

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

BAZI SPİNELLER VE YBiPt
KRİSTALLERİNDE PARAMANYETİK
REZONANS İNCELEMELERİ

Sadık GÜNER
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

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

BAZI SPİNELLER VE YBiPt
KRİSTALLERİNDE PARAMANYETİK
REZONANS İNCELEMELERİ

Sadık GÜNER
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Bekir Aktaş

GEBZE
2003

ÖZET

Bu çalışmada farklı kristal yapıya sahip üç adet bileşik elektrik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Elektron Paramanyetik Rezonans(EPR) tekniği kullanılarak incelenmiştir. İncelenen kristaller sırasıyla Er^{3+} ve Gd^{3+} iyonları katkılı YBiPt yarı-metalik bileşiği, Cr^{3+} ve Mn^{2+} iyonları katkılı ZnAl_2S_4 spinel bileşiği ve üçlü kalkojenit (chalcogenide) yapıda Fe^{3+} katkılı yarı iletken TlGaS_2 bileşikleridir.

Ağır fermiyon yapısında kristalleşen YBiPt bileşiği üzerindeki çalışmalar 4-300K sıcaklık aralığında X-bant ve Q-bant EPR spektrometreleri kullanılarak icra edilmiştir. Her iki spektrometreden alınan ölçümlerde oda sıcaklığında da gözlemlenen $g=1.99$ değerine sahip çok şiddetli izotropik bir pikin yanında 30 K sıcaklığının altındaki değerlerde iki adet anizotropik sinyal kayıt edilmiştir. Bu iki sinyalin de $^{167}\text{Er}^{3+}$ ($I=7/2$) izotopunun elektronik ve çekirdek spinleri arasındaki aşırı-ince yapı etkileşmesinden kaynaklanan 8 adet aşırı-ince yarılmaya sahip olduğu tespit edilmiştir. Bir S-durum iyonundan beklenen g değerine sahip olması ve yüksek sıcaklıklarda da gözlemlenebilmesi nedeniyle çok şiddetli izotropik pikin kaynağının bileşikte safsızlık iyonu olarak yer alan Gd^{3+} iyonları olduğu sonucuna varılmıştır. Her iki iyondan kayıt edilen EPR sinyallerinin Dysonian çizgi şeklinde ortaya çıkması bileşiğin iletkenlik özelliği açısından metalik karakterde olduğunu göstermektedir. Er^{3+} iyonlarının toplam açısal momentum değeri $J=15/2$ dir. Bu sebeple durgun bir manyetik alanın etkisinde enerji seviyelerinde 16 adet yarılmaya olacaktır. Yapılan teorik ve bilgisayar analizleri sonucu 16 adet seviyenin kristal alanın etkisi ile 3 adet dörtlü ve 2 adet ikili gruba ayrıldığı ve dörtlü gruplardan birinin taban durum seviyelerini oluşturduğu saptanmıştır. Yine iki anizotropik sinyalin taban durumunda ki dörtlü grubun enerji seviyeleri arasındaki izinli geçişlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Kristal alan parametreleri $B_4 = -5.68 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $B_6 = -6.64 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. İzotropik Gd^{3+} sinyalinin çizgi genişliğinin sıcaklık bağımlılığı Gd^{3+} manyetik momentleri ve iletkenlik elektronları arasında gerçekleşen Korringa durulma etkisine ($dH_{pp} = a + bT$) atfedilmiştir. Çizgi genişliğinin sıcaklığa bağımlılığından çizdirilen eğrinin eğimi kullanılarak değiş tokuş etkileşme sabiti $J_s \approx 100 \text{ meV}$ olarak hesaplanmıştır. Gd^{3+} sinyalinin şiddeti (manyetizasyon ile orantılıdır) 140 K sıcaklık değerinin altında paramanyetik iyonlar

için Curie yasasına uyarken bu değerin üzerinde bu yasadan az da olsa bir sapma göstermektedir.

Spinel ZnAl_2S_4 bileşiği sadece X-bant EPR spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Kristal alan simetrisi ve elektronik yapının 10-300 K aralığında sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi amacıyla paramanyetik safsızlık düzeyinde Cr^{3+} ve Mn^{2+} iyonları yapıda bulunan Al^{3+} ve Zn^{2+} iyonları ile yer değiştirilmiştir. Safsızlık iyonlarının etrafındaki kristal alan simetrisinin tespiti ESR spektrumlarının açisal bağımlılığı incelenerek yapılmıştır. Bu örnekte iyi çözömlenmiş otuz bir adet dar pikden oluşan çoklu bir ESR spektrumu gözlemlenmiştir. Bu yapının kaynağının Cr^{3+} iyonuna ait çiftlenimsiz elektronların spinleri ile oktahedral mevkide yer alan altı tane komşu Al^{27} ($I=5/2$) atomunun çekirdek spinleri arasındaki aşırı-ince yapı etkileşmesi olduğu gösterilmiştir. Birbirinden oldukça net bir şekilde ayrılmış enerji seviyelerinin varlığı bileşiği lazer uygulamaları için iyi bir aday yapmaktadır. Ayrıca aşırı-ince yapı piklerinin anizotropik özellik gösterdiği saptanmıştır. Yukarıdaki piklere ek olarak, aynı örneğin ESR spektrumunda, bu çoklu ile kıyaslandığında tetrahedral mevkide yer alan Mn^{2+} ($I=5/2$) iyonuna ait aşırı-ince etkileşimden kaynaklanan daha zayıf altı tane pik de gözlenmiştir. EPR verileri üzerinde yapılan bilgisayar analizi kristalin homojen ve düzgün bir yapısı olduğunu göstermiştir. Cr^{3+} atomuna ait manyetik elektronlar yine Cr^{3+} üzerinde % 98.6 oranında yerleşik iken Mn^{2+} ye ait çiftlenimsiz elektronlar % 20 oranında komşu atomlarla (muhtemelen Zn,S,Al) kovalent bağ yapmak için delokalize (gezgin) durumda bulunmaktadırlar. Sıcaklığın yüksek değerlerde yerleşim özellikleri üzerinde herhangi bir değişiklik meydana getirmediği, yani, kristal simetrisinin kararlı olduğu anlaşılmıştır. Ancak düşük sıcaklık değerlerinde bileşiğin normal spinel yapıdan ters spinel yapıya geçtiğine dair bulgular elde edilmiştir.

Diğer yandan monoklinik kristal yapısındaki Fe^{3+} katkılı TlGaS_2 bileşiğinin X-bant EPR çalışmaları 40-300 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Kristalin tutucu üzerinde 4 değişik pozisyonda yerleştirilerek değişik kristal yönelimlerinde kayıt edilen ESR piklerinin sayısı 2 ile 5 arasında değişmektedir. Kaydedilen piklerin hepsi anizotropik davranış sergilemektedirler. S-taban durum iyonu olan Fe^{3+} ün elektronik spin değeri $S=5/2$ dir. Dolayısıyla kristal alan etkisi altında $2S+1$ kuralına göre enerji seviyeleri 6'ya yarılr ve mümkün olan izinli geçiş sayısı 5 olur. Bu

nedenle gözlemlenen tüm anizotropik piklerin manyetik kaynağının Fe^{3+} iyonu olduğu tahmin edilmiştir. Kristalin tutucu üzerinde yerleştirildiği pozisyon ve manyetik alanın yönelimine bağlı olarak bazı durumlarda izinli geçişlerle karşılaştırıldığında şiddetleri oldukça düşük yasak geçişler de gözlemlenmiştir. İzinli geçişlerde gözlemlenen pik sayısındaki değişiklik kristal anizotropiye ve kristal alanın etkisine bağlı olarak bazı geçişlerin ya hiç oluşmaması, ya da, üst üste binmelerinden kaynaklanmaktadır. Kayıt edilen EPR pikleri sıcaklığa bağımlı olarak kayda değer değişiklikler göstermemiştir. Kristal alan simetrisi hakkında kesin bir değerlendirme yapılabilmesi için bilgisayar programı yazılmış ve kristal alan parametreleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Ancak öngörülen tüm simetrilere uygun yapılan teorik analizlerle deneysel sonuçlar kristalin belli yönelimleri dışında arzu edilen seviyede uyum sağlamamıştır. Bu yönde çalışmaların devam ettirilmesinde fayda görülmektedir.

SUMMARY

In this study, three different crystals have been investigated to specify the electrical and magnetic properties by using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) or equivalently Electron Spin Resonance (ESR) technique. These crystals are respectively Er^{3+} and Gd^{3+} doped semi-metallic compound YBiPt, Cr^{3+} and Mn^{2+} ions doped spinel ZnAl_2S_4 compound and Fe^{3+} doped ternary chalcogenide TlGaS_2 semiconducting compound.

The semi-metallic cubic YBiPt compound doped by Er^{3+} and Gd^{3+} ions has been studied by ESR technique in the X and Q-bands between 4-300 K. Two anisotropic field-derivative absorption lines with hyperfine peaks due to the interaction between electronic and nuclear spins of $^{167}\text{Er}^{3+}$ ($I=7/2$) isotope have been observed below 30 K. Dysonian lineshape of the Er and Gd ESR signals shows a conducting character of studied samples as well. Er^{3+} ion has $J=15/2$ total angular momentum so it has 16 splitted energy levels. Computer modeling has shown that these levels are divided into three quadruplets and two doublets due to crystalline field. One of the quadruplets is in the ground state. These two anisotropic lines appeared in ESR spectra belong to the two allowed transitions in the quadruplet ground state of Er^{3+} ions in the ligand crystal field of cubic symmetry. The values of crystal field parameters $B_4 = -5.68 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ and $B_6 = -6.64 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ have been deduced. An additional isotropic line with $g=1.99$ observed in both frequency bands has been attributed to the Gd impurities. The temperature dependence of peak-to-peak linewidth of Gd^{3+} signal has been well described by the Korringa relaxation ($dH_{pp}=a+bT$) of Gd magnetic moments due to exchange interactions with the conduction electrons. The value of exchange constant $J_{sf} \approx 100 \text{ meV}$ have been estimated from the Korringa slope of $b=0.12 \text{ Oe/K}$. While the intensity of Gd^{3+} signal, which is proportional to the magnetization, obeys the Curie's law for paramagnetic ions at low temperatures, it slightly deviates from Curie's law at the temperatures above 140 K.

The spinel ZnAl_2S_4 compound has been studied by EPR technique only X-band as well. Paramagnetic Cr^{3+} and Mn^{2+} ions have been substituted for Al^{3+} and Zn^{2+} ions to investigate crystalline field symmetry and electronic structure as a function of

the temperature between 10-300K. A multiplet structure containing 31 very sharp peaks have been observed and have been attributed to the Cr^{3+} ion substituted for Al^{3+} ion located at octahedral site. These peaks show slightly anisotropic behavior. In addition to this multiplet 6 hyperfine lines arise due to interaction between electronic and nuclear spins($I=5/2$) of Mn^{2+} ion located at tetrahedral site. Mn^{2+} signals show isotropic behavior with respect to orientation of static magnetic field. Computer analysis of the EPR data indicated a high homogeneity and quality for the crystal. The magnetic electrons of Cr^{3+} ion are highly localised (98.6%) on Cr^{3+} site, while the unpaired electrons of Mn^{2+} are significantly delocalised (about 20%) due to covalent bounding with neighboring atoms (possibly Zn, S, Al). At high temperature values, the ZnAl_2S_4 crystal was shown to be in the normal spinel structure without any significant distortion detectible even by a very high sensitive technique like ESR. But the temperature has considerable effects on the localization properties of the electrons. Low temperature experimental studies show that there is conversion from normal spinel structure to the inverse spinel structure.

Monoclinic Fe^{3+} doped TlGaS_2 crystal compound have been investigated by X-bant EPR spectrometer between 70-300 K temperature interval as well. The number of the observed ESR peaks in an ESR spectrum varies between 2-5 depending on the orientation of the crystalline sample with respect to the external magnetic field. The spectra show quite anisotropic behaviour. Fe^{3+} ion($S=5/2$) in cubic crystalline field has been predicted as magnetic center to these maximum 5 allowed transitions. There are also detected forbidden transitions at certain orientations of static field. But the observed forbidden peaks are very weaker compared to allowed transition peaks. The change at the amount of peak number has been attributed to the crystal field effects or to the superposition of anisotropic signals at certain orientations of DC field. The recorded ESR signals at high and low temperature did not show any remarkable differences. A computer program has been written to determine the crystalline field symmetry and crystal parameters. Unfortunately experimental and theoretical studies did not fit to each other at desired levels although every anticipated case have been tried to reach a reliable result.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda en değerli bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, her türlü maddi ve manevi destekte bulunan tez hocam Sayın **Prof. Dr. Bekir AKTAŞ**'a en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Doktora çalışmamı devam ettirebilmem için akademik bir ortamda çalışma fırsatını sağlaması ve teşviklerinden dolayı Sayın **Prof. Dr. Mustafa KUMRU**'ya çok teşekkür ederim.

Teorik bilgisayar analizi ve bilimsel yayın çalışmalarında yaptıkları katkılardan dolayı Sayın **Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR** ve Sayın **Yrd. Doç. Dr. Bulat RAMEEV** 'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Deneyisel ölçümlerin alınmasında sağladığı çok kıymetli laboratuvar yardımlarından dolayı Sayın **Arş. Gör. Fikret YILDIZ**'a en derin duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
İÇ KAPAK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Er^{3+} ve Gd^{3+} Katkılı YBiPt Bileşiği	1
1.2. Cr^{3+} Katkılı ZnAl_2S_4 Bileşiği	5
1.3. Fe^{3+} Katkılı TlGaS_2 Bileşiği	9
2. TEORİ	15
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans	15
2.2. Kullanılan İyonlar İçin Spin Hamiltoniyenler	20
2.2.1. YBiPt Kübik Kristali	21
2.2.2. ZnAl_2S_4 Spinel Kristali	22
3. DENEYSEL TEKNİK	24
3.1. EPR Tekniğinin Tarihi Gelişimi	24
3.2. EPR Spektrometresinin Genel Yapısı	24
3.2.1. Kaynak Sistemi	25
3.2.2. Kavite-Kılavuz Sistemi	27
3.2.3. Mıknatıs Sistemi	30
3.2.4. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi	30

4. DENEYSEL BULGULAR VE ANALİZ	32
4.1. Er ³⁺ ve Gd ³⁺ Katkılı YBiPt Bileşiğı	32
4.1.1. Er ³⁺ Katkılı YBiPt Bileşiğı	32
4.1.2. Gd ³⁺ Katkılı YBiPt Bileşiğı	48
4.2. Cr ³⁺ ve Mn ²⁺ Katkılı ZnAl ₂ S ₄ Bileşiğı	52
4.3. Fe ³⁺ Katkılı TlGaS ₂ Bileşiğı	66
5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	76
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_{iso}	İzotropik aşırı-ince yarılma sabiti
A_{aiso}	Anizotropik aşırı-ince yarılma sabiti
A_4	Dördüncü seviye geometrik koordinasyon faktörleri
A_6	Altıncı seviye geometrik koordinasyon faktörleri
B_4	Dördüncü mertebe kristal alan parametresi
B_6	Altıncı mertebe kristal alan parametresi
B	Durgun manyetik alan
B_{rf}	Mikrodalga manyetik alanı
C	Curie sabiti
C_{el}	Elektronik ısı kapasitesi
C_{2h}^2	Bir uzay grubu çeşidi
D	İnce-yapı etkileşme sabiti
D_{4h}^{18}	Bir uzay grubu çeşidi
d_{22}	Çizgisel olmayan optik katsayısı
E	Enerji seviyeleri
E_g^d	Doğrudan enerji bant genişliği
E_g^i	Dolaylı enerji bant genişliği
F_4	Boyutsuz genel çarpan faktörü
F_6	Boyutsuz genel çarpan faktörü
f_j	Osilatör kuvveti
H_{Zeeman}	Elektronik Zeeman Hamiltoniyeni
$H_{Crystal}$	Kristal alan Hamiltoniyeni
$H_{Hyperfine}$	Aşırı-ince yapı Hamiltoniyeni
g	Spektroskopik yarılma(Lande çarpanı) sabiti
g_e	Elektronik yarılma sabiti
g_n	Çekirdek yarılma sabiti
I	Toplam çekirdek spin değeri
J	Toplam açısal momentum
J_{sf}	Değiş tokuş etkileşme sabiti
J_+	Yükseltgenme operatörü

J	İndirgenme operatörü
K	Kelvin cinsinden sıcaklık
k_B	Boltzman sabiti
L	Toplam yörünge açısal momentumu
M	Molar kütle
M_s	Manyetik spin quantum sayısı
$\eta(E_F)$	Fermi seviyesindeki spin durum yoğunluğu
N_m	Manyetik moment sayısı
O_4	Dördüncü mertebe Stevens eşdeğer operatörü
O_6	Altıncı mertebe Stevens eşdeğer operatörü
P	Dörtkutup etkileşme sabiti
p_{eff}^2	Etkin manyetik moment değeri
S	Toplam elektronik spin değeri
T	Sıcaklık
T_c	Curie sıcaklığı
T_f	Fermi sıcaklığı
π	Pi sayısı
ϵ_∞	Yüksek-frekans dielektrik sabiti
ϵ_0	Düşük-frekans dielektrik sabiti
ρ	Elektriksel öz direnç
ρ_0	Manyetik alan olmadığı durumda öz direnç
α	Lineer ısısal genişleme katsayısı
χ_p	Paramanyetik duygunluk
χ_d	Diamanyetik duygunluk
ω	Mikrodalga frekansı
ω_L	Larmour frekansı
ψ	Çekirdekte bulunan elektronun dalga fonksiyonu genliği
$\bar{\mu}$	Manyetik moment
μ	İndirgenmiş kütle
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenliği
β_e	Bohr manyetonu
β_n	Çekirdek manyetonu

θ	Neel sıcaklığı
γ	Gyro-manyetik oran
γ	Çizgisel öz ısı(Sommerfeld) katsayısı
Γ	Enerji seviyeleri
δ_{m_j}	Kronecker delta fonksiyonları
$\langle r^{-3} \rangle$	Elektronik pozisyon vektörünün ortalama değeri
$\langle r^4 \rangle$	Manyetik elektronların dördüncü dereceden yarıçapları
$\langle r^6 \rangle$	Manyetik elektronların altıncı dereceden yarıçapları
$\langle J \beta J \rangle = \beta_J$	İndirgenmiş matris elemanları
$\langle J \gamma J \rangle = \gamma_J$	İndirgenmiş matris elemanları
ν	Mikrodalga frekansı
ν_{Toj}	Boyuna fonon frekansı
ν_{Loj}	Enine fonon frekansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1a. MgAgAs ilkel hücresi.	
1.1b. R(=Yb,Y)BiPt ilkel hücresi. Genel olarak Heusler alaşımı (MgAgAs) olarak bilinen yapıda yüzey merkezli birim hücrenin ilkel hücresi rombohedral yapıdadır.	2
1.2. YBiPt bileşiğinin mümkün olan kristal alan seviyeleri.	4
1.3. $\text{ZnAl}_2\text{S}_4\text{:Cr}^{3+}$ spinel bileşiğinin normal kristal yapısı.	6
1.4. GaS_4 tetrahedronlarından meydana gelen monoklinik TlGaS_2 bileşiğinin kristal örgüsü.	11
1.5. TlGaS_2 kristaline ait 9.5 K sıcaklığında enerji-seviye diyagramı. Burada d_1 ve d_2 iki derin donör seviyesi, a_1 ve a_2 ise iki acceptor seviyeleridir.	13
2.1. Manyetik dipol(μ) ile açısal momentumun(J) uygulanan dış manyetik alan (B) etrafında dönmesi. Eğer γ elektronda olduğu gibi negatif ise açısal hız $\omega = -\gamma B$ pozitif olur.	17
2.2. Serbest elektron için enerji seviyeleri ve rezonans durumu.	20
3.1. Kullanılan EPR spektrometresinin blok diyagramı.	26
3.2. TE_{102} modunda titreşen mikrodalga kavitesi. a) elektrik alan bileşeninin xz-düzlemindeki görünümü, b) manyetik alan bileşeninin xy-düzlemindeki görünümü.	28
3.3. Gonyometre (x,y,z) laboratuvar eksen takımında x-ekseni etrafında çevrilirken , örnek (a,b,c) kristal eksen takımında c-ekseni etrafında döndürülmek suretiyle spektrumlar kaydedilir.	29
4.1. Er^{3+} katkılı YBiPt tek kristalinin X-bant ESR spektrumları, dış manyetik alan $B \parallel [100]$ ve $B \parallel [111]$.	32
4.2. Er^{3+} katkılı YBiPt tek kristali X-bant ESR spektrumları, manyetik alan laboratuvar öz eksen takımına göre (0-180) derece aralığında çevrilmiştir.	34
4.3. Er^{3+} katkılı YBiPt tek kristali diğer bir kristal düzleminde alınan X-bant ESR spektrumları. Manyetik alan laboratuvar öz eksen takımına göre (0-180) derece aralığında çevrilmiştir.	36
4.4. Er^{3+} katkılı YBiPt tek kristalinin Q-bant ESR spektrumu, $B \parallel [001]$.	37

4.5a.	X-bant Er^{3+} iyonu anizotropik piklerinin rezonans alanlarının açısall bağımlılığı. Durgun manyetik alan (110) düzleminde çevrilmektedir.	38
4.5b.	Q-bant Er^{3+} iyonu anizotropik piklerinin rezonans alanlarının açısall bağımlılığı. Durgun manyetik alan (110) düzleminde çevrilmektedir.	38
4.6.	X-bant Er^{3+} iyonu geniş pikin sıcaklık bağımlılığı, durgun manyetik alan [100] doğrultusundadır.	40
4.7.	$^4\text{I}_{15/2}$ temel durumundaki Er^{3+} iyonunun kristal alan etkileşmesinden kaynaklanan 16 adet enerji seviyesi.	45
4.8a.	Teorik X-bant Er^{3+} ESR spektrumu, $B \parallel [001]$.	47
4.8b.	Teorik Q-bant Er^{3+} ESR spektrumu, $B \parallel [001]$.	47
4.9.	Gd^{3+} katkılı YBiPt tek kristalinin üç farklı sıcaklıkta ESR spektrumları.	48
4.10.	Gd^{3+} piklerinin soğurulma şiddetinin sıcaklığa bağımlılığı. Siyah noktalar deneysel verilerdir.	49
4.11.	a) Gd^{3+} sinyalinin tepeden-tepeye çizgi genişliğinin sıcaklığa olan bağımlılığı. Oklar arası bölgede Korringa durulma etkisi görülmektedir. b) Gd^{3+} sinyaline ait soğurma şiddetinin tersi ile sıcaklık arasındaki bağıntı görülmektedir. Okla gösterilen 140 K üzeri sıcaklıklarda eğri Curie-Weiss yasasına uymaktadır.	51
4.12.	(10-180) K sıcaklık aralığında Cr^{3+} ve Mn^{2+} katkılı ZnAl_2S_4 bileşiği deneysel X-bant ESR spektrumları.	53
4.13.	$\text{ZnAl}_2\text{S}_4:\text{Cr}^{3+}$ spinel bileşiğine ait ESR spektrumları, $B \parallel [100]$.	55
4.14.	Seçilmiş üç yön için $\text{ZnAl}_2\text{S}_4:\text{Cr}^{3+}$ tek kristaline ait ESR spektrumları. Manyetik alan (110) düzleminde çevrilmiştir.	57
4.15a.	ZnAl_2S_4 içindeki Cr^{3+} iyonuna ait zarf eğrisinin açısall bağımlılığı. Dış alan (110) düzleminde çevrilmektedir.	58
4.15b.	ZnAl_2S_4 içindeki Cr^{3+} iyonuna ait aşırı ince pikleri arasındaki mesafenin açısall bağımlılığı. Dış alan (110) düzleminde çevrilmektedir.	58
4.16.	(10-300) K sıcaklık aralığında ZnAl_2S_4 bileşiği ve CrO_2 ince filminden kaydedilen deneysel X-bant ESR spektrumlarından bazıları.	61
4.17.	(10-300) K sıcaklık aralığında ZnAl_2S_4 bileşiğinden kaydedilen deneysel X-bant ESR spektrumlarından bazıları.	62
4.18.	Zarf eğrisinin çizgi genişliğinin sıcaklık bağımlılığı.	63
4.19.	Cr^{3+} ve Mn^{2+} piklerinin soğurulma şiddetlerinin sıcaklık bağımlılığı.	64

- 4.20. Örnek geometrisi ve kristal eksen takımının laboratuvar eksen takımına göre değişik yönelimlerini sağlayan gonyometreye yerleştirilme biçimleri Gonyometre (x,y,z) kristal eksen takımına göre (100) düzleminde saat yönünde çevrilmektedir. 66
- 4.21. TlGaS_2 kristaline ait manyetik alanın (100) düzleminde çevrilmesi ile oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları. 67
- 4.22. X-bant Fe^{3+} iyonu anizotropik EPR piklerinin rezonans alanlarının açısall bağımlılığı, dış manyetik alan (100) düzleminde çevrilmektedir. 68
- 4.23. Kristal eksen takımının uygulanan dış manyetik alan doğrultusuna göre ikinci yönelimi. Gonyometre (x,y,z) laboratuvar eksen takımında (100) düzleminde saat yönünde çevrilmektedir. Örneğin yüzey normali x- eksenine diktir. 69
- 4.24. TlGaS_2 kristalinin oda sıcaklığında tutucuda yerleştirildiği ikinci yönelime göre kaydedilen EPR spektrumları. 70
- 4.25. TlGaS_2 kristalinin oda sıcaklığında tutucuda yerleştirildiği üçüncü yönelimden kaydedilen EPR spektrumları. Manyetik alan (100) laboratuvar düzleminde çevrilmiştir. 72
- 4.26. TlGaS_2 kristalinin oda sıcaklığında tutucuda yerleştirildiği dördüncü yönelimden kaydedilen EPR spektrumları. Manyetik alan (100) laboratuvar düzleminde çevrilmiştir. 73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. YbBiPt bileşiğindeki bileşen atomlarının örgüdeki konumları.	3
1.2. YbBiPt bileşiğinin oda sıcaklığında kristal parametreleri.	3
1.3. ZnAl_2S_4 kristalinin IR aktif salınım modlarına ait parametreler.	8
4.1. Steven eşdeğer operatörlerinin matris elemanları.	40
4.2. YBiPt:Er ³⁺ kristali Zeeman etkileşmesine ait J_x , J_y , J_z terimlerinin beraber gösterildiği enerji matrisi.	41
4.3. YBiPt:Er ³⁺ kristali Kristal alan etkileşmesine ait O_4^0 ve O_4^4 terimlerinin beraber gösterildiği enerji matrisi.	42
4.4. YBiPt:Er ³⁺ kristali Kristal alan etkileşmesine ait O_6^0 ve O_6^4 terimlerinin beraber gösterildiği enerji matrisi.	43
4.5. YBiPt bileşiği teorik uyum parametrelerinin karşılaştırılması.	47
4.6. ZnAl_2S_4 : Cr ³⁺ ve Mn ²⁺ Kristali Manyetik Parametreleri.	56

1. GİRİŞ

Elektron Paramanyetik Rezonans(EPR) spektroskopisi maddelerin manyetik özelliklerinin araştırılmasında oldukça hassas bir teknik olarak bilinmektedir. Bu çalışmada kullanılan üç farklı kristalin fiziksel ve manyetik özelliklerinin araştırılmasında da EPR tekniği temel metot olarak kullanılmıştır. Araştırılan kristaller sırasıyla Er^{3+} ve Gd^{3+} katkılı YBiPt yarı-metalik bileşiği, Cr^{3+} katkılı ZnAl_2S_4 spinel kristali ve Fe^{3+} katkılı monoklinik TlGaS_2 kristalidir. İncelenen üç kristal için yapılan literatür araştırmalarından elde edilen önemli bilgiler aşağıda verilmektedir.

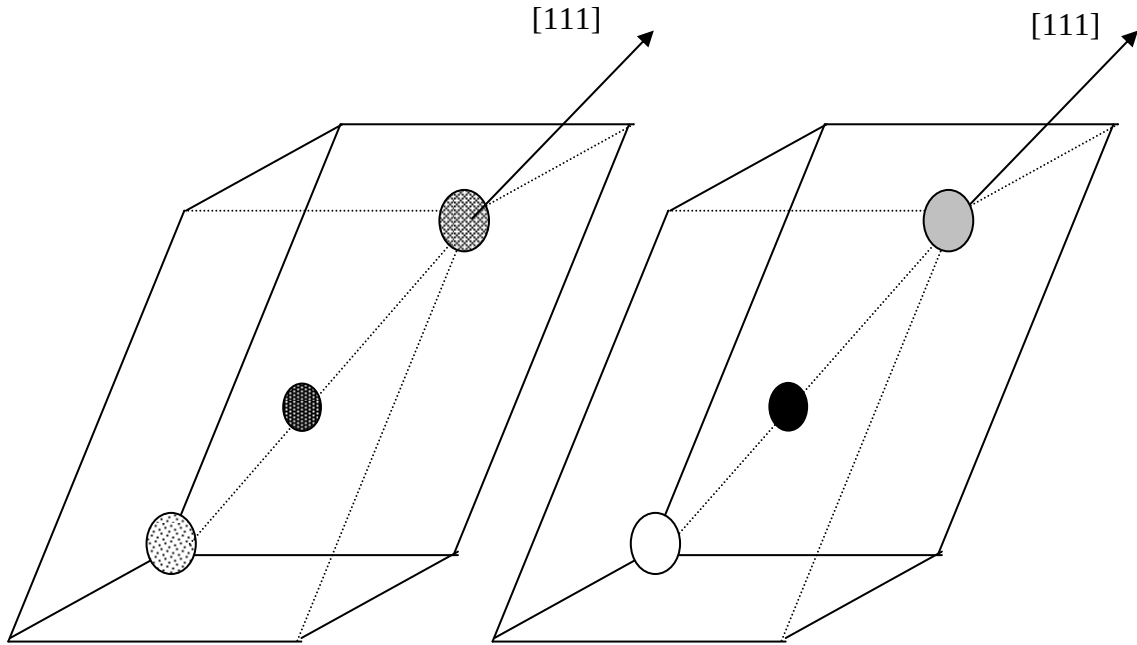
1.1. Er^{3+} ve Gd^{3+} Katkılı YBiPt Bileşiği

Son yıllarda elektronik ısı kapasiteleri ($C_{el}=1/2 \pi^2 N k_B T/T_f$) normal metallere iki ya da üç kat fazla olan ağır fermiyon olarak adlandırılan yeni intermetalik bileşikler bulunmuştur. Bu tür intermetalik bileşiklerde elektronlar arasındaki etkileşimler bir hayli yüksektir. Ayrıca Fermi seviyesinde bulunan elektronlarının etkin kütleleri normal kütlelerinin bir kaç yüz katına eş bir değere sahip olabilmektedir. Ağır fermiyonlar süper iletkenlik özelliği göstermekte olup meydana getirdikleri grup “egzotik süper iletkenler” adını alır [Kittel,1996]. Tüm bunlar ağır fermiyon bileşiklerin fiziksel özelliklerinin araştırılması için çok önemli özelliklerdir.

Ağır fermiyon bileşiklerin büyük çoğunluğu periyodik tablonun lantanid veya aktinid grubundan bir element içerir. Bu grup elementlerinin sahip olduğu f-elektronları arasındaki etkileşimler ağır fermiyon bileşiklere yukarıda bahsedilen çok önemli termodinamik ve iletkenlik özellikleri kazandırır. En çok bilinen ağır fermiyonlar f-elektronlarını Ce, U, Yb veya Np gibi elementlerden alır. Bu tür elementleri içeren fiziksel yapılara birçok örnek verilebilir. Bunlardan en çok dikkat çeken YbBiPt bileşiği 1991 yılında keşfedilmiştir. Gene son yıllarda keşfedilen ağır fermiyon bileşiklerine örnek olarak UBe_{13} , CeAl_3 ve CeCuSi_2 verilebilir. Ağır fermiyon bileşiklerinin karakteristik özelliklerinin araştırılmasında ayarlanabilen, yüksek akı ve yüksek çözünürlüklü foton kaynağına sahip fotoelektronik spektrometreler kullanılır.

Yapılan araştırmalara göre ağır fermiyon özelliği sergileyen YbBiPt bileşiği bilinen en yüksek çizgisel öz ısı katsayı ($\gamma = 8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$) değerine sahiptir [Robinson et al,1994]. Sommerfeld katsayısı olarak da bilinen γ 'nın bu değeri normal metallerin sahip olduklarından binlerce kat, sıradan bir ağır fermiyonun sahip olduğu değerden ise 10 kat daha yüksektir.

YbBiPt ağır fermiyon bileşiği bir çok bilim adamı tarafından değişik teknikler kullanılmak suretiyle araştırılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları bileşiğin düşük-enerji dinamiğinin araştırılması için yapılan inelastik nötron saçılması [Robinson et al,1995], kristalografik özelliklerinin tespiti için yapılan X-ışını saçılması [Robinson et al,1994], elektriksel direnç, manyeto direnç ve manyetik duygunluk ile ilgili



Şekil 1.1a. MgAgAs ilkel hücresi. 1b. R(=Yb,Y)BiPt ilkel hücresi
Genel olarak Heusler alaşımı (MgAgAs) olarak bilinen yapıda yüzey merkezli birim hücrenin ilkel hücresi rombohedral yapıdadır.

ölçümlerdir [Fisk et al,1991]. İlkel hücresi rombohedral yapıda olup, sıradan yüzey merkezli birim hücre ilkel hücre değildir. Atomlar [111] köşegeni boyunca tetrahedral nokta simetrisine($43m$) sahip dört adet mevkiden üçüne yerleşir. Dördüncü mevki gerekli olarak boş kalır. İki mevki boş kalan dördüncü mevkie en yakın komşulardır. Kalan mevki unique olup herhangi bir boş mevki komşusu yoktur. Her iki YbBiPt ve YBiPt bileşiği için ilkel hücre yapısı Şekil1.1b. de görülmektedir.

Çizelge 1.1. YbBiPt bileşiğindeki bileşen atomlarının örgüdeki konumları.

			Kaynak 6'ya göre sıra	Bu çalışmadaki sıra	Yb unique mevkide
0,0,0	4a	Biricik konum	Bi	Pt	Yb
1/4,1/4,1/4	4b		Pt	Bi	Bi
1/2,1/2,1/2	4c	Boş konum			
-1/4,-1/4,-1/4	4d		Yb	Yb	Pt
İndirgenmiş χ^2	Neutrons		1.751	1.554	3.724
	X-ışınları		1.595	1.539	2.592
	Her ikisi		1.754	1.554	3.589

Mevkilerin tanımları hakkında detaylı bilgi Çizelge 1.1. de verilmektedir. YbBiPt bileşiğinin kristalografik özellikleri arasında lineer ısısal genişleme katsayısı 70-300 K aralığında $\alpha = 1.01 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ olarak verilmektedir [Robinson et al,1994]. Kristal parametreleri hakkında detaylı bilgi ise Çizelge 1.2. de verilmiştir.

