

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

Fe ve Cr ATOMLARI İLE
KATKILANDIRILMIŞ $TiInS_2$ KRİSTALİNDE
FAZ GEÇİŞLERİ ÇEVRESİNDE
DİELEKTRİK VE MANYETİK
ÖZELLİKLER

Asiye Gonca ONAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. FAİK A. MİKAİLOV

GEBZE
HAZİRAN 2007

 GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	YÜKSEK LİSANS/DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU
---	---

Asiye Gonca ONAN'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **11/06/2007** tarih ve **2007/20** sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Fizik Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri

ÜYE	:	Doç. Dr. Faik MİKAİLOV (Tez Danışmanı)
ÜYE	:	Doç. Dr Cihangir DURAN
ÜYE	:	Doç. Dr. Yusuf YERLİ

ONAY

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

İmza / Mühür

ÖZET

Fe ve Cr katkılı TlInS_2 kristalinin EPR spektreleri düşük sıcaklıkta ve oda sıcaklığında ölçüldü. Rezonans-alanı-açı, genlik–manyetik alan grafikleri elde edildi. Faz geçişleri esnasında ve faz geçişleri sıcaklığının altında Fe^{+3} ve Cr^3 iyonunun çevresi hakkında bilgi sahibi olundu. EPR spektresinin oda sıcaklığında gözlemlenen piklerin aksine, düşük sıcaklıklardaki EPR spektrelerinde rezonans çizgilerinin kaydadeğer kaymaları ve yarılmaları gözlemlenmiştir.

Fe^{+3} probu için Spin-Hamiltonyen değerleri çıkarıldı ve çeşitli bilgisayar simülasyonları gözlemlendi. Ortorombik kristal alan simetrisinin tetrahedral kompleksler arasındaki trigonal boşluklarda yerleşmiş Tl iyonlarından kaynaklandığı farzedilmiştir.

Cr^{+3} iyonu katkılı TlInS_2 kristalinde dikkate değer değişikliklerin 80 K'in altında ortaya çıktığı görüldü. Cr^{+3} iyonu spektreleri için de bilgisayar simülasyonları yapıldı. Özet olarak paramanyetik Cr iyonları katkılantmış üç element katmanlı TlInS_2 kristalinin EPR spektresinin araştırma sonuçları ve bilgisayar simülasyonları 220 K'in altında eşit olmayan Cr^{+3} merkezlerinin mevcut olduğunu ortaya çıkarmıştır. 80 K'den düşük sıcaklıklarda Cr merkezleri çevresindeki S iyonlarının oluşturduğu yerel elektrik alanındaki bozunmalar sonucunda lokal kristal alanda tek eksenli bileşenin oluşumu gözlemlenmiştir.

Bunun yanı sıra bu tez çalışmasında Fe^{+3} ve Cr^{+3} katkılı TlInS_2 kristalinin dielektrik sabiti ve katkısız TlInS_2 kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağımlılığı incelendi. Fe^{+3} ve Cr^{+3} katkı atomlarının TlInS_2 kristalinin dielektrik sabitinin hem reel hem de sanal kısmının sıcaklık bağıntısına nasıl etki yaptığı görüldü ve sonuçta katkı atomlarının TlInS_2 kristalinin dielektrik özelliklerine etkisi araştırıldı.

SUMMARY

EPR spectra of Fe and Cr doped TlInS_2 crystal have been measured at room temperature and at low temperatures. Resonance field-angle and magnetic field-amplitude dependences were registered. The information about the local symmetry on Fe^{+3} and Cr^{+3} sites was obtained at the temperatures below phase transition temperature points. On the contrary of EPR spectra at room temperature, remarkable shifts and splitting of resonance lines in low temperature EPR spectra have been observed.

For Fe^{+3} probe the values of the spin-Hamiltonian parameters were extracted and various computer simulations of EPR spectra were performed. The orthorhombic crystal field symmetry was assumed to originate from Tl ions located in the trigonal cavities between the tetrahedral complexes.

In Cr^{+3} ions doped TlInS_2 crystal remarkable changes of EPR spectra were observed below 80 K. Computer simulations were performed to fit EPR spectra Cr^{+3} ions. In summary, the results of EPR investigation and computer simulation of the spectra of ternary layered TlInS_2 crystal doped by paramagnetic Cr ions have revealed the presence of non-equivalent Cr^{+3} centers at temperatures below 220 K. An axial component in the crystal field at Cr site due to a distortion of the crystal field of surrounding S ions has been observed below 80K.

Additionally, the temperature dependence of dielectric constant of Fe^{+3} and Cr^{+3} doped TlInS_2 crystal as well as the temperature dependence of dielectric constant of pure TlInS_2 were studied. The effect of Cr^{+3} and Fe^{+3} impurities on both the real and imaginary parts of the dielectric susceptibility of TlInS_2 crystal has been observed and finally, the influence of doped atoms on the dielectric properties of TlInS_2 crystal has been investigated.

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanım Sayın Doç. Dr. Faik MİKAILOV'a, çalışmalarımın her evresinde desteğini, bilgisini ve tecrübesini benden esirgemedği için teşekkürlerimi sunarım. Deneysel yardımlarından ötürü Sayın Doç. Dr. Ferid Salehli Hocam'a, ayrıca yine çalışmalarına bütün özverisiyle yardımcı olan Sayın Hocam Arş. Gör. Sinan KAZAN'a ve her durumda moralimi düzeltmeyi başaran oda arkadaşım Arş. Gör. Semran İPEK KÜSKÜ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

En son olarak da hayatımdaki en değerli varlıklar olan annem ve babama sonsuz destekleri için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	III
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VI
SİMGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Dielektrik Kristallerde Polarizasyon ve Dielektrik Sabiti	3
2.2. Ferroelektrikler ve Ferroelektriklerde Yapısal Faz Geçişleri	6
2.2.1. İkinci Tür Faz Geçişleri	7
2.2.2. Birinci Tür Faz Geçişleri	9
2.2.3. Ferroelektrik Domen Yapı	13
2.2.4. Ferroelektriklerin Kutuplanması	16
2.2.5. Oransız Faz Geçişleri	20
2.3. TiInS_2 Kristalinde Faz Geçişlerinin Deneysel İncelemeleri	22
2.4. Çalışmanın Amacı	26
3. DENEY DÜZENİĞİ	27
3.1. Kristal Büyütme ve Örneklerin Hazırlanması	27
3.2. Dielektrik Spektroskopi	28
3.3. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği	31
3.3.1. EPR Spektroskopisinin Prensipleri	31
3.3.2. Zeeman Etkisi	33
3.3.3. ESR de Deneysel Teknikler	35
4. DENEY SONUÇLARI	44
4.1. $\text{TiIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinde Dielektrik ve Manyetik Özellikler	44
4.1.1. $\text{TiIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinin Dielektrik Sabitinin Sıcaklık Bağıntısı	44
4.1.2. $\text{TiIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinin Oda Sıcaklığında EPR Spektresi	47
4.1.3. $\text{TiIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinin Düşük Sıcaklıklarda EPR Spektresi	53
4.2. $\text{TiIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{S}_2$ Kristalinde Dielektrik ve Manyetik Özellikler	57

4.2.1. $\text{TiIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{S}_2$ Kristalinin Dielektrik Sabiti	57
4.2.2. $\text{TiIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{S}_2$ Kristalinin EPR Spektreleri	59
4.3. Sonuç	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGELER DİZİNİ

Tl	:Talyum
In	:İndiyum
Ga	:Galyum
S	:Kükürt
Pb	:Kurşun
Ti	:Titanyum
Ge	:Germanyum
Si	:Silisyum
Al	:Alüminyum
Se	: Selenyum
$\vec{p}$	:Elektriksel Dipol Moment
$\hbar$	:İndirgenmiş Planck Sabiti
q	:Yükün Değerliği
ν	:Frekans
$\vec{P}$	:Polarizasyon Vektörü
P_s	:Kendiliğinden Polarizasyon
ε	:Dielektrik sabiti
$\vec{K}$	:Polarizasyon Faktörü
χ	:Dielektrik Duygunluk
T_c	: Curie-Weiss Sıcaklığı
λ	:Dalgaboyu
x_s	:Kalıcı Deformasyon
σ	:Yük Yoğunluğu
$\vec{E}_1$	:Polarizasyon Alan
$\vec{E}_0$	:Dış Elektrik Alan
$\vec{E}$	:Toplam Elektrik Alan
$\vec{H}$	:Manyetik Alan
$\hat{H}$	:Hamiltoniyen
$\hat{H}_z$	:Zeeman Hamiltoniyeni

$\hat{H}_{CF}$	:Kristal Alan Hamitoniyesi
F	:Serbest Enerji
$\hat{\mathbf{p}}$	:Momentum
e	:Elementer Yük

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kristale yerel ve dış elektrik alan etkisi	4
2.2 II. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi	8
2.3 I. tür faz geçişlerinde dielektrik sabitin tersinin sıcaklıkla değişimi	9
2.4 I. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi	10
2.5 Birinci tür faz geçişlerinde kristalin serbest enerjisinin polarizasyonla değişimi	12
2.6 PbTiO ₃ kristalinin ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki yapısı	13
2.7 Tetragonal bir kristaldeki (a) 180° (b) 90° durumundaki domenler ve domen duvarları gösterimi	14
2.8 Dik ve paralel domenlerin oluşumu	15
2.9 Alan uygulanmadan önce ve sonraki domen yapı ve grainler	16
2.10 a) Cc bilinen kapasitans C ₀ ise malzemenin kapasitansı olmak üzere Sawyer Tower devresi	17
2.10 b) Kristale uygulanan potansiyelin şekli	17
2.11 Histerezis döngü	18
2.12 Ferroelektrik kristallerde polarizasyon-elektrik alan değişim grafiği	19
2.13 Oransız fazlı kristallerde faz geçişlerinin ardışıklığı	20
2.14 A) Paraelektrik faz	21
2.14 B) Kristaldeki atomların veya örgünün yer değiştirmesinin sonucunda daha düşük simetrlili başka simetri grubuna geçiş	21
2.15 Dalga boyu $\lambda=2a$ olan, periyodu temel periyodun iki katına eşit olan donmuş dalga	21
2.16 Oransız fazda, periyodu temel periyodunun tam katı olmayan dalga	22
2.17 TlInS ₂ ve TlGaSe ₂ 'nin kristal yapısı	23
2.18 TlInS ₂ kristalinde ϵ' ve ϵ'' grafikleri	24
2.19 TlInS ₂ kristalinin 80 K civarında ki P _s ve ϵ grafiği	25
3.1 Paralel tabakalı düzlem kapasitör ve eşdeğer devre şeması	28
3.2 Dört Nokta Yöntemiyle Kablo Bağlantı Şeması	30
3.3 Şematik bağlantı diyagramı	30
3.4 Pürüzler ve polarizasyon katkıları	31

