

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

Fe^{3+} ve Cr^{3+} İLE KATKILANDIRILMIŞ TiO_2 (RUTİLE)
KRİSTALİNİN EPR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

Sümeyra GÜLER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2004

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

Fe^{3+} ve Cr^{3+} İLE KATKILANDIRILMIŞ TiO_2
(RUTİLE) KRİSTALİNİN EPR TEKNİĞİ İLE
İNCELENMESİ

Sümeyra GÜLER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Bulat RAMEEV

GEBZE
2004

ÖZET

Elektron Pramanyetik Tekniği ile krom katkılı rutile, TiO_2 tek kristali incelenmiştir. Spektrumlar X bandda (9.8 GHz) kaydedilmiştir. Elde edilen spektrumlarda, rutile içerisinde Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonları gözlenmiştir. Demir ve krom ile katkılı rutile (TiO_2) örneğinde Ti^{4+} iyonlarının yerini Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonları alır. Spin Hamiltonieni, aşırı ince yapı etkileşmesi ihmal edilerek, manyetik alan bağlı terim ve sıfır alan yarılma terimi olmak üzere iki terimden oluşur. Hamiltonien,

$$H = \beta H . g . S + D(S_z^2 - 35/12) + E(S_x^2 - S_y^2) + (a/6)(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - 707/16) \\ + (7/36) \times F [S_z^4 - (95/14)S_z^2 + 81/16]$$

olur. Burada S, S_x , S_y , S_z spin operatörleridir. D, E, g, a ve F deneysel olarak belirlenen Hamiltonien parametreleridir. Cr^{3+} için Hamiltonien ifadesi yukarıdaki Hamiltonien' in sadece birinci, ikinci ve üçüncü terimlerini içerir. Deney sonuçlarında belirlediğimiz bu parametreler;

Fe^{3+} için: D=7230 G, E=740 G, g=2, a=-300 G, F=240 G. Cr^{3+} için D=7200 G, E=1400 G ve g=1,98.

SUMMARY

Chromium-doped the single crystals rutile, TiO_2 have been investigated by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique. Spectrums were recorded at X band (9.8 GHz). The result of recorded spectrums, we have observed in rutile Fe^{3+} ions and Cr^{3+} ions. Iron and chromium in doped rutile (TiO_2) has substituted for Ti^{4+} ions as Fe^{3+} and Cr^{3+} . The spin Hamiltonian includes two terms which magnetic field depent term and zero-field term, without hyperfine splitting. Hamiltonian

$$H = \beta H . g . S + D(S_z^2 - 35/12) + E(S_x^2 - S_y^2) + (a/6)(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - 707/16) \\ + (7/36) \times F [S_z^4 - (95/14)S_z^2 + 81/16]$$

where S , S_x , S_y , S_z are spin operators. g , D , E , a , ve F are the experimentally determined spin-Hamiltonian parameters. For Cr^{3+} , first, second and third terms used. The result of experimantally data, spin-Hamiltonian parameters have described. These are;

For Fe^{3+} : $D=7230$ G, $E=740$ G, $g=2$, $a=-300$ G, $F=240$ G. For Cr^{3+} $D=7200$ G, $E=1400$ G and $g=1,98$.

TEŞEKKÜR

. Bana göstermiş olduğu her türlü destek ve yardımlarından dolayı, kendisinin engin bilgilerinden yararlanma fırsatı veren, danışmanım saygıdeğer Yrd. Doç. Dr. Bulat Rameev' e, ayrıca bana gösterdikleri destek ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Necati Ecevit, Yrd. Doç. Dr. H. Gülay Birkök, Arş. Görv. Dr. Fikret Yıldız ve Arş. Görv. Dr. Sinan Kazan' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca bana her zaman destek olan değerli aileme de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	Vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	Vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	İx
TABLolar DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS TEORİSİ	3
2.1. Elektron Spini	3
2.2. Manyetik Alanda Serbest Elektron ve Rezonans	4
2.3. g Faktör	6
2.4. Dipolar Etkileşme	7
2.4.1. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	8
2.5. Zeeman Enerji Anizotropisi	9
3. PARAMAGNETİK MALZEMELER	12
3.1 Geçiş Grubu İyonları	12
3.1.1. Demir Grubu İyonları	13
3.1.2. Yörünge Açısai Momentumunun Kısıtlanması (Quenching)	14
3.1.3. Spin-Orbit Bağlaşması ve Λ Matrisi	14
3.1.4. Kristal Alan Potansiyeli	16
3.2. Kristal Alan İçerisinde 3d Grubu İyonları	18
3.2.1. Oktahedral Alanda V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} (^4F , $L=3$, $S=3/2$)	21
3.2.2. Oktahedral Alanda Cr^{+2} ($3d^4$, ^5D , $L=2$, $S=2$)	22
3.2.3. Oktahedral Alanda Cr^{+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ($3d^5$, $^6S_{5/2}$, $L=0$, $S=5/2$)	23
4. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONAN TEKNİĞİ	25
4.1. EPR Spektrometresi	25
4.1.1. Mıknatıs Sistemi	25
4.1.2. Mikrodalga Kaynak Sistemi	26
4.1.3. Kavite Klavuz Sistemi	27
4.1.4. Rezonatör Sistemi	28

4.1.5 Modülasyon ve Algılama Sistemi	30
5. RUTİLE	32
5.1. TiO_2	33
5.1.2. Fiziksel Özellikleri	33
6. İYON İMPLANTASYONU	35
6.1. İyon İmplantasyon Cihazı	35
6.2. İyon İmplantasyon Teorisi	36
7. DENEY AŞAMALARI VE YORUMLANMASI	38
7.1. Örneklerin Hazırlanması	38
7.1.1. İmplantasyon Sonucu	38
7.2. EPR Ölçümlerinin Alınması	40
7.3. Ölçüm Sonuçları	45
8. SONUÇLAR	46
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	48
EK.1 Algoritma	
EK.2 Matlab Programı	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Manyetik alanda minimum ve maksimum enerji değerlerine sahip olacak şekilde manyetik dipol yönelimleri	4
2.2. Elektromanyetik enerjinin emilimi ile oluşan geçiş	5
2.3. Spin durumu enerjilerinin uygulanan manyetik alana bağlı olarak değişimi	5
2.4. Manyetik alanda $S=1/2$ için enerji seviyeleri	6
2.5. $l=1$, $s=1/2$ için toplam açısal momentum	7
3.1. Bir pozitif merkez iyonundan bir d mesafesindeki altı negatif iyonun oktahedral düzeni	17
3.2. F teriminin ikinci ve dördüncü derece kübik ve tetragonal alanların etkisi ile yarılmaları	19
3.3. F teriminin ikinci ve dördüncü derece kübik ve trigonal alanların etkisi ile yarılmaları.	20
3.4. D teriminin ikinci ve dördüncü derece kübik ve tetragonal alanların etkisi ile yarılmaları	20
3.5. D teriminin ikinci ve dördüncü derece kübik ve trigonal alanların etkisi ile yarılmaları.	21
4.1. Klistron	26
4.2. Dört kollu sirkülatör	28
4.3. TE_{102} modunda çalışan bir dikdörtgen kavite	29
5.1. Rutile birim hücre yapısı	33
6.1. iyon implantasyon cihazı	35
7.1. EPR ölçümlerinde malzemenin sisteme yerleştirilme şekilleri.	40
7.2. Rutile-1a örneği için farklı düzlemlerden spektrum örnekleri	41
7.3. Rutile-2a2 örneği için farklı düzlemlerde spektrum örneği	42
7.4. Rutile 1a örneği, inplane için rezonans alanı-açı verilerinin açısal sonuçları ve simulasyon sonuçları.	42
7.5. Rutile 1a örneği, outofplane1 için rezonans alanı-açı verilerinin açısal sonuçları ve simulasyon sonuçları	43

7.6. Rutile 1a örneği, outofplane2 için rezonans alanı-açı verilerinin açısal sonuçları ve simulasyon sonuçları	43
7.7. Rutile 1a örneği, inplane için rezonans alanı-açı verilerinin açısal sonuçları ve simulasyon sonuçları	44
7.8. Rutile 1a örneği, outofplane2 için rezonans alanı-açı verilerinin açısal sonuçları ve simulasyon sonuçları	44

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Demir grubu iyonlarının p etkin magneton sayıları	13
3.1. <i>Tetragonal</i> bozulmada enerji düzeyleri	24
3.2. <i>Trigonal</i> bozulmada enerji düzeyleri	24
4.1. EPR sistemi için tanımlı bandlar	25
5.1. Rutile site doğrultuları	32

1. GİRİŞ

Malzemeye paramanyetik özelliğini kazandıran manyetik dipoller, net elektronik ya da çekirdek açısal momentumundan kaynaklanır. Elektronların kazandırdığı manyetik dipoller ise net spin veya net yörüngesel momentten veya da bunların etkileşimlerinden kaynaklanır. Eşlenmemiş elektrona sahip maddeler, sahip oldukları spin momentinden dolayı paramanyetik özellik gösterirler. Bu paramanyetik malzemeler kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda, alan yokken rastgele yönelen elektron spinleri alanın etkisiyle alana paralel ve antiparalel yönelirler. Bu iki farklı yönelim, iki enerji değerine karşılık gelir. Bu iki enerji değerinin farkına eşit bir enerji verildiğinde spin durumları arasında geçişler olur. Bu geçişler EPR de spektrum olarak gözlenir. Yani, EPR spektrumundaki pikler enerji düzeyleri arasındaki geçişleri ifade eder.

EPR teorisi spin durumları arasındaki geçişlere dayanır. Spin geçişlerine etken sadece uygulanan alan olmayıp, paramanyetik merkezde meydana gelen yerel manyetik alanlardanda kaynaklanır. Yerel manyetik alanı, spini sıfırdan farklı olan çekirdekler, elektron yörüngesi ve diğer komşu paramanyetik merkezler oluşturur. Buna göre spin geçişleri paramanyetik merkezin çevresi hakkında bilgi verir. Böylece yapılan EPR çalışmaları paramanyetik iyonun yörüngesi, etkileştiği çekirdek ve molekülün yapısı hakkında ayrıntılı bilgi verir.

EPR spektroskopisi 1945 de Rus fizikçi Zavoisky tarafından bulunmuştur. EPR spektroskopisi sadece fizik alanında değil, başka birçok alanda çalışma ve araştırma imkanı sunmaktadır.

EPR spektroskopisi manyetik alanı sabit tutarak frekansın değiştirilmesiyle veya frekansın sabit tutularak manyetik alanın değiştirilmesiyle çalışır. Biz çalışmalarımızı frekansı 9.8 GHz de sabit tutarak (X band) manyetik alanı değiştirdik. Bu şartlar altında sistemden enerji soğurulması yani örnek malzemenin enerji soğurması spektrumda pikler olarak gözlenir ve oluşan piklerin yorumu ile malzeme hakkında geniş bilgi edinilir.

Geçiş metal iyonları kristal içine katkılандırıldığı zaman, yapı içinde paramanyetik merkezler oluştururlar. Meydana gelen paramanyetik merkezin özelliği EPR tekniği ile incelenerek spin-Hamiltonien parametreleri elde edilir. Bu parametreler ile paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilir. Diamanyetik özellik gösteren tek kristaller geçiş metal iyonları ile katkılanarak paramanyetik özellik kazandırılır. Böylece malzeme EPR tekniği ile incelenebilir ve malzemenin yapısı hakkında bilgi edinilir.

Bu çalışmada, iyon implantasyon yolu katkılanan Rutile (TiO_2) malzemesi incelenmiştir. Malzeme krom iyonları ile katkılanmış ve değişik şartlarda fırınlanmıştır. EPR çalışmamızda, elde edilen krom katkılı rutile malzemesi incelenerek, malzemenin yapısal ve manyetik özellikleri hakkında bilgi edinilecektir.

2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS TEORİSİ

2.1. Elektron Spini

Elektron çekirdek çevresinde r yarıçaplı yörüngesinde v hızı ile dolanırken, m kütlesine ve e yüküne sahip olduğu için xy düzleminde, dolaştığı yörüngede bir i akımı oluşturur. Elektronun yörüngesindeki dolanım frekansı ν ' nün hız cinsinden ifadesi,

$$\nu = v/2\pi r \quad (2-1)$$

olup, akımın ifadesi ise,

$$i = ev \quad (2-2)$$

olur. i akımı taşıyan ve A alanına sahip halkanın oluşturduğu manyetik moment alana dik z yönünde,

$$\mu_z = ixA \quad (2-3)$$

oluşur. Akım ve alan değerlerini yerlerine yazarsak,

$$\mu_z = ev\pi r^2 \quad (2-4)$$

olup, hız cinsinden değeri ise,

$$\mu_z = ev\pi r^2/2\pi r = emrv/2m \quad (2-5)$$

olur. Burada elektronun z eksenindeki yörünge açısal momentumu,

$$\ell_z = mrv \quad (2-6)$$

eşitliğini kullanarak manyetik momentumu açısal momentum cinsinden ifade edersek,

$$\mu_z = -e \ell_z/2m \quad (2-7)$$

Manyetik moment ve açısal momentum birbiri ile orantılıdır. Bu oran $q/2m = \gamma$, jiromanyetik oran olarak adlandırılır. Elektronun yükü negatif olduğu için manyetik moment ile açısal momentum yönleri birbirine zıttır. Eksi işareti bunu gösterir.

Kuantum mekaniksel olarak $\ell_z = \hbar m_s$ olduğundan,

$$\mu_z = -e\hbar m_s/2m \quad (2-8)$$

olur. Elde ettiğimiz bu yeni orana Bohr Magnetonu adı verilir,

$$\beta_e = e\hbar/2m = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV/T} \quad (2-9)$$

değerine sahiptir. Daha genel olarak jiromanyetik oran,

$$\gamma = gq/2m \quad (2-10)$$

olarak ifade edilir. Burada g Zeeman faktörüdür.

$$\mu_z = \gamma \hbar m_s = -g \beta_e m_s \quad (2-11)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada g_e serbest elektron için g faktörü olup değeri 2.0023 e eşittir.

2.2. Manyetik Alanda Serbest Elektron ve Rezonans

Serbest elektron μ manyetik momentine sahip olduğu için bir B manyetik alanına yerleştirildiği zaman sanki birer küçük mıknatıs çubuklarıymış gibi davranır.



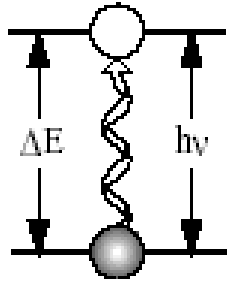
Şekil.2.1. Manyetik alanda minimum ve maksimum enerji değerlerine sahip olacak şekilde manyetik dipol yönelimleri

Mıknatıs alan ile aynı yöne yöneliyorsa, bu durum minimum enerji durumu olup kararlı durumdur. $m_s = -1/2$ durumuna karşılık gelir. $m_s = +1/2$ durumunda ise mıknatıs alan ile ters yönde yönelmiştir, bu maksimum enerji durumu olup bu ikinci durumda enerji soğurulmuştur. Enerji soğurulması sonucunda mıknatıs, manyetik alana paralel yönden antiparalel yöne döner.

Bu sistemin enerjisi $E = -\mu \cdot B$ yada elektromanyetik birim sisteminde $E = -\mu \cdot H$ dır. Manyetik olmayan maddelerde $B = H$ alınabilir. Boşlukta ve gauss biriminde B yerine H kullanılır. EPR çalışmalarında da H kullanımı daha yaygındır.

Mıknatıs çubuğa, uygulanan manyetik alandan dolayı kuvvet çifti etki eder, kuvvetlerin etkisiyle çubuk statik alan etrafında presesyon hareketi yapar. Bu

presesyon hareketinin frekansı $\omega = -\gamma H$ olup, Larmor frekansı olarak adlandırılır. Bu frekansa eşit frekansa sahip elektromanyetik dalga uygulandığında rezonans olayı gerçekleşir ve enerji soğurulur. Bu enerji soğurulması sonucunda elektron alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçer.



Şekil 2.2. Elektromanyetik enerjinin emilimi ile oluşan geçiş

Uygulanan H alanında electron için Hamiltonien,

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} \quad (2-11)$$

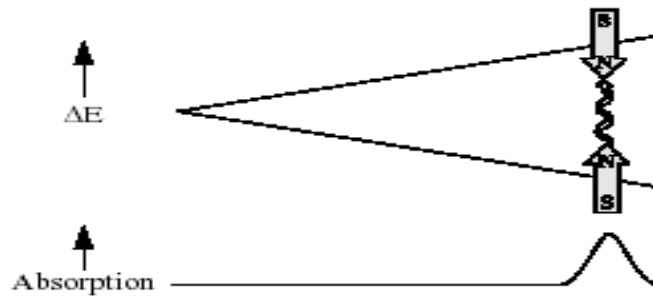
Manyetik alan yönünü z olarak kabul edersek,

$$H = g\beta_e H m_s \quad (2-12)$$

Homojen bir manyetik alanda spin açısal momentumu $\pm 1/2$ değerine sahip olan serbest elektronun spininin alanı ile aynı ve zıt yönelmesine karşılık gelen iki enerji düzeyi $\pm 1/2 g\beta_e H$ olan electron Zeeman enerji düzeyleridir. Buna göre iki Zeeman düzeyi arasında geçiş olması için rezonans koşulu,

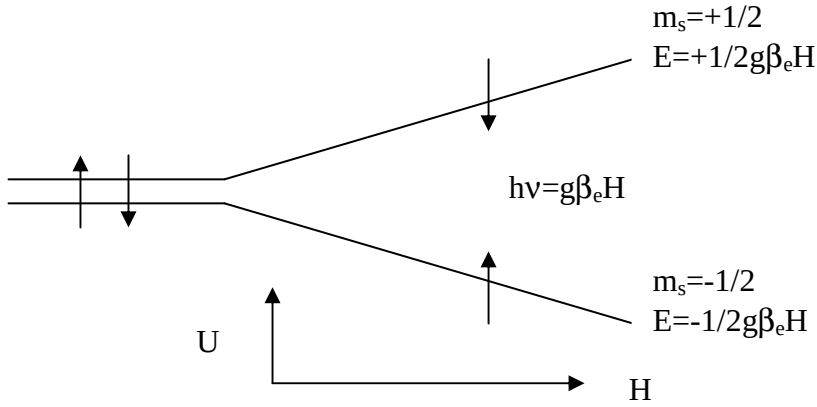
$$h\nu = g\beta_e H \quad (2-13)$$

olmalıdır. Bu rezonans üç kilogauss civarındaki bir H statik manyetik alanında, bu alana dik bir mikrodalga alanı ile sağlanır.