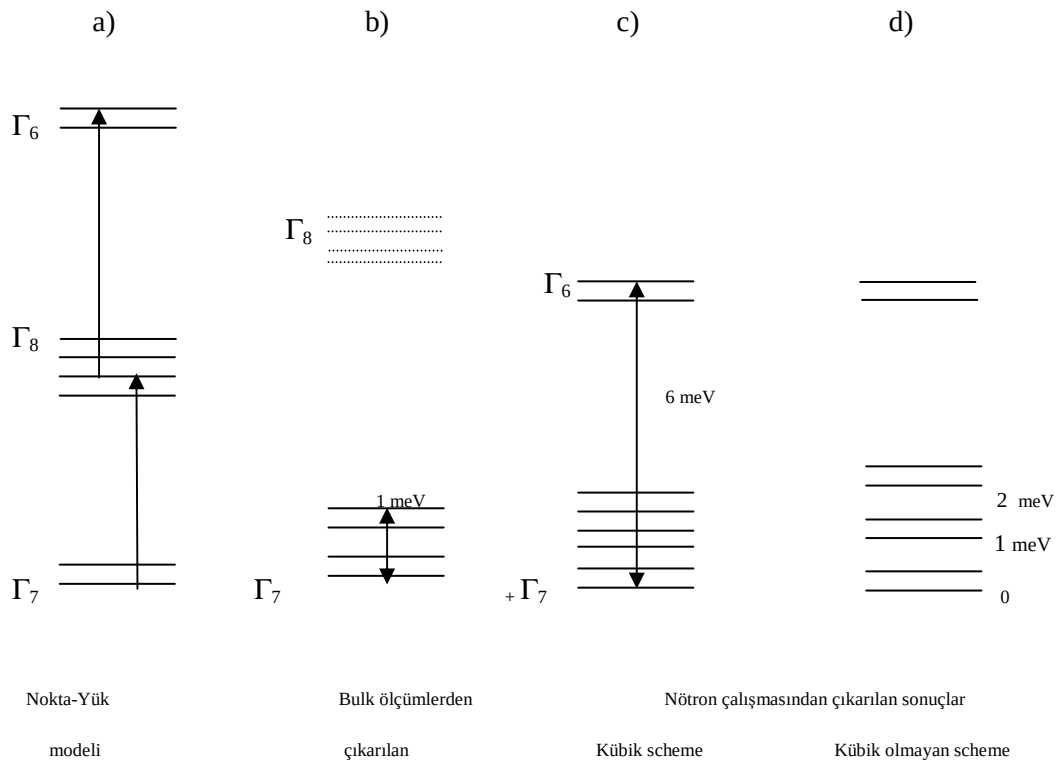
Çizelge 1.2. YbBiPt bileşiğinin oda sıcaklığında kristal parametreleri.

Birincil Uzay Grubu	$F \bar{4} 3m$
Faz Örgü Parametresi	$a = 6.595 \text{ Å}$
YbBiPt	Yb 4d $-1/4, -1/4, -1/4$
	Pt 4a $0,0,0$
	Bi 4c $1/4, 1/4, 1/4$
	Mozaik blok boyutu = $6.1 \mu\text{m}$
İkincil Uzay Grubu	$R \bar{3} m$ (hexagonal eksenler)
Faz Örgü Parametresi	$a = 4.5462 \text{ Å}$
Elemental	$c = 11.8591 \text{ Å}$
Bi ^a	Bi 6c $0,0,z$ $z = 0.2348$

Öz ısı ve manyetik duygunluk gibi termodinamik özellikler hakkında geniş bilgi kaynak [Fisk et al,1991] da verilmiştir. Ancak bileşiğin yüksek-sıcaklık manyetik duygunluğu bulmaca özelliğini sürdürmektedir. Ağır fermiyonların çoğunda aralarında ilinti olan elektronik durumlar mevcuttur. Buna sebep olarak kristal alan öz durumları gösterilmektedir. İletkenlik elektronlarıyla olan etkileşimler

kristal alan durumlarının genişlemesine ve sürekli olarak sıfır enerji seviyesinden belirli dereceye uyarılmış durumların oluşmasına neden olmaktadır [Robinson et al,1995]. Bu sebepten ağır fermiyon bileşikleri için kristal alan durumlarının araştırılması büyük önem arz etmektedir.

Dolu olan dış kabuktaki elektronların perdeleme etkisinden ötürü f durumunda ki lantanid iyonlarının orbital durumları YbBiPt bileşiğinin kristal alanında tümüyle sıfırlanma oluşturmaz. Örneğin toplam açısal momentumu $J=7/2$ olan Yb^{3+} iyonu sekiz katlı dejenere olup durumu Γ_6 ve Γ_7 sembolleriyle gösterilen iki adet ikili ve bir adet Γ_8 dörtlüye ayrılır. Bu iyon için basit bir nokta yük modeli düşünülerek Şekil 1.2a. da görülen enerji seviye şemasına ulaşılabilir. Fisk ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen enerji seviye diyagramı ise Şekil 1.2b de gösterildiği gibidir. Robinson ve çalışma grubunun inelastik nötron saçılması çalışmalarından çıkardığı sonuçlar ise Şekil 1.2c. ve 2d. de ki gibidir [Robinson et al,1995].



Şekil 1.2. YBiPt bileşiğinin mümkün olan kristal alan seviyeleri.

Diğer yandan YBiPt bileşiği de yüzey merkezli kübik($C1_b$) ya da Heusler alaşımı olarak adlandırılan MgAgAs (uzay grubu $F43m$) yapısında kristalleşmektedir

[Ishikawa et al,1975]. Bu bileşiğin tek kristal büyütme yöntemi literatürde detaylı bir şekilde verilmiştir [Robinson et al,1994]. Bu bileşiğin önemi kendisiyle aynı kristal yapısında olan YbBiPt bileşiğinin keşfiyle daha da artmıştır [Canfield et al,1991]. Çünkü söz konusu bu bileşik için, yukarıda kısaca bahsedilen diğer ağır fermiyon özelliğine sahip bileşiklerin elektronik özelliklerinin yapısına ışık tutabileceği kanısı hakimdir.

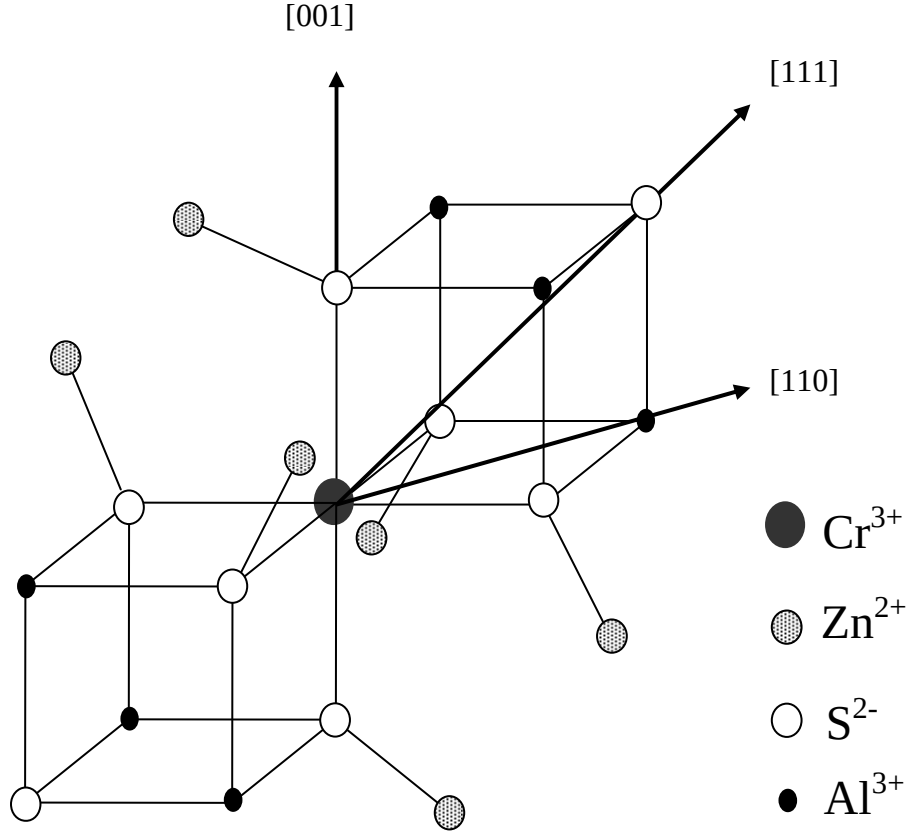
YBiPt bileşiğinde katkılı bulunan $\text{Er}^{3+}(J=15/2)$ iyonlarının alt enerji seviye sayısı 16'dır. Literatür araştırmasına göre bu seviyeler 2 tane ikiliye (Γ_6, Γ_7) ve üç dörtlüye (Γ_8) ayrılmaktadır [Martins et al,1996].

1.2. Cr^{3+} Katkılı ZnAl_2S_4 Bileşiği

Spinel yapısında büyüyen ZnAl_2S_4 kristali lazer uygulamalarına müsait yarıiletken bir maddedir. İyi bilindiği üzere ZnAl_2S_4 kristalinin yanında ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , CdIn_2S_4 ve benzeri birçok bileşik spinel bir yapıda kristalleşirler. X-ray analizleri ZnAl_2S_4 bileşiğinin spinel yapısını doğrulamakta olup kristal parametre değeri $a=10.01 \text{ \AA}$ olarak verilmektedir [Berthold and Kohler,1981]. Birim hücre $\text{Fd}3\text{m}(\text{O}_h^7)$ uzay grubuna ait olup sıkı-paket kübik yapı 32 sülfür iyonu içermektedir. Düzgün bir spinel yapıda iki katyon mümkün olup, oktahedral mevkide 16 adet Al^{3+} iyonu ve tetrahedral mevkide 8 adet Zn^{2+} iyonu yer almaktadır. Şekil 1.3. de spinel yapı ile özdeşlik gösteren bir düzenleme görülmektedir.

Lazer cinsi katı-hal maddeleri içinde Cr^{3+} iyonu çok önemli bir rol oynamaktadır. Katkılanan Cr^{3+} iyonları oktahedral mevkide bulunan ve kendisi ile aynı (isoelectronic) Al^{3+} iyonları ile yer değiştirmektedir [Wyckhoff,1965]. Bu iyon (Cr^{3+}) yakın-infrared bölgede ayarlanabilen lazer maddeleri içinde aktif merkez olarak işlev görürken, lantanid element katkılı maddelerde sensitiser olarak kullanılmaktadırlar [Moulton et al,1985][Henderson and Imbush,1988][Caiird et al,1988]. ZnAl_2S_4 bileşiği içindeki Cr^{3+} iyonları kristal alanla o kadar kuvvetli bir etkileşim halindedirler ki enerji spektrumları bir bileşikten başka bir bileşiğe değişiklik gösterir. Örneğin göreceli olarak daha küçük bir örgü sabiti olan yapılarda Cr^{3+} iyonları daha kuvvetli bir kristal alana maruz kalır [Mazurak et al,2000].

Bu yüzden son zamanlarda Cr^{3+} katkı ZnAl_2S_4 kristalinin optik özellikleri katı hal lazer uygulamalarına uygunluğunu tespit amacıyla yoğun olarak incelenmiştir[Broussel et al,1998][Broussel et al,1996].



Şekil 1.3. $\text{ZnAl}_2\text{S}_4:\text{Cr}^{3+}$ spinel bileşiğinin normal kristal yapısı.

Bu kristalin optik özelliklerinin ilgi uyandırmasının sebebi sadece bir nedene dayanmamaktadır. Bunlardan bazıları:

- i) ZnAl_2S_4 normal spinel kristalinin sahip olduğu kübik yapı herhangi bir katyonik düzensizlik göstermemektedir ve 3-d metal aktiviteli katı-hal lazerler arasında en uygun matrislere sahip bileşiklerdendirler [Kolikova et al,1983].
- ii) Bileşiğin sahip olduğu dolaylı enerji bant aralığı en düşük 1.2 eV'dan başlayarak oda sıcaklığında $E_g=3.42$ eV'luk bir değere kadar ulaşmaktadır [Kolikova et al,1983]. Fotoluminisans bir çalışmada yine ${}^2E_g$ ve ${}^4T_{2g}$ olarak adlandırılan yükseltgenmiş enerji seviyeleri arasında belirlenen $\Delta_2= 0.27$ eV enerji aralığı yüksek bir değer olup Cr^{3+} iyonu tarafından işgal edilen oktahedral mevkilerin yüksek bir kristal alanın etkisinde kaldığını göstermektedir.

- iii) Yüksek verimli geniş bant lüminisansı($\lambda=650-800$ nm), çok kısa ışıma yarılanma süreleri ve yüksek sıcaklıklarda ısısal sönümlerinin olmaması gibi özellikler ayarlanabilen lazer maddeleri olarak uygulama sahasında yer almalarına dayanak teşkil etmektedir.

Diğer yandan bu bileşiğin % 0.1-0.8 arasında değişen oranlarda Cr^{3+} ve Cr^{4+} katkılı örnekleri üzerinde manyetik duyguluk ölçümleri yapılmıştır [Mazurak et al,2000]. Ölçümler Faraday metoduyla elektronik denge korunarak 77-350 K aralığında gerçekleştirilmiştir. Durgun manyetik alanın 0.2 T'ya kadar ki değerinde bu ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre manyetizasyon değerleri 77-300 K aralığında sıcaklıkla doğrusal bağımlılık sergilemiştir. Üç farklı konsantrasyonlardan elde edilen manyetik duyguluk eğrileri $\chi_{\text{tot}}=C/T +\chi_d$ denklemiyle ifade edilen ve Brillouin-türü olarak adlandırılan bir sıcaklık bağımlılığı sergilemektedirler. Denklemin sağında ki birinci terim manyetik iyonların sıcaklığa bağımlı pozitif bir paramanyetik duygunluğu, ($\chi_p=C/T$), ikinci terim ise sıcaklıktan bağımsız negatif bir diamanyetik duygunluğu, (χ_d) temsil etmektedir. Örneğin diamagnetik duyguluk değeri $\chi_d = -3.7 \times 10^{-7}$ emu/g olarak hesaplanmıştır. Curie sabiti $C = N_m p_{\text{eff}}^2 / 3k_B M$ denklemiyle verilir. Bu ifadede N_m manyetik momentlerin sayısını, p_{eff}^2 etkin manyetik moment değerini, k_B Boltzman sabitini, M ise molar kütleyi temsil etmektedir.

Ayrıca ZnAl_2S_4 ve aynı yapıda ki CdIn_2S_4 kristali üzerinde Infrared yansıması ve Raman saçılması teknikleri kullanılarak yapılan incelemeler önemli bilgiler vermektedir [Sybru et al,1996]. IR yansıması ölçümleri $200-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Specord M80 cinsi spektrometre ve $50-250 \text{ cm}^{-1}$ aralığında KSDI-82 vakum spektrometresi ile yapılmıştır. Raman saçılması ise 1200 çizgi/mm dilimli duble DFS-32 spektrometresi kullanılarak icra edilmiştir. Yükseltgenme kaynağı olarak ise $200-300 \text{ mW}$ güç ayarlı LTI-401 (5145 Å) marka Ar^+ iyon lazeri kullanılmıştır. Bu çalışmada spektrumların yansıma şekilleri bulunmuş, fonon parametreleri ve dielektrik sabitleri hesaplanmış. Elde edilen sonuçlardan bazıları Çizelge 1.3. de verilmiştir.

Çizelge 1.3. ZnAl_2S_4 kristalinin IR aktif salınım modlarına ait parametreler.

Kristal	Simetri modu	ν_{TOj}	ν_{LOj}	γ_j	$4\pi f_j$	$\epsilon_\infty, \epsilon_0, \epsilon_0/\epsilon_\infty$
ZnAl_2S_4	F_{1u}^1	69.3	76.9	14.0	1.30	$R_{(4000 \text{ cm}^{-1})}=0.19$
	F_{1u}^2	163.9	188.6	36.0	2.72	$\epsilon_\infty= 6.48, \epsilon_0=14.0$
	F_{1u}^3	344.2	397.3	14.0	3.01	$\epsilon_0/\epsilon_\infty= 2.167$
	F_{1u}^4	445.7	480.0	10.0	0.53	$\prod_{j=1}^4 (\nu_{\text{TOj}}/\nu_{\text{LOj}})^2 = 2.167$

Çizelge 1.3. de verilen $\epsilon_\infty, \epsilon_0, \nu_{\text{TOj}}, \nu_{\text{LOj}}, f_j, \gamma_j, R$ parametreleri sırasıyla yüksek-frekans ve düşük-frekans dielektrik sabitleri, boyuna ve enine fonon frekansları, osilatör kuvveti, sönümleme sabiti ve 3000-4000 frekans aralığında değişen yansıma katsayılarıdır.

Raman saçılması spektrumlarında tüm beklenen salınım modları gözlemlenmiştir. Bunlardan A_{1g} (350 cm^{-1}) ve E_g (133 cm^{-1}) şiddetli modları gösterirken F_{2g}^1 , F_{2g}^2 ve F_{2g}^3 sembolleri de daha az şiddetli modları temsil etmektedirler. Ayrıca salınım modlarının frekans bağımlılığının indirgenmiş kütleler üzerine etkileri de hesaplanmıştır. Buna göre Zn-S atomlarının indirgenmiş kütlesi ($\mu=1/m_{\text{Zn}} + 1/m_{\text{S}}$) $\mu_{\text{Zn-S}}= 0.051$ iken Al-S atomlarının indirgenmiş kütlesi de ($\mu=1/m_{\text{Al}} + 1/m_{\text{S}}$) $\mu_{\text{Al-S}}= 0.073$ olarak verilmektedir [Sybru et al,1996]. Aynı bu çalışmada iyonlara ait etkin yükler de tayin edilmiştir. En büyük iyonik yük değerine Zn iyonu en küçük iyonik yük değerine Al iyonu sahiptir. Çalışmada tespit edilen kesin iyonik yük değerleri Zn iyonunda 0.74'e, Al iyonunda 0.19'a, S iyonu içinse 0.28'e eşittir [Sybru et al,1996].

Diğer yandan spinel cinsi maddeler üzerinde bir çok ESR çalışmaları bulunmaktadır. Bir ESR çalışmasında bazı oxy-spinel ve sulpho-spinellerin sıfır alan yarma sabiti (D) karşılaştırılmıştır. Mantıklı bir yaklaşımla suphospinellerde gözlemlenen negatif D değerinin kovalent bağlanmanın kuvvet kazandığına işaret ettiği belirtilmiştir. Oxy-spinellerde ise D değeri pozitifdir [Henning et al,1969]. Yine Cr^{3+} katkılı MgAl_2O_4 bileşiği üzerine yapılan bir çalışmada Cr^{3+} iyonunun oktahedral mevkide yer aldığı ispatlanmıştır. Bu çalışmada bir manyetik doyum deneyi yapılmıştır. Yapılan değerlendirmelere göre eğer Cr^{3+} iyonları tetrahedral mevkilerde yer alsalardı kısa durulma süreleri nedeniyle doyuma ulaşamayacaklardı [Van Den

Boom and Henning, 1973]. Yine aynı MgAl_2O_4 spinel bileşiği üzerine yapılan ilave ESR çalışmalarında, Al^{3+} iyonu yerine katkılanan Cr^{3+} iyonunun trigonal bir kristal alana maruz kaldığı, bu trigonal alanın kısmen en yakındaki Al^{3+} iyonlarının trigonal yerleşimi ile oktahedrondaki oksijen atomlarının trigonal bozunmasından kaynaklandığı iddia edilmiştir [Berger,1965][Brada and Low,1959][Orton,1963]. Optik bir çalışmada bu durum ispatlanmıştır [Wood et al,1968]. Yine önceden bahsedilen Cr^{3+} ve Cr^{4+} katkılı ZnAl_2S_4 spinel bileşiği için yapılan manyetik duyguluk ve lüminisans çalışmalarında aynı bozunmadan bahsedilmiştir [Mazurak et al,2000].

Bununla birlikte Cr^{3+} katkılı ZnAl_2S_4 bileşiği hakkında literatürde herhangi bir ESR çalışmasına rastlanmamıştır. Bu yüzden bu tez çalışmasında kristal alan simetrisinin aydınlığa kavuşması için Cr^{3+} katkılı ZnAl_2S_4 spinel bileşiğinin ESR incelemesi icra edilmiştir.

1.3. Fe^{3+} Katkılı TlGaS_2 Bileşiği

Genel olarak TlXY_2 formülüyle temsil edilen yarı iletken ve üçlü chalcogenide yapısındaki maddelerin fiziksel özelliklerinin saptanması amacıyla bir çok çalışma yapılmıştır. Formülde $\text{X}=\text{Ga}$ veya In , $\text{Y}=\text{S}$ veya Se 'dur [Isaacs and Hopkins,1975] [Bakhyshov et al,1976]. TlXY_2 yapısının örgüsü (001) düzlemine paralel değişken iki-boyutlu katmanlardan oluşmaktadır [Muller and Hahn,1978]. Her bir katman bir öncekine göre doksan derece dönük vaziyette durmaktadır. Her katmanın temel yapı birimi X_4Y_{10} çokyüzlüsüdür. Bu çokyüzlü dört tane XY_4 dörtyüzlünün kombinasyonu olup Y atomları köprü görevi görür. Tl atomları X_4Y_{10} çokyüzlülerinin bir düzlem oluşturacak biçimde bir araya gelmeleriyle oluşan üç köşe simetrik prizmatik boşluklarda otururlar. Tl atomları $[110]$ ve $[\bar{1}\bar{1}0]$ yönleri boyunca neredeyse düzlemsel zincirler oluştururlar. Bu kristaller kendi mekanik özellikleri içerisinde belirgin bir anizotropi ile karakterize edilirler.

TlGaS_2 tek kristali bahsedilen bu chalcogenide yapıdaki grubun en popüler üyelerinden biridir. Genel olarak yarı iletken olan bu gruba esas ilgi optoelektronik cihazlar için çok önemli olan doğrudan, E_g^d ve dolaylı, E_g^i enerji bant

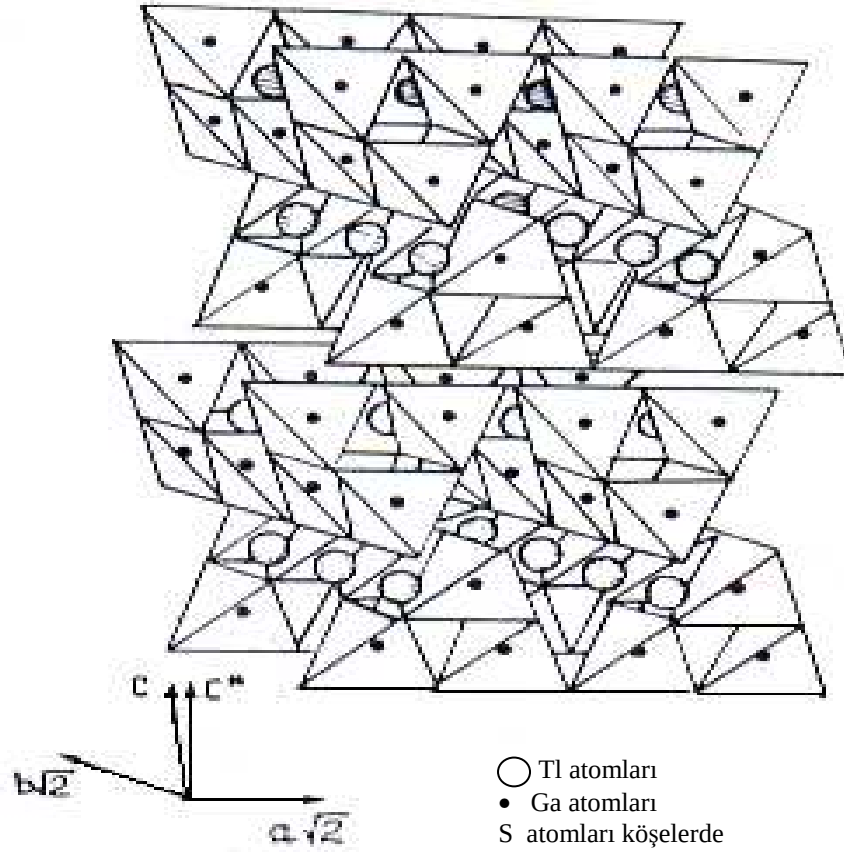
genişliklerinin çok büyük olmasıdır. Bu genişlikler yapılan bir çalışmada şöyle saptanmıştır; TlGaS_2 ($E_g^d = 2.53$ eV, $E_g^i = 2.32$ eV), TlGaSe_2 ($E_g^d = 2.11$ eV, $E_g^i = 1.83$ eV), TlInS_2 ($E_g^d = 2.33$ eV, $E_g^i = 2.28$ eV) [Hanas et al,1992]. Yine TlGaS_2 cinsi üçlü katmanlı chalcogenide (TlGaSe_2 , TlInS_2) bileşiklerin örgüsü monoklinik (yarı-üçköşe simetrlili yapı, ancak kristalografik z eksenini (001) düzleminin normaline göre 9° sapma gösterir) olup oda sıcaklığında C_{2h}^2 uzay grubuna dahil olduğu gösterilmiştir [Hanas et al,1992]. Kristal örgünün yapısı Şekil 1.4. de görülmektedir. Bu gruptan sadece TlInSe_2 tetragonal örgü yapısına sahip olup D_{4h}^{18} uzay grubuna dahildir. Sıvı halden tek kristallerin büyütülmesi TlGaS_2 ve grubun diğer üyeleri için 3 ayrı yönetime bağımlılık gösteren kristalleşme metodu ile gerçekleştirilmektedir. Bunlar:

- 1.) Maddenin ergimiş halden (ΔT) sıcaklık gradiyenti alanında kristalleştirilmesi ki Bridgman metodu olarak adlandırılır.
- 2.) Madde ergimiş halde iken tek kristal çekme yolu ile ergimiş halin kristalleşmesidir ki Chokhralsky metodu olarak bilinir.
- 3.) Bölgesel ergime metodu.

Bu çalışmada araştırılan TlGaS_2 kristali Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüştür. Hammaddeler (Tl,Ga ve S) eşdeğer moleküler oranlarda tartılmakta ve yıkanmış ampullere konmaktadırlar. Ampuller vakumlanarak kapatılmakta ve hammaddelerin oksitlenmesi önlenmektedir. Bu işlemten sonra ampuller yatayda dönen bir fırının içine yerleştirilmektedir. Sıcaklık 1000°C 'ye kadar saatte 5°C olarak artırılmaktadır. Ampul yavaşça soğutularak TlGaS_2 polikristalleri elde edilmektedir. Daha sonra bu polikristaller Bridgman'a konarak monokristal çekilmektedir. Kristalleşme sıcaklık gradiyentine sahip olan bir fırının küçük hızlarla hareket etmesiyle oluşmakta ve bunun sonucu olarak ampulün yüzeyinde aşırı soğuma meydana gelmektedir.

Kullanılan mekanik sistemde fırın düşey yönde bir devir ayarlayıcıya bağlı olan bir motor vasıtasıyla hareket ettirilmektedir. Bu yöntem kullanılırken fırının mekanik hareketi sağlayan birimi öyle bir özelliğe sahip olmalıdır ki, maddenin sentez koşullarına bağlı olarak fırın saatte 1-5 mm hareket edebilmelidir. Bu

yöntemle büyütülen TlGaS_2 tek kristallerin optik özellikleri iyi olup açık sarı renktedirler. Herhangi bir iyon katkılanmamış TlGaS_2 tek kristalleri üzerinde yapılan bir X-ışını çalışmasına göre örgü sabitleri $a=10.35 \text{ Å}$, $b=10.34 \text{ Å}$, $c=15.10 \text{ Å}$, ve $\beta=100^\circ$ [Song et al,1995].

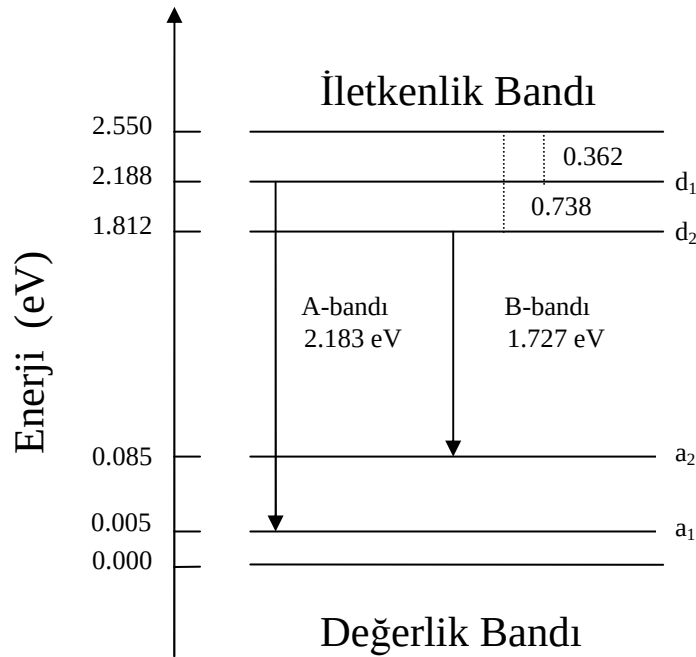


Şekil 1.4. GaS_4 tetrahedronlarından meydana gelen monoklinik TlGaS_2 bileşiğinin kristal örgüsü.

Yüksek dirençli maddelerin derin seviyelerine ait termal özelliklerin tayin edilmesi önem arz etmektedir. TlGaS_2 tek kristali için bu derin seviyelerden aktivasyon enerjisi ve kaçış frekansları sırasıyla TSC(termal olarak kışkırtılmış akım) ve PICTS (kısa süreli foto indüklenmiş akım spektroskopisi) spektrumları yorumlanarak rapor edilmiştir [Song et al, 1995]. Yapılan çalışmada TlGaS_2 tek kristali içinde dört adet derin tuzak tespit edilmiş bunların oluşmasına sebep olarak örgü yapısındaki kusurlar gösterilmiştir. Aktivasyon enerjileri TSC ölçümlerinde ilk artırım, ısıtma oranı ve pik şekli metotları kullanılarak 0.18, 0.23 eV(elektron tuzacı), 0.36, 0.66 eV(hole tuzacı) değerlerinde hesaplanmıştır. Bu değerlere karşılık PICTS ölçümlerinden hesaplanan rakamlar 0.17, 0.23, 0.35 ve 0.65 eV' dur. Dikkat edilirse her iki metotla yapılan ölçümler büyük bir uyum içerisindedir. Derin

seviyeler(tuzaklar) için hesaplanan kaçış enerjileri ise 2.9×10^6 , 1.8×10^7 , 3.4×10^7 ve $5.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 'dir. Bu dört derin seviyeden 0.66 eV' a karşılık gelen kaçış enerjisi diğerlerinden en az bin kat fazladır. Bu duruma sebep olarak diğer kusurlu bölgelere ilave olarak katmanlar arasında tecrit olmuş fazladan kusurlu bölgelerin bulunmasıdır.

Yarı iletken TlGaS_2 kristali üzerine yapılmış bir çok fotolüminisans çalışması bulunmaktadır. Bunlardan biri de yine kaynak [Song et al,1995] da belirtilen ölçümleri gerçekleştiren çalışma grubu tarafından yapılanıdır. Fotolüminisans çalışması için kullanılan örnekler 4 mm x 4mm x 2.5 mm ebatlarında hazırlanmış ve Air products,CAS-202B cinsi bir cryogeneratore yerleştirildikten sonra 10 K sıcaklığında N_2 -gaz lazer ışığına($\lambda=337 \text{ nm}$) tutulmuşlardır. Monokromatörden (SPEX-1702,f=0.75 m) geçirilirken fotolüminisans fotomultiplier(RCA C31034) bir tüp tarafından tespit edilerek, fotolüminisans spektrumları Data Mate(SPEX,DM1B) marka bir kaydedici ile çizdirilmiştir. Fotolüminisans spektrumlarında 596, 610, 696 ve 716 nm dalga boylarında donor-acceptor çiftinin tekrar birleşmesinden kaynaklanan geniş yayın bantları gözlenmiştir [Song and Yun,1995]. Çok iyi bilindiği üzere yüksek kalitede cihazların üretiminde safsızlık seviyelerinin tespiti büyük önem arz etmektedir. Abutalybov ve çalışma grubu 1.8-77 K sıcaklık aralığında TlGaS_2 tek kristali için ince yapı etkileşmesi tespit etmiştir [Abutalybov and Salaev,1986]. Uzun dalga boyu aralığında(595-610 nm) fotolüminisans çizgiler kenar exciton doğrudan soğurması pikinden $\sim 0.5 \text{ eV}$ kadar ayrılmaktadır. Buna sebep bağlanma excitonlarının tekrar birleşmesidir. Bir diğer çalışma grubu [Abdullaeva et al,1984] 6 K sıcaklığında 499 ve 590 nm dalga boylarında safsızlık seviyesine göre bantlar arası yayıcı geçişler rapor etmiştir [Abdullaeva et al,1984]. Ancak TlGaS_2 tek kristali için en sistemli fotolüminisans çalışması Gasanly ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır [Gasanly et al,1998]. Bu çalışmada numune 476.5 nm dalga boylu argon iyon lazeri ile uyarılmış ve değişik sıcaklıklarda toplam olarak üç tane fotolüminisans bandı gözlemlenmiştir ki; bunlar 568 nm (2.183 eV, A-bandı), 718 nm (1.727 eV. B-bandı) ve 780 nm (1.590 eV, C-bandı)'dır. Burada A ve B bantları iletkenlik bandının altında 0.362 ve 0.738 eV derin donor seviyelerinden sıg acceptor seviyelerine olan yayıcı geçişlerden kaynaklanmaktadır. C bandı ise 110 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenmekte olup gözlem bölgesinin



Şekil 1.5. TlGaS₂ kristaline ait 9.5 K sıcaklığında enerji-seviye diyagramı. Burada d₁ ve d₂ iki derin donör seviyesi, a₁ ve a₂ ise iki acceptor seviyeleridir.

dışına doğru uzamakta ve zayıflamaktadır. Ancak bu bant üzerinde şimdiye kadar detaylı çalışma yapılmamıştır. TlGaS₂ için enerji seviye diyagramı aynı raporda [Gasanly et al,1998] ve Şekil 1.5. de olduğu gibi verilmiştir.

Yarı iletken TlGaS₂ kristalinin optik ve fotoelektrik özelliklerinin tespiti için yapılan başka bir çalışmada [Kalkan et al,1996] optik soğurma ve fotoiletkenlik spektrumları 1-3 eV enerji bölgesinde ve 10-300 K sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. Fotoiletkenlik ölçümleri Zeiss duble prizma monokromatörü(SMP2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde 90 K sıcaklığının altında 2.61 eV seviyesinde şiddetli olarak kaydedilen piklerden biri, excitonlarda beklendiği gibi, excitonic bir pike karşılık gelmektedir. Kritik enerji ile excitonic piken genişleme parametresi($\Gamma(T)$) sıcaklığın fonksiyonu olarak bulunmuştur. Tespit edilen diğer birçok fotoiletkenlik piklerinin bölgesel seviyelerden iletkenlik bandına olan geçişlerden kaynaklandığı gösterilmiştir. İlave olarak ölçümlerde kullanılan tüm numuneler *p*-cinsi iletkenlik özelliğine sahiptir.

GaSe bileşiği de aynı tür katmanlı bir yarı iletken olup doğrudan ve dolaylı enerji bant genişlikleri oda sıcaklığında $E_g^d = 2.02$ eV ve $E_g^i = 1.99$ eV' dur [Mashke et al,1983]. Bu bileşik de optoelektronik cihazlar için çok uygun olup, yüksek bir çizgisel olmayan optik katsayısına ($d_{22} \geq 72 \pm 6$ pm/V) sahiptir [Kador et al,1997].

Katmanlı chalcogenide kristallerden TlGaSe_2 , TlInS_2 , TlGaS_2 ve GaSe 'un iki-foton soğurma (TPA) katsayılarının tespiti için çalışma yapılmıştır [Allakhverdiev,1999]. Bu çalışmada uyarmalar oda sıcaklığında $\lambda=1.06 \mu\text{m}$ tek dalga boyunda YAG:Nd cinsi lazer kullanılarak icra edilmiştir. Foton soğurma katsayıları TlGaSe_2 , TlInS_2 ve GaSe kristallerine ait doğrudan bantlar arası geçişler için çizgisel olmayan geçirim metodu kullanılarak bulunmuştur. TlGaS_2 kristaline ait bulunan foton soğurma katsayıları ise dolaylı geçişler içindir. Bu değerler TlGaSe_2 , TlInS_2 , TlGaS_2 ve GaSe kristalleri için sırasıyla $\beta = (9.5 \pm 0.5) \times 10^{-9} \text{ cm/W}$, $\beta = (9.4 \pm 1.5) \times 10^{-9} \text{ cm/W}$, $\beta = (6.5 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ cm/W}$, $\beta = (6.3 \pm 2.2) \times 10^{-9} \text{ cm/W}$ 'dur. Yapılan çalışmanın TlGaSe_2 , TlInS_2 , TlGaS_2 ve GaSe kristalleri için performans niteliği taşıdığı iddia edilmektedir.