3.5 Elektromagnetik enerji absorpsiyonu sonucu oluşan geçiş	32
3.6 Bir spektrum	32
3.7 EPR spektroskopisinin şematik olarak gösterimi	36
3.8 TE ₁₀₂ Modunda alışan Bir Dikdörtgen Kavite	39
3.9 Dört kollu mikrodalga sirkülatörü	40
3.10 Modlu Dikdörtgen Dalga Klavuzu Duvarlarında Alan Dağılımı	41
4.1 TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristalinde dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı	44
4.2 Katkısız TlInS ₂ kristallerinde ve TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ kristallerinde dielektrik sabiti ve sıcaklık bağıntısı	46
4.3 TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristalinin oda sıcaklığında EPR spektrumları	48
4.4 TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristalinin oda sıcaklığında EPR spektrumlarının açısal bağımlılığı	50
4.5 TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristalinin düşük sıcaklıkta out of plane yöneliminde EPR spektrumları	53
4.6. TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristalinin düşük sıcaklıkta out of plane yöneliminde EPR spektrumları	54
4.7(a). TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristalinin 20 K sıcaklığında EPR spektrumları	56
4.7(b) TlIn _{0,993} Fe _{0,007} S ₂ Kristalinin 20 K sıcaklığında EPR spektrumlarının açısal bağımlılığı	56
4.8. TlInS ₂ yapısındaki Fe ⁺³ merkezlerinin ve Tl atomlarının yeri	57
4.9 TlIn _{0,99} Cr _{0,01} S ₂ Kristalinde dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı	58
4.10 Katkısız TlInS ₂ kristalinin ve TlIn _{0,99} Cr _{0,01} S ₂ katkılı kristalinin dielektrik sabitinin 1kHz’de sıcaklık bağıntısı	58
4.11. TlIn _{0,99} Cr _{0,01} S ₂ Kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklık bağıntısı	59
4.12. TlIn _{0,99} Cr _{0,01} S ₂ Kristalinin EPR spektrumlarındaki rezonans alanlarının sıcaklık bağıntıları	60

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Band, frekans, dalğaboyu değerleri	35
4.1 Kristal alan parametreleri	51

1. GİRİŞ

Kristallerde yapısal faz değişimlerinin araştırılması hem temel bilim hem de uygulama açısından büyük önem taşır. Yapısal faz geçişleri malzemenin kristalografik yapısının değişmesiyle meydana gelir. Kalıcı polarizasyonun oluşumuyla sonuçlanan ferroelektrik faz geçişleri ve ferroelektrik maddeler pratik açıdan bir çok ilgi çekici özellikler gösterir. Bu faz geçişleri ile ilgili ilk çalışmalar onların sonucu keskin değişimlere uğrayan dielektrik sabit, duygunluk, termal genişleme gibi makroskobik özellikleri açıklanmaya yönelik olmuştur. Daha sonraları mikroskobik olarak kristallerin yapısal faz geçiş özelliklerini açıklamak için faz geçiş sıcaklığı öncesi ve sonrası fazların kristal yapısı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. İlk çalışmalar BaTiO_3 kristali üzerinde olmuştur. Daha sonra üretilen çeşitli ferroelektrik malzemelerin gösterdikleri ilginç fiziksel davranışlar ilgi çekmiştir.

Son yıllarda $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ tipli katmanlı kristallerdeki seri ferroelektrik faz geçişlerinin bulunması gayet ilgi çekmiştir. Son 20 sene içinde TlInS_2 kristalinde düşük sıcaklıklarda (4-300 K sıcaklıkları arasında) farklı karakterli ardışık faz geçişlerinin bulunması ile ilgili olarak bu bileşimler hem çeşitli yöntemlerle deneysel yönden, hem de çeşitli modellerle teorik yönden incelenmektedir. Faz geçişleri çevresinde bu kristaller çok önemli ve ilginç fiziki özellikleri kendinde bulunduruyor. Dış etkenlere (sıcaklık, ışık, elektrik alanı, basınç v.b.) aşırı duyarlılık, termik ve elektrik hafıza, metastabilite gibi özellikler bunlardan sadece bir kaçıdır. Bu kristallerde faz geçişleri konusunda uzun yıllar yapılan araştırmalara ve literatürde yüzlerce yayının bulunmasına rağmen, bu bileşimlerde faz değişimleri zamanı hangi atom veya atom gruplarının aktif olduğu ve lokal simmetrilerin nasıl değiştiği gibi sorular günümüze kadar cevaplandırılmamış olarak kalıyor.

Bu tez çalışmasında Fe ve Cr katkılı TlInS_2 bileşiminin oda ve düşük sıcaklıklarda EPR spektraları incelenmiştir. Deneysel sonuçlar elde edildikten sonra onların teorik yorumu, kristal alan teorisi esasında geliştirilecek teorik modellerin uygulanması ile yapılmıştır.

Ayrıca, TlInS_2 kristalinin dielektrik ve ferroelektrik özelliklerine katkı atomlarının etkisi hakkında literatürde çok az sayıda bilgi bulunmaktadır. Bu çalışma katkı atomlarının ister kristal yapıya etkisi, isterse de kristal içi elektrik alanların hangi değişimlere uğradığının incelenmesi bakımından önem taşımaktadır. Ayrıca, katkılandırma sonucu ortaya çıkan ek serbest elektron sisteminin ferroelektrik özelliklere etkisi ilgi uyandırabilir.

Sonuçta, Fe ve Cr paramagnetik sonda atomları ile katkılandırılmış TlInS_2 bileşiminin EPR spektrelerinin geniş düşük sıcaklık bölgesinde ölçülmesi bu yapılarda faz geçişlerinin mekanizması, atomların yerdeğiştirmesi, aktif atom grupları, lokal simetri değişimleri hakkında ayrıntılı bilgi edinmeğe imkan verebilir, aynı zamanda onun dielektrik sabit ölçümleri Fe ve Cr katkı atomlarının adı geçen kristaldeki ferroelektrik ve dielektrik özelliklere etkisinin öğrenilmesine neden olur.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Dielektrik Kristallerde Polarizasyon ve Dielektrik Sabiti

Değerlikleri eşit olan farklı cins yük çiftinin belli bir uzaklıktan oluşturduğu sisteme elektriksel dipol denir. Elektriksel dipol momentini;

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir.

$\vec{p}$ Elektriksel dipol moment

$\vec{d}$ İki yük arasındaki uzaklık

q yükün değeri

Maddenin yapı taşları olan atomlar pozitif yüklerden (çekirdekler) ve negatif yüklerden (elektronlar) oluşmaktadır. Atomlar üzerine bir elektrik alan uygulandığında; pozitif yükler elektrik alan yönünde, negatif yükler elektrik alanına ters yönde yer değiştirirler. Yüklerin bu şekilde yer değiştirmesiyle molekülde polarizasyon meydana gelir. Polarizasyon birim hacimdeki dipol moment olarak tanımlanabilir. Bir maddede her molekül $\vec{p}$ dipol momentine sahip ise birim hacimde N tane molekül varsa polarizasyon

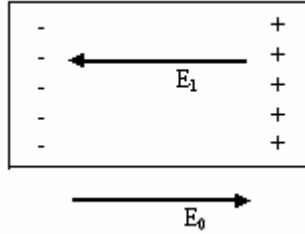
$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Dış bir elektrik alan E_0 etkisiyle dielektrik kristal içersinde polarizasyon oluşacağından dielektrik kristalin yüzeylerinde net bir polarizasyon alanı oluşur. Dielektrik kristal içindeki yükler birbirlerini nötrleştirir. Polarizasyon alanı E_1 de ilave edildiğinde kristal içindeki yeni alan:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 2.1 Kristale yerel ve dış elektrik alan etkisi

E_1 -düzgün bir polarizasyondan meydana gelmiştir. Kristal içerisinde polarizasyon alanı dış elektrik alana terstir.

$$\vec{E}_1 = -K\vec{P} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Buradaki K polarizasyon faktörüdür. Genelde polarizasyon bileşenleri P_x, P_y, P_z şeklindedir. Polarizasyon alanının bileşenleri (elipsoid için):

$$\vec{E}_{1x} = -K_x \vec{P}_x \quad (2.5)$$

$$\vec{E}_y = -K_y \vec{P}_y \quad (2.6)$$

$$\vec{E}_z = -K_z \vec{P}_z \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir.

$$K_x + K_y + K_z = 4\pi$$

Polarizasyonun makroskopik alana katkısını bulmak için, ortamdaki dipoller üzerinden toplama yapabiliriz. Ortamdaki düzgün bir polarizasyonun elektrik alanı, cisim yüzeyindeki $\sigma = P_n$ kadar bir yüzey yük yoğunluğunun oluşturduğu elektrik

alana eşdeğerdir. Bu yüklerin oluşturduğu $\vec{E}_1$ elektrik alanı, yüzeyden içerdeki noktalarda basit bir şekilde ifade edilir.

$$\vec{E}_1 = -4\pi\vec{P} \quad (\text{CGS}) \quad (2.8)$$

Kristalin polarizasyonu ile bu polarizasyonu oluşturan elektriksel alan arasındaki orantıyı ifade eden dielektrik duygunluk şöyle tanımlanır:

$$\vec{P} = \chi\vec{E} \quad (2.9)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}_0 - K\vec{P} \quad (2.10)$$

$$\vec{P} = \chi(\vec{E}_0 - K\vec{P}) \quad (2.11)$$

İzotropik veya kübik yapıdaki bir ortamın boşluğa göre dielektrik sabiti şöyle tanımlanabilir:

$$\varepsilon = \frac{D}{E} = \frac{E + 4\pi\chi}{E} = 1 + 4\pi\chi \quad (2.12)$$

Duygunluk ile dielektrik sabiti arasındaki bağıntı :

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \quad (2.13)$$

Bir maddenin dielektrik ve optiksel özelliklerinin tümü (ε) ile ilgilidir. Bir kristalin dielektrik sabitini ölçerek o kristal hakkında bir çok bilgiye sahip olabiliriz.

