünümü gibi dir. $T=0$ ' da enerji aralığı en yüksek değere ulaşır. $T < T_{sp}$ düşük sıcaklık bölgesinde örgü bozulması sürekli olarak artar. T_{sp} sıcaklığının altında çiftlenmiş (dimerization) durumundaki zincirler, uygulanan bir manyetik alan ile kaldırılabilir.

3) T_{sp} çok özel bir manyetik alan bağımlılığı gösterir. Daha önceleride ifade ettiğimiz gibi; 'Spin-Peierls geçiş' ismi 'Peierls geçişi' nin manyetik sistemlerdeki benzeridir. Bu 'Peierls geçişi' hemen hemen bir boyutlu metallerde, bir tür metal-yalıtkan geçişinde görülür. Aşağıda hangi olayların, ne tür bir etkilşeme gösterdiği ve buna örnek olarak bir gruplandırma görülmektedir.

Olaylar	Serbestlik Dereceleri	Örnekler
Spin-Peierls geçişi	Magnetik etkileşme	Çiftlenmiş fononların Heisenberg zinciri
Peierls geçişi	İletkenlik band elektronları	Etkileşmesine neden olan fononlar
Jahn-Teller etki	Kalıcı dejenere enerji seviyesi	Ising model
Ferroelektrik	Elektronik dipollerin Coulomp enerjisi	Ising model

Daha öncede bahsedildiği gibi manyetik etkileşmeli [72, 116-122] sistemlere ek olarak, Klümper spin-1/2 Heisenberg zincirinin termodinamik özelliklerini çalışmıştır[123]. Tek boyutlu antiferromanyetik örgü şekil 2. 4'te görüldüğü gibi; alternative, düzenli ve çiftlenmiş örgü olarak sınıflandırılır. Sıcaklık bu bölgede spin-Peierls geçiş sıcaklığından düşüktür ($T < T_{sp}$) [124,125]. Bu tür bir anlatımda spin-Peierls geçişi ni teorik olarak açıklamak için değiş-tokuş etkileşmeli doğrusal bir antiferromanyetik Heisenberg Hamiltoniyeni kullanılır. Bu Hamiltoniyen dış manyetik alan altında aşağıdaki gibi yazılır.

$$H = \sum_{n=1}^{N/2} (J_1 \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n-1} + J_2 \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n+1}) + \sum_{n=1}^N (\mu_B \vec{S}_n \cdot g_n \cdot \vec{B} + \vec{S}_n \cdot A_n \cdot I_n) \quad (2.43.a)$$

$$H = \sum_{n=1}^{N/2} J_1 (\vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n-1} + \alpha \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n+1}) + \sum_{n=1}^N (\mu_B \vec{S}_n \cdot g_n \cdot \vec{B} + \vec{S}_n \cdot A_n \cdot I_n) \quad (2.43.b)$$

$$H = \sum_{n=1}^{N/2} (J(1+\delta) \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n-1} + J(1-\delta) \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n+1}) + \sum_{n=1}^N (\mu_B \vec{S}_n g_n \vec{B} + \vec{S}_n A_n I_n) \quad (2.43.c)$$

Burada, $J_1 = J(1+\delta) = \frac{2J}{1+\alpha}$ ve $\alpha = \left(\frac{J_2}{J_1} = \frac{1-\delta}{1+\delta} \right)$ çiftlenim oran sabiti olup

$0 < \alpha < 1$ aralığında değişmektedir. Burada da $\delta = \frac{J_1}{J} - 1 = \frac{J_1 - J_2}{2J} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ ve

$J = \frac{J_1 + J_2}{2} = J_1 \frac{1+\alpha}{2}$ biçiminde yazılır. Antiferromanyetik çiftlenim durumunda

$J_1 \geq J_2 \geq 0$ ve $0 \leq (\alpha, \delta) \leq 1$ göz önünde bulundurularak çiftlenim oran sabitinin alacağı değerlere göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir. Bunları kısaca aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz. Burada şekil 2.4'e de bakılmalıdır. Şekil 2.10'da sıcaklığın δ 'nın sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Bu şekilde olduğu gibi üç farklı bölge; düzenli, oranlı ve oransız geçişi temsil ederler. Şimdi 2.43 denklemleri ile verilen ve

α 'nın alabileceği değerlere göre J_1 ve J_2 etkileşmeli sistem için düzenli, çiftlenmiş ve alternatif durum aşağıda verilmiştir.

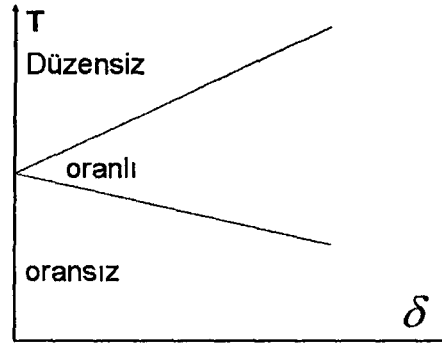
1) Düzenli zincir Şelil (2.4.b): Denlem 2.43.b'de; $\alpha = 1, \delta = 0$ ve $J_1 = J_2 = J$ çiftlenmemiş düzenli bir örgüyü gösterir. Yukarıda verilen 2.43.c denklemine göre sistem azalan sıcaklıkla çiftlenim açısından ikinci derece faz geçişi göstermektedir. $\delta \ll 1 (\alpha \approx 1)$ durumunda T_c altındaki bölgede ortalama J değeri yüksek sıcaklık bölgesinde olduğu gibi tanımlanır. Spin-Peierls sistemlerinde, spin-fonon etkileşmesi spin-Peierls sıcaklığı altındaki bölgelerde görülen bir örgü çiftlenmesine neden olur. Bu bölgelerde dinamik etkiler önemli hale gelirler. $\alpha = 1$ için elektronlar eşit bir $2\pi/4k_F$ mesafesi ile bir birlerinden ayrılmaktadır.

2) Eşleşmiş zincir: $\alpha = 0$. T_{sp} den küçük sıcaklık bölgesinde, sürekli bir halde toplam spinleri sıfır olacak şekilde ya da diğer bir ifade ile spinler den biri yukarı (up) iken diğeri aşağı (down) şartına uygun olarak çiftlenmiş durumundadırlar [Şekil 2.4.c.]

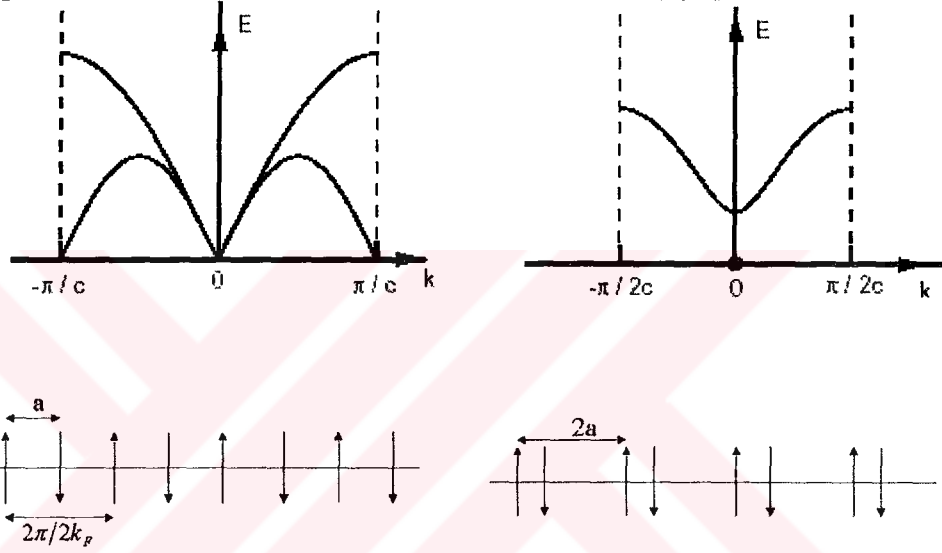
3) a) Alternatif zincir: $\alpha = J_2/J_1$ ve $\alpha \neq 1$ manyetik faz geçişi olması durumunda spin-Peierls geçişi olarak adlandırılır [şekil 2.4.a]. Bu tür zincirler için ilk teorik çalışma yapanlar arasında Bonner gelir [107]. (2.43) denklemleri ile verilen Hamilton ifadesi şekil (2.4)' gösterilen alternatif zinciri temsil etmektedir.

b) $\alpha < 1$ alternatif diziliş; bu durum için manyetik alan altında Bulaevskii ve Pytte [59] Hartree yaklaşımını kullandılar. Gross [62] ve [52,126] Tomonaga-Luttinger, Heisenberg modelini tam çözüm için fermion sistemine uygulamak için kullandılar. Çözüm Fermi yüzeyi civarında bir fiziksel anlam ifade eder. Luther ve Paschel de bu modeli kullandılar [127].

Gross ve Fisher, T_{sp} nin üzerinde fonon frekansını elde ettiler. Gross ve Fisher; T_{sp} için Hartree yaklaşıklığından daha ileri bir çözüm önerdiler. 1980 de Nakano ve Fukuyama [128,129] değişik bir faz kullanarak Gross ve Fisher yaklaşımını formülüle ettiler.



Şekil 2.10. Sıcaklığın δ ' ya göre değişimi. Burada üç farklı bölge görünmektedir. Bunlar düzenli, oranlı ve oransız geçişi göstermektedir.



Şeki.2.11.a Düzenli zincir. Şekil. 2. Şeki.2.11.b. Çiftlenmiş zincir. 4.'de verilen "b" şıkkına karşılık Yukarıdaki şekil(2.4.c) şıkkına karşılık gelmektedir.

Yukarı da ki 2.43 denklemlerin de $J_1, J_2 > 0$ durumuna göre, antiferromanyetik spin dalgalarında bir uyarılma olur. $\alpha = 1$ durumunda enerjinin " k " ya bağımlı olması durumunda temsil olarak şekil 2.4.b'de gösterilmiştir. Örgü $2\pi/2k_F$ dalga boyu ile bozulmaya uğramış ve $\alpha < 0$ halini almıştır. $T=0$ da $\alpha < 1$ için sistemin serbest enerjisi, $\alpha = 1$ durumuna karşılık gelen serbest enerjisinden küçüktür. Bu durum sıfır nokta enerjisi $\alpha = 1$ de $E=0$ yakınlarında uyarılmanın olmasından kaynaklanır. $\alpha < 1$ durumu için serbest enerjide bir genişleme $2k_F$ dalga sayısı ile örgüdeki bozulma da enerji kaybindan kaynaklanır ve örgü sürekli bir bozulma gösterir.

Burada şuna dikkat etmek gerekir. Alternatif zincir ile spin-Peierls problemi arasında farklılıklar vardır. Bunlara değinmek gerekir. Bunları iyice ayırabilmek için aşağıda olduğu gibi bir karşılaştırmalı olarak verildi. Spin-Peierls geçişine ve alternatif dizilişe baktığımız zaman aşağıdaki gibi bir karşılaştırmayı yapmamız gerekmektedir. Bu nedenle ikisi ni birbirinden ayırabilmek için aşağıdaki gruplandırmaya bakmak uygun görülmüştür.

Alternatif Zincir

- 1 Alternatif zincirde magneto-elastik çiftlenim yoktur.
- 2 Alternatif ve dimerize parametreleri M (magnetizasyon) ve H (magnetic alan) den bağımsızdır.
- 3 Geçiş yoktur sistem bir boyutlu dur ve böyle kalır.

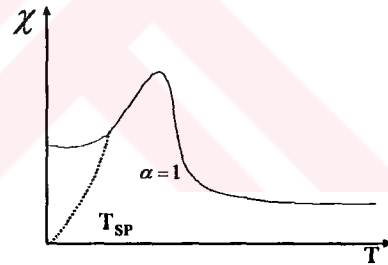
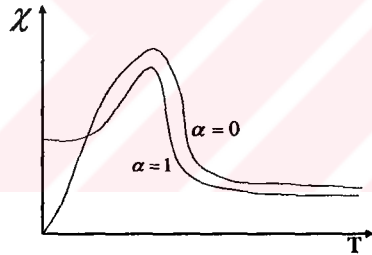
Spin Pierls

Magneto-elastik çiftlenim olmalıdır.

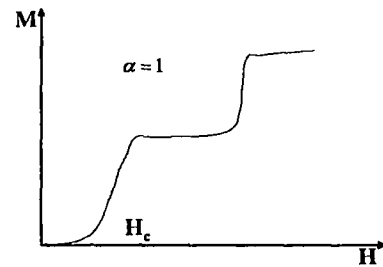
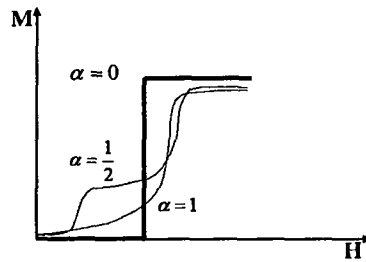
T_{sp} altında çiftlenim (dimerize) vardır $TTF^+-Cu(Au)BDT$ ve $MEM-(TCNQ)_2$ örnekleri çalışılmıştır.

SP'de geçiş vardır ve system üç boyutlu olabilir kristal gibi, ancak SP geçişini sağlayan etki bir boyutlu $CuGeO_3$ için Cu^{2+} iyonların arasında ki etkileşmeden kaynaklanır.

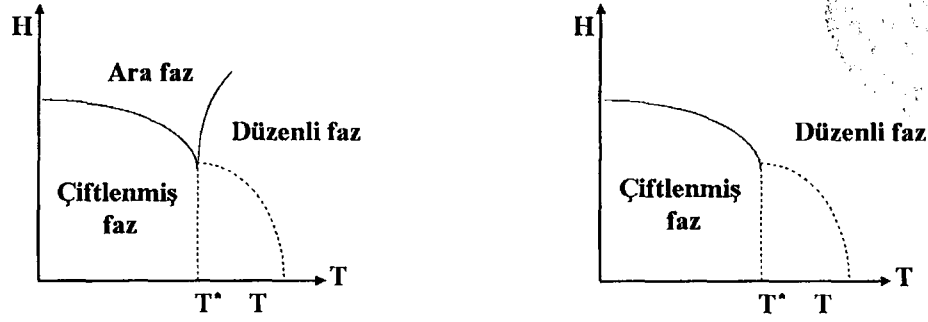
4



5



Spin-Peierls sistemi ne manyetik alan ve sıcaklıkla alan dönüşümüne baktığımızda, kabaca ve temsili olarak aşağıdaki şekilde olduğu gibi görülmektedir.



Şekil 2.12. H_c -T faz diyagramı

Şekil 2. 12. a. Manyetik alanın, arafaz varlığında sıcaklığa göre değişimini temsili olarak gösteren faz diyagramı.

Şekil 2. 12. b. Manyetik alanın sıcaklık bağımlılığını, arafaz yokken temsili olarak gösteren faz diyagramı.

T^* çoklu kritik noktanın altında birinci derece bir faz geçişini temsil etmektedir. $T^* > T$ ara-fazı göstermektedir. Bu ara faz , düzenli faz ile çiftlenmiş faz arasında bir bölge dir. Çiftlenmiş faz ile-düzenli faz sınırı ikinci derece faz geçiş çizgisidir. Bunu şöyle kısaca özetleyebiliriz. $T^* < T < T_{sp}$ ikinci derece ve $T^* > T$ birinci derece faz geçiş bölgeleridir. Burada ikinci tür ve birinci tür geçişlerinede kısaca deyinmek uygun olacaktır. İlave olarak birinci tür ve ikinci tür faz geçişlerine kısaca deyinelim.

Birinci Tür Faz Geçişleri

Birinci tür faz geçişini suyun buhar haline geçerken ortaya koymuş olduğu davranışı baz almak sureti ile açıklamak uygun olur. Isıtılan su 100°C sıcaklığına geldiğinde buhar gizli ısıyı denilen ısıyı almak suretiyle buhar hale geçiş meydana gelir. Bu sebeple faz geçişinin bir gizli ısıнын alınması ile gerçekleşen faz geçişleri I. tür faz geçişleri olarak bilinir. Bu tip geçişlerde hacimde bir değişim olur. I. tür faz geçişleri ikinci tür geçişlerin aksine faz geçişinde düzen parametresinin sıçramalı bir tarzda meydana geldiği faz geçişleridir.

İkinci Tür Faz Geçişleri

Genel anlamda ferromanyetik-paramanyetik ve antiferromanyetik-paramanyetik arasındaki faz geçişleri ikinci tür faz geçişleri olarak bilinir. İkinci tür

faz gerçeşlerinden ilk olarak Ehrenfest bahsetmiştir[Ehrenfest, 1933]. Ehrenfest, termodinamik potansiyelin birinci türevinin sıcaklığa göre sürekli bir değışimi gösterdiğini açıklanmıştır. Daha sonra Landau ve Lifshits ikinci tür faz geçişleri hakkında çalışmalar yapmışlardır[Landau,1937; Lifshits, 1941]. Buradan elde edilen sonuç, ikinci tür faz geçişlerinde geçişinin düzen parametresinide sürekli bir değışim ile meydana geldiğı söylenir. Yani ikinci tür faz geçişleri için Curie sıcaklığı T_c olur. Bu faz geçişleri ile ilgili geniş bilgiler faz geçişlerini anlatan kitaplardan incelenebilir.

2.2.3.1 Sonuç

Spin-Peierls geçiş gösteren malzemeler genel olarak iki isim altında toplanır. Bunlardan birisi organik spin-Peierls malzemeler, diğeri ise inorganik spin-Peierls malzemelerdir. İlk olarak organik spin-Peierls malzemeler bulunmuştur. Bunları aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz. Organik spin-Peierls malzemeler, SP geçiş sıcaklığı T_{sp} , TTF- CuBDT [131,39] için 11K, ve MEM-(TCNQ)₂ için 18K altında magnetik alinganlığın üstel olarak tanımlandı. Bu malzemelerde antiferromagnetik bir Néel düzenine karşı magnetik alinganlık azalması izotropiktir. TCNQ- lineer dizilişli[45] bileşiklerin manyetik davranışları araştırılmıştır. Bu bileşik verici (doner) D^+ ve (TCNQ)⁻ alıcı(acceptor)'i içermektedir. MEM-(TCNQ)₂ örnek olarak ele alınmalıdır. Bu malzeme için spin-Peierls (SP) geçiş sıcaklığı $T_{sp}=18K$ olarak gözlenmiştir[45]. Bunun gibi; HEM-(TCNQ)₂, DEM-(TCNQ)₂[132], Py(TCNQ)₂ spin-Peierls sistemlere diğeri bazı örnek olarak verilebilir.

CuGeO₃'ün geçiş sıcaklığı $T_{sp}=14K$ olarak bilinmektedir[10,11,12]. Düzgün olarak magnetik alan bağımlılığı CuGeO₃' de SP dönüşümünün bir işareti olarak görülür. Friedman Renormalizasyon metodu ile CuGeO₃'ün bir çalışması yapılmıştır[130]. Aslında bu malzeme üzerinde çok deneyler yapıldı. Bunlardan çoğu CuGeO₃'ün SP dönüşümünün tipik bir numunesi olarak gösterdi. Buna ilave olarak X-Işınları ve nötron saçılması ile NaV₂O₅'in inorganik spin-Peierls bileşigi olduğu ispatlanmıştır. Örgü dimerizasyon ve basınç altında yapısal bozulma NaV₂O₅'in SP dönüşümü ile açıklanmıştır. Buradaki spin-Peierls örneklerden TTF-CuS₄C₄(CF₃)₄ [133] hem ESR ve hemde NMR teknikleri ile çalışılmıştır. İlk çalışmalarda TTF-CuS₄C₄(CF₃)₄'nin ve TTF-AuS₄C₄(CF₃)₄'nin geçiş sıcaklıkları farklı olarak

bilinmekle beraber daha sonra bu her iki örneğinde 6K civarında SP geçişi yaptığı tesbit edilmiştir.

Tablo.2.1.3.1. Bazı inorganik ve organik SP bileşiklerinin geçiş sıcaklıkları

		T _{SP} (k)
İNORGANİK	CuGeO ₃	14.3
	NaV ₂ O ₅	35
ORGANİK	MEM-(TCNQ) ₂	18
	DEM-(TCNQ) ₂	23
	(TMTTF) ₂ PF ₆	19
	(BCPTTF) ₂ PF ₆	36
	TTF-TCNQ	53
	K _{0.3} M ₀ O ₃	183
	TTF-MS ₄ C ₄ (CF ₃) ₄ (M=Cu, Au)	6



3. DENEYSEL TEKNİK

Elektron Paramagnetik spektroskopisi, maddelerin manyetik özelliklerinin araştırılmasında önemli bir yere sahiptir. Aynı zamanda EPR spektroskopisi diğer tekniklerle incelenmeyen maddelerin önemli fiziksel özelliklerinin tesbitine imkan vermesi ve incelenen maddenin yapısında herhangi bir değişim yapmaması bu tekniğin diğer tekniklere göre üstün yanlarından bazılarını oluşturur.

Bu teknik temelde manyetik sistemin mikrodalga fotonu soğurma eksenine dayanır. Çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı incelenmekte olan atom veya çekirdek tarafından soğrulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. İki enerji düzeyi arasındaki geçişlere karşı gelen soğurma enerjisine bir spektral çizgi ya da spektrum denir. Spektrumlarda, geçiş frekanslarına karşı gelen rezonans çizgileri gözlenir ve bu geçiş çizgilerinin yeri belirlenir. Elektronların ya da çekirdeklerin farklı elektronik yapılarına göre farklı uyarılmış enerji düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlerde manyetik spektrum oldukça farklı aralıklara düşerler. Bu aralığın büyüklüğü incelenmekte olan sistem içindeki atom veya iyonlar üzerindeki etkin rol oynayan etkileşmelere bağlıdır.

Farklı spektroskopi dallarının herbiri inceledikleri sistemler hakkında geniş ve ayrıntılı bilgi verebilirler. Bazen de bunların bir kaçının verdiği bilgiler biraraya getirilerek sistem hakkında hipotezler ve kavramlar oluşturabilirler. Bu çerçevede bakıldığında genel olarak bir atomu oluşturan elektron ve çekirdeklerin üzerine uygulanan manyetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi dallarına genel olarak manyetik rezonans denir.

Net bir spine sahip olan elektron ve çekirdek gibi yüklü parçacıklar makroskopik bir manyetik alanın etkisinde kalınca manyetik moment ile alanın etkileşmesinden dejenere olan enerji düzeyleri ikili durumlara yarılr. Dolayısıyla atomik durumlar arasındaki geçişler, ya $h\nu$ enerjisine sahip yüksek frekanslı bir foton suğrularak alt enerji durumundan üst enerji durumuna ya da üst enerji durumundan alt enerji durumuna foton salarak geçerler.

3.1. EPR Tekniğinin Tarihi Çelişimi

Stern ve Gerlach [Gerlach and Stern] 1921 yılında yaptıkları deneyde bir atom içindeki elektron manyetik momentinin bir dış manyetik alan altında sadece belirli yönlere yönelebileceğini ispatlamışlardır. Daha sonra Uhlenbek ve Goudsmit [Uhlenbek and Goudsmit, 1925] elektronun spin açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki bağlantıyı, Rabi ve Breit [Rabi et al, 1938] salınan bir manyetik alanda sahip olduğu enerji seviyeleri arasındaki geçiş olayını buldular. Bu aynı zamanda gözlenmiş olan ilk manyetik rezonans olayı olarak tarihe geçti. Bu gelişmeler ışığında, elektron paramanyetik rezonans (EPR) tekniği, Stern-Gerlach deneyinin önemli bir uzantısı olarak söylenebilir.

Zavoisky ise 1945 yılında ilk elektron paramagnetik rezonans piki (spektrum)'ni $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için gözlemledi ve g-değerini yaklaşık olarak 2 alarak 4.76 mT manyetik alan değerinde kaydetti [Zavosky,1945]. Daha sonra yapılan deneyler, mikrodalga mertebesinde kullanılan frekans değerlerinin daha iyi sonuçlar verdiği gösterdi. Elektron paramanyetik rezonans (EPR) deneylerinin çoğu İngiltere ve Amerika Birleşik Devletleri'ndeki bilim adamları tarafından yapıldı. EPR deneysel çalışmalarında ismi geçen önemli kişiler; Abragam, Bleaney ve Van Vleck dir. Manyetik rezonansın tarihi gelişmesi ise Ramsey tarafından özetlenmiştir[Ramsey,1985]. Nükleer manyetik rezonans (NMR) deneyleri de ESR'nin 1945'te keşfedildiği zamanlarda Purcell ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[134].

Böylece başlangıçta Fizik ve Kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik incelemeler kolaylığı sağlayan manyetik rezonans bugün tıpta klinik amaçlı olarak kullanılabilecek bir araç olmuştur. MR'ın bir Tomografi aracı olarak düşünülmesi 1970'li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerinde dış manyetik alana ek olarak uygulanan alan gradyentine göre spin yoğunluğunun dağılımını resmetme işlemi görüntüleme ya da NMR tomoğrafisi olarak bilinmektedir. Oldukça yakın bir geçmişi olan bu teknik tıpta kliniklerde tanı ve tedavi amacıyla çok fazla kullanılmaya başlanmıştır. Bu kullanım ülkemizde de çok yaygın halde olup, ülkemiz tıp fakültelerinde bu konuda artık uzmanlık alanları kullanım kolaylığı ve verdiği sonuçlar bakımından çok tercih edilen bir alan olarak hizmet vermektedir.

3.2. EPR Spektrometresinin Genel Yapısı

EPR spektrometreleri genel olarak dört temel kısımdan oluşur.

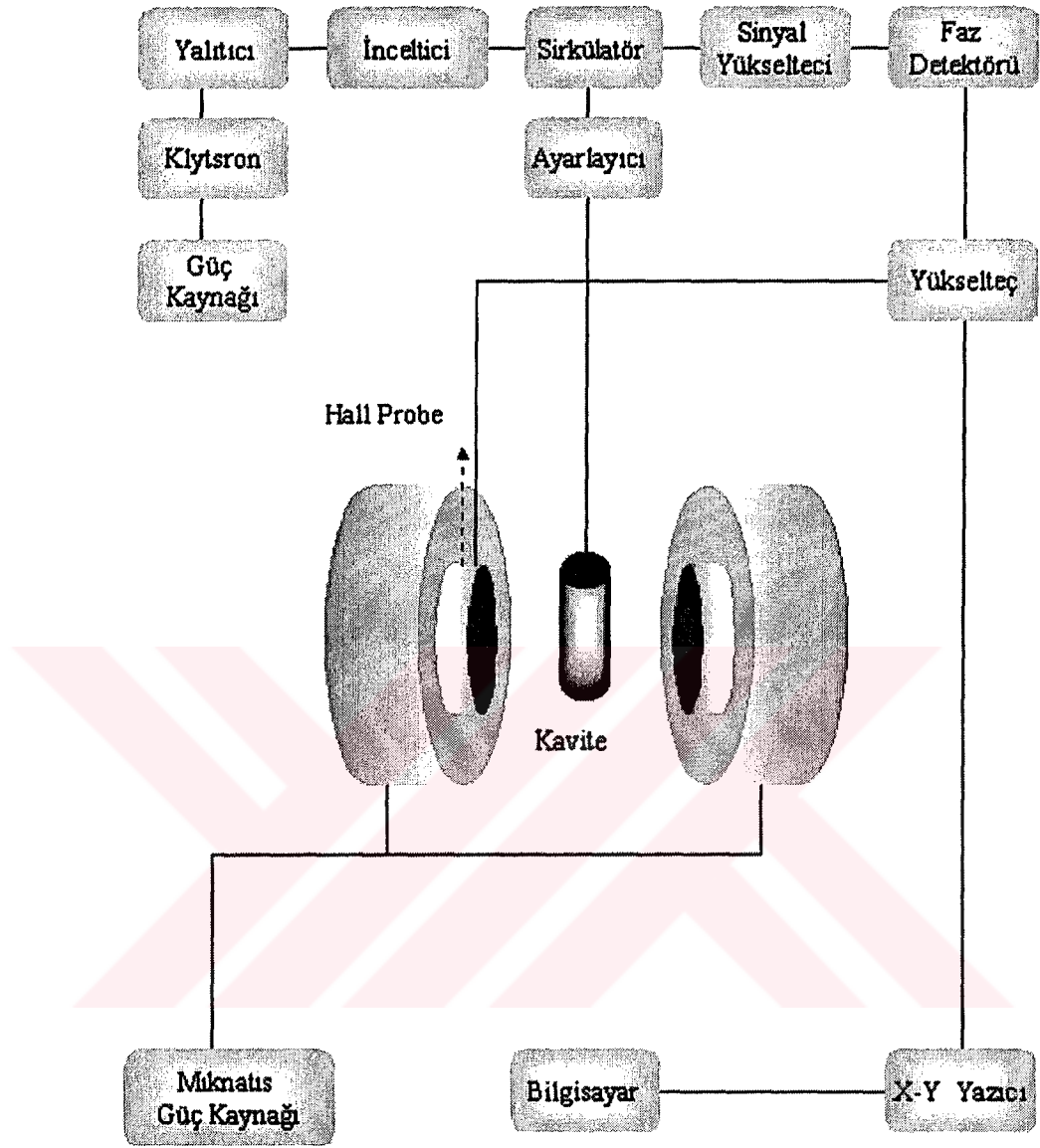
1. Gerekli frekansta (genel olarak 1-100 GHz arası kullanılan mikrodalga) güç üreten “kaynak sistem”.
2. Üretilen mikrodalgayı araştırılacak örnek üzerine ve örnekten yansıyacak dalgayı da kristal dedektöre taşıyan dalga kılavuzu ve numunenin içinde bulunduğu kaviteden oluşan “kavite-kılavuz” sistemi.
3. Kutuplar arasında homojen ve değeri doğrusal olarak değişen magnetik alan oluşturan “mıknatıs sistemi”
4. Resonans sinyalini algılayan “dedektör ve modülasyon sistemi”

Bu sistemlerde meydana gelen ESR spektrometresinin ana blok diyagramı Şekil 3.1.a’de görülmektedir. Bu sistem aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

3.2.1. Kaynak Sistemi

Mikrodalga kaynak sisteminin temel elemanı yansımali bir klytron veya katıhal diyodudur. Bir vakum tüpüne yerleştirilen iki rezonans kaviteleri ile bunları birleştiren elek yapısındaki iki iletken levha, $1/\sqrt{LC}$ rezonans frekansı ile bilinen LC salınımını yapar. Bu düzenek rezonans halinde iken mikrodalga üretirken, elektrik alan levhalar arasında sinüzoidal olarak değişir. Devrenin devamlı olarak salınması içinde dışarıdan beslenmesi gerekir. Bu tür beslenme aşağıdaki gibi olmaktadır.