Monoklinik TlGaSe_2 , TlInS_2 , TlGaS_2 ve tetragonal TlInSe_2 için yüksek-basınç ile 110 ve 300 K sıcaklık değerlerinde yapılan bir adet Raman çalışması mevcuttur [Henkel et al,1982]. Monoklinik yapıdaki kristaller için Raman modlarının artan basınçla görünmesi ve kaybolması bant geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu özellikleri yapısal faz geçişleri için gerekli olmasına rağmen yeterli değildir. Fakat tetragonal TlInSe_2 için yüksek basınçlarda faz geçişlerinin gerçekleşme ihtimalinin fazla olduğunu belirten modlar bulunmaktadır. Bu modlar basınçla negatif bağımlılık göstermektedir. Ayrı olarak Abdullaeva ve çalışma grubunun gerçekleştirdiği TlGaSe_2 ve TlGaS_2 kristallerine ait bir öz ısı çalışmasında bu faz geçişlerinden yine bahsedilmektedir [Abdullaeva, Abdullaev et al,1984]. TlGaSe_2 kristallerinin öz ısı değerlerinde $T_1=108.9 \text{ K}$ ve $T_2=118.4 \text{ K}$ sıcaklıklarında gözlemlenen iki sıçrama durumu vardır. Bu sıçramalar iki-basamaklı bir faz geçişi için delil kabul edilmektedir. TlGaS_2 kristallerinde ise sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilen öz ısı eğrisinde herhangi bir sıçrama kaydedilmemiştir.

2. TEORİ

Manyetik rezonans tekniği, manyetik özelliğe sahip bir örneğin manyetik alana maruz bırakılarak uygun koşullarda elektromanyetik dalgadan enerji soğurmasından hareketle maddenin özelliklerini inceleyen önemli bir bilimsel tekniktir. Maddelerin manyetik özelliği içinde bulundurduğu elektronlardan olabileceği gibi çekirdekten de kaynaklanabilir. Kaynaklardaki bu farktan dolayı manyetik rezonans tekniği (manyetik rezonans spektroskopisi de denir) iki ana başlık altında incelenir. Elektron spin rezonans (ESR) ya da elektron paramanyetik rezonans (EPR) elektronun manyetik momentini manyetik kaynak olarak alırken, çekirdek manyetik rezonans (NMR) çekirdeğin manyetik momentini çıkış noktası olarak alır. Bu çalışmada elektron paramanyetik rezonans olayından faydalandığımız için kısaca bilgi vererek değişik durumlar için spin Hamiltonyen'inin nasıl ifade edilebileceğini göstereceğiz.

2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans

Herhangi bir molekül veya atomda optik spektroskopi için önem arz edebilecek sınırsız sayıda elektronik durum açığa çıkabilir. Ancak EPR spektroskopisinde fotonların enerjisi oldukça düşüktür ve temel durum hariç diğer elektronik seviyeler ihmal edilebilir. EPR spektroskopisinin esas özelliği paramanyetik halde bulunan sistemlere uygulanabilmesidir. Paramanyetik haldeki sistemlerin ortak özelliği ise net bir elektron (spin) açısal momentuma sahip olmalarıdır. EPR tekniğiyle araştırılmaya uygun maddeler taban enerji düzeyinde paramanyetik olabilecekleri gibi bir dış optik kaynakla ışınlama gibi değişik metodlarla uyarılmış enerji seviyelerinde geçici olarak paramanyetik özellik kazanmış da olabilirler. EPR tekniğiyle araştırılan sistemler 5 ana başlık altında sıralanabilir:

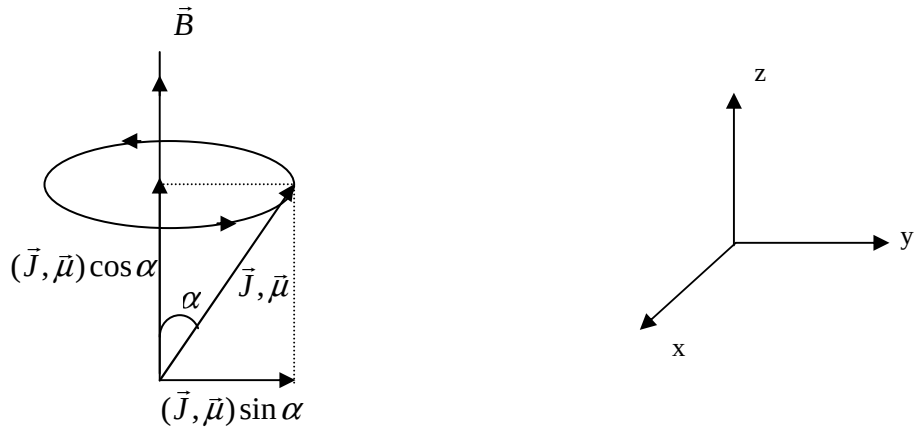
- 1.) *Katı, Sıvı veya Gaz Halde Bulunan Serbest Radikaller.* Burada serbest radikal olarak adlandırılan örnekler bir adet çiftlenimsiz elektronu bulunan atom, molekül veya iyonlar olabilir. Ancak geçiş grubu elementleriyle, katılarda *nokta* kusur denilen bir adet çiftlenimsiz elektron bulundurma tanımına uyan sistemler normalde serbest radikal olarak adlandırılmazlar.

- 2.) *Actinide Geçiş Grubu İyonları.* Bu grup iyonları 5 ila 7 çiftlenimsiz elektrona sahip olabilir. Genelde ligand alanlar tarafından çevrelenmiş geçiş grubu elementleri önemli etkileşmelerin görüldüğü paramanyetik merkezler oluştururlar.
- 3.) *Katılarda Bulunan Farklı Nokta Kusurlar.* En iyi bilinen nokta kusurlar kristallerde ve camlar da çok görülen F merkezleridir. Bu merkezler bir elektronun kristal yapı içinde olması gerekirken herhangi bir nedenle yerinden uzaklaştırılmış negatif bir iyonun bıraktığı boşlukta tutsak kalmasıyla oluşur. Elektronun eksikliğiyle de pozitif veya V merkezi olarak adlandırılan başka paramanyetik merkez oluşabilir.
- 4.) *Birden Fazla Çiftlenimsiz Elektron Bulunduran Sistemler.*
- a) *Biradikaller.* İki adet çiftlenimsiz elektron bulunduran sistemlerdir. Ancak elektronlar arası mesafe uzak olduğundan aralarındaki etkileşmeler zayıf olmaktadır. Başka bir deyişle biradikal sistemler aralarında zayıf etkileşme bulunan iki serbest radikal sistemi gibi davranırlar.
- b) *Triplet-Durum Sistemleri.* Normalde yasak olan ancak özellikle mikrodalga alanı ile düşük alan derecelerinde ki durgun manyetik alanın paralel olduğu durumlarda izinli geçiş halini alan $\Delta M_S = \pm 2$ geçişlerinin görüldüğü sistemlerdir. Çiftlenimsiz elektronlar arasındaki etkileşme oldukça büyüktür. Temel durumda kararlı triplet sistemler pek az bulunur.
- 5.) *İletkenlik Elektronu Bulunduran Sistemler.* Metaller ve yarı-iletkenler bu grubu oluştururlar.

EPR spektrumlarının doğru olarak yorumlanmasında operatör, matris cebri ve matris köşegenleştirilmesi gibi bazı matematiksel metotlar ile açısal momentumla ilgili quantum mekaniksel kavramların tam olarak bilinmesi önem arz etmektedir.

Elektron paramanyetik rezonans olayında maddelerin paramanyetik özelliklerinin temel şart olduğu belirtilmişti. Paramanyetik maddeler dışardan

manyetik alana maruz kalmadıkları zaman toplam manyetik momentleri olmayan ancak dış bir manyetik alan altında net manyetik moment kazanan maddelerdir. Katı halde atomlardan çok iyonların paramanyetik özelliği öne çıkar. Genelde geçiş grubu elementlerinin kısmen dolmuş seviyeleri veya kendi spinlerinden kaynaklanan kalıcı dipol momentleri vardır. Diğer paramanyetik iyonlar kusurlardan veya ışınlama nedeniyle oluşturulabilirler.



Şekil 2.1. Manyetik dipol(μ) ile açısal momentumun(J) uygulanan dış manyetik alan(B) etrafında dönmesi. Eğer γ elektronda olduğu gibi negatif ise açısal hız $\omega = -\gamma B$ pozitif olur.

Paramanyetik maddelerin momentlerinin dış manyetik alanın etkisine maruz kaldıklarında dış alana paralel olarak düzgün bir yönelim gösterme eğiliminde oldukları ve bu düzenlenmenin derecesi oranında net bir manyetik moment(μ) kazandıklarını söylemiştik. Net bir manyetik momentin açığa çıkması içinde atomun net bir açısal momentuma(J) sahip olması gerekmektedir. Bilindiği gibi manyetik moment ile açısal momentum arasında ki ilişki [Abragam and Bleaney,1986];

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.1)$$

Burada γ gyro-manyetik (veya manyeto-gyric) oran olup serbest elektronlar için $(e/m_e c)$, çekirdekler içinse $(e/m_p c)$ biçiminde verilir. Manyetik bir dipol dış bir manyetik alana (B) maruz bırakılırsa bu dipole tork etki eder ve bir dönme hareketi gerçekleşir, Şekil 2.1. Açısal momentum J için aşağıdaki gibi hareket denklemi verilebilir:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.2)$$

Eğer eşitlik 2.1 eşitlik 2.2. de yerine konursa,

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \gamma \vec{J} \times \vec{B} \quad (2.3)$$

veya

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.4)$$

ifadeleri elde edilir. Diğer yandan bir manyetik dipolün dış manyetik alanda kazandığı enerji, Zeeman enerjisi adını alır ve;

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.5)$$

biçiminde yazılır. Serbest bir atom veya iyon kendi elektron sisteminde toplam bir açısal momentuma(J) ve gyro-manyetik(γ) orana sahiptirler;

$$\gamma = -g(e/2mc) \quad (2.6)$$

Burada, eksi işareti elektronun yükünden kaynaklanmaktadır; e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütlesini, g iyonun spektroskopik yarıлма sabitini gösterirler. Spektroskopik yarıлма sabiti Lande çarpanı olarak da bilinip serbest elektron için tam değeri $g_e=2.0023$ 'dür. Serbest bir atom için bu yarıлма faktörü Lande bağıntısı olarak da adlandırılan en genel formülle,

$$g_J = \frac{3}{2} - \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.7)$$

ifade edilir. Buna göre toplam elektronik manyetik dipol momenti şöyle verilebilir. Toplam açısal momentum spin kuantum sayısının belirleyici olduğu serbest atom veya herhangi bir örgü içinde bulunan nadir toprak elementi iyonları için manyetik momentin manyetik alana paralel olan bileşeni

$$\vec{\mu}_J = -g_J \beta_e \vec{J} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, β_e Bohr manyetonu olup değeri temel fiziksel büyüklükler cinsinden $e \hbar / 2m_e = 9.27 \times 10^{-24} \text{ (JT}^{-1}\text{)}$ şeklinde ifade edilir.

Gene iyi bilindiği gibi manyetik bir dipol dış bir manyetik alana yerleştirildiğinde belli bir açısal frekansla ($\omega = \omega_L = -\gamma B$), manyetik alan etrafında durulma hareketi yapar. Belli bir değerde ki açısal frekans Larmor frekansı olarak da bilinir. Durulma hareketi manyetik dipolun alana dik bileşenlerinin durgun alana (B) dik olarak salınması şeklinde kendini gösterir. Manyetik moment ise yine sisteme dışardan uygulan bir mikro dalganın salınan manyetik alanı ($H_1 \cos \alpha t$) ile etkileşmeye girer. Bu etkileşmenin en önemli sonucu mikro dalganın dönme frekansı ile paramanyetik örneğin Larmor frekansı birbirine eşit olduğu zaman görülür. Yani $\omega = \omega_L$ olduğunda paramanyetik örnek uygulanan mikro dalgadan enerji soğurur ve paramanyetik rezonans olayı gerçekleşmiş olur.

Aynı olay serbest bir elektron için de benzer bir yolla anlatılabilir. Serbest bir elektron **B** gibi bir dış manyetik alana maruz kaldığında elektronun enerji düzeyleri

$$\hat{H} = g_e \beta_e \vec{B} \cdot \hat{S} \quad (2.9)$$

biçiminde verilen bir spin Hamiltonyeni yardımıyla bulunabilir. Uygulanan dış manyetik alan seçilen eksen takımının z-ekseni yönünde ise enerji düzeyleri

$$E_{M_s} = g_e \beta_e B M_s \quad (2.10)$$

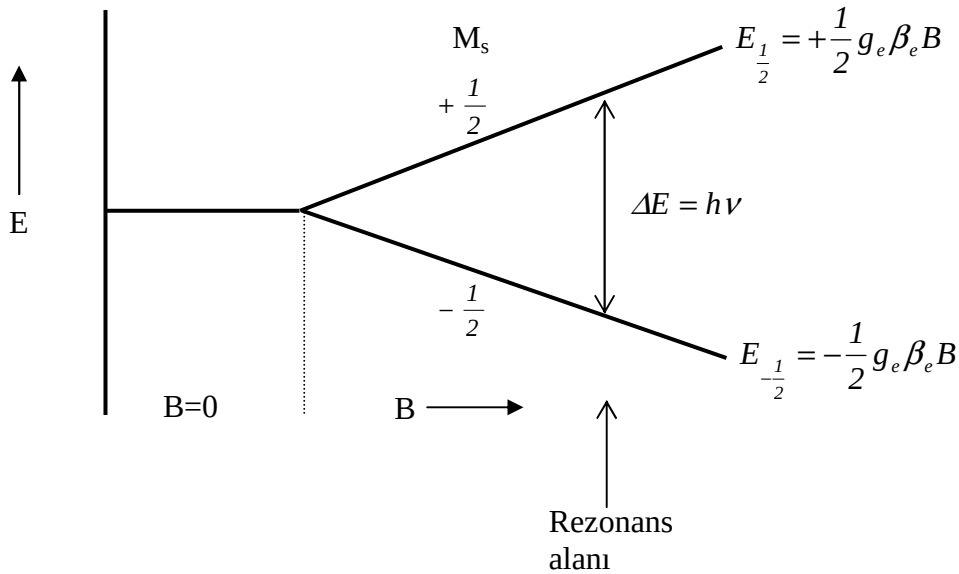
ifadesine sahiptirler. Burada M_s manyetik spin quantum sayısını göstermektedir. Serbest elektron için $M_s = \pm 1/2$ olduğundan elektron için iki durumun enerji değerleri arasındaki fark

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = g_e \beta_e B \quad (2.11)$$

Böyle bir elektron sistemi üzerine frekansı ν olan bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde ve

$$h\nu = g_e\beta_e B \quad (2.12)$$

şartı sağlandığında sistem elektromanyetik dalgadan enerji soğurarak paramanyetik rezonans olayını gerçekleştirmiş olur. Bu en basit sistem için enerji seviyesi diyagramı Şekil 2.2.'de görülmektedir. Eşitlik 2.12. deki ifade ile verilen rezonans şartı sabit bir manyetik alan değeri için elektromanyetik dalganın frekansı değiştirilerek sağlana bileceği gibi, tam tersi sabit elektromanyetik dalga frekansında manyetik alan değiştirilerek elde edilebilir. ESR spektroskopisinde genelde ikinci yol takip edilir. Sistemi karakterize eden Hamiltonyen her zaman eşitlik 2.9. da ki gibi basit olmayabilir. Bu durumda kullanılacak Hamiltonyenler ileriki bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır.



Şekil 2.2. Serbest elektron için enerji seviyeleri ve rezonans durumu.

2.2. Kullanılan İyonlar İçin Spin Hamiltoniyenler

Bir spin Hamiltoniyen katkı dereceleri sistemden sisteme farklılık gösteren etkileşme terimlerinin toplamından meydana gelir. Kristal örgü içine ulaşılabilen toplam elektronik spini S ve çekirdek spini I olan paramanyetik bir iyon B durgun manyetik

alanı etki ettiğinde bu iyonun durumu aşağıdaki gibi bir spin Hamiltoniyen ile ifade edilebilir[Abragam and Bleaney,1986].

$$\hat{H} = \beta_e \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I} - \beta_n \vec{B} \cdot \vec{g}_n \cdot \hat{I} + \hat{I} \cdot \vec{P} \cdot \hat{I} \quad (2.13)$$

Burada, üzerinde ($\wedge$) işareti olan sembol işlemci, üzerinde ($\leftrightarrow$) olan sembol tensör, yine üzerinde ($\rightarrow$) olan sembol vektör alanını işaret etmektedir. İfadede ki ilk terim elektronik Zeeman etkileşmesi olup manyetik iyonla statik alan arasındaki etkileşmeden kaynaklanır. İkinci terim kristal alan(ince-yapı) etkileşmesi olup manyetik iyonla içinde bulunduğu kristal örgüden kaynaklanan etkileşmeleri ifade eder. Üçüncü terim ise aşırı ince-yapı etkileşmesi adını alıp manyetik iyonun elektronik ve çekirdek spinleri arasındaki etkileşmeyi gösterir. Dördüncü terim çekirdek Zeeman etkileşmesi adını alıp çekirdek spininin durgun alanla etkileşmesini sembolize eder: Beşinci ve son terim ise yine çekirdek spininin dörtkutup ile etkileşmesini temsil eder. Eşitlik 2.13. ile verilen Hamiltonyen ifadesine daha başka terimler eklene bilineceği gibi, sistemden sisteme etki derecelerine göre bazılarının Hamiltoniyende yer almasına gerek kalmaz. Yine sistemden sisteme değişiklik gösteren izotropik ya da anizotropik yönelimler Hamiltoniyen de kullanılan bazı terimlerin üzerinde ki tensör veya işlemci sembollerinin değişmesine neden olur. Sırasıyla bu çalışmada yer alan örneklerin içerdiği manyetik iyonların etkileşmelerini ifade eden Hamiltoniyenler ele alınacaktır.

2.2.1. YBiPt Kübik Kristali

Heusler alaşımı yapısında ki YBiPt kristaline katkılanan Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2}$) iyonunun toplam açısal momentumu $J=15/2$, çekirdek spini $I=7/2$ dir. Y atomu yerine yerleşen Er^{3+} iyonu için Hamiltoniyen olarak

$$\hat{H} = g\beta\vec{J} \cdot \vec{B} + B_4\hat{O}_4 + B_6\hat{O}_6 + A\hat{S} \cdot \hat{I} \quad (2.14)$$

önerilmektedir. Bu ifadedeki ilk terim toplam açısal momentum ile manyetik alan arasındaki izotropik Zeeman etkileşmesini temsil etmektedir. İkinci ve üçüncü terimler ince yapı etkileşmesinden gelmekte olup, $B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle < J||\beta||J >$ ve

$B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle < J || \gamma || J >$ yarıлма derecesini tayin eden kristal alan parametrelerini ifade etmektedir. Kristal alan parametrelerinin detaylı eşitliklerinde bulunan A_4 ile A_6 dördüncü ve altıncı seviye geometrik koordinasyon faktörlerini, $\langle r^4 \rangle$ ile $\langle r^6 \rangle$ manyetik elektronların dördüncü ve altıncı dereceden yarıçaplarını, $< J || \beta || J > = \beta_J$ ile $< J || \gamma || J > = \gamma_J$ ise indirgenmiş matris elemanlarını ifade etmektedir. O_4 ve O_6 ise Steven eşdeğer operatörleri olarak da adlandırılmaktadır. Bu operatörlerin geniş açılımları şöyledir:

$$O_4 = O_4^0 + 5O_4^4, O_6 = O_6^0 - 21O_6^4$$

$$O_4^0 = 35 J_z^4 - 30 J(J+1)J_z^2 + 25 J_z^2 - 6 J(J+1) + 3 J^2(J+1)^2$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$$

$$O_6^0 = 231 J_z^6 - 315 J(J+1)J_z^4 + 735 J_z^4 + 105 J^2(J+1)^2 J_z^2 - 525 J(J+1)J_z^2 + 294 J_z^2 - 5 J^3(J+1)^3 + 40 J^2(J+1)^2 - 60 J(J+1)$$

$$O_6^4 = \frac{1}{4} \{ (11 J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11 J_z^2 - J(J+1) - 38) \}$$

Bu açılımlarda yer alan J_+ ve J_- sırasıyla yükseltme ve indirgeme operatörleridir. Eşitlik 2.14. ile verilen Hamiltoniyen ifadesindeki dördüncü ve son terim ise izotropik aşırı ince yapı etkileşmesini temsil etmektedir.

2.2.2. ZnAl_2S_4 Spinel Kristali

Kübik yapıda ki ZnAl_2S_4 spinel kristaline katkılanan Cr^{3+} ($^4\text{F}_{3/2}$) iyonunun hem elektronik(S) hem de çekirdek(I) spini 3/2 dir. Safsızlık iyonu olarak bulunan Mn^{2+} iyonunun ise hem elektronik hem de çekirdek spin değerleri 5/2 dir. Alınan ESR sonuçlarına göre her iki Mn^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının kübik mevkide yerleşmeleri beklenmekte ve spin Hamiltoniyeni olarak

$$\hat{H} = g\beta\hat{S} \cdot \vec{B} + B_4\hat{O}_4 + \hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I} \quad (2.15)$$

verilmektedir. Burada birinci terim izotropik Zeeman etkileşmesini temsil etmektedir. İkinci terim ince yapı etkileşmesinden gelmekte olup formüldeki O_4 Steven eşdeğer operatörlerini ve B_4 kristal alan parametrelerini ifade etmektedir. Cr^{3+}

iyonu kübik bir simetri için görelî olarak çok küçük bir spin($S=3/2$) değerine sahip olduğundan ESR spektrumunda kristal alan teriminin etkisi gözükmez. Hamiltonyen bağıntısındaki son terim aşırı ince yapı etkileşmesini temsil etmektedir. Burada ki A sembolü aşırı ince etkileşme tensörünü, S ve I harfleri ise elektronik ve çekirdek spin operatörlerini ifade etmektedir. Elektronlarla çekirdek arasındaki aşırı ince etkileşmeler için izotropik ve anizotropik kısımlar şöyle verilmektedir

$$A_{iso} = \frac{2\mu_0}{3} g_e \beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (2.16)$$

$$A_{aizo} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \beta_e g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle \quad (2.17)$$

Burada μ_0 , g_e , g_n , β_e , β_n , ψ , ve r , sırasıyla, boşluğun manyetik geçirgenliği, elektronik ve çekirdek g faktörleri, Bohr manyetonu, çekirdek manyetonu, çekirdekte ki elektron dalga fonksiyonunun genliği ve elektronik pozisyon vektörünün ortalama değerleridir. Buradaki köşeli parantez r^{-3} 'ün ortalama değerini gösterir. İzotropik kısım Fermi kontakt teriminden gelirken anizotropik kısım çekirdek ve elektronik spinler arasındaki dipolar etkileşmeden kaynaklanmaktadır. Bu ifade de aşırı ince yapının s elektronları için izotropik kısım maksimum , anizotropik kısım sıfırdır. Cr^{3+} iyonundan kaynaklanan aşırı ince etkileşim piklerinin geçiş sayıları ve soldan sağa yoğunluk dağılımı aşağıda verilen serinin açılımının katsayılarından elde edilebilir [Henning et al,1969].

$$(1 + x + x^2 + x^3 + ... + x^{2I})^n \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.18'de, n (=6) oktahedral (sekiz yüzlü) nün merkezindeki bir spin için kristal alanı üreten en yakın eşdeğer yüke sahip altı tane komşu Al ($I=5/2$) atomunu ifade etmektedir.

3. DENEYSEL TEKNİK

Maddelerin manyetik özelliklerinin araştırılmasında Elektron Paramanyetik Rezonans spektroskopisinin önemli bir yeri vardır. Araştırılan maddelerin yapısında herhangi bir değişim meydana getirmemesi ve maddelerin başka tekniklerle incelenemeyen önemli fiziksel özelliklerini saptamaya imkan vermesi bu tekniğin üstün yönlerini oluşturur.

3.1. EPR Tekniğinin Tarihi Gelişimi

Elektron paramanyetik rezonans tekniğinin ünlü Stern-Gerlach deneyinin önemli uzantılarından birisi olduğu söylenebilir. Stern ve Gerlach 1920 [Gerlach and Stern,1921] yılında yaptıkları deneyde bir atom içindeki elektronun manyetik momentinin dış bir manyetik alanın etkisindeyken sadece belirli yönlerde yönlene bileceğini ispatlamışlardır. Sonradan Uhlenbek ve Goudsmit [Uhlenbek and Goudsmit,1925] elektronun spin açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişkiyi, Breit ve Rabi [Rabi et al,1938] ise salınan bir manyetik alanın sebep olduğu enerji seviyeleri arasındaki geçiş olayını buldular. Bu aynı zamanda gözlemlenen ilk manyetik rezonans olayıydı.

İlk elektron paramanyetik rezonans piki ise Zavoisky tarafından 1945 yılında $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği kullanılarak gözlemlendi [Zavosky,1945]. Zavoisky g değeri yaklaşık 2 olan 4.76 mT manyetik alan değerindeki rezonans pikini kaydetti. Daha sonraki yapılan deneyler mikrodalga mertebesinde kullanılan frekans değerlerinin daha iyi sonuçlar verdiğini gösterdi. EPR deneylerinin çoğu Amerika ve İngiltere’de ki bilim adamları tarafından yapıldı. EPR çalışmalarıyla iz bırakan bazı önemli kişiler Abragam, Bleaney, Pryce ve Van Vleck gibi isimlerdir. Manyetik rezonansın yakın tarihi ise Ramsey tarafından özetlenmiştir [Ramsey,1985].

3.2. EPR Spektrometresinin Genel Yapısı

Genel olarak kullanılan EPR spektrometreleri başlıca dört ana kısımdan oluşur:

- i) uygun güç ve frekansta (genelde 1-100 GHz arası kullanılır) mikrodalga üreten “kaynak sistemi”

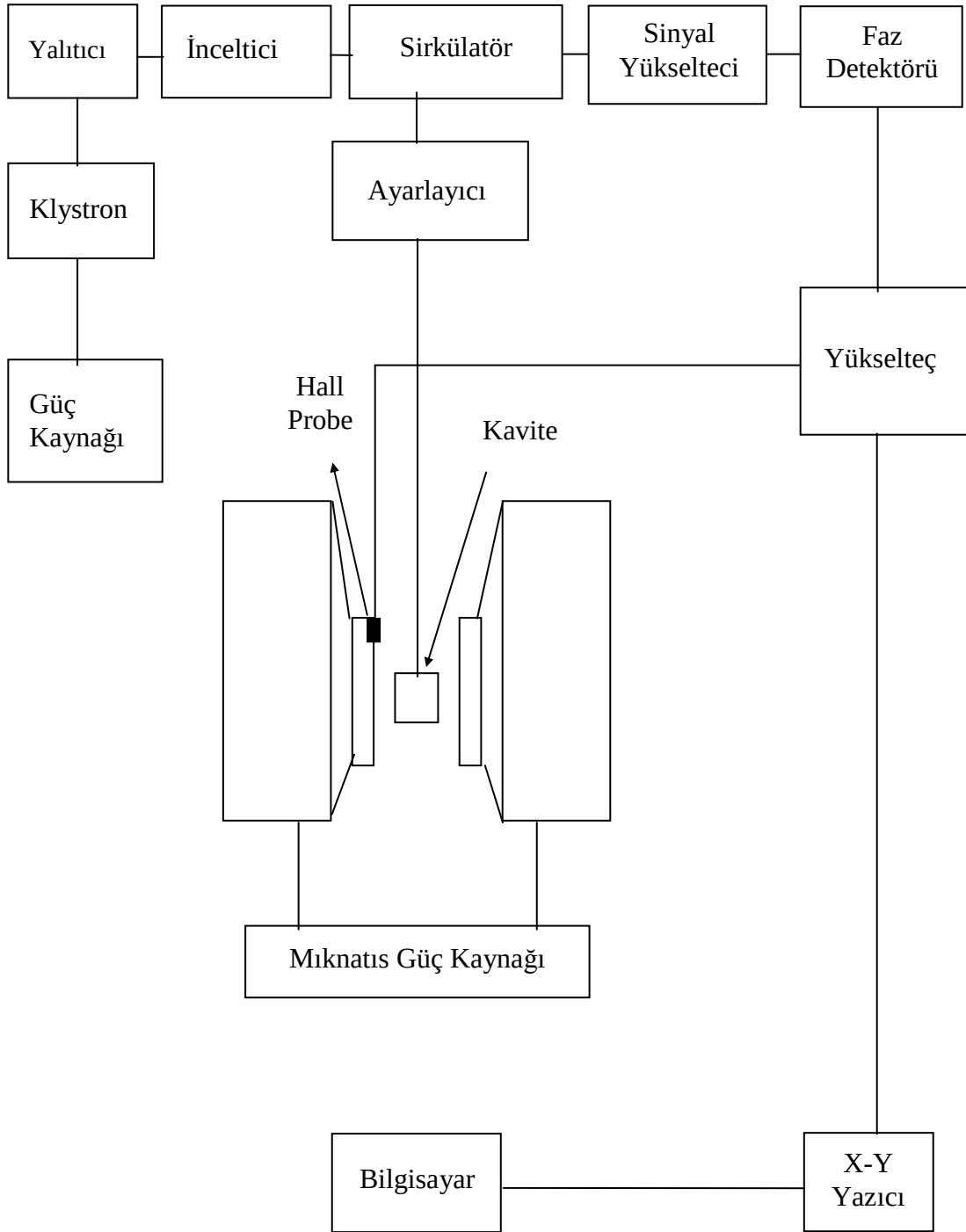
- ii) üretilen mikrodalgayı incelenen örnek üzerine ve örnekten yansıyan dalgayı da kristal detektöre taşıyan dalga kılavuzu ve örneğin içinde bulunduğu kaviteden oluşan “kavite-kılavuz” sistemi
- iii) kutupları arasında homojen ve değeri doğrusal olarak değişebilen durgun manyetik alan oluşturan “mıknatıs sistemi”
- iv) rezonans sinyalini algılayan “detektör ve modülasyon sistemi”

Bu sistemlerden meydana gelen ESR spektrometresinin ana blok diyagramı Şekil 3.1. de görülmektedir. Sistemler daha detaylı olarak açıklanırsa;

3.2.1. Kaynak Sistemi

Mikrodalga kaynak sisteminin temel elemanı yansımali bir klystrondur. Bir vakum tüpüne yerleştirilmiş olan iki rezonans kavitesi ile bunları birleştiren elek yapısında paralel iki iletken levha, rezonans frekansı $1/\sqrt{LC}$ olan bir LC salınıcı devresini oluştururlar. Bu düzenek rezonans durumunda mikrodalga üretirken, paralel levhalar arasındaki elektrik alan sinüzoidal olarak değişir. Devrenin sürekli olarak salınabilmesi için dışardan beslenmesi gerekir. Bu besleme durumu şöyle sağlanır.

Bir flaman tarafından ısıtılarak termoiyonik yolla katotta üretilen elektron demeti, bir V gerilimi altında hızlandırılarak levhalar arasına yollanır. Bu bölgede ki elektrik alanının fazına göre gönderilen elektronlardan bir kısmı hızlanırken diğer bir kısım yavaşlar. Sonra bu bölgeyi geçen elektronlar, levhaya göre negatif gerilimde olan bir yansıtıcı tarafından yavaşlatılarak geri gönderilirler. Hızları bakımından modüle edilmiş elektronların büyük kısmı, eğer levhalar arasındaki elektrik alanının fazı uygun ise, enerjilerini elektromanyetik dalgaya aktarırlar. Bu durumda devre sürekli olarak beslenmiş olur. Devrenin sürekli biçimde salınabilmesi için, elektronların yansıma bölgesinde mikrodalga periyodunun $(n+3/4)$ 'ü kadar zaman harcamaları gerekmektedir. Burada n bir tamsayıdır.



Şekil 3.1. Kullanılan EPR spektrometresinin blok diyagramı.

O halde, hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilimlerin değerleri birbirlerine göre ayarlanarak sürekli bir salınım oluşmuş olur. Yani klystronun içindeki değişik bölgelerde yine hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilimlerin değerleri birbirlerine göre ayarlanarak salınımlar oluşturulabilir. Bu değişik gerilim bölgelerinden her birine klystronun modu denir. Fakat bu modlar salınım frekansı $f_0 = 1/\sqrt{LC}$ 'ın harmonikleri değildir. 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. Böylece yansıtıcı gerilim ile frekans kontrolü yapılabilir. İlaveten salınımı sağlayan kavite boyutları mekanik olarak değiştirilerek de salınım frekansının değişmesi sağlanabilir. Örneğin, deneylerin yapımında kullanılan ticari X-bant Bruker EMX model ESR spektrometresinin frekansı ($\nu=9.5-9.85$ GHz) arası ayarlanabilmektedir. Salınım frekansı tek bir f_0 değerinde değil de bu değer etrafında ki dar bir bant aralığına sahiptir.

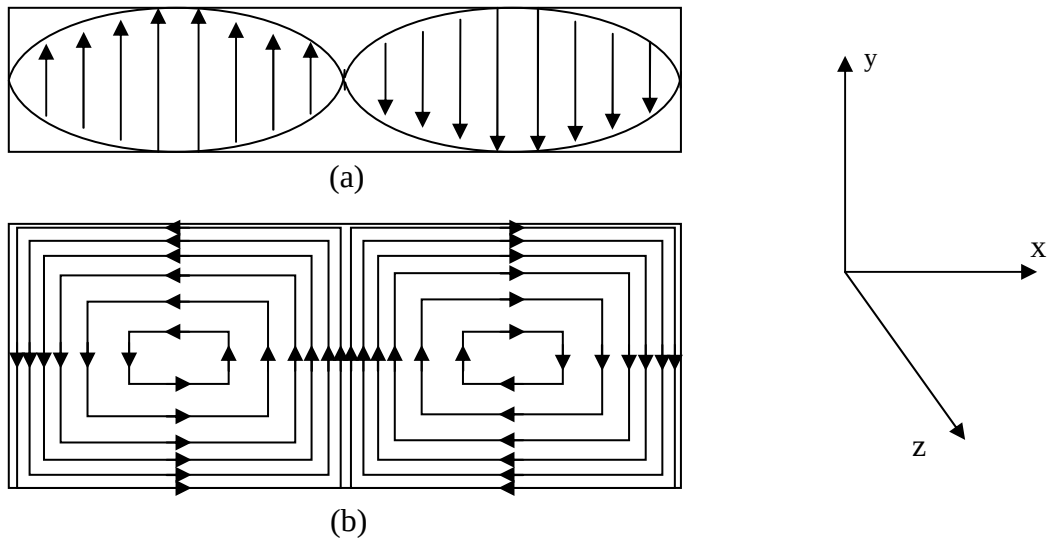
Sıcaklığın frekansa olan değiştirici etkisine engel olabilmek için genelde, klystron su ile soğutulur ya da yağ banyosuna tutulur. Bunlara ilaveten değişik nedenlerden kaynaklanabilecek frekans kaymalarına karşı sisteme otomatik bir frekans kontrol birimi eklenmiştir. Bu otomatik sisteme yalıtıcı denir.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

3.2.2. Kavite-Kılavuz Sistemi

Yapılan ESR deneylerinde TE_{102} modunda titreşen dikdörtgen prizma biçiminde bir kavite kullanılmıştır. Bilindiği gibi, ESR deneylerinde ki temel etkileşmeler manyetik etkileşmelerdir. Bu yüzden, bulunduğu konumda mikrodalganın manyetik alan bileşeninin maksimum ve elektrik alan bileşeninin de minimum olması istenir. Özellikle, dielektrik katsayısı yüksek olan örnekler için daha büyük önem teşkil eder. O halde TE_{102} modunda titreşen bir kavite kullanıldığında spektrumu çekilecek örnek, hacmi olduğunca küçük ve silindirik alınarak kavitenin tam orta yerine yerleştirilmelidir. Örnekler kaviteye genelde üst ve alt yüzeylerinin tam ortasında bulunan boşluklar kullanılarak yerleştirilir. Bu boşluklar aynı zamanda örneği soğutmak veya ısıtmak amacıyla kavite içerisine bir cam boru yerleştirilerek örnek üzerinden soğutulmuş veya ısıtılmış azot ya da hidrojen gazlarından birinin geçirilmesine de olanak sağlarlar. Kaviteye giden mikrodalganın yansımaları minimuma indirmek için mikrodalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlamak üzere kavitenin mikrodalga girişinde iris bulunur. İris

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(Q) faktörü çeperlerinin mikrodalgayı soğurma derecesiyle ters orantılıdır. Kalite faktörünün yüksek olması amacıyla genelde kavitenin iç çeperleri iletkenliği yüksek bir metalle kaplanır.