Şekil.2.3. Spin durumu enerjilerinin uygulanan manyetik alana bağlı olarak değişimi

Herhangi bir manyetik alan uygulanmazken, iki spin durumunda aynı enerjiye sahip iken, manyetik alan artarken iki spin durumu arasındaki enerji farkı buna bağlı olarak lineer artış gösterir.



Şekil.2.4. Manyetik alanda $S=1/2$ için enerji seviyeleri

2.3. g Faktör

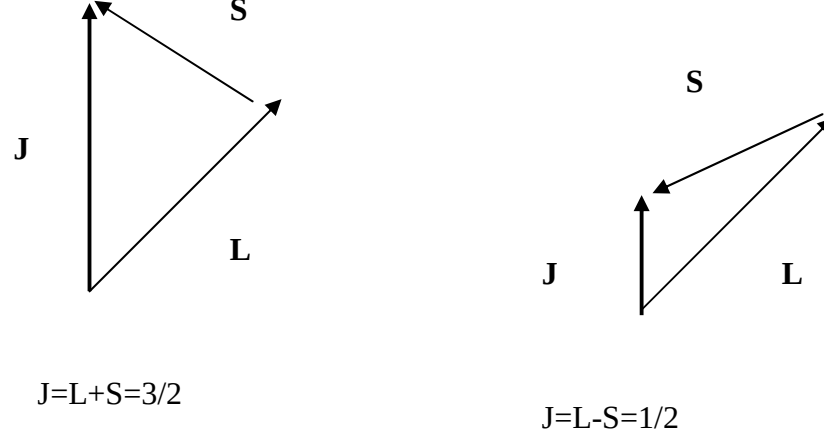
H manyetik alanı uyguladığımızda elektronun gördüğü manyetik alan

$$H_{\text{eff}} = H_0 + H_{\text{yerel}} \quad (2-14)$$

Burada H_0 spektrometrenin mıknatısının oluşturduğu manyetik alan, H_{yerel} ise örneğin kendi içindeki manyetik alandır ve uygulanan alandan bağımsızdır. Bu durumda malzeme için g-faktör değeri, serbest elektronun g_e değerinden farklı efektif g-faktörü değerini alır. Her manyetik malzeme için g-faktör ayrı bir değere sahiptir ve o malzeme için bir kimlik bilgisidir.

Eğer bir paramanyetik molekülde her bir çiftlenmemiş elektrona karşılık gelen manyetik momentin büyüklüğü aynı olsaydı, bütün malzemeler için rezonans alan değerleri eşit olurdu. Bu nedenle g faktördeki bu sapma, paramanyetik moleküllerde manyetik momentin sadece serbest elektron spin momentlerinden kaynaklanmadığını gösterir. Bir moleküldeki bu çelişkinin sebebi elektronik yörünge hareketinin spin hareketine katkısı ile açıklanabilir.

Spin açısai momentumunun kendi başına yetersiz kalmasından oluşan bu çelişkiyi gidermek için, $\hbar S$ spin açısai momentumu ile birlikte $\hbar L$ yörünge açısai momentumu ve $\hbar S$ ile $L\hbar$ toplamı olan $\hbar J$ toplam açısai momentumu kullanılır.



Şekil.2.5. $l=1, s=1/2$ için toplam açısai momentum

L ve **S** momentumları, spin-yörünge etkileşmesiyle **J** toplam açısai momentumunu oluşturur. Buna **LS bağlaşması** adı verilir.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2-15)$$

J doğrultusuna zıt yönde oluşan toplam açısai momentum

$$\vec{\mu}_j = -g_j \beta \vec{J} \quad (2-16)$$

olur, g_j değeri ise

$$g_j = 1 + \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad (2-17)$$

Etkileşmeler dikkate alınan bu yeni durum için, manyetik alandaki Hamiltonieni yeniden yazarsak,

$$H = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{H} = g_j \beta J \cdot H \quad (2-18)$$

olur. Enerji düzeyleri arasındaki fark ise,

$$\Delta E = h\nu = g_j \beta H \quad (2-19)$$

olur. Enerji düzeyleri arasındaki geçişler için rezonans alanı ise g_j ye bağılı olarak

$$H_{\text{rez}} = h\nu / g_j \beta \quad (2-20)$$

şeklinde olur.

2.4. Dipolar Etkileşme

Uygulanan homojen bir manyetik alandaki etkileşme eğer sadece çiftlenmemiş elektronlar arasındaki etkileşme olsaydı, EPR spektrumu tek bir çizgiden oluşurdu ve elde edeceğimiz tek bilgi g-faktörü olurdu. Bunun sonucu olarakta EPR tekniği bize sınırlı bilgi vermiş olurdu. Neyseki durum öyle değil, diğer etkileşmeler sayesinde elde edilebilecek zengin çizgi spektrası sayesinde, çalışılan örnek hakkında detaylı bilgi edinilebilir.

Bir dipolün manyetik rezonans spektroskopisi, çevresindeki manyetik dipollerin (elektronik veya nükleer) yöneliminden hassas olarak etkilenir. Çevredeki bu dipoller merkez dipol üzerine uygulanan manyetik alandan bağımsız olan, yerel bir manyetik alan oluşturur (H_{yer}). Bu etkinin sonucu olarak EPR spektrumunda yarılmalar olur ve oluşan her bir spektrum, spin durumları hakkında bilgi verir. Gözlenen EPR geçişlerinde seçim kuralları ise elektron spini için $\Delta m_s = \pm 1$ ve çekirdek spini için $\Delta M_k = 0$ ($M_k = -I_k, -I_k + 1, \dots, I_k$) olur.

2.4.1. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Dipolar etkileşmelerden birincisi elektron-spin manyetik dipolü ile çekirdeğin etkileşmesidir. Bazı çekirdekler kendine özgü spin açısal momentumuna sahiptir. Çekirdeğin spin kuantum sayısı I ile gösterilir ve $1/2, 1, 3/2, 2, \dots$, değerlerini alır. Çekirdek $2I+1$ sayıda enerji seviyesine sahip olup, kütle numarası ve atom numarası çift olan bütün çekirdeklerde I sıfıra eşittir. Atom numarası tek fakat kütle numarası çift ise I tam sayıdır. Eğer her ikisinde tek ise I buçuklu değere sahiptir.

Elektron manyetik moment operatörü, elektron spin operatörüne bağlı olarak,

$$\mu_{ez} = \gamma S_z \hbar = -g\beta_e S_z \quad (2-21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada manyetik alan z yönünde uygulanmaktadır. Nükleer manyetik operatörü nükleer spin operatörüne bağlı olarak,

$$\mu_{nz} = \gamma_n I_z \hbar = g_n \beta_n I_z \quad (2-22)$$

Hamiltonien operatörü manyetik moment operatörüne bağlı olarak $\mathbf{H} = -\mathbf{B}^T \cdot \boldsymbol{\mu}$ ile verildiğinden, elektron ve nükleer spin Hamiltonien operatörleri,

$$H_e = g\beta_e H S_z \quad (2-23)$$

$$H_n = -g_n \beta_n H I_z \quad (2-24)$$

Çekirdek manyetik momenti sıfırdan farklı olduğunda, elektron spin manyetik momenti ile aşırı ince yapı etkileşmesi oluşturur. Aşırı ince yapı etkileşmesi anizotropik veya izotropik olabilir. İzotropik etkileşme Hamiltonieni,

$$H_{izo} = A_0 S_z I_z \quad (2-25)$$

$$A_0 = (2/3) \mu_0 g \beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (2-26)$$

olarak tanımlanır. $|\psi(0)|^2$ ifadesi elektronun çekirdekte bulunma olasılığını gösterir, $a_0 = A_0 / g \beta_e$ sabitine ise izotropik aşırı ince yapı sabiti denir.

Elektron ve çekirdek spinleri arasındaki manyetik etkileşme Hamiltonieni,

$$H_{dipol}(r) = -(\mu_0 / 4\pi) g \beta_e g_n \beta_n \left[\frac{(\vec{S}^T \vec{I} / r^3) - 3(\vec{S}^T \vec{r})(\vec{I}^T \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2-27)$$

$$H_{dipol} = S^T T I \quad (2-28)$$

Buradaki T matrisi simetrik izsiz matristir ve anizotropik etkileşmeyi tanımlar. A_0 izotropik etkileşme terimiydi, buna göre izotropik ve anizotropik etkileşmeyi bir terimde toplarsak,

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{1}_3 + \mathbf{T} \quad (2-29)$$

Burada gerçek ve simetrik olan matris $\mathbf{A}$ toplam aşırı ince yapı etkileşme tensörüdür. $\mathbf{1}_3$ ise 3x3 lük birim matrisdir, A_0 ' ın değeri $\text{tr}(\mathbf{A})/3$ e eşittir. Aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonienini de katarak sistemin toplam Hamiltonienini en genel şekilde yazarsak,

$$H = g \beta_e \vec{H} \vec{S} - g_n \beta_n \vec{H} \vec{I} + I \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \quad (2-30)$$

2.5. Zeeman Enerji Anizotropisi

Bazı kristal sistemlerinde EPR spektrumu, örneğin yönelimine bağlı olarak değişir. Yani sistem anizotropik davranış gösterir. Anizotropik davranış gösteren paramanyetik sistemler aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Serbest radikaller
- Ligandlarla çevrili geçiş iyonları

- Örgü kusurları

Kristal simetrisine ek olarak, herhangi bir çiftlenmemiş elektron çevresindeki yerel simetride önemlidir. Bu lokal simetriler;

I. Kübik simetri: burada g-faktör anizotropisi gözlenmez. Bu simetride üçe ayrılır.

- Kübal: merkez bir nokta etrafında sekiz komşu atom vardır.
- Oktahedral: merkez bir nokta etrafında altı komşu atom vardır.
- Tetrahedral: merkez bir nokta etrafında dört komşu atom vardır.

II. Uniaxial simetri: kristal içine yerleşmiş paramanyetik örnek, temel eksen etrafında lineer dönü simetrisine sahiptir. Manyetik alan temel eksene dik uygulandığı durum dışında anizotropi gözlenir.

III. Rombik simetri: her yön için anizotropiye sahiptir.

Sistem anizotropik davranış gösterdiğinde, g-faktöründe anizotropik yapı göstermesi beklenir. Bu durumda g faktör $\mathbf{g}$ tensörü ile ifade edilir. Çekirdek etkileşmesini ihmal ederek Hamiltonienini temel eksen sisteminde yazarsak,

$$H = \beta(g_1 H_x S_x + g_2 H_y S_y + g_3 H_z S_z) \quad (2-31)$$

şeklinde olur. Burada $\mathbf{g}$ tensörü diagonaldir. Çoğunlukla eksenel simetride g-faktör aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\left. \begin{array}{l} g_1 = g_{\parallel} \\ g_2 = g_3 = g_{\perp} \end{array} \right\} g_{\perp} < g_{\parallel}$$

$$\left. \begin{array}{l} g_1 = g_2 = g_{\perp} \\ g_3 = g_{\parallel} \end{array} \right\} g_{\parallel} < g_{\perp}$$

Eğer kübik yerel simetri varsa g-faktör izotropiktir ve değeri de basit rezonans değerine eşittir. Fakat, tetragonal veya rombik simetri olduğu zaman g-faktörü anizotropisinin sonucu olarak rezonans değeri ve bunlardan bulunan, efektif (gözlenen) g-faktör manyetik alanın yönüne bağlıdır. H manyetik alanı z eksenine paralel uygulandığını ve örneğin z ekseninden y eksenine doğru döndürüldüğünü düşünürsek, tetragonal kristal için efektif g-faktör,

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (2-32)$$

olarak değişir. Burada θ , uygulanan H manyetik alanı ile simetri eksenini arasındaki açıdır. Böyle bir sistem için Hamiltonienini çekirdek etkileşmesini ihmal ederek yazarsak,

$$H = \beta_e [g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z] \quad (2-33)$$

Rombik simetriye baktığımız zaman efektif g-factor ;

$$g^2 = (g_1^2 \cos^2 \varphi + g_2^2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta + g_3^2 \cos^2 \theta \quad (2-34)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada θ ve φ simetri eksenlerinden hesaplanır. Dolayısıyla x, y, z yönleri simetri eksenleri ile çakıştığı zaman, rombik simetrikli sistemin Hamiltonienini eşitlik (2-31) deki gibi olur.

3.PARAMANYETİK MALZEMELER

Paramanyetik özellik gösteren, EPR çalışmalarına elverişli yapıları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz;

- 1)Katı, sıvı ve gaz fazlardaki serbest radikaller
- 2)Aktinidler. Bunlar beş ile yedi arasında çiftlenmemiş elektron içerirler.
- 3)Tek sayıda elektrona sahip atom veya moleküller. Örgü kusurları bulunan kristaller. Bu sınıfta iyi bilinen F merkezidir; negatif iyon boşluğu olan kristalde elektronun bu boşluğa yerleşmesiyle oluşur. Kusurlu kristale paramanyetik özellik katılmış olur.
- 4)Yarı dolu elektron kabuklarına sahip serbest atom ve iyonlar. Geçiş grubu elementleri 3d (demir grubu) iyonları ve 4f (nadir toprak) elementleri bu gruba girer.
- 5)Yarı iletkenler ve metaller gibi serbest (iletim) elektronları içeren sistemler. Bu sistemlerde gözlem yapabilmek için düşük sıcaklık ve saf malzemeye gereksinim duyulmaktadır.

3.1. Geçiş Grubu İyonları

Geçiş grubu olan iyonlar 3d, 4d, 5d, 4f ve 5f gruplarının üyesidirler ve EPR çalışmalarında önemli yere sahiptirler. Yaklaşık olarak bilinen 106 elementin 55'i bu serilere aittir.

Geçiş iyonlarının EPR de yaygın olarak incelenmesinin sebepleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- I.Çeşitli sayıda çiftlenmemiş elektron içermesi açısından bu örnekler EPR çalışmalarına uygundur (toplam spin, $S = 0 \rightarrow 7/2$).
- II. Basit yerel simetrik (kübik ,vb.) ve çevresi iyi karakterize edilmiş merkezi iyon türlerini bulundurulur.

III. Hazırlanmasının kolaylığı ve kararlılığı ve mümkün oksidasyon durumlarının değişikliliği.

IV. Mantıklı uygulamaların ve kristal alan modeli gibi uygun elektronik teorisinin kullanılabileceği modelleri içerir.

Geçiş iyon özelliklerini yorumlamadaki başarı, uygun enerji terimlerinin kısmen özel düzende bulunmasıdır; elektronlar arası itme, spin-orbit etkileşmesi ve Zeeman enerjileri. Değişik perturbasyon işlemleri gerçekleştirilir ve başarı buna bağlıdır. Genellikle Zeeman terimi diğerleriyle kıyaslandığında küçüktür fakat EPR için çok önemlidir. Spin-orbit enerjileri periyodik tablonun yarısının üstündeki iyonlar elektronlar arası itme enerjisi ile kıyaslandığında küçük olabilir. Bazen spin-orbit ve Zeeman enerjileri aynı büyüklükte de olabilir ve böylece onları ele almak incelenen sisteme bağlıdır.

3.1.1. Demir Grubu İyonları

Demir grubu iyonları ile yapılan deney sonuçlarında, magneton sayıları $p \equiv g(\sqrt{J(J+1)})$ teorik sonuçlara uymamaktadır. Ancak teorik çalışmalar yörünge momenti dikkate alınmadan yapıldığı zaman deneysel sonuçlara uymaktadır. Değerler genelde $p \equiv 2(\sqrt{S(S+1)})$ magneton sayısı ile uyumlu çıkmaktadır. Tablo.3.1.'de demir grubu iyonları için bu değerler verilmektedir. Buna göre, 3d grubu iyonları sanki hiç yörünge momenti yokmuş gibi davranırlar. Bu duruma yörünge açısal momentumunun kısıtlanması (Quenching) denir.

Tablo.3.1. Demir grubu iyonlarının p etkin magneton sayıları.