Bir flaman tarafından ısıtılarak termoiyonik yolla katotta üretilen elektron demeti, bir V gerilimi altında hızlandırılarak levhalar arasına yollanır. Bu hızlandırılan elektronlar, kavite civarında ki elektrik alanın fazına göre bir kısmı hızlanırken bir kısmı da yavaşlar. Geçen elektronlar, levhaya göre negatif gerilimde olan bir yansıtıcı tarafından geri gönderilirler. Hızlarına göre modüle edilmiş olan elektronların büyük bir kısmı, elektrik alanın fazı uygun ise enerjilerini elektromanyetik dalgaya aktarırlar. Bu durumda devre sürekli olarak beslenir. Devrenin sürekli olarak salınabilmesi için, elektromanyetik yansıma bölgesinde periyodunun $(n+3/4)$ ’ü $-n$ bir tam sayıdır- kadar zaman harcamaları gerekir.



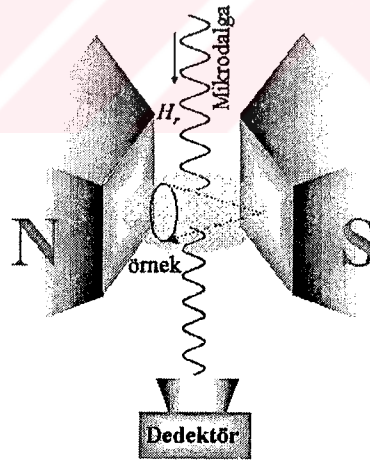
Şekil 3.1. a. ESR spektrometresinin blok diyagramı.

Bunlardan sonra, yansıtıcı ve hızlandırıcı gerilimlerinin değerleri birbirlerine göre ayarlanarak sürekli bir salınım oluşmuş olur. Diğer bir ifade ile klystronun içinde değişik bölgelerde yine hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilimlerinin birbirlerine göre ayarlanarak salınımlar oluşturulabilir. Bu farklı gerilim bölgelerinden her birine klystronun modu denir. Fakat bu modlar salının frekansı $f_0 = 1/\sqrt{LC}$ nın harmonikleri değildir, sadece salınım şartını sağlayan gerilim bölgelerini

gösterirler. Bununla beraber, herhangi bir hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilim bölgesinde bu gerilimlerden biri veya birkaçı değişiklik gösterirse salınım frekansı da değişir. Bundan sonra yansıtıcı gerilim ile frekans kontrolü sağlanmış olur. Ek olarak salımı sağlayan kavite boyutları mekanik olarak değiştirilerek de salınım frekansının değişmesi sağlanabilir.

Örneğin, deneylerini yaptığımız kullanılan ticari X-bant Bruker EMX model ESR spektrometresinin frekansı ($\nu = 9.5 - 9.85 \text{ GHz}$) arası ayarlanabilir. Salınım frekansı tek bir f_0 değerinde değil de bu değer etrafında ki dar bir bant aralığına sahiptir. Bir örneğin ferromanyetik rezonans ölçümleri için mikrodalga, dedektör ve mıknatıs sistemi şekil (3.1.b)'de gösterilmiştir.

Sıcaklığın frekansa olan değiştirici etkisine engel olabilmek için genelde, klystron su ile soğutulur ya da yağ banyosuna tutulur. Bunlara ilaveten değişik nedenlerden kaynaklanabilecek frekans kaymalarına karşı sisteme otomatik frekans kontrol birimi eklenmiştir. Yalıtıcıdan sonra gelen güç düşürücü ise güç soğurucu bir eleman olup, kaviteyi besleyen gücün kontrol edilmesinde kullanılır. Yine deneylerin yapıldığı spektrometrede bu güç 0-200mW arasında ayarlanabilmektedir.

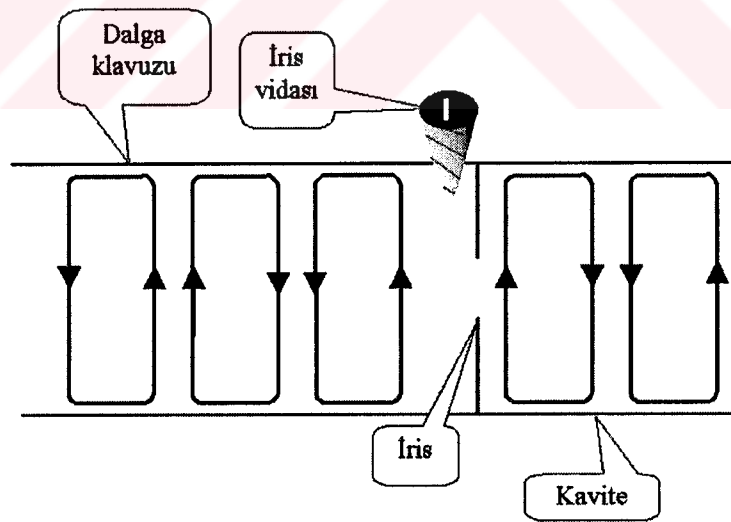


Şekil 3.1.b. Ferromanyetik rezonans deneyi[135].

3.2.2 Dalga Klavuzu ve Kavite Klavuz Sistemi

ESR deneylerinde TE_{102} modunda titreşen dikdörtgen prizma biçiminde bir kavite kullanılmıştır. Bilindiği üzere ESR deneylerindeki etkileşmeler manyetik

etkileşmelerdir. Bundan dolayı, bulunduğu yerde mikrodalganın manyetik alan bileşeninin maksimum ve elektrik alan bileşeninin de minimum olması gerekir. Bu durum, dielektrik katsayısı yüksek olan örnekler için daha büyük önem teşkil eder. O halde TE_{102} modunda titreşen bir kavite kullanıldığında spektrumu çekilecek örnek, hacim bakımından mümkün oldukça küçük ve silindirik alınarak kavitenin tam orta yerine yerleştirilmelidir. Ölçülecek numuneler genel olarak kavite içerisine üst ve alt düzeylerinin tam ortasında bulunan boşluklar kullanılarak yerleştirilirler. Bu boşluklar aynı zamanda numunenin soğutma veya ısıtma amacı ile kavite içerisinde bir cam boru yerleştirilerek örnek üzerinden soğutulmuş veya ısıtılmış azot ya da hidrojen gazlarından birinin geçirilmesine imkan sağlar. Kaviteye giden mikrodalganın yansımalarını minimuma indirmek için mikrodalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumu sağlamak üzere kavitenin mikrodalga girişinde iris bulunur. Şekil 3.2. iris aralığının açıklığı ayarlanarak empedans uyumu yapılır ve kaviteye maksimum güç akışı sağlanmış olur. Kavite içindeki mikrodalganın bir kısmı örnek tarafından soğurulurken diğer bir kısmı da kavite çeperleri tarafından soğurulur. Bir kavitenin kalite faktörü (Q) çeperlerin mikrodalgayı soğurma derecesi ile ters orantılıdır. Q-faktörünün yüksek olmasının amacı ile genelde kavitenin iç çeperleri iletkenliği yüksek bir metalle kaplanır.



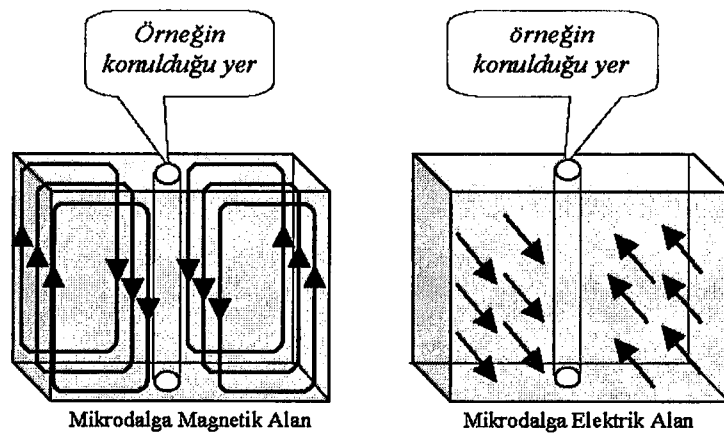
Şekil 3.2. Dalga klavuzu ile mikrodalganın uyumunun temsili gösterimi.

Mikrodalga kaynağından elektromanyetik dalga bir sirkülatör aracılığıyla içinde örnek bulunan kaviteye gönderilir. T biçimindeki sirkülatörün görevi, kaviteden

yansıyan dalgayı kristal dedektöre göndermek ve yine dedektörden gelen yansımaları da başka bir kolla geri göndererek tümünden soğrulmasını sağlamaktır.

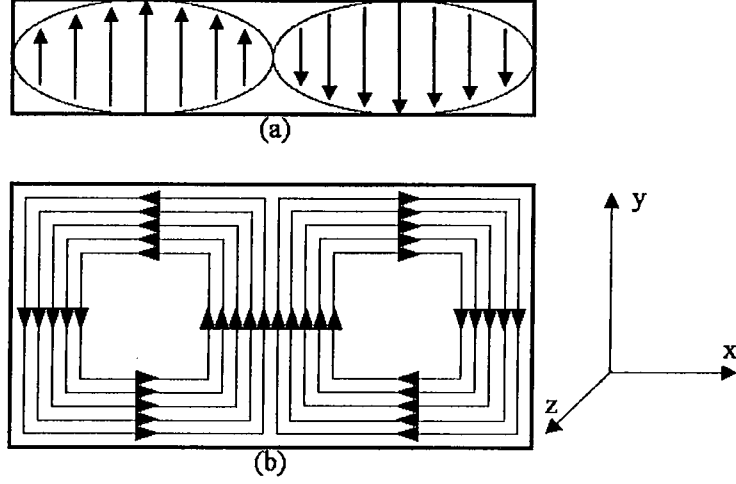
Şekil 3.3. de Standart bir EPR kavitesinde manyetik ve elektrik alan modelini üç-boyutlu olarak göstermektedir. Ancak daha kolay izah etmek için iki boyutta Şekil 3.4. te görüldüğü gibi TE₁₀₂ modunda titreşen bir mikrodalga kavitesinin elektrik alan (E) ve manyetik alan (B) vektörlerinin kavitenin içindeki dalga biçimleri çizilmiştir.

EPR ölçümleri alınacak kristal numune ya da ince filmler kavite içine yerleştirilmesi için gonyometre olarak adlandırılan ve kendi eksenini etrafında dönebilen bir sistem kullanılır. Özellikle de bazı tür örneklerde örneğin kristal yapısı bilinse bile DC manyetik alana olan bağımlılığın araştırılabilmesi için manyetik iyonun örgüde nereye oturduğu ve dolayısıyla kristal eksen takımına göre z-ekseni hangi doğrultuda olduğunu kestirmek zordur. Bunun için 4π katı açının taranması gerekmektedir. Bazı spektrometreler de bu iş bir miktar kolaydır. Bir taraftan manyetik alanın kristale göre olan yönelmesi yatay bir düzlem içinde değiştirilirken, diğer tarafta incelenen numune adı geçen düzleme dik olan bir başka düzlem içerisinde döndürülmektedir. Dolayısıyla, manyetik alan laboratuvar eksen takımında x-ekseni etrafında ve kristalde z-ekseni etrafında 180° derece döndürülürse, kristalin manyetik alan göre olan tüm katı açılı yönelimleri taranmış olur.



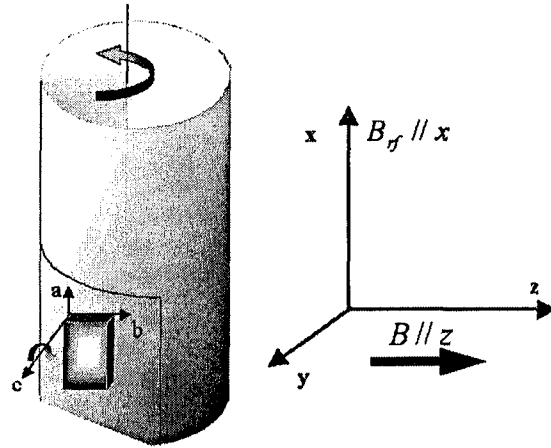
Şekil 3.3. Standart bir EPR kavitesinde manyetik ve elektrik alan çizimlerinin gösterimi. Bu gösterimde örneğin nereye konulacağı da belirtilmiştir.

Bunun uygun olmadığı spektrometrelerde ise gonyometre sistemi kullanmak yararlı olur.



Şekil 3.4. TE₁₀₂ modunda çalışan dikdörtgen mikrodalga kavitesinin temsili görünümü. a) Elektrik alan bileşeninin xz-düzlemindeki görünümü. b) Manyetik alan bileşeninin xy-düzlemindeki görünümü.

Aşağıda şekil 3.5.'te görüldüğü gibi, ölçüm yapılacak örnek numunenin konulacağı yere vakum gres yağı ile tutturularak numunenin kristal eksen takımında c-ekseni etrafında kolay bir şekilde dönmesi sağlanır. Gonyometrenin dönme eksenini manyetik alan diktir. Her iki eksen takımına göre dönme işleminin otomatik olarak çalışan bir düzenekle sağlanması idealdir. Ancak içine girdiği kavitenin Q-faktörünü negatif olarak etkilemeyen ve yatak üzerinde kristalin sürekli olarak çevrilebilmesini sağlayan bir gonyometre sistemi üretmek kolay değildir. Özellikle düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerde kryosta'nın da işin içine girmesinden dolayı ortaya çıkan hacim sıkıntısını aşmak zor olabilir.



Şekil 3.5. Bir kristalin eksenlerine göre ESR ölçümlerinin yapılışının temsili gösterimi. Gonyometre (x,y,z) laboratuvar eksen takımında x-ekseni etrafında çevirirken, numune (a,b,c) kristal eksen takımında c-ekseni etrafında döndürmek suretiyle ölçümler yapılır ve spektrumlar alınır.

3.2.3 Mıknatıs Sistemi

Enerji seviyelerinin ayrılması ve rezonans olayının gerçekleşebilmesi için gerekli olan durgun manyetik alan, mıknatıs sistemi tarafından üretilir. Bu sistemin temel elemanları bir çift elektromıknatıs ve bunları besleyen doğru akım güç kaynağıdır [şekil 3.1.a ve şekil 3.1.b]. Deneylerde kullanılan spektrometrede 0-20kG aralığında değişen değerlerde durgun manyetik alan üretebilmektedir. Elektromıknatısın oluşturduğu manyetik alan mıknatısın kutuplarından biri üzerine konmuş olan ve Hall etkisine göre işleyen bir kristalin kullandığı servo olarak adlandırılan sistemle kontrol edilir. Özellikle yüksek manyetik alan değerlerinde ki ısınmayı önleyebilmek için sistem devamlı olarak su dolaşımı ile soğutulmaktadır. Mikrodalga kavitesi mıknatısın kutupları arasındaki tam orta kısma yerleştirilerek B_0 durgun alanı ile mikrodalgaın manyetik bileşeninin dik olması sağlanır.

3.2.4. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Spektrumu çekilen örneğin mikrodalgadan soğurduğu enerjinin kaybedilmesi bu sistemle yapılmaktadır. Durgun manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışındayken, mikrodalga enerjisi kaviteden yansırarak kristal dedektörüne gider. Dedektör üzerine gelen mikrodalgaın gücünün kareköküyle orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans olayı gerçekleştiği an ise yansırarak

dedektöre gelen güç azaldığından çıkış akımı değişir. Klystron ışıma frekansını taraması durgun manyetik alanın değişimine göre daha zor olduğundan, pratikte genel olarak ikinci yol izlenerek rezonans elde edilir. Bu da yavaş bir şekilde doğrusal olarak taranan durgun manyetik alan üzerine, genliği, örneğin rezonans yarı eğri genişliğine göre çok küçük olan, sinüzoidal bir modülasyon alanı bindirilerek sağlanır. Bu alan, numunenin içinde bulunduğu kavitenin, genelde iç yüzeylerine düzlemleri elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak biçimde yerleştirilen iki bobin tarafından üretilir. Kullanılan spektrometrede bu modülasyon alanı 50mG'dan 32G' a kadar değişebilmektedir.

Araştırılacak numunenin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan durgun alanın tam manada homojen olmaması ve klytron tarafından üretilen mikrodalganın tek frekansta olmaması gibi birçok sebepten dolayı, rezonans geçici sabit tek bir B_0 değerinde olamaz. Bunun yerine rezonans soğurması B_0 'ın etrafında ΔB karakteristik aralığında bir bölgede gerçekleşir. Soğurma eğrisinin şekli, manyetik alana göre incelenen numunenin özelliklerine bağlı olarak ya Gaussian ya Lorentzian veya her ikisinin karışımı olabilir. O halde durgun manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüzoidal alan bindirilirse, yani, rezonans sinyali modüle edilirse, kristal dedektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüzoidal bir sinyal olur.

Kristal dedektörden gelen bu sinyal dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, faz duyarlı bir dedektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkış şiddeti rezonans eğrisinin bulunan noktadaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Bir filtreden geçtikten sonra bu doğru gerilim iki eksenli kaydedicinin düşey eksenine uygulanır. Kaydedicinin yatay eksenine ise, durgun manyetik alanın doğrusal değişimine imkan veren sistem, mekanik olarak bağlanmıştır. Böylece kaydedicinin çizgi eğri soğurma eğrisinin alana göre birinci türevi olmuş olur. Keydedilen spektrumdaki gürültüyü azaltmak için modülasyon alanının frekans değeri yüksek tutulabilir. Ancak kavite içinde yüksek frekanslı modülasyon alanları oluşturmak çok kolay değildir. Bunun benzeri teknik problemlerden dolayı genelde 100kHz'lik bir modülasyon frekansı optimum olarak bir çok spektrometrede kullanılır.

3. 3. Düşük Sıcaklık Ölçümleri

Düşük sıcaklıklardaki ESR ölçümleri yukarıda anlatılan spektrometre kullanılarak yapıldı. Bunun için ESR spektrumu elde edilecek olan örneğin üzerine manyetik alan uygulamadan önce, belirli bir sıcaklık değerinde tutmak gerekir. Bu nedenle sıcaklık ölçümleri ya sıcaklık azalırken ya da sıcaklık artarken alınır. Çalışmamızda düşük sıcaklık ESR deneylerinde yine X-bant Bruker EMX spektrometresi kullanıldı. Bu spektrometrenin temsili gösterimi Şekil 3.1.a' da verilmiştir. Düşük sıcaklık ESR ölçümleri sırasında X-bant mikrodalga kavitesinin sıcaklığını ayarlayan ve sürekli Helyum gazı akışı sağlayan Oxford model kriyostat kullanıldı. Sıcaklık kararlılığı ve kontrolü Lakeshore 340 sıcaklık kontrol cihazı ile 3-300K arasında 1 derece hassasiyetle yapıldı. AFM örneklerde çok daha yüksek durgun manyetik alana ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle kavitenin içindeki örnekler manyetik alan altında Helyum akışı sağlanmak şartı ile soğutularak manyetik yönelim sağlanmış oldu. Sıcaklık kontrol cihazıyla, ESR ölçümü yapılacak örneğin sıcaklık değeri istenilen değerinde kontrol edildi. Bu noktada ESR spektrumu ölçüldü. Diğer bütün örnekler için sıcaklık ölçümleride aynı yolla yapıldı.

4. DENEYSEL BULGULAR VE ANALİZ

4.1. Giriş

ESR deneyleri inorganik spin-Peierls örnek CuGeO_3 'ün sırası ile saf tek kristal, farklı konsantrasyonda Zn^{2+} iyon katkılı sistemleri $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04, 0.10$) ve $\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$ ($M= \text{Ni}^{2+}$ ve Mn^{2+}) için 3-300K sıcaklık aralığında yapıldı. Ölçümler de X-, K ve Q-bant EPR spektrometreleri kullanıldı. Saf tek kristal CuGeO_3 için ESR spektrumlarının çizgi genişliği ve genliklerinin sıcaklıkla gelişimi elde edilerek bunların değerlendirmeler yapıldı. Cu-Cu arasında azalan sıcaklık bölgesinde, 14K civarında spin-Peierls geçişi gözlenmiştir.

İnorganik spin-Peierls $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_3$ örneğine farklı konsantrasyonda Zn^{2+} katkılanmış ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04, 0.10$) X-Bant ESR spektrumları incelenmiştir. Herbir örnek için düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklık bölgesine doğru bütün ESR spektrumların gelişimi verilmiştir. ESR'si ölçülen Zn^{2+} katkılı bütün örneklerin spektrumlarından gözlenen önemli noktalar, özellikle düşük sıcaklık bölgesindeki değişimi gösteren spektrumlar bir şekil halinde karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. ESR çizgi genişliklerin sıcaklığa karşı gelişimleri; yukarıda bahsedilen her bir örneğin herbir sıcaklıktaki ESR spektrumu kullanılarak elde edilmiştir. ESR spektrumlarında açıkça gözlenemeyen sonuçlar, özellikle çizgi genişliği ile ilgili olanları bu bölümde detaylıca izah edilmiştir. ESR spektrumları kullanılarak ESR genliklerinin sıcaklığa karşı davranışı incelenmiştir. Bu bölümde ESR genlikleri açık bir şekilde görülmüş ve farklı örneklerin genlikleri ile çok kolay bir şekilde karşılaştırması yapılmıştır. Farklı Zn^{2+} katkılı spin-Peierls örneklerin ölçümleri sonucunda elde edilen yukarıdaki bilgiler kullanılarak sıcaklığın Zn konsantrasyon miktarına göre faz diyagramı çizilmiştir. Burada üç farklı faz olan paramanyetik, spin-Peierls ve antiferromanyetik faz bölgeleri açıkça gözlenmiştir.

Son olarak aynı miktarda Ni^{2+} ve Mn^{2+} iyon katkılı spin-Peierls sistemler için ESR çalışmaları, sonuçları ve analizleri ele alınmıştır. Saf inorganik spin-Peierls sistemi ve aynı miktardaki örneklerin karşılaştırılması ESR sonuçları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2. CuGeO₃ Tek Kristalin ESR Çalışması

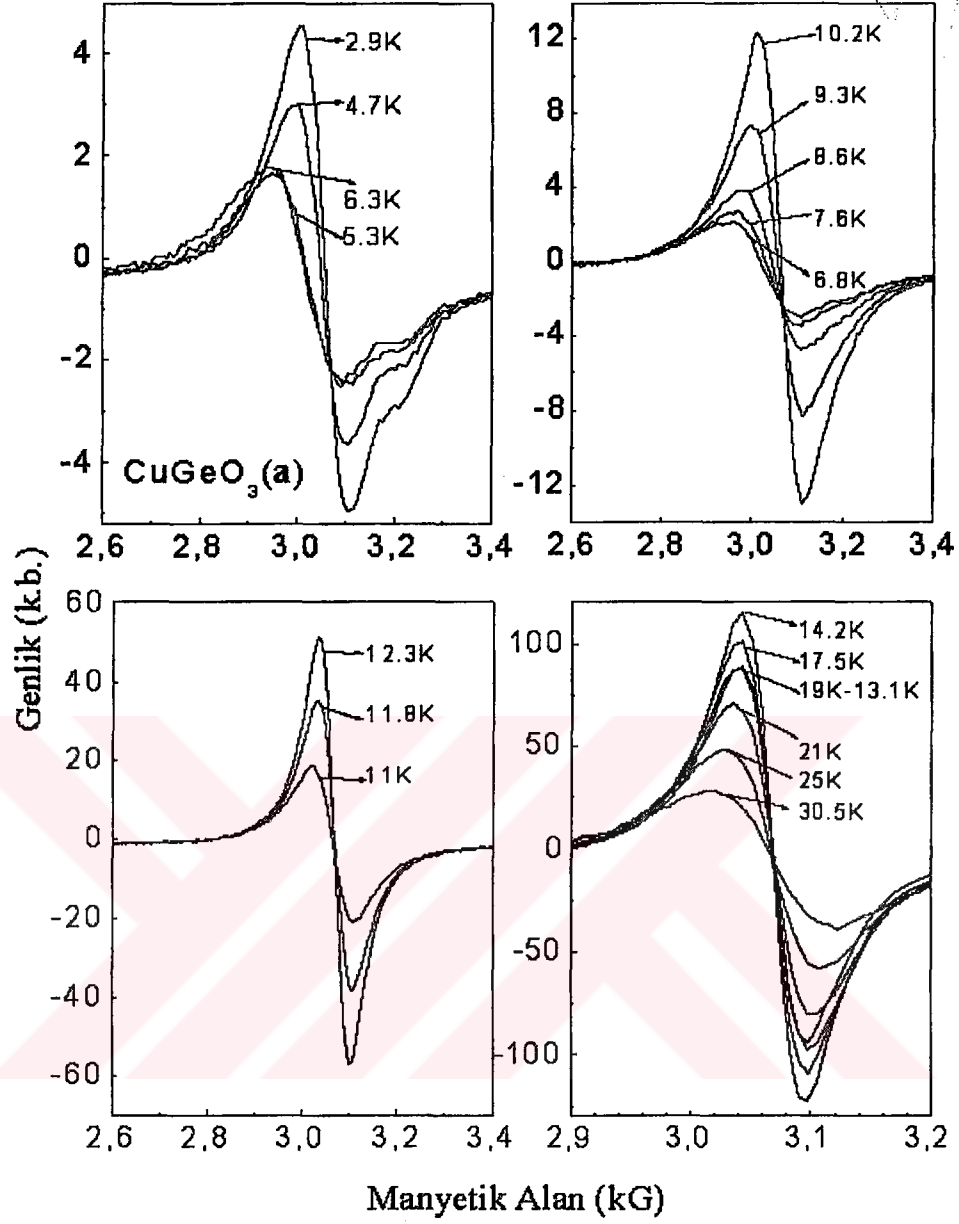
Bu bölümde, bilinen ilk inorganik spin Peierls CuGeO₃ tek kristalinin X-bant ESR spektrumları incelenmiştir. Örnek için kristalin herbir eksenindeki, hemen hemen aynı sıcaklıklardaki ESR spektrumları verilmiştir. ESR grafiklerinin hemen altında önemli olan sonuçlar üzerinde durulmuştur.

Sonraki bölümde ise ESR çizgi genişliği ve genliğin sıcaklığa karşı davranışı bütün eksenler için tek bir grafikte verildi. ESR spektrumlarından açık olarak görülemeyen bazı sonuçlar bu değerlendirmelerden ortaya çıkarılmıştır.

4.2.1. ESR Spektrumu

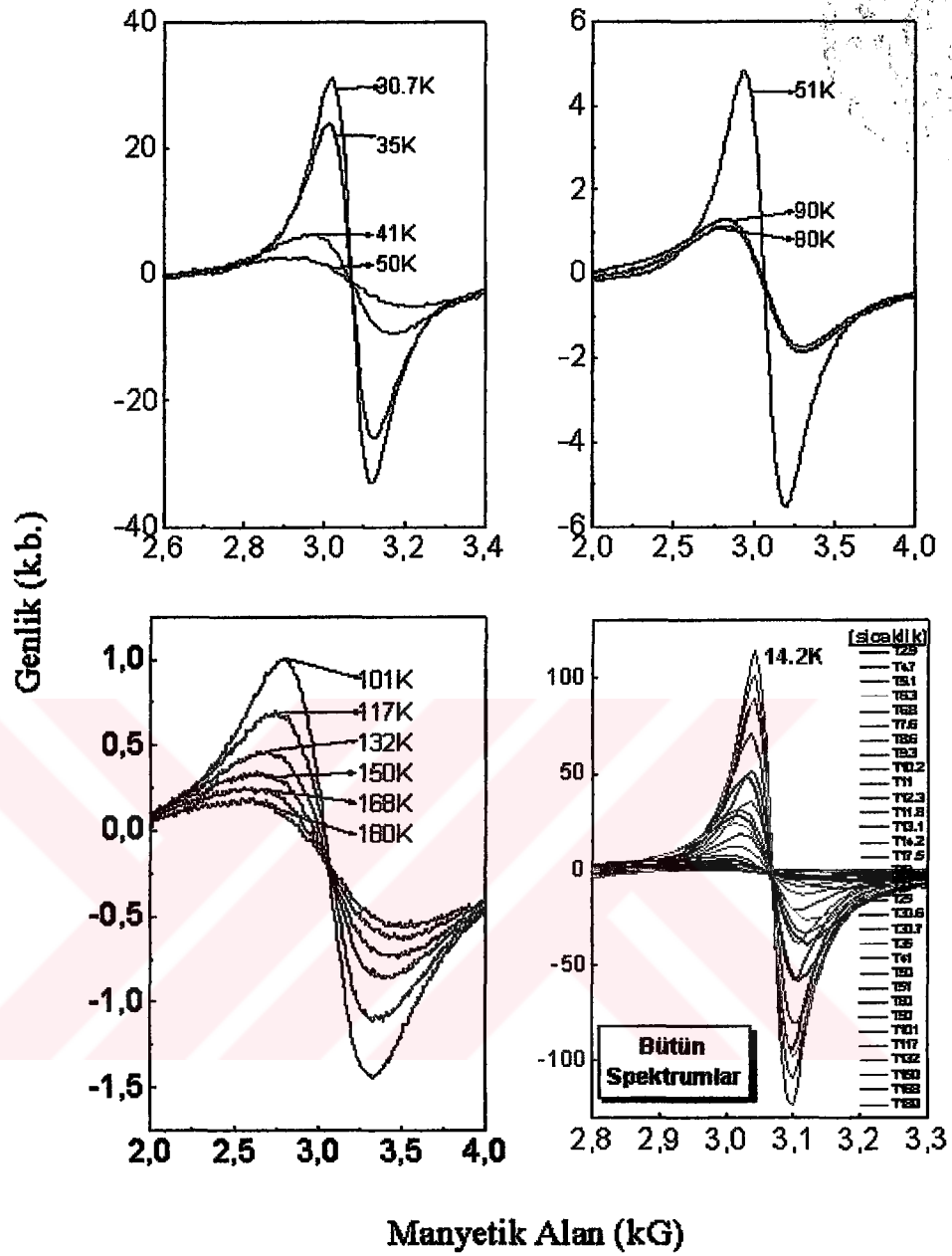
Şekil 4.1 ve 4.2' de CuGeO₃ tek kristalin, manyetik alanın a-eksenlerine paralel uygulanması sonucu artan sıcaklıkla kaydedilen ESR pikleri verildi. Şekildeki ESR spektrumlarına, artan sıcaklığa göre bakıldığında, düşük sıcaklık değerlerinde tek bir alanda rezonansa gelen spektrumların simetrik olmadığı gözlenmiştir. Dikkat edilirse şekil 4.1'de bu davranış 10K'e kadar devam etmiştir. Bu sıcaklıkta, ESR pikleri hemen hemen simetrik bir hal almış ve spektrum Lorentzian şekle uygun hale gelmiştir. 2.9-6.3K aralığında çizgi genişliğinde hafif bir artma olurken çizgi şiddetinde bir düşüş gözlenmiştir. 6.8-10.8K aralığındaki ESR spektrumlarında ise artan sıcaklıkla şiddetin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir.