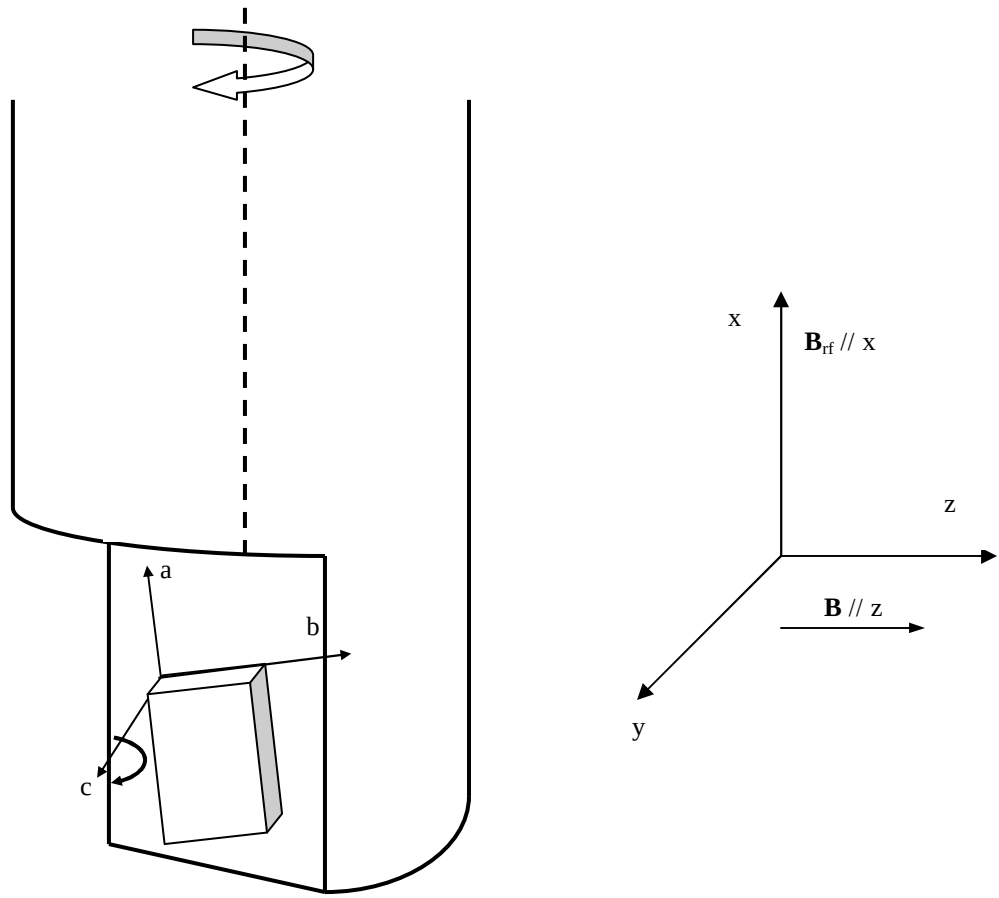
Mikrodalga kaynağından gelen elektromanyetik dalga bir sirkülatör aracılığıyla içinde örnek bulunan kaviteye gönderilir. T biçimindeki sirkülatörün görevi, kaviteden yansıyan dalgayı kristal detektöre göndermek ve yine detektörden gelen yansımaları da başka bir kolla geri göndererek tümünden soğurulmasını sağlamaktır. Şekil 3.2. de TE_{102} modunda titreşen mikrodalga kavitesinin elektrik alan(E) ve manyetik alan(B) vektörlerinin kavite içindeki dalga biçimi görülmektedir.



Şekil 3.2. TE_{102} modunda titreşen mikrodalga kavitesi. a) elektrik alan bileşeninin xz-düzlemindeki görünümü, b) manyetik alan bileşeninin xy-düzlemindeki görünümü.

EPR spektrumu alınacak kristal ya da ince film türü örneklerin kavite içine yerleştirilmesi için gonyometre olarak adlandırılan ve kendi eksenini etrafında dönebilen bir sistem kullanılır. Özellikle bazı tür örneklerde kristal yapı bilinse bile DC manyetik alana olan bağımlılığın araştırılabilmesi için manyetik iyonun örgüde nereye oturduğu ve dolayısıyla kristal eksen takımına göre z-ekseninin hangi doğrultuda olduğunu kestirmek zordur. Bunun için 4π katı açısının taranması gerekir. Bazı spektrometreler de bu iş kısmen kolaydır. Bir taraftan manyetik alanın kristale

göre olan yönelmesi yatay bir düzlem içinde değiştirilirken, diğer taraftan da incelenen örnek sözü edilen düzleme dik olan bir başka düzlem içerisinde döndürülmektedir. Dolayısıyla, manyetik alan laboratuvar eksen takımında x-ekseni etrafında ve kristal de z-ekseni etrafında 180^0 derece döndürülürse, kristalin manyetik alana göre olan tüm katı açı yönelimleri taranmış olur. Bunun mümkün olmadığı spektrometrelerde Şekil 3.3. ile gösterilen bir gonyometre sistemi kullanmak yararlı olacaktır.



Şekil 3.3. Gonyometre (x,y,z) laboratuvar eksen takımında x-ekseni etrafında çevrilirken , örnek (a,b,c) kristal eksen takımında c-ekseni etrafında döndürülmek suretiyle spektrumlar kaydedilir.

Şekil 3.3. de görülen örnek yatak üzerine vakum gres yağı ile tutturularak örneğin kristal eksen takında c-ekseni etrafında rahatça dönmesi sağlanır. Gonyometrenin dönme eksenini manyetik alana diktir. Her iki eksen takımına göre dönme işleminin otomatik olarak çalışan bir düzeneyle sağlanması en idealidir. Ancak içine girdiği kavitenin nitelik çarpanını 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.

3.2.3. Mıknatıs Sistemi

Enerji seviyelerinin ayrılması ve rezonans olayının gerçekleşebilmesi için ihtiyaç duyulan durgun manyetik alan mıknatıs sistemi tarafından üretilir. Bu sistemin ana elemanları bir çift elektromıknatıs ve bunları besleyen doğru akım güç kaynağıdır. Deneylerimizde kullanılan spektrometrede 0-20 kG arasında değişen değerlerde durgun manyetik alan üretilebilmektedir. Elektromıknatısın oluşturduğu manyetik alan mıknatısın kutuplarından biri üzerine konmuş olan ve Hall etkisine göre işleyen bir kristalin kullanıldığı 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 mikrodalga'nın manyetik bileşeninin dik olması sağlanır.

3.2.4. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Spektrumu çekilen örneğin mikrodalgadan soğurduğu enerjinin kaydedilmesi bu sistemle yapılır. Durgun manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışındayken, mikrodalga enerjisi kaviteden yansıyarak kristal detektörüne gider. Detektör üzerine gelen mikrodalga'nın gücünün kareköküyle orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans olayı gerçekleştiği an ise, yansıyarak detektöre gelen güç azaldığından çıkış akımı değişir. Klystronun ışıma frekansını taramak, durgun manyetik alanı taramaya göre daha zor olduğundan, pratikte genellikle ikinci bir yolla rezonansa ulaşılır. Bu da yavaş biçimde 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, örneğin içinde bulunduğu kavitenin, genelde iç yüzeylerine düzlemleri elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak biçimde yerleştirilen iki bobin tarafından üretilir. Kullanılan spektrometrede bu modülasyon alanı 50 mG'dan 32 G'a kadar değişebilmektedir.

İncelenen örneğin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan durgun alanın tam olarak homojen olmaması ve klystronca üretilen mikrodalganın tek frekansta olamaması gibi birçok nedenden dolayı rezonans geçişi sabit tek bir B_0 değerinde olmaz. Bunun yerine rezonans soğurması B_0 'ın etrafında ΔB karakteristik aralığında bir bölgede gerçekleşir. Soğurma eğrisinin şekli, manyetik alana göre incelenen örneğin özelliklerine bağlı olarak ya Gaussian, Lorentzian ya da 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 detektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunulan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüzoidal bir sinyal olur.

Kristal detektörden gelen bu sinyal dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, faz duyarlı bir detektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı detektörün çıkış şiddeti rezonans eğrisinin bulunulan noktada ki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Bir filtreden geçirildikten sonra, bu doğru gerilim iki eksenli kaydedicinin düşey eksenine uygulanır. Kaydedicinin yatay eksenine ise, durgun manyetik alanın doğrusal olarak değişimine olanak veren sistem mekanik olarak bağlanmıştır. Böylece, kaydedicinin çizdiği eğri soğurma eğrisinin birinci türevi olmuş olur. Kaydedilen spektrumlardaki gürültüyü azaltmak için modülasyon alanının değeri yüksek tutulabilir. Ancak kavite içinde yüksek frekanslı modülasyon alanları oluşturmak pek kolay değildir. Bu gibi teknik sorunlardan dolayı genelde 100 kHz'lik bir modülasyon frekansı optimum olarak bir çok spektrometrede kullanılır.

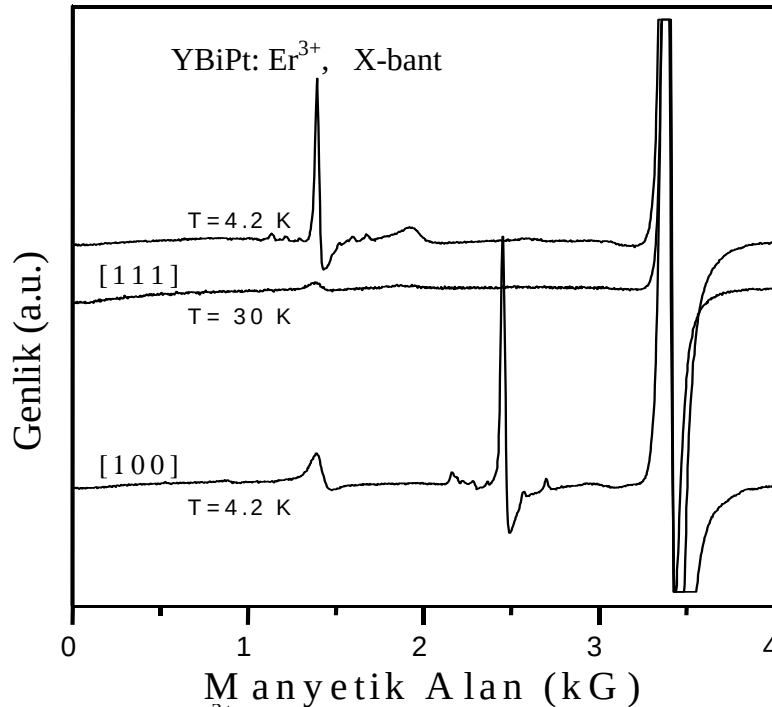
4. DENEYSEL BULGULAR VE ANALİZ

ESR deneyleri tek kristal yapısında Er^{3+} ve Gd^{3+} katkılı YBiPt yarı-metalik , Cr^{3+} ve Mn^{2+} katkılı ZnAl_2S_4 spinel ve Fe^{2+} katkılı TlGaS_2 üçlü chalcogenide bileşikleri üzerinde yapılmıştır. Deneylerin yapılışı hakkında bilgiler ve elde edilen sonuçların analizi sırasıyla aşağıda ele alınmaktadır.

4.1. Er^{3+} ve Gd^{3+} Katkılı YBiPt Bileşiği

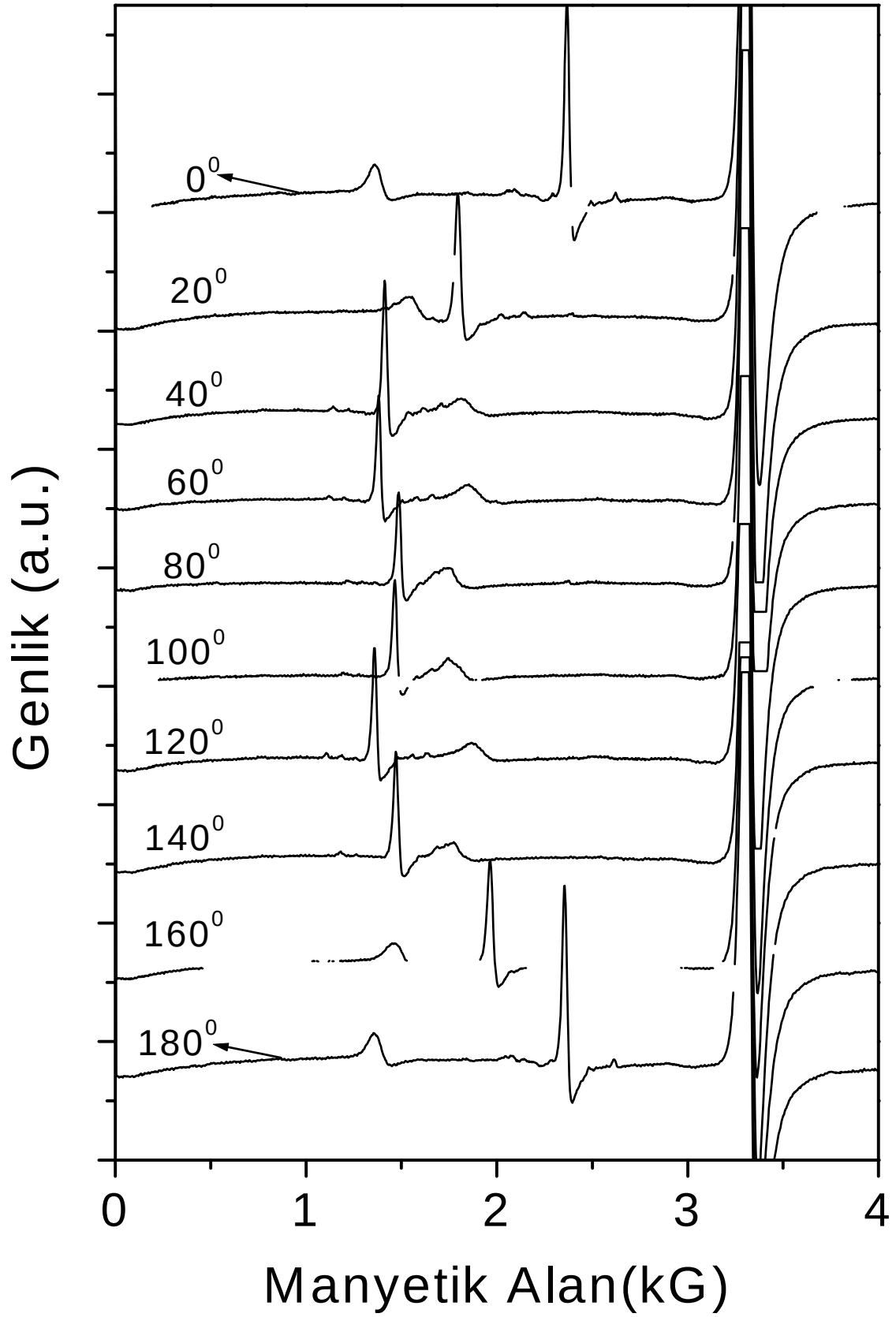
4.1.1. Er^{3+} Katkılı YBiPt Bileşiği

Yarı-metalik YBiPt kübik kristalinin ESR deneyleri ticari Varian E-line X-bant ($\nu=9.41$ GHz) ve Q-bant ($\nu=35.8$ GHz) ESR spektrometreleri kullanılarak 4-300 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü Oxford marka ve sürekli He gazı akışlı bir kreostat ile sağlanmıştır. Birim hücrede Y atomlarının [Feher and Kipp,1955] sahip olduğu mevkilere yerleşen Er^{3+} iyonlarının katkılanma oranı % 1'dir. Kristal alan simetrisi hakkında güvenilir bir değerlendirme yapabilmek için incelenen örnekler uygulanan durgun manyetik alan içinde değişik kristal eksenleri doğrultusunda çevrilmiş ve spektrumlar açı ve manyetik alanın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. İki farklı sıcaklık ve kristal alan doğrultusunda kaydedilen birincitürev X-bant EPR spektrumları Şekil 4.1. de görülmektedir.



Şekil 4.1. Er^{3+} katkılı YBiPt tek kristalinin X-bant ESR spektrumları, dış manyetik alan $B \parallel [100]$ ve $B \parallel [111]$.

Şekilde üç adet soğurma piki gözlenmektedir. Bunlardan en sağda ve en kuvvetli olanı yaklaşık 3.5 kG rezonans alanında ve spektrometre tarafından kaydedilen ölçeğe göre alttan ve üstten yontulmuş görülmektedir. Bu çok şiddetli pikin rezonans alanı her iki yön ve sıcaklığa göre izotropik davranış sergilemektedir. Bu pikin Lande yarılma faktörü değeri yaklaşık olarak $g \sim 2$, olup serbest elektronun ($g_e = 2.0023$) yarılma faktörüne çok yakın bulunmaktadır. Bu pik bahsedilen özelliklerini yapılan tüm açısal bağımlılık ölçümlerinde aynen muhafaza etmiştir. Piki açığa çıkaran manyetik merkez olarak, gerek bir s durum iyonundan beklene bilinecek şekilde serbest elektron ile yaklaşık aynı g_e değerine sahip olması ve gerekse $Gd^{3+} (^8S_{7/2})$ iyonu ile katkılı YBiPt bileşiğinden kaydedilen spektrumlarda da gözlemlenmesi bu pikin kaynağının Gd^{3+} iyonu olduğunu göstermektedir. Uygulanan durgun manyetik alanın [111] kristalografik doğrultusu için ve 4.2 K sıcaklığında kaydedilen spektruma bakıldığında 1.5 kG manyetik alan değerinde her iki yanında aşırı-ince etkileşmeden kaynaklanan piklerin bulunduğu dar ve keskin bir soğurma piki görülmektedir. Dar ve keskin pikin hemen yanında ise 2 kg rezonans alan değerinde genliği düşük ancak çizgi genişliği çok daha büyük bir pik gözlenmektedir. Her ne kadar şekilde diğer keskin pik de olduğu gibi açık olarak görülmese de bu geniş pik de aşırı ince yarılma piklerine sahiptir. Aşırı ince-yarılma piklerinin sayısı ve karakterleri her iki soğurma pikinin % 22.9 bollukta $^{167}Er^{3+}$ ($I=7/2$) izotopundan kaynaklandığını göstermektedir. Manyetik alanın kristal eksen takımına göre yine [111] doğrultusunda olmasına rağmen sıcaklık 30 K iken geniş pik tamamen kaybolmuş, keskin pikin soğurulma şiddeti ise iyice düşmüştür. Sıcaklık 30 K'in üzerine çıktıktan sonra bu pik de tamamen kaybolmuştur. Sıcaklığın yine 4.2 K değerinde ancak kristal manyetik alanın [111] doğrultusundan [100] doğrultusuna yöneldiği durumda ise keskin ve şiddetli piklerin yer değiştirdiği. Keskin pikin 2.4 kG, geniş pikin ise yaklaşık 1.4 kG rezonans alan değerlerinde açığa çıktığı gözlemlenmektedir. Bu iki pikin açısal bağımlılığının nasıl değiştiğini tespiti için, uygulanan DC manyetik alanın laboratuvar eksen takımına göre (0-180) derece aralığında çevrilmesi ile elde edilen X-bant EPR spektrumları Şekil 4.2.de görülmektedir. Açıkça şekilde de görüldüğü üzere her iki pik açı değiştikçe birbiri içerisinden geçerek yer değiştirmektedirler. Laboratuvar eksen takımında ki açı değerlerinden 0 derecede ölçülen soğurma pikleri kristalin kendi öz eksen takımına göre [100] doğrultusuna, 55 derecede ki pikler [111] doğrultusuna, 90 derecede kiler ise [110] doğrultusuna karşılık gelmektedir. Dar ve keskin pik [100] doğrultusunda



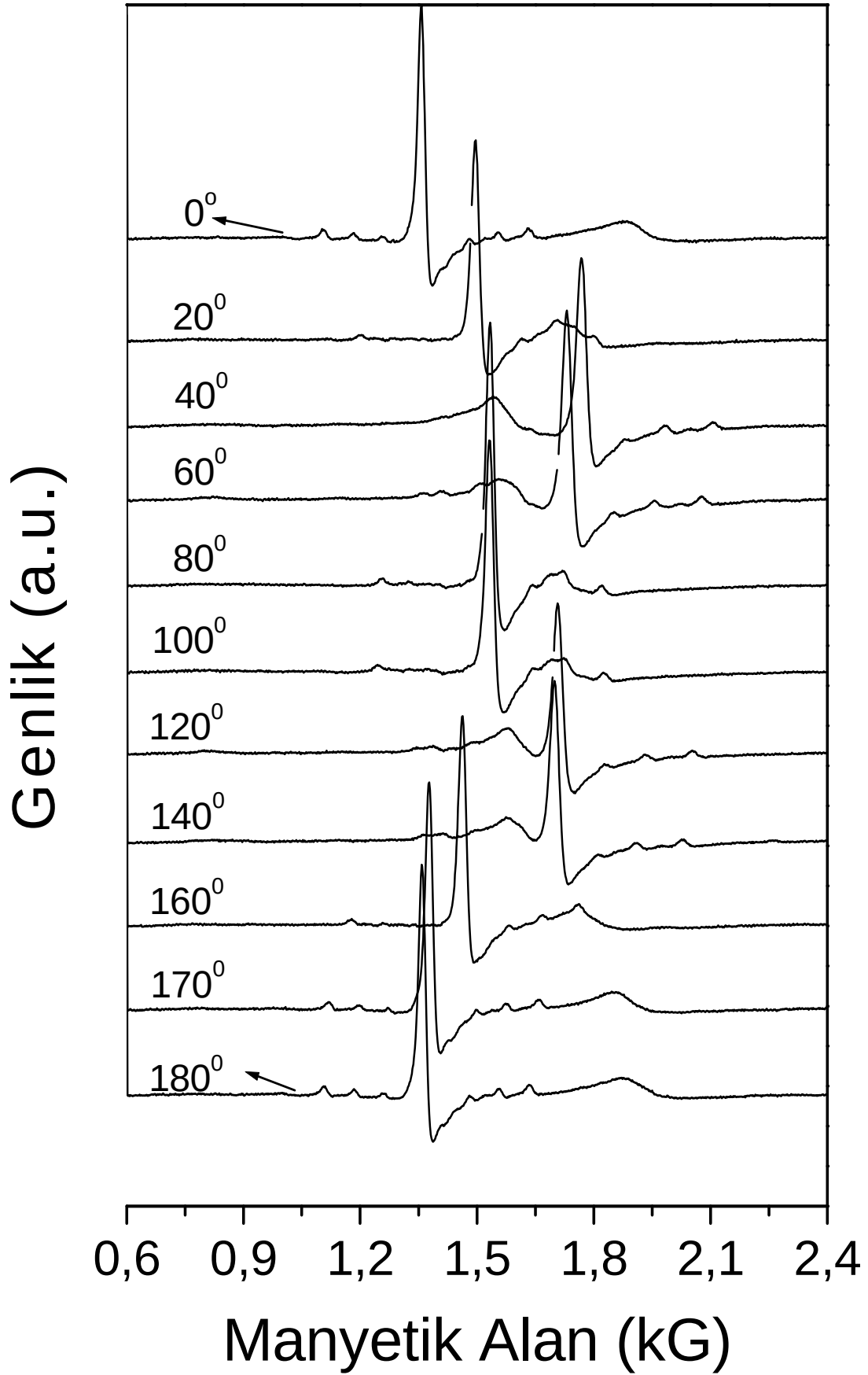
Şekil 4.2. Er^{3+} katkılı YBiPt tek kristali X-bant ESR spektrumları, manyetik alan laboratuvar öz eksen takımına göre (0 - 180) derece aralığında çevrilmiştir.

iken maksimum rezonans alan değerini almasına karşın, geniş pik minimum rezonans değerini göstermektedir. Bu olay manyetik alanın [111] kristalografik doğrultusunda iken tamamen tersine bir durum arz etmektedir.

Şekil 4.3. de başka bir kristal eksen takımına göre kaydedilen açısal bağımlılık spektrumları görülmektedir. Rezonans alanlarının izlediği simetriye göre manyetik alanın kristal eksen takımında [111] doğrultusundan başlayarak 180^0 çevrilmesi ile elde edilen spektrumlar olduğu anlaşılmaktadır. En sağdaki şiddetli pik tarama alanı dışı kaldığı için görülmemektedir. Ancak diğer iki keskin ve geniş piklerin Şekil 4.2.de de sergilediği anizotropik davranışları devam ettirdiği söylenebilir.

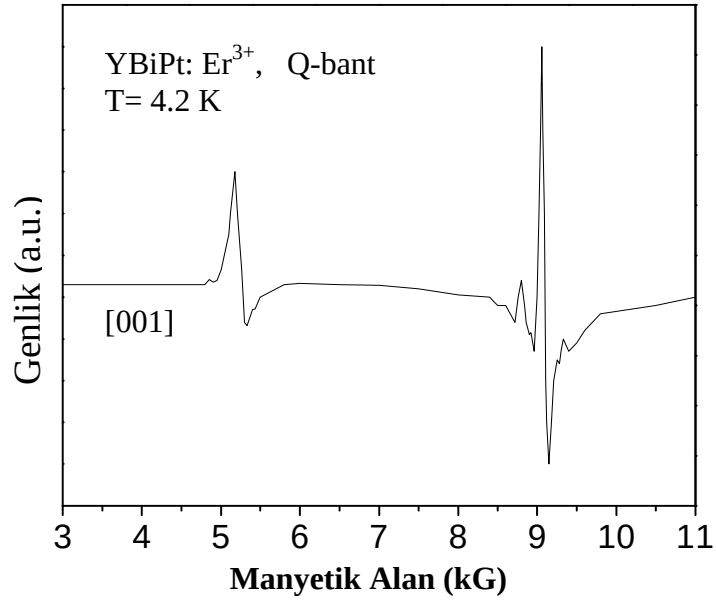
Yarı-metalik YBiPt kristalinin 4.2 K sıcaklığında kaydedilen Q-bant ($\nu=35.8$ GHz) ESR spektrumu Şekil 4.4. de görülmektedir. Bu spektrum manyetik alan B, [001] kristal eksenine paralel yönelimde iken kaydedilmiştir. Kullanılan mikrodalga sinyalinin frekansının yüksek olması nedeniyle ki X-bant spektrometresine göre yaklaşık dört kat fazladır, gözlemlenen dar ve keskin pik ile geniş pikin rezonans alan değerleri orantılı olarak yüksek çıkmaktadır. En sağda bulunan Gd^{3+} iyonundan kaynaklanan şiddetli pik ölçülen tüm Q-bant spektrumlarında da çıkmasına rağmen burada tarama alanı dışı bırakıldığı için görülmemektedir. Yine aşırı-ince yapı etkileşmesinden kaynaklanan yarılmalara piklerin etrafında görülmektedir. Şekil 4.2. de olduğu gibi Q-bant spektrumlarının açısal bağımlılığını (0-180) derece aralığında tekrar detaylı olarak göstermeye gerek olmayıp her iki pik içinde X-bant spektrumlarındaki aynı davranış biçimini gösterdiklerini söylemek yeterli olacaktır.

EPR spektrumlarında gözlemlenen soğurma piklerinin çizgi biçimleri ölçülen maddenin bazı önemli fiziksel özellikleri hakkında bilgi verebilmektedir. Genelde Lorentzian, Gaussian ve Dysonian olmak üzere üç değişik çizgi biçimi gözlemlenir. Kübik YBiPt tek kristalinden kaydedilen üç adet şiddetli pikinde çizgi şekli Dysonian biçimindedir [Feher and Kipp,1955][Dyson,1955]. Birinci-türev Dysonian soğurma piklerinin temel özellikleri asimetrik yapıları olup, eğrilerin negatif kısımları pozitif kısımlarına göre daha zayıf ve geniştir. Bu biçim en güzel Q-bant spektrumlarından elde edilen piklerde belirmektedir. Gd^{3+} iyonundan kaynaklanan en şiddetli pikin çizgi şekli tam belli değil gibi ise de daha sonradan verilecek sıcaklık spektrumlarında bu özelliği daha iyi ayrılacaktır. Dysonian biçiminde ESR piki veren



Şekil 4.3. Er^{3+} katkılı YBiPt tek kristali diğer bir kristal düzleminde alınan X-bant ESR spektrumları. Manyetik alan laboratuvar öz eksen takımına göre (0 - 180) derece aralığında çevrilmiştir.

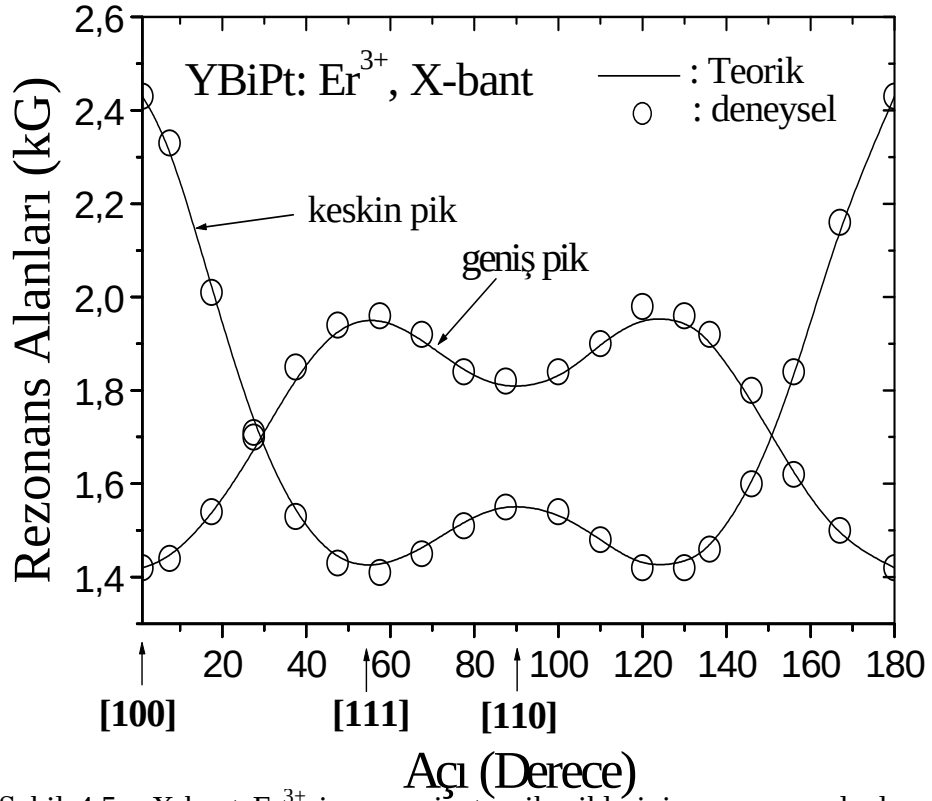
örneklerin temel fiziksel özelliği iletken yapıda olmalarıdır. Bu durum zaten iletkenlik özelliği bilinen örneğin fiziksel karakteri ile tutarlılık arz etmektedir.



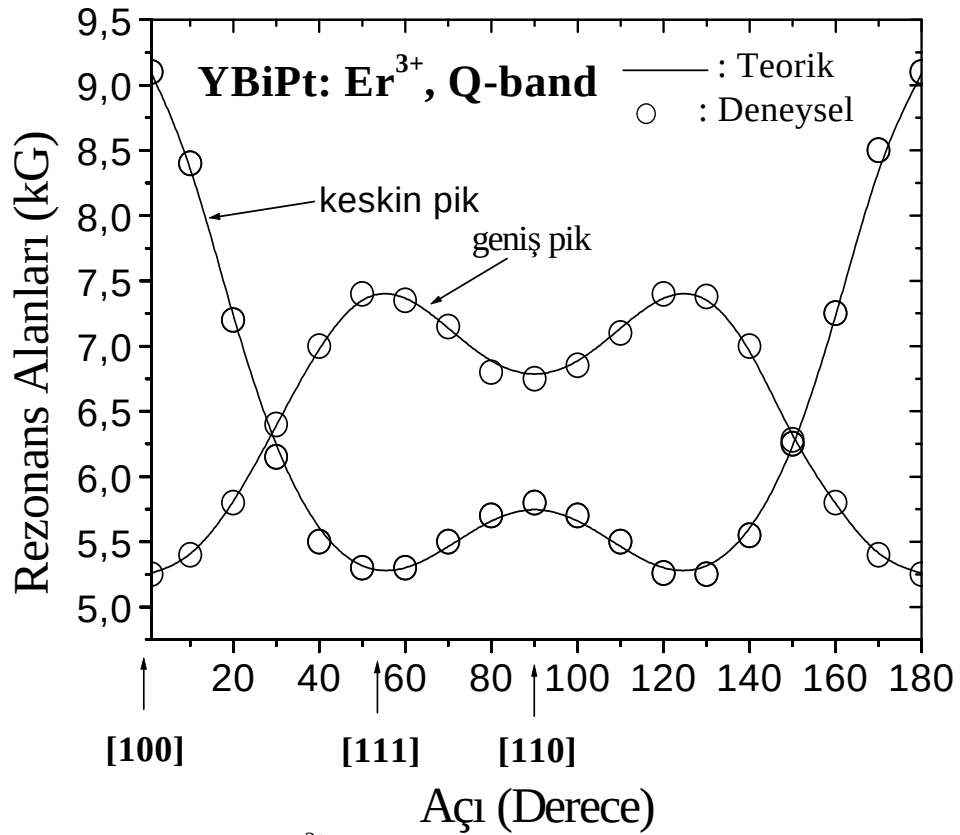
Şekil 4.4. Er^{3+} katkılı YBiPt tek kristali Q-bant ESR spektrumu, $B \parallel [001]$.

X ve Q-bant spektrumlarından elde edilen Er^{3+} iyonundan kaynaklanan her iki pike ait rezonans alanlarının DC manyetik alanın yönelimine bağlı olarak sergiledikleri anizotropik davranış Şekil 4.5a. ve 4.5b de açıkça gösterilmiştir. Rezonans alanları şekilde de görüldüğü gibi teorik olarak hesaplanmıştır. Halkalar teorik rezonans alanlarını temsil ederken sürekli çizgi deneysel değerlere karşılık gelmektedir. Teorik ve deneysel değerler büyük bir uyum içerisindedir. Rezonans alanlarının açısal bağımlılıklarıyla hesaplanması ve çizdirilmesi, enerji seviyeleri arasında ki geçiş olasılıklarının tespiti için “Matlab” bilimsel dili kullanılarak bir bilgisayar programı yazılmıştır. YBiPt bileşiğinde katkılı bulunan $\text{Er}^{3+}(J=15/2)$ iyonlarının alt enerji seviye sayısı 16 olduğundan eşitlik 2.14 de belirtilen Hamiltonyen kullanılarak $(2J+1) \times (2J+1) = (16) \times (16)$ boyutlarında bir kare matris oluşturulmuştur. Matrisin Zeeman etkileşmesinden kaynaklanan terimlerinin nasıl oluşturulduğunun daha iyi anlaşılması için eşitlikte ki ilk terimi yeniden düzenleyerek yazarsak,

$$\hat{H}_{Zeeman} = g\beta\hat{J} \cdot \vec{B} = g\beta(J_x B_x + J_y B_y + J_z B_z) \quad (4.1)$$



Şekil 4.5a. X-bant Er³⁺ iyonu anizotropik piklerinin rezonans alanlarının açısal bağımlılığı. Durgun manyetik alan (110) düzleminde çevrilmiştir.