Ferroelektrik kristaller dış elektrik alan olmadığı durumda bile elektriksel dipol momente sahiptir. Kristaller kristalografik simetrilerine göre 32 nokta grubuna sınıflanabilir ve bu nokta grupları iki sınıfa ayrılabilir, simetri merkezli olan ve olmayan kristaller simetri merkezine sahip olmayan 21 nokta grubu vardır. Bunların arasında da 10 nokta grup piroelektrik olarak adlandırılır. Piroelektrikler kendiliğinden polarizasyona sahip olan kristallere denir.

2.2. Ferroelektrikler ve Ferroelektriklerde Yapısal Faz Geçişleri

Belli bir T_c Curie-Weiss sıcaklığının altında bazı kristallerde kendiliğinden bir polarizasyon P_s oluşur. Dış elektrik alan uygulandığında P_s polarizasyonunun yönü değişebilir ve bu durumda kristal tersinir kendiliğinden polarizasyona sahiptir denilebilir. Bu tür özellikleri taşıyan malzemelere ferroelektrikler denir. Ferroelektrikler dış elektrik alan olmadığı durumda bile polarizasyona sahiptirler. Ferroelektrik durumdaki kristalde pozitif yük merkezi ile negatif yük merkezi çakışık değildir. Ferroelektrikler piroelektrik grubuna dahildirler. Ferroelektriklik yer değiştirmeli veya düzenli-düzensiz faz geçişi sonucu ortaya çıkabilir.

Kristallerde simetri değişimi ile sonuçlanan yapısal faz geçişleri termodinamik Landau teorisi ve düzen parametresi göz önünde bulundurularak incelenmektedir. Düzen parametresi; faz geçişi esnasında kristalde meydana gelen değişimi karakterize eden fiziksel bir parametredir. Bu parametre faz geçişi anında ortaya çıktığı için geçiş sıcaklığının (Curie-Weiss sıcaklığı) üzerinde, yani paraelektrik fazda düzen parametresi sıfırdır. Ferroelektrik kristallerde yapısal faz geçişlerinde kristalin simetrisi değişir ve düzen parametresi olarak dipol momenti oluşur.

Yukarıda anlatılanları matematiksel bir ifadeyle belirtmek gerekirse termodinamik potansiyel Taylor serisine açılır;

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \dots \quad (2.14)$$

Termodinamik potansiyeldeki α parametresi sıcaklığa $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ şeklinde bağlıdır. Buradaki α_0 , β , γ , katsayılarıdır ve sıcaklığa bağlıdır. Kristalin serbest enerjisi, $F(T, P)$, $P \rightarrow -P$ dönüşümü altında sabit kalması gerekliliğinden seri açılımı tek kuvvetli terimleri içermemelidir. Genelde dielektrik kristalde yapısal faz geçişleri ya kendiliğinden polarizasyonun P_s , ya da kalıcı deformasyonun (x_s) ortaya çıkması ile sonuçlanır.

Birinci tür faz geçişleri ve ikinci tür faz geçişleri olmak üzere iki çeşit faz geçişi vardır. Bu faz geçişlerinin de ayrı ayrı yer değiştirmeli ve düzenli-düzensiz faz geçiş tipleri vardır.

2.2.1. İkinci Tür Faz Geçişleri

Yapısal simetri değişimlerinde sıcaklığın değişmesi ile daha yüksek bir simetriden daha düşük bir simetriye geçiş olur. İkinci tür faz geçişlerinde, düşük simetrik faz geçişinden önceki, yüksek simetrinin alt grubunu oluşturur. II. tür faz geçişleri için kristalin termodinamik potansiyeli, polarizasyonun fonksiyonu şeklinde serisiye açılırsa [Kittel, 1996];

$$F(T, P) = F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 \quad (2.15)$$

olarak ifade edilir. Termodinamik potansiyelin, polarizasyonun bir serisi şeklinde seriye açılmasının sebebi, faz geçişi ile ortaya çıkan düzen parametresinden kaynaklanır. Bu seride yer alan $F_0(T)$ terimi ise paraelektrik fazdaki serbest enerjiyi ifade eder. İkinci terim içindeki α parametresi $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ formunda sıcaklığa bağlı bir terimdir [Hook et al., 1998].

Sistemlerin doğasındaki en düşük enerjili halde bulunma isteği nedeniyle, faz geçiş noktasında kararlı olan yapı serbest enerjinin minimum olduğu yerdedir. Bu duruma göre faz geçiş sıcaklığı için paraelektrik ve ferroelektrik fazların serbest enerjileri birbirine eşit olur ($F_{\text{ferroelektrik}} = F_{\text{paraelektrik}}$). Bu şartlar altında düzen parametresinin faz geçiş noktasındaki değeri için termodinamik potansiyelin minimizasyonu şartı yazılırsa:

$$\frac{\partial F}{\partial P_s} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P_s^2} > 0 \quad (2.16)$$

T_0 faz geçişi sıcaklığı olsun. T_0 ın yakın çevresi için;

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (2.17)$$

β pozitif olduğunda γ terimi ihmal edilir ve birinci şartın uygulanmasıyla;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = \alpha_0 (T - T_0) P_s + \beta P_s^3 = 0 \quad (2.18)$$

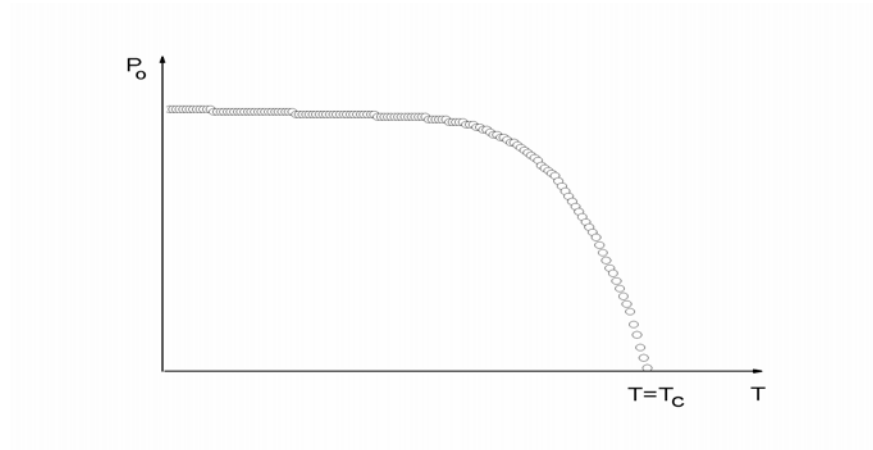
$$\text{Görülür ki } P_s^2 = 0 \text{ ve } P_s^2 = \frac{\alpha_0 (T_0 - T)}{\beta}$$

Sıcaklık Curie-Weiss sıcaklığından daha yüksek olduğunda ($T > T_0$) tek çözüm olarak $P_s = 0$ elde edilir. Yani ($T > T_0$) sıcaklığında kendiliğinden kalıcı bir polarizasyon yoktur. Dolayısıyla η düzen parametresi yoktur.

Sıcaklık Curie-Weiss sıcaklığından düşük olduğu durumda ($T < T_c$) Landau serbest enerjinin minimumu şu şekilde elde edilir;

$$P_s = \sqrt{\frac{\alpha_0 (T_0 - T)}{\beta}} \quad (2.19)$$

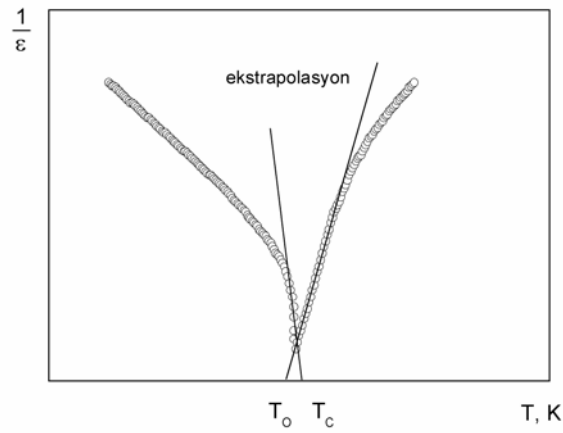
Faz geçişi $T_C = T_0$ da oluşur ve polarizasyon sürekli (kesintisiz) olarak, düşük sıcaklık maksimumundan, geçiş sıcaklığındaki sıfıra doğru azalır. Bu ikinci tür faz geçişi olarak adlandırılır.