11-12.3K sıcaklık aralığındaki ESR spektrumlarında ise spektrumlar rezonans alanlarına göre simetrik olup, şiddet burada da artan sıcaklıkla hızlı bir şekilde artmaya devam etmiştir. 11-12.3K sıcaklık aralığındaki bu değişimlerin sıcaklık 14.2K olana kadar devam ettiği görülmektedir. Ancak 14.2K ve daha yukarıdaki sıcaklıklardan sonra ki ESR spektrumlarında 30,5K'daki spektrumlar yine simetrik kalırken, şiddet hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Bu sıcaklık değerlerindeki çizgi genişliği için sonraki bölümde ele alınan çizgi genişliğinin davranışı kesimine bakılmalıdır. Burada çok açık gözlenemeyen çizgi genişliğindeki değişiklikler şekil 4.4'de daha detaylı olarak verilmiştir.



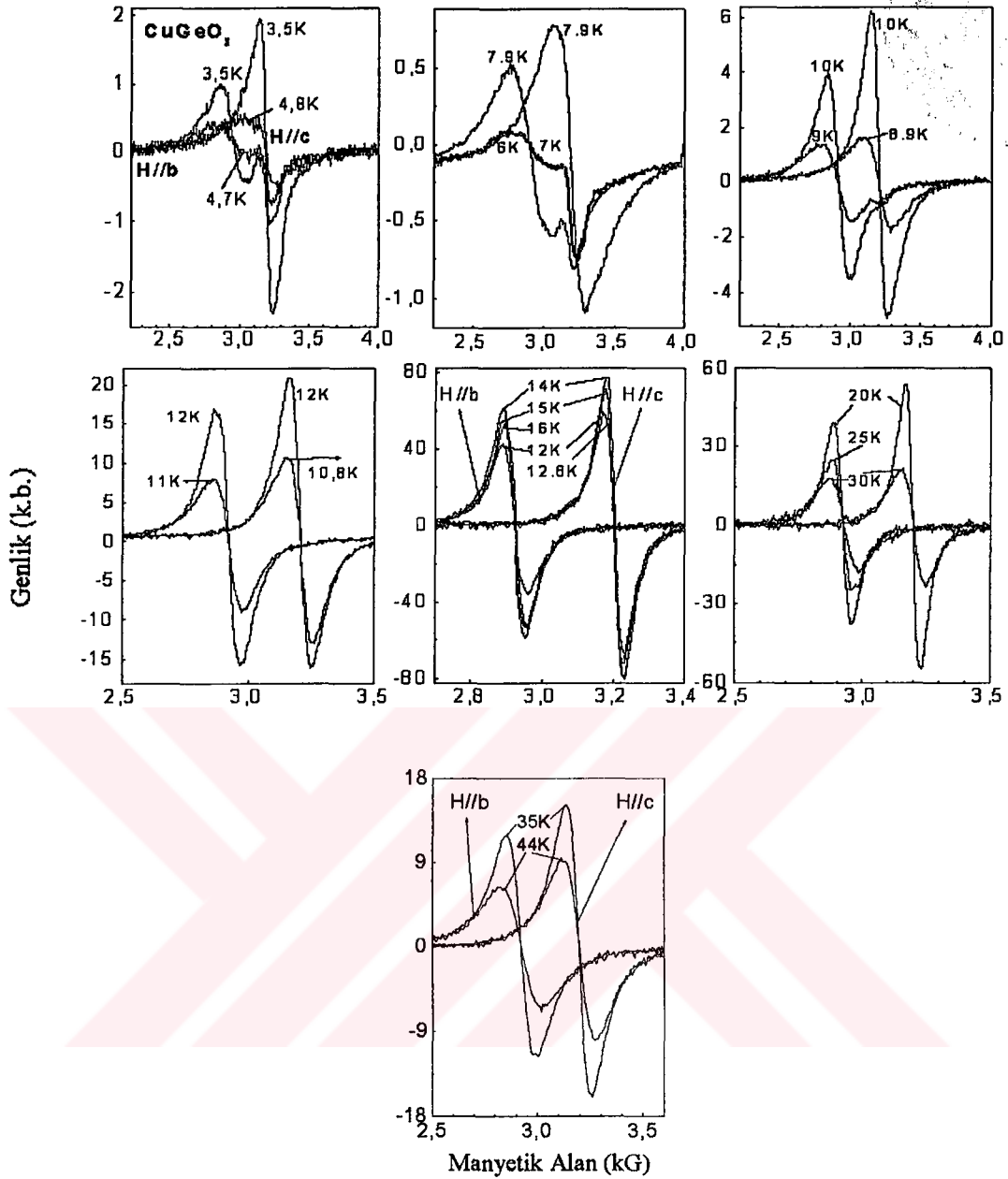
Şekil 4.1. CuGeO_3 tek kristalinin manyetik alanın a-eksenine paralel uygulanması sonucunda elde edilmiş 2.9-30.5K aralığındaki sıcaklığa göre gelişen ESR spektrumları.

Şekil 4.2’de 30.7K’nın üzerindeki sıcaklıklarda özellikle bütün spektrumlar simetrik kalmış ve çizgi genişliğinde doğrusal bir artışın olduğu gözlenmiş, şiddetindeki azalma 180K kadar devam etmiştir.



Şekil 4.2. CuGeO₃ tek kristalin manyetik alanın a-eksenine paralel uygulanması sonucunda elde edilmiş 30.7-180K aralığında, sıcaklığa göre gelişen ESR spektrumları. Renkli şekil bütün sıcaklıklardaki spektrumları göstermektedir.

Şekil 4.3'de ise manyetik alanın b, ve c-eksenlerine paralel alınması durumunda ESR spektrumları verilmiştir. Manyetik alan b-eksenine paralel uygulandığında ölçülen ESR spektrumları daha düşük alanda, c-ekseni için yüksek alanda görülmüştür.



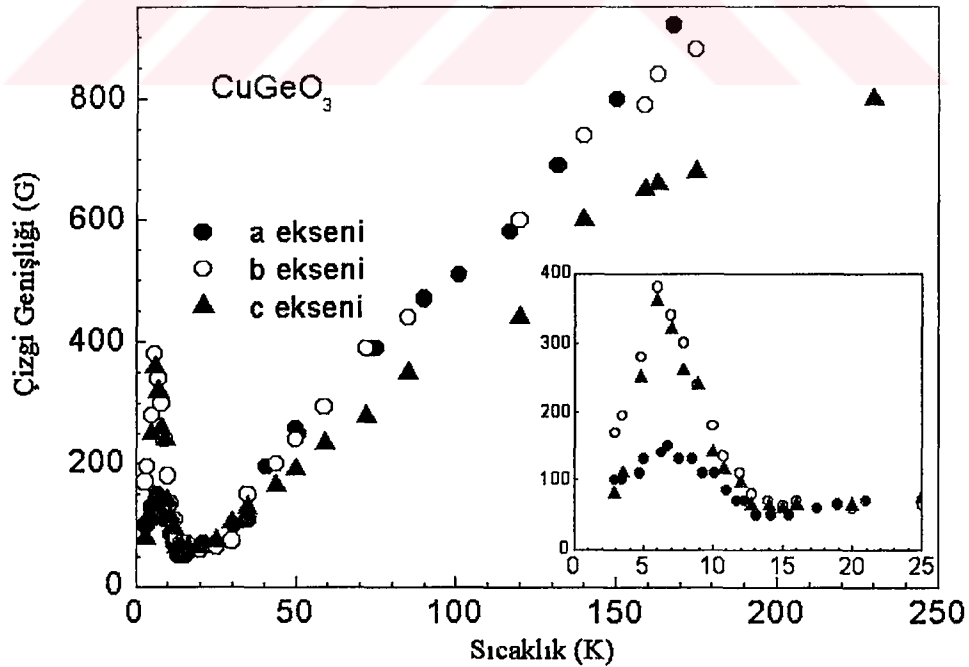
Şekil 4.3. CuGeO_3 tek kristalin manyetik alanın b- ve c-eksenine paralel uygulanması sonucunda elde edilmiş sıcaklığa göre gelişen ESR spektrumları.

Genel görünüş olarak spektrumların gidişatı bir önceki bölüm spektrumları ile uyumludur. Düşük sıcaklık bölgesinde a-ekseninden elde edilen spektrumlarda simetri görülmemekte ve 10K'e kadar bu davranış devam etmektedir. Burada şiddet değişimi artma yönünde olup, artan sıcaklıkla şiddetin artış hızı da artmaktadır. Diğer yandan, c-ekseninden elde edilen spektrumlar ise tek bir pik görülmekte ancak burada da yine simetri görülmemektedir. Bu spektrumlarda simetri özelliği 10K'den sonra görülmeye başlamıştır. Her iki eksen içinde 10K'den yüksek sıcaklıklarda ESR

spektrumları aynı sıcaklıklarda hemen hemen benzer davranış sergilemektedir. 10K'den sonra genliklerinde hızlı bir artış olmuş ve bu artış 14K değerinde maksimum değere ulaşmıştır. Şiddet değeri ESR spektrumlarında her iki eksen için (b,c) 15K ve daha yüksek sıcaklık değerlerinde azalmıştır. Bu azalmanın miktarı 30K değerlerine kadar hızlı olmuş, bu sıcaklıktan sonra şiddet değerleri ufak azalma göstermektedir. Spektrumlar bu değerlerde tam bir simetrik halde dir. Rezonans alan değerleride yüksek sıcaklıklarda tam olarak sabit kalmıştır. Yani yüksek sıcaklıklarda yapısal bir değişme yoktur.

4.2.2. ESR Çizgi Genişliği

Şekil 4.4'te, inorganik CuGeO_3 tek kristal örneğinin her üç eksen için çizgi genişliği sıcaklığın fonksiyonu olarak görülmektedir. Çizgi genişliği, 40-250K aralığında hemen hemen a, b, c-eksenleri için sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi 14K civarında SP geçişi hemen görülmektedir. Çizgi genişliği, spin-Peierls geçiş sıcaklığı (14K) altında da artmaktadır. Bu durum 7K-12K aralığında şekil(4.4) içindeki küçük şekilde açıkça gösterilmiştir.

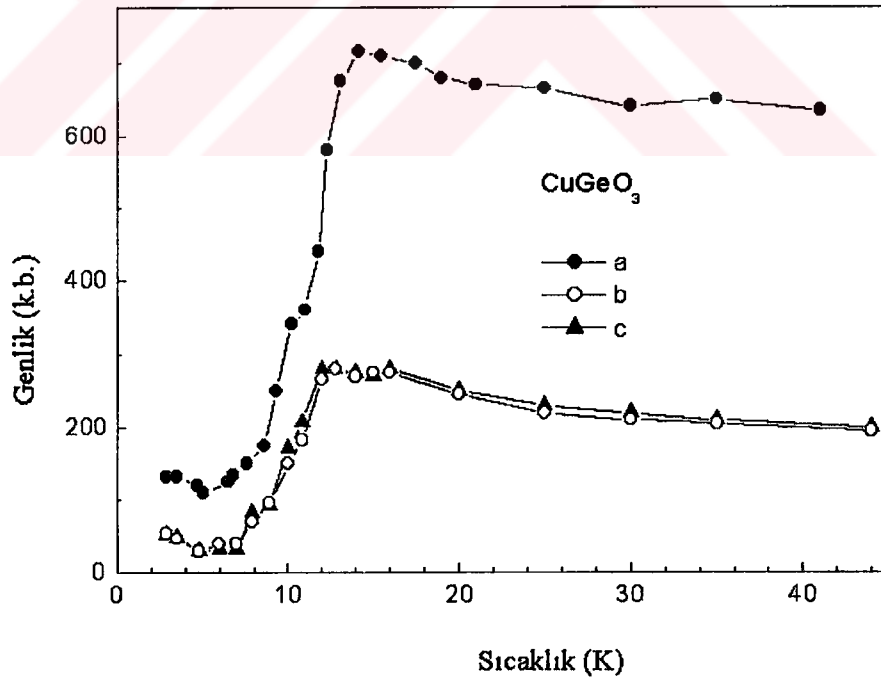


Şekil 4. 4. CuGeO_3 tek kristalin X-bant ESR çizgi genişliklerinin sırasıyla a-, b- ve c- eksenlerinde 9.5GHz de sıcaklığa göre değişimi.

Yüksek sıcaklığında çizgi genişliğindeki artma spin-fonon etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 7K civarında çizgi genişliği bir maksimum yapmaktadır. 7K den küçük sıcaklıklarda ise doğrusal olarak artan sıcaklıkla çizgi genişliği tekrar bir artma göstermiştir. Çok düşük sıcaklıklarda çiftlenmiş manyetik olmayan singletler artmaktadır. Ancak şunu da ifade etmek gerekir ki, düşük sıcaklıklarda zincirler arası kısa düzen etkileşmesi çizgi genişliğinin özelliğini belirlemektedir. Tek kristalde çizgi genişliğindeki genişlemenin en önemli nedenlerinden birisi de kirlilikler ve yapı kusurlarıdır.

4.2.3. ESR Genliği

Şekil 4.5'te, CuGeO_3 tek kristal örneğin her üç eksen içinde genliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak gelişimi görülmektedir. 20K'den büyük sıcaklıklarda, hemen hemen üç eksen için genlikte artan sıcaklıkla doğrusal bir azalma gözlenmiştir.



Şekil 4. 5. CuGeO_3 tek kristalin X-bant ESR genliklerin sırasıyla a-,b- ve c- eksenlerinde sıcaklığa göre değişimi.

Şekil 4.5'e dikkat edilirse 14K civarında ki SP geçişi hemen görülebilir. Genlik, spin-Peierls geçiş sıcaklığı (14K) altında çok hızlı bir şekilde azalma göstermiştir. 8-14K aralığında genlik, artan sıcaklıkla yaklaşık olarak üstel bir şekilde davranış sergilemektedir. 8-3K sıcaklık aralığında ise azalan sıcaklıkla hafif bozulmalar görülmektedir. Bu davranış diğer örneklerde de gözlenmiştir.

4.2.4. Sonuç

Elde edilen sonuç aşağıdaki şekilde açıklanmaktadır. Ortorombik bir kristalde c-ekseni boyunca dizilmiş manyetik iyonlar, $T < T_{SP}$ durumunda toplam spinleri sıfır olacak şekilde çiftlenmişlerdir. Bu çiftlenme birim hücrede c- eksenleri boyunca triplet veya singlet oluşturmuşlardır. Bunun sonucu genişçe aşağıda izah edildi.

ESR çizgi genişliğinin sıcaklık gelişiminden her üç eksen için de, 90-110K bölgesinde bir anormallik görülmektedir. 90-110K civarlarında çok belirgin olan çizgilerden sapmanın nedeni fonon yumuşamasından kaynaklanmaktadır. GeO_4 tetrahedranın köşelerinde O atomları vardır. İki tetrahedran c-ekseni boyunca GeO_3 içermektedir. GeO_3 zinciri ve CuO_2 zincirlerinin her ikisinde de O_2 atomları vardır. Burada c-ekseni boyunca manyetik Cu-Cu arasında antiferromanyetik etkileşme oluşmaktadır. $CuGeO_3$ örneğinin manyetik Cu-Cu arasındaki O atomları zincirdeki doğrusallığı bozacak şekilde dizilmişlerdir. Dolayısı ile manyetik Cu-O-Cu arasında bağlar bir açı oluşmaktadır. Bu açılar çizgi genişliğinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca manyetik Cu-Cu atomları arasındaki mesafe de çizgi genişliğinin artmasına katkıda bulunan nedenlerdendir[136,137]. Bu mesafe sıcaklıkla alındığında çizgi genişliği sıcaklığa bağlı olur. Bu özellik diğer bölümlerde açıklanan toz örneklerde de gözlenmiştir. Genel olarak 20-300K aralığında ESR çizgi genişliği her üç eksen için de hemen hemen doğrusal olarak değişmektedir. 14K civarında manyetik Cu-Cu çifti aralarında antiferromanyetik düzeni bozmayacak ve toplam spinleri sıfır olacak şekilde çiftlenmeye başlamışlardır. Bu sıcaklıkta kristalde c-ekseni boyunca bir spin-Peierls geçişi anlamına gelir. Şekil 4.3'teki küçük şekilde açıkça görüldüğü gibi, düşük sıcaklık bölgesinde de bazı değişimler görülmüştür. Bu ise antiferromanyetik bir düzen ve SP sistemlerinde beklenen bir durumdur. Yine burada düşük

sıcaklıklardaki değişmeye, sistemdeki kısa düzenli bir yapının olmasından kaynaklanmış olması muhtemeldir.

Ortorombik kristallerdeki spektrumu açıklamak için, antiferromanyetik bir zincirde, moleküler-alan yaklaşımı (molecular-field approximation, MFA) ve altörgü manyetizasyon için Landau-Lifshitz denlemi kullanılmıştır[138, 26]. Manyetik spinler için ESR deneylerinden sırasıyla a-doğrultusu kolay (easy), c-ikinci kolay (second easy) ve b-'de zor (hard) eksenler olduğu görülmektedir. Spin dalga teorisi kullanılarak bu eksenlere ait rezonans alanlarının frekansları aşağıdaki gibi elde edilebilir:

$$1) \mathbf{H} // \mathbf{a}, H < (2H_e H_{a1} / \alpha)^{1/2} : \alpha = 1 - \chi_{||} / \chi_{dik}$$

$$(\nu_{1,2} / \gamma)^2 = \frac{1}{2} \left[\begin{aligned} & (1 + \alpha^2)^2 H^2 + 2H_e H_{a1} + 2H_e H_{a2} \\ & \pm \left((1 - \alpha^2)^2 H^4 + 2(1 + \alpha)^2 (2H_e H_{a1} + 2H_e H_{a2}) H^2 \right)^{1/2} \\ & + (2H_e H_{a1} - 2H_e H_{a2}) \end{aligned} \right]$$

$$2) \mathbf{H} // \mathbf{a}: H > (2H_e H_{a1} / \alpha)^{1/2}$$

$$(\nu_1 / \gamma)^2 = H^2 - 2H_e H_{a1}$$

$$(\nu_2 / \gamma)^2 = 2H_e H_{a2} - 2H_e H_{a1}$$

$$3) \mathbf{H} // \mathbf{c}:$$

$$(\nu_1 / \gamma)^2 = H^2 + 2H_e H_{a1}$$

$$(\nu_2 / \gamma)^2 = 2H_e H_{a2}$$

$$4) \mathbf{H} // \mathbf{b}:$$

$$(\nu_1 / \gamma)^2 = H^2 + 2H_e H_{a2}$$

$$(\nu_2 / \gamma)^2 = 2H_e H_{a1}$$

Burada, H_e , H_{a1} ve H_{a2} sırası ile değiş-tokuş, birinci ve ikinci anisotropi alanlarıdır.

ν_1 ve ν_2 antiferromanyetik rezonansa spinlerin rezonans frekanslarıdır.

$H_{SF} = (2H_e H_{a1} / \alpha)^{1/2}$ şeklinde tanımlanan alan da spin-flop alanı olarak tanımlanır.

Bu tarz bir spin flop geçişı ileride anlatılacağı gibi Ni katkılı örnek olan $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ te gözlenmiştir. Bunun için 4.4. bölüme bakılmalıdır. Ancak burada uygulanan alan ve anisotropi alanlarının, değiş-tokuş (exchange) alanından çok küçük olduğu düşünölebilir.

Yine burada düşük sıcaklık bölgesinde ($T < T_{SP}$) ESR genliğinde hafif bir bozulma gözlenmiştir. 8-14K aralığında genlik sıcaklıkla üstel olarak hızlı bir artış göstermiş ve 14K de maksimumdan geçmiştir. ESR spektrumundaki bu durum spin-Peierls geçişini daha açık olarak göstermektedir.

4.3. Zn Katkılı Toz Sistemler ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_3$, $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04, 0.10$)

Bu bölümde inorganik spin-Peierls $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_3$ sistemlerinin farklı konsantrasyonlarda ki ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04, 0.10$) toz örneklerinin X-Band ESR spektrumları incelenmiştir. Herbir örneğin ESR spektrumların düşükten yüksek sıcaklığa doğru gelişimi verilmiştir. Bu spektrumlarda görülen fiziksel anlamları hemen ilgili bölümlerde izah edilmiş ve önemli olan noktalar üzerinde durulmuştur. Özellikle düşük sıcaklık bölgesinde bütün örneklerden seçilerek elde edilen ESR spektrumlarından yeni bir şekil(4.11) elde edilmiştir. Zn^{2+} iyon katkı miktarlarına göre herbir örneğin diğerleri ile karşılaştırılması genişçe izah edilmiştir. Benzer ve farklı durumlar üzerinde durulmuş ve dikkat çeken noktalar ön plana çıkarılmıştır. Bu önemli noktalardan bir tanesinin, spin-Peierls sıcaklığının altında saf örnek için ESR spektrumun üç pik'e yarılmasıdır.

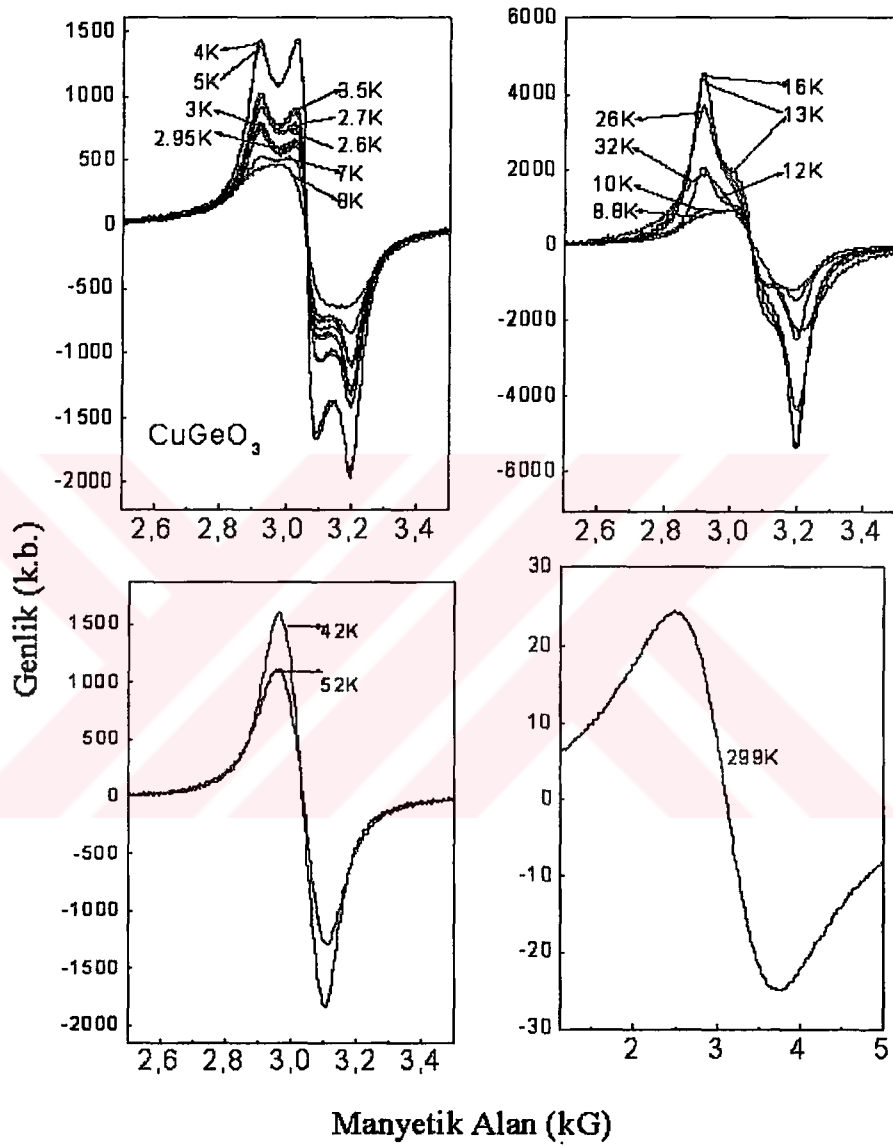
ESR çizgi genişliklerinin sıcaklığa karşı davranışları sonraki (4.3.7) bölümde verilmiştir. Bunun için yukarıda bahsedilen örneklerin herbir sıcaklıktaki ESR spektrumu kullanılmıştır. ESR spektrumunda açıkca fark edilemeyen noktalar, özellikle çizgi genişliği ile ilgili olanları bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Daha sonra da, yine ESR spektrumları kullanılarak ESR genliklerinin sıcaklığa göre gelişimi bölümde 4.3.8'de incelenmiştir. Bu bölümde ESR genlikleri açık bir şekilde görülmüş ve farklı örneklerin genlikleri ile çok kolay bir şekilde karşılaştırması yapılmıştır. Özellikle de düşük sıcaklık bölgesindeki farklı örneklerin genliklerindeki değişimler ve davranışlar detaylıca izah edilmiştir.

Son bölümde (4.3.9), geçiş sıcaklıklarının katkı miktarlarına göre, literatürde olduğu gibi faz diyagramı incelenmiştir. Burada üç farklı faz olan paramagnetik, spin-Peierls ve antiferromanyetik faz bölgeleri açıkca gözlenmiştir. Faz diyagramının da herbir bölgeye ait geçiş sıcaklıklarının Zn katkı miktarlarına göre davranışı açık bir şekilde gösterilmiştir.

4.3.1. Saf CuGeO_3 'ün ESR Spektrumları

Şekil 4.6'de 2.6K-8K sıcaklık aralığında, saf CuGeO_3 toz örneğin ESR spektrumları görülmektedir. ESR sinyalleri çok düşük sıcaklıklarda üç pik olarak gözlenmiştir. Bu davranış 7-8K aralığına kadar devam etmiştir.



Şekil 4. 6. Saf CuGeO_3 toz örneğinin X-bant ESR spektrumların sıcaklığa göre gelişimi.

ESR spektrumları 5-6K civarında hemen hemen aynı rezonans alanında olmakla beraber bu sıcaklıklardan sonra şiddetin arttığı ve çizgi genişliğinin azaldığı gözlenmiştir.

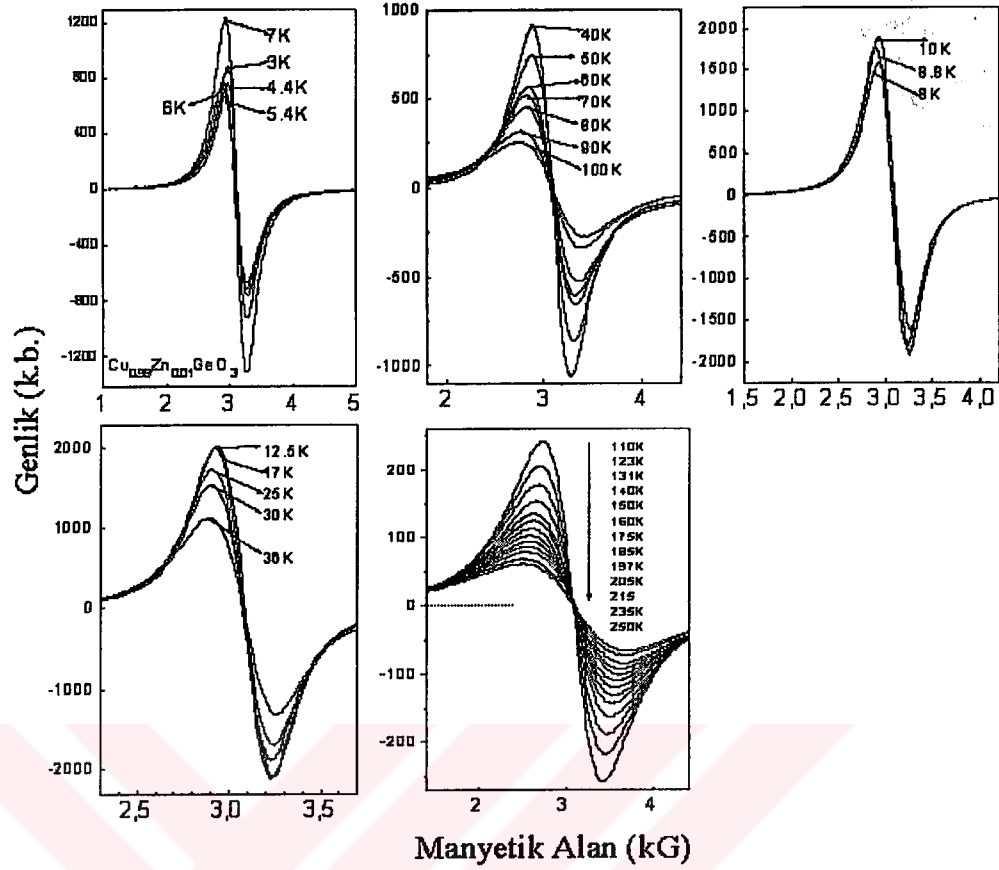
8.8-32K sıcaklık aralığında düşük sıcaklık değerlerinde saf örneğin ESR spektrumlarında üç pik özelliğinin artan sıcaklıkla kaybolmaya başladığı gözlenmiştir. Yani bu üç çizgi genişlilerinden üst-üste binen çok daha geniş tek bir pik halini almıştır. Rezonans alan değerlerine göre spektrumlar simetriktir. Bu sıcaklıklarda çizgi genişliği azalmış 9K civarında davranış değiştirmiştir. Genlik 10K'ya kadar belirli bir düzeyde gitmiş ve bu sıcaklıktan sonra 14K'ya kadar yaklaşık olarak üstel bir şekilde devam etmiştir. 14K'nın hemen üzerinde olan bir sıcaklık aralığında sonra belirli değerde kaldığı görülmüştür.