Şekil 4.5b. Q-bant Er³⁺ iyonu anizotropik piklerinin rezonans alanlarının açısal bağımlılığı. Durgun manyetik alan (110) düzleminde çevrilmiştir.

buluruz. Matris elemanlarının bulunması için H_{Zeeman} Hamiltoniyenin $\langle m_j |, | m_j' \rangle$ ket ve bra vektörleri arasında sandviç edilmesi gerekir. Yani,

$$\langle m_j | \hat{H}_{Zeeman} | m_j' \rangle = g\beta B_x \langle m_j | \hat{J}_x | m_j' \rangle + g\beta B_y \langle m_j | \hat{J}_y | m_j' \rangle + g\beta B_z \langle m_j | \hat{J}_z | m_j' \rangle \quad (4.2)$$

dir. Burada J_x ve J_y operatörlerinin artırma ve düşürme operatörleri cinsinden eşitlikleri yazılırsa

$$\hat{H}_{Zeeman} = \frac{1}{2} g\beta B_x \langle m_j | \hat{J}_+ + \hat{J}_- | m_j' \rangle + \frac{1}{2i} g\beta B_y \langle m_j | \hat{J}_+ - \hat{J}_- | m_j' \rangle + g\beta B_z \langle m_j | \hat{J}_z | m_j' \rangle \quad (4.3)$$

elde edilir. Eşitlik 4.3. $H_{Zeeman} = H_1 + H_2 + H_3$ şeklinde üç terimin toplamı olarak gösterilirse ilk iki terimden birincisi

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{2} g\beta B_x [\langle m_j | \hat{J}_+ | m_j' \rangle + \langle m_j | \hat{J}_- | m_j' \rangle] \\ &= \frac{1}{2} g\beta B_x \left[\sqrt{J(J+1) - m_j'(m_j' + 1)} \delta_{m_j, m_j'+1} + \sqrt{J(J+1) - m_j'(m_j' - 1)} \delta_{m_j, m_j'-1} \right] \end{aligned}$$

ikincisi

$$\begin{aligned} H_2 &= \frac{1}{2i} g\beta B_y [\langle m_j | \hat{J}_+ | m_j' \rangle - \langle m_j | \hat{J}_- | m_j' \rangle] \\ &= \frac{1}{2i} g\beta B_y \left[\sqrt{J(J+1) - m_j'(m_j' + 1)} \delta_{m_j, m_j'+1} - \sqrt{J(J+1) - m_j'(m_j' - 1)} \delta_{m_j, m_j'-1} \right] \end{aligned}$$

şeklinde detaylı olarak açılır. Burada δ Kronecker delta fonksiyonlarını temsil eder. Delta fonksiyonlarının sıfırdan farklı olduğu yerlerde matrisin diyagonal olmayan terimlerinin oluşacağı açıkça görülmektedir. Üçüncü ve son terim ise

$$H_3 = g\beta B_z m_j' \langle m_j | m_j' \rangle = g\beta B_z m_j' \delta_{m_j, m_j'}$$

şeklinde olup $(2J+1) \times (2J+1)$ kare matrisin diyagonal terimlerini oluşturacaktır. Kristal alan etkileşmelerinden gelecek katkının hesaplanması için gerekli olan ikinci kare matris ise kaynak [A.Abragam ve B.Bleaney, 1986] da verilen Çizelge 4.1. in yardımıyla ya da Steven eşdeğer operatör eşitliklerinin kullanılması ile oluşturulabilir. Toplam Hamiltonyen matrisi bu iki kare matrisin toplanması ile

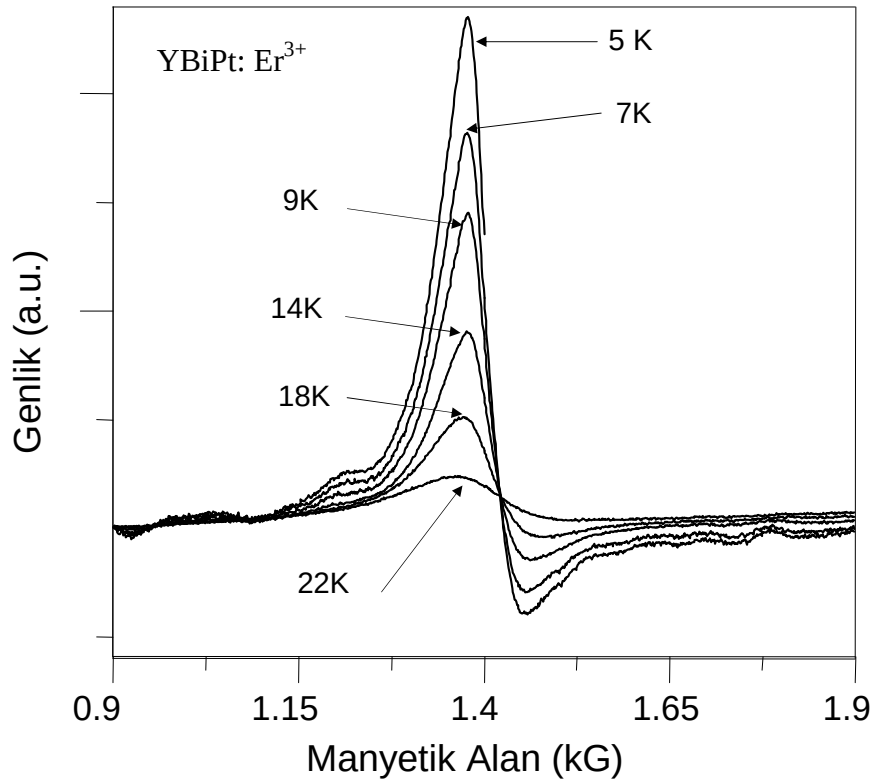
meydana gelen matristir. Yazılan program üç matrisi de $J=15/2$ değerine göre otomatik olarak oluşturabilmektedir.

Çizelge 4.1. Steven eşdeğer operatörlerinin matris elemanları

	J	F	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$
O_4^0	15/2	60	189	129	23	-101	-201	-221	-91	273
O_6^0	15/2	13860	-75	-25	45	87	59	-39	-117	65
	J	F	$<\pm 5/2 \pm 3/2>$	$<\pm 7/2 \pm 1/2>$	$<\pm 9/2 \pm 1/2>$	$<\pm 11/2 \pm 3/2>$	$<\pm 13/2 \pm 5/2>$	$<\pm 15/2 \pm 7/2>$		
O_4^4	15/2	12	$42\sqrt{15}$	$10\sqrt{231}$	$15\sqrt{77}$	$5\sqrt{429}$	$\sqrt{5005}$	$\sqrt{1365}$		
O_6^4	15/2	660	$-42\sqrt{15}$	$-6\sqrt{231}$	$3\sqrt{77}$	$7\sqrt{429}$	$3\sqrt{5005}$	$5\sqrt{1365}$		

çizelgede verilen F değerleri genel çarpan olarak kullanılır.

Yazılan bilgisayar programı tarafından otomatik olarak oluşturulan Zeeman etkileşme matrisi Çizelge 4.2. de, kristal alan etkileşme matrisleri de Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4. de ayrı ayrı verilmektedir.



Şekil 4.6. X-bant Er^{3+} iyonu geniş pikin sıcaklık bağımlılığı, durgun manyetik alan $[100]$ doğrultusundadır.

Çizelge 4.2. YBiPt:Er^{3+} kristali Zeeman etkileşmesine ait J_x , J_y , J_z terimlerinin beraber gösterildiği enerji matrisi.

M_J	-15/2	-13/2	-11/2	-9/2	-7/2	-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
-15/2	-7.5000	1.9365 + 1.9365i	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-13/2	1.9365 - 1.9365i	-6.5000	2.6458 + 2.6458i	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-11/2	0	2.6458 - 2.6458i	-5.5000	3.1225 + 3.1225i	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-9/2	0	0	3.1225 - 3.1225i	-4.5000	3.4641 + 3.4641i	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-7/2	0	0	0	3.4641 - 3.4641i	-3.5000	3.7081 + 3.7081i	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-5/2	0	0	0	0	3.7081 - 3.7081i	-2.5000	3.8730 + 3.8730i	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-3/2	0	0	0	0	0	3.8730 - 3.8730i	-1.5000	3.9686 + 3.9686i	0	0	0	0	0	0	0	0
-1/2	0	0	0	0	0	0	3.9686 - 3.9686i	-0.5000	4.0000 + 4.0000i	0	0	0	0	0	0	0
1/2	0	0	0	0	0	0	0	4.0000 - 4.0000i	0.5000	3.9686 + 3.9686i	0	0	0	0	0	0
3/2	0	0	0	0	0	0	0	0	3.9686 - 3.9686i	1.5000	3.8730 + 3.8730i	0	0	0	0	0
5/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.8730 - 3.8730i	2.5000	3.7081 + 3.7081i	0	0	0	0
7/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.7081 - 3.7081i	3.5000	3.4641 + 3.4641i	0	0	0
9/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.4641 - 3.4641i	4.5000	3.1225 + 3.1225i	0	0
11/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.1225 - 3.1225i	5.5000	2.6458 + 2.6458i	0
13/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.6458 - 2.6458i	6.5000	1.9365 + 1.9365i
15/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.9365 - 1.9365i	7.5000

Diyagonal terimler J_z matris elemanlarından, diyagonal olmayan terimlerden i 'li olanlar J_y matris elemanlarından diğerleri ise J_x matris elemanlarından toplam Zeeman enerji matrisine katkı sağlamaktadır. Her üç matrisin yukarıda görülen değerleri sıfır manyetik alan durumuna göre verilmiştir. Manyetik alan değeri sıfırdan farklı olduğunda her bir terim kendine ait manyetik alan bileşeni ve diğer sabit parametrelerle çarpıldıktan sonra işleme tabii tutulurlar.

Çizelge 4.3. YBiPt:Er³⁺ kristali Kristal alan etkileşmesine ait O_4^0 ve O_4^4 terimlerinin beraber gösterildiği enerji matrisi.

M_J	-15/2	-13/2	-11/2	-9/2	-7/2	-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
-15/2	1.6380	0	0	0	0.2217	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-13/2	0	-0.5460	0	0	0	0.4245	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-11/2	0	0	-1.3260	0	0	0	0.6214	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-9/2	0	0	0	-1.2060	0	0	0	0.7897	0	0	0	0	0	0	0	0
-7/2	0.2217	0	0	0	-0.6060	0	0	0	0.9119	0	0	0	0	0	0	0
-5/2	0	0.4245	0	0	0	0.1380	0	0	0	0.9760	0	0	0	0	0	0
-3/2	0	0	0.6214	0	0	0	0.7740	0	0	0	0.9760	0	0	0	0	0
-1/2	0	0	0	0.7897	0	0	0	1.1340	0	0	0	0.9119	0	0	0	0
1/2	0	0	0	0	0.9119	0	0	0	1.1340	0	0	0	0.7897	0	0	0
3/2	0	0	0	0	0	0.9760	0	0	0	0.7740	0	0	0	0.6214	0	0
5/2	0	0	0	0	0	0	0.9760	0	0	0	0.1380	0	0	0	0.4245	0
7/2	0	0	0	0	0	0	0	0.9119	0	0	0	-0.6060	0	0	0	0.2217
9/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7897	0	0	0	-1.2060	0	0	0
11/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6214	0	0	0	-1.3260	0	0
13/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4245	0	0	0	-0.5460	0
15/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2217	0	0	0	1.6380

O_4^0 matrisinden gelen diyagonal terimler Zeeman enerji matrisinde ki yine diyagonal terimlere katkı oluşturur, O_4^4 matrisinden gelen terimler ise toplam enerji matrisine dördüncü dereceden katkıda bulunurlar. Her iki matrisin elemanları da B_4 kristal alan sabiti tarafından çarpıldıktan sonra işleme tabi tutulurlar. (Not: Her bir terim 10^{-4} ile çarpılmıştır.)

Çizelge 4.4. YBiPt:Er³⁺ kristali Kristal alan etkileşmesine ait O_6^0 ve O_6^4 terimlerinin beraber gösterildiği enerji matrisi.

M_J	-15/2	-13/2	-11/2	-9/2	-7/2	-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
-15/2	0.9009	0	0	0	-2.5604	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-13/2	0	-1.6216	0	0	0	-2.9416	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-11/2	0	0	-0.5405	0	0	0	-2.0095	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-9/2	0	0	0	0.8177	0	0	0	-0.3649	0	0	0	0	0	0	0	0
-7/2	-2.5604	0	0	0	1.2058	0	0	0	1.2639	0	0	0	0	0	0	0
-5/2	0	-2.9416	0	0	0	0.6237	0	0	0	2.2545	0	0	0	0	0	0
-3/2	0	0	-2.0095	0	0	0	-0.3465	0	0	0	2.2545	0	0	0	0	0
-1/2	0	0	0	-0.3649	0	0	0	-1.0395	0	0	0	1.2639	0	0	0	0
1/2	0	0	0	0	1.2639	0	0	0	-1.0395	0	0	0	-0.3649	0	0	0
3/2	0	0	0	0	0	2.2545	0	0	0	-0.3465	0	0	0	-2.0095	0	0
5/2	0	0	0	0	0	0	2.2545	0	0	0	0.6237	0	0	0	-2.9416	0
7/2	0	0	0	0	0	0	0	1.2639	0	0	0	1.2058	0	0	0	-2.5604
9/2	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.3649	0	0	0	0.8177	0	0	0
11/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2.0095	0	0	0	-0.5405	0	0
13/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2.9416	0	0	0	-1.6216	0
15/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2.5604	0	0	0	0.9009

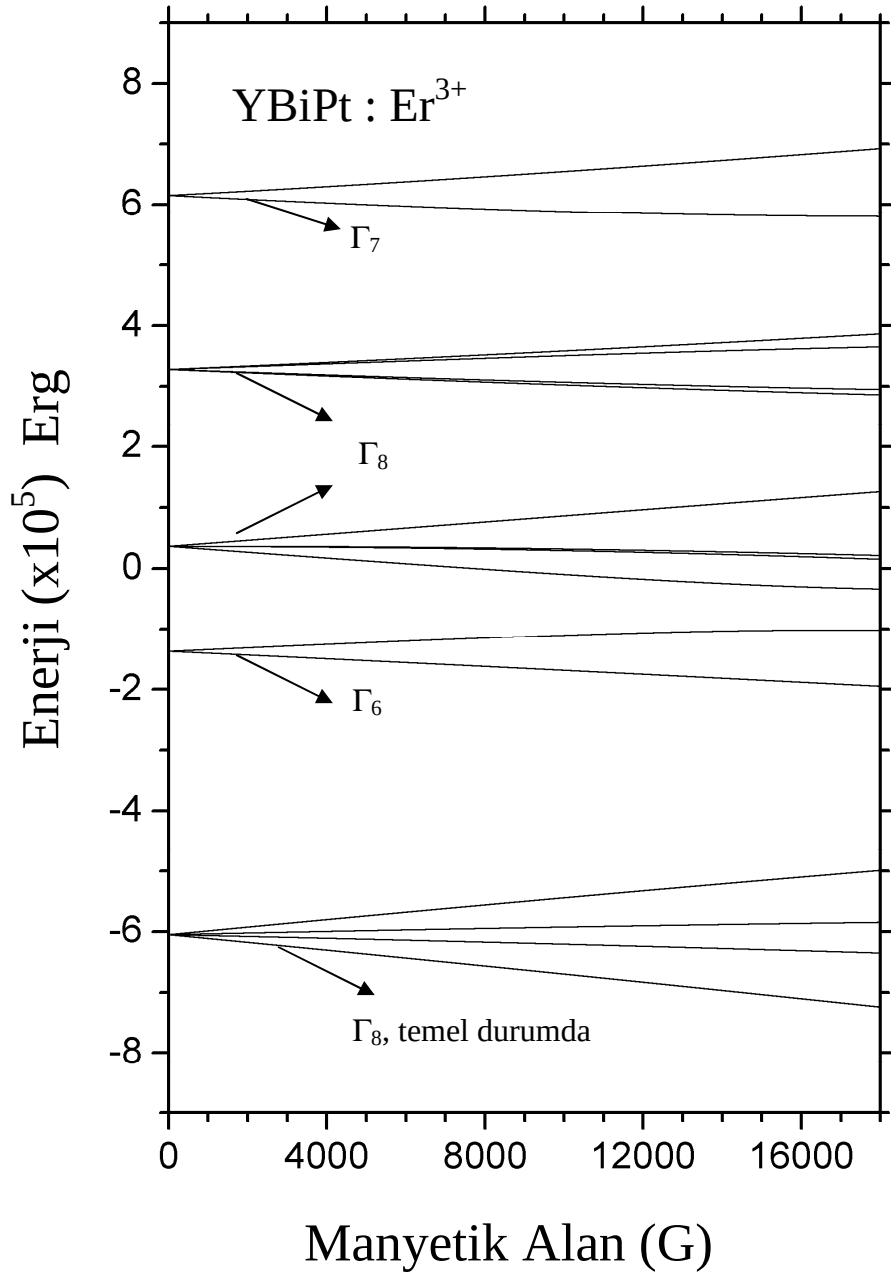
O_6^0 matrisinden gelen diyagonal terimler Zeeman enerji matrisinde ki yine diyagonal terimlere katkı oluşturur, O_6^4 matrisinden gelen terimler ise toplam enerji matrisine dördüncü dereceden katkıda bulunurlar. Her iki matrisin elemanları da B_6 kristal alan sabiti tarafından çarpıldıktan sonra işleme tabi tutulurlar. (Not: Her bir terim 10^{-6} ile çarpılmıştır.)

Bilindiği gibi EPR deneylerinde sıcaklık çalışması ölçümü yapılan örneklerin manyetik özelliklerinin tespitinde büyük önem arz etmektedir. Er^{3+} iyonundan kaynaklanan iki pikin 30 K sıcaklığının altında ortaya çıktığı önceden belirtilmişti. Bu piklerden geniş ve düşük genlikli olan için X-bant sıcaklık bağımlılığı Şekil 4.6.da gösterilmektedir. Durgun manyetik alan [100] doğrultusunda yönelmiştir. Sıcaklık 4 K'e doğru inildikçe pikin soğurma şiddeti artmaktadır. Pikin hem asimetrik yapısı yani Dysonian çizgi şekli hem de aşırı-ince yarılmalı pikleri daha da belirginleşmektedir. Rezonans alanının değeri sıcaklık değişiminden etkilenmemektedir. Bu durum teorik Hamiltonyen parametrelerinin sıcaklık bağımlılığı olmadığını göstermektedir. Dar ve keskin pik içinde tüm bu özellikler geçerlidir.

Birinci-türev pikinin sıcaklık düştükçe artan soğurma şiddetinin hesaplanması için iki kez integrali alınmalıdır. Birinci integral Dysonian çizgi şeklinin esas biçimini, ikinci integral ise pikin altında kalan alanın hesaplanmasını yani soğurma şiddetini verecektir. Keskin pik ile geniş pikin sıcaklığa bağlı eğrilerinin ikinci integrallerinin alınması ile elde edilen, soğurma şiddetine karşılık sıcaklık grafikleri çizdirilmiştir. Ancak benzer bir grafik Gd^{3+} iyonu katkılı örnekte de verileceği için burada verilmelerine gerek duyulmamıştır. Grafiklerin analizleri yapılarak her iki pikin paramanyetik uygunluk karakterlerinin paramanyetik örnekler için genel bir durum olan Curie kanununa uydukları tespit edilmiştir. Bu durum paramanyetik lantanid grubu geçiş elementi olan Er^{3+} iyonlarının YBiPt kristalinde kesinlikle katkılı bulunduğunu ispat etmektedir.

$\text{Er}^{3+}(J=15/2)$ iyonlarının alt enerji seviye sayısının 16 olduğu, literatür araştırmasına göre bu seviyelerin iki tane ikiliye (Γ_6 ve Γ_7) ve üç adet dörtlüye(Γ_8) ayrıldığı belirtilmişti. Yazılan bilgisayar programı da aynen kaynakta [Martins et al,1995] belirtildiği gibi tam diyagonalizasyon yöntemini kullanarak enerji seviyelerini iki adet ikiliye ve üç adet dörtlüye ayırmakta ve Şekil 4.7.de verildiği gibi çizmektedir. Er^{3+} iyonu katkılı YBiPt bileşiği üzerine yapılan aynı çalışmada Γ_8 dörtlü gruplarından birinin temel seviye olduğu bildirilmektedir [Martins et al,1995]. Şekil 4.7. ye dikkat edilirse program tarafından hesaplanan enerji gruplarından en düşük seviyesinin de bir dörtlü grup olduğunu, o halde bu grubun temel durumda olmasının literatürden alınan bilgilerle tutarlılık gösterdiğini söylemek doğru

olacaktır. Yine kaynak [Martins et al,1996]de belirtildiği üzere Er^{3+} iyonundan gözlemlenen rezonans pikleri bu temel durumda olan grubun enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Fiziksel olarak bu seviyelerin $-3/2, -1/2, 1/2$ ve $3/2$ olması gerekmektedir. Dar ve keskin olan pik dörtlüdeki seviyelerden $(-1/2)-(1/2)$ geçişine,



Şekil 4.7. ${}^4\text{I}_{15/2}$ temel durumundaki Er^{3+} iyonunun kristal alan etkileşmesinden kaynaklanan 16 adet enerji seviyesi.

geniş pik ise $(-3/2)-(-1/2)$ ve $(1/2)-(3/2)$ seviyeleri arasındaki geçişlere karşılık gelmektedir.

Teorik hesaplamalarda kullanılan B_4 ve B_6 Steven kristal alan parametrelerinin yine Er^{3+} iyonu katkılı YBiPt bileşiği için teorik olarak bulunmuş, W ve x ile temsil edilen ifadeler kaynak [Martins et al,1996] da mevcuttur. Bu parametreler literatürde Lea, Leask ve Wolf parametreleri olarak bilinmektedir [Lea et al,1965]. W enerji cinsinden olup x boyutsuz bir parametredir. Eşitlik 2.14 ile verilen Hamiltonyen burada tekrar yazılarak

$$\hat{H} = g\beta\hat{J} \cdot \vec{B} + B_4\hat{O}_4 + B_6\hat{O}_6 + A\hat{S} \cdot \hat{I}$$

bu eşitliğe Lea, Leask ve Wolf parametreleri cinsinden karşılık gelen Hamiltonyenin,

$$\hat{H} = g\beta\hat{J} \cdot \vec{B} + W \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \right] + A\hat{S} \cdot \hat{I} \quad (4.4)$$

olduğu kolayca görülür. Her iki Hamiltonyenin eşit olabilmesi yine kristal alan etkileşme terimlerinin eşit olması ile mümkündür. O halde B_4 ve B_6 Steven kristal alan parametrelerinin W ve x ile temsil edilen Lea, Leask ve Wolf parametreleri cinsinden karşılıkları aşağıdaki gibi olmalıdır.

$$B_4 = \frac{Wx}{F_4} \quad \text{ve} \quad B_6 = \frac{W(1-|x|)}{F_6} \quad (4.5)$$

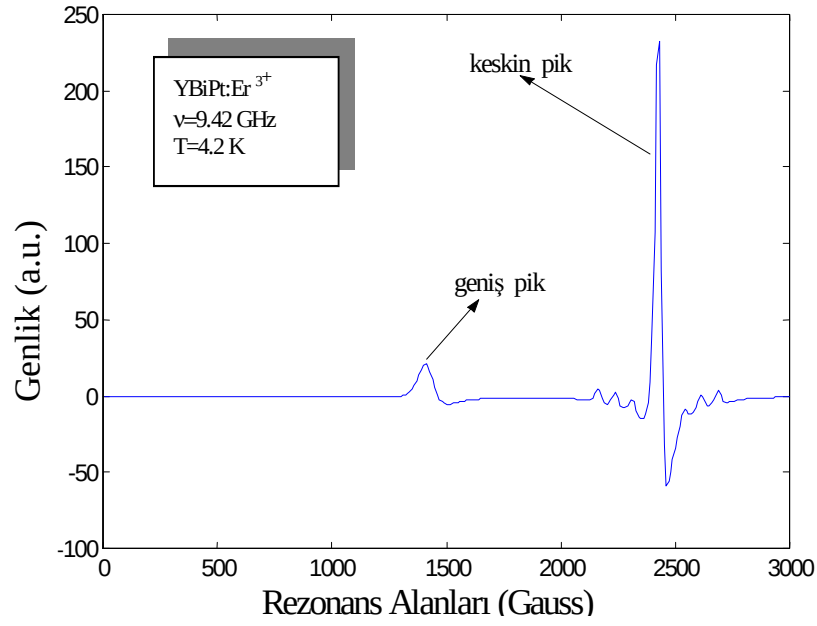
Burada görülen F_4 ve F_6 değerleri boyutsuz genel çarpan faktörleri olup, sayısal değerleri Çizelge 4.1.de verilmiştir.

Teorik hesaplamalarda kullanılan izotropik g_J yarıma sabiti, B_4 ve B_6 kristal alan parametreleri ile A izotropik aşırı-ince yapı sabiti değerlerinin kaynak [Martins et al,1996] da verilen değerlerle karşılaştırılması Çizelge 4.5. de yapılmıştır. Her iki çalışmada da bulunan teorik parametrelerin büyük bir uyum içinde olduğu dikkat çekmektedir.

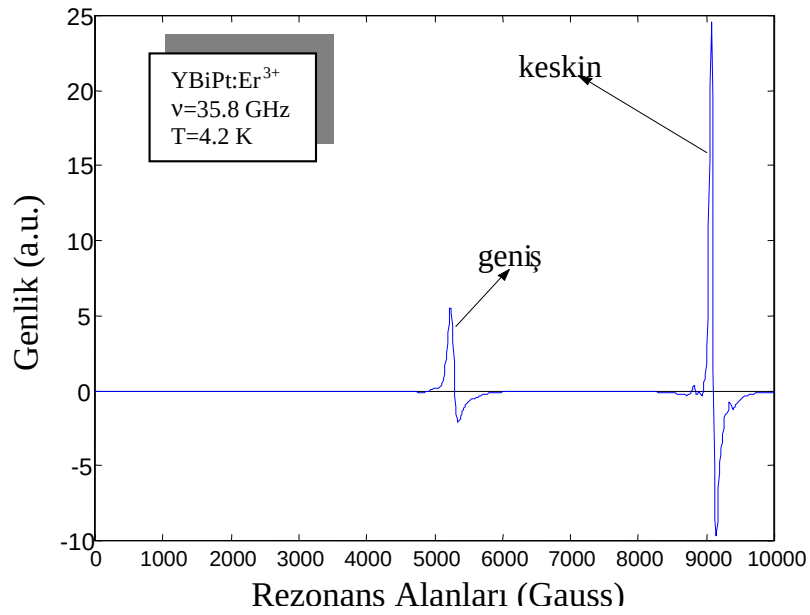
Çizelge 4.5. YBiPt bileşiği teorik uyum parametrelerinin karşılaştırılması.

Parametreler	g_j	A (G)	$B_4 \times 10^{-4}$ (cm ⁻¹)	$B_6 \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	W (K)	X
Bu çalışmada	1.2	75	-5.68	-6.64	-0.17	0.271
[Martin's et al,1996]	1.2	75	-5.33	-6.23	-	-

Yazılan bilgisayar programı tarafından teorik olarak hesaplanan rezonans alanları ve Dysonian çizgi şekline göre çizdirilen Er³⁺ pikleri Şekil 4.8a. ve 8b.de verilmiştir.



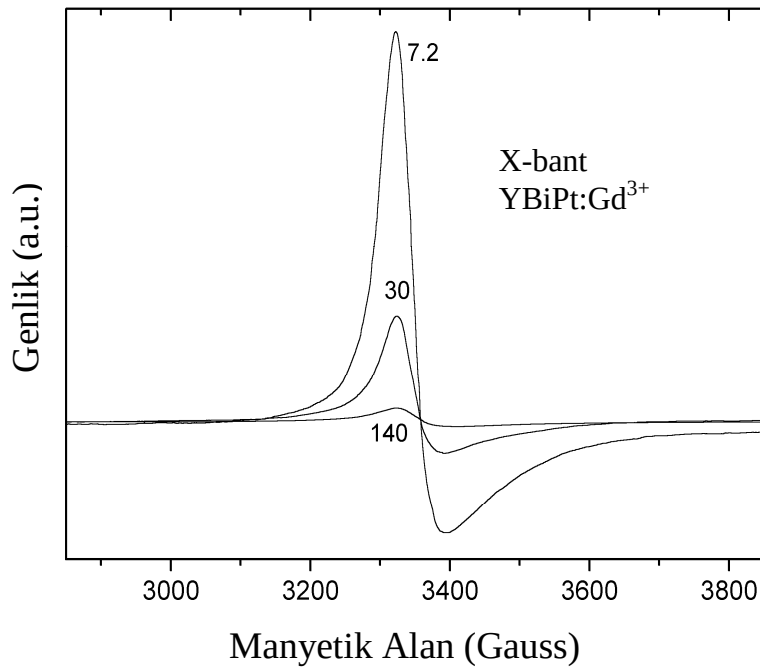
Şekil 4.8a. Teorik X-bant Er³⁺ ESR spektrumu, B || [001].



Şekil 4.8b. Teorik Q-bant Er³⁺ ESR spektrumu, B || [001].

4.1.2. Gd^{3+} Katkılı YBiPt Bileşiği

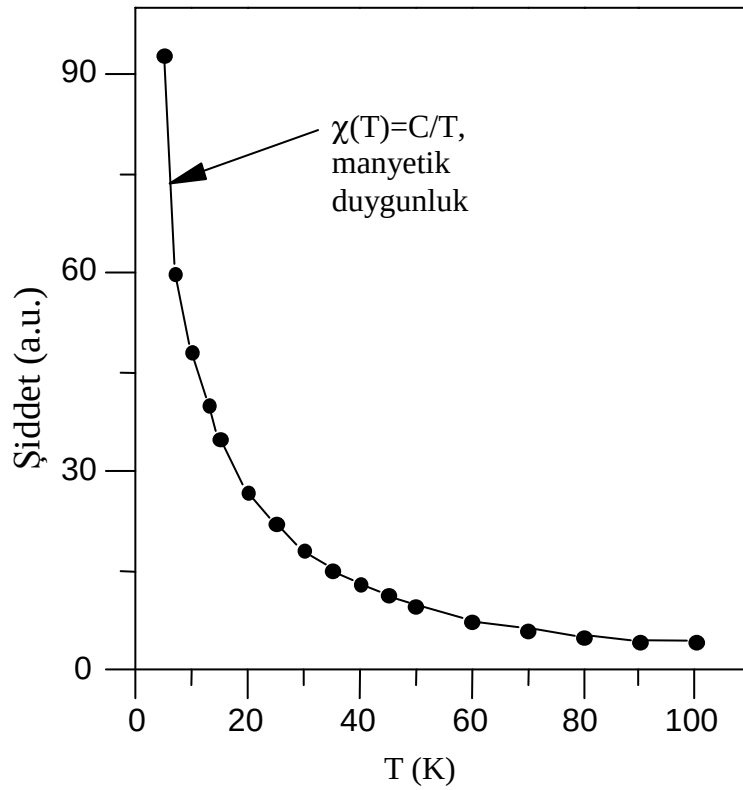
Üç farklı düşük sıcaklık derecesinde Gd^{3+} katkılı YBiPt tek kristalinden kayıt edilen deneysel X-bant EPR spektrumları Şekil 4.9.da görülmektedir. Rezonans alanına karşılık gelen g yarıma faktörü ~ 2 civarında olup S-durumu bir iyon için beklenen bir değerdir. Rezonans alan değeri diğer iki Er^{3+} pikinde olduğu gibi sıcaklıkla değişmemesine rağmen çizgi genişliği az da olsa sıcaklığa bağımlılık göstermektedir.



Şekil 4.9. Gd^{3+} katkılı YBiPt tek kristalinin üç farklı sıcaklıkta ESR spektrumları.

Soğurma şiddetinin sıcaklık düştükçe artması Curie kanununa uyan paramanyetik örneklerin tipik bir özelliğidir. Soğurma şiddeti ile sıcaklık arasındaki ilişki birinci-türev soğurma piklerinin ikinci integrali alınarak Şekil 4.10.da çizdirilmiştir. Bu şekilde yalnızca 100 K'e kadar olan değerler verilmiştir. Soğurulma şiddeti ile manyetik duygunluk arasındaki ilişki Curie kanununu ifade eden $\chi(T)=C/T$ bağıntısı kullanılarak araştırılmış ve bu şiddet değerlerinin bu kanunla iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Yani bu pikin kaynağının paramanyetik bir merkez olduğu anlaşılmıştır.

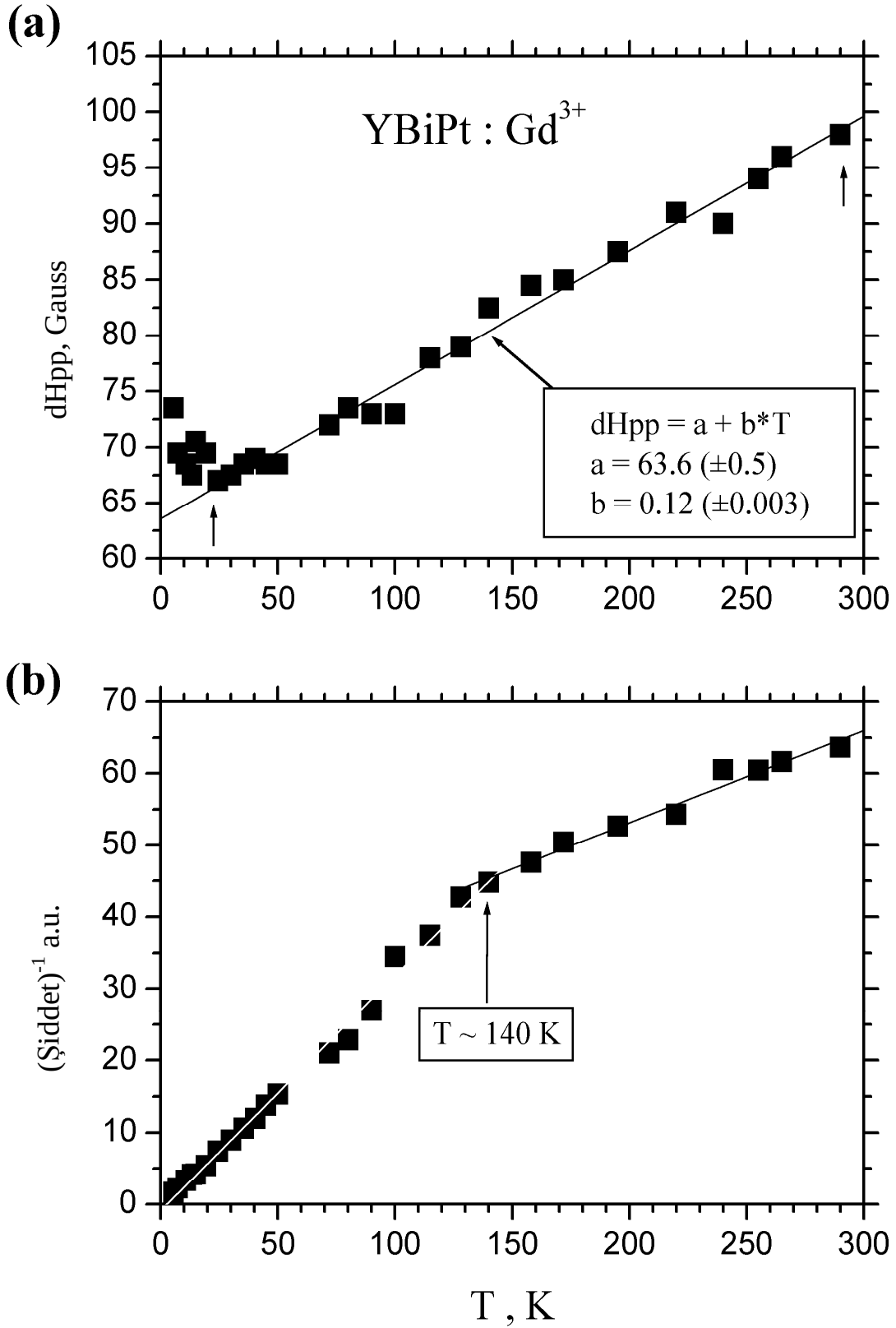
Oda sıcaklığında ESR spektrumlarının DC manyetik alanın yönüne olan bağımlılığının araştırılması çalışmalarında pikin hem rezonans alan değerinin hem de çizgi genişliğinin izotropik bir davranış sergilediği görülmüştür. Bir S-durumu iyonu olan ve 7/2 elektronik spin değerine sahip üç değerlikli gadalonyumun (Gd^{3+}) ESR pikinde herhangi bir rezonans yarıma pikinin görülmemesi dikkate değer bir durumdur. Halbuki Gd^{3+} iyonu katkılı başka bir çok bileşikte ince yapı etkileşmesinden kaynaklanan yarımlar gözlenmiştir.