İyon	Atom düzeni	Temel düzey	$p(hesap) = g\sqrt{J(J+1)}$	$p(hesap) = 2\sqrt{S(S+1)}$	$p(deney)$
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

4f grubu iyonları olan nadir toprak elementleri ile 3d grubu iyonları olan demir grubu elementleri, geçiş grubu iyonlarının üyesi olmalarına ve paramanyetik sınıflandırmada aynı gruba girmelerine rağmen farklı davranış gösterirler. Bu farklılığın sebebi, nadir toprak elementlerindeki paramanyetik özelliğı sağlayan 4f kabuğı iyonun iç bölgesinde, 5s ve 5p kabuklarının altında bulunur. Demir grubu iyonlarında paramagnetizmanın kaynağı olan 3d kabuğı ise iyonun en dışında bulunur. Bunun sonucu olarak, 3d kabuğındaki çiftlenmemiş elektronlar çevre iyonların oluşturduğu düzgün olmayan bir kristal alandan etkilenirler. Bu kristal alanının etkisiyle L-S etkileşmesi büyük oranda kırılır. Ayrıca yörünge momentini L olan iyonun $(2L+1)$ sayıdaki alt durum bu kristal alanın etkisiyle yarılr. Bu yüzden yörünge momentinin manyetik momente katkısı azalır.

3.1.2. Yörünge Açısal Momentumunun Kısıtlanması (Quenching)

Sabit bir çekirdeğı radyal doğrultuda uygulanan bir elektrik alanda, klasik bir yörünge düzlemi kararlı olup, açısal momentum bileşenleri L_x , L_y , L_z karakterize edilir. Kuantum teorisinde ise merkezci bir alanda sadece açısal momentum bileşenlerinden biri, genellikle L_z , ve toplam yörünge açısal momentumunun karesi L^2 sabit olur. Merkezci olmayan bir alanda yörünge düzlemi döner ve açısal momentum bileşenleri sabit olmayıp ortalama değeri sıfır olabilir. Kristal içinde L_z bir hareket sabiti olmadığı halde L^2 sabit olabilir. L_z nin ortalaması sıfır olduğunda açısal momentumun kısıtlanmasından söz edilir. Bir durumun manyetik momentini $\mu_B(L+2S)$ manyetik moment operatörünün ortalama değeri ile verilir. Manyetik alan z yönünde ise manyetik momente yörünge katkısı, L_z nin kuantum beklenen değeriyle orantılı olacaktır. O halde L_z mekanik momentini kısıtlanmışsa yörünge manyetik momentini de kısıtlanmış olur.

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

3.1.3. Spin-Orbit Bağlaşması ve Λ Matrisi

Yörünge açısal momentum değeri sıfır olan (radikaller gibi) çoğu moleküller için g-faktörü, serbest elektronun değeri olan yaklaşık 2 değerine eşittir. Fakat yörünge momentine sahip moleküllerde, yörünge momenti ile spin momenti etkileşerek, moleküle özgü efektif g-faktörü değeri oluşturur. Nadir toprak elementlerinde spin-yörünge etkileşmesi kristal elektrik alan etkisinden daha büyük olduğu için toplam J momenti, EPR spektroskopisi incelenmesinde kullanılabilir. Fakat 3d grubu iyonlarında durum bunun tersine olduğu için toplam J kullanılmaz. Kristal alan etkisiyle yarılan yörünge enerji seviyelerinden sadece taban durumu yeterlidir. Herbir düzeyin yörünge momenti sıfırdır, çünkü

$$\langle U_x | L_z | U_x \rangle = \langle U_y | L_z | U_y \rangle = \langle U_z | L_z | U_z \rangle = 0 \quad (3-1)$$

Spin-yörünge etkileşmesi için Hamiltonien, $H = \lambda \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S}$ şeklinde olduğundan, sistemin toplam Hamiltonienini çekirdek etkileşmesini ihmal ederek yazarsak,

$$H = H_z + H_{sy} = g_e \beta \mathbf{H} \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \mathbf{L} + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (3-2)$$

EPR çalışmalarında sadece taban durum geçişleri ile ilgilenildiği için bu L operatörünü içeren Hamiltonienden sadece S operatörünü içeren bir “Spin Hamiltonien” çıkarmaya çalışacağız. L-S etkileşmesini sadece “effektif” olarak hesaba katacağız.

$$H = H(S) + H'(L, S) \quad (3-3)$$

Burada spin-orbit etkileşmesi, L seviyelerini yaran kristal alan Hamiltonien terimine göre daha küçük olduğundan, bunun etkisine pertürbasyon teorisini kullanarak bakarsak; birinci derece pertürbasyon terimi,

$$U(S)_M^{(1)} = \langle M | \beta \mathbf{H} \mathbf{L} + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} | M \rangle = (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \langle M | \mathbf{L} | M \rangle = 0 \quad (3-4)$$

olur. $\langle L_z \rangle = 0$ olduğundan sıfıra eşittir. İkinci derece pertürbasyon terimi ise,

$$U(S)_M^{(2)} = - \sum_{M' \neq M} \frac{|\langle M | (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \mathbf{L} | M' \rangle|^2}{E_{M'}^{(0)} - E_M^{(0)}} \quad (3-5a)$$

$$U(S)_M^{(2)} = - \sum_{M' \neq M} \frac{(\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \langle M | \mathbf{L} | M' \rangle \langle M' | \mathbf{L} | M \rangle (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S})}{E_{M'}^{(0)} - E_M^{(0)}} \quad (3-5b)$$

şeklinde olur. Burada braket ile gösterilen ifadeyi özel bir Λ matrisiyle tanımlarsak,

$$\vec{\Lambda} = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{yx} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{zx} & \Lambda_{zy} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = - \sum_{M' \neq M} \frac{\langle M | \mathbf{L} | M' \rangle \langle M' | \mathbf{L} | M \rangle}{E_{M'}^{(0)} - E_M^{(0)}} \quad (3-6)$$

Spin yörünge etkileşmesiyle oluşan efektif hamiltonien değerimiz, spin Hamiltonienine bu birinci ve ikinci pertürbasyon terimlerinin eklenmesiyle elde edilir.

$$\begin{aligned} H_{eff} &= H(\mathbf{S}) + U(\mathbf{S})_M^{(1)} + U(\mathbf{S})_M^{(2)} = \\ &= g_e \beta \mathbf{H} \mathbf{S} + 0 + (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \vec{\Lambda} (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) = \\ &= g_e \beta \mathbf{H} \mathbf{S} + \beta^2 \mathbf{H} \vec{\Lambda} \mathbf{H} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \vec{\Lambda} \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \vec{\Lambda} \mathbf{S} \end{aligned} \quad (3-7)$$

Buradaki $\mathbf{H} \vec{\Lambda} \mathbf{H}$ terimi sabit bir değere eşit olup, spektroskopi çalışmaları için ilgi çekici olmadığından ihmal edilebilir. Yukarıdaki efektif Hamiltonien ifadesini matrisler cinsinden yeniden yazarsak,

$$\begin{aligned} H_{spin} &= g_e \beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{1}} \cdot \mathbf{S} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \mathbf{S} = \\ &= \beta \mathbf{H} \cdot (g_e \hat{\mathbf{1}} + 2\lambda \vec{\Lambda}) \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot (\lambda^2 \vec{\Lambda}) \cdot \mathbf{S} = \\ &= \beta \mathbf{H} \cdot \vec{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \vec{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{S} \end{aligned} \quad (3-8)$$

şeklinde olur. Burada $\mathbf{1}$ operatörü 3x3 birim matrisi ifade etmektedir.

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{1} + 2\lambda \vec{\Lambda} \quad (3-9)$$

effektif g-faktörüdür

$$\mathbf{D} = \lambda^2 \vec{\Lambda} \quad (3-10)$$

D tensörüdür. D tensörü izsiz bir matris olup, ince yapı ve sıfır alan yarılımlarında baskın bir terimdir.

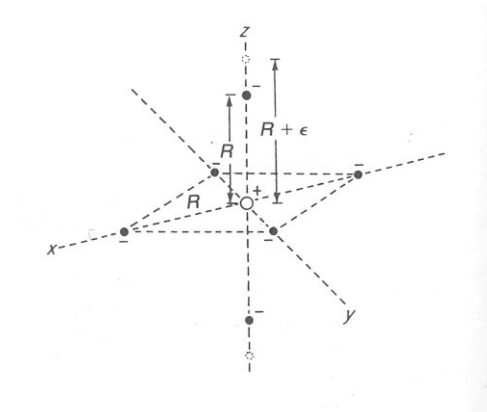
Bir iyondaki tüm etkileşmeleri dikkate alarak sistemin toplam hamiltonienini yazarsak,

$$H = \beta_e \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} - g_n \beta_n \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{I} \quad (3-11)$$

Yapılan bu işlemlerden sonra amacımıza ulaştık, bu “Spin Hamiltonien” i sadece spin operatörünü içermektedir. Spin-yörünge etkileşmesi ise anizotropik g-faktör ve D-tensör parametrelerinin içine sokulmuştur.

3.1.4. Kristal Alan Potansiyeli

Üzerine alan uygulanan kristaldeki bir iyonun enerji düzeylerini hesaplamak için kristal alan potansiyeli dikkate alınmalıdır. Kristal alanı merkez paramanyetik iyonun etrafındaki negatif iyonların (ligand) diziliş simetrilerine göre belirlenir. Bu dizilişler kübik yapıda olup, kübik simetri çeşitlerinden olan tetrahedral, oktahedral veya kübal simetrilerine sahip olurlar.



Şekil .3.1. Bir pozitif merkez iyonundan bir d mesafesindeki altı negatif iyonun oktahedral düzeni. Bir tetragonal dağılım, z eksenı yönünde ($R + \epsilon$) kadarlık bir vükseltmeyle oluşturulur ve bunlar şekilde boş dairelerle gösterilmiştir

R_i konumundaki negatif q_i yükünün orijinden r kadar uzaktaki bir noktada oluşturacağı potansiyel,

$$V_i = q_i / |R_i - r| \quad (3-12)$$

Birden fazla yük olduğunu düşünürsek, r noktasındaki toplam potansiyel,

$$V = \sum q_i / |R_i - r| \quad (3-13)$$

olur. Paramanyetik iyondaki çiftlenmemiş q_j yüküne sahip elektron kabuğunun bu potansiyelle etkileşmesi ile oluşan potansiyel enerji,

$$W = \sum_j V_j = \sum_j \sum_i q_i / |R_i - r_j| \quad (3-14)$$

ile ifade edilebilir. Bu potansiyel, paramanyetik iyon etrafındaki negatif nokta yüklerin simetrileri ve paramanyetik iyonla olan uzaklıkları ile belirlenir. Şekil 3.1' i göz önüne alarak, etraftaki negatif nokta yüklerin paramanyetik yük üzerinde oluşturacakları potansiyeli hesaplarsak; z yönünde $+R$ ve $-R$ konumlarındaki negatif

yüklerin oluşturacağı potansiyele V_z dersek, aynı şekilde V_x ve V_y ' yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz,

$$\begin{aligned} V_z &= q[(r^2 + R^2 - 2Rz)^{-1/2} + (r^2 + R^2 + 2Rz)^{-1/2}] \\ V_x &= q[(r^2 + R^2 - 2Rx)^{-1/2} + (r^2 + R^2 + 2Rx)^{-1/2}] \\ V_y &= q[(r^2 + R^2 - 2Ry)^{-1/2} + (r^2 + R^2 + 2Ry)^{-1/2}] \end{aligned} \quad (3-15)$$

Paramanyetik iyon üzerine etki eden bu üç potansiyeli toplarsak $V(x, y, z)$ toplam potansiyelini elde etmiş oluruz. Köklü ifadeleri r/R ($r < R$) dereceleri olarak seriye açarsak ve 3d iyonları için yeterli olan dördüncü dereceli terimleri alırsak, toplam potansiyel ifadesi oktahedral simetri için,

$$V_{\text{oct}} = 6q/R + 35/4 (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4) / R^5 \quad (3-16)$$

olur. z eksenindeki negatif nokta yüklerin ϵ kadar yerdeğiştirmesi ile tetragonal simetri oluşur. Tetragonal simetri için kristal potansiyel ifadesi,

$$\begin{aligned} V_{\text{tet}} &= -3q\epsilon/4 [(3z^2 - r^2) + (35z^4/3 - 10r^2z^2 + r^4)] \\ &\quad + 35q/(4R^5) [x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4] \end{aligned} \quad (3-17)$$

olur. Burada $\epsilon \ll R$ kabul edilmiştir.

Kristal alan Hamiltonieni, küresel koordinatlarda $V_{(r,\theta,\phi)}$ potansiyeline ve kristal alanını daha kolay ifade etmemizi sağlayan equivalent operatörlerine bağlı olarak,

$$H_{CF} = e \sum_j V_{(r_j, \theta_j, \phi_j)} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q \quad (3-18)$$

Burada her O_k^q operatörü B_k^q sabitiyle birlikte ifade edilir. Oktahedral simetri için kristal alan potansiyelinin oluşturduğu Hamiltonien,

$$\begin{aligned} H_{CF} &= B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) \\ &= B_4 \left[\underbrace{35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 6L^2(L+1)^2}_{O_4^0} + \underbrace{\frac{5}{2}(L_+^4 + L_-^4)}_{5O_4^4} \right] \end{aligned} \quad (3-19)$$

olur. Tetragonal bozulma için Hamiltonien ifadesi ise

$$H_{CF} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_{2D}^0 O_2^0 + B_{4D}^0 O_4^0 \quad (\text{d-electrons}) \quad (3-20)$$

her iki eşitliktende görüldüğü gibi, tetragonal bozulma oktahedral terimin üzerine ek bir terimin eklenmesiyle elde edilmiştir.

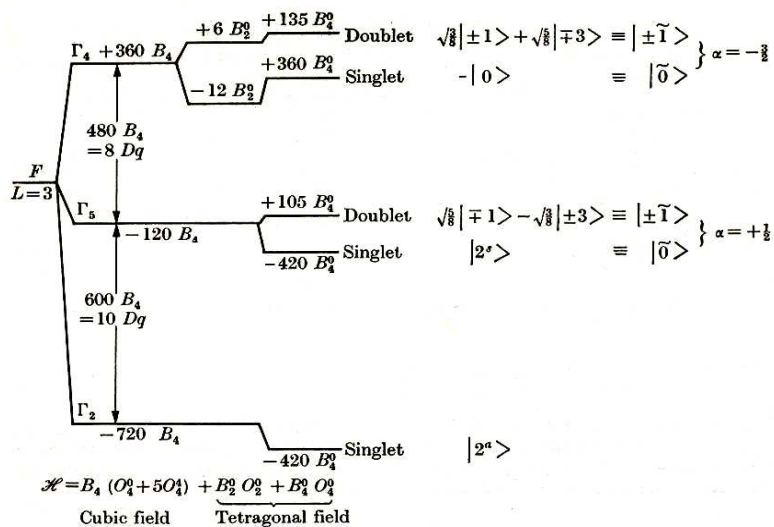
3.2 Kristal Alan İçerisinde 3d Grubu İyonları

3d grubu iyonları oktahedral simetriye sahip olup, daha öncede bahsettiğimiz gibi, pozitif yüklü bir paramanyetik iyon etrafında altı negatif yüklü iyon (ligand) vardır. Bu oktahedral kübik simetride iki referans eksen takımı kullanılır:

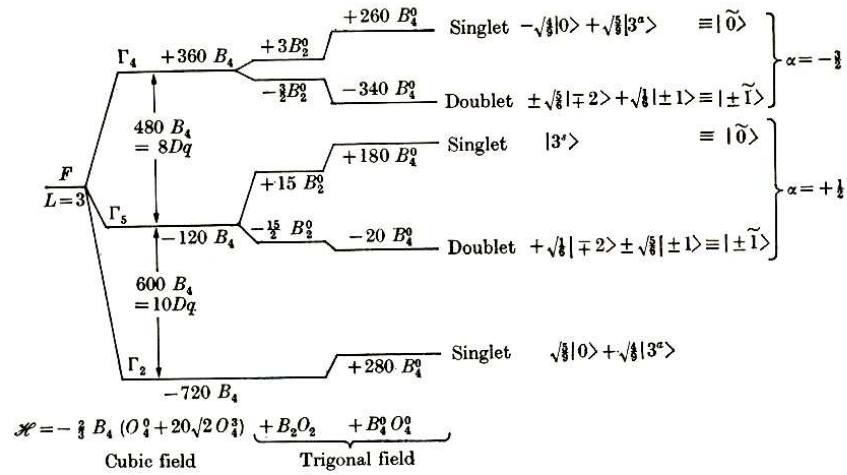
1)Dörtkatlı (fourfold) eksen: merkez paramanyetik iyonu komşu negatif iyon çiftiyle birleştiren doğrultulara paralel eksen takımıdır. $(0, 0, \mp R)$ noktasındaki q yüklü altı ligand iyonun herhangi bir x, y, z noktasında oluşturacağı potansiyel, (3-16) eşitliğinde verilen değere eşittir ($r \ll R$). Buradaki ilk terim açısız bağımlılık göstermeyip, merkez iyondaki tüm d elektronlarının enerjilerini aynı miktarda değiştirir. İkinci terim ise equivalent operatörüyle ifade edilen bir eşitliğe sebep olup, açısız bağımlılık gösterir. Eğer bir ligand iyon çifti arasındaki mesafe diğerlerine olan mesafeden farklı ise tetragonal bozulma oluşur. Bütün ligand çiftleri arasındaki mesafe birbirlerinden farklı ise rombik bozulma oluşur. Bu rombik bozulma, equation operatörünün O_2^2, O_4^2 terimleri ile ifade edilir.

2)Üçkatlı (threefold) eksen: oktahedral yapının merkezi ile yüzeyinin orta noktasını birleştiren dorultuya paralel olan eksen takımıdır. $[111]$ doğrultusundadır. Oktahedral yapıdaki trigonal bozulma bu eksen takımında olur.