42K ve 52K sıcaklıklarında saf örneğin için ESR spektrumları tek bir pik ve rezonans alanlarına göre de simetrik olduğu görülmüştür. Artan sıcaklıkla genlik azalmıştır. 299K'de tek pik özelliğinin devam ettiği buna karşı şiddetin düşük sıcaklık ESR piklerindeki gibi çok daha fazla düştüğü ve çizgi genişliğinin çok büyüdüğü tesbit edilmiştir.

4.3.2. $\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{GeO}_3$ 'ün ESR Spektrumları

Şekil 4.7'de %1 Zn^{++} iyon katkılı ($\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{GeO}_3$) örneğin 12.5-36K aralığındaki ESR spektrumlarına dikkatlice bakıldığında, şiddetin 12,5K'ya kadar arttığı, 12.5K ve bu civarda bir duraklama olduğu ve 17K dan sonra düzenli bir şekilde düştüğü görülür. Çizgi genişliği bu sıcaklık aralığında hemen hemen sabit kalmakla beraber sıcaklık arttıkça artar. 40-100K aralığında ESR spektrumlarının her bir sıcaklık değerinde tek pik olarak Lorentzian çizgisine uyduğu görülmektedir. Bu bölgede şiddetin monotonik olarak düştüğü ve çizgi genişliğinin de neredeyse doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir.

Aynı örneğin ESR spektrumlarının 110-250K aralığında çok simetrik oldukları ve rezonans alanlarının tek bir nokta olduğu görülmüştür. Buradaki özellikler yukarıda izah edilen 40-100K aralığındaki davranışlara nitel olarak benzemektedir.



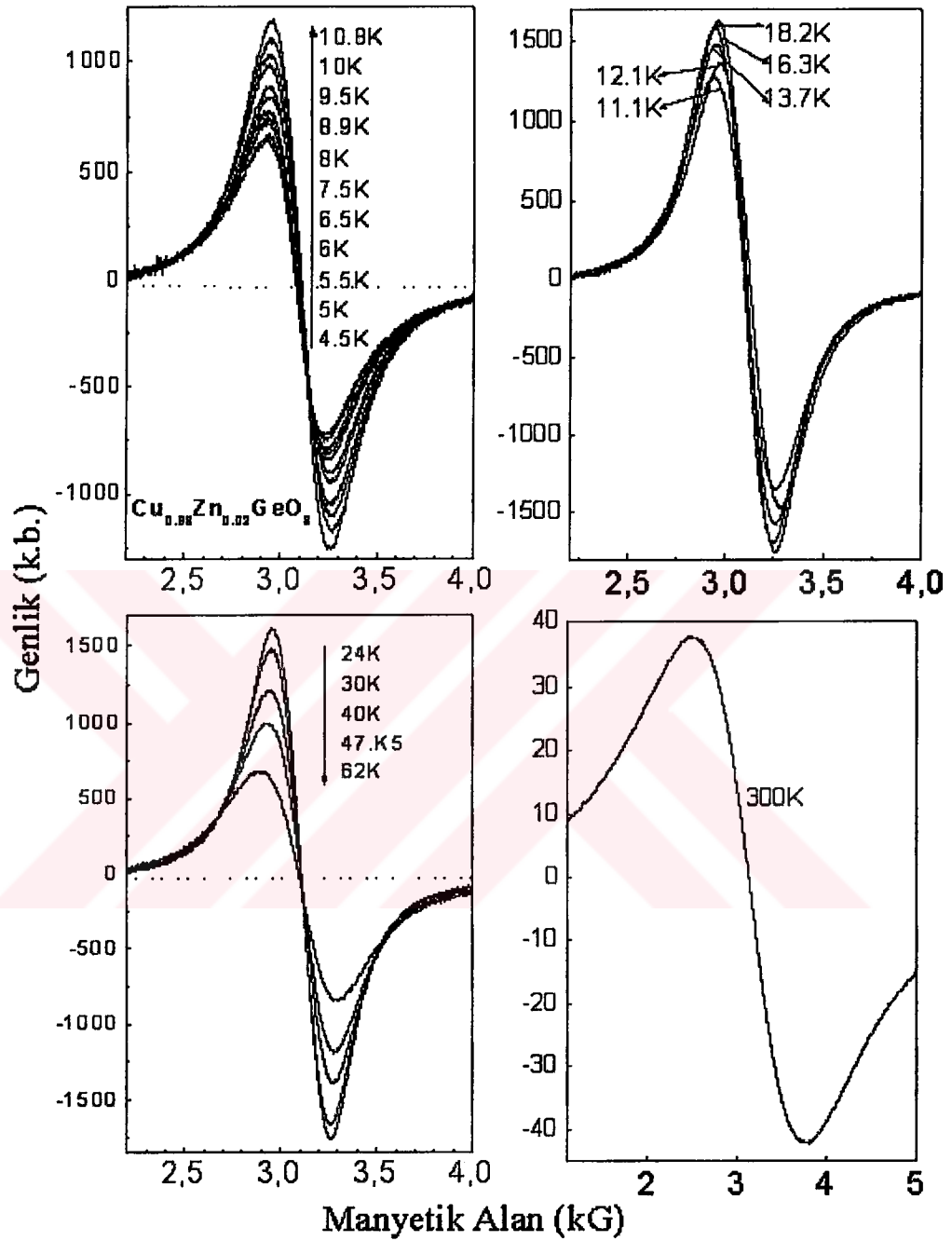
Şekil 4. 7. Saf $\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{GeO}_3$ toz örneğinin X-bant ESR spektrumların sıcaklığa göre gelişimi.

4.3.3. $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ 'ün ESR Spektrumları

$\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ örneğinin 4.5K-10.6K sıcaklık aralığında ESR spektrumlarında artan sıcaklıkla oluşan değişmelerin, bir önceki bölümde anlatılan genel spektrum yapısı ile benzer davranış sergilediği şekil 4.8'den görülmektedir. 11.1-18.2K sıcaklık aralığındaki ESR spektrumlarından, genliğin artış gösterse de 14K civarında bu artışın azaldığı gözlenmiştir. Bu sıcaklık bölgesinde ESR spektrumlarından bir geçiş olduğu anlaşılmaktadır.

24K-62K aralığında şiddette çok düzenli bir davranış görülmektedir. Bunlardan ilk olarak 0.02 katkılı toz örnek' te bu aralıkta ki sıcaklık bölgesinde şiddetin azalan sıcaklıkla hemen hemen belli bir oranda azaldığı buna karşılık ise çizgi genişliğinin yine yaklaşık olarak belli bir düzende arttığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığına dikkat edilirse, bir önceki şekile göre spin-Peierls geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık bölgesidir. Yukarıda 14K civarında açıkça ESR

spektrumlarından çizgi genişliği hakkında bilgi vermek zor görülmektedir. Bu davranış yaklaşık olarak bu örneklerin ortak özelliği olarak ortaya çıkmaktadır.

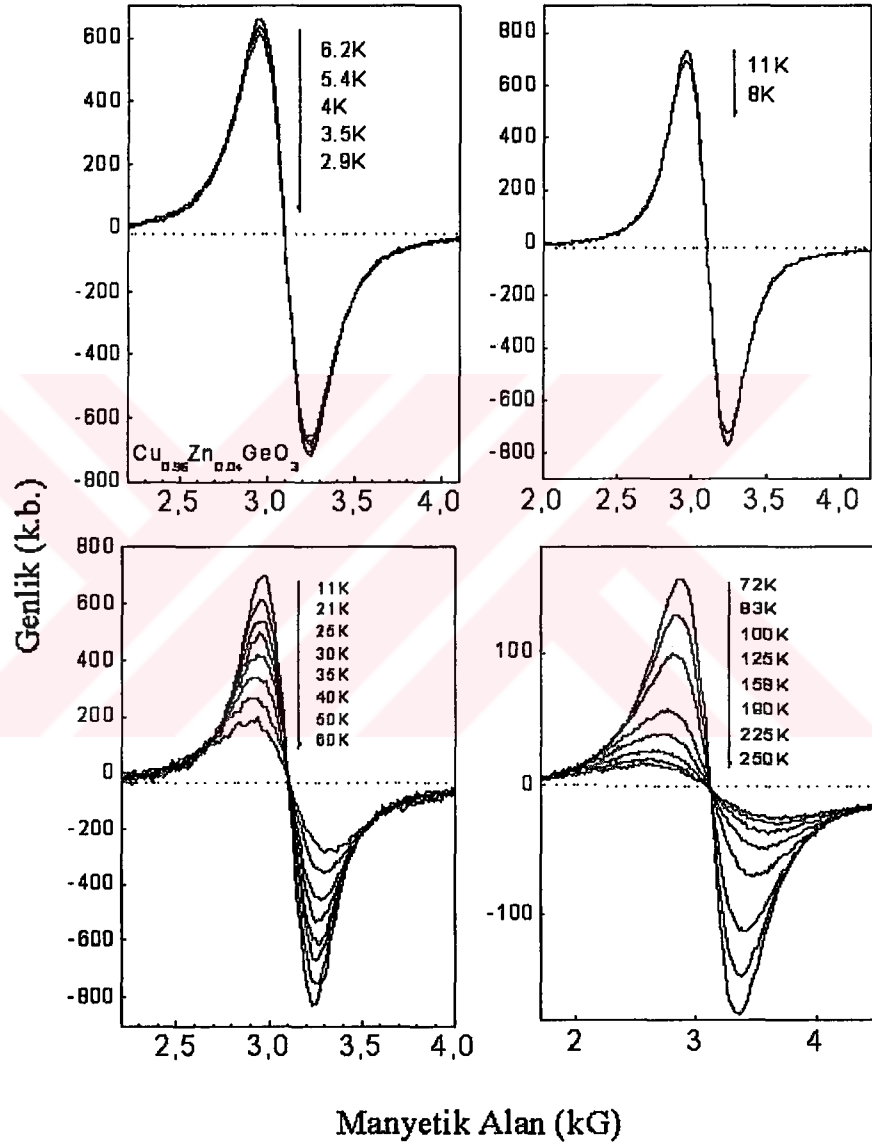


Şekil 4. 8. $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ saf toz örneğinin X-bant ESR spektrumların sıcaklığa göre gelişimi.

Ayrıca oda sıcaklığında spektrum simetrik olduğu, şiddetin çok azaldığı buna ramen çizgi genişliğinin çok arttığı görülmektedir.

4.3.4. $\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{GeO}_3$ 'ün ESR Spektrumları

Özet olarak 0.04 katkılı toz $\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{GeO}_3$ örneğinin X-Band ESR spectrumlarının, 2.9K-6.2K sıcaklık aralığında rezonans alanlarına göre yaklaşık olarak simetrik olduğu, genlikte artan sıcaklık ile küçük değişmelerin olduğu ve çizgi genişliğinde hemen-hemen bir değişimin olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 9. $\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{GeO}_3$ saf toz örneğinin X-bant ESR spektrumlarının sıcaklığa göre gelişimi.

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi $\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğinin X-Band ESR spectrumlarının 8K, 11K sıcaklık aralığında yine rezonans alanlarına göre simetrik

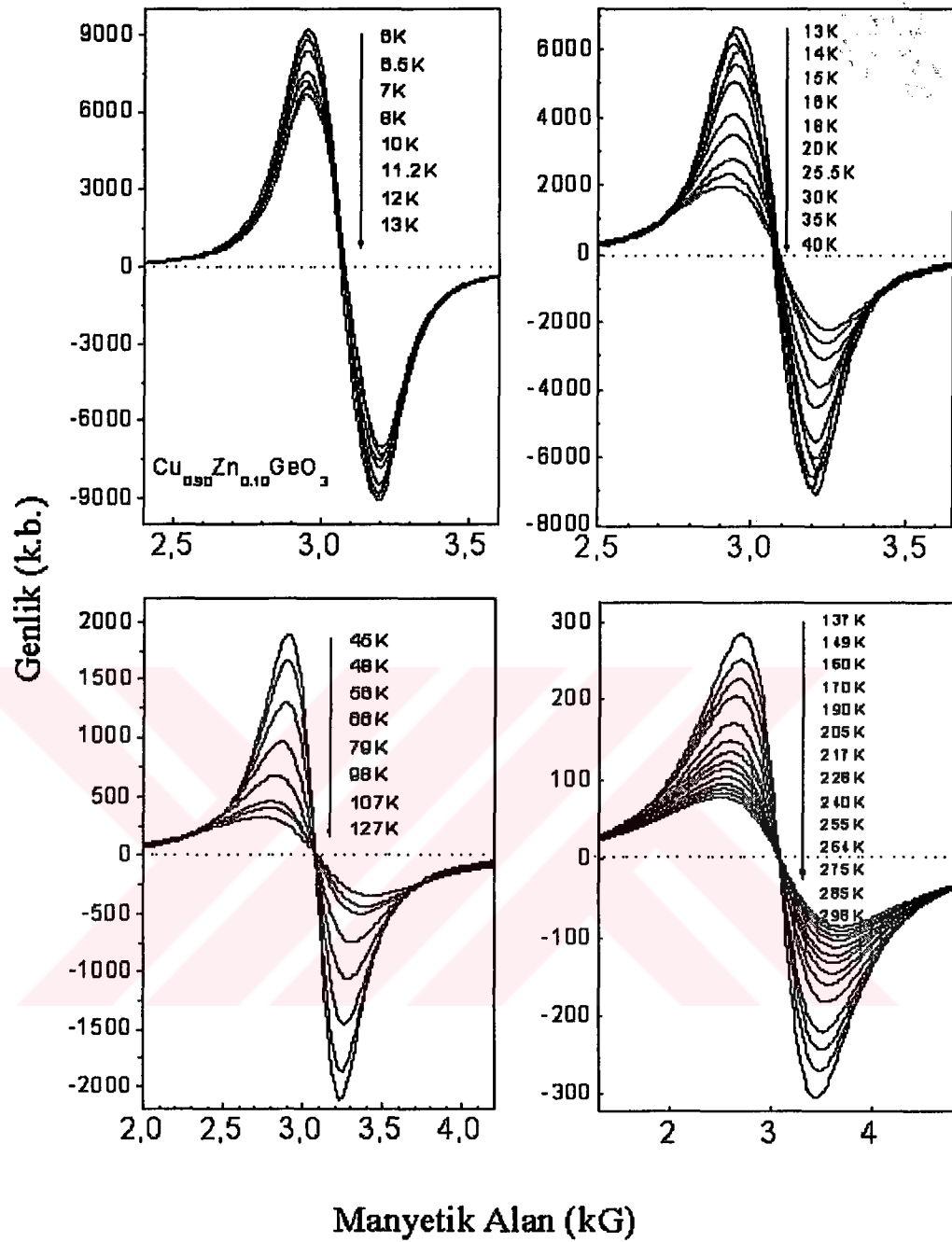
olduğu ve genliğinde artış olurken, çizgi genişliğinde değişme olmadığı gözlenmiştir.

4.3.5. $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{GeO}_3$ 'ün ESR Spektrumları

Şekil 4.10' de görüldüğü gibi $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{GeO}_3$ toz örneğinin 6K-13K aralığındaki ESR spektrumları, bundan önceki bölümlerde anlatılan ESR spektrumların gösterdiği benzer davranışını bozmamıştır. ESR genliklerine dikkat edilirse 13K'e kadar düzenli bir azalmanın olduğu görülmektedir. Buna ramen genel olarak çizgi genişliği sabit kaldığı görülmektedir. Ancak 13K civarında genlikteki azalma sabit bir değere doğru gittiği görülmektedir.

13-40K aralığındaki $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{GeO}_3$ örneğin ESR spektrumlarında; 14K civarında genlikteki durağan özellik devam ederken artan sıcaklıklarda ki ESR spektrumlarından, tekrar genlikteki azalma açıkça gözlenmektedir. Burada SP geçişi tesbit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki ESR spektrumlarında genlikteki düşüşün, düşük sıcaklık bölgesindeki ESR spektrumlarının genlikleri ile kıyaslandığında, daha yavaş olduğu gözlenmektedir. Ancak özellik daha detay olarak sonraki bölümde genliğin sıcaklığa göre değişim grafiklerinden görülmektedir.

0.10 katkılı toz $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{GeO}_3$ örneğinin 40K-127K aralığındaki ESR spektrumlar da, genel olarak bir önceki şekildeki davranışı gösterdiği ve çizgi genişliğinin bir düzeyde arttığı görülmektedir.

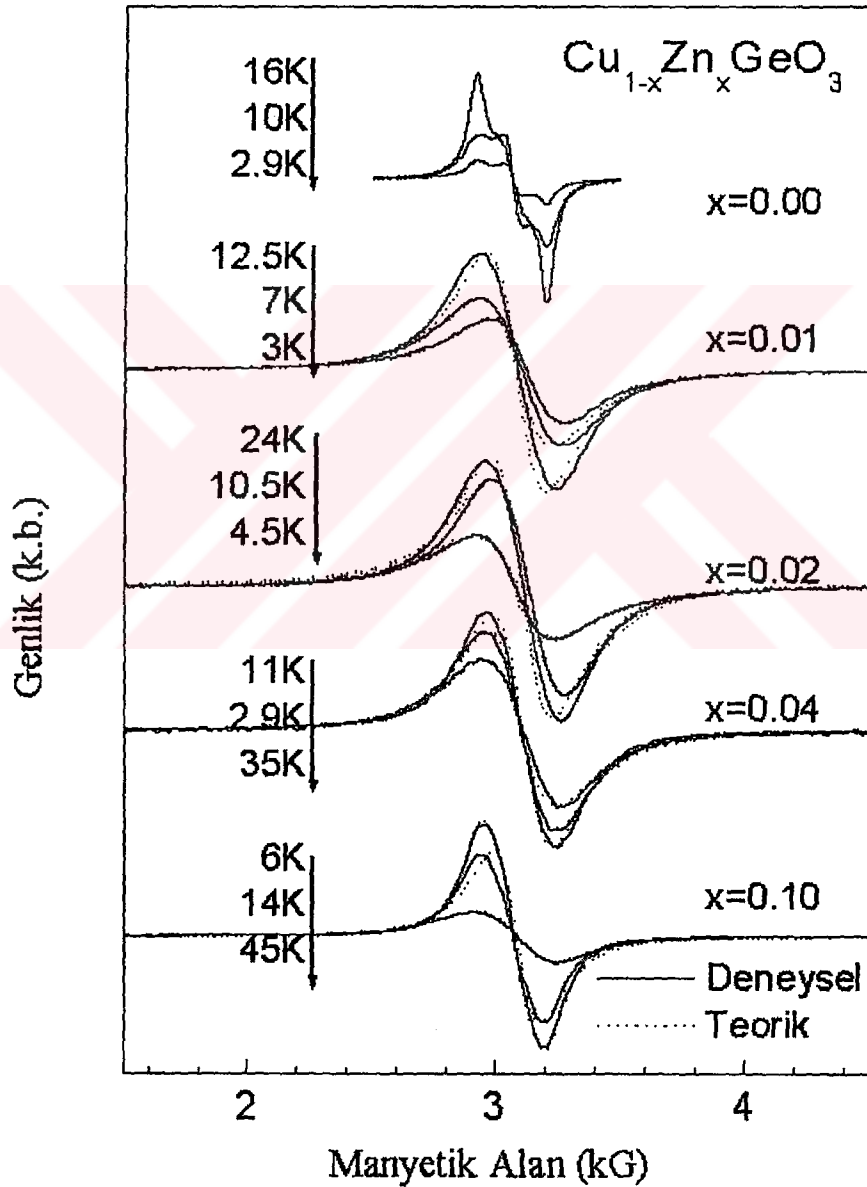


Şekil 4. 10. $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{GeO}_3$ saf toz örneğin X-bant ESR spektrumlarının sıcaklığa göre gelişimi.

$\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{GeO}_3$ örneğinin 137-298K aralığındaki ESR spektrumlarında monoton bir davranış göze çarpmaktadır.

4.3.6. Farklı Konsantrasyon Zn^{2+} Katkılı Sistemlerin ESR Spektrumların Karşılaştırması

Manyetik olmayan Zn katkılı SP ($\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$) örnekler ve saf örneklerin ESR spektrumları bazı yönleri itibari ile birbirlerine benzemektedirler. Ancak Saf örneğin düşük sıcaklıklarda gözlenen ESR spektrumları üç pike yarılmaktadır. Bu özellik önceki referanslarda da vardır[45,139].



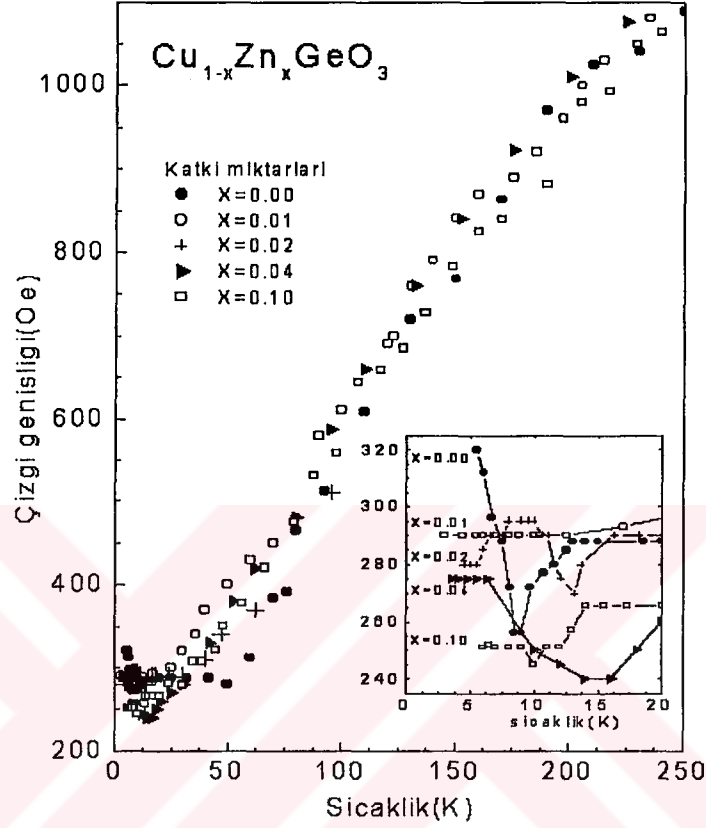
Şekil 4. 11. Sırası ile Zn-katkı miktarlarına göre $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ ve 0.10) örneğinin X-bant ESR spektrumlarının sıcaklığa göre gelişimi. Burada düz çizgiler deneysel pikleri, kesikli çizgiler ise Lorentzian eğrisine göre hesaplanan teorik pikleri göstermektedir.

Farklı miktarlarda katkı yapılmış örneklerin bütün sıcaklık değerlerindeki ESR spektrumlarının Lorentzian çizgisine uyduğu gözlenmiş ve fortran programlama dili kullanılarak fit yapılmıştır[Şekil 4.11]. Katkı yapılmamış örneğin çizgi genişliğinin diğer farklı katkı yapılmış ESR spektrumları ile karşılaştırıldığında, oldukça dar olduğu görülmektedir. Katkı yapılmamış örneğin düşük sıcaklık bölgesindeki üç pik özelliğinden yararlanarak g-faktörü 20K civarında[140], $g_a=2.17$, $g_b=2.28$, ve $g_c=2.11$ olarak gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde, özellikle 40K'den daha yüksek sıcaklık bölgesinde, üç pik genişleyerek üst üste binmeler görülmemekte ve tamamen katkılı örneklerin gösterdiği davranış gibi tek pik olarak ortaya çıkmaktadır. Genel bir davranış olarak bütün örnekler için ESR spektrumlarına bakıldığında, oda sıcaklığından itibaren ESR çizgi genişliği daralmakta ve buna karşı genlik düzenli bir artma göstermektedir. Saf örnekler için tam olarak rezonans alan değerlerine bakıldığında $T_c=14$ K civarında bir spin-Peierls geçişi gözlenmektedir. Özellikle $x=0.01$ ve $x=0.02$ oranında katkı yapılmış örnekler için çizgi genişliğinde kuvvetli bir değişme gözlenmiştir.

4.3.7. Zn^{2+} İyon Katkılarına Bağlı ESR Çizgi Genişliklerinin Karşılaştırması

Sırası ile saf ve yüzdelik miktarlarına göre 0.01, 0.02, 0.04, 0.10 farklı Zn^{2+} konsantrasyonlardaki toz ($Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$) örneklerin ESR çizgi genişliklerinin sıcaklık bağımlılıkları Şekil. 4.12' de gösterilmiştir. Genel olarak Zn^{++} katkılı bütün örneklerin ESR çizgi genişliklerinin kritik sıcaklık altında azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda T_c değerlerinde katkılı numuneler için değişimler belirlenmiştir. Oda sıcaklığından başlayarak, azalan sıcaklık değerlerinde bütün örnekler için çizgi genişliği yaklaşık olarak doğrusal bir şekilde azaldığı tesbit edilmiştir. Bu doğrusal azalma özelliğinin 90K-120K civarında bir bozulma yaptığı da görülmüştür. Bu davranış fonon gevşemesi olarak adlandırılmaktadır. Bu özellik genliğin sıcaklık fonksiyonu olarak şekil 4.13' de daha açık olarak görülmektedir. Bu durumu bir sonraki bölümde daha genişçe anlatılacaktır. Bundan başka ESR çizgi genişliğinde küçük de olsa farklı bozulmalar olmuştur, ayrıca 6K'nin aşağısında küçük bir

bölgede çizgi genişliğinde ufak bir artış gözlenmektedir. Bu kalıcı özellik magnetic olmayan iyonların katkısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 12. Sırası ile Zn-katkı miktarlarına göre $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ ve 0.10) için ESR çizgi genişliklerinin sıcaklığa göre değişimi.

Şekil. 4.12'deki küçük şekilde 20K'nin altında küçük bir sıcaklık bölgesinde bütün örnekler için çizgi genişliklerinin sıcaklık bağımlılıkları daha açık görülmektedir. Saf örneğinin çizgi genişliğinin sıcaklık bağımlılığının gösterildiği şekle dikkatlice bakıldığında, 5K-9K aralığında sıcaklık artarken keskin bir düşüş olduğu görülür.

%2 Zn^{++} katkılı CuGeO_3 örneğin çizgi genişliğinin sıcaklık bağımlılığı 20K den küçük bölgede, daha farklı bir davranış sergilemektedir. Bu özellik nerede ise

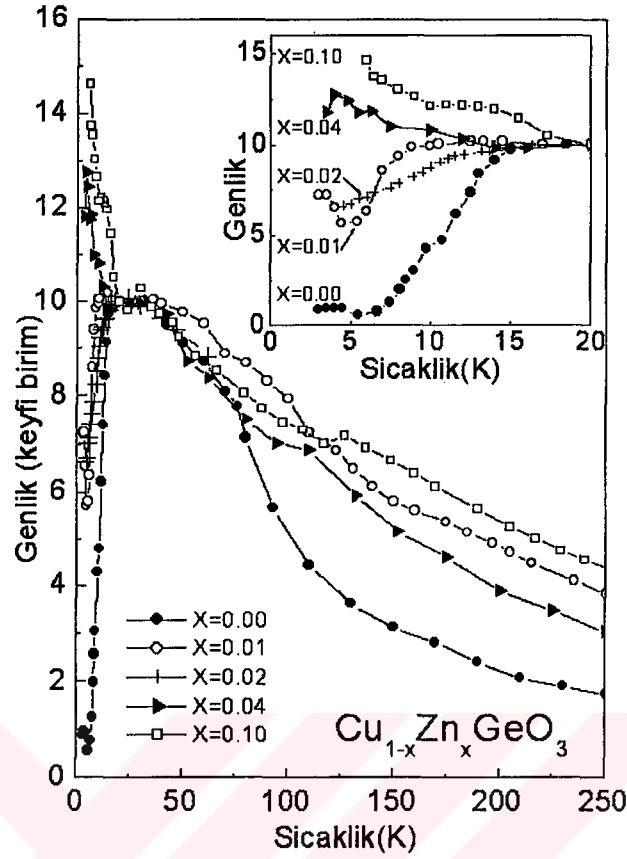
osilasyona benzemektedir. Bu tür bir davranışın diğer dört örnekte olmadığı açıkça görülmektedir.

0.04 Zn^{++} katkılı örnek için, çizgi genişliği 6K'e kadar değişme göstermezken, bu sıcaklıktan itibaren 14K'e kadar yumuşak bir azaldığı görülmektedir. 14K'den yukarıda ise artmakta ve 90K-100K civarındaki doğrusallıktan sapmalar açıkça görülmektedir.

0.10 Zn^{++} katkılı toz $CuZnGeO_3$ örneğin çizgi genişliği 10K civarında bir değişme gösterse de, 14K'den küçük bölgede hemen hemen sabit kalmaktadır. 14K civarında artan sıcaklık değerleri ile artmakta ve bu sıcaklıktan sonra küçük bir sıcaklık aralığında değişme gözlenmese de artan sıcaklıkla oda sıcaklığına kadar diğer bütün örneklerin gösterdiği ESR çizgi genişliği davranışını göstermektedir.