Şekil 4.10. Gd^{3+} piklerinin soğurulma şiddetinin sıcaklığa bağımlılığı. Siyah noktalar deneysel verilerdir.

Bu örnek için en ilginç durum pikin çizgi genişliğinin sıcaklıkla bağımlılığının araştırılması sırasında bulunmuştur. Çizgi genişliğinin tepeden tepeye (ΔH_{pp}) sıcaklığa bağımlılığı Şekil 4.11a. da verilmiştir. Şekilden de kolayca anlaşılabileceği gibi çizgi genişliği sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır. Bu duruma sebep Gd^{3+} manyetik momentlerinin örgü içindeki iletkenlik elektronlarıyla değiş tokuş etkileşmesine girerek durulma yapmasıdır. İletkenlik elektronları ile olan bu tür etkileşme Korringa etkisi olarak adlandırılır. Deneysel dataların birleştirilmesi ile oluşan lineer eğrinin, özellikle 20-300 K sıcaklık aralığında, $\Delta H_{pp}=a+bT$ doğru denklemi ile çok iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur. Söz konusu bu ifade

kullanılarak hesaplanan teorik sonuçların deneysel değerlere fit edilmesi ile ifadedeki parametreler için $a=63.6\pm0.5$ G ve $b=0.12\pm0.003$ G/K değerleri elde edilmiştir. Katkılanmış Gd^{3+} iyon oranı % 0.2 ila % 0.5 arasında değişen YBiPt bileşiği üzerinde literatürde bir ESR çalışması vardır [Pagliuso et al,1999]. Bu çalışmaya göre Gd^{3+} iyonunun % 0.2'lik katkı değerinde yukarıdaki parametreler $a=40$ G ve $b\leq0.05$ G/K olarak verilmiş ve katkı oranı arttıkça da a parametresinin değerinin arttığı bildirilmiştir [Pagliuso et al,1999]. Bu çalışmadaki iyon katkı oranı % 1 olduğu akılda tutularak örnek için a parametresinin yaklaşık 1.6 kat b parametresinin de 2.4 kat büyük olduğu görülür. Kaynak [Pagliuso et al,1999] da verilen katkı yüzdeleri ile karşılaştırıldığında parametrelerin yüksek çıkmasının verilen bilgi ile tutarlı olduğu söylenebilir. Yine kaba bir yaklaşımla Korringa eğrisinin eğiminin Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu, $\eta(E_F)$ ve değiş tokuş parametresi J_{sf} (lokalize durumdaki Gd momentleriyle iletkenlik elektronları arasındaki etkileşme parametresi) ile bağlantılı olduğu söylenebilir. Yani burada, $b= \pi k_B [\eta(E_F) J_{sf}]^2 / g \mu_B$ bağıntısı söz konusudur. Yine aynı çalışmada [Pagliuso et al,1999] öz ısı ölçümlerinden spin durum yoğunluğu için elde edilen $\eta(E_F)=0.02$ states/eV mol değeri kullanılarak değiş tokuş parametresinin değeri, $J_{sf}\approx 100$ meV olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi, hesaplanan bu değer oldukça yüksek olup ancak ağır fermiyon yapısındaki bileşiklerden beklenebilir. Deneysel gözlemler sonucu başka önemli bir bulgu sıcaklığa bağlı spektrumlardan hesaplanan soğrulma şiddetinin tersinin yine sıcaklığın fonksiyonu olarak çizdirildiğinde elde edilmiştir. Gene söz konusu bu şekilden görüldüğü gibi bu doğrunun eğimi 140 K sıcaklığı civarında değişmektedir. Bu durum Şekil 4.11b. de gösterilmiştir. Bu sıcaklığın altındaki değerlerde bileşiğin manyetik duygunluğu Şekil 4.10.da da gösterildiği üzere Curie yasası ile mükemmel bir uyum gösterirken, bu sıcaklığın üstündeki değerlerde doğrunun eğimindeki değişme magnetik duygunlukta değişiklik olduğunun göstergesidir. Bu değişime neden olarak Gd manyetik momentleri arasındaki antiferromanyetik etkileşmeler(θ) gösterilebilir. Bu durumda manyetik duygunluk için $\chi(T)=C/(T-\theta)$ denklemi daha doğru bir ifade olup Curie-Weiss yasası olarak bilinir. Burada teta Neel sıcaklığını gösterir.

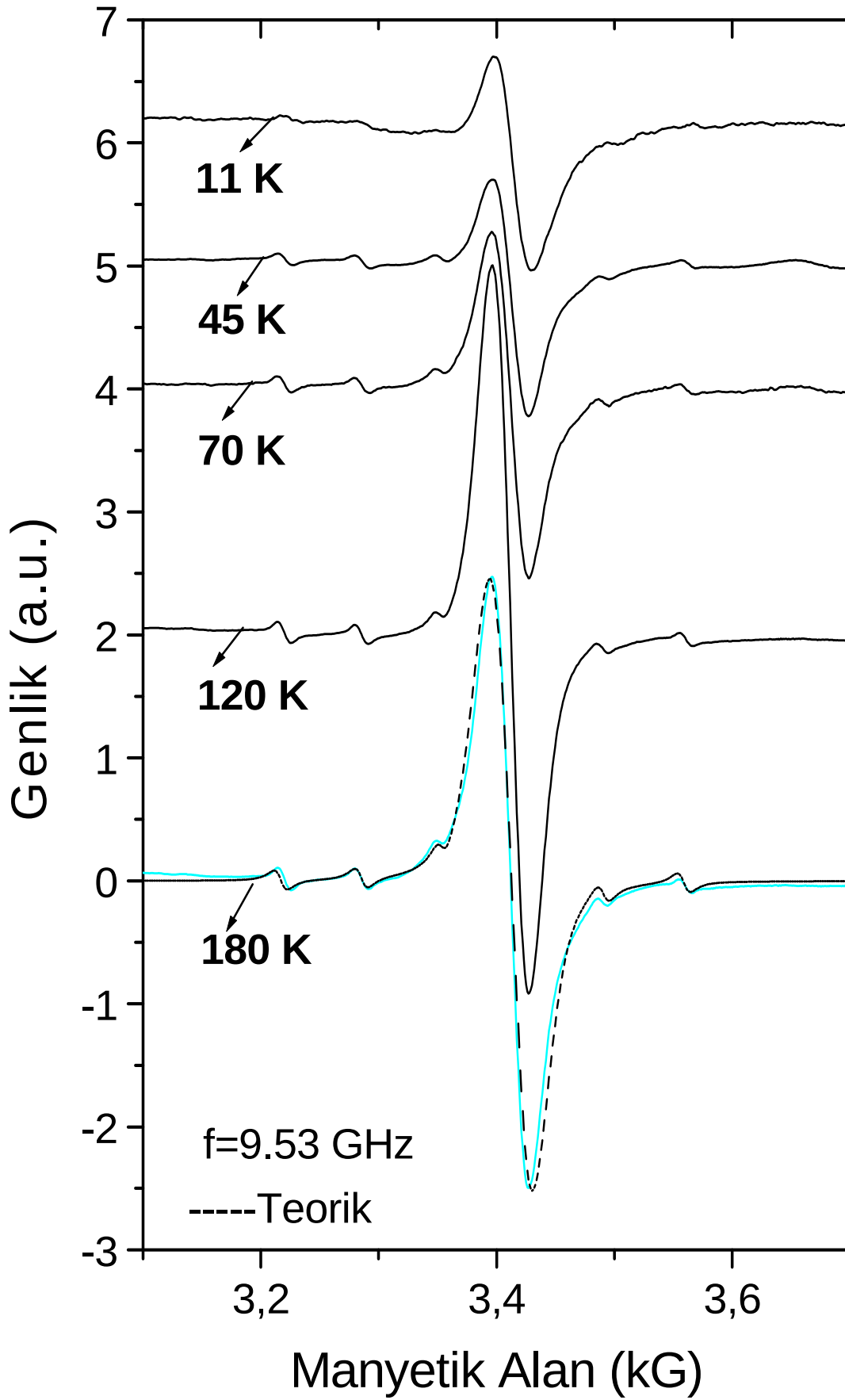


Şekil 4.11. a) Gd^{3+} sinyalinin tepeden-tepeye çizgi genişliğinin sıcaklığa olan bağımlılığı. Oklar arası bölgede Korringa durulma etkisi görülmektedir. b) Gd^{3+} sinyaline ait soğurma şiddetinin tersi ile sıcaklık arasındaki bağıntı görülmektedir. Okla gösterilen 140 K üzeri sıcaklıklarda eğri Curie-Weiss yasasına uymaktadır.

4.2. Cr^{3+} ve Mn^{2+} Katkılı ZnAl_2S_4 Bileşiği

Cr^{3+} ve Mn^{2+} katkı tek ZnAl_2S_4 kristallerin büyüülmesi iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada elementlerin sentezi, vakumlanmış quartz tüpler içinde iki haftalık bir süre boyunca $300\text{ }^\circ\text{C}$ den başlayıp $1000\text{ }^\circ\text{C}$ kadar sürekli artan bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. İkinci aşamada ise kristaller kapalı tüp buhar aktarım metoduyla büyüülmektedirler [Broussel et al,1996]. Aktarım ajanı olarak AlCl_3 kullanılmaktadır. Buharlaştırma sıcaklığı $850\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$, fırının sıcaklık gradyenti ise $100\text{ }^\circ\text{C}$ civarında dır. Bu şekilde elde edilen kristaller 30 mm^3 hacme kadar ulaşmaktadır. Elde edilen kristallerin rengi katılan Cr^{3+} iyonunun konsantrasyonu ile açık yeşilden başlayarak koyu tonlara ve nihayet siyah renge kadar ulaşmaktadır. Bölgesel alan simetrisinin araştırılması bileşiğe açık yeşil rengi veren % 2 oranında Cr^{3+} iyonları katkı kristaller kullanılması ile yapılmıştır. Kristal düzlemleri X-ray saçılması metoduyla tespit edilmiştir. ESR spektrumları ticari X-bant ($\nu=9.5\text{-}9.8\text{ GHz}$) Bruker EMX model spektrometre ile kaydedilmiştir. Spektrometre birinci türev soğurma sinyallerini manyetik modülasyon tekniği kullanarak kaydetmektedir. Sıcaklık deneyleri Oxford marka sürekli He gazı akışlı bir kreostat ile yapılmış sıcaklığın kontrolü ise 1 derece hassaslığında $10\text{-}300\text{ K}$ aralığında Lakeshore 340 model sıcaklık kontrol cihazıyla sağlanmıştır. Açısal bağımlılığın, dolayısıyla kristal alan simetrisinin incelenmesi için numune herhangi bir kristal düzlemde dış manyetik alan etkisinde bir gonyometre ile çevrilmiştir.

Yapılan ilk X-bant taramaları sonucu, $3200\text{-}3600$ Gauss manyetik alan bölgesi dışında herhangi bir rezonans pikinin olmadığı gözlemlenmiştir. Uygulanan dış DC manyetik alanın kristal eksen takımına göre $[100]$ yöneliminde ve $10\text{-}180\text{ K}$ sıcaklık aralığında X-bant ESR spektrometresi ile kaydedilen spektrumlar Şekil 4.12. de görülmektedir. Bu ölçümler spektrometre tarafından uygulanan modülasyon frekansının 100 kHz ve modülasyon alan genliğinin 10 G olduğu şartlarda kaydedilmiştir. Şekilde toplam 7 adet soğurma sinyali göze çarpmaktadır. Bunların içinde 3415 G rezonans alanında, diğer piklerle karşılaştırıldığında genlik ve çizgi genişliği oldukça yüksek bir soğurma piki bulunmaktadır. Bu şiddetli pikin Lande yarıma faktörü değeri $g=1.996$ olarak hesaplanmaktadır. Piki doğuran manyetik merkezin Cr^{3+} iyonu olduğu anlaşılmıştır. Göreceli olarak merkezde bulunan şiddeti



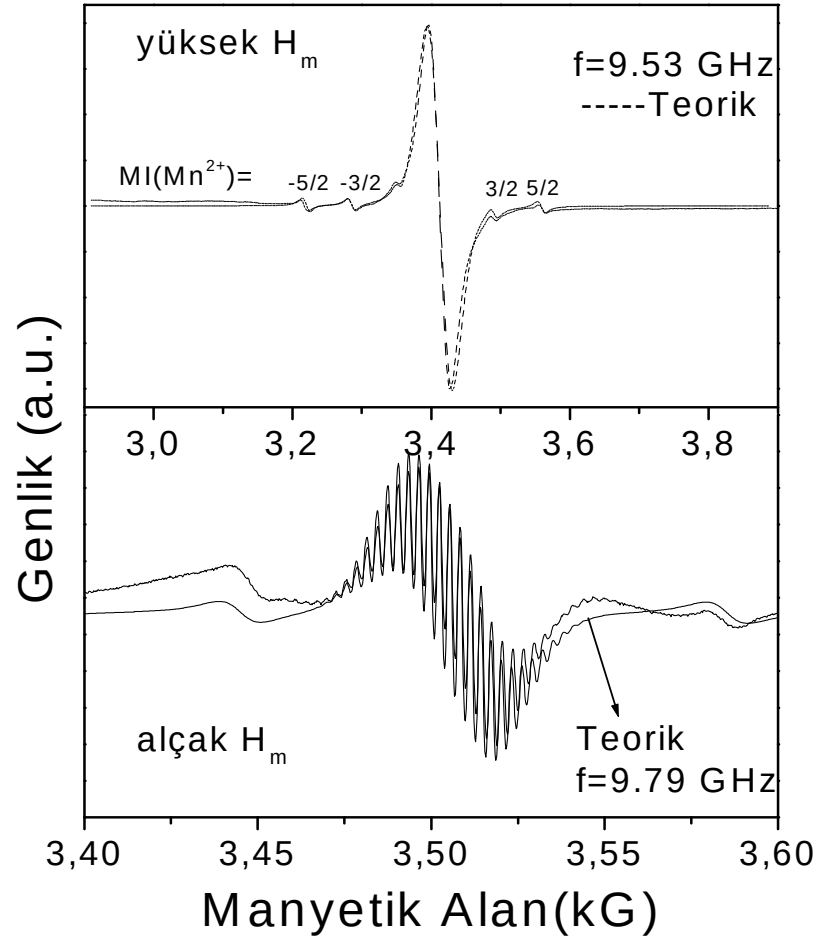
Şekil 4.12. (10-180) K sıcaklık aralığında Cr^{3+} ve Mn^{2+} katkılı ZnAl_2S_4 bileşiği deneysel X-bant ESR spektrumları.

büyük pikin her iki tarafında aşırı-ince yapı etkileşmesinden kaynaklanan soğurma şiddetleri eşit altı adet sinyal görülmektedir. Cr atomunun çekirdek spin değeri $I=3/2$ olduğu hatırlarsa, aşırı-ince yarıma sayısını belirleyen $(2I+1)$ kuralına göre bu piklerin kaynağının Cr^{3+} iyonunun olmadığı kesinlik arz etmektedir. Bu piklerin kaynağının sayıları dikkate alındığında Cr^{3+} iyonu gibi geçiş grubu elementlerle sıkça safsızlık iyonu olarak katkılanan hem çekirdek spin(I) hem de elektronik spin(S) değeri $5/2$ olan Mn^{2+} S-durum iyonu olması büyük ihtimaldir. Mn^{2+} S-durum iyonu katkılı başka tür kristallerde yapılan ESR çalışmalarından gözlemlenen A aşırı-ince yapı sabiti değerlerinin bu çalışmada ölçülen $A=70$ Gauss değerinden fazla bir fark etmemesi bu ihtimali daha da kuvvetlendirmektedir [Korkmaz et al,1984][Korkmaz and Aktaş et al,1985].

Her iki manyetik merkezden kaynaklanan piklere ait rezonans alan değerlerinin sıcaklığa karşı izotropik bir davranış sergiledikleri görülmektedir. Önceden de bildirildiği gibi Mn^{2+} iyonu S taban durumu iyonu olup çekirdek spin değeri, I, $5/2$ 'dir. Sonuç olarak her bir elektronik spin durumuna ait öz enerji seviyeleri aşırı ince yapı etkileşme neticesinde 6 adet alt seviyeye bölünmektedir. Sıfır alanda altı kat dejenere durumdaki her bir elektronik manyetik durum kübik kristal alanın etkisinde de kalmaktadır. Bununla birlikte kübik kristal alan etkisi aşırı-ince etkileşmeye göre çok zayıf kalmaktadır. Bu yüzden kristal alandan (ince yapıdan) dolayı enerji seviyelerinde oluşan bölünmeler ardışık $|Ms>$ ve $|Ms-1>$ manyetik durumları arasında kaydedilen ESR spektrumlarında çizgi genişlemesinin de etkisiyle gözlemlenmemektedir. Kaydedilen ESR spektrumlarının izotropik davranışı üzerinde çalışılan kristalin kübik yapısı hakkında delil olarak kabul edilebilir.

DeneySEL piklere ilave olarak Matlab bilimsel dili kullanılarak yazılan bilgisayar programı tarafından çizilen simülasyon eğrisi 180 K değerinde kesikli olarak verilmiştir. Merkezdeki şiddetli pik üzerinde detaylı ölçümler modülasyon alan genliğinin 0.5 G değerine kadar düşürülerek 3400-3600 G tarama aralığında icra edilmiştir. Oda sıcaklığında kristal eksen takımına göre [111] doğrultusunda hem yüksek hem de düşük modülasyon alanında kaydedilen spektrumların karşılaştırılması Şekil 4.13. de verilmiştir. Düşük modülasyon alanında kaydedilen spektrumda yüksek modülasyon alan değerinde kaydedilen sinyale göre oldukça farklar gözlenmekte olup tek ve geniş olan soğurma piki 31 adet çok dar pike bölünmektedir. Bu piklerin

kristalin örgü yapısı akla getirildiğinde oktahedral mevkilerde bulunan Al^{3+} ($I=5/2$) iyonları yerine yerleşen Cr^{3+} iyonlarına ait manyetik elektronların sülfür iyonları üzerinden 6 adet Al^{3+} iyonu ile aşırı-ince yapı etkileşmesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Pik sayısının 31 olması 6 adet Al^{3+} iyonu için geçerli olacak $(6 \times 2I + 1)$ aşırı-ince yapı rezonans geçiş sayısı kuralıyla tutarlılık arz etmektedir. Deneysel ve teorik spektrumların hem rezonans alanları hem de yoğunluk



Şekil 4.13. $\text{ZnAl}_2\text{S}_4:\text{Cr}^{3+}$ spinel bileşiğine ait ESR spektrumları , $B \parallel [100]$.

dağılımları açısından çok iyi fit ettiği şekilde görülmektedir. Teorik spektrumların yoğunluk dağılımı eşitlik 2.18 kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçümler 0.5 Gauss modülasyon alanı değeri altına inilerek devam ettirilmiş ancak pikin sahip olduğu özelliklerde yeni farklar gözlenmemiştir. DC manyetik alanın kristal eksen takımına göre (110) düzleminde çevrilmesi ile gözlemlenen 31 adet dar pikin yapısında önemli değişiklikler gözlenmektedir. Gerek çizgi genişliklerinde gerekse pikler arası mesafenin belirleyicisi aşırı-ince yapı sabitinde (A_{iso}) ortaya çıkan anizotropik davranışların etkisiyle özellikle merkeze doğru olan piklerin genliklerinde önemli

sönümlerler göze çarpmaktadır. Bu durum üç farklı yönelimde kaydedilen spektrumlarla Şekil 4.14. de gösterilmiştir.

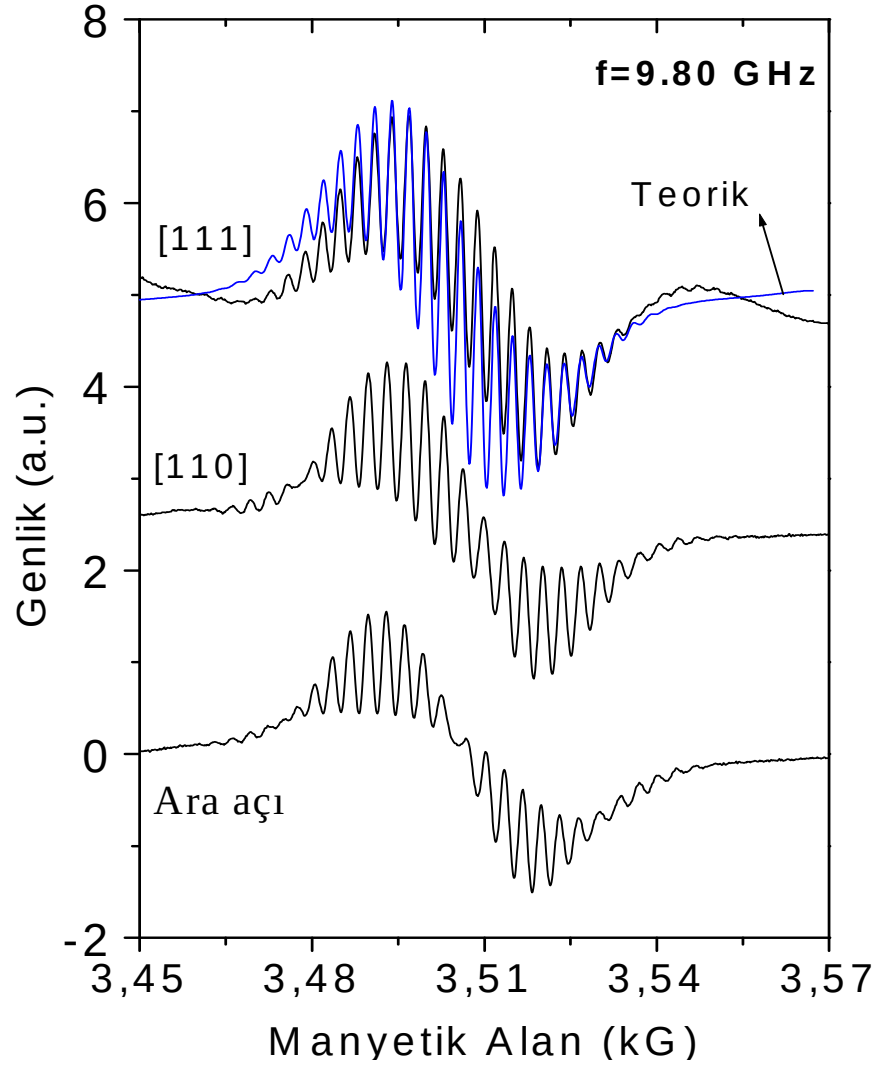
Şekil 4.13.de görülen simule edilmiş spektrumlar için izotropik g ve anizotropik aşırı ince parametreleri Çizelge 4.6. da verilmiştir. Mn^{2+} iyonuna ait kristal alan parametresi elektronik manyetik durumlar arasındaki geçişlerin çıkışması sonucu tayin edilememiştir. Yine Mn^{2+} iyonuna ait aşırı ince pikleri açıya göre izotropik davranış sergilemekte olup sıcaklıkla çok zayıf bir bağımlılık göstermemektedirler.

Çizelge 4.6. $ZnAl_2S_4$: Cr^{3+} ve Mn^{2+} Kristali Manyetik Parametreleri.

g_{ef}	$A_{izo}(G)$	$A_{aizo}(G)$	$\int \psi(r) ^2 dV$	$\langle R^3 \rangle_{Cr-Al} (cm^3)$
Cr^{3+} 1.996	$A_{Al}=3.3$	$A_{Cr-Al}=0.14$	$P_{Al^{3+}}=0.002$ $P_{Cr^{3+}}=0.986$	$50 \times 10^{-24} cm^3$ $R=3.7 \times 10^{-8} cm$
Mn^{2+} 2.007	$A_{Mn}=70$	bulunamadı	$P_{Mn^{2+}}=0.75$	

Cr^{3+} iyonundan ortaya çıkan zarf eğrisinin çizgi genişliğinin ve ardışık aşırı ince pikleri arasındaki mesafenin açıya göre değişimi Şekil 4.15a. ve 15b. de verilmektedir. Her iki eğride de periyodik bir açısal bağımlılık görülmektedir. Zarf eğrisinin çizgi genişliği durgun alan $[111]$ 'den $[110]$ doğrultusuna çevrildiğinde 35 derecelik, $[111]$ 'den $[100]$ doğrultusuna çevrildiğinde 55 derecelik bir periyodiklik göstermektedir. Bu durum kübik simetri için umulan bir durumdur. Aşırı ince pikleri arasındaki mesafe ise 180 derecelik bir periyoda sahiptir. ESR spektrumlarındaki aşırı ince yapı pikleri baskın olarak izotropiktir. Bu durum ise iki iyonun manyetik spinlerinin taban durum dalga fonksiyonunun her iki yön için küresel simetriye sahip olduğunu gösterir. Bununla birlikte Cr^{3+} iyonuna ait anizotropik aşırı ince parametresi çiftlenimsiz elektron spinleri ile Al atomuna ait çekirdek spinleri arasında az bir dipolar etkileşme olduğunu göstermektedir. Hatırlanması gereken bir durum var ki Al^{3+} çekirdekleriyle olan aşırı ince etkileşmelerinin izotropik kısmıyla Cr^{3+} iyonuna ait manyetik elektronların komşu Al atomlarının s orbitallerinde bulunması arasında doğru bir orantı vardır.

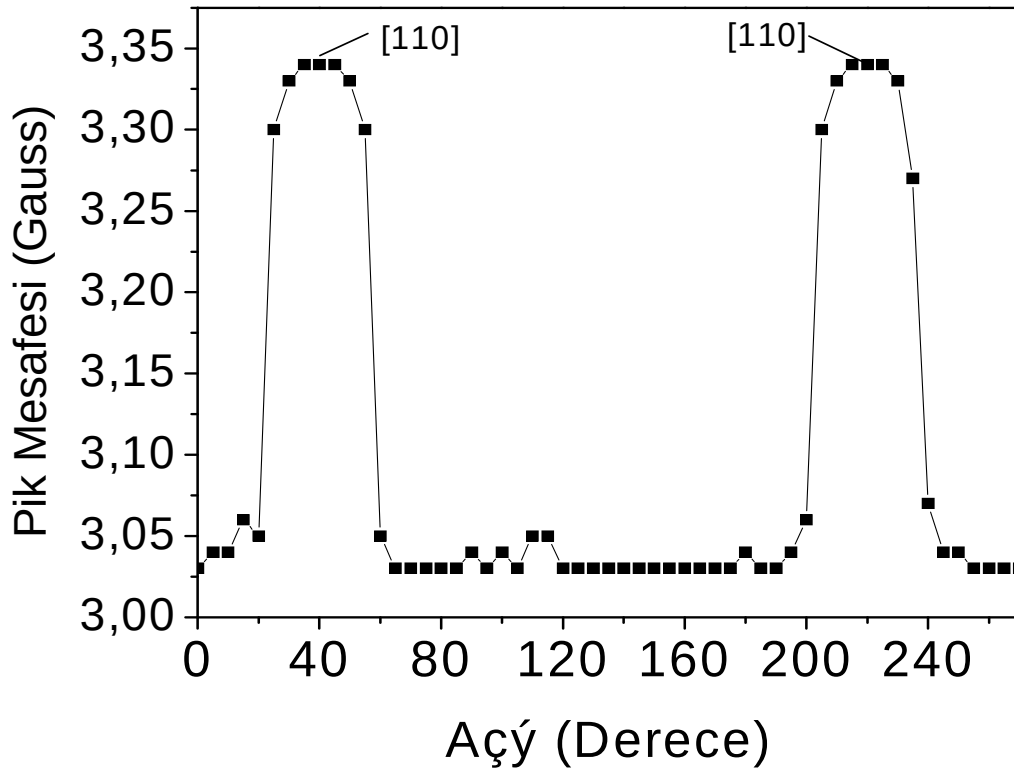
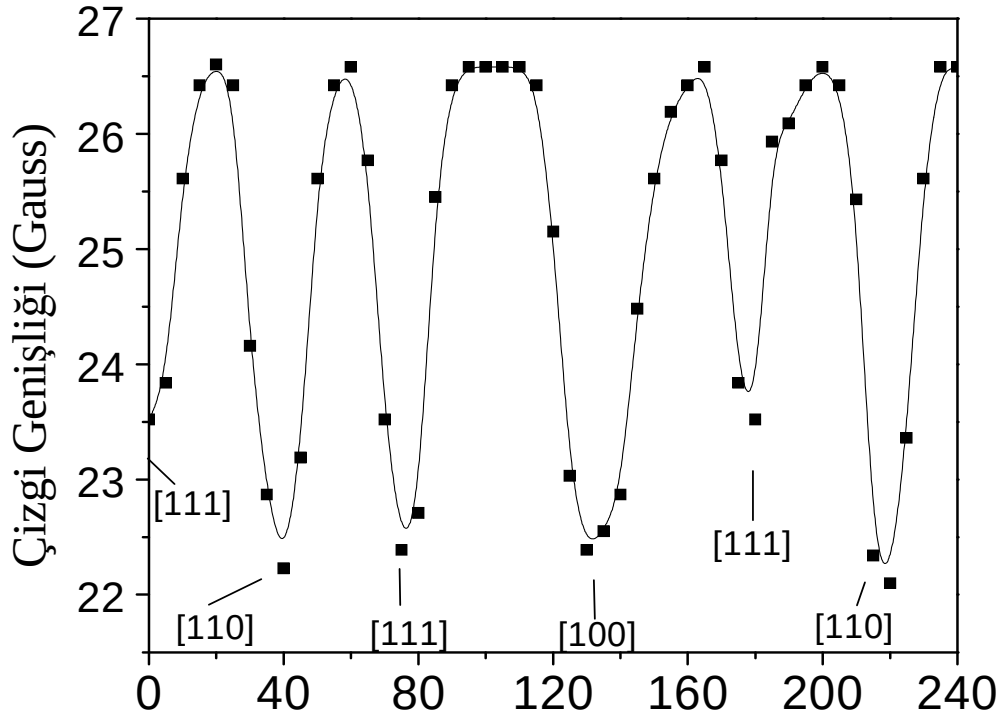
Çizelge 4.6. da ki $A_{izo}=3.3$ G değerini s durumu elektronu için kaynak [Weil et al,1994] da Çizelge G-4 ile verilen değerle karşılaştırdığında paramanyetik elektronun Al etrafında bulunma olasılığının 0.0023 olduğunu bulunmuştur. Yani



Şekil 4.14. Seçilmiş üç yön için $\text{ZnAl}_2\text{S}_4:\text{Cr}^{3+}$ tek kristaline ait ESR spektrumları. Manyetik alan (110) düzleminde çevrilmiştir.

manyetik elektronlar 0.9862 olasılıkla Cr^{3+} iyonu etrafında bulunmaktadır. Bu yörünge kükürt(S) atomları üzerinden Al^{3+} iyonunun taban durumuyla az da olsa hibritleşmektedir.

Bu etkileşmenin çok küçük değerde (ESR spektrumlarındaki aşırı ince bölünme ile de doğru orantılı) olması manyetik elektronların Cr^{3+} iyonu yörüngesinde Al^{3+} iyonuna göre çok daha fazla zaman geçirdiği şeklinde yorumlanabilir. Cr^{3+} iyonu etrafında odaklanmış manyetik elektronlarla Al^{3+} iyonunun çekirdek spini arasında uzun mesafeli dipolar etkileşmeler bulunmaktadır. Çizelge 4.6. da verilen $A_{\text{Cr-Al}} = 0.14$ anizotropik değer eşitlik 2.17 de yerine koyularak paramanyetik elektronlarla Al^{3+} iyonu arasındaki ortalama mesafe 3.7 Angstrom bulunmuştur. Bu değer ESR ve X-ray tekniklerinden elde edilen sonuçların büyük bir uyum içinde olduğunu



göstermektedir. Elde edilen bu netice daha önceden yapılan oktahedral mevkideki Al^{3+} iyonu ile Cr^{3+} iyonlarının yer değiştirdiği tahminleri ile de tutarlılık göstermektedir.

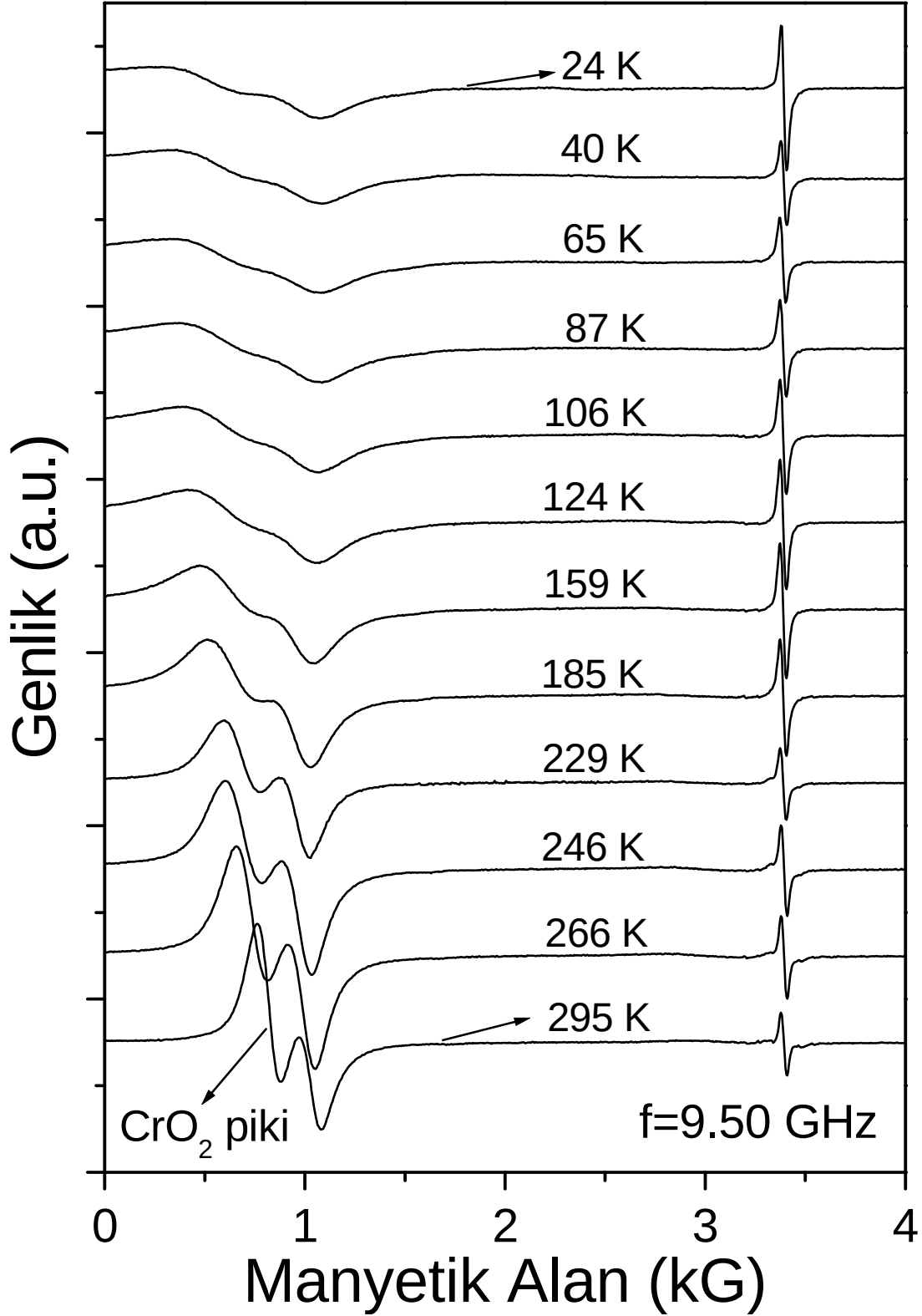
Diğer taraftan Mn^{2+} iyonunun çekirdek spinleri ile manyetik elektronların etkileşmesinden kaynaklanan aşırı ince yapı parametresi diğer başka iyonik kristallerde tespit edilen parametrelere göre önemli derecede küçüktür [Korkmaz et al,1984][Korkmaz and Aktaş et al,1985]. Genelde inorganik iyonik bir kristalde rastlanan değer 95 G'dur. Bu değeri Çizelge 4.6. da ki değerle karşılaştırdığımızda manyetik elektronların Mn^{2+} iyonu etrafında bulunma olasılığı 0.75 hesaplanır. Bu sonuç iyonik bir kristal için kayda değer bir küçülme olup komşu mevkilerde yer tutan Zn^{2+} iyonlarının en büyük iyonik yüke ve elektronlar üzerinde daha fazla çekim etkisine sahip olması ile de tutarlılık içindedir. Yani tetrahedral mevkideki Mn^{2+} iyonunun orbital dalga fonksiyonu ile Zn^{2+} iyonu dalga fonksiyonunun S atomları üzerinden önemli oranda üst üste gelmesi beklenir. Neticede göreceli olarak Mn^{2+} elektronları en yakındaki kükürt , çinko veya komşu alüminyum atomları çevresinde önemli uzunlukta bir zaman harcamaktadır.