3d iyonları için F ve D taban durumlarının kristal alanındaki yarılmalarını şekillerle gösterirsek;



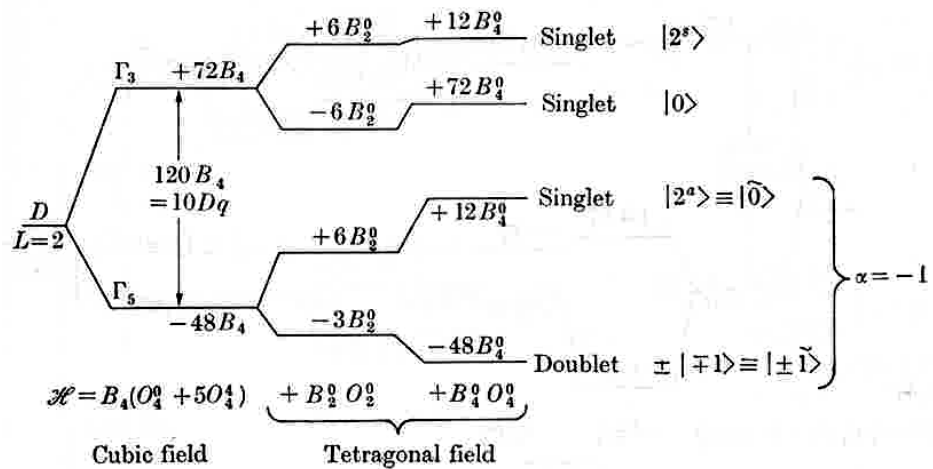
Şekil 3-2: F teriminin ikinci ve dördüncü derece kübik ve tetragonal alanların etkisi ile yarılmaları. Durumlar $|L_z\rangle$ ile ifade edilmiş, triplet



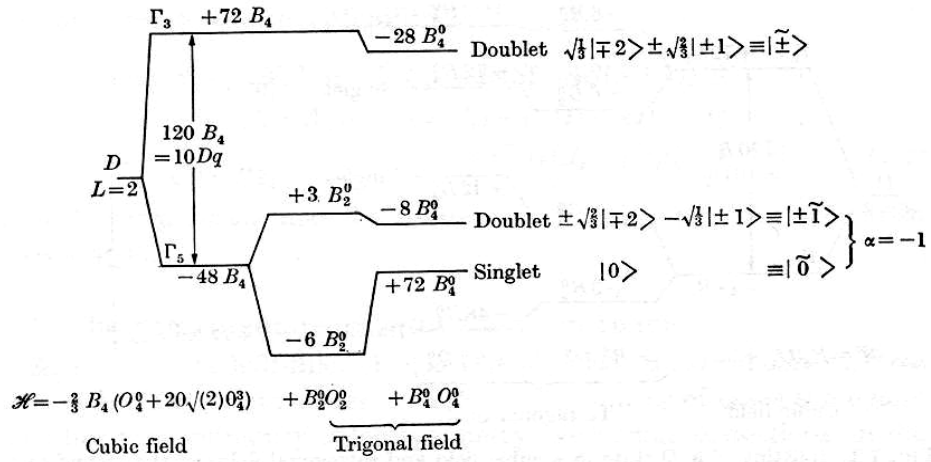
Şekil 3-3: F teriminin ikinci ve dördüncü derece kübik ve trigonal alanların etkisi ile yarılmaları. Durumlar $|L_z\rangle$ ile ifade edilmiş, triplet durumları için de effective yörünge momentum projeksiyonu $|l_z\rangle$ ile de gösterilmiştir. Kübik alanın diagonalize edilmesi sonucu oluşan durumlar gösterilmiştir. Trigonal alanın off-diagonal matris elemanları:

$$\langle \Gamma_4, \tilde{0} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_2 \rangle = \sqrt{5(6B_2^0 - 40B_4^0)}$$

$$\langle \Gamma_4, \pm \tilde{l} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_5, \pm \tilde{l} \rangle = \pm \sqrt{5(\frac{3}{2} B_2^0 - 80B_4^0)}$$



Şekil 3-4: D teriminin ikinci ve dördüncü derece kübik ve tetragonal alanların etkisi ile yarılmaları. Durumlar $|L_z\rangle$ ile ifade edilmiş, triplet durumları için de effective yörünge momentum projeksiyonu $|l_z\rangle$ ile de gösterilmiştir. Kübik alanın diagonalize edilmesi sonucu oluşan yörünge durumları arasındaki tetragonal alanın off-diagonal matris elemanları yoktur.



Şekil 3-5: D teriminin ikinci ve dördüncü derece kübik ve trigonal alanların etkisi ile yarılmaları. Durumlar $|L_z\rangle$ ile ifade edilmiş, triplet durumları için de effective yörünge momentum projeksiyonu $|l_z\rangle$ ile de gösterilmiştir. Kübik alanın diagonalize edilmesi sonucu oluşan durumlar gösterilmiştir. Trigonal alanın off-diagonal matris elemanları:

$$\langle \Gamma_3, \pm \tilde{l} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_5, \pm \tilde{l} \rangle = \pm \sqrt{2(3B_2^0 + 20B_4^0)}$$

3.2.1. Oktahedral Alanda V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} (^4F , $L=3$, $S=3/2$)

Cr^{3+} iyonunun oktahedral alana sahip olduğu zaman enerji seviyelerindeki yarılmalarına bakalım. Taban durumda gözlenen rezonans spektrumu bir dörtlü spin durumundan (quadruplet) beklenildiği gibidir. g değeri serbest elektronunkine yakındır ve bu durumun ince yapı yarılmaları küçüktür. Hamiltonien terimi,

$$H = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}) \quad (3-21)$$

g değeri 1.98 civarlarında olup, çok az anizotropi sergiler. İlk yarıлма parametresi $D=0.1 \text{ cm}^{-1}$ civarındadır. Aşırı ince yapı etkileşmesi hemen hemen izotropik olup, elektrik quadrupol etkileşmesi çok küçüktür.

Bütün bu veriler iyon taban durumunun yörünge singlete sahip olduğu sonucuna götürür. Bütün uyarılmış durumlar, spin orbit etkileşmesine göre büyük olan yüksek enerji durumlarına yerleşirler. Bu kristal alan teorisiyle tutarlı olup, oktahedral yapıda d^3 için singlet yörünge taban durumu olduğunu gösterir. Böylece spin orbit etkileşmesinin ihmal edilmesiyle, taban durumun yarılmamış saf spin quadrublet olması beklenir. Böylece g değeri serbest spin değerine eşit olması beklenir. Ama taban yörünge singlet Γ_2 ile uyarılmış triplet Γ_5 arasındaki spin orbit çiftlenmesinin matris elementleri vardır. Şekil 3-2 ve şekil 3-3' de gösterildiği gibi, ikinci derece pertürbasyon etkisiyle tetragonal veya trigonal bozulma sonucunda, triplet Γ_5 durumları $|l\rangle$ hayali açısal momentum ile sınıflandırılabilir. $l_z=\pm 1$ için Γ_5 durumları taban singlet durumundan Δ_1 kadar yukarı yerleşirler. $l_z=0$ durumu için Γ_5 durumu Δ_0 kadar yukarı yerleşir. Δ_1 ve Δ_0 arasındaki fark trigonal veya tetragonal bozulma sonucu triplet Γ_5 in yarılmaya eşittir. $S=3/2$ için

$$g_{\parallel}=g_s-8\lambda/\Delta_0, \quad g_{\perp}=g_s-8\lambda/\Delta_1 \quad (3-22)$$

Petürbasyon teorisinin etkisiyle spin quadrubletin enerji seviyeleri aşağıdaki şekilde olur,

$$\begin{aligned} W_{\pm\frac{3}{2}} &= -9\lambda^2/\Delta_0 - 6\lambda^2/\Delta_1 \\ W_{\pm\frac{1}{2}} &= -\lambda^2/\Delta_0 - 14\lambda^2/\Delta_1 \end{aligned} \quad (3-23)$$

$$W_{\pm\frac{3}{2}} - W_{\pm\frac{1}{2}} = 2D = -8\lambda^2/\Delta_0 + 8\lambda^2/\Delta_1 \quad (3-24)$$

3.2.2. Oktahedral Alanda Cr^{+2} ($3d^4$, ^5D , $L=2$, $S=2$)

Bakır sülfat ile benzer kristal yapısına sahip $CrSO_4 \cdot 5H_2O$ malzemelerinde gözlenmiştir. Hamiltonieni,

$$H = D\{S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\} + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (3-25)$$

olur. Burada $S=2$, $|D|=2.24 \text{ cm}^{-1}$, $|E|=0.10 \text{ cm}^{-1}$ ve g de 2 değerine çok yakındır. Oktahedral alanda d^4 iyonları için negatif B_4 değeri kullanmak daha uygundur. Şekil 3-4 de görüldüğü gibi Γ_3 durumları alçaltılır ve tetragonal alan etkisiyle yarırlar.

Eğer ortorombik bozulma varsa yarılan bu durumlar karışırlar. Taban durum $\cos \delta |2^s\rangle + \sin \delta |0\rangle$ formunda yörünge singlet olur. Spin orbit etkileşmesinin matris elementleriyle Γ_5 durumları yükselir. Bu etkiler g faktörün serbest spin değerinin altında olmasına neden olur. Spin spin etkileşmesinde ikinci derece pertürbasyon teorisi aşağıdaki terimleri verir,

$$\begin{aligned} D &= -3(\rho + \lambda^2 / \Delta) \cos 2\delta \\ E &= -\sqrt{3}(\rho + \lambda^2 / \Delta) \sin 2\delta \\ g_x &= 2 - 2(\lambda / \Delta)(\cos \delta - \sqrt{3} \sin \delta)^2 \\ g_y &= 2 - 2(\lambda / \Delta)(\cos \delta + \sqrt{3} \sin \delta)^2 \\ g_z &= 2 - 8(\lambda / \Delta) \cos^2 \delta \end{aligned} \quad (3-26)$$

olarak bulunmuştur. λ , spin orbit yarıma parametresi; Δ , yarılmış olan Γ_5 düzeyleri arasındaki fark; ρ ise spin spin etkileşme sabitidir.

3.2.3. Oktahedral Alanda Cr^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} ($3d^5$, $^6S_{5/2}$, $L=0$, $S=5/2$)

$^6S_{5/2}$ olduğunda durum oldukça basit görünür. Yarılmalar sadece spin momentinden kaynaklanır ve Zeeman etkileşmesinden dolayı $g=2.0023$ serbest spin değerine sahip olan tek pikli manyetik rezonans spektrumu beklenir. Fakat durum böyle olmayıp, aşırı ince yapı etkileşmesi ve ince yapı etkileşmesinden (hiperfine ve fine etkileşme) dolayı durum karmaşık bir hal alır. Bu iyonlarda ince yapı etkileşmesi yukarı olan seviyelerden yüksek derece perturbasyon termlerin etkisi ile meydana gelir. Bu ince yapı etkileşmesinden dolayı equivalent operatörleri Hamiltoniene karışır. Tetragonal ve trigonal eksendeki eksenel bozulmadan dolayı Hamiltonien ifadesi, Tetragonal:

$$H = \beta(H.g.S) + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 \quad (3-27)$$

Trigonal:
$$H = \beta(H.g.S) - \frac{2}{3} B_4(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0$$

Deneyler sonucunda aşağıdaki parametreler ifade edildiği gibi belirlenmiştir,

$$a=120B_4 \quad D=3 B_2^0 \quad F = 180B_4^0$$

S=5/2 için sıfır manyetik alanda enerji düzeyleri;

Tablo.3.1. *Tetragonal* bozulmada enerji düzeyleri

Enerji	Durum
$-\frac{1}{2}\left(a + \frac{2}{3}F\right) + \frac{4}{3}D + \left\{\left(a + \frac{2}{3}F + 2D\right)^2 + \frac{5}{4}a^2\right\}^{\frac{1}{2}}$	$\cos\alpha \left \pm \frac{5}{2}\right\rangle + \sin\alpha \left \mp \frac{3}{2}\right\rangle$
$-\frac{1}{2}\left(a + \frac{2}{3}F\right) + \frac{4}{3}D - \left\{\left(a + \frac{2}{3}F + 2D\right)^2 + \frac{5}{4}a^2\right\}^{\frac{1}{2}}$	$\sin\alpha \left \pm \frac{5}{2}\right\rangle - \cos\alpha \left \mp \frac{3}{2}\right\rangle$
$a + \frac{2}{3}F - \frac{8}{3}D$	$\left \pm \frac{1}{2}\right\rangle$

$$\tan 2\alpha = \frac{\sqrt{5}a}{2\left(a + \frac{2}{3}F\right) + 4D} \quad (3-28)$$

Tablo 3.2. *Trigonal* bozulmada enerji düzeyleri

Enerji	Durum
$-\frac{1}{2}(a - F) + \frac{1}{3}D + \frac{1}{6}\left\{(a - F + 18D)^2 + 80a^2\right\}^{\frac{1}{2}}$	$\cos\alpha \left \pm \frac{5}{2}\right\rangle \mp \sin\alpha \left \mp \frac{1}{2}\right\rangle$
$-\frac{1}{2}(a - F) + \frac{1}{3}D - \frac{1}{6}\left\{(a - F + 18D)^2 + 80a^2\right\}^{\frac{1}{2}}$	$\sin\alpha \left \pm \frac{5}{2}\right\rangle \pm \cos\alpha \left \mp \frac{1}{2}\right\rangle$
$(a - F) - \frac{2}{3}D$	$\left \pm \frac{1}{2}\right\rangle$

$$\tan 2\alpha = \frac{\sqrt{80}a}{a - F + 18D} \quad (3-29)$$

4. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS TEKNIĞİ

1.1 EPR Spektrometresi

Spektrometrede sabit mikrodalga frekansında, düzgün değişen manyetik alan ile çalışılmaktadır. EPR deneyleri belirli mikrodalga frekans aralıklarında, bandlarda, yapılır. Bu bandlar;

Tablo 4.1 EPR sistemi için tanımlı bandlar

BAND	FREKANS(GHz)	B _{res} (G)
L	1.1	392
S	3.0	1070
X	9.75	3480
Q	34.0	12000
W	94.0	34000

EPR çalışmaları çoğunlukla X bandında yapılır. Q bandı da yaygın olarak kullanılan diğer bir bandır.

EPR deney mekanizmasının mantığı, büyük bir manyetik alan içine yerleştirilmesiyle enerji düzeyleri yarılan paramanyetik örnekte, uygulanan alan ile uyarılan geçişleri gözleyebilmektir. Bu amaç doğrultusunda EPR mekanizması şu başlıklar altında toplanabilir:

- Mikrodalga kaynak sistemi
- Kavite klavuz sistemi
- Mıknatıs sistemi
- Rezonatör sistemi
- Modülasyon ve algılama sistemi

4.1.1. Mıknatıs Sistemi

Elektromıknatıs, ferromanyetik malzeme üzerine sarılmış bir çift bobinden oluşur. Bu mıknatıs düzgün ve kararlı manyetik alan üretmektedir. Alan sabit olsun

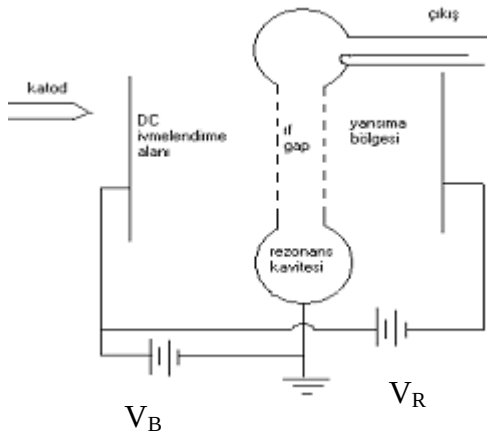
ki örneğin tüm hacmine eşit şiddette etki etsin. Dar pikler elde etmek ve spektroskopide doğru çizgiyi elde edebilmek için, alan dalgalanması $\pm\mu T$ da korunmalıdır. Mıknatısın kararlılığı, çok iyi regüle edilmiş güç kaynağı sayesinde olur. Güç kaynağına bağlı tarama sistemi sayesinde doğrusal değişen alan elde edilir.

Bu mekanizmanın diğer bir parçasıda, Hall-effekt probudur. Bu manyetik alan ile orantılı çıkış voltajı verir. Hall-effekt probu mıknatıslar arası boşluğa yerleştirilerek sabitlenir. Sabitlenmiş Hall-prob voltajını korumak için, bir geribesleme sistemi sayesinde mıknatısın akımı ayarlanır.

4.1.2. Mikrodalga Kaynak Sistemi

Mikrodalga kaynağı olarak genellikle klistron veya gan diyodu kullanılır. Bu ikisi farklı fiziksel prensiplerde çalışır.

Klistron: küçük bir frekans aralığında mikrodalga üreten elektron tüpüdür.



Şekil.4.1. Klistron

500-35000 MHz aralığında frekans üretebilen klistron, sürekli dalga çıkışı verir. Bu sürekli dalga çıkışı 1W dan az güç verdiği için, genellikle EPR de diğer mikrodalga kaynaklarının yerine klistron tercih edilir.