4.3.8. Zn^{2+} İyon Katkılarına Bağlı ESR Sinyal Genliklerinin Karşılaştırması

Manyetik alana göre ikinci türevi olan soğurma eğrisinden elde edilen genlik için değerler Şekil 4. 13'te sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Bütün örnekler için genlik, oda sıcaklığından itibaren azalan sıcaklık ile yaklaşık $1/T$ ile arttığı görülmektedir. Bu artış SP geçiş sıcaklığı bölgesine kadar devam etmektedir. Burada SP geçişi gözlenmiştir ($T_{SP}=14K$). 20K-300K aralığında $1/T$ ile genlikteki sıcaklıkla azalma 90K-100K civarında yine çizgi genişliğinde olduğu gibi bozulmaya uğradığı görülmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde ki davranış daha fazla değişme göstermektedir bu durumda şekil 4.12 içindeki küçük şekilden izah edilmiştir. Saf örnek için elde edilen 100K civarındaki bir anormallik, kristal örnekte de vardı. Genel açıklama yaklaşık olarak aynı nedene dayanır ve bu da fonon yumuşamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.13. Sırası ile Zn-katkı miktarlarına göre $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ ve 0.10) örneklerinin genliklerinin sıcaklığa göre değişimi.

Katkı yapılmamış örnek için 8K'e kadar artan sıcaklıkla ESR genliğinde bir değişme görülmezken bu sıcaklıktan sonra 14K'e kadar açıkça yaklaşık bir üstel bağımlılık görülmektedir. 14K'den sonra çok küçük derecede 20K'e kadar bir değişme olsa da önemsenecek kadar değildir.

$\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{GeO}_3$ örnek için ESR genliği 5K civarında bir minimumdan geçerek 14K'e kadar yumuşak bir şekilde artmaktadır. 14K'den sonra 20K civarına kadar minimum görülmezken burada bir azalma olduğu belirgin olarak görülmektedir. Bunun da manyetik olmayan Zn katkından kaynaklandığı tesbit edilmiştir.

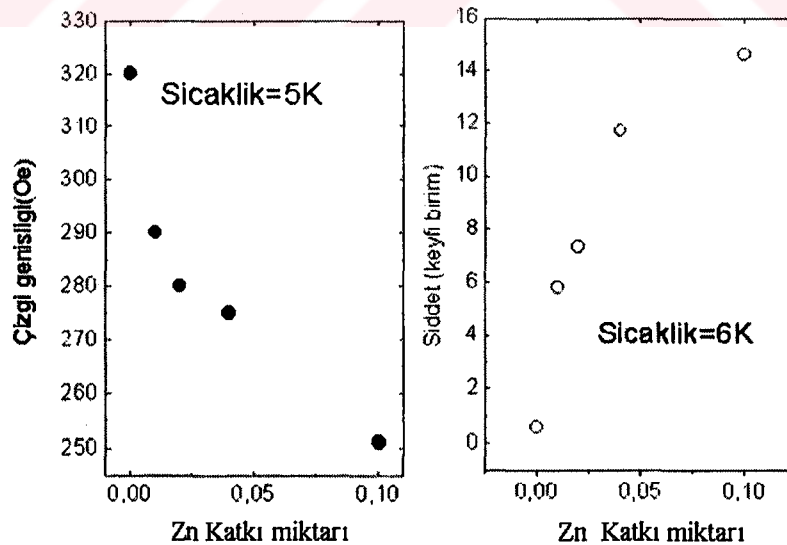
$\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ örnek için ESR genliğinde 14K'e kadar doğrusal bir bağımlılık görülmektedir. Bundan sonraki davranış diğer örneklerde olduğu gibi

benzerdir. Dikkat edilirse her ne kadar artan sıcaklıkla genlik artsada bu tür davranış diğer hiç bir örnekte görülmemektedir. Bu da manyetik olmayan Zn katkısında bir kritik miktarının olduğunu göstermektedir.

$\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{GeO}_3$ örnek ise artan sıcaklıkla genlikte çok küçük sıcaklıklarda hafif bir artma gözlenirken 5K'den sonra 14K'e kadar bir azalma göstermektedir. 14K civarında sabit bir değerde olmaktadır. Burada dikkat edilecek nokta ise, 14K civarına kadar daha az Zn katkılı örnekler de artan sıcaklıkla bir artışın olduğu, burada ise, azalmanın olduğu kolayca görülmektedir. Bu durum, manyetik olmayan kritik Zn katkı miktarının üzerinde bir değer olduğunu göstermektedir.

Son olarak, 0.1 Zn katkılı örneğin ESR genliğinde, artan sıcaklıkla 14K'e kadar yumuşak kavisli bir azalma gözlenmiştir.

Katkı miktarlarının artması sonucu spin-Peierls geçiş sıcaklıklarının azaldığı gözlenmiştir. Katkılı örneklerde değişik sıcaklıklarda genliğin artması zincirin ucundaki Zn^{2+} dolayısıyla çiftlenmenin Cu^{2+} iyonunun istatistiksel dağılımı ile ilgilidir. Yani çiftlenmenin paramanyetik Cu^{2+} iyon zinciri uçlarında olduğunda düşük sıcaklıklarda sinyal şiddetlenir.

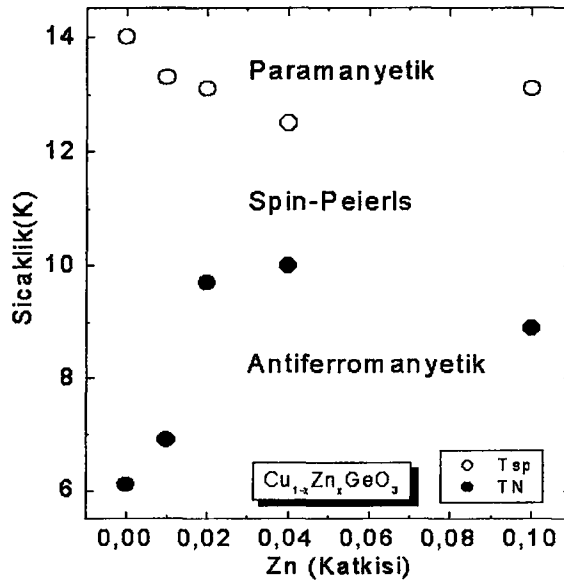


Şekil. 4. 14. Sırasıyla (a) çizgi genişliğin (5K da) ve (b) şiddetinde (6K daki) yüzdelik olarak Zn^{++} iyon katkı miktarlarına göre gelişimi.

Şekil 4.14'e bakıldığında, 5K' de ki ESR çizgi genişliğinin genel görünümü olarak farklı konsantrasyondaki toz örneklerin, manyetik olmayan Zn katkı miktarına göre yumuşak bir azalma gösterdiği görülmektedir. Ancak dikkatlice bakıldığında yumuşak bir geçiş az katkı yapılmış ve çok katkı yapılmış durumlardaki örnekler için çok fazla geçerli değildir. Burada da görüldüğü gibi 0.004-0.05 lik katkı dan sonra ciddi bir değişme vardır. Litaratür de buna benzer çalışmalar vardır. Örneklerin ESR genliklerinin 6K da artan Zn katkısı ile kavisli bir artışın olduğu gözlenmektedir. Genliği(şiddet) Zn katkı miktarına göre değişiminde de benzer özellikleri söylemek mümkündür.

4.3.9. Farklı Konsantrasyon Zn^{2+} Katkılı Sistemlerin Faz Diyagramı

Farklı miktarda Zn^{++} iyon katkılı $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$ 'ün ESR çalışmasından elde edilen sıcaklığa karşı Zn^{2+} katkı miktarının faz diyagramı Şekil. 4. 15'te verilmiştir. Bu şekilde T_{sp} (çember) spin-Peierls ve T_N (daire) antiferromanyetik geçiş sıcaklığını göstermektedir. Burada ki veriler şekil. 4.12. ve şekil. 4.13' deki spin-Peierls ve T_N kritik sıcaklık değerleri kullanılarak elde edilmiştir. Şekilde yukarıdan aşağıya doğru Paramagnetik, Spin-Peierls ve antiferromanyetik faz geçiş sınırları görülmektedir. Bu tür özellik [141, 142] kaynaklarında gösterilen ve farklı teknikler ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar referaslarda verilen sonuçlar ile karşılaştırılmış ve sonuçların uyum içinde olduğu gözlenmiştir. $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$ elde edilen geçiş sıcaklıklarının katkı miktarına göre faz diyagramı [143-145] sırasıyla $Cu_{1-x}Mg_xGeO_3$ [146-148] ve $CuGe_{1-x}Si_xO_3$ için elde edilen faz diyagramları ile uyum içindedir. Bu çalışmada elde edilen faz bur diyagramı, nötron saçılması deneyleri ile elde edilen sonuçlarla benzer davranış sergilediği tesbit edilmiştir. Bu çalışmada ESR tekniği ile elde edilen çalışmalar daha önceki çalışmalarla elde edilen, geçiş sıcaklıkları tesbiti için kullanılan tekniklerin sonuçları ile uyum içindedir. Spin-Peierls örneğine manyetik olmayan iyon katkılı sistemler için elde edilen bu tarz faz geçişleri inorganik spin-Peierls örneklerinin sonuçları ile karşılaştırılmış ve sonuçların tutarlı olduğu gözlenmiştir.



Şekil. 4.15. Farklı konsantrasyondaki örneklerin çizgi genişlik ve genliklerinin sıcaklığa göre değişimlerinden elde edilen geçiş sıcaklıklarına göre Zn^{++} iyon katkı miktarına göre faz diyagramı. Burada üç farklı bölge görünmektedir. Yüksek sıcaklıklarda paramanyetik bölge, arada spin-Peierls bölgesi ve antiferromanyetik bölge.

4.3.10. Sonuç

Farklı miktarlarda katkı yapılmış SP örneklerin ESR spektrumlarından görüldüğü gibi rezonans alanları Zn katkı miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. ESR piklerin tam detaylı olarak açıklanması, düşük sıcaklıklarda katkı yapılmış Zn^{2+} iyonları civarındaki dizilişteki zincirlerde meydana gelen kırılmaların enerji aralığı oluşturmuş olduğunun tesbiti ile yapılabilmiştir. Zn katkıları, antiferromanyetik düzende Cu-Cu zincirlerini kırarak, bazı durumlar için Cu-Zn etkileşmesi oluşturmuşlardır.

X-bant ESR spektrumların genel oluşumu şekil 4.11'da görüldüğü gibi, katkılı örnekler için yüksek sıcaklıklarda bütün pikler benzer özellik göstermişlerdir. Bunun anlamı ise oda sıcaklığında spin-Peierls sistemi antiferromanyetik düzeni

korunduğudur. Düşük sıcaklıklarda spektrumlara bakıldığında benzer özelliklerin devam ettiği gibi görünse de, çizgi genişliğinin ve genliğin sıcaklık gelişiminden sırası ile şekil 4.12 ve şekil 4.13'den düşük sıcaklıklardaki davranışlarının farklı olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Lorentzian tarzı dağılım [149], Lorentzian çizgi genişliği[150] ve Lorentzian alan dağılımı[151] için geniş açıklamalar için verilen kaynaklara bakılabilir. Saf örnek için yüksek sıcaklıktaki davranışta diğer örnekler benzer özellik gösterirken, düşük sıcaklıktaki X-bant ESR spektrumların da ki davranış çok farklıdır. Sıcaklık düştükçe rezonans alanlarına göre olan spektrumlar üçe ayrılmaya başlamıştır. Bu durum şekil 4.10' da görünüyorsa da tam olarak şekil 4.6'te ki ilk spektrumlarından çok açık olarak görülmektedir. 90K-110K civarında bütün örneklerde bir anormallik görülmektedir. Bu durumun kaynağı spin-fonon etkileşmesidir. Cross- Fisher tarafından spin-Peierls TTFCuBDT sistem için spin-fonon çiftleniminin geçiş sıcaklığının (T_c) üzerinde bir fonon yumuşaması olduğunu göstermişlerdir. Bundan başka Imada ise, süperiletkenliğin spin-çiftlenim modelini ve spin-fonon çiftle modelini incelemiştir. Imada, yüksek sıcaklık süperiletkenliği için mümkün olan bağlantıyı kurmuş ve spinlerin örgü bozulmalarının ciftlenim dinamiğinde çok önemli rol oynadığı tartışmıştır[152]. Zn^{2+} katkı yapılmış $CuGeO_3$ için, T_{sp} geçiş sıcaklığı altında kritik bir katkı oranını göstermektedir. Saf toz örnek ve %4 katkının altındaki katkı miktarları için çizgi genişliği artarken, yüksek katkılı örnekler için T_{sp} sıcaklığın altında azalan sıcaklıkla çizgi genişliği de azalmaktadır. Genliğin sıcaklığa bağlı gelişiminden elde edilen verilere bakıldığında, T_{sp} altında saf örnekten başlayarak, katkı arttıkça genlik te artmaktadır. %4 lük katkı yine kritik bir katkı olarak görülmektedir. Genel görünüm olarak, düşük sıcaklık bölgesinde ve spin-Peierls geçiş sıcaklığı altında, sıcaklık azaldıkça çizgi genişliği ile genlik ters olarak çalışmaktadır. Yani azalan sıcaklıkla, katkı miktarlarına göre %4 ün altında katkılı örnekler için genlik azalmakta, %4 ün üzerindeki katkılı örnekler için genlik artmaktadır. Bunun yanında %4 örneğin altında katkılı örnekler için azalan sıcaklıkla çizgi genişliği artarken bu katkının üzerindeki katkılı örnekler için çizgi genişliği azalmaktadır. Bu durum tek boyutta antiferromanyetik olarak dizilmiş Cu^{+2} iyonları Zn^{2+} iyonları tarafından kırılmanın sonucudur.

Katkı yapılmış örnekler için geniş oranda antiferromanyetik düzen oluşabilir. Bu durum düşük sıcaklık bölgesinde Néel sıcaklığın görülmesine neden olur. Spin-

Peierls geçiş sııcaklığı küçük oranda katkı miktarları ile düşük sııcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. Antiferromanyetik fazda birim Cu^{2+} iyonu başına manyetik moment kuvvetlice azalmıştır. Bu azalmanın nedeni farklı miktarlarda katkı olmasıdır.

Cu^{2+} iyonları $T < T_{sp}$ için ikişerli olarak iftlenmişler ve Cu-Cu $T > T_{sp}$ bölgesindeki konumlarından sapmalar göstermişlerdir. Bu yapısal dönüşüm, antiferromanyetik düzende iftlenmişler ancak bu çiftler arasındaki etkileşme, ikişerli komşular arasındaki etkileşmelerden baskın hale gelmiştir. Bu geçiş SP geçişi olarak adlandırılır. Bu iftler sııcaklıkla singlet ya da tripler durumu oluşturabilirler. Triplet durum manyetik alınganlığa bir karkısı olurken single durumun ESR sinyaline bir katkısı olmamıştır. Manyetik olmayan Zn^{2+} iyonları konsantrasyon yapılan örnekte çiftlenmemiş bir örgüde spin sayıları eşit oranda dağılıma sahiptirler. Eğer bir örgüde spinler çiftlenmiş durumlarına göre eşit sayıda değilse, örgünün sonundaki spin çiftlenmemiş durumda olur. Curie kanununa göre az miktarda karkılı örneklerin $T < T_{sp}$ sııcaklıklarda, örgü sonundaki bu çiftlenmemiş spin baskın hale gelebilir. $T > T_{sp}$ bölgesinde, antiferromanyetik örgü düzenli bir formdadır. Düşük sııcaklıklara doğru inildikçe SP geçiş sııcaklığında ESR tekniği ile faz geçişi gözlenmiştir. Artan katkılarına göre geçiş sııcaklığı da düşük sııcaklıklara kaymıştır. Düşük sııcaklıklardaki genlikteki artma miktarı ise, örgünün sonlarında bulunan çiftlenmemiş spinlerin paramanyetik alınganlıklarından kaynaklanmaktadır.

4. 4. Değişik Metal İyonu Katkılı ($\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$; $\text{M}=\text{Ni}$, Mn) Sistemler

Bu bölümde saf CuGeO_3 örnek ve %4 oranda iyon katkılı $\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$ ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Ni^{2+} , and Mn^{2+}) örneklerin ESR çalışması 2.9-300K aralığında incelenmiş ve karşılaştırması yapılmıştır. Cu^{2+} iyonunun ESR sinyallerinin hem saf örnek için hemde katkılı örnekler için sıcaklığa kuvvetli bir bağlılık gösterdiği tesbit edilmiştir. Spektrum üzerinde, manyetik Ni^{2+} , Mn^{2+} ve manyetik olmayan Zn^{2+} iyonlarının düşük sıcaklık bölgesinde kuvvetli bir değişime neden oldukları gözlenmiştir. ESR genliklerinin, azalan sıcaklıkla T_{sp} civarında hızlı bir şekilde değiştiği gözlenmiştir. Saf ve Mn^{2+} katkılı örneklerde düşük sıcaklık bölgesinde genliğinin önce T_{sp} sıcaklığına kadar arttığı, daha sonra bu sıcaklık bölgesinde azaldığı gözlenmiştir. Buradan temel durumda çiftlenmiş spinlerin singlet oluşturdıkları anlaşılmıştır.

Saf CuGeO_3 (Şekil 4.6) ve Zn^{2+} ($\text{Zn}=0.04$, Şekil 4.9) katkılı toz örneklerin bütün sıcaklık değerlerindeki ESR spektrumları önceki bölümde verildiğinden, bu bölümde sadece $\text{Cu}_{0.096}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ ve $\text{Cu}_{0.096}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ 'ün bütün sıcaklık değerlerindeki ESR spektrumları verilmiştir(şekil 4.22). Karşılaştırma için ise bütün örneklerin spektrumlarının çizgi genişliği(şekil 4.23) ve genlik(şekil 4.24) şekilleri göz önünde tutularak değerlendirme yapılmıştır.

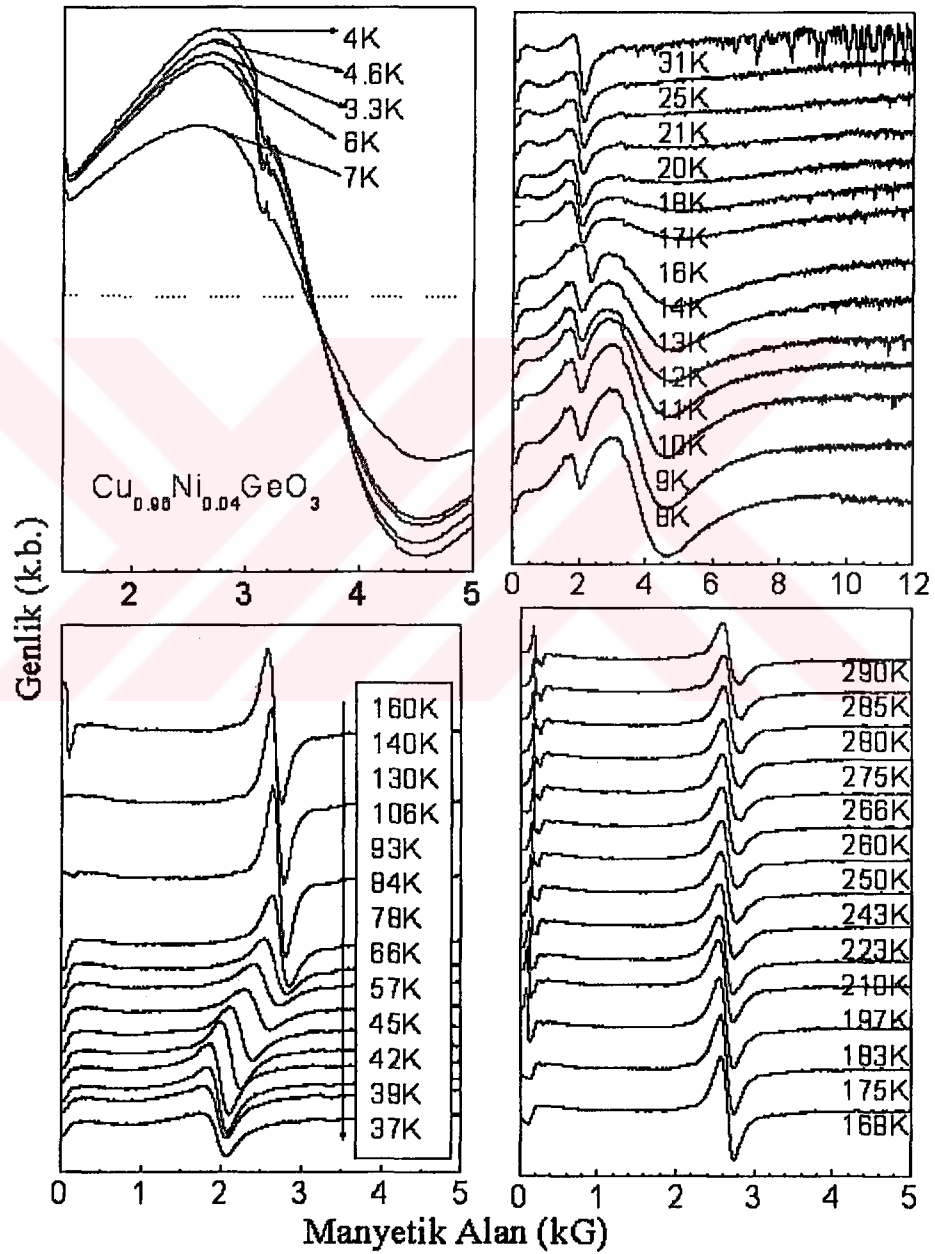
Çizgi genişliklerinin sıcaklığa göre (şekil 4.23) davranışından $T=6\text{K}$ civarında küçük bir değişim olduğu gözlenmiştir. Bu değişim Mn^{2+} katkılı örnekte daha fazla görülmektedir. Bu değişim, iyon katkılarından kaynaklandığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde çizgi genişliklerinin genel bir kurala uyduğunu söylemek zordur. Manyetik Ni^{2+} ve Mn^{2+} iyon katkılı örneklerin düşük sıcaklıklarda çizgi genişliklerinde açık bir şekilde genişlemeler görülmüştür.

4.4.1. $\text{Cu}_{0.096}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ 'ün ESR spektrumları

Manyetik Ni^{2+} iyon katkılı örneğin, ESR spektrumlarının düzenli bir şekilde artan sıcaklığa göre davranışı şekil 4.16'da verilmiştir. Burada farkedilir tesbitin

olduğu yerlerdeki sıcaklıktaki ESR spektrumları bir grup halinde verilmiş ve sırasıyla açıklanmıştır.

$\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin 3.3K-7K aralığındaki X-Bant ESR spektrumları Şekil 4.16'da görülmektedir. Bu aralıkta ESR spektrumun alındığı alana dikkat edilirse çok geniş çizgi genişliğine sahip spektrum oldukları görülmektedir.



Şekil 4.16. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin X-bant ESR spektrumların sıcaklığa göre gelişimi.

Hemen yüksek sıcaklıklardan itibaren ESR spektrumu genliğinde bir artış olsa da bu değişimin 4K'de sonbulduğu ve bu sıcaklıktan itibaren ESR spektrum genliklerinde artan sıcaklıkla beraber bir azalmanın olduğu görülmektedir. Düşük alan bölgesinde bütün sıcaklık değerlerindeki ESR spektrumlarında küçük bir pik görülmektedir. Bu pik artan sıcaklıkla dahada belirgin hale gelmektedir.

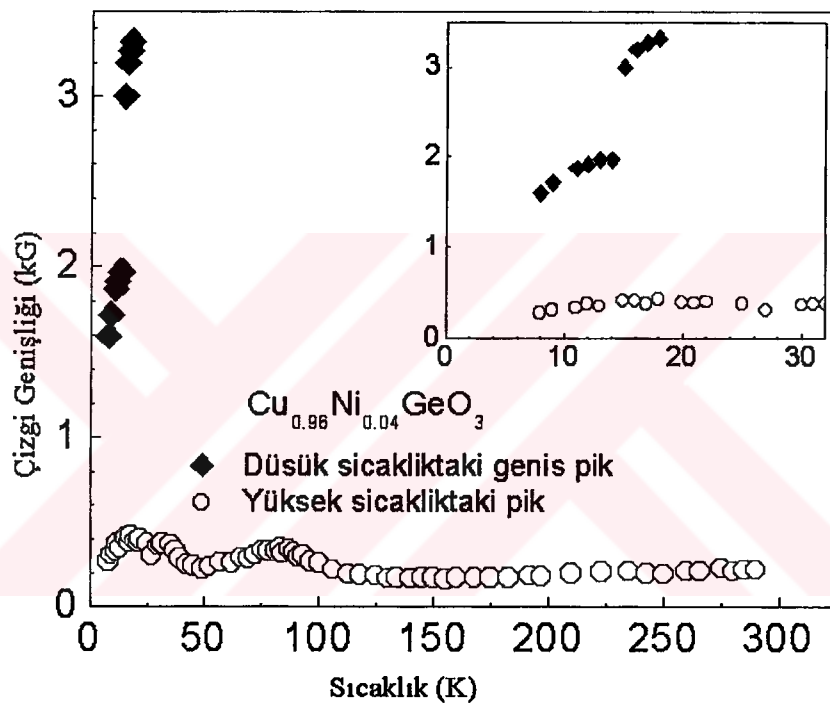
Artan sıcaklıktaki ESR spektrumları iyi takip edilebilmesi için geniş alanda tarama yapıldı. Bu spektrumun hemen hemen 12kG bir alan aralığını tam doldurmaktadır. Böyle bir aralıkta küçük pik 2kG civarında kendini belirginleştirmiştir. Ni^{2+} katkı durumunda Cu^{2+} bağlarını kırmış ve sisteme manyetik özellik açısından hakim hale geçmiştir. Pik genişlemesi buradan kaynaklanmaktadır. 8K-31K aralığındaki spektrumlarda büyük bir değişme gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla pik iyice genişlemekte ve bunun sonucu olarak belli sıcaklık değerlerinden sonra genlik azalmakta ve spektrum gözlenmemektedir. Küçük pik 14K civarında etkisini yitirmiş ve rezonans alanlarında küçük miktarda artma meydana gelmiştir. Bu aralıkta küçük pik te rezonans alanlarına göre simetrik değildir. 14K civarında sin-Peierls geçişi olmuş ve küçük pik simetrik bir görünüm kazanmıştır.

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi 37K-160K aralığındaki sıcaklıklardaki ESR spektrumlarında, rezonans alanları açısından büyük bir değişme gözlenmiştir. Bu aralıktaki spektrumlarda genlikte artma 93K-100K civarında olduğu gözlenmiştir. Aslında bu aralıktaki değişmeyi tam olarak görmek için aşağıda sırası ile verilmiş olan, çizgi genişliği şekil 4.17, genlik şekil 4.18 ve rezonans alanların şekil 4.19'lere bakmak gerekir. 37K civarında ki rezonans alanları (şekil 4.19) artan sıcaklıkla belirgin bir artışla 100K civarına kadar devam etmiştir. Bu değerden sonra fazla bir değişme gözlenmemiştir. Bu durum 168K-290K civarındaki spektrumlar da açıkça gözlenmiştir.

4.4.2. $Cu_{0.096}Ni_{0.04}GeO_3$ ' ün ESR Çizgi Genişliği

$Cu_{0.096}Ni_{0.04}GeO_3$ örneğinin ESR çizgi genişliği, malzemede doğrudan gözlenemeyen fiziksel özelliklerin tesbitinde çok önemli bir konuma sahiptir. 3.3K ile oda sıcaklığı arasında genliğin sıcaklığa göre gelişimi şekil 4.17' de verilmiştir.

İçi dolu kare imge düşük sıcaklıktaki geniş pike ait çizgi genişliğini ve içi boş çember ise oda sıcaklığına kadar devam eden diğer pike ait çizgi genişliğini göstermektedir. Burada değişimin dikkate değer olduğu bölge düşük sıcaklık bölgesi olduğu için şekil 4.16' nın içine ikinci küçük bir şekil konmuştur. Tüm sıcaklık bölgesinde görülen pike ait çizgi genişliğinde düşük sıcaklık değerinde açık bir değişme gözlenmemiştir. Geniş pik'e ait çizgi genişliği 14K'den küçük bölgede küçük bir kavis eğrisi gösterirken 14K'de birden genişlemektedir. Burada sıcaklık değerinin T_{SP} geçiş sıcaklığı olarak adlandırıldığına dikkat edilmelidir.

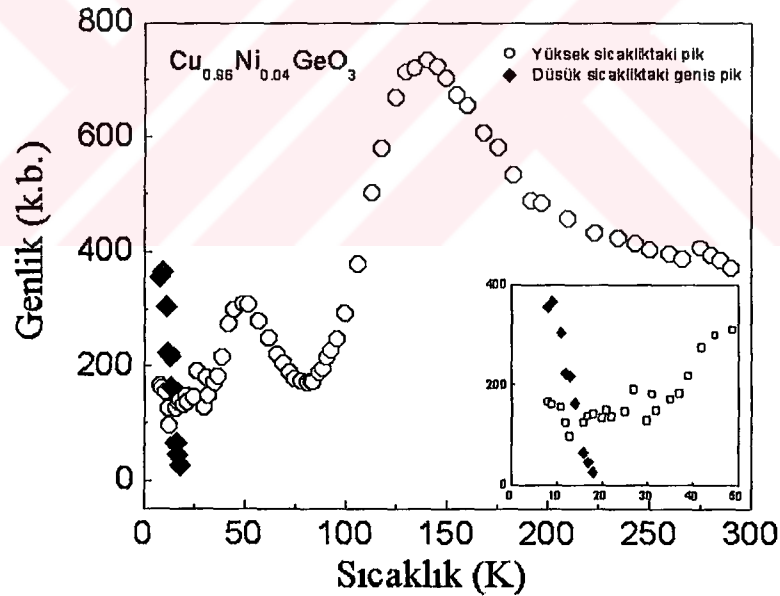


Şekil 4.17. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin ESR çizgi genişliğinin sıcaklığa göre değişimi.