Sonuç olarak Mn^{2+} ve Cr^{3+} iyonları S atomları tarafından oluşturulan tetrahedral ve oktahedral mevkilerdeki Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının yerini almaktadır. Dar ve çoklu spektrumun özellikleri kristalin homojen ve kaliteli bir yapıda olduğunu kanıtlamaktadır. Kübik yapıdan herhangi bir kayda değer sapma yoktur. Zn^{2+} mevkilerinde kimyasal bağ kuvvetli kovalent karakter gösterirken, Al^{3+} mevkilerinde hemen hemen saf bir iyonik karakter bulunmaktadır.

ZnAl₂S₄ Kristali Sıcaklık Çalışması

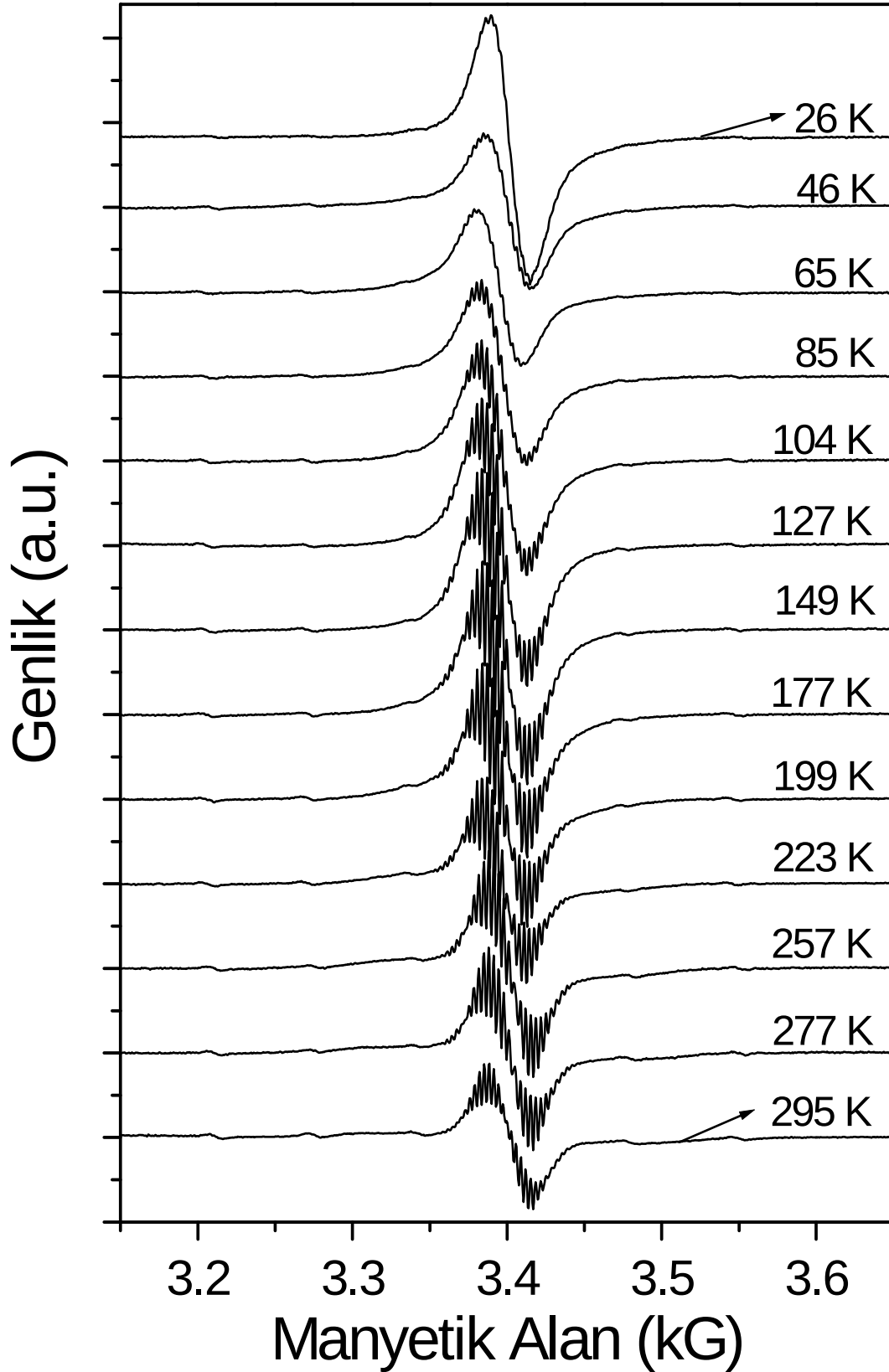
Kristalin sıcaklığa bağımlılığının incelenmesi amacıyla oldukça detaylı çalışmalar yapılmış ve çok önemli bulgular tespit edilmiştir. Bu sebeple elde edilen bulguların ayrı bir başlık altında incelenmesi uygun görülmüştür. Safsızlık iyonu olarak Cr³⁺ ve Mn²⁺ katkılı kristalin detaylı sıcaklık çalışmaları 12-300 K sıcaklık aralığında X-bant EPR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Uygulanan dış DC manyetik alanın kristal eksen takımıyla ara bir açı yöneliminde ve iki farklı tarama bölgesinde spektrumlar sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. İki tarama bölgesinden birincisi 0-4000 Gauss aralığı olup kayıt edilen spektrumlardan bazıları Şekil 4.16. da görülmektedir. Şekilde farklı manyetik merkezlerden kaynaklanan iki pik görülmektedir. Piklerden şiddet bakımından diğerine oranla büyük olanı 0-1500 Gauss manyetik alan bölgesinde sıcaklığa bağımlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu pikin kaynağı 600 Å kalınlığında CrO₂ ince filmidir. Bu örnek esas araştırma konusu olan spinel yapıdaki kristalin soğurma şiddetinin sıcaklıkla gösterdiği değişikliğin kıyaslanabilmesi amacıyla aynı anda tutucu üzerinde kaviteye yerleştirilmiştir. Pikin soğurma şiddeti ve çizgi genişliğinde sıcaklıkla değişim gözlenirse de safsızlık iyonları katkılı ZnAl₂S₄ bileşiğinden kaynaklanan sinyallerde tespit edilen değişiklikleri göreceli olarak karşılaştırma imkanı vermektedir. Kristalde katkılı bulunan Cr³⁺ iyonlarından kaynaklanan 31 adet aşırı ince yarılma pikinin oluşturduğu zarf eğrisi tam olarak 3388 Gauss manyetik alan bölgesinde açığa çıkmakta, rezonans alanında sıcaklığa bağımlı herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Zarf eğrisinin oda sıcaklığı çalışmalarında daha önceden $g \approx 2$ olarak hesaplanan Lande yarılma faktörü değerinde sıcaklıkla herhangi bir değişim tespit edilmemiştir. Soğurma şiddetinde ise sıcaklığa bağımlı olarak değişim kolaylıkla fark edilmektedir. Mn²⁺ iyonundan kaynaklanan aşırı ince yarılma pikleri bu tarama bölgesinde şiddetlerinin diğer piklere oranla çok az olmasından dolayı görülememektedir.

Cr³⁺ ve Mn²⁺ iyonlarından kaynaklanan piklerin detaylı olarak incelendiği ikinci bölge 3150-3650 Gauss tarama alanıdır. İkinci tarama alanı bölgesinden kayıt edilen spektrumlardan bazıları Şekil 4.17. de görülmektedir. Cr³⁺ iyonundan kaynaklanan çok sayıda aşırı ince yarılma pikinin görülebilmesi için modülasyon



Şekil 4.16. (10-300) K sıcaklık aralığında ZnAl_2S_4 bileşiği ve CrO_2 ince filminden kaydedilen deneysel X-bant ESR spektrumlarından bazıları.

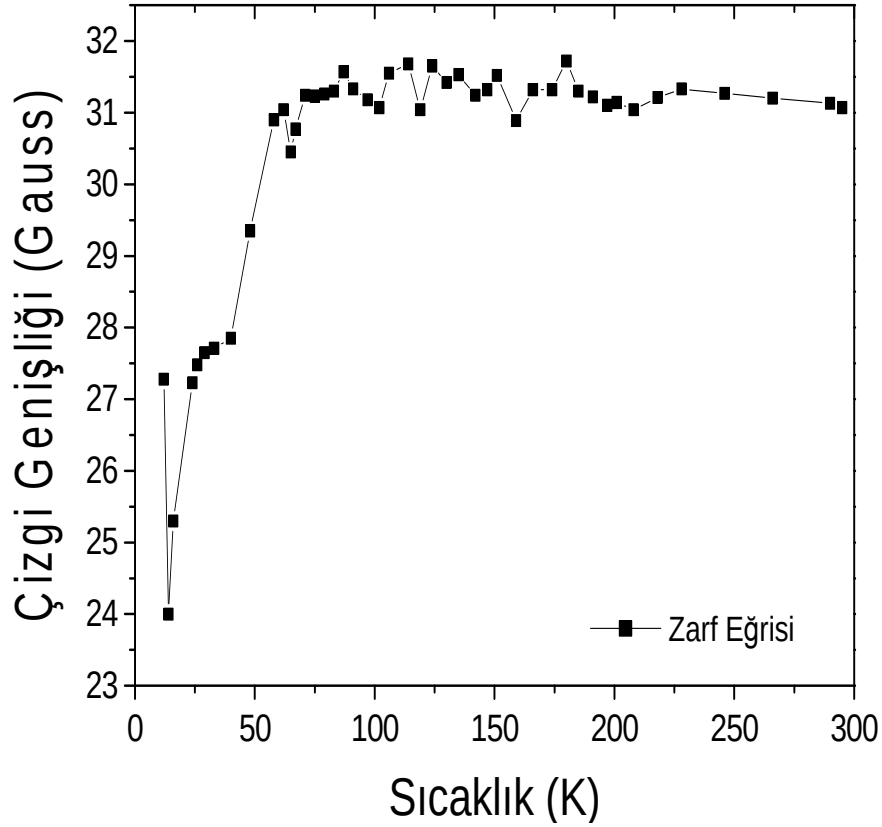
alanı 1 G değerine düşürülmüştür. Mn^{2+} iyonundan kaynaklanan aşırı ince yarılmalar bu ikinci tarama bölgesinde rahatlıkla görülmektedir. Düşük sıcaklık bölgesine gidildikçe her iki iyondan katılan piklerin soğurma şiddetlerinde ve



Şekil 4.17. (10-300) K sıcaklık aralığında ZnAl_2S_4 bileşiğinden kaydedilen deneysel X-bant ESR spektrumlarından bazıları.

çizgi genişliklerinde önemli değişiklikler gözlenmektedir. Sıcaklık düştükçe Mn iyonundan kaynaklanan aşırı ince yarılmaya piklerinin şiddeti azalmakta ve gittikçe

görülmez hale gelmektedirler. Bu durum sıcaklık düştükçe Mn atomu etrafında gezinen elektron sayısında azalma olduğunu göstermektedir. Cr iyonu bölgesinde ise çizgi genişlikleri sıcaklık düştükçe artmakta çoklu yapı tek bir pik haline dönüşmektedir. Zarf eğrisinin çizgi genişliğinin sıcaklıkla değişimi birinci tarama bölgesinden kayıt edilen spektrumlardan tespit edilmiş ve Şekil 4.18. de verilmiştir.

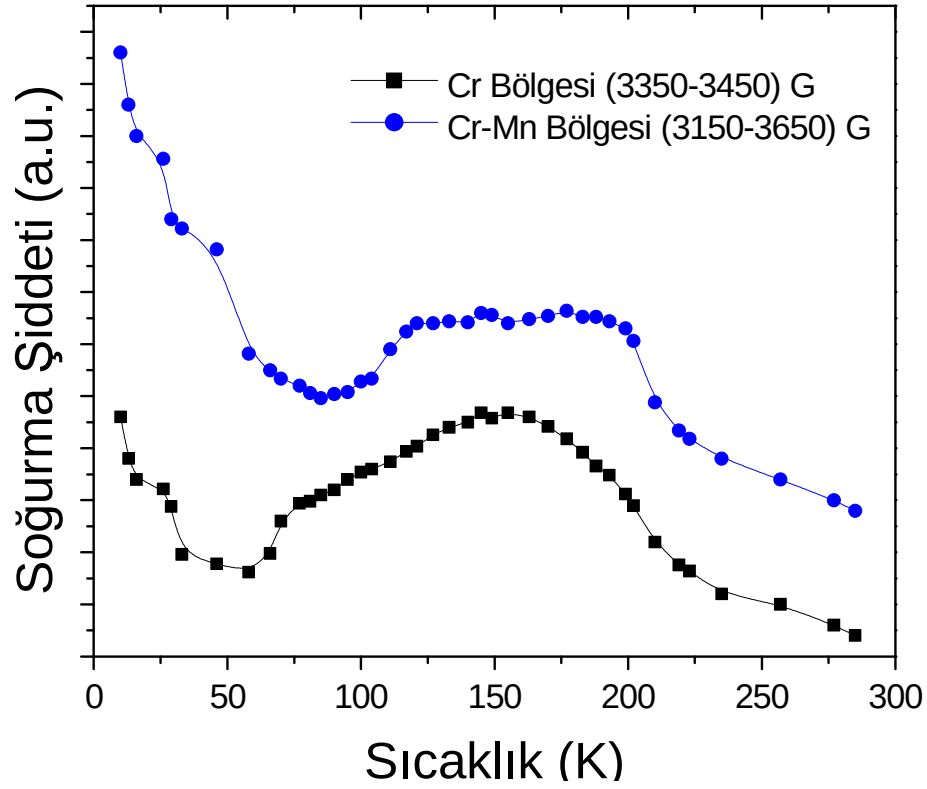


Şekil 4.18. Zarf eğrisinin çizgi genişliğinin sıcaklık bağımlılığı.

Şekilde görüldüğü üzere zarf eğrisinin çizgi genişliği 60 K sıcaklık değerine kadar 31 G civarında değer alırken bu sıcaklık değerinin altında hızlı bir düşüş göstermekte ve 14 K değerinde 24 Gauss'luk bir değerden sonra yeniden artışa geçmektedir. Ancak yeniden artış eğilimin kesin bir şekilde belirtilebilmesi için daha fazla veriye ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci tarama bölgesinde kayıt edilen Cr atomundan kaynaklanan aşırı ince yarılmaya sinyalleri arasındaki ortalama pik mesafelerinin sıcaklık bağımlılığı araştırılmıştır. Pikler arasındaki mesafelerin sıcaklıkla önemli bir değişim göstermeyip (3.09-3.16) Gauss aralığında değerler aldığı saptanmıştır.

Cr ve Mn atomundan kaynaklanan sinyallerin soğurma şiddetlerinin sıcaklık bağımlılığı Şekil 4.19. da görülmektedir. Zarf eğrisini oluşturan çoklu piklerin

soğurma şiddetlerinin sıcaklık bağımlılığı 3350-3450 manyetik alan bölgesindeki EPR spektrumlarının ikinci integralleri alınmak suretiyle tespit edilmiştir. Çoklu bölgenin yanı sıra Mn atomundan kaynaklanan pikleride içine alan ikinci tarama bölgesinin tamamındaki spektrumlarında ikinci integralleri alınmıştır. Elde edilen



Şekil 4.19. Cr³⁺ ve Mn²⁺ piklerinin soğurulma şiddetlerinin sıcaklık bağımlılığı.

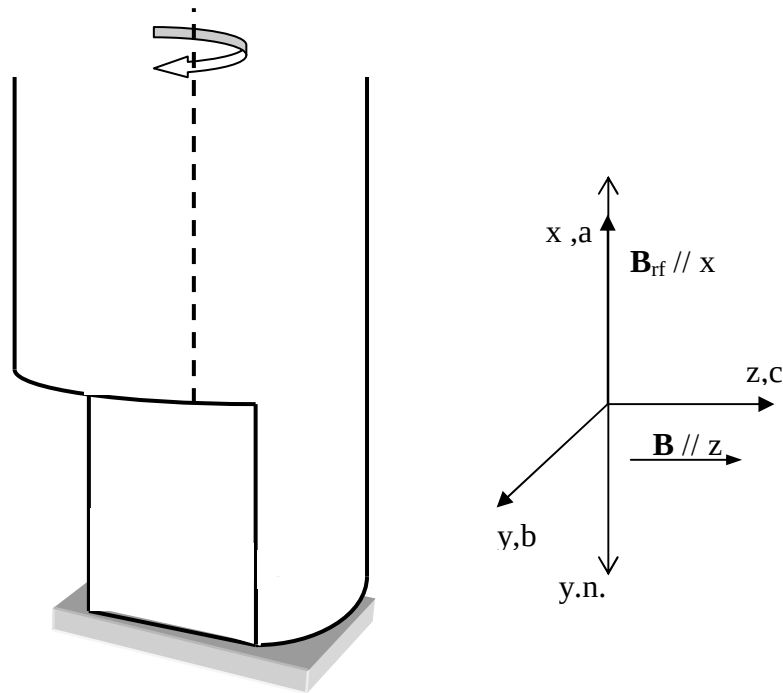
değerlerden Cr-Mn spektrumlarına ait ortak bir soğurma şiddeti grafiği aynı şekilde verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr³⁺ piklerinin soğurma şiddeti paramanyetik örneklerden beklenildiği üzere 160 K değerine kadar artış gösterirken bu sıcaklık değerinin altında 60 K kadar bir düşüş sergilemektedir. Cr-Mn ortak bölgesi içinde hemen hemen aynı eğilim söz konusudur. Bu durum 60-160 K sıcaklık aralığında örnekteki Cr³⁺ safsızlık iyonlarının konsantrasyonunda değişiklik olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Üç değerlikli Cr iyonunun konsantrasyonunda ki azalmanın nedeni bu iyonun değerliğinin değişmesinden kaynaklanabilir. Bu değerlik değişmesi için yapının normal spinel yapı ile ters spinel yapı arasında bir geçiş yapması ile ilgili olmalıdır. Bu değişim dinamik de olabilir. İster statik, ister dinamik olsun, spinelde ki iki ve üç değerlikli iyonlar arasındaki elektron alışverişinin gerçekleşmesi iyonların değerliğini de değiştireceği için ESR spektrumlarını derinden etkileyeceği açıktır.

Hem üç değerlikli Cr iyonunun ve hem de iki değerlikli Mn iyonunun verdiği ESR sinyalinde aynı sıcaklık bölgesinde görülen bu değişme her iki iyonun da komşu metal iyonu ile elektron alışverişi içinde oldukları yorumu ile çok tutarlı gözükmemektedir. Bu bulgular incelenen kristalin sözü edilen sıcaklık aralığında önemli oranda bir faz geçişi sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu konunun iyice aydınlatılabilmesi için çok daha ayrıntılı araştırmalara gerek olduğu açıktır.

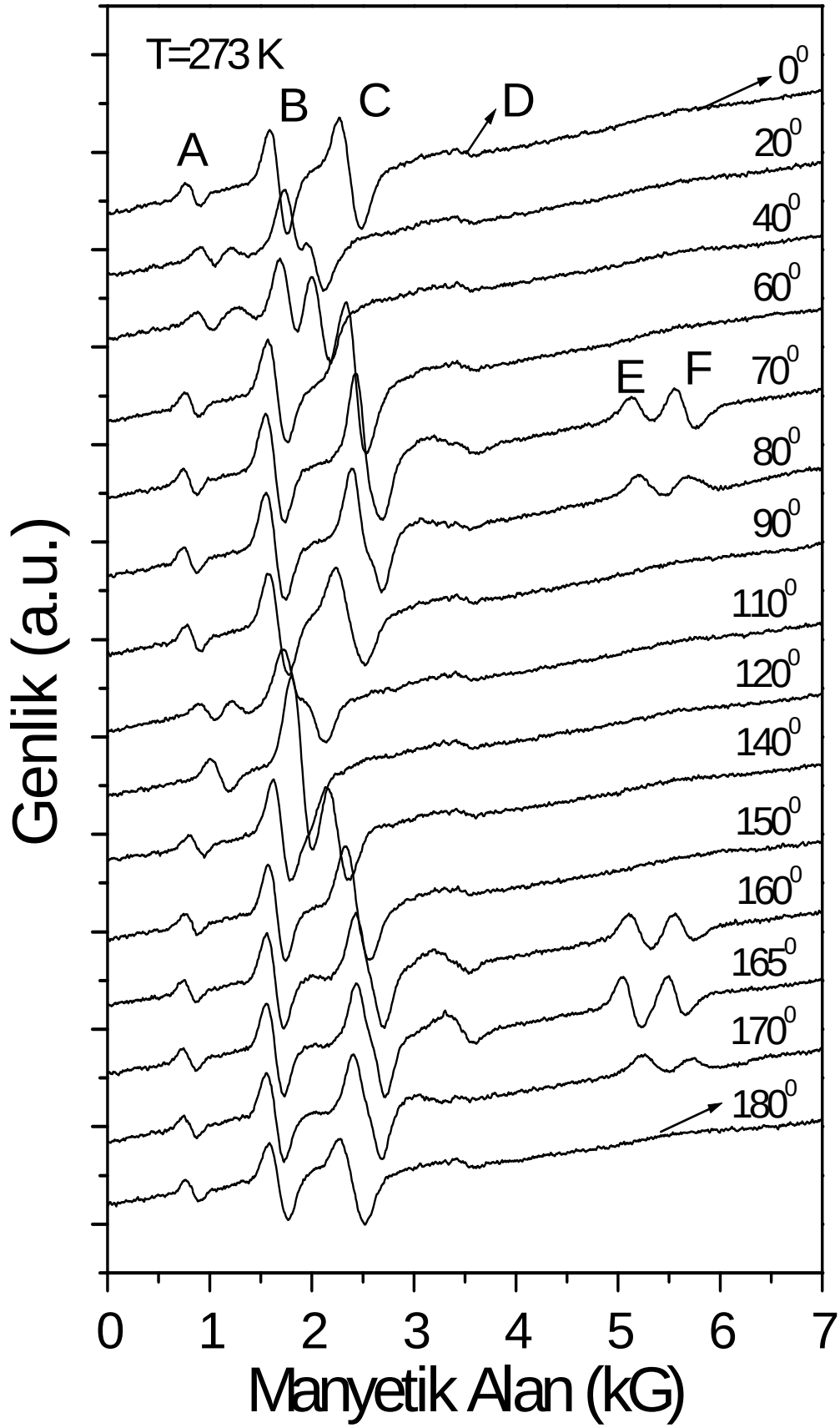
4.3. Fe^{3+} Katkılı TlGaS_2 Bileşiğı

Monoklinik kristal yapısında ki TlGaS_2 bileşiğinin oda sıcaklığında yapılan X-bant EPR ölçümlerinde rezonans alanlarının manyetik alana bağımlılığı araştırıldı. Bu amaçla düzgün bir dikdörtgen plaka şeklinde biçimlendirilen örnek, tutucuda değişik mevkilere yerleştirilerek bir gonyometre ile seçilen laboratuar eksen takımına göre (100) düzleminde 360 derece çevrildi. Bu mevkilerden birincisi, dış manyetik alanla x-ekseni doğrultusunda ki yüzey normalinin(y.n.) dik açı yaptığı pozisyon Şekil 4.20. de görülmektedir.



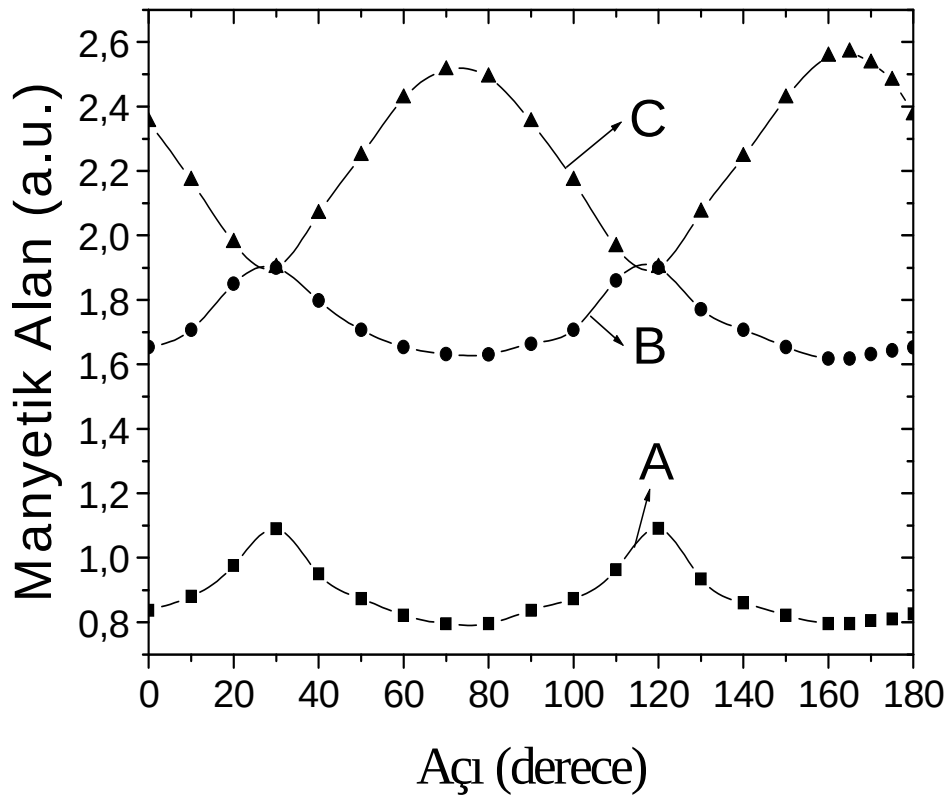
Şekil 4.20. Örnek geometrisi ve kristal eksen takımının laboratuar eksen takımına göre değişik yönelimlerini sağlayan gonyometreye yerleştirilme biçimleri Gonyometre (x,y,z) kristal eksen takımına göre (100) düzleminde saat yönünde çevrilmiştir.

Şekilde görülen pozisyona göre yapılan ölçümlerden 0-180 derece aralığında kayıt edilen EPR spektrumlarından bazıları Şekil 4.21. de verilmektedir. Manyetik alanın laboratuar eksen takımına göre 0° olduğu açıda alınan spektruma dikkat edilirse 0-7000 G aralığında 4 adet ESR soğurma piki göze çarpmaktadır. Bu piklerden D harfi ile temsil edilen 3458 G rezonans alanında ortaya çıkan ve şiddet bakımından en zayıf olan pikin manyetik kaynağı örnek olmayıp kaviteden gelmektedir. Bu yüzden örnek hakkında yapılan değerlendirmelerde dikkate alınmamıştır. C harfi ile temsil edilen en şiddetli olanı ise 2351 G değerinde açığa



Şekil 4.21. TlGaS_2 kristaline ait manyetik alanın (100) düzleminde çevrilmesi ile oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları.

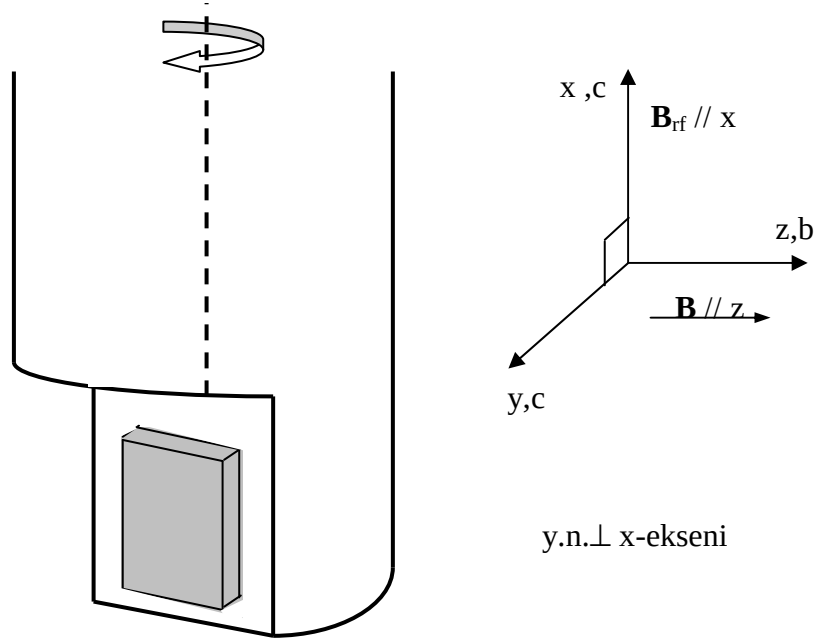
çıkılmaktadır. Şiddet olarak ikinci ve üçüncü sıradaki pikler ise 1654 G ve 816 G rezonans alan değerlerinde gözlemlenmektedirler. Bu pikler sırasıyla B ve A harfleri ile temsil edilmektedirler. Kaydedilen üç pik için de manyetik alan anizotropik bir davranış sergilemektedir. Manyetik alanın laboratuvar eksen takımına göre 30^0 açı yaptığı durumda şiddet bakımından birinci ve ikinci sırada bulunan piklerin iç içe geçtiği ve gözlemlenen toplam pik sayısının ikiye düştüğü göze çarpmaktadır. Bu durum 120 derecede ve Şekil 4.21. de görülmemesine rağmen 205 ve 295 derecelik açı değerlerinde tekrarlanmaktadır. Manyetik alanın 30 dereceden 70 dereceye geldiği durumda ise yaklaşık 5200 G ve 5620 G değerlerinde şiddetleri birbirinden çok az fark eden iki pik daha açığa çıkmaktadır. Bu pikler E ve F harfleriyle temsil edilmekte olup 90 derecede alınan spektrumda gözlenmemekte, tekrar açığa çıktıkları açı değerleri ise 160^0 ve 255^0 olarak belirlemektedir. Sonuç olarak tüm spektrumlarda gözlemlenen toplam pik sayısının 5 olduğu netlik kazanmaktadır.



Şekil 4.22. X-bant Fe^{3+} iyonu anizotropik EPR piklerinin rezonans alanlarının açısal bağımlılığı, dış manyetik alan (100) düzleminde çevrilmiştir.

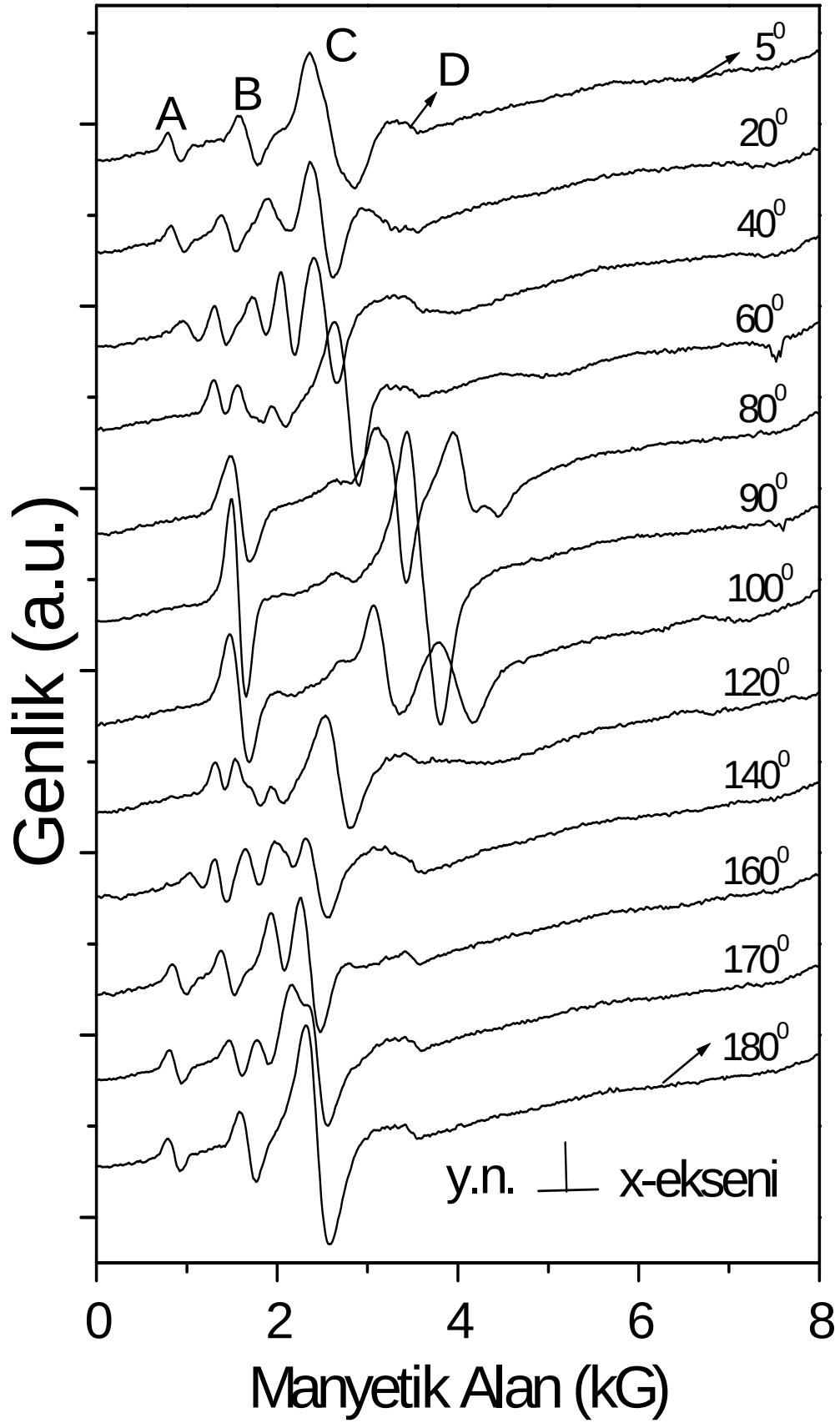
Şekil 4.22. de A,B,C ile temsil edilen anizotropik piklerin kristalin laboratuvar ve kristal eksen takımına göre (100) düzleminde 0-180 derece aralığında çevrilmesi ile

gösterdikleri açısal bağımlılık verilmektedir. A, B ve C piklerinin manyetik alanın 30 ve 120 derecelik değerlerinde maksimum ve minimum göstermektedirler. Manyetik alanın 360 dereceye tamamlandığı durumda bu üç pikin yanı sıra E ve F piklerinin de 90 derecelik bir ayna simetrisine sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.23. Kristal eksen takımının uygulanan dış manyetik alan doğrultusuna göre ikinci yönelimi. Gonyometre (x,y,z) laboratuvar eksen takımında (100) düzleminde saat yönünde çevrilmektedir. Örneğin yüzey normali x-eksenine diktir.