Şekil 2.2 II. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi

2.2.2. Birinci Tür Faz Geçişleri

Birinci tür faz geçişini suyun buhar haline geçerken ortaya koymuş olduğu davranışı baz almak sureti ile açıklamak uygun olur. Isıtılan su 100°C sıcaklığına geldiğinde buhar hale buhar gizli ısı denilen ısıyı almak suretiyle geçiş yapar. Bu sebeple faz geçişinin bir gizli ısının alınması ile gerçekleşen faz geçişleri I. tür faz geçişleri olarak bilinir. Bu tip geçişlerde hacimde bir değişim meydana gelir. Bu sebeple I. tür geçişleri Clausius-Clapeyron denklemi ile ifade edilebilir. I. tür faz geçişleri II. tür geçişlerin aksine faz geçişinde düzen parametresinin sıçramalı bir tarzda meydana geldiği faz geçişleridir. Çünkü II. tür faz geçişlerinde bir gizli ısı gerekmez. Bu sebeple geçiş ani olarak meydana gelir. Böylece faz geçişini karakterize eden fiziksel parametre geçiş sırasında bir sıçrama ortaya koymaz. Dielektrik sabitin tersinin sıcaklıkla değişim grafiğine dikkat edilirse; paraelektrik fazdan ekstrapolasyon ve ferroelektrik fazdan ekstrapolasyonun sıcaklık olarak aynı noktada meydana gelmediği görülür.



Şekil 2.3 I. tür faz geçişlerinde dielektrik sabitin tersinin sıcaklıkla değişimi

Termodinamik potansiyelde eğer β sabiti negatif ise, kristalin minimum enerjiye sahip olduğu durum bozulur. Bu sebeple termodinamik potansiyele altıncı derece terimi de eklemek gerekir. Bu durumda I. tür faz geçişleri için termodinamik potansiyel;

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} |\beta| P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 \quad (2.20)$$

olarak yazılabilir [Kittel, 1996]. Termodinamik potansiyelin faz geçiş noktası için düzen parametresine göre minimum şartından;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (2.21)$$

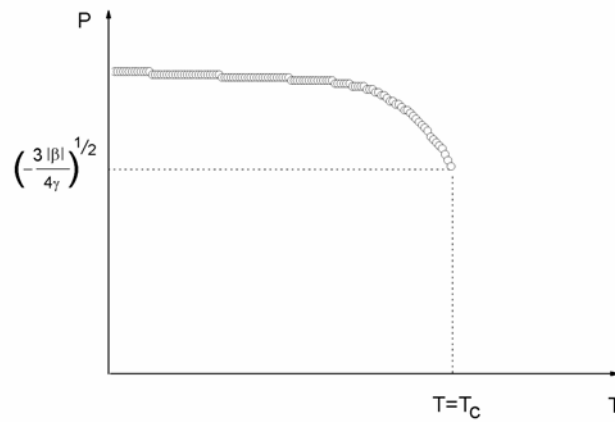
yazılabilir. Birinci şartın uygulanması ile;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{P=P_s} = (\alpha + |\beta| P_s^2 + \gamma P_s^4) P_s = 0 \quad (2.22)$$

elde edilir. Kendiliğinden polarizasyonun faz geçişi sıcaklığındaki ifadesi;

$$(P_s^2)_{T=T_c} = -\frac{3|\beta|}{4\gamma} \quad (2.23)$$

olarak elde edilir. Bu sonuç faz geçiş sıcaklığında kristalin kendiliğinden polarizasyon değerinin II. tip faz geçişlerinin aksine sıfır olmadığını belli bir değerden itibaren sıcaklık azaldıkça arttığını ifade eder. Bu sonuç ayrıca bu sıcaklık noktasında süreksiz bir geçiş meydana geldiği anlamını da taşır.



Şekil 2.4 I. tür faz geçişlerinde polarizasyonun sıcaklıkla sürekli değişimi

Termodinamik potansiyelin minimizasyonu denge durumu polarizasyonunu verir. Böylece $T=T_c$ için bu polarizasyonun değeri yukarıdaki denklemde yerine yazılırsa I. tür faz geçişlerinde faz geçiş sıcaklığı için ;

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\gamma} \quad (2.24)$$

ifadesi elde edilir [Strukov et al., 1998].

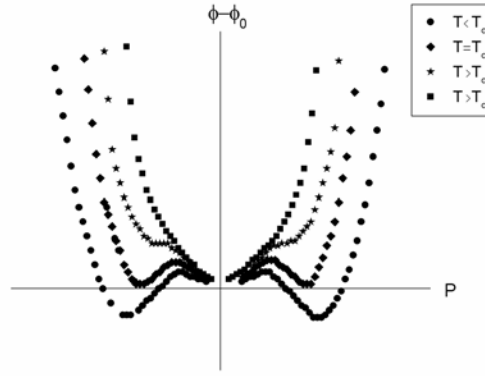
II. tür faz geçişlerine benzer şekilde dielektrik duygunluk yine bir elektrik alan ile ilgili terim termodinamik potansiyele eklenmek suretiyle bulunur.

$$\alpha(T - T_c)P_0 + 3\beta P_0^3 + 5\gamma P_0^5 - E = 0 \quad (2.25)$$

denklemini elde edilir. Diğer kısımlardaki ($T < T_c$) polarizasyon ise 2.25 denkleminin çözümünden hesaplanır. Buradan E çekilmek suretiyle denge konumu polarizasyonu için elde edilen denklem yardımıyla kristalin dielektrik alinganlığının sıcaklık bağımlı ifadesi $\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P_0}$ ile hesap edilir. Bu hesaplamalar yapılırsa kristalin dielektrik duygunluğu;

$$\chi^{-1} = \begin{cases} \frac{3\beta^2}{4\gamma} + 4\alpha_0(T_c - T) & T > T_c \\ \frac{3\beta^2}{4\gamma} & T < T_c \end{cases} \quad (2.26)$$

olarak elde edilir. Bu ifadeler bir grafik olarak gösterilirse II. tür faz geçişlerinde kristalin dielektrik duygunluğunun faz geçiş noktasındaki sıçramalı davranışı ortaya çıkar. Bu durum Şekil 2.4 ve 2.5'den de açıkça görülmektedir.



Şekil 2.5 Birinci tür faz geçişlerinde kristalin serbest enerjisinin polarizasyon ile değişimi

Eğer ferroelektrik kristalin serbest enerjisinin polarizasyon ile değişimi incelenecek olursa faz geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda kristalin serbest enerjisinin minimumunun $P=0$ 'da olacağı açıktır. Ancak sıcaklık azalmaya devam ederse $T < T_c$ sıcaklığında da polarizasyonun minimum ortaya koyduğu başka nokta daha ortaya çıkar. Bu noktada da yine polarizasyonun değeri daha yüksek sıcaklıklarda olduğu gibi sıfırdır. Sıcaklık daha da azalmaya devam ederse şekil 2.5'den açıkça görüldüğü gibi artık serbest enerjinin yeni minimumunun $P=0$ 'dan farklı bir değerde ortaya çıktığı görülür. Dikkat edilirse bu noktada minimumun yeri sıçramalı bir şekilde sonlu olarak yer değiştirmektedir. Bu davranış dielektrik sabitte bu sıcaklıkta yine paralel olarak sıçramayla sonuçlanır. Bunu yukarıdaki şekil 2.4'deki polarizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği de açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Dikkat edilirse kristal belli bir sıcaklığa eriştiğinde polarizasyonun ani ve sıçramalı değiştiği ortadadır.

Bir ferroelektrik kristalin soğutma ve ardından ısıtma işlemi sonrasında meydana gelen termal histerezis faz geçiş sıcaklığının ısıtma ve soğutma esnasında birbirinden farklı sıcaklıklarda meydana gelmesinden kaynaklanır. Bu sebeple termal histerezis I. tür faz geçişlerinde ortaya çıkar.

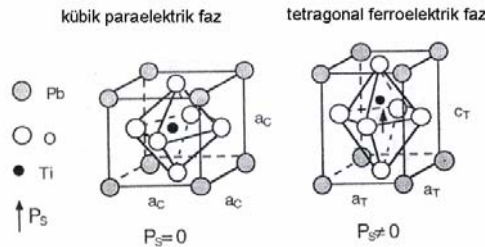
Termal histerezis, sıcaklığın değişim hızına bağlıdır. Eğer sıcaklık hızlı değişiyorsa histerezisin miktarı da büyük olur. Bunun sebebi hızlı soğutmada daha uzun zamanlı yarı kararlı durumların olmasındandır. Küçük miktarda değişiyorsa

histerezis de buna paralel olarak küçük olur. Ancak hiçbir zaman gerçek deneysel şartlar altında sonsuz küçük değişim hızı olamayacağından her durumda kristalin dielektrik sabiti soğutma ve ısıtma işlemleri arasında mutlaka bir termal histerezis ortaya koyar. Literatürde yüzlerce dereceyi bulan histerezis ortaya koyan kristaller mevcuttur. Kristaller II tür faz geçişlerinde ise bir termal histerezis ortaya koymaz. Bunun sebebi ise faz geçişinin sürekli bir formda meydana gelmesidir.

2.2.3. Ferroelektriklerde Domen Yapı

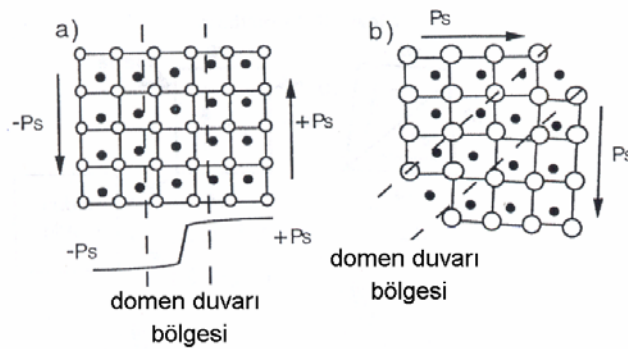
Faz geçiş sıcaklığından geçen kristal soğutulurken, kristal bölgeleri birbirinden yeteri kadar uzakta ve bağımsız olarak meydana gelirler [Strukov et al., 1998]. Böylece ferroelektrik kristaller, ferroelektrik domen denilen uniform polarizasyonlu bölgelere sahip olur. İki domen arasındaki bölge ise domen duvarı olarak bilinir. Domen içerisinde tüm elektrik dipoller aynı yönde yönelmişlerdir. Bir kristalde domen duvarı denilen yüzeyler ile ayrılmış birçok domen olabilir. Bir ferroelektrik tek kristal bir çok domene sahip olabilir. Çok domenli bir kristale uygun elektrik alanın uygulanması ile hareket eden domen duvarların sayesinde tek domenli olabilir.