Bu değerden sonra tekrar kavis biçimli davranışına devam etmektedir. Ancak 14K civarındaki bu büyük değişim spin-Peierls bölgesi civarındır. Cu^{2+} iyonlarının etkisini kırmış olan Ni^{2+} iyonları artık etkilerini yitirmeye başlamıştır. Yani T_{SP} 'nin üzerinde Cu^{2+} iyonları arasındaki etkin olan tek boyuttaki uzun menzilli antiferromanyetik etkileşme hakim olmasına karşı, düşük sıcaklıklarda ($T < T_{SP}$) dimerizasyon nedeniyle kısa menzilli etkileşmeye dönüşmüştür.

4.4.3. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ ' ün ESR Çizgi Genliği

Her ne kadar çizgi genişliği, ESR spektrumu hakkında çok önemli bilgiler verse de bazı özel durumlarda (burada olduğu gibi) çok açık bazı bilgiler gözlemekte zor olmaktadır. Çizgi genişliğinde 100K civarında bir değişme olduğu hissedilsede, genliğin sıcaklık gelişimi bunu çok daha açık olarak gözler önüne sermektedir. Bu sebepten şekil 4.18' de genliğin sıcaklık gelişimi verilmiştir. Burada içi dolu kare geniş pike ait genliği ve içi boş çember her sıcaklıkta ortaya çıkan küçük pike ait genliği göstermektedir. Düşük sıcaklığa ait genlikleri gösteren, şekil 4.18' deki küçük şekilden 14K civarındaki spin-Peierls geçişi burada da açıkça görülmektedir. Geniş pik genliğinde sürekli azalma olurken, 14K civarında çok aşırı bir düşüş gözlenmiştir. Diğer küçük pik genliğinde de bir bozulma olmuştur. Bu sıcaklık değerinde T_{SP} geçişi gözlenmiştir. 20K' den sonra geniş pikin çizgi genişliği son derece artarak, genlik azalmış ve genlik kaydedilmemiştir. Buna karşılık, küçük pike ait genlik eğrisinin sıcaklığa göre gelişiminden açıkça diğer gelişmeler gözlenmiştir.



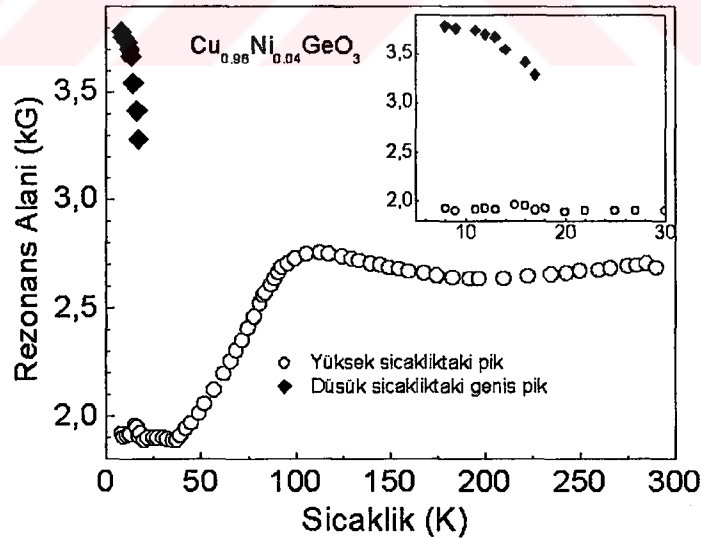
Şekil 4.18. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğinin genliğinin sıcaklığa göre değişimi.

Bu genlik, artan sıcaklıkla bir değişme göstermiş ama belirli bir doğrusallık gözlenmemiştir. 14K civarındaki ilk değişimden sonra 50K civarında ikinci bir artma göstermiştir. Bu değişim göreceli olarak %40'a karşı gelmektedir. Genlik 100K den sonra 140K-150K aralığına kadar hemen hemen doğrusal olarak artmıştır. 50K-140K

aralığındaki bu artış yaklaşık olarak %86 kadardır. Piklerin 150K'da en yüksek genliğe ulaştıktan sonra üstel olarak azaldığı gözlenmiştir. 50K-150K aralığında ki bu artışı spin-flop çekişinden kaynaklanmaktadır. Bu geçiş için 150K'de oldu demek daha doğrudur. Spin-flop geçişini temsili olarak şekil 4.20'de gösterilmiştir. Genliğin sıcaklık gelişiminden elde edilen geçişler, ESR spektrumların rezonans alanlarında da açık bir şekilde görülmektedir.

4.4.4. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ ' ün Spektrumların Rezonans alanları

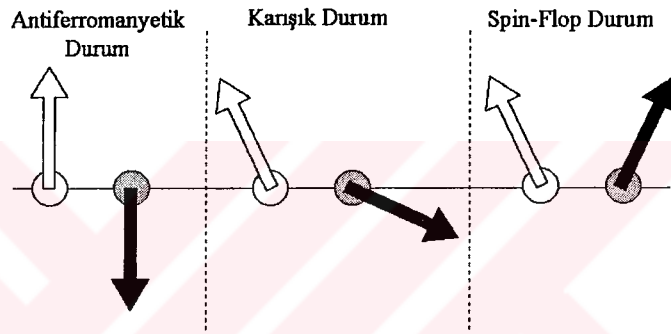
%4 Ni^{2+} iyon katkılı $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ örneğinin ESR spektrumundan elde edilen rezonans alanlarının sıcaklığa göre gelişimi şekil 4.19'da verilmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde geniş pik ile dar pik rezonans alanlarının sıcaklık gelişimi arasındaki fark çok açık olarak görülmektedir. Yaklaşık olarak T_{SP} sıcaklığı altındaki bölgede aradaki fark 2.5kG kadardır. Bu fark küçümsenmeyecek kadar büyük bir değerdir. $T < T_{\text{SP}}$ de, artan sıcaklıkla geniş pike ait rezonans alanı üstel olarak azalmaktadır. Çok açık olarak burada görülmemekle birlikte 14K civarında bu artış biraz daha hızlıdır. Küçük pik için rezonans alanın sıcaklıkla gelişimi ise çok açık bilgiler vermektedir.



Şekil 4.19. $\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin rezonans alanlarının sıcaklığa göre değişimi.

Bir defa $T < T_{\text{SP}}$ de, çok görünen bir özellik olmamakla birlikte 14K civarındaki T_{SP} geçiş sıcaklığı fark edilmektedir. 50K-100K civarında küçük pikin rezonans

alanındaki değişim çok açık olarak, artan sıcaklıkla hemen hemen doğrusal olduğu görölmektedir. 100K civarında rezonans alanı maksimumdan geçmektedir. Bu geçiş spin-flop geçişinden kaynaklanmaktadır. Bu geçiş yukarıda anlatılan ESR spektrumların, çizgi genişliklerinde ve genlik teki sıcaklığa göre davranışlarında da görölmüştür. 100K-300K aralığında çok yavaş bir değişme yani azalma da görölmüştür. Antiferromanyetik sistemlerde görölen spin-flop geçişinin temsili tipik olarak şekil 4.15.e' de gösterilmiştir. ESR spektrumlarının yukarıda anlatılan davranışlarının uygulanan akımın artması nedeniyle antiferromanyetik durumdan önce karışık ve sonrada ferromanyetik duruma spin-flop yolu ile geçişi sonucudur. Bu geçiş sıcaklığın artması ile kolaylaşmalıdır.



Şekil 4.20. Sırası ile antiferromanyetik (AF), karışık durum ve spin-flop (SF) durumlarındaki iki alt örgüdeki spinlerin temsili gösterimi.

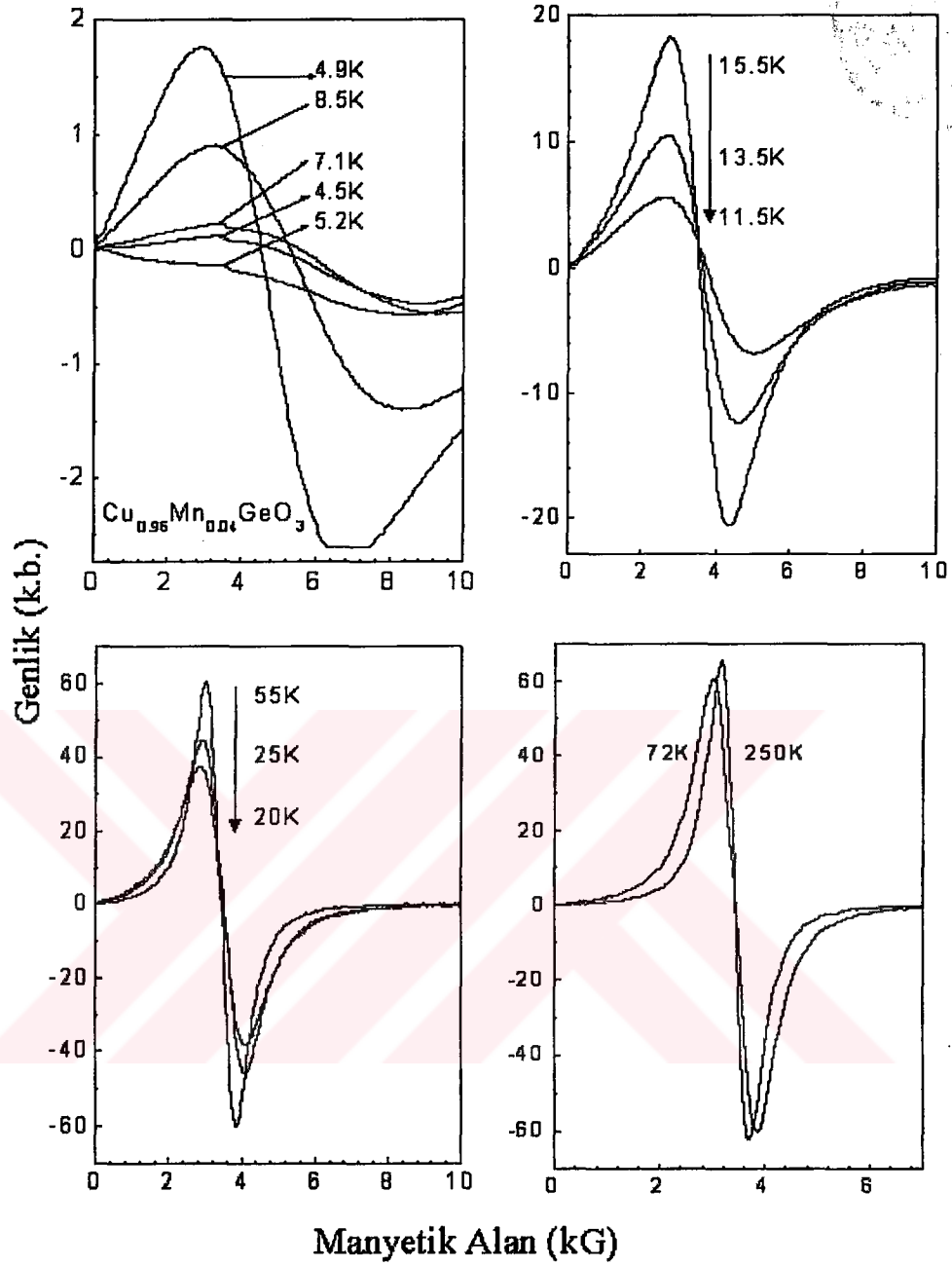
Bu özellik antiferromanyetik sistemlerde görölen tipik özelliklerden birisi olarak, burada da görölmüştür. Aynı örneğin farklı katkılı örneklerinde ve ESR çalışmalarında benzer spin-flop geçişinin neden olduğu durum literatürde de gözlenmiştir[26].

Sonuç olarak; düşük sıcaklıkta çizgi genişliği 12kG kadar giden bir alana sahip ESR spektrumları gözlenmiştir. 8-18K sıcaklık aralığında, geniş pikin çizgi genişliğinin arttığı, genliğin geniş pik için azaldığı tesbit edilmiştir. Bu her iki özellik te 14K civarında hızlı bir değişim göstermiştir. Çizgi genişliklerin minimum olduğu yerlerde genlik maksimum olmuştur. Bu beklenen bir durumdur. $\text{Cu}_{0.096}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ örneğinin 14K civarında spin-Peierls ($T_{\text{SP}}=14\text{K}$) geçişi tesbit edilmiştir. Bu geçişe benzer bir davranış %1.7 katkılı Ni^{2+} örneğinin nötron saçılması deneyi ile

$T_{sp}=11.5K$ olarak bulunmuştur[26]. Geniş pik için rezonans alanı üstel olarak, artan sıcaklıkla azaldığı tesbit edilmiştir. Diğer küçük pikin rezonans alanındaki ilginç değişmesi 50K'den sonra gözlenmeye başlamıştır. 50K-100K aralığındaki rezonans alanındaki fark 750G kadardır. Bu kadar büyük bir değişimin, spin-flop geçişi nedeniyledir. Örnek içine katkı yapılan Ni^{2+} iyonları yüksek sıcaklıkta ki etkisi daha çok eğri genişliğinde kendini göstermiş ve tek boyutlu olarak Cu-Cu arasındaki spin-spin etkileşmeli sistemin davranışını belirlemiştir. Ancak düşük sıcaklıklarda Ni^{2+} tek boyuttaki iki Cu arasında etkileşmeye daha çok ferromanyetik kazandırmış ve düşük sıcaklıklarda Ni^{2+} den kaynaklanan geniş ESR spektrumları gözlenmiştir. Spin-flop (SF) geçişi katkılı antiferromanyetik örneklerde görülen bir özellik olarak burada anisotropik değiş-tokuş etkileşmesinden kaynaklanmış olmalıdır. Sıfır sıcaklıklarda ise bu geçiş, metamanyetik geçiş olarak adlandırılır. Spin-flop faz geçişi, örneğimizin düzenli bir manyetik sistem olduğunu göstermiştir [153]. Düşük miktarda katkılı örneklerde düzenli faz olurken, çok yüksek miktarlarda katkılı örneklerde düzensiz faz sisteme hakim olur. SF büyük manyetorezistansın kullanımına imkan verir. Örneklerde sistem eğer birinci derece faz geçişi göstermiş ise, bu tür malzemelere metamanyetik malzemeler denir. Bu durumda antiferromanyetik fazdan (AF), paramanyetik faza geçişi göstermektedir. Şekil 4.20'ye bakılabilir. Bu tür sistemler metamanyetik geçişin altında ikinci derece faz geçişi sergilerler. Spin-flop faz geçişi, Holstein-Primakov[154,155], Monte Carlo metodu[156], transfer-matrix method kullanılarak teorik olarak incelenmektedir. SF geçişi en çok oranda kare ve kübik örgüler için kullanılmıştır. SF geçişinin asıl kaynağı, Dzyaloshinskii-Moriya etkileşmesidir[157,158]. Katkılı örneklerde yüzey spin-flop geçişi (surface spin-flop, SSF) ve hacim spin-flop (Bulk spin-flop, BSF) arasındaki geçiş, genelde ikinci dereceden bir faz geçişidir[159].

4.4.5. $Cu_{0.096}Mn_{0.04}GeO_3$ ' ün ESR spektrumları

Mn^{2+} katkılı, inorganik spin-Peierls $CuGeO_3$ 'ün ESR spektrumlarının sıcaklığa göre gelişimi şekil. 4.21'da verilmiştir. Bu şekildeki ESR sinyalleri uygun bir sırada görülmektedir. Çünkü, genel yapıya bakıldığı zaman yüksek sıcaklıklarda bir düzen doğrudan görülebilmektedir. Bu nedenle, izahı kolaylaştıracak ve anlayışı uygun hale getirecek şekilde, spektrumlar düzenlenmiştir.



Şekil 4.21. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğinin X-bant ESR spektrumlarının sıcaklığa göre gelişimi.

Şekil 4.21’da görüldüğü gibi 4.5K-8.5K sıcaklık aralığında; genel olarak $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ ’ün X-Band ESR spektrumları, Ni^{2+} iyon katkılı örneğin düşük sıcaklıklarda ESR pikleri ile benzer davranış sergilemektedir. ESR spektrumlarından, 4.5K den sonra 5.2K deki genlikte azalma görülse de, sonraki sıcaklıklarda genlik artma eğilimine girdiği görülmüştür. Yine bu sıcaklık aralığında ki ESR spektrumların çizgileri oldukça geniştir. Spektrum 10kG’ luk tarama alanında

kendisini tam olarak tamamlayamamıştır. Artan sıcaklıkla ESR spektrumların çizgi genişlikleri'nin azaldığı gözlenmiştir. Rezonans alanları bu sıcaklık aralığında, herbir spektrum için hemen hemen birbirinden farklıdır.

11.5K-15.5K aralığında ise; spektrumların, artan sıcaklıkla genliklerinin arttığı ve çizgi genişliklerinin azaldığı gözlenmiştir. Mn^{2+} katkılı toz örneğin spektrumların rezonans alanlarına göre simetriklik özelliklerinde belirli derecede sapmalar gözlenmektedir. Yine de yaklaşık olarak Lorentzian'a uymaktadırlar. Bu sıcaklık aralığına dikkat edilirse spin-Peierls geçişinin olduğu bölgeye denk geldiği görülmektedir. Spektrumlar yine 10kG aralığında kendini tamamlamışlar, ancak genliklerinde çok fazla değişme görülmüştür. Bu sıcaklıkla artma yönündedir.

20K-55K aralığına denk gelen bölgedeki ESR spektrumlarının, rezonans alanlarına göre tam olarak simetrik olduğu, artan sıcaklıkla ESR genliklerin arttığı ve çizgi genişliklerinin azaldığı açıkça gözlenmektedir. Mn^{2+} katkılı örneklerin artan sıcaklık değerlerindeki ESR spektrumlarının genlikleri bir önceki sıcaklık değerindeki genliğine göre arttığı gözlenmiştir.

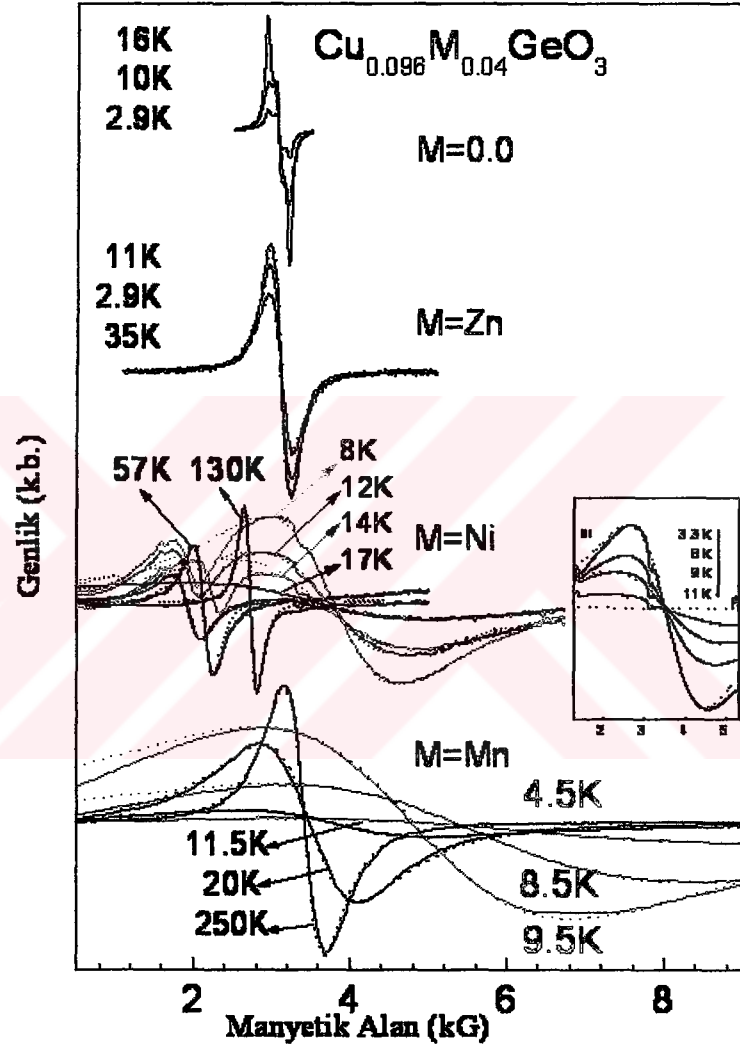
55-250K aralığındaki ESR spektrumları rezonans alanlarına göre simetrik olmakla beraber, genliklerinde, farklı sıcaklık değerlerinde belirgin bir şekilde değişme gözlenmemiştir. Bu durum sonraki bölümde genliğin sıcaklığa göre gelişiminde şekilde detaylıca anlatılmıştır. Çizgi genişlikleri ile ilgili geniş açıklama ve bilgiler sonraki bölümde verilmiştir.

4.4.6. Değişik İyon Katkılı $CuGeO_3$ Sistemlerin ESR Verilerinin Karşılaştırmaları

4.4.6.1. ESR Spektrumları

Şekil 4. 22'te saf ve aynı konsantrasyonlu farklı örneklerden $Cu_{0.96}M_{0.04}GeO_3$ ($M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$ ve Mn^{2+}) seçilmiş bazı ESR X-bant spektrumları ve Lorentzian eğrisine göre fitleri gösterilmiştir. Genel görünüm olarak ilk bakışta Zn^{2+}, Ni^{2+} ve Mn^{2+} katkılı örnekler için ESR spektrumları rezonans alanlarına göre simetriktir.

Düşük sıcaklık bölgesinde, özellikle $T < T_{SP}$ simetriklik az miktarda bozulmaktadır. Saf örnek ve %4 oranında Zn katkılı örnek için ESR spektrumları sırası ile 4.3.1 ve 4.3.4 bölümlerinde detaylıca izah edilmiştir. %4 Ni ve Mn katkılı örnek içinde 4.4.1. ve 4.4.5. bölümlerinde genişçe izah edilmiştir.. Şekil 4.22, spin-Peierls geçişinin izahını kolaylaştırmak için yeterlidir. Burada farklı benzer özellikler göze çarpmaktadır.



Şekil 4.22. Sırası ile saf toz örnek ve $\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$ ($M=0.00$, Zn, Ni, Mn) için X-bant ESR spektrumların sıcaklığa göre gelişimi. Kesikli çizgiler teorik spektrumlardır. Aynı örneğe ait düşük sıcaklıktaki geniş pikler farklı renklerle gösterilmiştir.

Saf örnek CuGeO_3 'ün özellikle düşük sıcaklık bölgesinde ESR spektrumlarında üç pik gözlenirken [bakınız, şekil 4.6] diğer örneklerin bütün

sıcaklık değerlerinde sadece tek pik gözlenmiştir. Toz örnek için bu üçlü pik g-öz değerlerinin öz eksenlerde üç farklı değer alması ile ilgilidir. Burada sıcaklık arttıkça eğri genişliği artmakta ve bu üç pik, üst üste binerek geniş tek bir pike indirgenmektedir. Artan sıcaklıkla genlik te artmakta ve rezonans alanları yaklaşık olarak aynı olmaktadır.

%4 oranında Zn^{2+} katkılı örneğin bütün sıcaklıktaki ESR pikleri rezonans alanlarına göre simetriktir. Artan sıcaklıkla genlikteki artmış ve 14K civarında maksimum genliğe sahip olduktan sonra artan sıcaklıkla genliğin azaldığı görülmüştür. Saf örnekte görülen ESR pikleri Zn^{2+} katkılı örnek için çizgi genişlemesinden ötürü görülmemektedir.

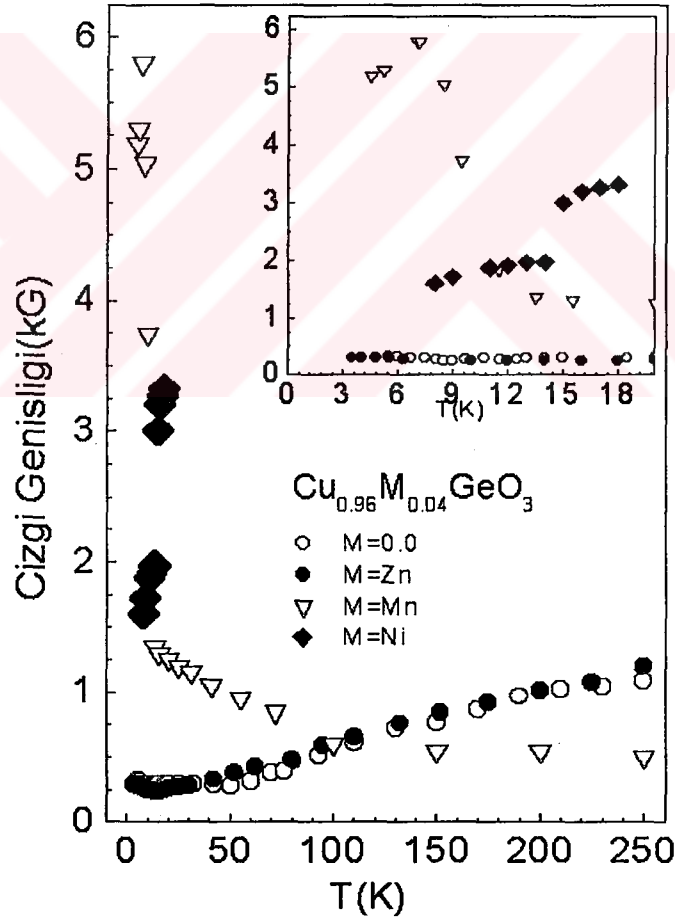
Ni^{2+} katkılı örneğin düşük sıcaklıklarda ESR spektrumları çok geniş bir alanda kendisini tamamlamaktadır. Tek pik yaklaşık olarak 12kG'lık bir tarama alanında kendisini tamamlamıştır. 3.3K-11K civarında artan sıcaklıkla genlik azalmış ve çizgi genişliği artmıştır. Oysa saf örnek ve Zn^{2+} katkılı örnek için ESR spektrumları çok küçük bir alanda kendisini tamamlamaktadır. Ni^{2+} katkılı örnek için artan sıcaklıkla 2kG civarında bir pik daha görülmektedir. Bu pik artan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gelişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda Lorentzian'a uyarken[149,150,151,140], düşük sıcaklıklarda rezonans alanlarına göre bu 2kG civarındaki pik simetrik olmamıştır. Oysa böyle bir durum saf örnekte ve Zn^{2+} katkılı örnekte gözlenmemiştir. Yüksek sıcaklıklarda, düşük sıcaklıklarda görülen geniş pik kaybolmuş ve 2kG civarındaki dar pik'in rezonans alanı yüksek alanlara kaymıştır. Bu pik ler ise tam olarak simetrik hale gelmiştir.

Mn^{2+} katkılı örneğin ESR pikleri de, rezonans alanlarına göre simetriktir. Düşük sıcaklıklarda genlik azalmış ve çizgi genişliği tarama alanını tam doldurmuştur. Bu özellik Ni^{2+} katkılı örnekte de böyleydi. Mn^{2+} katkılı ve Ni^{2+} katkılı örnekler için düşük sıcaklıklardaki bu ilginç genişleme fark edilmesi için ESR spektrumları farklı renklerle gösterilmiştir. Artan sıcaklıkla pik daralmış ve genlik artmıştır. Rezonans alanları sola kaymaya başlamıştır. Bu spektrumlar karşılaştırıldığında hem manyetik (Ni^{2+} , Mn^{2+}) hemde manyetik olmayan (Zn^{2+}) iyon katkılanmasının spektrumlarda çok büyük farklılaşmaya yani, sistemin manyetik özelliklerinin derinden değişmesine sebep olduğu anlaşılır. Manyetik

olmayan Zn katkılanması manyetizmayı artırıyor olması için en ilginç yanını oluşturmaktadır.

4.4.6.2. ESR Çizgi Genişlikleri

$\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$ ($M=0.00, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ve Mn^{2+}) katkı yapılmış örneklerle ait çizgi genişliklerin sıcaklığa göre gelişimi Şekil 4.18' de karşılaştırılmıştır. Örneklerin çizgi genişlikleri, her bir sıcaklık değerlerindeki ESR spektrumlarından, pik ten pike genişlik kullanılarak elde edilmiştir. 14K civarındaki değişimi görmek ve düşük sıcaklıklardaki gelişimi açıkça izah edebilmek için bu bölgedeki çizgi genişlikleri, şeklin içinde küçük şekilde gösterilmiştir. Bu bölgeye bakıldığında, saf örnek ve



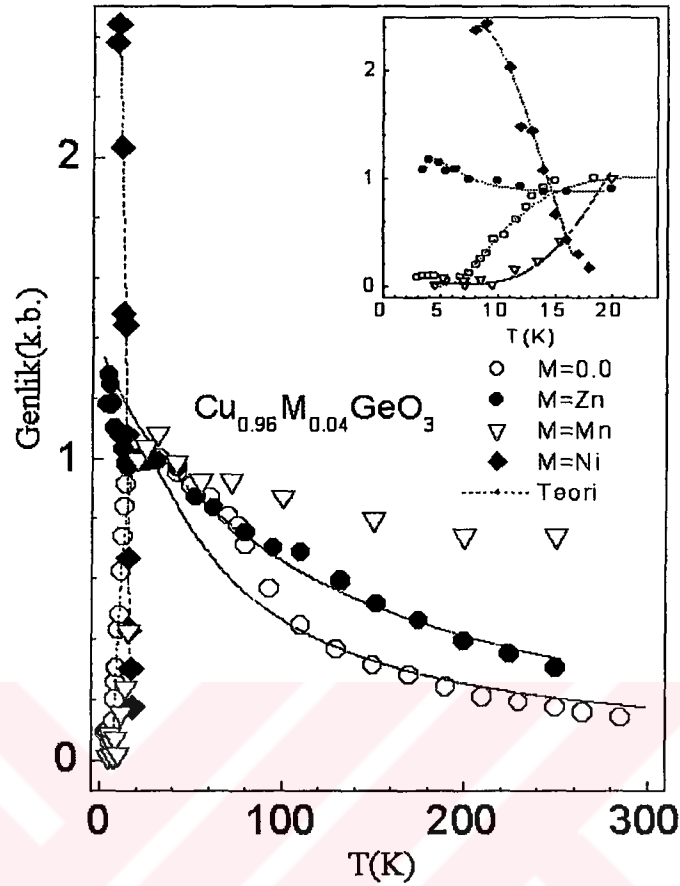
Şekil 4. 23. Sırası ile saf ve %4 oranında ($M= \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) katkılı toz $\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$ örneklerin X-bant ESR spektrumlarından elde edilen çizgi genişliklerin sıcaklığa göre gelişimi.