Örneğin tutucu üzerinde yerleştirildiği ikinci yönelim Şekil 4.23. de görülmektedir. Tutucunun alt ucu yerine yan yüzeye paralel olarak yerleştirilen örneğin yüzey normali ile x-ekseni arasında yaptığı açı daima dik kalmaktadır. Başka bir deyişle örneğin uzun kenarı laboratuvar x-ekseninin doğrultusuna paralel durmaktadır. Bu yönelimde kayıt edilen X-bant EPR spektrumlarından bazıları Şekil 4.24. de verilmektedir. Birinci yönelimde gözlemlenen A,B ve C pikleri yine ilk olarak göze çarpmakta ve ilerleyen açı değerlerinde başka ilave piklerin de açığa çıktığı görülmektedir. Özellikle manyetik alanın laboratuvar eksen takımına göre 40 ve 140 derece açı yaptığı spektrumlara dikkat edilirse toplam 5 adet pik göze çarpmaktadır. Ancak her halükarda gözlemlenen pik sayısı 5'i aşmamaktadır. Bu durum farklı iki yönelim için kayıt edilen rezonans piklerinin manyetik kaynağının köşelerinde sülfür atomu bulunan dörtyüzlülerin merkezinde katkılı bulunan Fe^{3+} iyonu olduğunu işaret etmektedir. Fe^{3+} iyonunun hem elektronik(S) hem de toplam açısal spin(J) değeri 5/2 olup toplam enerji seviyesi $(2J+1)$ kuralına göre altıya



Şekil 4.24. TlGaS_2 kristalinin oda sıcaklığında tutucuda yerleştirildiği ikinci yönelime göre kaydedilen EPR spektrumları.

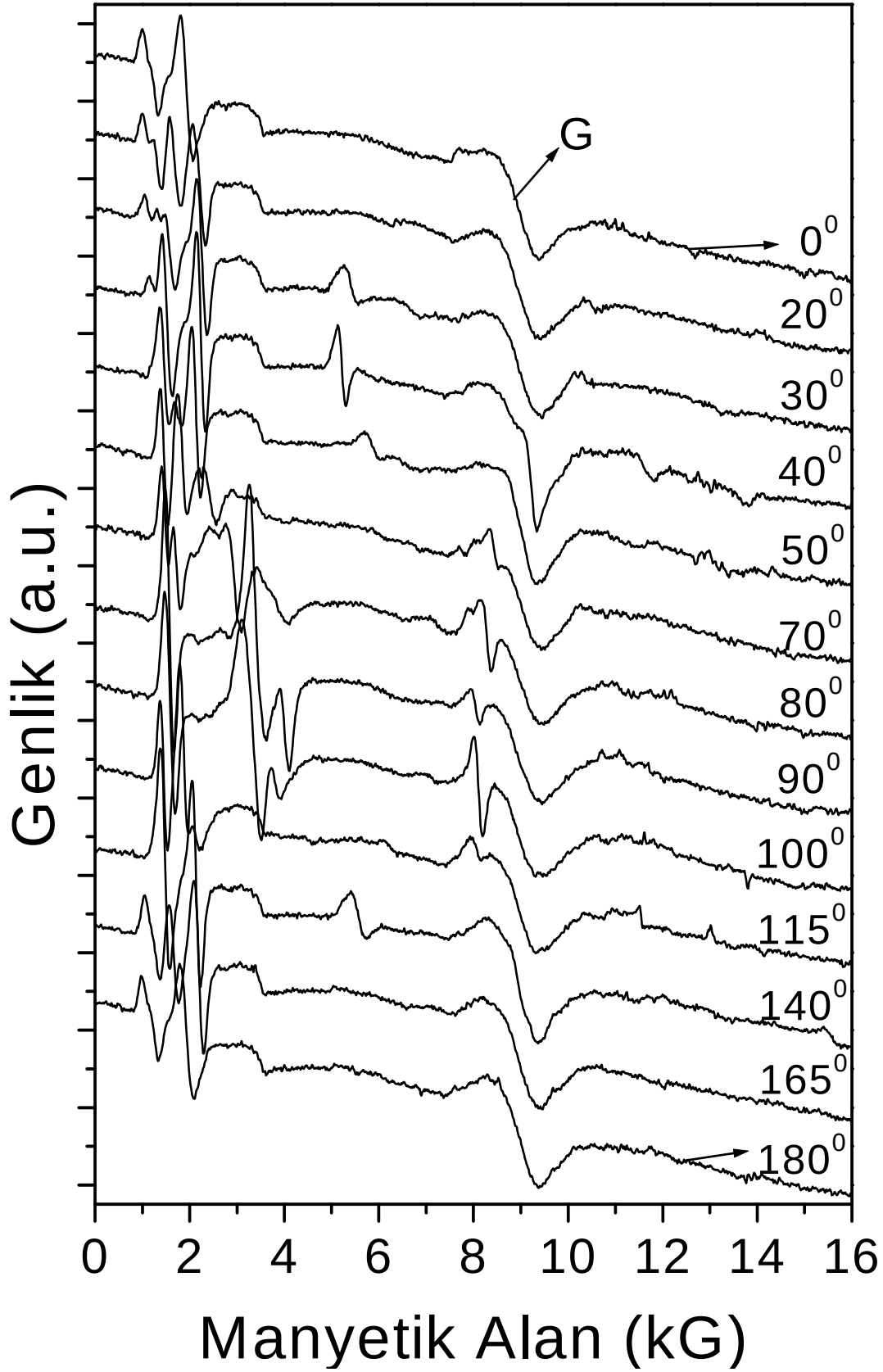
yarılmaktadır. Bu durumda izinli geçiş sayısı 5 adet olacaktır.

Yapılan bir çok açı değerindeki ölçümlerde gözlenen pik sayısının beşin altında olması kristal alandan kaynaklanan ince yapı etkileşmesinin varlığını göstermektedir. Geçişlerden bazıları kristal alanın açıya bağımlılığından dolayı ya hiç gerçekleşmemekte ya da üst üste bindiğinden dolayı her zaman 5 adet olarak görülememektedir. Kristalin her iki pozisyonundan elde edilen spektrumlardan hiç birisinde kayda değer şiddette yasak geçişlerden kaynaklanan rezonans piklerine rastlanmamıştır.

Kristalin tutucu üzerinde yerleştirildiği pozisyon sadece iki ile sınırlı bırakılmamış üçüncü ve dördüncü yönelimler de araştırılmıştır. Şekil 4.23. de görülen durumundan farklı olarak kristal laboratuvar eksen takımına göre y-ekseni etrafında ilk önce 45 derece daha sonra 90 derece çevrilmiştir. Bu şekilde üçüncü ve dördüncü yönelimler sağlanmıştır. Durgun manyetik alan için ilk iki yönelimde uygulanan maksimum 0-8000 Gauss tarama aralığı yerine 0-16000 Gauss arasında ki geniş bir bölge yasak geçişlerin gözlenmesi nedeniyle uygun görülmüştür. Yine oda sıcaklığında kristalin Şekil 4.23. de görülen ikinci yöneliminden 45 derece çevrilmesi ile oluşturulan üçüncü pozisyonundan elde edilen ESR spektrumlarından bazıları Şekil 4.25. de görülmektedir. Spektrumlara bakıldığında ilk dikkati çeken 9000 Gauss civarında G harfi ile adlandırılan geniş bir pikin bulunmasıdır. Ancak bu pik için manyetik merkez $TlGaS_2$ kristali olmayıp kavitede ki istenmeyen safsızlıklardır. Bu sebepten örneğin manyetik özelliklerinin araştırılmasında dikkate alınmamaktadır. İlk iki mevkiden kaydedilen spektrumlarda görülmemesinin nedeni ise bu pikin rezonans alanlarının tarama alanı bölgesinin dışına taşmasıdır.

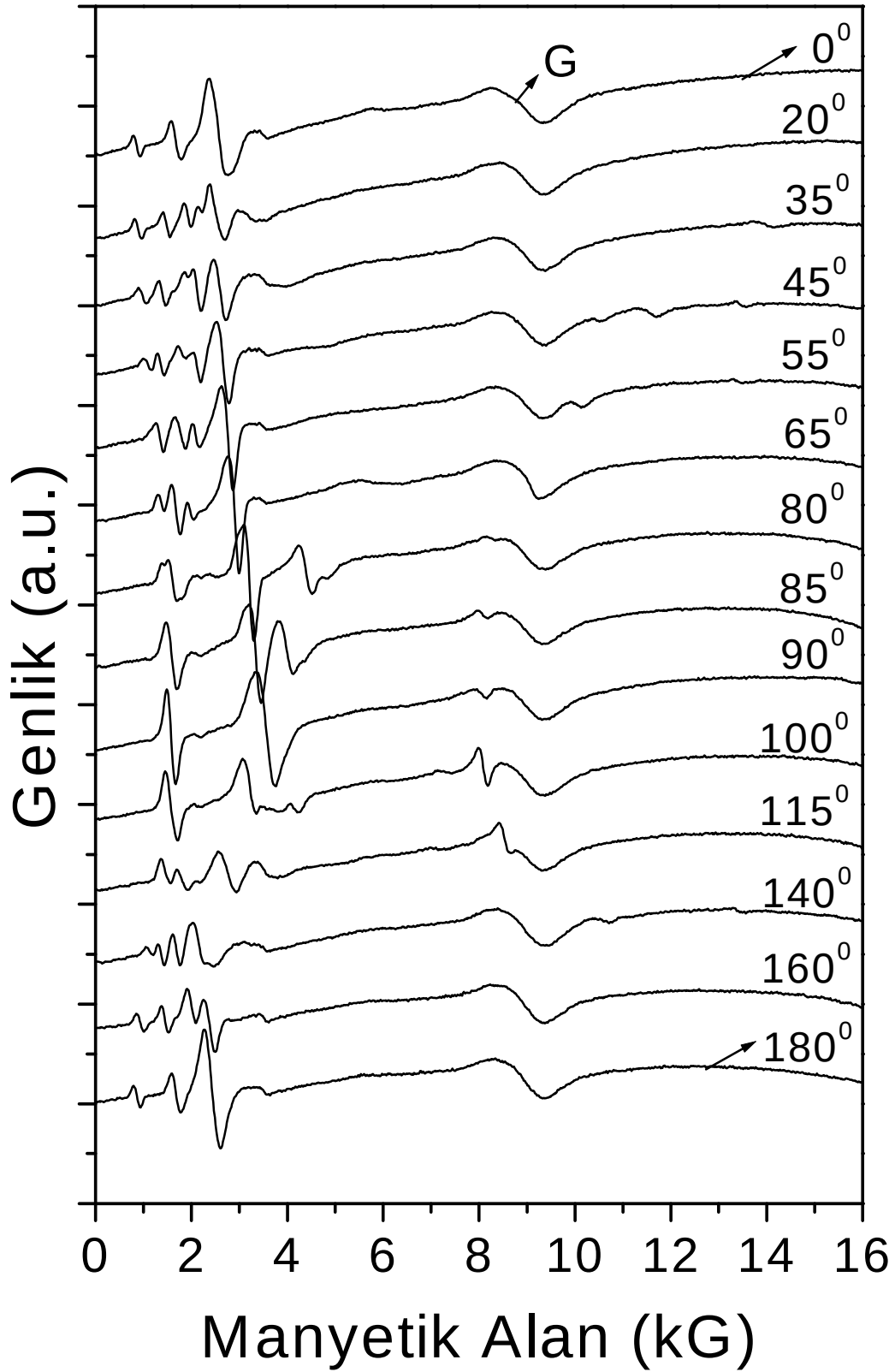
Durgun manyetik alanın laboratuvar eksen takımına göre 30-50 derece aralığında ki yöneliminde kayıt edilen spektrumlarda 5000 Gauss civarında bir pik gözlemlenmektedir. Pik açıya bağımlılık göstermekte olup 55 derecede kaybolmaktadır. Açı 120 ve 165 derece olduğunda ise yeniden ortaya çıkmakta ancak pikin çizgi genişliği ve genliğinde farklılıklar göze çarpmaktadır. Yine durgun manyetik alanın laboratuvar eksen takımına göre 65-115 derece aralığındaki yönelimlerinde 8000 Gauss civarında açıyla bağımlılık gösteren başka bir pik açığa çıkmaktadır. Bu pikin şiddetinde de açıyla bağımlılık görülmektedir. Örnekten

kaynaklanan izinli geçişlerin genelde 0-3500 G aralığında gözlemlendiği dikkate alındığında, bahsedilen her iki pikinde yasak geçişlerden kaynaklanma olasılığı



Şekil 4.25. TlGaS_2 kristalinin oda sıcaklığında tutucuda yerleştirildiği üçüncü yönelimden kaydedilen EPR spektrumları. Manyetik alan (100) laboratuvar düzleminde çevrilmiştir.

büyüktür. Kristalin tutucu üzerinde yerleştirildiği dördüncü ve son pozisyonundan elde edilen ESR spektrumlarından bazıları Şekil 4.26. da görülmektedir.



Şekil 4.26. TlGaS₂ kristalinin oda sıcaklığında tutucuda yerleştirildiği dördüncü yönelimden kaydedilen EPR spektrumları. Manyetik alan (100) laboratuvar düzleminde çevrilmiştir.

Şekil 4.26. da daha önceki mevkilerde kayıt edilen spektrumlarda gözlemlenmiş ve kristalden kaynaklanan A,B,C harfleri ile tanımlanan izinli geçişlerin yanı sıra kaviteden kaynaklanan D ve G harfleri ile tanımlanan pikler yine ilk bakışta göze çarpmaktadır. Bu piklere ilave olarak manyetik alanın laboratuvar eksen takımına göre 35 ve 45 derecelik yönelimlerinde 10000-16000 G tarama alanı bölgesinde yasak geçişlerden kaynaklanan ve izinli geçiş pikleriyle karşılaştırıldığında daha az şiddetli olan pikler görülmektedir. Bu pikler de anizotropik karakter sergilemektedir. Yine üçüncü mevkiden alınan spektrumlarda da kayıt edilen ve yaklaşık 8000 G manyetik alan değerinde gözlemlenen anizotropik pik durgun manyetik alanın 80-120 derece arasında ki yönelimlerinde açığa çıkmaktadır.

Birinci yönelim haricinde ki pozisyonlardan alınan spektrumlardan Şekil 4.22. de olduğu gibi her bir pik için rezonans alanlarının açığa bağımlılığını gösteren bir grafik çizdirilmesi mümkün görülmemektedir. Bu duruma sebep olarak piklerin açıyla birlikte ya çok çabuk kaybolması ya da diğer geçiş pikleriyle üst üste binerek ayırt edilememesi söylenebilir.

Monoklinik $TlGaS_2$ kristalinin için X-bant EPR ölçümleri yalnız oda sıcaklığında değil 40 K'e kadar inilen düşük sıcaklıklarda da yapılmıştır. Ancak kayıt edilen rezonans sinyallerinde kayda değer değişiklikler gözlenmemiştir. Bu nedenle düşük sıcaklık çalışmaları hakkında detaylı bilgi verilmesine gerek görülmemiştir.

Sonuç olarak kristal alan simetrisi hakkında güvenilir bir değerlendirme yapabilmek için incelenen örnek uygulanan durgun manyetik alan içinde dört değişik kristal eksenleri doğrultusunda çevrilmiş, spektrumlar açığa ve manyetik alanın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Bileşiğin kübik simetrisinin belirli yönelimlerde tetragonal veya trigonal bozunmalar gösterdiği tahmin edilmiştir. Bu durumların hangisini doğru olduğunun tespiti için teorik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan tez çalışmasında incelenen diğer iki örnekte olduğu gibi “Matlab” bilimsel dili kullanılarak bilgisayar programı yazılmıştır. Program S-taban durum iyonu olan Fe^{3+} ün sahip olduğu elektronik spin ($S=5/2$) değerinden dolayı Zeeman ve ince-yapı etkileşmesi terimlerini içeren $(2S+1) \times (2S+1) = (6 \times 6)$ kare bir enerji matrisi

oluşturmakta diyagonalizasyon metodunu kullanarak enerji seviyeleri arasında mümkün olan geçişleri araştırmaktadır. Maalesef yapılan tüm teorik çalışmalara rağmen deneysel spektrumlarla teorik spektrumlar arasında belirli bir kaç kristalografik yönelim dışında tatmin edici şekilde uyum sağlanamamıştır. Bu durum kristal içine katkılanan manyetik merkezlerin maruz kaldığı simetri hakkında şüphe uyandırmaktadır. Anlaşıldığı kadarıyla safsızlık olarak örnek içine ekilen Fe iyonları yerel kristal alanı önemli oranda bozmaktadır. Bir birim hücrede çok sayıda değişik doğrultulara yönelmiş dörtyüzlülerin bulunduğu da dikkate alındığında simetrinin tam olarak doğru bir şekilde belirlenmesinin nedenli güç olduğu anlaşılır. Ancak bölgesel değerlendirmeler ve spektrumların açısal davranışları bu dörtyüzlülerin kristalografik eksenlerin dışında bir doğrultuda uzadığına işaret etmektedir. Sonuç olarak kesin bir kanıya varılmadan önce örnek üzerinde incelemelerin devam ettirilmesi gerekmektedir.

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında Heusler alaşımı yapısındaki YBiPt kristali ve spinel yapısındaki ZnAl_2S_4 ile TlGaS_2 bileşikleri EPR tekniği kullanılarak incelendi. Bunlardan Er^{3+} iyonu katkılı yarı-metalik YBiPt bileşiği için yapılan X-bant EPR ölçümlerinde iki adet anizotropik EPR piki gözlemlendi. Pikler 30 K sıcaklığının altında ki değerlerde 1-3 kG manyetik alan bölgesinde kristalin yönelimine bağlı olarak açığa çıkmaktadırlar. Her iki pikin de $^{167}\text{Er}^{3+}$ ($I=7/2$) izotopunun elektronik ve çekirdek spinleri arasındaki aşırı-ince yapı etkileşmesinden kaynaklanan 8 adet aşırı-ince yarıлма piklerine sahip olduğu görüldü. Bu örnekte aşırı-ince yarıлма sabiti $A=75$ Gauss olarak ölçülmüştür. Piklerin çizgi şeklinin metalik özelliği gösteren maddelerden kayıt edilen Dysonian biçiminde olması kristalin daha önceden bilinen iletkenlik karakteri ile uygun bir durum sergilemiştir. Her iki pikin sergilediği açısallık bağımlılık manyetik iyonun kristal içinde bulunan Y atomlarının yerine yerleştiğini göstermiş ve kristalin kübik simetride olduğu gerçeğini tamamen ortaya çıkarmıştır. Toplam açısallık momentum değeri $J=15/2$ olan Er^{3+} iyonlarının durgun bir manyetik alanın etkisinde enerji seviyelerinde 16 adet yarıлма olmaktadır. Yapılan bir literatür [Martins et al,1995] araştırmasında bu seviyelerin kristal alanın etkisi ile 3 adet dörtlü ve 2 adet ikili gruba ayrıldığı ve dörtlü gruplardan birinin taban durum seviyelerini oluşturduğu ortaya çıkarılmıştır. Bir bilgisayar programı yazarak yaptığımız teorik analiz sonucu enerji seviyelerinin yukarıda ifade edilen davranışı sergilediği doğrulanmıştır. Bu hesaplamalara göre ESR spektrumlarında gözlenen iki anizotropik pikin taban durumunda ki dörtlü grubun enerji seviyeleri arasındaki izinli geçişlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Steven eşdeğer operatörleri kullanılarak oluşturulan kristal alan matrisi ile enerji seviyeleri arasındaki geçişler teorik olarak hesaplanan rezonans alanlarının deneysel değerlerle tam bir uyum içinde olduğu gösterilmiştir. Kübik kristal alan parametreleri Steven eşdeğer operatörleri için $B_4 = -5.68 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $B_6 = -6.64 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu parametreler Lea, Leask parametreleri cinsinden karşılıkları olan ve kaynak [Martin's et al,1996] da verilen W, x değerleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların literatürde verilen değerlerle iyi bir uyum gösterdiği saptanmıştır. Bu durum Q-bant EPR spektrumlarından elde edilen değerlerle de desteklenmiştir.

Buna ilave olarak yukarıda sözü edilen bileşik Gd^{3+} iyonu ile de katkılanarak kristal alan simetrisi daha detaylı bir biçimde araştırılmıştır. Gd^{3+} iyonu katkılı YBiPt bileşiği için her iki spektrometreden (X- ve Q-bantlar) alınan ölçümlerde oda sıcaklığında da gözlemlenen $g=1.99$ değerine sahip çok şiddetli izotropik bir pik tespit edilmiştir. Gerek serbest elektronun sahip olduğu $g_e=2.0023$ değerine yakın bir g değerine sahip olması gerekse de yüksek sıcaklıklarda gözlemlenebilmesi bir S-durum iyonu olan Gd^{3+} ($^8S_{7/2}$) iyonundan beklene bilinecek özelliklerdir. Yapılan düşük sıcaklık ölçümlerinde kayıt edilen piklerin Dysonian çizgi şekli sıcaklık düştükçe daha da belirgin hale gelmektedir. Yine izotropik Gd^{3+} sinyalinin çizgi genişliğinin sıcaklık bağımlılığı Gd^{3+} manyetik momentleri ve iletkenlik elektronları arasında gerçekleşen Korringa durulma etkisine ($dH_{pp}=a+bT$) atfedilmiştir. Çizgi genişliğinin sıcaklığa bağımlılığından çizdirilen eğrinin eğimi kullanılarak değiş tokuş etkileşme sabiti $J_{sf} \approx 100$ meV olarak hesaplanmıştır. Manyetizasyon ile orantılı olan Gd^{3+} pikinin şiddeti 140 K sıcaklık değerinin altında yaklaşık olarak paramanyetik iyonlar için Curie yasasına uyarken bu değer (140 K) üzerindeki sıcaklıklarda sinyal şiddetinin davranışı antiferromanyetik etkileşmelerin de var olduğunu göstermektedir. Yani bu sıcaklık bölgesinde mıknatıslanma Curie-Weiss yasası ile daha iyi bir uyum göstermektedir.

Bu tezde incelenen ikinci örnek ise Cr ve Mn katkılı $ZnAl_2S_4$ bileşiğidir. Cr^{3+} ve Mn^{2+} iyonları katkılı $ZnAl_2S_4$ spinel bileşiği sadece X-bant EPR spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Modülasyon alanının 10 G olduğu durumda kayıt edilen spektrumda, $g=1.996$ değerine sahip Cr^{3+} iyonundan kaynaklanan şiddetli bir pikin her iki tarafında 6 tane Mn^{2+} ($I=5/2$) iyonundan kaynaklanan $A=70$ G değerine sahip aşırı-ince yarıma pikleri gözlenmektedir. Modülasyon alanı 1 G'a düşürüldüğünde ise şiddetli pikin yapısında önemli değişiklikler görülmekte tek bir pik 31 adet aşırı-ince yarıma pikine dönüşmektedir. Bu yapının kaynağının Cr^{3+} iyonuna ait çiftlenimsiz elektronların spinleri ile oktahedral mevkide yer alan 6 tane komşu Al^{27} ($I=5/2$) atomunun çekirdek spinleri arasındaki etkileşme olduğu gösterilmiştir. Birbirinden oldukça net bir şekilde ayrılmış enerji seviyelerinin varlığı bileşiği lazer uygulamaları için iyi bir aday yapmaktadır. Safsızlık iyonlarının etrafındaki kristal alan simetrisinin tespiti EPR spektrumlarının açisal bağımlılığı incelenerek yapılmıştır. EPR spektrumlarında gözlenen 31 adet aşırı-ince yapı piklerinin

anizotropik özellik gösterdiği saptanmıştır. Kristalin değişik yönelimlerinde piklerin bazıları üst üste binmekte ve çizgi genişliğinde değişiklikler görülmektedir. Kübik kristal alanın etkisinin zayıf olduğu spektrumlarda herhangi bir ince-yapı etkileşmesinden kaynaklanan kayda değer bir durumun görülmediği söylenebilir. Yapılan düşük sıcaklık çalışmalarında her iki iyondan kaynaklanan piklerin rezonans alan değerlerinde değişiklik gözlenmemiştir. EPR verileri üzerinde yapılan bilgisayar analizi kristalin homojen ve düzgün bir yapısı olduğunu göstermiştir. Krom iyonuna ait manyetik elektronlar yine Cr^{3+} üzerinde % 98.6 oranında yerleşik iken mangan iyonuna ait çiftlenimsiz elektronlar % 20 oranında komşu atomlarla kovalent bağ yapmak için gezgin durumda bulunmaktadırlar. Cr^{3+} iyonu çevresinde yerleşik manyetik elektronlarla Al^{3+} iyonunun çekirdek spini arasında uzun mesafeli dipolar etkileşmeler meydana gelmektedir. Çizelge 4.6. da verilen $A_{\text{Cr-Al}} = 0.14$ anizotropik değer eşitlik 2.17 de yerine koyulduğunda paramanyetik elektronlarla Al^{3+} iyonu arasındaki ortalama uzaklık 3.7 Angstrom olarak hesaplanmıştır. Bu değer EPR ve X-ışını tekniklerinden elde edilen sonuçların büyük bir tutarlılık içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu netice daha önceden yapılan oktahedral mevkideki Al^{3+} iyonu ile Cr^{3+} iyonlarının yer değiştirdiği tahminleri ile de bağdaşmaktadır. Sıcaklığın yüksek değerlerde yerleşim özellikleri üzerinde kayda değer bir değişiklik meydana getirmediği, yani kristal simetrisinin önemli oranda kararlı olduğu anlaşılmıştır. Yani EPR incelemesi sonucu bu bileşiğin yüksek sıcaklık değerlerinde (160 K üzeri) normal spinel yapısında önemli sayılabilecek oranda bozukluk olmadığı söylenebilir. Ancak yapılan düşük sıcaklık çalışmalarında 60-160 K aralığında Cr^{3+} iyonu konsantrasyonunda kayda değer oranda düşme gözlenmiştir. Bu durum 60-160 K sıcaklık aralığında önemli faz geçişlerinin varlığına ve normal spinel yapıdan ters spinel yapıya dönüşüm olduğuna atfedilmiştir.

Son olarak Fe^{3+} katkılı monoklinik TlGaS_2 bileşiğinin X-bant EPR spektrumları dikdörtgen plaka şeklinde kesilen örneğin durgun manyetik alanla yaptığı 4 farklı yöneliminden kayıt edilmiştir. Örnek içinde kristal alanın çok etkili olduğu saptanmıştır. Tüm kristalografik yönelimlerden kayıt edilen ESR piklerinin sayısı genelde 2 ile 5 arasında değişmektedir. Kristal alanın bazı yönelimlerinde yasak geçişlerden kaynaklanan pikler de tespit edilmiştir. İzinli ve yasak geçişlerden kaydedilen piklerin hepsi anizotropik davranış sergilemektedirler. S-taban durum

iyonu olan Fe^{3+} ün elektronik spin değerinin $S=5/2$ olduğu hatırlanırsa kristal alan etkisi altında $2S+1$ kuralına göre enerji seviyeleri 6'ya yarılr ve mümkün olan izinli geçiş sayısı 5 olur. Bu nedenle izinli geçişlerden gözlemlenen tüm anizotropik piklerin manyetik kaynağının Fe^{3+} iyonu olduğu tahmin edilmiştir. Yasak geçişlerden kayıt edilen piklerin şiddetleri izinli geçişlerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. İzinli geçişlerde görülen pik sayısındaki değişiklik kristal anizotropiye ve kristal alanın etkisine bağlı olarak bazı geçişlerin ya hiç oluşmamasına ya da st üste binmelerine yorumlanmaktadır. Yine izinli geçiş piklerinin rezonans alanlarının anizotropisinin en açık biçimde gözlemlendiği spektrumlar örneğin şekil 4.16. da verilen birinci pozisyonundan kayıt edilmiştir. A,B,C harfleriyle adlandırılan sinyaller manyetik alanın yönelimine göre 90 derecelik bir ayna simetrisi göstermektedirler. Düşük sıcaklık alışmaları 40 K sıcaklığına kadar inmek suretiyle icra edilmiştir. Ancak tüm izinli ve yasak geçişlerden kayıt edilen EPR sinyalleri sıcaklığa bağımlı olarak kayda değer değişiklikler göstermemiştir. Paramanyetik iyonun sahip olduğu kristal alan simetrisi hakkında kesin bir değerlendirme yapılabilmesi için bilgisayar programı yazılmış ve kristal alan parametreleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bileşiğin kübik simetriden beklene bilecek karakteristik davranışları tam olarak sergilememesi neticesinde belirli yönelimlerde trigonal veya tetragonal bozulmalar olabileceği öngörülmüştür. Maalesef tüm durumlar üzerinde yapılan teorik çalışmalar arzu edilen seviyede sonuç sağlamamıştır. Kristalin sadece belirli yönelimlerinde teorik ve deneysel sonuçlar uyum göstermiştir. Safsızlık iyonu olarak katkılanan Fe^{3+} iyonlarının kristal alan yapısında önemli derecede bozulmalar meydana getirdiği sonucuna varılmıştır. Ancak teorik çalışmaların devam ettirilmesinde fayda görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Abdullaeva S.G., Abdullaev A.M., Mamedov K.K. and Mamedov N.T., Sov. Phys. Solid State, 26(2) (1984) 375-376
2. Abdullaeva S.G., Mamedov N.T., Mustafaev F.A., Salaev E.Yu., Phys. Status Solidi-A 82 (1984) K75
3. Abragam A. and Bleaney B., "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", (1986)
4. Abutalybov G.I. and Salaev E.Yu., Sov. Phys. Solid State, 28 (1986) 1231
5. Allakhverdiev K.R., Solid State Communications, Vol.111 No.1 (1999) 253-257
6. Bakhyshov A.E., Khalfov Z.D., Akhmedov A.M., Salmanov V.M. and Tagirov V.I., Sov. Phys. Semicond. 10 (1976) 1163
7. Berger S.R., J.Appl.Phys. 36 (1965) 1048
8. Berthold H.J., Kohler K., Anorg.Z. Chem. 475 (1981) 45
9. Broussel I., Fortin E., Kulyuk L., Popov S.M., Anedda A., Corpino R., J. Applied Physics 84(1998) 533-540
10. Broussel I., Fortin E., Kulyuk L., Popov S.M., Solid State Communications 99 (1996) 921-925
11. Caird A., Payne S.A., Staver P.R., Ramponi A.J., Chase L.L., Krupke W.F., IEEEJ. Quantum Elect. 24 (1988) 1077
12. Canfield P.C., Thompson J.D., Beyermann W.P., Lacerda A., Hundley M.F., Peterson E. and Fisk Z., J. Appl. Phys., 70 (1991) 5800
13. Dyson F. J., Phys. Rev. 98 (1955) 339
14. Feher G. and Kipp A.K., Phys. Rev. 98 (1955) 337
15. Fisk Z., Canfield P.C., Beyerman W.P., Thompson J.D., Hundley M.F., Ott H.R. and Felder E., Maple M.B., Lopez de la Torre M.A., Visani P. and Seaman C.L., Physical Review Letters, Volume 67 Number 23 (1991) 3310
16. Gasanly N.M., Aydınli A., Bek A. and Yılmaz I., Solid State Communications, Vol.105 No.1 (1998) 21-24
17. Gerlach W. and Stern O., Z.Physics, 8 (1921) 110

18. Hantias M.P., Anagnostopoulos A.N., Kambas K., Spyridelis J., Mat. Res. Bull. , 27 (1992) 25
19. Henderson B., Imbush G.F., Contemp. Phys., 29 (1988) 235
20. Henning J.C.M., Bongers P.F., Van Den Boom H., Voermans A.B., Physics Letters, 30A N5 (1969) 307-308
21. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A., Ves S.and Schnering H.G.v., Physical Review B, Vol.26 No.6 (1982) 3211-3221
22. Isaacs T.J., Hopkins R.H., J.Crystal Growth 29 (1975) 121
23. Ishikawa Y. and Noda Y., in Magnetism and Magnetic Materials, edited by C.D. raham, Lander G.H. and Rhyne J.J., AIP Conf. Proc. No. 24, p 145 (New York),1975
24. Kador L., Braun M., Allakhverdiev K.R., Salaev E.Yu., Optics Commun., 143 (1997) 62
25. Kalkan N., Kalomiros J.A., Hantias M. and Anagnostopoulos A.N., Solid State Communications, Vol.99 No.6 (1996) 375-379
26. Kittel C., Introduction to Solid State Physics – 7th ed. (John Wiley & Sons, N.Y., USA), 156. (1996)
27. Kolikova O.V., Moldovyan N.A., Popov S.M., Radautsan S.I. and Siminel A.V., Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32 Suppl.32-3 (1983) pp.586-587
28. Korkmaz M., Dupont M. and Aktaş B., J. Phys. Chem. Solids 45 (1984) 465
29. Korkmaz M.and Aktaş B., Phys. Stat. Sol. B 130 (1985) 743
30. Lea K.R., Leask M.J. and Wolf W.P., J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1381
31. Martins G.B., Rao D., Barberis G.E., Rettori C., Duro R.J., Sarrao J., Fisk Z., Oseroff S.and Thompson J.D., Phys. Rev.B 52 (1995) 349
32. Martins G.B., Rao D., Barberis G.E., Rettori C., Duro R.J., Sarrao J., Fisk Z., Oseroff S., Thompson J.D., Physica B, 223&224 (1996) 396
33. Mashke K., Levy F., Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III: Crystal and Sol. State Phys.,Springer, Berlin, 17 (1983) 19
34. Mazurak Z., Cisowski J., Heimann J., Nateprov A., Czaja M., Chemical Physics 254 (2000) 25-30
35. Moulton P.F., Bass M., Stitch M.L., Laser Handbook, 5 (1985) 203-288

36. Muller D., and Hahn H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 438 (1978) 258
37. Orton J.W., private communication, (1963)
38. Pagliuso P.G., Rettori C., Torelli M.E., Martins G.B., Fisk Z., Sarrao J.L., Hundley M.F., Oseroff S.B., *Phys. Rev. B* 60 (1999) 4176
39. Rabi I.I., Zacharias J.R., Millman S. and Kusch P., *Phys. Rev.*, 53 (1938) 318
40. Ramsey N.F., *Bull. Magn. Reson.*, 7 (1985) 94
41. Robinson R.A., Purwanto A., Kohgi M., Canfield P.C., Kamiyama T., Ishigaki T., Lynn J.W., Erwin R., Peterson E. and Movshovich R., *Physical Review B*, Volume 50 Number 13 (1994) 9595
42. Robinson R.A., Kohgi M., Osakabe T., Trouw F., Lynn J.W., Canfield P.C., Thompson J.D., Fisk Z. and Beyerman W.P., *Physical Review Letters*, Volume 75 Number 6 (1995) 1194
43. Song H-J., Yun S-H. and Kim W-T., *Solid State Communications*, Vol.94 No.3 (1995) 225-229
44. Song H-J., Yun S-H. and Kim W-T., *J.Phys. Chemistry of Solids* Vol.56 No.6 (1995) 787-790
45. Sybru N.N., Bogdanash M., Moldovyan N.A., *Infrared Phys.& Technology*, 37 (1996) pp.763-768
46. Stahl-Brada R., Low W., *Phys. Rev.* 116, (1959) 561
47. Uhlenbeck G.E. and Goudsmit S., *Naturwissenschaften*, 13 (1925) 953
48. Van Den Boom H. and Henning J.c. M., *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34 (1973) pp 1211-1216
49. Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E., *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley&Sons Inc. (1994)
50. Wood D.L., Imbush G.F., Macfarlane R.M., Kisliuk P., Larkin D.M., *J.Chem.Phys.* 48 (1968) 5255
51. Wyckhoff R.W.G., *Crystal Structures* 3 (1965) 75
52. Zavosky E. *J.Phys. U.S.S.R.*, 9 211 (1945) 245

ÖZGEÇMİŞ

09.12.1969 yılında Ankara’da doğdu. İlk,orta ve lise eğitimini sırasıyla Etlik İlkokulu, Etlik Kanuni Ortaokulu ve Ankara Lisesi’nde tamamladı. Üniversite öğrenimini Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Öğretmenliği bölümünden 1994’de mezun olarak tamamladı. Yaklaşık 4 yıl özel sektörde öğretmen olarak görev yaptıktan sonra 1997 yılında Fatih Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı ve 1999 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl G.Y.T.E Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora öğrenimine başladı.