Bir ferroelektrik kristaldeki kendiliğinden polarizasyon kristal tüm hacmi için baştan sona uniform olarak yönelmiş bir durumda olmaz [Damjanovic, 1998]. Genel bir tartışmadan kaçınmak için burada kurşun titanat (PbTiO_3) ferroelektrik kristalini ele alacağız. Kurşun titanat bir perovskit yapıdır ve 490 K sıcaklığında ferroelektrik olmayan bir kristal yapıdan ferroelektrik tetragonal yapıya geçiş yapar. Perovskit kristaller ABO_3 genel yapısında olurlar ki aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi BO_6 oktahedrası A atomları ile çevrelenmiştir.



Şekil 2.6 PbTiO_3 kristalinin ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki yapısı

PbTiO_3 kristalindeki kendiliğinden polarizasyon, paraelektrik fazdan ferroelektrik faza soğutulurken şekil 2.6’da görüldüğü gibi tetragonal birim hücrenin c_T eksenini boyunca oluşur. Faz geçiş sıcaklığından geçen kristalin kübik hücrenin üç a_C eksenini boyunca altı yönü (pozitif ve negatif yönelimleri de içeren) eşdeğerdir ve kendiliğinden polarizasyon tüm eksenler boyunca eşit olasılıkla meydana gelir. Polarizasyonun meydana geldiği yönler kristale etki eden elektriksel ve mekaniksel sınır şartlarına bağlıdır. Düzgün olarak yönelmiş polarizasyona sahip kristalin bölgeleri ferroelektrik domen olarak adlandırılır [Damjanovic, 1998].

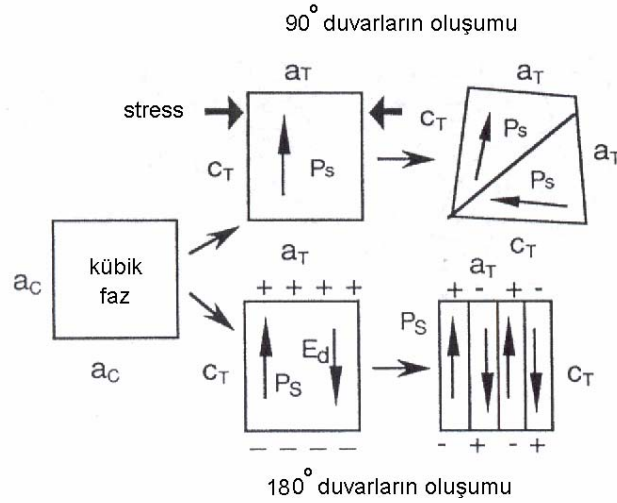


Şekil 2.7 Tetragonal bir kristaldeki (a) 180° ve (b) 90° durumundaki domenler ve domen duvarlarının gösterimi

Zıt olarak yönelmiş polarizasyonlu domen bölgeleri 180° , dik olarak yönelmiş polarizasyon bölgeleri 90° duvarlı olarak isimlendirilir (şekil 2.8). Tetragonal bir kristaldeki c_T ve a_T eksenleri farklı oldukları için doğal olarak bir 90° ’lik domen duvarının iki tarafındaki polarizasyonlar arasındaki açılar gerçekte çok az miktarda 90° ’den farklılık gösterirler.

Bir ferroelektrik kristaldeki ferroelektrik domenler depolarize alanın elektriksel enerjisini minimize edecek şekilde biçimlenirler. Faz geçiş sıcaklığında polarizasyonun oluşumu yüzey yüklerinin oluşmasına sebep olur. Bu yüzey yükleri bir elektrik alan meydana getirir. Bu alan depolarizasyon alanı olarak bilinir ve kristalde meydana gelen polarizasyon ile zıt yönlüdür. Bu depolarizasyon alanının enerjisini minimuma indirmek için domen şekillenimi en olası durum olarak karşıya çıkmış oluyor.

Domenler arası düzen parametresi bir domenden diğerine yavaş yavaş değişir ve doğal olarak bir kristalografik düzlem boyunca domen duvarları enerjini minimum edecek şekilde düzenlenirler. Sonuçta, faz geçişinin bir sonucu olarak kristalde termodinamik potansiyelin minimumuna karşılık gelen domen duvarlarının ve domenlerin kesin oluşumu meydana gelir.



Şekil 2.8 Dik ve paralel domenlerin oluşumu

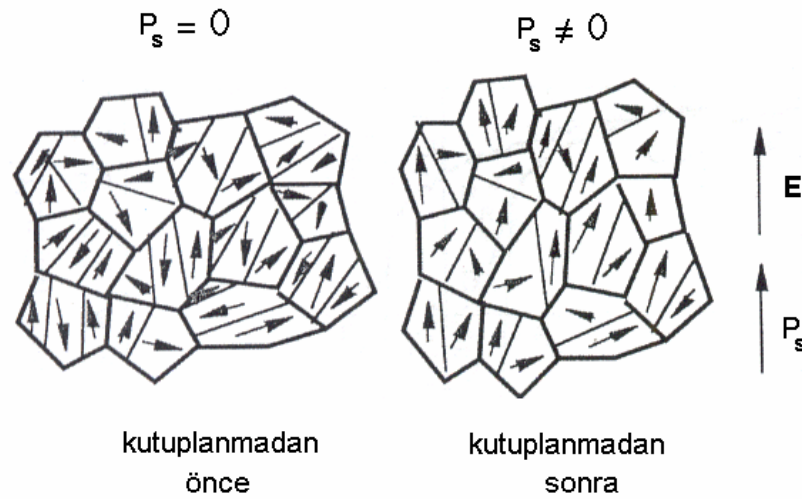
Ferroelektrik kristalin bir mekanik etki altında da domen bölgelerine ayrılması söz konusu olabilir. Mesela; PbTiO_3 kristalinin $[100]$ doğrultusu boyunca faz geçiş sıcaklığından geçerek soğutulduğu zaman bir mekanik strese maruz kaldığını dikkate alalım. Elastik enerjinin minimum olması için, domenler tetragonal hücrenin uzun c_T eksenine uygulanan strese dik olacak şekilde gelişir. Kristalin stres uygulanmayan kısmında oluşan polarizasyon stresin yönüne paralel olur (kısa olan a_T eksenine strese diktir). PbTiO_3 kristalinde domen duvarları böylece tüm hacmi birbirine 90° dik veya 180° antiparalel yönelmiş polarizasyon bölgelerine böler. 90° dik veya 180° antiparalel duvarların oluşumu depolarizasyon alanının etkisini ve elastik enerjiyi minimize eder.

Ferroelektrik fazda meydana gelen domen duvarlarının tipleri kristalin ferroelektrik ve antiferroelektrik fazlarının simetrisine bağlıdır. $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (kurşun zirkonyum titanat) rombohedralinde polarizasyon kübik paraelektrik fazın cisim köşegeni $[111]$ boyunca oluşur. Kendiliğinden polarizasyon vektörlerinin yönelimlerini ayıran domen duvarları ferroelektrik domen duvarları olarak

isimlendirilirken kendiliğinden bir gerilim tensörünün yönelimini ayıran duvarlara ise ferroelastik domen duvarı denir. Bir ferroelektrik kristaldeki domen duvarlarının tipi tamamen kristalin simetrisine bağlıdır. Domen duvarlarının mümkün tiplerinin oluşumu için kriterler [Fousek et al., 1969] tarafından türetilmiştir.

2.2.4. Ferroelektriklerin Kutuplanması

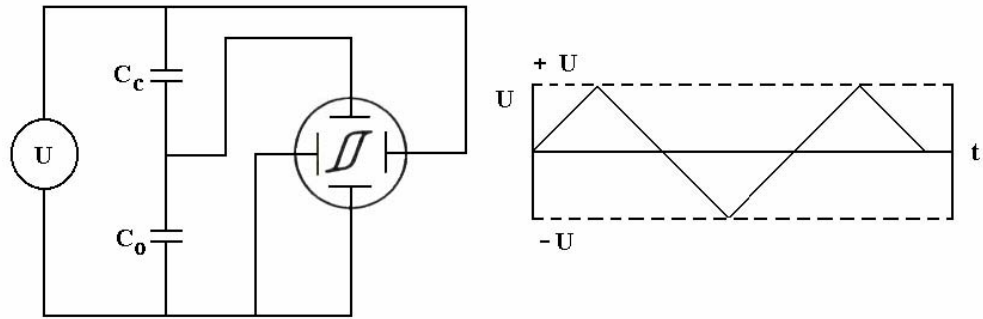
Bir ferroelektrik kristal genellikle domen bölgelerine ayrılır (şekil 2.9). Alan uygulanmadığında kristal içindeki domenlerin kendiliğinden polarizasyonunun yönü gelişigüzel olduğu için net polarizasyon sıfırdır. Bir dış alanın uygulanmasıyla kristal polar bir duruma geçebilir.