Şekil 4-1 de verilen klistron sisteminde, katod termoiyonik emilim sayesinde elektron üretir. Bu elektronlar V_B rezonatör voltajı sayesinde rf kanalına (gap) doğru hızlandırılır. Kanala giren elektronlar rf frekansına sahip elektrik alana tabi tutulurlar; bu alan elektronları bir hızlandırır, bir yavaşlatır karakterdedir. Böylece elektronların hızları modüle edilmiş olur. Bu modüle edilen elektronlar rf kanalını geçtikten sonra yansıma bölgesine girerler. Bu bölgede elektron demeti şekillendirilir. Burada şekillenen elektron demeti rf kanalına geri döner. Elektron demetinin kanala uygun fazda geri dönebilmesi, V_B ve V_R voltajlarının uygun radyofrekansına ayarlanmalarına bağlıdır. RF kanalına geri dönen uygun fazdaki bu elektron demetleri, rezonans kavitesinde mikrodalga boyutunda enerji üretirler. Bu üretilen enerji klistrona bağlı taşıma kanalı ile taşınır.

Gunn Diyodu: Uygulanan gerilim kritik bir değerden yüksek olduğu zaman galyum arsenid ve indiyum fosfat gibi malzemelerde gunn etkisi denilen periyodik yüksek frekans dalgalanmaları meydana gelir. Bu dalgalanmalar birleştirilmiş pozitif yüklü bir tabaka ile termal olarak uyarılmış elektronların toplandığı bir tabakanın oluşumundan meydana gelir. Dipol bölgesinin hızı uygulanan gerilimlerde 10^7 cm/s civarındadır ve bu yüzden geçiş zamanı 10^{-3} cm kalınlığındaki bir örnekte 10^{-10} s dir. Böyle bir alan örneğin çevrimi başına üzerinden geçer ve oluşan X-band dalgaları (10^{10} Hz), bir rezonans kavitesi ile bir diyod birleştirilerek devam ettirilir.

Otomatik frekans kontrolü(AFK): klistronun veya gan diyodun ürettiği mikrodalga frekansını sabitler.

4.1.3. Kavite Klavuz Sistemi

Bu sistem, mikrodalgayı örnek üzerine taşır ve örnek ile etkileştikten sonra geri yansıyan dalgayı algılayıcı sisteme iletir. Mikrodalga koaksiyel kablolarla taşınır. Dalga klavuzları genellikle dikdörtgen şeklinde olup, iyi iletim sağlamaları amacıyla içleri altın kaplıdır.

- a) *İzolatör:* cihazın diğer kısımlarından kaynaklanan yansımaların klistron frekansına etki etmesini önler. Yani frekansı izole eder, çevreden korur. İzolatör dalgayı tek yönde taşır. Mikrodalganın izolatörün içine sızmasını önlemek için ferrit malzemeden yapılmıştır.

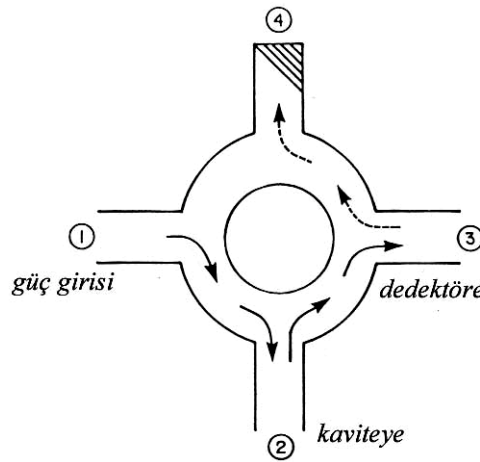
- b) *Attenuatör*: Bu cihaz bir üreteç ile kanal arasına yerleştirilir. Kanaldan geçen radyo frekansının fazını değiştirir ve genliğini düşürür. Attenuatöre kanaldan giren dalganın gücü P_2 , Attenuatörden kanala geçen dalganın gücü P_1 ise zayıflatma terimi;

$$dB=10\log(P_1/P_2) \quad (4-1)$$

ile desibel cinsinden ifade edilir.

- c) *Magic T*: klistrondan gelen mikrodalgayı kaviteye ve kavitede örnek ile etkileştikten sonra geri yansıyan mikrodalgayı da dedektöre yönlendirir. Birnevi kavşak görevi görür. Dört kollu bir cihazdır. Burada mikrodalga üreticinden gelen dalga eşit olarak ikiye bölünür ve birisi rezonans kavitesine diğeride ayarlama kanalına gider. Bu iki koldan geri yansıyan dalgalar da dedektöre gider.

- d) *Sirkülatör*: Bu cihazda aynı şekilde dalganın yönlendirilmesini sağlar. Sirkülatöre n . koldan giren dalga $(n+1)$. koldan çıkar.



Şekil. 4.2. Dört kollu sirkülatör

- e) *İris*: kavitenin mikrodalga girişinde, mikrodalga klavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayarak kaviteye giden mikrodalganın yansımalarını minimuma indirir..

4.1.4. Rezonatör Sistemi

Mikrodalga ile etkileşmesi için örneğin yerleştirildiği dikdörtgen şeklinde kutudur. Farklı geometrik şekillerde de olabilir.

Mikrodalga frekansındaki dalganın dalga boyu, santimetre mertebesinde olur. Bu rezonans kavitesi için uygundur. Rezonans olayının gerçekleşebilmesi için kavite içerisinde duran dalga oluşturulması gerekir. Bunun için de kavite boyutu ile dalga boyunun aynı mertebede olması gerekir.

Kaviteler, Q kalite faktörleri tarafından nitelendirilir, bunlar kavitede toplanan mikrodalga enerjisinin nasıl etkinlik sağladığını gösterir. Q faktörü şöyle belirlenir:

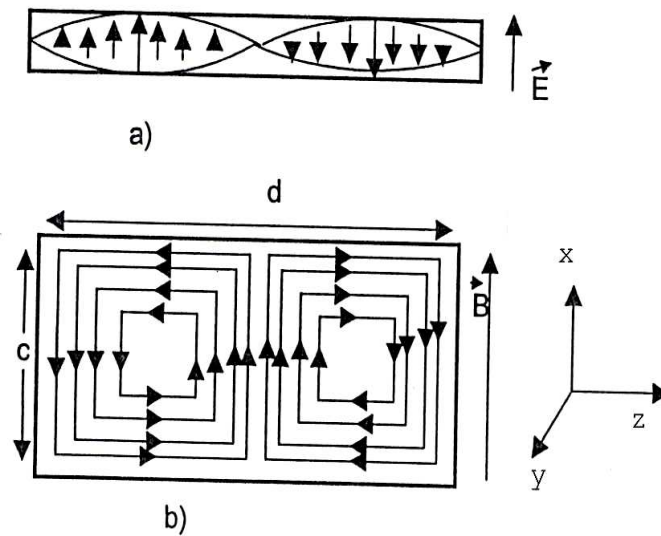
$$Q = 2\pi(\text{depolanmış enerji})/\text{her devir için enerji dağılımı} \quad (4-2)$$

Her devir için enerji dağılımı ifadesi, bir mikrodalga periyodu süresince enerji kaybı miktarıdır. İyi bir rezonans spektrumu elde etmek için Q değerinin yüksek olması gerekir. Q'yu ifade etmenin başka bir yolu:

$$Q = \nu_{\text{res}}/\Delta\nu \quad (4-3)$$

Burada ν_{res} kavitenin rezonans frekansı ve $\Delta\nu$ ise rezonansın yarı yüksekliğinin genişliğidir.

Mikrodalganın magnetik alan bileşeninin maksimum ve elektrik alan bileşeninin minimum olması nedeniyle magnetik enerji soğurmasının maksimum olduğu yer kavitenin merkezidir. Bu nedenle örnek kavitenin tam merkezine yerleştirilmelidir.



Şekil 4.3 TE₁₀₂ modunda çalışan bir dikdörtgen kavite. a) elektrik alan bileşeni y eksenine paraleldir ve z doğrultusunda tam bir dalga sığmaktadır. b) manyetik alan bileşeni x eksenine paraleldir. kavitenin boyutları söz konusu mod için şöyledir: c kenarı yaklaşık yarım dalga boyu, d kenarı da yaklaşık tam dalga boyu ve üçüncü kenar da yarım dalga uzunluğundan daha kısadır. O nedenle dalganın şiddeti üçüncü doğrultuda değişmez.

4.1.5. Modülasyon ve Algılama Sistemi

Bu sistem örneğin soğurduğu enerjiyi algılar ve bazı elektronik işlemlerden sonra bilgisayarda spektrumu görmemizi sağlar.

Kaviteye gönderilen mikrodalga alanının bir kısmı örnek tarafından soğurulur. Kaviteden yansıyan dalga sirkülatör vasıtasıyla dedektöre gönderilir; dedektörde köprü vasıtasıyla kaviteden gelen bu dalga ile orantılı elektrik akımı oluşur. Dolayısıyla yansıyan mikrodalga şiddeti rezonans durumunda azalacağından dedektör akımında değişme gözlenir. Böylece rezonans olayı kaydedilir. Bu sinyal de sinyal yükseltici tarafından yükseltilir ve sinyalin magnetik alana karşı değişimi kaydedilir.

Statik manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışındayken, mikrodalga enerjisi kaviteden yansıyarak kristal dedektöre gider. Bu dedektör, üzerine düşen mikrodalga gücünün kareköküyle orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans durumunda yansıyarak dedektöre gelen güç azaldığında çıkış akımı değişir ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlenir. Klistronun ısıma frekansını taramak, statik manyetik alanı taramaya göre daha zor olduğundan pratikte genellikle statik manyetik alan taranarak rezonansa ulaşılır. Kristal dedektörün gürültüsü, üzerine düşen soğurma sinyalinin frekansıyla ters orantılıdır. Bu yüzden manyetik alan ve dolayısıyla rezonans sinyalinde modüle edilerek bu gürültü azaltılmaya çalışılır. Bu, modülasyon frekansına çok yakın frekanslarda gürültü katkısını sınırlandırmak için küçük genlikli manyetik alan modülasyonu sağlar. Bu alan örneğin içinde bulunduğu kavitenin genellikle iç yüzeylerine, düzlemleri elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak biçimde yerleştirilmiş iki küçük bobin tarafından oluşturulur. Dolayısıyla rezonans etrafındaki dedektör üzerine düşen mikrodalga gücü module edilir. Bunun ile orantılı olarak dedektör çıkışı module edilmiş voltaj verir.

Bu işlem için de *Faz Duyarlı Algılayıcı Devresi (FDD)* kullanılır. FDD iki girişli ve bir çıkışlı bir devredir. Bir girişine dedektörden sonra alçak frekans geçiren

yükselticinin çıkışı, diğer uçlarına da modülasyon bobinlerine frekans veren osilatör çıkışı bağlıdır.

Kaynak tarafından üretilen mikrodalganın tek frekansta olmaması, incelenen sistemin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan statik alanın tam olarak homojen olmaması vb. faktörler yüzünden, rezonans geçişi yalnızca tek bir H manyetik alan değerinde değil de H'nin etrafında ΔH karakteristik genişliğinde bir bölgede olur. O halde statik manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüsoidal alan bindirilirse, kristal dedektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüsoidal bir sinyal oluşturur. Kristal dedektörün bu sinyali dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, FDD modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkışı, şiddeti rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Bir filtreden geçirildikten sonra, bu doğru gerilim bir kaydetme sistemine gönderili

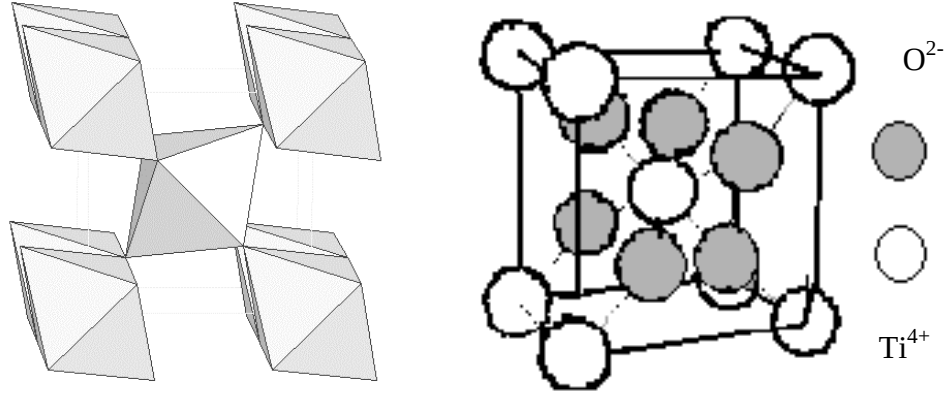
5.RUTİLE

Rutile grubu oksitler ve hidrooksitler sınıfına girmektedir. Tetragonal simetriye sahiptir. Dörtkatlı simetri eksenleriyle şekilde görüldüğü gibidir. Horizontal döndürülen oktahedral, vertikal döndürülenden farklı yükseklikte olduğundan dolayı, yapının iki katlı simetriye sahip olduğu düşünülür. Eğer rutile yapısı içinde bir oktahedron noktadan bir sonrakine gidebilseydik, spiral iniş yada çıkış görecektik. Dolayısıyla bu yapı vida ekseni için iyibir örnektir. İlk bakışta rutile yapısı yoğun (sıkı) paket edilmiş atomik yapısından farklı görünür, fakat gerçekte öyle değildir. Oksijenler yaklaşık 20 derecelik açı ile yapıyı dolanarak sarar ve yoğun paketlenmiş yapıyı oluşturarak fourfold simetriyi oluşturur. Rutile kristal yapısında birim hücrede iki site bulunur. Bu sitenin doğrultuları Tablo 5-1 de gösterilmiştir.

Tablo.5.1. Rutile site doğrultuları

Hamiltonien ekseni	Kristaldeki doğrultuları	Siteler
X	$[\bar{1}10]$	Site I
Y	$[001]$	
Z	$[110]$	
X	$[\bar{1}10]$	Site II
Y	$[001]$	
Z	$[\bar{1}10]$	

Rutile grubu olarak isimlendirilen rutile yapısındaki di-oksitli elementler; titanyum (TiO_2), silikon (Stishovite: SiO_2), mangan (Pyrolusite: MnO_2) ve kalay (Cassiterite: SnO_2) dir. MgF_2 minerali de bu yapıdadır.



Şekil.5.1. Rutile birim hücre yapısı

5.1. TiO₂

Titanyum dioksit paslanmaya karşı dayanıklılığı, hafifliği ve yüksek dayanıklılığı ile bilinen bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı yüksek teknoloji kaplamalarında kullanılmaktadır. Rutile ayrıca, değerli yontulmamış taşlar arasında da önemli yere sahiptir. Buda onun çekiciliğini artırmaktadır. Quartz ve safir gibi değerli taşların içine rutile katılmasıyla ışık efektleri veren değerli taşlar elde edilir.

TiO₂ tek kristali, yüksek kırıcılık özelliğinden dolayı, optiksel izolatörler ve ışın yayıcılar gibi polarize edilen aletlerde ve spektral prizmalarda kullanılan uygun materyallerdendir. Titanyum dioksit iyi ayırıcılık ve optiksel özelliklerinden dolayı boya üretiminde önemli bir yere sahiptir. Dış cephe boyasında çok kullanışlıdır.

Titanyum dioksit kristali yüksek yoğunluğa ve büyük kırılma indisine sahip olmasından dolayı, ışık geçirmeme özelliğine ve büyük dış dayanıklılığa sahip olur. TiO₂ şeffaf görünüme sahip olup, renksiz malzemeler içerisinde en yüksek kırılma indisine sahiptir. Buda üzerine gelen ışığı iyi saçmasına neden olur.