Zn^{2+} katkılı örnek için çizgi genişliği yaklaşık aynı davranışı göstermişlerdir. Ancak Ni^{2+} ve Mn^{2+} katkılı örnek teki değişim çok dikkat çekicidir. Ni^{2+} katkılı örnekteki geniş pike ait çizgi genişliği 14K'e kadar yumuşak bir artış gösterirken, 14K'de spin-Peierls geçişi göstermiş ve sonraki sıcaklıklarda çok fazla artarak davranışına devam etmiştir. Mn^{2+} katkılı örnek için ise 8K civarında bir geçiş yapmış (Néel) ve 14K'e kadar doğrusal bir azalma göstermiştir. 14K'de spin-Peierls geçişini göstermiştir. Burada Ni^{2+} ve Mn^{2+} katkılı örneklerle ait çizgi genişliklerinin sıcaklıkla gelişimi zıt bir eğilim göstermektedir.

Şekil 4.23'e bakıldığında, Ni^{2+} ve Mn^{2+} katkılı örneklerin çizgi genişliklerine göre, saf ve Zn^{2+} katkılı örneğin sıcaklığa göre çizgi genişlikleri benzer davranış göstermektedir. 100K civarında bir anormallik vardır. Bunun sebebinin fonon yumuşaması olduğunu biliyoruz. Bu daha önceki bölümlerde izah edilmiştir. 50K'den sonra saf ve Zn^{2+} katkılı örneklerin çizgi genişlikleri doğrusal olarak artmaktadır. Ni^{2+} katkılı örnek için 14K civarında değişim fark edilmektedir. Mn^{2+} çizgi genişliği, artan sıcaklıkla azalmaktadır. 100K civarında ki küçük anormallik , daha önceki saf ve Zn^{2+} katkılı örneklerde görüldüğü, desteklemiştir. 90K-100K aralığında fonon gevşemesi olduğu burada da gözlenmektedir.

4.4.6.3. ESR Genlikleri

Manyetik alana göre ikinci türevi olan, değişik katkılı örneklerin soğurma eğrisinden elde edilen saf ve %4 katkılı örneklerin genlikleri şekil 4.24'de bir arada sıcaklığın bir fonksiyonu olarak görülmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde genliklerde ilginç değişiklikler gözlenmiştir. Geçiş sıcaklık bölgesinin altındaki değerlerde genliklerin davranışı katkı durumuna göre değişmektedir. Tüm örnekler için genlikler oda sıcaklığından itibaren yaklaşık 25K'ya kadar azalan sıcaklık ile doğrusal olarak artmıştır. 10K civarında bir anormallik görülmüştür. Mn^{++} iyon katkılı örnek için artma 15K'dan itibaren şiddetli bir azalmaya dönüşmüştür. Ancak çok düşük sıcaklıklarda genlik yeniden artma göstermiştir. Bu artışlar istenmeyen paramanyetik safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Zn^{2+} katkılı örneklerde ise katkı miktarı ile orantılı olarak azalan sıcaklıkta genlikteki artış hızlanmaktadır. Bu artış Cu-Cu antiferromanyetik zincirindeki Zn^{2+} nedeniyle çiftlenmemiş paramanyetik Cu^{++} spini ile ilişkilidir.



Şekil. 4. 24. Sırası ile saf ve ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) katkılı $\text{Cu}_{0.96}\text{M}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneklerin X-Band ESR spektrumlarından elde edilen genliklerinin sıcaklığa göre değişimi. Kesikli çizgiler teorik fitleri göstermektedir.

Saf örneğin genliği $T < T_{\text{SP}}$ 'de üstel olarak azalmıştır. Bu durum yukarıdaki şekil 4.24'de küçük şekilde daha kolay görülmektedir. 2.9-7K civarlarında doğrusal davranışa benzer bir özellik sergilemektedir. $\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{GeO}_3$ örneğin genliği düşük sıcaklıklarda hafif bir artma gösterirken 14K'de kararlı bir duruma geçmiş ve artan sıcaklıkla genlik azalmıştır. Şekil 4.24.'teki teorik fitler aşağıdaki ifadeye göre yapıldı.

$$\chi_T = (A/T) \exp(-m/T) + \chi_{\text{Curie-Weiss}}$$

Burada ilk ifade Oseroff'un kullandığı[11] terim, ikincisi ise Curi-Weiss kanunudur[135]. Saf örnek için ilk terim, katkılı örnekler için toplam ifade kullanıldı. Bu ifade de C Curie sabiti ve θ paramanyetik Curie sıcaklığıdır. Analiz sonucunda 14K(T_{SP}) civarında spin-Peierls geçişi tesbit edildi.

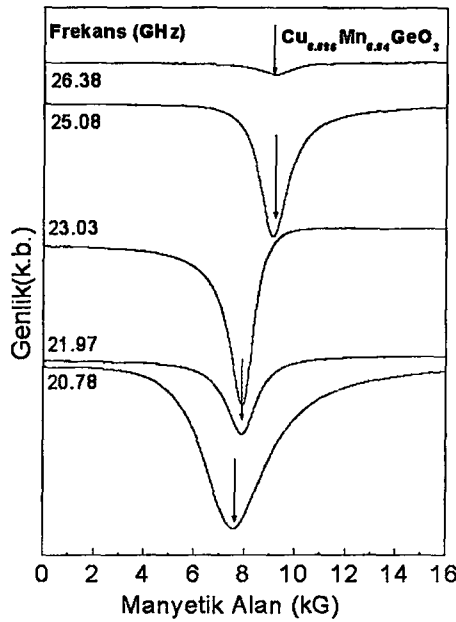
$\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ örneğine ait genlik eğrisinin sıcaklığa göre değişim eğrisinden, genliğin düşük sıcaklık bölgesinde (14K dan küçük bölgede) genel olarak saf örneğin gösterdiği gibi üstel bir davranış sergilediği gözlenmiştir. Bu davranış, saf örneğin sıcaklığa karşı gösterdiği davranışa göre biraz daha duyarlı olduğu gözlenmiştir. Spin-Peierls geçişi 14K'den büyük sıcaklıklarda görünmektedir. 10K'e kadar artan sıcaklıkla sabir bir değerde kalırken, bu değerden sonra artan sıcaklıkla doğrusal olarak artmış ve 16-17K maksimuma ulaşarak bu değerde 20K'e kadar sabit kalmıştır.

$\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{GeO}_3$ örneğin davranışı ise genel bir yapı olarak Zn^{2+} katkılı örneğin davranışına benzemekle beraber, artan sıcaklıkla çok fazla bir değişim sergilemiştir. 3-5K aralığında genlik artan sıcaklıkla artmış ve 5K civarında bir maksimumdan geçtikten sonra sıcaklıkla azalmıştır. Buradaki Ni^{2+} katkılı örneğin genliğindeki sıcaklığa göre gelişim özellikle %1 oranında katkılı örneğinin gösterdiği davranışa benzediği gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla genlik azalmış ve 14K'de spin-Peierls geçişi gözlenmiştir.

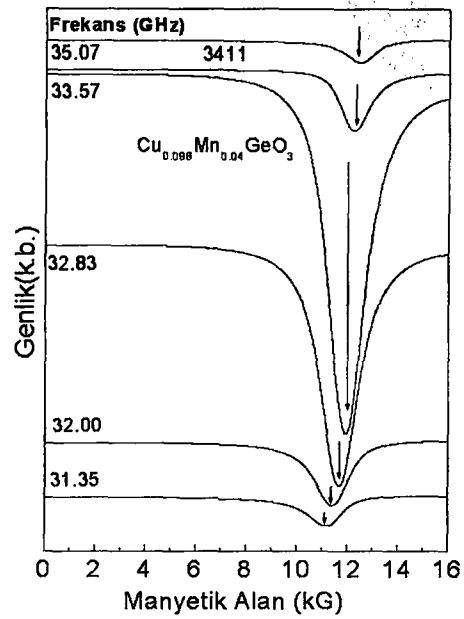
Manyetik (Ni ve Mn) katkılı sistemdeki şiddetin değişik sıcaklıklardaki artışı bu iyon kalıcı manyetizmayı pozitif yönde değiştirmesi ile ilgilidir. 15K civarında gözlenen anormallikler katkı dolayısıyla daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Yani T_{SP} katkı ile değişmektedir.

4.4.7. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ Katkılı Örnek Spektrumlarının Frekans Bağımlılığı

Oda sıcaklığında ölçüm yapılan K- ve Q-bant ESR spektrumları sırası ile şekil. 4.25 ve şekil 4.26'de gösterilmiştir. Her iki şekilde de ESR spektrumlarının rezonans alanlarının yerleri ok işareti ile gösterilmiştir. Bu şekillerde ESR spektrumlarına dikkatlice bakıldığı zaman, uygulanan mikrodalganın frekansı arttıkça ESR sinyalleri sağa doğru (yüksek alanlara doğru) kaydığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.25. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin oda sıcaklığındaki K-bant ESR spektrumların frekansa göre gelişimi.



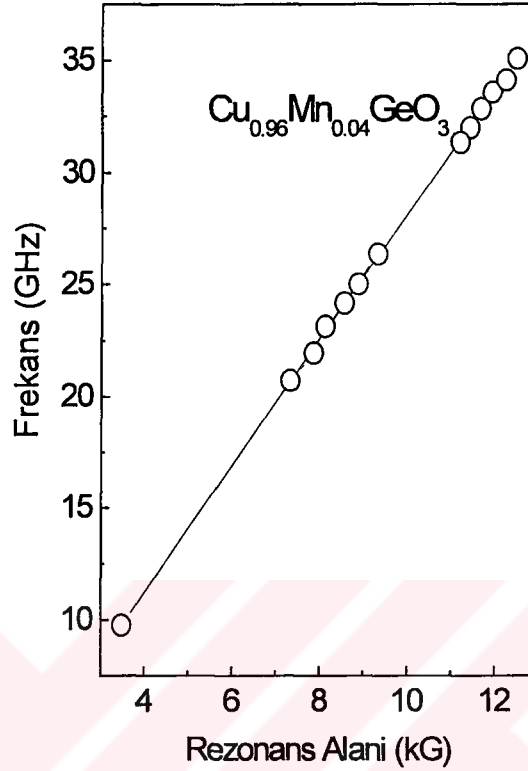
Şekil 4.26. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ toz örneğin oda sıcaklığındaki Q-bant ESR spektrumların frekansa göre gelişimi.

$\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ örneğinin 9.5GHz-37GHz aralığında yani sırası ile X-, K- ve Q-bant ESR spektrumlarından alınan rezonans alanlarının frekansa bağımlılığı şekil 4.27’de gösterilmiştir. Buradan açıkça görüldüğü gibi bu tipik bir davranıştır. Yani doğrusal bir bağımlılık görülmüştür. Mikrodalga frekansı arttıkça rezonans alanları da artmıştır. Yüksek frekanslarda rezonans alanlarının frekansa doğrusal bağımlı olması, ESR çalışması yapılan örneğin manyetik alınganlığının yüksek sıcaklıklarda yeterli derecede az olduğunu gösterir.

Buna karşılık düşük sıcaklık bölgesinde yüksek frekans ölçüm sistemimiz olmadığı için, düşük sıcaklık değerlerinde yüksek frekans ölçümü yapamadık. Rezonans alanlarının frekans bağımlılığı eğrisi düşük sıcaklıklara doğru uzatıldığında rezonans alan eksenini pozitif bir değerde kesmiştir.

DeneySEL sonuçlar teorik olarak hesap edilen rezonans alan denkleminde $h\nu = g\beta(H_r + H_i)$ ’e göre fit edildiği zaman sıfır frekans değerinde dahi örneğin bir iç alana sahip olduğu görülür. Burada $h, \nu, g, \beta, H_r, H_i$ sırası ile Plank sabiti, mikrodalga gücünün frekansı, spektroskopik yarılama faktörü, Bohr magneton, rezonans alanı ve

iç manyetik alanı göstermektedir. İç manyetik alan değeri fit den 148 Gauss olarak elde edilmiştir.



Şekil. 4.27. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ için X-, K- ve Q-bant ESR spectrumlarından elde edilen frekansın rezonans alan bağımlılığı . Küçük çenberler deneysel. Düz çizgi teorik hesaplamadır.

Bu ise örneğin içinde manyetik spinler arasındaki değiş-tokuş etkileşmesinin bir belirtisi olarak görülmektedir. Bu örnek için etkin g-değerinin, şekil (4.27)'de eğrinin eğiminden 1.9386 olarak bulundu. Bu değer aynı zamanda serbest elektronun g-değeri olan 2.0023 değerine çok yakındır. Etkin g-değerinin serbest elektronun g-değerine yakın olması örnek içerisinde ki metal iyonunun tipik bir S iyonu olduğunu belirler. $\text{Cu}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_3$ örnek için Mn^{2+} iki değerlikli bir manyetik iyonudur ve S durum iyonudur.

4.4.8. Sonuç

Aynı miktarda (%4) Ni^{2+} ve Mn^{2+} iyon katkılı CuGeO_3 spin-Peierls sistemlerinin, ESR incelemesinde sıcaklığa göre büyük değişimler göstermiştir. Bu iki örneğin sonuçları saf örneğin ve Ni^{2+} sonuçları ile karşılaştırması yapıldı. Daha fazla detay 5. bölüm (sonuç ve tartışma)'de verilmiştir.

Bu örneklerin karşılaştırmasında en öne çıkan özellik, katkılı örneklerin çizgi genişliklerinin saf örneğin çizgi genişliğine göre çok büyük olduğudur. Katkılı örneklerin bu özelliği, düşük sıcaklık bölgesinde çok açık olarak görülmüştür. Manyetik Ni^{2+} ve Mn^{2+} katkılı örneklerin davranışı, manyetik olmayan Zn katkılı örneklerin davranışına göre de farklılık göstermektedir. İlginç olan Zn katkılı örneğin davranışı saf örneğin davranışına benzemektedir. Ancak unutulmamalıdır ki; manyetik olmayan bir iyon katkı yapılmasının, SP sisteminde değişikliğe katkıda bulunabileceğidir. Saf örnek ve Zn katkılı örneklerin çizgi genişlikleri artan sıcaklıkla benzer davranış sergilemişlerdir. Bu özellikleri ile Ni ve Mn katkılı örneklerden ayrılmaktadır. Her bir örnek Néel sıcaklığına kadar kendi sisteminin sahip olduğu özelliği devam ettirirken, bu sıcaklık değerinden daha küçük sıcaklıkta davranış değiştirmiştir. Bu özellik çizgi genişlikleri ve genlik eğrilerinden de görülmektedir. Her örneğin düşük sıcaklık değerlerindeki rezonans alanları farklılık göstermektedir. Bu davranış SP geçiş sıcaklığına kadar devam etmektedir.

Manyetik Ni^{2+} iyon katkılı örneğin, ESR genliğinin sıcaklığa göre değişimi (şekil 4.18)'de açıkça görülen büyük değişimler, spin-flop (şekil 4.20)'un neden olduğu sonuçlardır. Burada dikkat edilecek husus, artan sıcaklıkla genlikteki değişimdir. Buda spinlerin antiferromanyetik düzen ile ferromanyetik düzen arasında artan sıcaklıkla olayın kolaylaşmış olduğunun bir göstergesidir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada “sintering metod” ile üretilen inorganik tek kristal CuGeO_3 , saf toz CuGeO_3 , farklı miktarlarda Zn^{2+} ve %4 oranında manyetik Ni^{2+} - Mn^{2+} iyon katkılı CuGeO_3 toz örneklerin spin-Peierls (SP) faz geçişleri, Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile incelendi. ESR ölçümleri, örnekler üzerine uygulanan alan, örneklerin sıcaklıkları ve mikrodalga gücünün frekansı değiştirilerek yapıldı. ESR spektrumları belirli düzen halinde katkı miktarlarına göre karşılaştırmalı olarak verildi. Burada bütün örneklerin ESR spektrumlarının Lorentzian eğrisine uyduğu gözlenmiş ve fit yapılmıştır. ESR çizgi genişliği ve genlik eğrileri ESR sinyalleri kullanılarak incelendi. SP faz geçişi komşu iki Cu^{2+} ($S=1/2$) iyonunun antiferromanyetik olarak etkileşmesi ve kalıcı d elektronlarının çiftlenmiş spinlerin singlet oluşturmalarından ileri gelir[160]. Bu durum manyetik olmayan singlet bir durum ve uyarılmış manyetik bir triplet arasındaki enerji aralığının varlığını göstermektedir. Örneklerin rezonans alanları, ESR spektrumlarında görüldüğü gibi katkı miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca Mn^{2+} iyon katkılı örneğin rezonans alanlarının frekansa da bağlı olduğu tesbit edilmiş ve gerekli analizler yapılmıştır. Katkı yapılmış örneklerde meydana gelen ESR spektrumların detaylı incelemeleri, konsantrasyon miktarları ve katkı yapılan iyonların düşük sıcaklıklarda meydana getirdiği zincirdeki bozulmalar da göz önünde tutularak incelenmiştir.

Tüm katkılı örneklerde gözlenen spin-Peierls (T_{SP}) geçiş sıcaklığı, saf örnek için gözlenen SP geçiş sıcaklığından daha küçük olduğu tesbit edilmiştir. Bu T_{SP} katkı miktarlarına göre de değişmektedir. Geçiş sıcaklıkları, farklı teknikler ile gözlenen, daha önceki çalışmalarla tesbit edilen, geçiş sıcaklıkları ile de karşılaştırıldı ve sonucun tutarlı olduğu gözlemlendi. Örneklerde genel olarak tek bir ESR spektrumu gözlenmesi ortorombik antiferromanyetik örneklerin bir özelliğidir. Böyle durumlarda, uygulanan manyetik alanın, spin doğrultusuna yaklaşık olarak paralel hale gelmiş olduğu anlaşılmıştır. Katkı yapılmış örnekler için uzun zincir dizilişlerinde antiferromanyetik düzen oluşabileceği gözlenmiştir. Antiferromanyetik düzenlerin varlığı, düşük sıcaklık bölgesinde Néel sıcaklığının görülmesine neden olabileceği anlaşılmıştır. Bazı durumlar da katkı miktarından dolayı mikroskopik ve makroskopik tip sistemlerin ara bölgesinde bir kaç spin kümesinden dolayı zincirler

yeniden düzenlenebilir. Bu tarz bir olay mesoskopik tip bir davranış olarak adlandırılır.

Tek kristal örneğin ESR ölçümleri birbirine dik üç farklı yönde (a,b,c-eksenleri) alındı. Bu örneğin düşük sıcaklık ($T < T_{SP}$) bölgesinde a-eksenindeki ESR spektrumları tek pik olarak gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ESR spektrumlarında gözlenen simetrik davranış, $T = T_{SP}$ 'e kadar devam ederken spin-Peierls geçiş sıcaklık değerlerinde genlik artmıştır. Aynı zamanda ESR çizgi genişliği $T < T_{SP}$ 'de sıcaklıkla azalma gösterirken 6-7K civarında maksimum çizgi genişliğinden geçerek tekrar azalma eğilimi girmiştir. 20-300K bölgesinde a-ekseninden elde edilen ESR sonuçların çizgi genişliği hemen hemen doğrusal bir davranış gösterirken, hem çizgi genişliği hemde genlik eğrilerindeki keskin geçişler SP geçişleri olarak adlandırılır. Sırası ile b- ve c-eksenlerinden elde edilen ESR sonuçlarından H//b için ESR spektrumların rezonans alanları, H//c için gözlenen rezonans alanlarından küçük alan değerlerinde tesbit edilmiştir. Bu sonuç, manyetik spin yönelimleri için a-kolay, b-zor, c-ikinci kolay eksen olduğunu doğrulamıştır. Sırasıyla b- ve c-eksenleri için elde edilen çizgi genişliklerinin sıcaklığa göre davranışların itibariyle a-ekseninden elde edilen çizgi genişliği sonuçlarına benzer olduğu tesbit edilmiştir. $T < T_{SP}$ bölgesinde 6-7K civarında b- ve c-eksenlerinin çizgi genişlikleri a-ekseninin çizgi genişliğine göre daha büyüktür.

Farklı miktarlarda Zn^{2+} iyon katkılı $CuGeO_3$ örneğin ESR spektrumları, düşük sıcaklıklarda tek kristal örneğin spektrumları ile uyumludur. 20K'den küçük sıcaklık değerlerinde saf örneğin ESR pikleri kullanılarak g-faktörleri her bir eksen için sırasıyla; $g_a = 2.17$, $g_b = 2.28$, $g_c = 2.11$ olarak bulunmuştur. Bu ilginç bir özelliktir. Zn^{2+} iyon katkılı örneklerin spektrumları tek bir grafik halinde gösterildiğinde[şekil 4.10] saf örnek ile katkılı örneklerin ESR spektrumları arasında, gerek genlik gerekse çizgi genişlikleri arasındaki fark açıkça görülmüştür. Bu örnekler için çizgi genişliklerinin[şekil 4.12] ve genliklerin[şekil 4.13] sıcaklığa göre gelişimleri, dikkat çekici değişimler sergilemiştir. Çizgi genişlikleri, yüksek sıcaklıklardan başlayarak, azalan sıcaklıkla doğrusal olarak T_{SP} 'ye kadar azalmıştır. Bu sıcaklıktan sonra seyir değişmiştir. Genlikler, artan sıcaklıkla 20-300K arasında azalma eğilimindedir. $T < T_{SP}$ bölgesinde ise çizgi genişlikleri sıcaklık ile yaklaşık olarak ters orantılı olacak şekilde değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda çizgi genişliği büyük olan piklerin,

genlikleri küçük olarak tesbit edilmiştir. Genlik ve çizgi genişliklerin sıcaklıkla gelişimlerinden görülen bir başka değişim de 90-110K bölgesinde gözlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında bir anormalliğin diğer bir ifade ile genel yapıda bir değişimin olduğu gözlenmiştir. Bu değişiklik fonon yumuşamasından kaynaklanmaktadır. Bu tarz anormallikler bir boyutlu spin $\frac{1}{2}$ antiferromanyetik çiftlenmiş sistemlerin genel özellikleridir. Çiftlenmiş spinler genel anlamda yapısal bir değişikliğe giderler. Böyle temel durumlar da spinler toplamı sıfır olacak şekilde düzenlenirler. Bu tarz bozukluklar antiferromanyetik bir düzenin eksiklikleri ya da kusurları olarak görülürler. Bu anormallikler bazı organik ve inorganik spin-Peierls sistemlerde görülebilir. Bu fonon anormalliği, örneklerin miktarı ve boyutuna da bağlılık gösterebilir. Bu tür davranış inorganik SP sistemlerinde ilk defa CuGeO_3 'de gözlenmiştir. Fonon anormalliği Bragg pekleri ile de farklı araştırmacılar tarafından da incelenmiş ancak fazla başarılı olunamamıştır. Fakat elastik olmayan nötron saçılması deneyleri ve bazı sheel modelleri ile bu özellik tesbit edilmiştir. Çiftlenmiş fazın statik bozulmasından çıkan bu olay, yüksek olarak simetrik bir fazda öz modlara karşılık gelmemektedir. Zn^{2+} katkılı örnekler de, Cu-Cu etkileşmesi, manyetik olmayan Zn^{2+} iyonları tarafından bir kırılmaya da uğramıştır. Tek sayıdaki manyetik zincirin sonundaki spinler çiftlenmemiş olarak kalacaklardır. Bunun sonucu olarak ta bir paramanyetik alınganlık dağılımı ve toplam bir ESR sinyali elde edildi. Curie kanununa göre katkı miktarı fazla olan örneğin T_{SP} sıcaklık altında, yeterli derecede düşük sıcaklıklarda bu özellik daha baskın hale gelecektir. $T > T_{SP}$ Cu^{2+} iyonları birbirleri ile etkileşirken, $T < T_{SP}$ bölgesinde toplam spinleri sıfır olacak şekilde ikiye ikiye, gruplanırlar. Bu durum yapısal bir değişimin sonucudur. Cu^{2+} iyonları çiftlenmiş olarak bir boyutlu antiferromanyetik düzende etkileşmelerine devam ederler. Bu iki çiftlenmiş spin arasındaki etkileşme, bir sonraki komşu spinler arasındaki etkileşmeye göre oldukça büyüktür. $T < T_{SP}$ deki çiftler, sıcaklığa ve enerji aralığına bağlı olarak singlet yada triplet olabilir.

Saf örneğin spektrumlarının $T < T_{SP}$ bölgesinde genliği, azalan sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır. ESR spektumlarına dikkatlice bakıldığında düşük sıcaklıklarda Zn^{2+} iyon katkılı örneklerden, katkısı en fazla olan örneğin genliği daha fazladır. T_{SP} den büyük sıcaklık bölgesinde düzenli bir boyutta antiferromanyetik zincirler vardır. Bu zincirlerin manyetik yapısı Zn^{2+} iyon katkılarına göre de geçiş sıcaklığı hızlı bir şekilde değişmektedir.

Ni^{2+} katkılı örneğin SP geçiş sıcaklığından küçük sıcaklık bölgesinde, ESR spektrumlarının sıcaklığa göre gelişimlerinde bozulmalar olduğu gözlenmiştir [şekil 4.16]. Bu büyük değişiklik çizgi genişliği [şekil 4.17] ve genliklerin [şekil 4.18] sıcaklığa göre değişim grafiklerinden de açıkça tesbit edilmiştir. Her ne kadar saf örnek küçün sıcaklık bölgesinde ($T < T_{\text{SP}}$) üç pike ayrılrsa da, Ni^{2+} katkılı örnek ile karşılaştırıldığında bu değişiklik çok küçük kalmaktadır. Ni^{2+} katkılı örnekte görülen değişiklik, Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını, ayrı ayrı bağımsız olarak düşündüğümüz zaman beklenen g-değeri ile karşılaştırıldığında g-faktörünün daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bunun en büyük nedeni, Ni^{2+} iyonlar civarındaki manyetik oluşumdur. $S=1/2$ için 4.2.4. bölümde elde edilen sonuçlar içinde değiş-tokuş alanı H_e $H_e = 4(J_c + J_b)/g\mu_B$ şeklinde verilmiştir. Bu ifade spin-flop alanı içerisinde $H_{\text{SF}} = (2H_e H_{a1}/\alpha)^{1/2}$ şeklinde gösterilmiştir [26]. 50K-100K arasında rezonans alanı yaklaşık olarak artan sıcakla, 750G kadar yüksek alanlara kaymıştır [şekil 4.19]. Bu kayma düşük sıcaklıklardan başlamaktadır. Ancak buna, statik ve dinamik özellikler arasındaki farklılıklardan dolayı da bir etki gelir. Rezonans alanların bu derece kaymış olması Ni^{2+} iyon katkılı örnek için g-faktörünün, diğer saf ve farklı oranda katkılı örneklerin g-değerlerine göre sıcaklığa daha fazla bağlı olduğunu gösterir. $T < T_{\text{SP}}$ ve $T > T_{\text{SP}}$ her ikisi içinde bu davranışı söylemek mümkündür. Tek tek Ni^{2+} ($S=1$) ve Cu^{2+} ($S=1/2$) iyonları için beklenen g-faktörüne göre, katkılı örneğin g-faktörünün bu derece farklı olması çok sayıda çiftlenmiş spinlerin değiş-tokuş etkileşmelerinden kaynaklandığını göstermiştir. Simetrik Heisenberg değiş-tokuş etkileşmesinden dolayı çiftlenmiş iyon kümelerinin g-faktörü, yalıtılmış iyonların g-faktörleri arasındaki ortalama değeri ile ilgilidir [161]. Rezonans alanının bu kadar değişmesine neden olarak, simetrik ve antisimetrik değiş-tokuş etkileşmelerinin her ikisini de içeren çiftlenmiş birkaç spin topluluğunun oluşmuş olmasıdır. Bu tür oluşumlar katkı yapılmış CuGeO_3 örneklerinde katkı iyonları civarında olduğu bilinmektedir. Böylelikle spin topluluğunun g-faktöründe anisotropi gözlenen izole herbir iyonunkinden büyük olduğu sonucu çıkmış olur. Bu rezonans alanındaki değişmeye, Dzyaloshinsky-Moriya antisimetrik değiş-tokuş etkileşmesi [162] formundaki Heisenberg değiş-tokuş etkileşmesinde olan spin-orbit etkileşmesi de neden olmaktadır. CuGeO_3 sistemlerde Dzyaloshinsky-Moriya türü bir etkileşme EPR çalışması literatürde de gözlenmiştir [163]. Dzyaloshinsky-Moriya türü bir

etkileşme daha önce verilen spin-Peierls etkileşmesini açıklamak için kullanılan Hamiltonyen'e (bölüm 2.1.2, denklem 2.48) $\sum_i D_{i,i+1}(S_i \times S_{i+1})$ terim eklemek demektir. Rezonans alanındaki artma, D/J 'ye uygun olarak değişir. Buradaki, D antisimetrik değiş-tokuş katsayısıdır. Bu son antisimetri içeren ek terim, yüksek sıcaklıktaki ESR çizgi genişliği açıklamaktadır. Dzyaloshinsky-Moriya terimi[164], düşük sıcaklıktaki spinlerin çiftlenmesinden dolayı yerel simetrinin azalmasının bir sonucu olarak T_{SP} altında meydana gelen iki en yakın manyetik iyonun etkileşmesini tanımlar.