Şekil 2.9 Alan uygulanmadan önce ve sonraki domen yapı ve grainler

Kristale uygulanan alanın kaldırılması ile kalıcı polarizasyon meydana gelir. Maksimum kalıcı polarizasyon tamamen domen durumuna bağlıdır. Polarizasyonu birbirine göre 180° ’lik açı altında yönelmiş domenlere sahip bir ferroelektrik için kalıcı polarizasyonun değeri maksimum polarizasyon değerinin sadece 0.25’ni oluştururken, rombohedral bir ferroelektrik kristal için bu oran 0.87, ortorombik için 0.91 olmaktadır. Gerçek kalıcı polarizasyon aslında daha düşüktür. Çünkü alanın etkisi ile kutuplanan bazı domenler alan kaldırıldıktan sonra tekrar eski konumlarına gelebilirler.

Ferroelektrik faz geçişi birim hücredeki atomların sıcaklığın etkisi ile yer değiştirmesi suretiyle meydana gelen bir yapısal faz geçişidir ve kendiliğinden polarizasyon ile sonuçlanır. Böylece kristal daha düşük simetrlili bir duruma geçer ve kristal domenlere ayrılır. Böylece her domen bölgesi kendine özgü bir polarizasyon ve yönelime sahiptir. şimdi makroskobik polarizasyonun bir dış alan uygulandığında nasıl değiştiğine bakalım. Domenlerin alan altında dönmelerinin klasik bir sonucu olarak ferroelektrik kristallerde ferroelektrik histerezis döngü meydana gelir. Histerezis döngü Sawyer-Tower devresi ile incelenir [Strukov et al., 1998].



şekil 2.10 a) C_c bilinen kapasitans C_0 ise malzemenin kapasitansı olmak üzere

Sawyer-Tower devresi

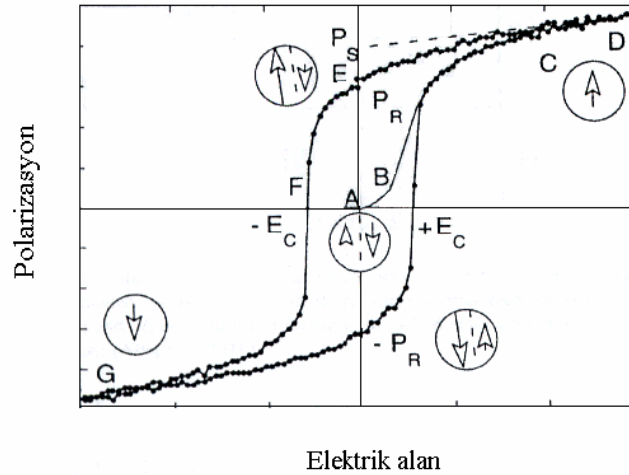
b) Kristale uygulanan potansiyelin şekli.

şekil 2.11’de görüldüğü gibi önce kristale 0 dan U_0 ’a lineer değişen bir elektrik alan uygulanırsa alanın küçük değerleri için polarizasyon $P = \chi E$ bağıntısı ile lineer olarak artar. Polarizasyonun bu değişimi döngü’deki AB kısmına karşılık gelir (şekil 2.11). Bu küçük alan değeri domenleri döndürmeye yeterli olacak kadar büyük değildir. Alanın değeri artarken alan yönüne ters yöndeki domenlerin polarizasyonu alanın yönünde dönmeye başlar. Bu ise histerezis döngü’nn BC kısmına karşılık gelir. Bu bölgede malzemenin polarizasyon cevabı artık alanın büyük olmasından dolayı lineer değildir $P=\chi E$ bağıntısında nonlinear bileşenler için içine girer ve polarizasyon artık bu ifadeye uymaz. şimdi tüm domenler artık C noktasındadır. Bundan sonrada artık polarizasyon yine lineer bir davranış içerisindedir. Bu, artık

tüm domenlerin tek yöne yönelmiş olduklarını yani mono domen bir durumu ifade eder. Artan elektrik alanla da mono domen durumu olduğu için polarizasyon yine lineer bir form alır. Bu histerezis döngü'deki CD kısmına karşılık gelir.

Uygulanan alan ile alan yönündeki polarize olmuş domen bölgeleri büyür. Ters yönde olanlar ise önce alan yönüne dönmeye çalışırlar. Alana ters yöndeki domen bölgelerinin geri dönüşebilir olması alanın küçük değerleri için mümkündür.

Eğer uygulanan alan tekrar azalmaya başlarsa bazı domenler tekrar eski konumları için fırsat bulur. Ancak alan değeri sıfır olduğunda bile artık polarizasyon sıfır olmaz. Bu durumda kristal histerezis döngü'nün E noktasındadır. Sıfır alan değerine ulaşmak için artık azalarak sıfır olan alanın ters yönde alan uygulanması gerekir. Ancak bu yapıldığında polarizasyon sıfır olur (F noktası). Polarizasyonun sıfır olduğu andaki uygulanan alan değeri ters çevirici alan olarak bilinir ve E_c ile gösterilir. Ters yönde uygulanan alanın daha da artması ile polarizasyonun önceki durumunun aksi yönde yeni yönelimi söz konusu olur. Kristal G noktası için doyum durumunda olur.

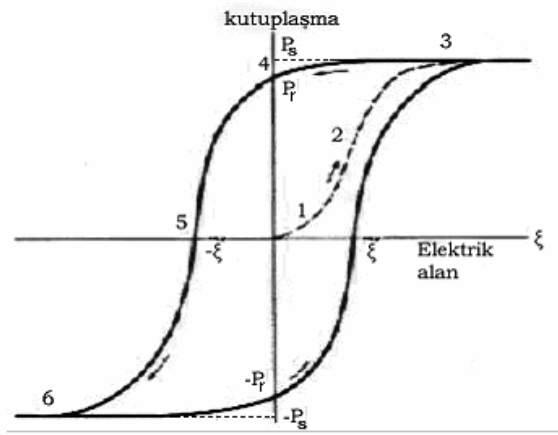


Şekil 2.11 Histerezis döngü

İdeal bir kristalde histerezis döngü $E_c = -E_c$ ve $P_s = -P_s$ ile simetriktir. Ancak ters çevirici alan, kalıcı polarizasyon, histerezis döngü'nün şekli, kristaldeki kusurlar,

malzemenin hazırlanma şartları, filmin kalınlığı gibi bir çok faktörden etkilenir. Yani histeresis döngü simetrik olmayabilir.

Ferroelektrik kristaller dış elektrik alan olmadığı durumda bile elektriksel dipol momente sahiptir. Ferroelektrik durumda elektriksel dipol momentinin elektrik alana göre grafiği çizildiğinde bir histerezis eğrisi gözlenir.



Şekil 2.12 Ferroelektrik kristallerde polarizasyon-elektrik alan değişim grafiği

Kristalimiz 1. durumda net bir polarizasyona sahip olmasın ve kutup çiftleri de rasgele yönlerde yönelmiş olsun. Bir dış elektrik alan uygulanırsa şekil 2.12'deki 1. durumundan 2. ve 3. durumuna ulaşıldığında kutup çiftleri elektrik alan etkisiyle aynı yönde hizaya geleceklerdir. Böylece kutuplaşma 3. durumunda maksimum olacaktır. Bu durumda dış elektrik alan kaldırıldığında kalıcı bir P_r kutuplaşması 4. durumda gözlenmektedir. Kalıcı bir kutuplaşmanın oluşması ferroelektrik kristallerin en önemli özelliklerindendir.

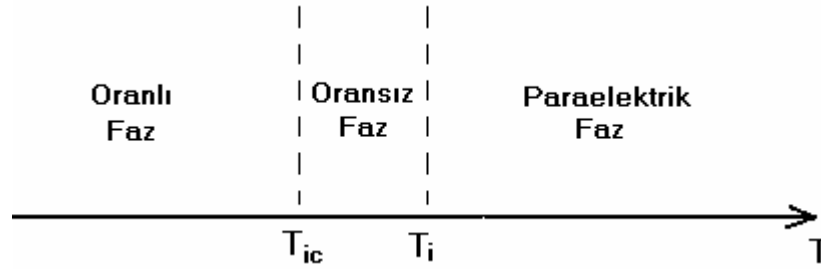
Bu durumdan sonra zıt yönde bir elektrik alan uygulandığında kutup çiftleri zıt elektrik alan etkisiyle ters yönde yönelmeye başlayacaktır. 5. duruma gelindiğinde kutup çiftleri yine 1. durumda olduğu gibi rasgele yöneleceklerdir. Zıt elektrik alanının şiddeti artırıldığında 6. durumda 3. duruma zıt yönde net bir polarizasyon oluşacaktır.

Elektrik alan değişmeye devam ettiğinde, histerezis d6ng6s6 ferroelektrik kutuplaşmanın alanla nasıl değiştiğini g6stererek tarif eder. Histerezis d6ng6s6nde kaplanan alan, bir y6nden diğerine kutulaşmanın kayması için gerekli enerji ile ilgilidir.

Kutuplaşmanın kalıcı olması bilgisayar devresinde ferroelektrik malzemenin bilgiyi saklaması için malzemeyi kullanışlı hale getirir.

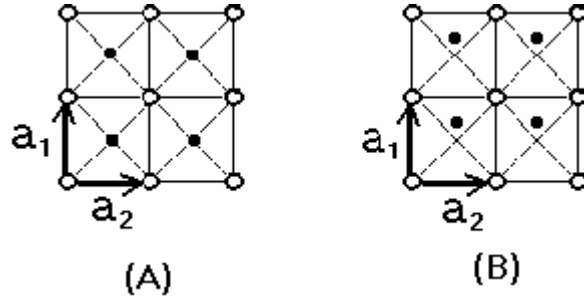
2.2.5 Oransız Faz Geçişleri

NaNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ vb. gibi daha bir çok ferroelektrik kristalde polar faza geçiş, oransız faz denilen oldukça garip bir faz geçişini takip eder [Strukov 1998]. Sıcaklık d6şerken, bu kristallerde arda arda, sırasıyla şu faz geçişleri g6zlenir: paraelektrik (simetrik), oransız, oranlı (polar) fazlar.