5.1.2. Fiziksel Özellikleri

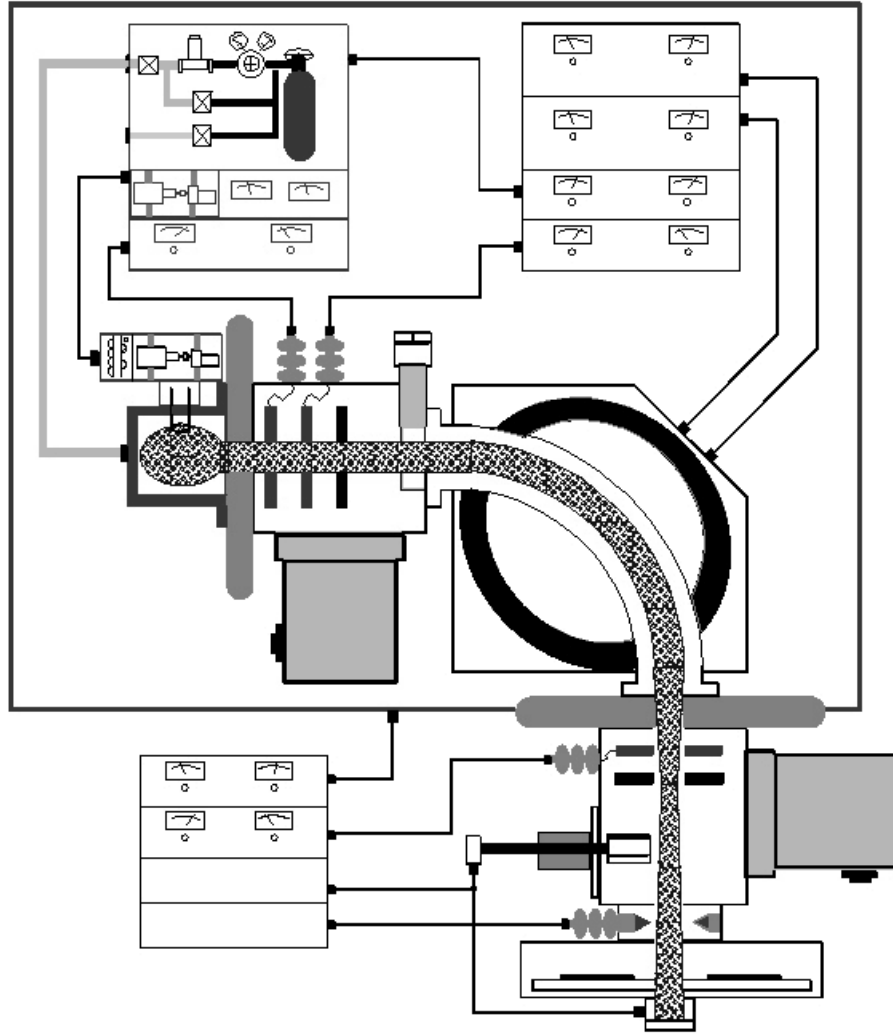
- *Renk:* kırmızı, kırmızımsı kahverengi,
- *Kristal sistemi:* tetragonal; 4/m, 2/m, 2/m

- *Kırılma indisi*: 2.60-2.90 arası değerler alır.
- *Sertlik*: 6-7 (Moh) kırılğan bir yapıya sahip.
- *Parlaklık*: elmas gibi parlak
- *Şeffaflık*: ışık geçirmez yarı saydam
- *Birim hücre özelliği*: $a(\text{\AA}) = 4,5845$, $c(\text{\AA}) = 2,9533$, hacim($\text{\AA}^3$) = 62,07
- *Molar hacmi*: 18,693
- *Yoęunluęu*: $4,3743 \text{ g/cm}^3$
- *İletkenlik*: yalıtkan bir malzemedir. Dielektrik tensörleri: $K_1=K_2=89$, $K_3=173$
- *Erime sıcaklığı*: 1840°C
- *Uzay grubu*: $P4_2/mnm$

6. İYON İMPLANTASYONU

Yarıiletken katkılama tekniklerinden biridir. Katkılama yöntemlerinden diffüzyon ve iyon implantasyonu yöntemleri, kristal büyütme işlemi yapıldıktan sonra yapılır ve katkılamanın malzemenin yüzeyinden yapıldığı yöntemlerdir. Malzeme katkılanarak p-tipi veya n-tipi yarıiletken malzemeler elde edilir. İyon implantasyonu yönteminde katkı atomları altaşa termal enerji uygulanmadan, katkı atomlarının hızlandırılmasıyla yüksek kinetik enerji kazandırılarak altaşa enjekte edilir.

6.1. İyon İmplantasyon Cihazı



Şekil.6.1. İyon implantasyon cihazı

- a) **İyon Kaynağı:** Katkı iyonunu elde etmek için yüksek voltaj uygulanır. Arsin, fosfin, diboron, diğer gazlar ve katılar katkı kaynağı olarak kullanılır.
- b) **Kütle spektrometresi:** İstenilen iyon demetini belli bir açıyla saptırarak, doğru açıyla alttaş üzerine gitmesini sağlar. Bunun için çözümleyici mıknatıs (analyzer magnet) kullanılır. İyon demetinin saptırılma açısı iyonun kütlesine bağlıdır. Böylece her örnek farklı açılarda saptırılır. Bunun sonucu olarak da sadece istenilen iyonlar alttaşa ulaşır. İstenilen iyonlar bir delikten geçerler, istenmeyenler ise farklı açıda saptırıldıkları için bu deliği ıskalarlar.
- c) **Yüksek Voltaj Hızlandırıcı:** 5MV a kadar yükselebilen yüksek voltaj tüpleri kullanılır. İyonlar mümkün olabilecek en yüksek hıza kadar hızlandırılırlar.
- d) **Tarama Sistemi:**Saptırma plakasına değişken voltaj uygulanarak, iyon demetlerinin ızgara tarayıcıdan (raster scan) geçirilip, alttaş yüzüne gönderilir. Bu sayede implantasyon alttaş yüzüne muntazam bir şekilde yapılmış olur.
- e) **Hedef Odası:** Burada implante edilecek olan alttaş bulunur.

Cihazdaki iyon demetlerinin geçtiği bütün yollar vakum altında tutulur. Alttaşlar yüzeylerinden elektriğe bağlanması ile elektronlar kolayca alttaşa ulaşırlar veya alttaşdan dışarı akarlar. Böylece implante edilen iyonlar nötrlenmiş olur.

6.2. İyon İmplantasyon Teorisi

Birim alan başına implante edilen iyonların sayısı, elektrik akımı I ve implantasyon süresi T ile kontrol edilir. Birim alan başına verilen doz,

$$Q = \frac{1}{nqA} \int_0^T Idt \quad (6-1)$$

A toplan implante edilen alan, q proton yüküdür. Tek iyonlar için $n=1$, çift iyonlar için $n=2$ dir. Eğer akım sabit ise,

$$Q = \frac{IT}{nqA} \quad (6-2)$$

İmplant edilen malzemedeki katkı maddesinin profili Gaussien dağılım fonksiyonu ile tanımlanabilir,

$$N(x) = N_p \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right] \quad (6-3)$$

R_p hedeflenen saha olarak tanımlayabiliriz. İmplant edilen iyonun, alttaşın içinde gittiği ortalama mesafedir. N_p pik konsantrasyonu olup, ΔR_p standart sapmayı ifade eder. İmplant edilen doz, bu dağılımın verdiği eğrinin altında kalan alan olup,

$$Q = \int_0^{\infty} N(x) dx \quad (6-4)$$

ile verilir. Eğer implant edilen iyonlar tamamen alttaşa girmiş ise,

$$Q = \sqrt{2\pi} N_p \Delta R_p \quad (6-5)$$

eşit olur.

İmplantasyon dozu $10^{10}/\text{cm}^2$ ile $10^{18}/\text{cm}^2$ arasında değişir. 10^{15} den büyük dozajda implantasyonlar zaman kaybıdır. Çalışılan iyonda hedeflenen dozoja ulaşmak; iyon enerjisine, iyonun atomik kütlesine ve alttaşın atomik kütlesine bağlıdır.

İyona kazandırılan enerji sayesinde iyonlar alttaşa yüksek hızla çarparak, alttaşın derinlerine girerler. Örneğin implant edilen bölgesi zarar görebilir. Eğer dozaj yüksek ise implant edilen tabakayı amorf yapabilir. İmplantasyonun zararları “annealing” fırınlama yapılarak giderilir. Fırınlama 600°C den 1000°C ye kadar adım adım yapılır.

Avantajları:

- Düşük sıcaklık süreci, katkılarının difüzyon yolu ile taşınmasını en aza indirir.
- İyon doz değerini ve yayılma derinliğini iyi ayarlayabilme kolaylığı sunar.
- Yüksek konsantrasyonda malzeme üretme imkanı sunar.
- İyon implantasyonunda çok çeşitli malzemeler maske olarak kullanılabilir.

Dezavantajları:

- İmplantasyon cihazının çok pahalı olması
- İmplantasyon alttaşa zarar verir. Bunun giderilmesi içinde malzemenin fırınlanmasına ihtiyaç duyulur.
- Yüksek dozda uygulamalar için uzun süre gerekir, buda üretimi düşürür.
- İmplantasyon sırasında malzeme yüzeyinde çatlaklar oluşur ve bunun sonucunda da derinlik profilleri zarar görür.

7. DENEY AŞAMALARI VE YORUMLANMASI

Bu çalışmada, farklı şartlar altında kobalt iyonu ile katkılanmış TiO_2 , rutile kristallerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniğiyle ölçümleri yapılmıştır. Geçiş metal iyonları katkılanmış kristal içinde paramanyetik merkezler oluştururlar. Oluşan bu paramanyetik merkezin özelliği EPR tekniği ile incelenerek, spin-Hamiltonien parametreleri elde edilmiştir. Bu parametreler kullanılarak paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilir. Bu amaç doğrultusunda yapılan ölçümler X (9.8 GHz) bandında yapılmıştır.

7.1. Örneklerin Hazırlanması

İncelenen örnekler yurtdışında hazırlanarak, buraya incelemeye hazır olarak gelmiştir. TiO_2 örnekleri, 40 keV altında Co^+ iyonları ile implante edilmiştir. İmplant edilen örnekler, implantasyonun verdiği zararları gidermek amacıyla tavlamaya tabi tutulmuştur (fırınlanmışlardır). İncelenen örneklerin fırınlanma koşulları:

- 1) Rutile-2a2: 950°C sıcaklıkta, bir saat süresince fırınlanmıştır (anneal). Bu örnek için işlem atmosfer ortamında yapılmıştır.
- 2) Rutile-1a2: 950°C sıcaklıkta, bir saat süresince fırınlanmıştır. Bu örnek için işlem atmosfer ortamında yapılmıştır.
- 3) Rutile-1a: 600°C sıcaklıkta, bir saat süresince fırınlanmıştır. Bu örnek için de işlem atmosfer ortamında yapılmıştır.

Rutile örneklerinden Rutile-1a ve Rutile-1a2 örnekleri (100) düzleminde, Rutile-2a2 örneği de (001) düzleminde kesilmiştir.

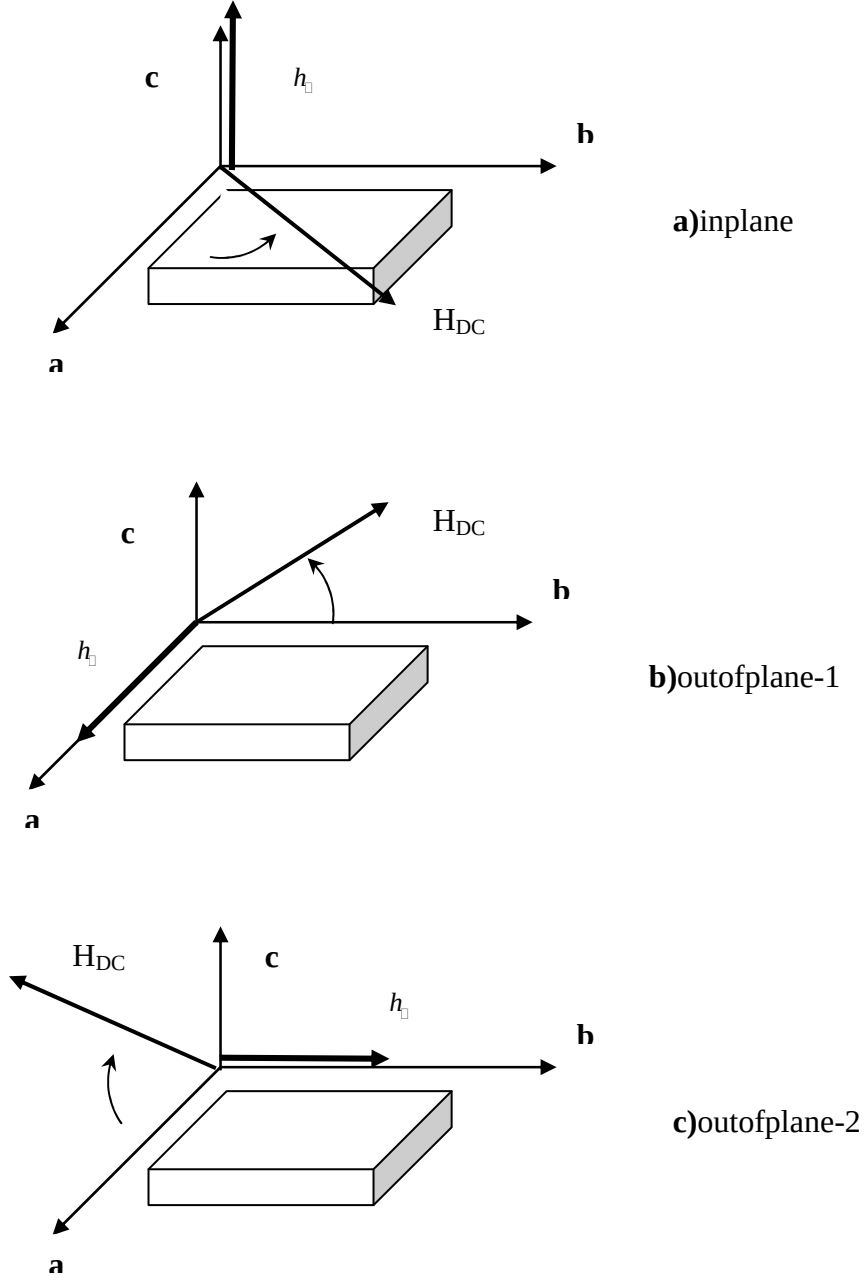
7.1.1. İmplantasyon Sonucu

Rutile malzemesi Co^+ ile implante edilmesine rağmen deney sonuçlarında malzemede Cr^{3+} ve Fe^{3+} gözlenmiştir. Fe ve Cr iyonları implantasyon cihazından veya kobalt kristalinden kaynaklanan kirlilik olarak düşünülebilir. İmplantasyon işleminde implante edilen iyon, TiO_2 kristalinde ki Ti^{4+} iyonunun yerini alır. Ti^{4+}

iyonunun yerine geçebilecek iyonun bu yere uyumlu olması gerekir. Yani atomik çapı, Ti^{4+} iyonunun boşalttığı yere sığabilecek kadar olmalıdır. Burada adı geçen iyonları farklı değerliklerde ki atomik yarıçapları; Ti^{4+} (atomik yarıçapı:0.69Å), Cr^{2+} (atomik yarıçapı:0.84Å), Cr^{3+} (atomik yarıçapı:0.64Å), Cr^{4+} (atomik yarıçapı:0.56Å), Fe^{2+} (atomik yarıçapı:0.82Å), Fe^{3+} (atomik yarıçapı:0.67Å), Co^{3+} (atomik yarıçapı:0.64Å), Co^{2+} (atomik yarıçapı:0.82Å). Bu verilere göre Ti^{4+} nın boşalttığı yeri doldurabilecek iyonlar; Fe^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{3+} ve Co^{3+} iyonlarıdır.

Oda sıcaklığında yaptığımız deneyde malzemedeki gözlediğimiz spektrumlar, Fe^{3+} , Cr^{3+} iyonlarına aittir.

7.2 EPR Ölçümlerinin Alınması



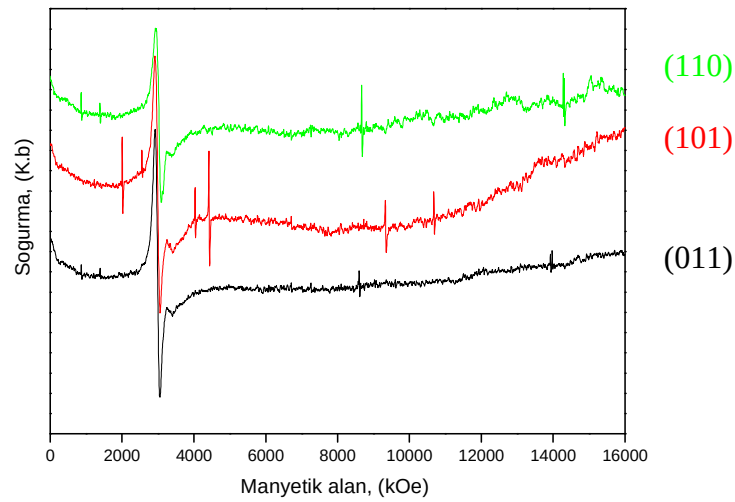
Şekil.7.1: EPR ölçümlerinde malzemenin sisteme yerleştirilme şekilleri. Yerleştirilme aşaması şekillerin sırasına göre olur.

Deneyisel ölçümler oda sıcaklığında, standart Bruker EMX serisi EPR spektrometresinde ve 0-16 kG aralığında alınmıştır. Ölçümlerin alındığı parametreler ise;

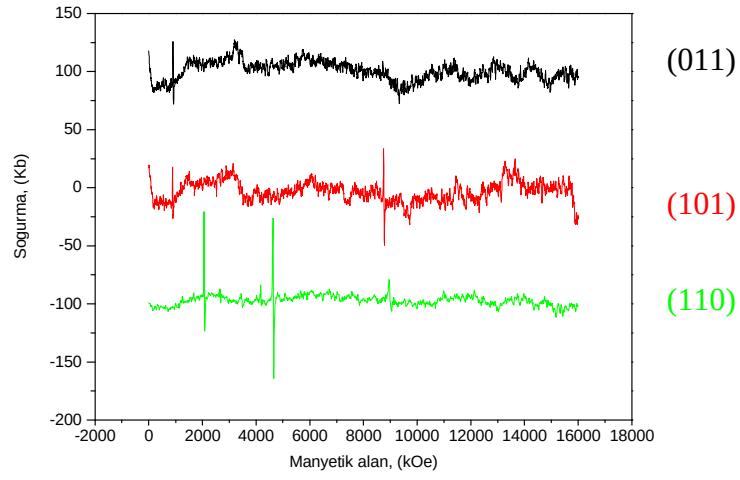
- Time constant: 40.96 msec
- Conversion time: 40.96 msec
- Modulation: 100 G
- Modulation frequency: 100 KHz
- Microwave frequency: 9.8 GHz (X band)

(100) ve (001) olmak üzere iki farklı düzlemde kesilmiş TiO_2 örnekleri için öncelikle inplane ölçümleri alındı. Örnekler diamagnetik bir çubuğun alt yüzüne, paramanyetik sinyal vermeyen bir yapıştırıcı yardımı ile tutturuldu. 360° dönebilen 1° bölmeli ganyometreye bu çubuk yerleştirildi. Ganyometre de rezonans kavitesine yerleştirilerek, 5° veya 10° adımlarla ölçümler 360° ye kadar alındı.