Burada ilginç olan bir noktayıda söylemek gerekir ki, spin-flop geçişi, uygulanan manyetik alanın etkisi altında iki magnon soğrulma sürecinde olduğudur. Artan sıcaklıkla H_{SF} alanında artma miktarı çok küçük oranda değişme göstermektedir. Oda sıcaklığından itibaren azalan sıcaklıkla spektrumlar, 100K civarına kadar hemen hemen aynı rezonans alanında görülmüştür. 37-100K'e kadar rezonans alanı yaklaşık 750G kadar bir azalma göstermiştir. Bu sıcaklık değerinden sonra azalan sıcaklıkla 14K civarında çok çenış pik görülmeye başlamıştır. Sıcaklık azaldıkça ilk pik varlığını korusa da geniş pik daha belirgin hale gelmiş ve tarama alanına sığacak şekle bürünmüştür. Geniş pik genel olarak Mn^{2+} katkılı örneğin sergilediği davranışı sergilemiştir. Diğer pikin ise 37-100K arasında, azalan bir rezonans alanı ile 750G kadar bir azalma göstermesi spin-flop geçişinden kaynaklanmaktadır. Bu durum bundan önceki diğer çalışmalar da farklı konsantrasyonda Ni^{2+} iyon katkılı inorganik spin-Peierls sistemlerde de gözlenmiştir. Diğer çalışmalarda bu rezonans alanındaki kayma 300G kadar olması bu çalışmalarda katkı miktarının az olmasındandır. Buradan da, katkı miktarı arttıkça spin-flop geçiş alanı artmaktadır sonucuna varılmıştır. Spin-flop geçişi bir boyutta antiferromanyetik düzenli sistemlerde görülen bir özellik olarak, ilk inorganik spin-Peierls $CuGeO_3$ 'te gözlenmiştir. Spin-flop geçişi, ölçümünü yaptığımız örneğin düzenli bir antiferromanyetik sisteme sahip olduğunu göstermiştir. Katkı miktarlarına göre oranlı bir faz geçişi olabileceği gibi oransız bir faz geçişi de olabilmektedir. Ni^{2+} iyon katkılı örneğinde konsantrasyon miktarı kritik bir katkıda olduğunu göstermiştir. Spin-flop faz geçişinin en büyük sebebi olarak, yukarıda izah edildiği gibi, Dzyaloshinski-Moriya etkileşmesidir. Spin-flop faz geçişleri kristal örneklerde, yüzey spin-flop ve hacim spin-flop olarak ta rastlamak mümkündür. Ni^{2+}

iyon katkılı örnekteki çizgi genişliği büyük pik için azalan sıcaklıkla bir kavis tarzında artma göstermiştir. 14K civarında büyük pik in SP geçişi gözlenmiştir. Çizgi genişliğinin maksimum olduğu yerde genlikler minimum olarak gözlenmiştir. Spin-flop geçişi rezonans alanının sıcaklıkla gelişim eğrisinden çok açık olarak görülmüştür.

Mn^{2+} iyon katkılı örneğin rezonans alanları, azalan sıcaklıkla yüksek alanlara doğru kaymıştır. Bu tür bir davranış Ni^{2+} katkılı örnekte de, diğerlerinden çok farklı olarak gözlenmişti. Böylelikle Ni^{2+} ve Mn^{2+} katkılı örneklerin, düşük sıcaklıklarda benzer davranış sergiledikleri gözlenmiştir. Bu durum şekil 4.22' de farklı renklerle açıkça görülmektedir. Buradan g-faktörünün azaldığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada katkılı örneklerin rezonans alanları, örnekteki spinleri tek tek düşündüğümüz zaman elde edilen rezonans alanlarından büyük olduğu bilinmektedir. Mn^{2+} katkılı örneğin ESR spektrumuna baktığımızda, spektrum 12kG kadarlık bir alanda tek bir pik olarak görülmektedir. Sıcaklık azaldıkça rezonans alanı artmıştır [şekil 4.22]. Mn^{2+} iyonu $3d^5$ bir konfigürasyona sahiptir. Temel durumda $^6S_{5/2}$ dir. Sıfır manyetik alanda bu iyonun temel enerji seviyesi beş katlı bir dejenereliğe sahiptir. Mn^{+2} ($I=5/2$, $S=5/2$) yine temel durumda yüksek simetrik özellik göstermektedir [165]. Mn^{2+} iyon katkılı SP sistemlerde ESR deneyleri yapıldığı zaman Mn^{2+} iyonunun temel durumunun kristal alan tarafından yarıldığını ve önemli sayılabilecek bir aşırı ince yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Mn^{2+} iyonu için elektronik ve çekirdek manyetik kuantum sayılarının (M, m) $\pm 5/2$, $\pm 3/2$, $\pm 1/2$, değerlerini alabildiklerine göre, bu iyon için spin durumlarının $IM, m>$ şeklinde tanımlanabilir. Mn^{2+} iyonunun EPR spektrumunda gözlenen rezonans geçişlerinin şiddet açısından manyetik alan yönelimine sıkı bir bağlılık gösterdiği ortaya konulmuştur[şekil 4.24]. Mn^{2+} katkılı örnekler ESR çalışmalarından açıkça gözlemlendiği gibi, sıcaklıkla diğer örneklerle göre çok duyarlı olduğu gözlenmiştir[166]. Buradan elde edilen sonuca göre, bu örnek için çok kuvvetli bir şekilde anisotropik değiş-tokuş etkileşmesi olduğu tesbit edilmiştir. Düşük sıcaklıktaki çok geniş tek pik görülmesi, çok sayıdaki dar piklerin üstüste binmiş durumundan kaynaklanmaktadır. Litaratürde buna benzer bir davranış MnF_2 örneklerin de görülmüştür. Kusurlu örneklerde genişlemeler daha fazla olmaktadır ve bu da katkı miktarına bağlıdır.

Katkı yapılmış SP bileşiklerinde çiftlenimler, katkı yapılmış örneğin çevresinde oluşmayı tercih ederler. Ni-Cu çiftleri için simetri merkezi yoktur. Kirlilik atomunun çevresinde de simetri yoktur. Dzyaloshinsky-Moriya etkileşme terimi, katkı atomların çevresinde her bir çift iyonun değeri sıfırdan farklıdır. Toplam spinleri sıfır olması durumunda minimum enerjiye sahip olur. Anormal davranışlar (90-110K civarında) ve Ni katkılı örneklerin SP durumunda rezonans alanının sıcaklık bağımlılıkları katkı yapılmış olan manyetik iyon çevresindeki spin kümelerinin oluşumuna destek vermiştir. Katkı yapılmış örneklerde özellikle düşük sıcaklık bölgesinde, kirlilikler hemen yakınlarındaki Cu^{2+} iyonlarını etkisi altına aldığı tesbit edilmiştir. CuMn örneğinin kolorimetrik çalışma Wenger-Keesom tarafından yapılmıştır[167]. Diğer taraftan Mn^{2+} katkılı örneğin X-, K- ve Q-bant ESR spektrumlarının rezonans alanları mikro dalga frekansı ile doğru orantılı bir davranış sergilediği tesbit edilmiştir. Rezonans alanların frekans bağılındaki analizden g-değerinin 1,9386 olduğu ve Mn^{2+} katkılı örneğin 148Gauss kadar bir iç alana sahip olduğu tesbit edilmiştir. Rezonans alanları doğrusal bağılıktan küçük miktarda sapmalar göstermesi, örneğin içerisindeki alanların manyetik alınganlık boyunca dış manyetik alanlara karşı bağılı olmasından kaynaklanmaktadır.

Ni^{2+} ve Mn^{2+} iyon katkılılandırılmış sistemlerin ESR pikleri, genlik ve çizgi genişlikleri dikkat çekici değişimler göstermiştir. Zn^{2+} (%4) katkılı örneklerin spektrumları hemen hemen bütün sıcaklıklarda diğerleri ile karşılaştırıldığında çok küçük bir değişme gösterirken, Ni^{2+} ve Mn^{2+} katkılı örneklerin spektrumları çok fazla değişiklik sergilemektedirler. Mn^{2+} katkılı örneğin T_{SP} küçük sıcaklıklarda ki ESR genliği azalarak, çizgi genişliği son derece artarak, tarama alanı olan 12kG bir alanda tek bir pik olarak görülmesi çok ilginçtir. Çünkü Ni^{2+} katkılı örnekte de benzer davranış vardır ancak Mn^{2+} katkılı örnek çok daha fazla genişlemiştir. Mn^{2+} 5/2 spinli olduğu için bu örnekte birden fazla pikin tek bir zarf pik görebiliriz. Ayrıca çizgi genişlemesine O_2 lerin varlığında katkıda bulunmuştur.

Mn^{2+} örneğin ve Ni^{2+} örneğin çizgi genişlikleri azalan sıcaklıkla şiddetli bir şekilde artmıştır. Mn^{2+} katkılı örneğin çizgi genişliği Ni^{2+} örneğin çizgi genişliğine göre çok fazla artmıştır. Genliklerin sıcaklıkla gelişimlerinde ise biraz daha ilginç davranış vardır. Mn^{2+} katkılı örneğin hemen hemen genliği saf örneğin genliğinin

gösterdiği davranışı sergilemektedir. Genlik kritik sıcaklığa kadar artarken bu değerde bir kararlı noktadan geçip tekrar azalma eğilimine girmiştir. Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyon katkılı örneklerin ESR çizgi genişlikleri azalan sıcaklıkla artma eğilimindedirler. Düşük sıcaklıklarda bir anormallik daha vardır. Ni^{2+} ve Mn^{2+} iyon katkılı örneklerde, düşük sıcaklıklarda uzun düzenin hakim olduğu sonucuna varılmıştır. Azalan sıcaklıkla çizgi genişliğindeki artış, AFM kısa düzenli bir bölgede kritik bir (fluctuation) sapmaların sonucu olarak ortaya çıkmışlardır. Bu olay T_N sıcaklığından büyük sıcaklık bölgesinde görülmüştür. 90-110K civarında aslında, Mn^{2+} katkılı örnek için toplam bir spektrum görülmektedir. ESR piklerinde görülen, düşük sıcaklıklardaki artan çizgi genişliğine; spin-örgü durulmasından da katkı gelmektedir. Diğer bir etki de spin-spin arasındaki etkileşmesidir. Spinler arasındaki manyetik etkileşmeden dolayı da ESR sinyali genişler.



KAYNAKLAR

- [1] Mikesta H. J. and Steiner M., Advances in Physics Vol: 40 No:3 (1991) 191.
- [2] Steiner M., Villiams J. and Windsor C.G., Advances in Physics 25 (1976) 87.
- [3] Steiner M. Advances in Physics Vol. 25 No. 2 (1976) 87.
- [4] Haken H. "syner getic" 1977, Springer.
- [5] Hane D. W., Richards P. M. Ann. Rev. Mater Science 4 (1974).
- [6] Jongh L. J. de, Miedema A. R. Advances in Physics 13 (1974)1 (Taylor ve Francis).
- [7] Fisher M. E., Pepts. Progres Physics vol:30 Pt II (1967) 615.
- [8] Fisher M. E Rev. Modern Physics 46 (1974).
- [9] Wilson K. J. Physics Reports (1974)12C.
- [10] Hase M., Terasaki I., Uchinokura K., Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3651.
- [11] Oseroff S., Cheong S-W, Fondado A., Aktaş B., Fisk Z., J., Appl. Phys. 75 (1994) 6819.
- [12] Oseroff S. B., Cheong S-W., Aktaş B., Hundley M.F., Fisk Z., Rupp L.W., Jr., Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1450.
- [13] Jongh L.J. de., in magnetic Phase Transitions, edited by R.J. Elliot and M. Ausloos (springer-Verlag, New York. 1983).
- [14] Haldane F. D. M., Phys. Lett., A 93 (1983) 464.
- [15] Haldane F. D. M., Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 1153.
- [16] Hase M., Terasaki I., and Uchhinokura K., Phys. Rew. Lett. 70 (1993) 3651
- [17] Bonner J. C., et al., PRB 35 (1987) 1791.
- [18] Hase M., Terasaki I., and Uchinokura K., Tokunaga M. and Miura N., Ubara H., Phys. Rew. B., 48 (1993) 9616.
- [19] Arai M., Fujita M., Ubukata K., Bokui T., Tabata K., Ohta H., Motokawa M., Otoma T., Ohyama K., Mino M., Akimitsu J. and Fujita O., J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1661.
- [20] Sugai S., J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 3829.
- [21] H. Hori, M. Furusawa, T.Takeuchi, S. Sugai, K. Kindo, and A. Yamagishi, J. Phys. Soc. Jpn., 63 (1994) 18.
- [22] Petrakovskii G. A., Sablina K. A., Vrotynov A. M., Kruglik A. I., Klimenko A. G., Balayev A. D., and Aplesnin S. S., Sov. Phys.Jetp.71 (1990)

772.

- [23] Braden M., Ressouche E., Büchner B., Keßler R., Heger G., Dalenne G. and Rescolevschi A. *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 11477.
- [24] Kiryukhin V., Keimer B. and Moncton D. E., *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1669.
- [25] Kiryukhin V. and Keimer B., *Phys. Rev. B* 52 (1995) R704.
- [26] Glazkov V. N., Smirnov A. I., Petrenko O. A., Paul D. M. K., Vetkin A. G. and Eremina R. M., *J. Phys.: condens. Mater* 10 (1998) 7879.
- [27] Grenier B., Ressouche E., Renault L.-P., Lorenzo J. E., Lelievre-Berna E., Dhalenne G., Revcolevschi A., *Physica B* 297 (2001) 221.
- [28] Weiden M., Richter W., Hauptmann R., Geibel C., Steglich F., *Physica B* 233 (1997) 153.
- [29] Hase M., Uchinokura K., Birgeneau R., Hirota K. And Shirane G. *J. Phys. Soc. Japan* 65 (1996) 1392.
- [30] Hase M., Sasago Y., Uchinokura K., Kido G. And Hamamoto T. J., *Magn. Mater* 140-144 (1995) 1691.
- [31] Hase M., Hagiwara M. And Katsumata K., *Phys. Rev. B* 54 (1996) R3722.
- [32] Coad S., Petrenko O., Paul D. M. K., Lussier J-G and Mc Morrow D. F. *Physica* 239 (1997) 350.
- [33] Anderson P. E., Lui J. Z. And Shelton R. N., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 11014.
- [34] Bonner J. C. and Fisher M. E., *Phys. Rev.* 135 (1964) A640.
- [35] Azzouz M., *Phys. Rev. B* 48 (1993) 6136.
- [36] Anderson P. W., *Mater. Res. Bull.* 8 (1973) 153.
- [37] David G. Clarke, Thierry Giamarchi and Boris I. Shraiman, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7070.
- [38] Zhong-Yi Lu, Zhao-Bin Su and Lu Yu, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1276.
- [39] Jacobs I. S., Bray J. W., Hart H. R., Jr., Interrante L. V., Kasper J. S., and Watkins G. D., D. E. Proher, J. C. Bonner, *Phys. Rev. B*, 14 (1976) 3036.
- [40] Wei T. and Heeger A. J., Salaman M. B. and Delker G. E., *Solid State Communication*, 21 (1977) 595.
- [41] Bonner J. C., Northby J. A., Jacobs I. S. and Interrante L. V., *Phys. Rev. B* 35 (1987) 1791.
- [42] Pouget J. P., Renault R. P., Ain M., Hennion B., Renard J. P., Veillet P., Dhalenne G., and Revcolevschi A., *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 4037.

- [43] Hirota K., Cox D. E., Lorenzo J. E., Shirane G., and Tranquada J. M.. Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 736.
- [44] Korving W. H., Kramer G. J., Steeman R. A., Brom H. B. and de Jongh L. J., Fuzita M. and Machida K., Phys. B., (1987)145.
- [45] Huizinga S., Kommandeur J., Sawatzky G.A., and Thole B. T., Kopinga K., de Jonge W. J. M., and Roos J., Phys. Rev. B., 19, (1979) 4723.
- [46] Craven R. A., Salamon M. B., De Pasquali G., Herman R. M., Stucky G. and Schultz A., Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 769.
- [47] Schwerdtfeger C. F., Oostra S. and Sawatzky G. A. 25 (1982) 1786 .
- [48] Schwerdtfeger C. F. and Wagner H.J., Solid State Comm., 35 (1997) 7.
- [49] Hijmans T. W. and Beyermann W. P. Phys. Rev. Lett 58 (1987) 2351.
- [50] Jordon P. and Wigner E. P., Z. Phys., 47 631, (1928).
- [51] Fowler R. H., Proc. Comb. Phil. Soc. 32 (1935) 144.
- [52] Tomonaga S.. Prog. Theor. Phys., 5 (1950) 342.
- [53] Weiden M., Richter W., Geibel C. Steglich F., Lemmens P. Eisener B., Brinkman M. And Günterherodt G. Physica B 225 (1996)177 .
- [54] Renault L. P., Renard J. P., Dhalenne G. And Revcolevschi A. Europhys. Lett. 32 (1995) 579.
- [55] Jill. C. Bonner and Michael E. Fisher, Phys. Rev 135 (1964) A640.
- [56] Mohan M. and Bonner J.C. J.Appl.Phys. 53 (1982) 8035.
- [57] L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin and D. I. Khomskii, Solid State Comm., 27(1978) 5.
- [58] Bulaevskii L. N.,Jet Phys Jetp,17 (1963) 684.
- [59] Pytte E., Phys. Rev. B. 10 (1974) 4637.
- [60] Bray J. W., Solid State Communication, 26 (1978) 771.
- [61] Gross M. C., Phys. Rev. B., 20 (1979) 4606.
- [62] Cross M. C. and Fisher D. S., Phys. Rev. B, 19 (1979) 402.
- [63] T. Hamamoto, G. Kido, M. Hase, Y. Sasago, K. Uchinokura, Physica B 201 (1994) 171.
- [64] Fukuyama H., J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 2504.
- [65] Inagaki S. and Fukuyama H., J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 3620.
- [66] Nishi M., Fujita O., and Akimitsu J., Phys. Rev. B 50 (1994) 6508.
- [67] Hirota K., Shirane G., Harris Q. J., Feng Q., Birgeneau R. J., Hase M., Uchinokura K., Phys. Rev. B 52 (1995) 15412.

- [68] Martin M. C., Shirane G., Fujii Y., Nishi M., Fujita O., Akimitsu J., Hase M., and Uchinokura K., Phys. Rev. B 53 (1996) R14713.
- [69] Lussier J. G., Coad S. M., McMorow D. F., and Paul D. M., J. Phys.: Condens. Mat. 8 (1996) L59.
- [70] Regnault L. P., Hennion B., Dhalenne G., and Revcolevschi A., Phys. Rev. B 53 (1996) 5579.
- [71] Bruce A. D. and Cowley R. A., Structural Phase Transitions (Taylor and Francis, London, 1981).
- [72] Lorenz T., Ammerahl U., Auweiler T., Buchner B., Revcolevschi A., and Dhalenne G., Phys. Rev. B 55 (1997) 5914.
- [73] Castilla G., Chakravarty S., and Emery V. J., Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1823.
- [74] Riera J. and Dobry A., Phys. Rev. B 51 (1995) 16098.
- [75] Chitra R., Pati S., Krishnamurthy H. R., Sen D., and Ramasesha S., Phys. Rev. B 52 (1995) 6581.
- [76] Muthukumar V. N., Gros C., Wenzel W., Valent R., Lemmens P., Eisener B., Guntherodt G., Weiden M., Geibel C., and Steglich F., Phys. Rev. B 54 (1996) R9635.
- [77] Uhrig G. S. and Schulz H. J., Phys. Rev. B 54 (1996) R9624.
- [78] Brenig W., Phys. Rev. B 56 (1997) 14441.
- [79] Bouzerar G., Kampf A. P., and Japaridze G. I., Phys. Rev. B 58 (1998) 3117.
- [80] van Loosdrecht P. H. M., Boucher J. P., and Martinez G., Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 311.
- [81] Els G., van Loosdrecht P. H. M., Lemmens P., Vonberg H., Guntherodt G., Uhrig G.S., O. Fujita, J. Akimitsu, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 5138
- [82] Sekine T., Kuroe H., Sasaki J. I., Sasago Y., Koide N., Uchinokura K., and Hase M., J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 1140.
- [83] Braden M., Wilkendorf G., Lorenzana J., Ain M., McIntyre G.J., Behruzi M., Heger G., Dhalenne G. and Revcolevschi A., Phys. Rev. B 54 (1996) 1105.
- [84] Terasaki I., Itti R., Koshizuka N., Hase M., Tsukada I. and Uchinokura K., Phys. Rev. B 52 (1995) 295
- [85] Bassi M., Camaggnì P., Rolli R., Samoggia G., Parmigiani F., Dhalenne G., and Revcolevschi Phys. Rev. B 54 (1996) R11030
- [86] Winkelmann H., Gamper E., Büchner B., Braden M., Revcolevschi A., and

- Dhalenne G., Phys. Rev. B. 51(1995)12884.
- [87] Matsuda M., and Katsumata K., Phys. Rev. B 53 (1996) 122001.
- [88] Hennessy M. J., McElwee C. D. and Richards P. M. Phys. Rev. B. 7 (1973) 930.
- [89] Elizabeth S. et al. Journal of Crystal Growth 204 (1999) 311.
- [90] Uchinokura, K., J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) R195.
- [91] Slichter C.P., "Principle of Magnetic resonance", Harper and Row, New York (1963).
- [92] John A. Weil, James R. Bolton, John E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance: elementary Theory and Practical Application*, John Wiley-Sons, New York, (1994).
- [93] Mermin N.D., J. Math. Phys. 8 (1967) 106.
- [94] Kouzuki A., Maya N., Kawasaki K., Nakamura K., J. Magn. Magn. Mater 177-181 (1998) 643.
- [95] Balakrishnan R., Dhamankar R., Physics Letters A 237 (1997) 73.
- [96] Mikesta H. J., J. Phys. C 13, (1980) 2913 .
- [97] Phillips T. G. and Rossenberg H. M., Rep. Progr. Phys., () 287.
- [98] Brovik-A.S.-Romanov and Prozorva L. A., Contemp. Phys., vol. 19, no 4, (1978) 311.
- [99] Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 5th edn., Wiley, Newyork, 1976.
- [100] Lai R., Sievers A. J., Phys. Rev. B 55 (1997) R11937.
- [101] Lai R., Sievers A. J., Phys. Rev. B 57 (1998) 3433.
- [102] Lai R. Sievers A. J. Physica D 123 (1998) 308.
- [103] Barnes T., Riera T., Phys. Rev. B 59 (1999) 11384.
- [104] Lai R., Sievers A. J., Physics Reports 314 (1999) 147.
- [105] English L. Q., Sato M., and Sievers A. J., Phys. Rev. B 67 (2003) 024403.
- [106] Sarkar S. and Sen D., Phys. Rev. B 65 (2002) 172408-1.
- [107] Bonner J. C., Blöte H. W. J., Phys. Rev. B. 25(1982) 6959.
- [108] Wu Y.-Z. and Li Z.-Y., Phys. Stat. Sol. (b) 213 (1999) 27.
- [109] Wu Y.-Z., Cao H.-X., Jiang Q. and Li Z.-Y., Phys. Stat. Sol. (b) 206 (1998) 767.
- [110] Sawada I., Physica B 284-288 (2000) 1541.
- [111] Johnston D. C., Saito T., Azuma M., Takano M., Yamauchi T. and Ueda Y., Phys. Rev. B 64 (2001) 134403-1.
- [112] Johnston D. C., Kremer R. K., Troyer M., Wang X., Klümper A. Bud'ko S. L., Panchula A. F. and Canfield P. C., Phys. Rev. B. 61 (2000) 9558.

- [113] Ishimura N., and Hiroyuki S., *Progress of Theoretical Physics*, 57 (1977) No 6
- [114] For a review, see contribution of J.W. Bray et al. to "Extended linear chain compounds" edited by J.S. Miller, Plenum, New York (1993)
- [115] An overview of the work up to 1996 is given by J.P. Boucher and L.P. Regnault, *J. de Physique I* 6, 1939 (1996).
- [116] Lorenz T., Ammerahl U., Ziemes R., Büchner B., Revcolevschi A., and Dhalenne G.. *Phys. Rev. B* 54, R15610 (1996).
- [117] Lorenz T., Kierspel H., Kleefisch S., Büchner B., Gamper E., Revcolevschi A., and Dhalenne G.. *Phys. Rev. B* 56 (1997) R501.
- [118] Lorenz T., Büchner B., van Loosdrecht P.H.M., Schönfeld F., Chouteau G., Revcolevschi A., and Dhalenne G.. *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 148.
- [119] Büchner B., U. Ammerahl, T. Lorenz, W. Brenig, G. Dhalenne and, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1624
- [120] Ammerahl U., Lorenz T., Büchner B., Revcolevschi A., and Dhalenne G., *Z. Physik B - condensed matter* 102 (1997) 71.
- [121] Fabricius K., Klümper A., Löw U., Büchner B., Lorenz T., Dhalenne G., and Revcolevschi A.. *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1102.
- [122] Fischer M. et al., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 7749.
- [123] Klümper A. *Eur. Phys. J. B* 5 (1998) 677.
- [124] Kouzuki A., Maya N., Kawasaki K., Nakamura K., *J. Magn. Magn. Mater.* 177-181 (1998) 643.
- [125] Pincus P., *Solid State Communications* Vol. 9 (1971) 1971.
- [126] Luttinger J. M.. *J. Math. Phys.*, 4 (1963) 1154.
- [127] Luther A. and Peschel I., *Phys. Rev. B*, 12 (1975) 3908.
- [128] Nakano T. and Fukuyama H., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 49 (1980) 1679.
- [129] Nakano T. and Fukuyama H., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 50 (1981) 2489.
- [130] Friedman B., *J. Phys.: Condens. Mater* 14(2002) 4621.
- [131] Bray J. W., Hart H. R. Jr., Interrante L. V., Jacobs I. S., Kasper J. S., Watkins G. D., Wei S. H., and Bonner J. C., *Phys. Rev. Lett.*, 35 (1975) 744.
- [132] Hijmans T.W. and Brom H. B., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 5629.
- [133] Bloch D., Voiron J., Bonner J. C., Bray J. W., Jacobs I. S., and Interrante L.V., *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 294.
- [134] Purcell E. M. Torrey H C and Pound R V 69 (1946) 37.
- [135] Chikazumi S., *Physics of Ferromagnetism*, Oxford, 1997.

- [136] Khomskii D., Geertsma W., Mostovoy M., Czech. J. Phys. 46 (1996) 3239.
- [137] M. Nishi, Y. Fujiia, H. Kadowaki, S. Katano, K. Kakurai, J. Akimitsu, *Physica B* 329–333 (2003) 872.
- [138] Nagamiya T., Yosida K., and Kubo R. *Adv. Phys.* 4 (1955) 1.
- [139] Hassan A., Pardi L. A., Martins G. B., Cao G., and L-C Brunel, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 1984.
- [140] Poole C.P. Jr., *Electron Spin Resonance A Comprehensive, Treatise on Experimental Techniques*, 2nd Edition, Wiley, New York, 1996.
- [141] Shirane G., *J. Phys. and Chemistry of Solid* 60 (1999) 1031.
- [142] Hase M. *J. Magn. Magn. Mater* 177-181 (1998) 611.
- [143] Martin M. C., Hase M., Hirota K., Shirane G., Sasago V., Koide N., Uchinokura K., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 3173.
- [144] Sablina K. A., Vorotinov A. M., *Sol. Stat. Comm* 76 (1990) 453.
- [145] Yalçın O. and Aktaş B., *J. Magn. Magn. Mater.* 258-259 (2003) 137.
- [146] Masuda T., Fujioka A., Uchiyama Y., Tsukada T., Uchinokura K., *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4566
- [147] Masuda T., Fujioka A., Uchiyama Y., Tsukada I., and Uchinokura K. *Phys. Rev. B* 80 (1998) 4566.
- [148] Masuda T., Tsukada I., Uchinokura K., Wang Y. S., Kiryukhin V., and Birgenau R. J., *Phys. Rev. B* 61 (2000) 4103.
- [149] Walstedt R. W. and Walker L. R., *Phys. Rev. B*, 9 (1974) 4857.
- [150] Uemura Y. J., Yamazaki T., Harshman D. R., Senba M., and Ansaldo E. J., *Phys. Rev. B*, 31 (1985) 546.
- [151] Kubo R., *Hyperfine Interaction*, 8 (1981) 731.
- [152] Imada M., *J. Phys. Soc. Jpn.* 60 (1991) 1877.
- [153] Peres N.M. R., *J. Phys.: Condens Mater* 15 (2003) 7271.
- [154] Anderson F B and Callen H B 1964 *Phys. Rev.* 136 A1068
- [155] Feder J and Pytte E 1968 *Phys. Rev.* 168 168
- [156] Yunoki S., *Phys. Rev. B* 65 (2002) 092402.
- [157] Dzyaloshinskii I., *J. Phys. Chem. Solid* 4 (1958) 241.
- [158] Moriya T., *Phys. Rev.* 120 (1960) 91.
- [159] Chung S. G., *J. Phys.: Condens. Mater* 9 (1997) L219.
- [160] Yamada I, Nishi M. and Akimitsu J., *J. Phys.: Condens Mater* 8 (1996) 2625.
- [161] Abragam A. and Bleaney B. 1970 *Electron Paramagnetic Resonance of*

Transition Ions (Oxford: Clarndon) ch 9.

- [162] Derzhko O., Richter J. and Zaburannyi, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 661.
- [163] Pires A.S.T. J. Magn. Magn. Mater 223 (2001)304.
- [164] Affleck I., Oshikawa M., Phys. Rev. B 60 (1999) 1038.
- [165] Köseoğlu Y., Yıldız F., Yakhmi J. V., Qin J., Chen X., Aktaş B., J. Magn. Magn. Mater 258-259 (2003) 416.
- [166] Phaff A. C. , Swüste C. H. W., Kopinda K. and de Jonge W.J.M., J. Phys.C: Solid State Phys., 16(1983) 6635.
- [167] Wenger L. E., and Keesom P. H., Phys. Rev. B 13 (1976) 4053.



ÖZGEÇMİŞ



26.03.1972 yılında Niğde ili Kitreli kasabası'nda dünyaya geldi. İlk öğrenimini doğum yerinde, orta ve lise öğrenimini sırası ile Niğde Atatürk Ortaokulu ve Niğde Atatürk Lisesi'nde tamamladı. 1990 yılında girdiği Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik bölümünden 1994'te mezun oldu. Aynı yıl Gaziosmanpaşa Üniversitesinde başladığı Yüksek lisans programını 1997'de tamamladı. 1995'te aynı bölümde araştırma görevlisi olarak bölüm içi ve bölüm harici çeşitli dersler ve laboratuvar çalışmalarını yürüttü. 1998'de Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora öğrenimine başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.