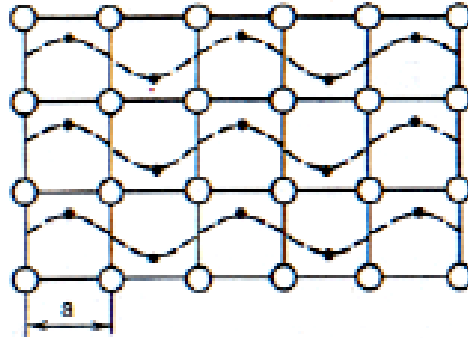
şekil 2.13 Oransız Fazlı Kristallerde Faz Geçişlerinin Ardışıklığı

Oransız faza geçiş esnasında bir kristalin simetrisinde değişme meydana geldiğinde ortaya çıkan s6per yapı ile ilgileneceğiz. Atomik yer değiştirmelere dik y6nde olan birim h6crenin hacminin iki katına çıkmasına karşılık gelen faz geçişine bakalım.



Şekil 2.14 A) Paraelektrik faz; B) Kristaldeki atomların veya örgünün yer değiştirmesinin sonucunda daha düşük simetrlili başka simetri grubuna geçiş

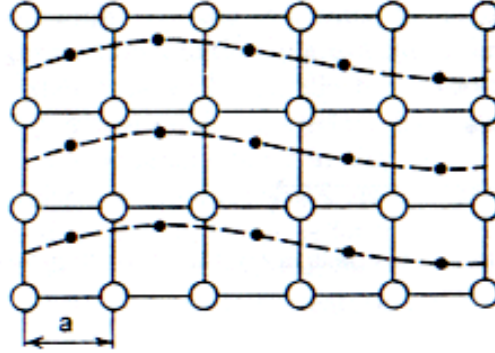
Burada yer değiştirmelerin donmuş dalgasından bahsetmek mümkündür. Şekil 2.15'deki kesikli çizgi ile belirlenmiş hat, simetrik fazın birim hücrenin iki katı büyüklükte bir periyotla yer değiştirmelerin donmuş dalgası olarak bahsettiğimiz özel bir durumu tanımlar. Bu olay geçiş öncesi periyota göre iki kat büyük periyotlu bir süper yapının oluşumu manasına gelir. Bu geçiş oranlı geçiş olarak bilinir.



Şekil 2.15 Dalganın boyu $\lambda=2a$ olan, periyodu temel periyodun iki katına eşit olan (donmuş) dalga

Şimdi faz geçişi öncesi örgü periyodu ile hiçbir şekilde bağdaşmayan bir donmuş dalga düşünelim. Donmuş dalganın dalga boyunun birim hücrenin faz geçişi öncesi periyoduna oranı irrasyonel bile olsa herhangi bir sayı olabilir. Bu durumda, süper yapı bir faz yani bir oransız faz oluşur. Bu süper yapının periyodu temel örgü periyodu ile oransız olur (şekil 2.16). Faz geçişi sonrası örgü periyodu ile faz geçişi

öncesi örgü periyoduna oranı bir tam katın yanında virgülden sonra küçük bir miktar sayı ile meydana geliyorsa bu tip faz geçişine oransız faz geçişi denir. Bu sebeple oransız fazdaki kristalin ilk ve en önemli karakteristik özelliği hiçbir simetri grubuna dahil olmayışıdır. Sinüsel modülasyon X ışını, nötron ve elektron difraksiyonu deneylerinde ekstra piklerin ortaya çıkmasına sebep olur. Bu pikler oransız yapı varlığının bir sonucudur.

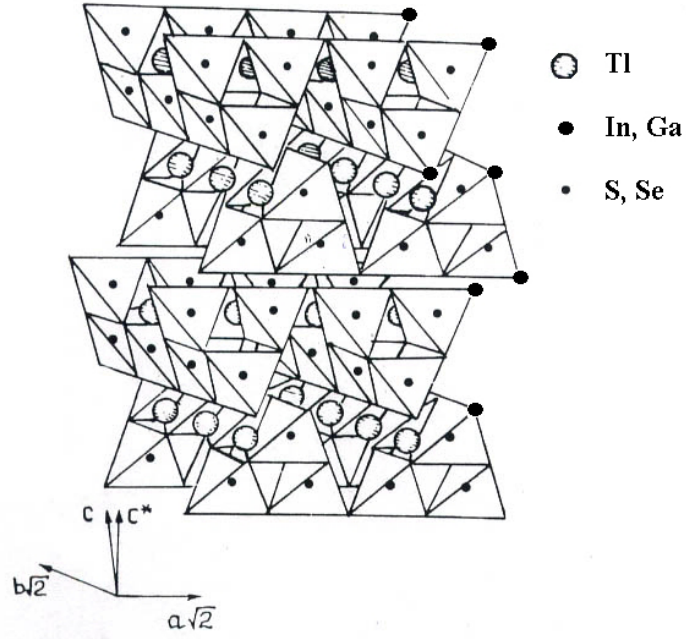


Şekil 2.16 Oransız fazda, periyodu temel periyodunun tam katı olmayan dalga

Oransız fazlar, içinde bir çok bilinmeyen durumu bir arada bulundurduğu için halen çok ilgi çekicidir. Kristal yapının belli olmaması ve oransız fazdaki kristallerin hiçbir simetri grubuna dahil edilemeyeşi bunlardan sadece ikisidir.

2.3. TlInS_2 Kristalinde Faz Geçişlerinin Deneysel İncelemeleri (Literatür Taraması)

Genel formülü $\text{Tl}(\text{AB}_2)$ ($\text{A} = \text{In}$ veya Ga , $\text{B} = \text{S}$ veya Se) ile ifade edilen kristaller ferroelektrik özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir. TlInS_2 ilk defa 1963 yılında sentezlendikten sonra uzun yıllar yarıiletken özellikleri incelenmiş ve 1980'li yılların başında itibaren ise ferroelektrik özelliğinin keşfedilmesiyle üzerinde bu yönüyle daha çok durulan bir kristal olmuştur.



Şekil 2.17. TlInS_2 ve TlGaSe_2 'nin kristal yapısı [F. M. Salaev et al., 1992]

TlInS_2 açık veya koyu turuncu renklerde, saydam özellikte, katmanlı, çok sert ve kırılğan bir kristal yapıya sahiptir. TlInS_2 kristali oda sıcaklığında C_{2h}^6 simetrisine sahip monoklinik yapıdadır [Henkel et al., 1982]. Kristal In_4S_{10} tetrahedrallerinden oluşur. Bu tetrahedraller köşelerine bağlı metal-kaljojen S atomları ve üçgen kavimler içinde Tl atomları ile tamamlanır. Yan yana gelen ardışık tetrahedrallerin köşelerindeki In atomlar komşu tetrahedraller için de ortaktır. Ardışık tetrahedral tabakalar birbirine diktirler [F. M. Salaev et al., 1992].

Birim hücre iki katmandan meydana gelir. Üstteki katman birim hücrenin çeyreği kadar $[110]$ ve $[\bar{1}\bar{1}0]$ yönleri boyunca kaymıştır. Kristal oda sıcaklığında monoklinik birim hücre yapısındadır.

TlInS_2 kristalinde ilk kez 1978 yılında, enine optiksel modların anormal davranışı hakkında bir bildiri yayınlanmıştır. Bu çalışmada düşük frekanslı enine optiksel modun sıcaklıkla frekans azalması gözlenmiştir.

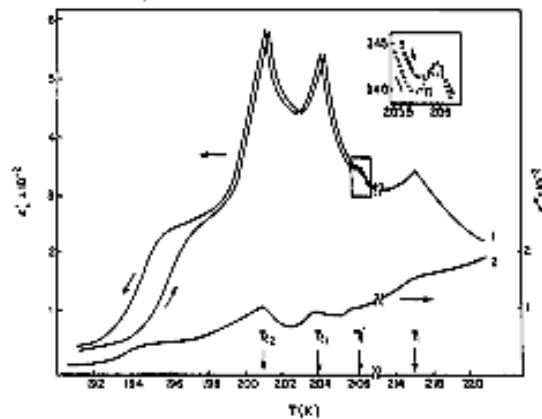
1980 yılların başında kızılötesi dielektrik spektroskopii yöntemiyle, ~ 180 K ve ~ 210 K civarında kızıl ötesi spektrumlarında maksimumlar gözlenmiştir. Bu sıcaklıklar civarında kızıl ötesi bölgesinde modların rezonans [Volkov et al., 1983] ve

durulma mekanizmalarına sahip olduğu gözlenmiş ve düşük sıcaklıklardaki faz geçişinin ferroelektrik olduğu öne sürülmüştür. ~ 210 K civarındaki faz geçişinin tabiatının ne olduğu belirlenememiştir [Vakrushev et al.1984].