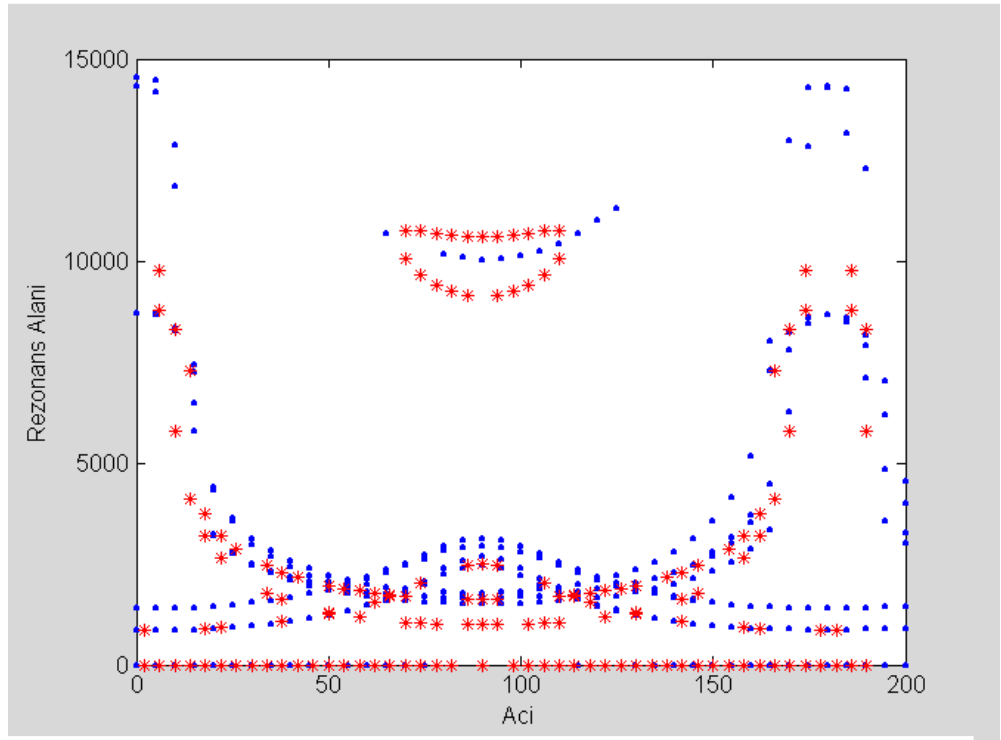
İnplanede elde edilen spektrumların açığa bağımlı manyetik alan grafikleri oluşturuldu. Bu grafikten elde edilen bilgilere göre örneği bu kez şekil 7-1 de gösterildiği gibi outofplane yerleştirerek, ölçümleri 5° adımlarla 200° civarlarına kadar alındı. Rutile-1a ve Rutile-2a2 örnekleri için inplane ve outofplane spektrum örnekleri Şekil.7-2 ve Şekil.7-3 de gösterilmiştir.



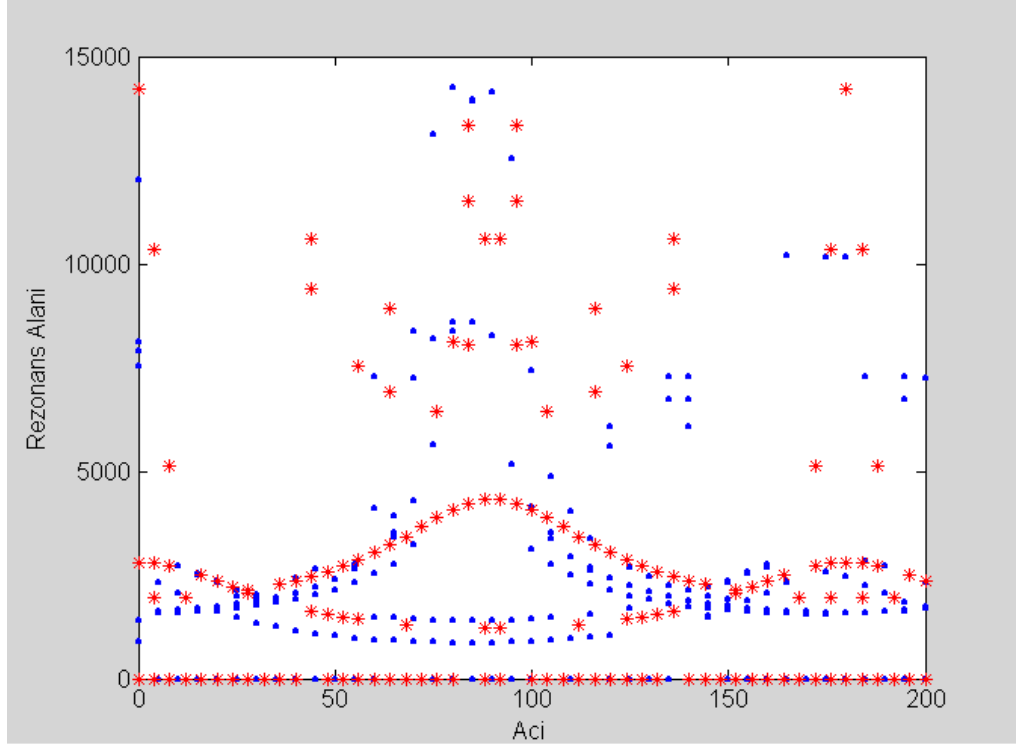
Şekil.7.2. Rutile-1a örneği için farklı düzlemlerden spektrum örnekleri



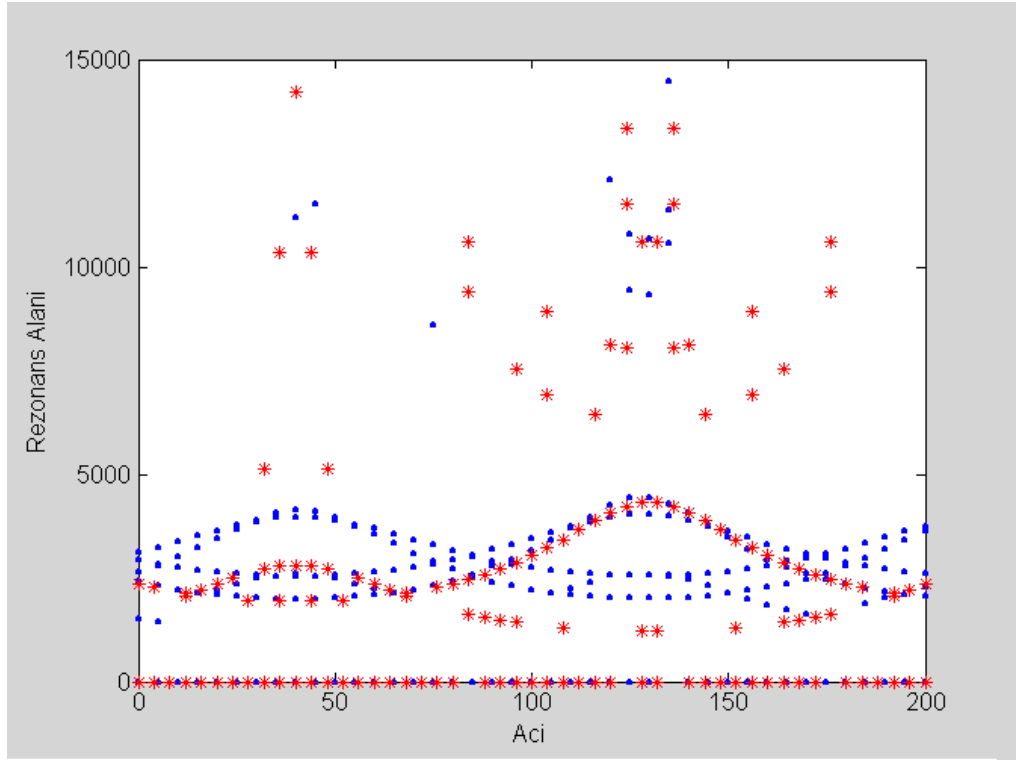
Şekil.7.3. Rutile-2a2 örneği için farklı düzlemlerde spektrum örneği



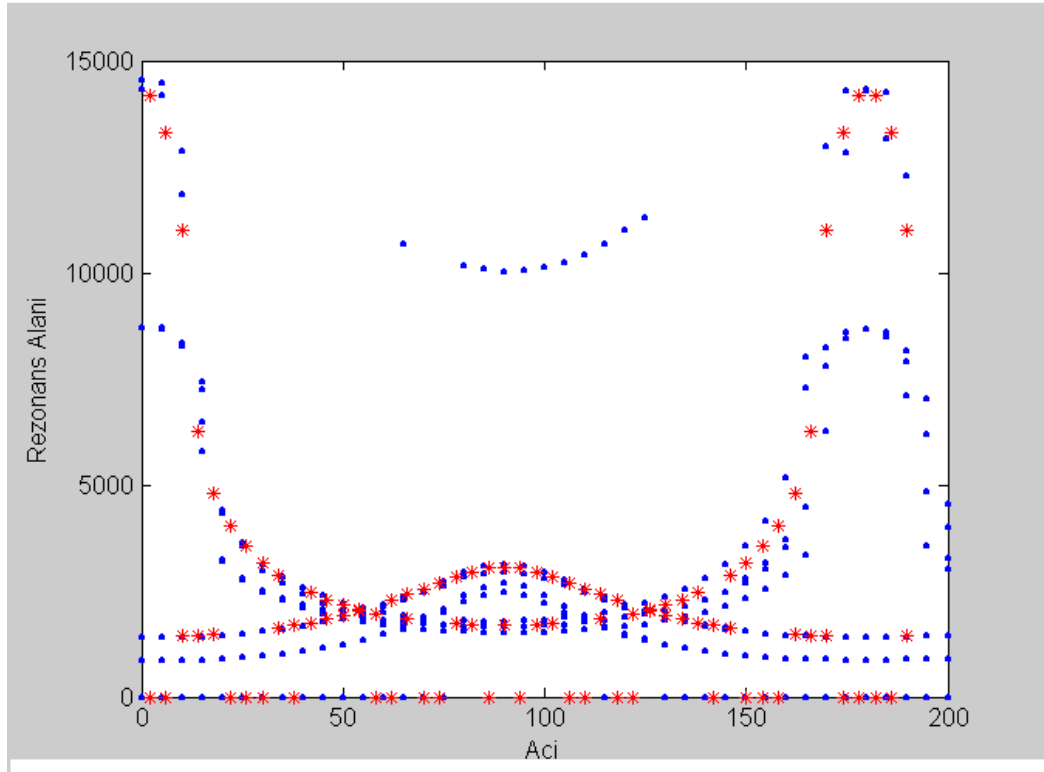
Şekil 7-4: Rutile 1a örneği, inplane için rezonans alanı-açı verilerinin açısal sonuçları ve simülasyon sonuçları. ‘*’ ile gösterilenler simülasyonu ifade ediyor. Bu simülasyon Fe^{3+} için yapılmıştır.



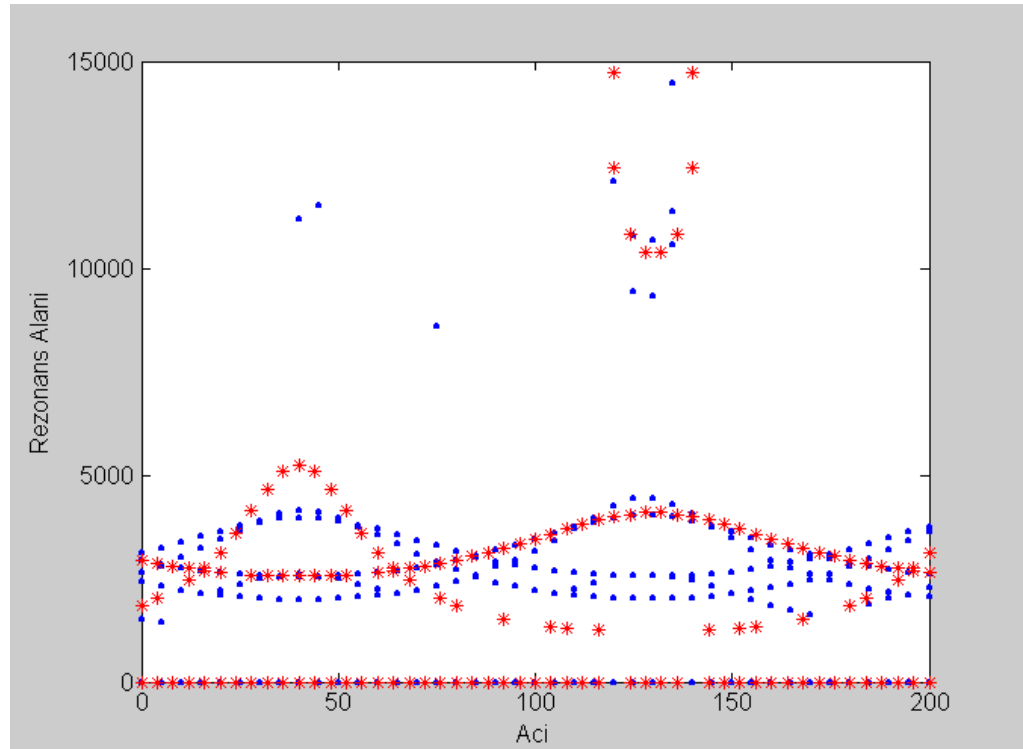
Şekil 7-5: Rutile 1a örneği, outofplane1 için rezonans alanı-açı verilerinin açısal sonuçları ve simülasyon sonuçları. ‘*’ ile gösterilenler simülasyonu ifade ediyor. Bu simülasyon Fe^{3+} için yapılmıştır.



Şekil 7-6: Rutile 1a örneği, outofplane2 için rezonans alanı-açı verilerinin açısal sonuçları ve simülasyon sonuçları. ‘*’ ile gösterilenler simülasyonu ifade ediyor. Bu simülasyon Fe^{3+} için yapılmıştır.



Şekil 7-7: Rutile 1a örneği, inplane için rezonans alanı-açı verilerinin açısıl sonuçları ve simülasyon sonuçları. ‘*’ ile gösterilenler simülasyonu ifade ediyor. Bu simülasyon Cr^{3+} için yapılmıştır.



Şekil 7-8: Rutile 1a örneği, outofplane2 için rezonans alanı-açı verilerinin açısıl sonuçları ve simülasyon sonuçları. ‘*’ ile gösterilenler simülasyonu ifade ediyor. Bu simülasyon Cr^{3+} için yapılmıştır.

7.3. Ölçüm Sonuçları

Gözlenen EPR spektrumlarının rezonans alan grafikleri çıkartılarak bu sonuçlara göre simülasyon yapıldı. Simülasyon sonuçları, gözlenen EPR spektrumlarının Cr^{3+} ($S=3/2$) iyonundan ve Fe^{3+} ($S=5/2$) iyonundan kaynaklandığı belirlendi. Elde edilen spektrumlar, paramanyetik özelliğin $[110]$ ve $[\bar{1}\bar{1}0]$ doğrultularında ikiye eşit Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarından kaynaklandığını gösterdi. Rezonans alan grafiklerine bakıldığında, 180° lik bir simetri görülmektedir. Buda sistemin rombik simetriye sahip olduğunu gösterir.

Cr^{3+} için Hamiltonien, Zeeman enerji terimine ince yapı etkileşmeside eklenerek aşağıdaki şekilde olur;

$$H = \beta H \cdot g \cdot S + D(S_z^2 - 35/12) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (7-1)$$

Bilgisayar simülasyonlarında, Cr^{3+} için yapılan simülasyon sonucunda yarıılma sabiti $D=7200$ G, $E=1400$ G ve g-faktör=1.98 olarak bulunmuştur.

Fe^{3+} iyonu için sistemin toplam Hamiltonieni,

$$H = \beta H \cdot g \cdot S + D(S_z^2 - 35/12) + E(S_x^2 - S_y^2) + (a/6)(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - 707/16) + (7/36) \times F [S_z^4 - (95/14)S_z^2 + 81/16] \quad (7-2)$$

olarak verilir. Fe^{3+} için yapılan simülasyon sonuçları ise; $D=7230$ G, $E=740$ G, $a=-300$ G, $F=240$ G ve g-faktör=2 olarak bulunmuştur.

Fe^{3+} veya Cr^{3+} kristal içine implante edildiğinde, bu iyonlar Ti^{4+} iyonunun yerini alırlar. Dolayısıyla kristalde yük farklılığı oluşur. Bu farkı gidermek için kristal oksijen vererek kristalde oksijen boşlukları oluşturur veya arayer iyonları oluşur. Cr^{3+} ile implante edilen rutile örneğinde örneğe yerleşen Cr^{3+} iyonları ikici ve üçüncü derece komşularında oksijen boşlukları oluştururlar. Kobalt ile implante edilen rutile örneğinde ise hem oksijen boşluğu hem de titanyum arayer iyonu oluşur.

8. SONUÇLAR

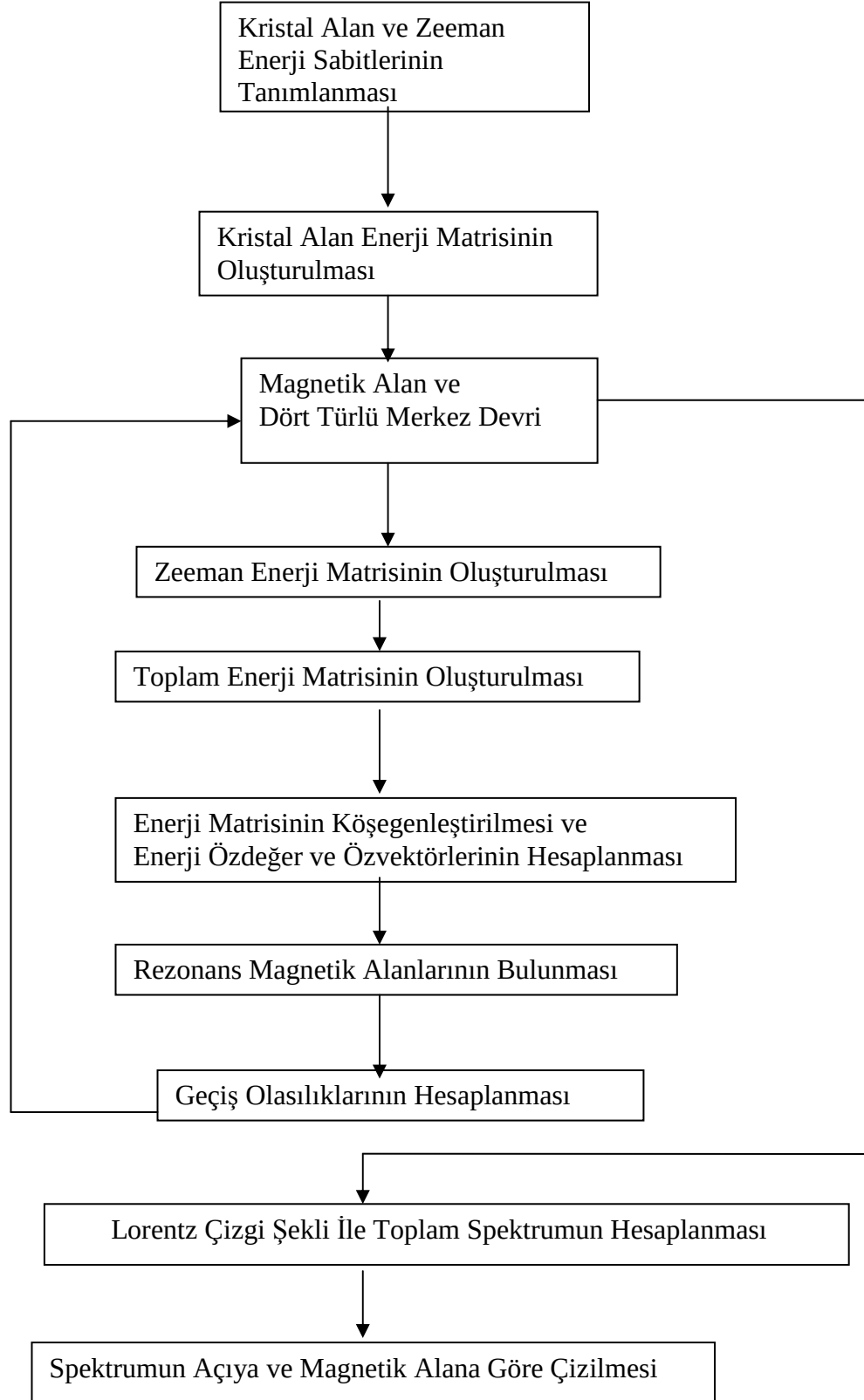
- Co^{+} ile implante edilen rutile örneği incelenmiş ve incelemeler sonucunda rutile kristali içerisine Fe^{3+} ve Cr^{3+} katkılındığı belirlenmiştir. Katkılama sonucu kristalde oluşan paramanyetik merkezlerin özelliği EPR tekniği ile incelenerek, spin-Hamiltonien parametreleri elde edilmiştir.
- TiO_2 rutile tek kristalinin X band (9.8 GHz) frekans aralığında ve oda sıcaklığında Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ölçümleri yapılmıştır. Kristalin Şekil.7-1 de gösterildiği gibi üç farklı düzlemde ölçümler yapıldı. Kaydedilen EPR spektrumlarından rezonans alan grafikleri elde edildi.
- Gözlenen manyetik rezonans sinyallerinin rutil yapısında iki titanium pozisyonuna yerleşen Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarından kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca bu iyonların çevrelerinde rombik simetri olduğu gözlenmiştir.
- Rezonans alan grafiğinin simule edilmesi sonucunda spin-Hamiltonien parametreleri Fe^{3+} için: $D=7230$ G, $E=740$ G, $g=2$, $a=-300$ G, $F=240$ G. Cr^{3+} için $D=7200$ G, $E=1400$ G ve $g=1,98$ olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Kittel, C.,1996.** Introduction to Solid State Physics, New York.
- Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E., 1994.** Electron Paramagnetic Resonance, Wiley.
- Poole, C.P., Horacio, Jr., Farach, A. 1986.** Theory of Magnetic Resonance, Wiley.
- Abraham, A. and Bleaney, B., 1970.** Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions, Oxford University Press, London, U.K.
- Poole, C.P., Jr., 1983.** Electron Spin Resonance A comprehensive Treatise on Experimental Techniques, Mineola, New York.
- Griffiths, D.J., 1991.** Introduction to Electrodynamics, Prentice-Hall.
- Lichtenberger, G.J., Addison, J.R., 1969.** F-Band and X-Band Spectroscopy on Fe^{3+} in Rutile.
- Anderson, P.O. and Kollberg, E.L., Jelenski, A., 1973.** Extra EPR Spectra of Iron-Doped Rutile.
- Okaya, A. and Carter, D.L., 1960.** Electron Paramagnetic Resonance of Fe^{3+} in TiO_2 (Rutile).
- Koyun, G., 2001,** Cr Katkılandırılmış CdIn_2S_4 Spinel Kristalinin ESR tekniği ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Konya' nın Beyşehir ilçesinde doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi bu şehirde tamamladım. 1993 yılında Beyşehir Sağlık Meslek Lisesi' nde eğitime başlayıp, 1997 yılında hemşire olarak tamamladım. Aynı yıl Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nü kazandım. Üniversite eğitimimi 2001 yılında tamamlayıp, yine 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü' nde yüksek lisansa başladım.

EK.1**Algoritma**

EK.2

Matlab Programı

```

Hmin=10;
Hmax=10000;%Hmin and Hmax is minmal and maximal magn. field to
search resonance
Step=20;
%D= 1100;
%E=0;

B20=;%D/3
B22=;%E
B40=;
B42=;
B44=5*B40;
B60=;
B64=;

J=;

gx=;
gy=;
gz=;

S='.txt';%S=Text file of rezonance field
Freq=9766; % [MHz]
Tolerance =1.1;

InAlfa= ;          %-70.529;%109.471;
ShiftAlfa=;
% !!! the orientation of static magnetic field !!!
StepAlfa=4;
MaxAlfa=;

nteta=;
nfi=;

N_centers=1;

%teta34=asin(1/sqrt(3));
%nteta=[90,90,180/pi*teta34,180/pi*(pi-teta34)];
%nfi=[90,-90,60,120];
%This values for the Special case of 4 equivalent axial (may be also
orthorhombic) centers
%along 111 direcrtion is analized by use of shift angles

Quant=Freq/1.4;

mJ=J+1;

MJx=0; MJy=0; MJz=0;
O20=0; O22=0; O40=0; O42=0; O44=0; O60=0; O64=0;

for m=1:2*J+1,
    mJ=mJ-1;
    nJ=J+1;
    MJz(m,m)=mJ;
    O20(m,m)=3*mJ^2-J*(J+1);

```

```

    040(m,m)=35*mJ^4-30*J*(J+1)*mJ^2+25*mJ^2-
6*J*(J+1)+3*J*J*(J+1)^2;
    060(m,m)=231*mJ^6-
315*J*(J+1)*mJ^4+735*mJ^4+105*J^2*(J+1)^2*mJ^2-
525*J*(J+1)*mJ^2+294*mJ^2-5*J^3*(J+1)^3+40*J^2*(J+1)^2-60*J*(J+1);
    for n=1:2*J+1,
        nJ=nJ-1;
        if (mJ == nJ+1)
            MJx(m,n)=sqrt(J*(J+1)-nJ*(nJ+1))/2;
            MJy(m,n)=sqrt(J*(J+1)-nJ*(nJ+1))/(2i);
        end
        if (mJ == nJ-1)
            MJx(m,n)=sqrt(J*(J+1)-nJ*(nJ-1))/2;
            MJy(m,n)=-sqrt(J*(J+1)-nJ*(nJ-1))/(2i);
        end
        %I have change p to m
        if (mJ == nJ-2)
            J2_m=sqrt((J*(J+1)-(nJ-2)*(nJ-1))*(J*(J+1)-(nJ-1)*nJ));
            042(m,n)=(7/2)*nJ^2*J2_m+(7/4)*(nJ-2)^2*J2_m-
((J*(J+1)+5)/2)*J2_m;
            022(m,n)=0.5*J2_m;
        end
        %I have change m to p
        if (mJ == nJ+2)
            J2_p=sqrt((J*(J+1)-(nJ+2)*(nJ+1))*(J*(J+1)-(nJ+1)*nJ));
            042(m,n)=(7/2)*nJ^2*J2_p+(7/4)*(nJ+2)^2*J2_p-
((J*(J+1)+5)/2)*J2_p;
            022(m,n)=0.5*J2_p;
        end
        if (mJ == nJ-4)
            J4_m=sqrt((J*(J+1)-(nJ-4)*(nJ-3))*(J*(J+1)-(nJ-3)*(nJ-
2))*(J*(J+1)-(nJ-2)*(nJ-1))*(J*(J+1)-(nJ-1)*nJ));
            064(m,n)=(11/4)*nJ^2*J4_m+(11/4)*(nJ-4)^2*J4_m-
((J*(J+1)+38)/2)*J4_m;
            044(m,n)=0.5*J4_m;
        end
        if (mJ == nJ+4)
            J4_p=sqrt((J*(J+1)-(nJ+4)*(nJ+3))*(J*(J+1)-(nJ+3)*(nJ+2))*
(J*(J+1)-(nJ+2)*(nJ+1))*(J*(J+1)-(nJ+1)*nJ));
            064(m,n)=(11/4)*nJ^2*J4_p+(11/4)*(nJ+4)^2*J4_p-
((J*(J+1)+38)/2)*J4_p;
            044(m,n)=0.5*J4_p;
        end
    end
end

```

%Attention! Here we use factor 2 because of using magnetic field units for crystal field

```

H_cf= 2*(B20*020+ B22*022+ B40*040+ B42*042+ B44*044+
B60*060+B64*064);

```

```

Hres=[];
Int=[];
Int2=[];
TypeCenters=[];
m1=[];
m2=[];
energy1=[];

```

```

energy2=[];
inalfa=[];

NstepsAlfa= fix((MaxAlfa-InAlfa)/StepAlfa)+1;

for Ialfa=1:NstepsAlfa,

    Oldk=zeros(2*J+1,N_centers);
    Oldkk=zeros(2*J+1,N_centers);
    OldIntens=zeros(2*J+1,2*J+1,N_centers);
    OldnHr=zeros(2*J+1,2*J+1,N_centers);

    nalfa=InAlfa+(Ialfa-1)*StepAlfa;
    inalfa(Ialfa)=InAlfa+(Ialfa-1)*StepAlfa;

    %nnalfa= 1+fix(nalfa/StepAlfa);
    alfa=nalfa*pi/180;
    teta=nteta*pi/180;
    fi=nfi*pi/180;

    l=0;
    Hres(Ialfa,1)=0;

    for nHr=Hmin:Step:Hmax,
        H_Zeeman=[];

        for I_centers =1:N_centers;
            alfa2(1)=alfa; %alfa2(2)=2*teta0-alfa; %alfa2(2)=pi-
            alfa; %alfa2(3)=pi/2;
            %acos(1/sqrt(3)*cos(alfa0-alfa));
            %alfa2(4)=alfa2(3);

            %H_o(nHr)=nHr*Step;
            Hx=
            gx*nHr*(cos(teta(I_centers))*cos(fi(I_centers))*cos(alfa2(I_centers)
            ) - sin(fi(I_centers))*sin(alfa2(I_centers)));
            Hy=
            gy*nHr*(cos(teta(I_centers))*sin(fi(I_centers))*cos(alfa2(I_centers)
            ) + cos(fi(I_centers))*sin(alfa2(I_centers)));
            Hz= gz*nHr*sin(teta(I_centers))*cos(alfa2(I_centers));

            H_Zeeman=Hx*MJx+Hy*MJy+Hz*MJz;
            H_Toplam=H_Zeeman+H_cf;

            [Vect,E_eigval]=eig(H_Toplam);
            %, 'nobalance');

            for m=1:2*J+1;
                E_H(m,nHr)=E_eigval(m,m);
            end

            for k=1:2*J;
                for kk=k+1:2*J+1;
                    SSS=abs(E_H(k,nHr)-E_H(kk,nHr))-Quant;
                    if abs(SSS)<=(Tolerance*Step)

```

```

Jzmat=0;
Jm=0;
Jp=0;
l=l+1 ;
for j=2:2*J+1,

    %Dim=2*J+1;
    Jz= J+1-j;
    Jpm= sqrt(J*(J+1)-Jz*(Jz+1));
    %%%%%%%%%%
    Ef1(j,l)=Vect(j,k);
    Ef2(j,l)=Vect(j,kk);
    %%%%%%%%%%

    Jzmat= Jzmat+
Jz*conj(Vect(k,j))*Vect(kk,j);
    Jp= Jp+Vect(j,k)*conj(Vect(j-1,kk))*Jpm;
    Jm= Jm+Vect(j-1,k)*conj(Vect(j,kk))*Jpm;
end
Jxx= (Jp+Jm)/2;
Jyy= (Jp-Jm)/2i;

Jzmat= Jzmat+J*conj(Vect(k,1))*Vect(kk,1);
Intens= abs(cos(teta(I_centers))*Jzmat +
sin(teta(I_centers))*...
(Jxx*cos(fi(I_centers)) +
Jyy*sin(fi(I_centers))).^2;
Intens2= abs(cos(teta(I_centers))*Jzmat +
sin(teta(I_centers))*...
*0.5*(Jp*exp(-
i*fi(I_centers))+Jm*exp(i*fi(I_centers))).^2;

Ef1(1,l)=Vect(1,k);
Ef2(1,l)=Vect(1,kk);

if Intens >= 0.00001
    %below here there is the test preserving
from multiple finding of resonance
    %between the same energy levels but for
next steps of magnetic field (nHr)
    %Special vector Oldk and Oldkk OldIntens
are used
    if
not(and(and(and((k==Oldk(k,I_centers)),(kk==Oldkk(kk,I_centers))),..
.
(abs(Intens-
OldIntens(k,kk,I_centers))<0.1)),...
(abs(nHr-
OldnHr(k,kk,I_centers))<Step*2*Tolerance)))
    %here we store as vectors Hres and
Int(-ensity)

Hres(Ialfa,l)=nHr;
Int(Ialfa,l)=Intens;
Int2(Ialfa,l)=Intens2;
% this section to store in memory
the energy levels between which of there are the transitions
m1(l)=k;
m2(l)=kk;
energy1(l)=E_H(k,nHr);
energy2(l)=E_H(kk,nHr);

```

```

        TypeCenters(l)=I_centers;
    %end this section

    %if l>1
    % if Hres(l) == Hres(l-1)
    %     Int(l-1)=Int(l-1)+Int(l);
    %     l=l-1;
    %end
    %end
    Oldk(k,I_centers)=k;
    Oldkk(kk,I_centers)=kk;
    OldIntens(k, kk, I_centers)=Intens;
    OldnHr(k, kk, I_centers)=nHr;

    else
        Oldk(k,I_centers)=k;
        Oldkk(kk,I_centers)=kk;
        OldIntens(k, kk, I_centers)=Intens;
        OldnHr(k, kk, I_centers)=nHr;

        l=l-1;
    end
else
    l=l-1;
end

%         m1(l);
%         m2(l);
%         energy1(l);
%         energy2(l);
end

end

end

        end %loop na I_centers (i.e. for various centers with
        appropriate alfa2,fi and teta)

        end %loop on nHr- magnetic field

end %loop on alfa

%cd D:\Program Files\Matlab\UserProgram

%save D2000 Hres Int

%!!! FileOut=[Hres;Int;Int2;TypeCenters;m1;m2;energy1;energy2];

%!!! B20str=num2str(B20);
%!!! B40str=num2str(B40);
%!!! S=strcat('B20',B20str,'B40',B40str);

%S1='sumeyra2.txt';

```

```
%fid= fopen(S1,'w');
%FileOut=[(inalfa+ShiftAlfa)'; Hres]
%!!! fprintf(fid,'%8.2f %7.2f %7.2f %5i %3i %3i %12.4e
%12.4e\r',FileOut);
%fprintf(fid,'%7.2f      %12.4e\n',FileOut); %!!!
%fclose(fid);
```

```
ExpMat=load(S, '-ascii');
nExp=size(ExpMat,2);
Xexp=ExpMat(:,1);
Yexp=ExpMat(:,2:nExp);
```

```
hold off
plot(Xexp,Yexp, 'b.');
```

```
hold on
```

```
Int=Int*10000;
%bar(Hres,Int)
plot(inalfa+ShiftAlfa,Hres, 'r*')
%Axis([0 200 0 10000])
```