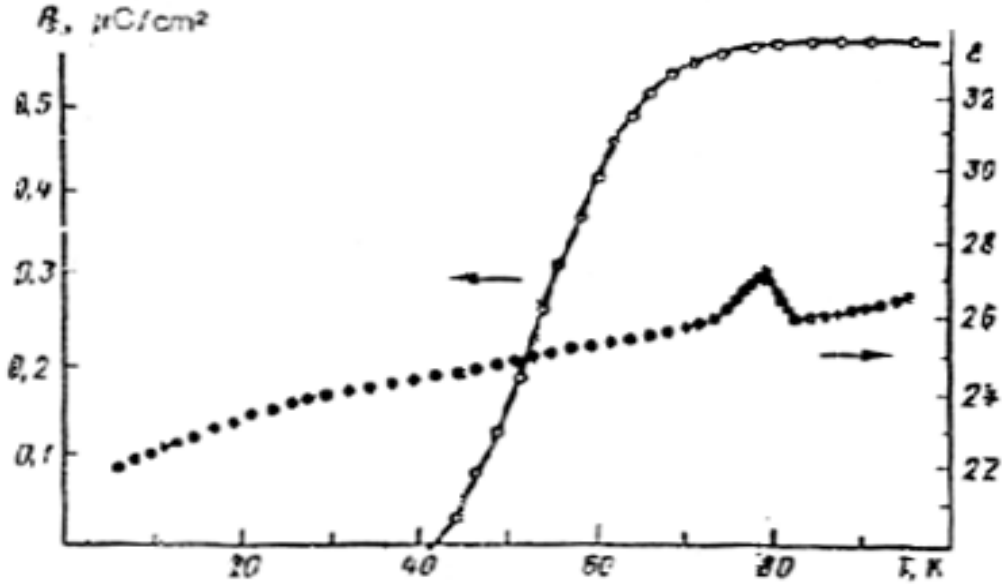
Nötron saçılma yöntemiyle yapılan incelemeler bu kristalde ~ 216 K oransız faza geçişinin olduğunu ortaya koymuştur [Salaev et al,1992]. Oransız fazın dalga vektörü $q_m(\delta,\delta,0.25)$ ve ferroelektrik (commensurate) fazın dalga vektörü $q_c(0,0,0.25)$ oldukları (burada düzensizlik parametresi $\delta \approx 0.012$ olmak üzere) bulunmuştur. ϵ' ve ϵ'' ın sıcaklıkla bağımlı grafikleri 2.18'de görülmektedir.

Ayrıca $T_i' = 206$ K de de bir anomali gözlenmiştir [Allahverdiev et al.1995]. Sıcaklığa bağımlı dielektrik sabit ölçümlerinin göze çarpan özelliklerinden biri de $T_i = 216$ K'de gözlemlenen yüksek sıcaklıklı olan anomaliye ek olarak $T_i' = 206$ K'de görülen anomalinin bir oransız faz geçişi nedeniyle olabilmesidir. Bu anomali nötron saçılması deneyleriyle de uyum içindedir.

$T_{c2} = 201$ K'de ferroelektrik faz geçişinin hemen üzerinde oransız faz bölgesinde bir faz değişimi olmakta, bununla birlikte bu değişimin meydana geldiği sıcaklık noktasında dalga vektörü bilinmemektedir. Allahverdiev ve arkadaşları ölçümlerinde $T_{c2} = 201$ K geçişi üzerinde $TlInS_2$ kristalinde bir dizi faz geçişinin olduğunu göstermişlerdir (şekil 2.18). Bunlar; oransız faz geçişi ($T_i = 216$ K), oransız faz bölgesinin değişimi ($T_i' = 206$ K) ve zıt kutuplaşmış (antipolar) durumda faz geçişidir ($T_{c1} = 204$ K).



Şekil 2.18 $TlInS_2$ kristalinde ϵ' ve ϵ'' grafikleri



Şekil 2.19 TlInS₂ kristalinin 80 K civarında ki P_s ve ε Grafiği

Bunun yanı sıra TlInS₂ kristali 79 K civarında küçük bir pikin karşılık geldiği bir faz geçişine uğrar (şekil 2.19). Bu faz geçişi TlInS₂ kristalinde iki alt örgünün polarizasyonunun düzen parametresiyle etkileşmesine bağlı olduğunu göstermiştir. Kristal yapısına baktığımızda TlInS₂ kristalinin birim hücresinde InS₄ tetrahedrallerinin içinde In atomlarının merkez pozisyonlarda yerleşmiş olduklarını ve In₄S₁₀ polihedrallerin arasında Tl atomlarından ibaret olan birbirine dik iki zincirlerin mevcut olduğunu görüyoruz. Yukarıda sözü edilen iki alt örgü modelinin bu atomlara bağlı olduğu yazarlar tarafından düşünülmüştür. 79 K'nin aşağısında histeresiz eğriler sıcaklık aşağıya indikçe aradan kalkmakta ve 40 K civarında kendiliğinden polarizasyon sıfıra inmektedir. Bu olay, oluşmuş olan iki alt örgünün kutuplamalarının 79 K altında bir etkileşmede bulunduğunu ve kendiliğinden polarizasyonun sıfıra inmesi bu alt örgülerin kutuplamalarının birbirine göre zıt yönde olduğunu göstermektedir.

2.4. Çalışmanın Amacı

Şimdiye kadar ki araştırmalar TlInS_2 ferroelektrik kristallerindeki ardışık faz geçişlerinde atom yerdeğiştirmeleri ve lokal simetri değişimleri hakkındaki soruları cevapsız bıraktı. Ancak Elektron Paramanyetik Rezonans yöntemiyle bu sorulara cevap verilebilecektir. Bu tez çalışması sonucunda elde edilecek neticeler 20 yıla yakın bir sürede gündemde olan soruya $-\text{TlInS}_2$ kristalinde bulunmuş faz değişimlerine hangi atomların neden olduğu ve onların hangi yerdeğişimleri sonucunda bu faz geçişlerinin ortaya çıktığı- cevap vermeğe imkan verebilir. Ayrıca, paramanyetik sonda atomları aracılığı ile bu ve başka buna benzer kristal yapıların öğrenilmesi bir yöntem olarak bir daha kanıtlanacaktır. Çünkü paramanyetik Cr^{3+} ve Fe^{3+} ve bu türlü sonda atomları, çevrelerindeki atomların konumları ile ilgili bilgi elde etmemizi sağlayan atomlardır. Günümüz teknolojisinde büyük bir yeri olan ferroelektrik malzemelerin fiziksel yapısını öğrenmemiz için bize yol gösterirler. Ayrıca, bu katkı atomlarının ferroelektrik kristallerdeki faz geçişlerine etkisi de ayrı bir inceleme konusudur. Bu yüzden, katkılı kristaldeki faz geçişleri ile katkısız kristaldeki faz geçişlerinin dielektrik ölçüm sonuçlarına dayalı olacak karşılaştırması da önemli çalışma konularındandır.

3. Deney Düzenegi

3.1 Kristal Büyütme ve Örneklerin Hazırlanması

Tek kristallerin büyütülmesinde birden çok yöntem vardır. Sıvı halden tek kristallerin büyütülmesi, yönelmiş kristalleşme yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Yönelmiş kristalleşme yöntemleri:

- a) Maddenin ergimiş halden (ΔT) sıcaklık gradyenti altında kristalleşmesi (Bridgman Metodu)
- b) Madde ergimiş halde iken çekme yolu ile ergimiş halin kristalleşmesi (Chokhralsky Metodu)
- c) Bölgesel ergime metodu

İncelediğimiz TlInS_2 kristali Azerbaycan Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsünde Bridgman metoduyla büyütülmüştür. Bütün bileşikler yüksek saflıktaki elementlerden büyütülmektedir. Hammaddeler eşdeğer molekül oranlarında tartılıp temiz quartz ampullere konulmaktadır. Elementlerin oksitlenmemesi için ampuller vakumlanarak kapatılmaktadır. TlInS_2 kristalinin ergime sıcaklığı yaklaşık 900°C 'dir. Homojenliğin sağlanması için kristal (ΔT) sıcaklık alanından çekilmeden önce bu sıcaklığın üzerinde iki gün bekletilir. Quartz ampul yavaş ve sabit bir hızda çekilerek homojen bir kristal yapı oluşturması sağlanır. Kristalin çekme hızı 1.2 mm/saat 'tir. İşlem 15 günde tamamlanır.

EPR deneyleri için büyütülen $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ ve $\text{TlIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$ kristallerini elde etmek için karışımlara In atomlarının molar oranının 0.7% si kadar Fe ve 1% 'i kadar Cr katılmıştır.

Birçok kristal kesme yöntemi vardır. Kristalimiz kırılkan ve katmanlı yapıda olmasından dolayı kristali her yönden sabitleyerek kesmemiz gerekiyordu. Bunun için özel bir teknik kullanıldı. Kristal cam bir altlığın üzerine konulur. Kristali cam bir oda içine hapsedecek şekilde cam parçalar kesilir. Odacığın içerisi 70% Çam Sakızı- 30% Parafin karışımı ile doldurulur. Karışım sıcakken sıvı halde uygulanır ve çok kısa sürede donarak kristalimizi sabitler. Karışım, kesilen kristalin yerinden

oyunarak parçalanmasını önler. Kristal düzlem kapasitör yapmaya elverişli olacak şekilde, döner daire elmas bıçakla cam odacık kesilmek suretiyle, kesilir. Kristal parlatma işleminden sonra $5 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ boyutlar civarında olacak şekilde kesilmelidir.

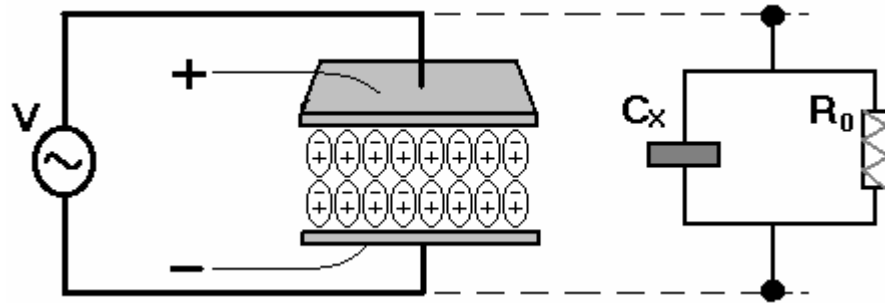
Tekrar ısıtılarak yapışkan karışımımızdan arındırılan kristalin kesilen yüzeyleri parlatılır. Parlatma işleminde 1-20 mikron büyüklüğündeki Al_2O_3 granüller büyükten küçüğe doğru sıra ile uygulanır.

Parlatılmış kristal yüzeyler gümüş yada altın ile kaplanır. Böylece kristalimiz düzlem kapasitör haline gelmiş olur.

3.2 Dielektrik Spektroskopi

Kristallerimizin Dielektrik sabiti ve iletkenlik ölçümleri için kapasitör yöntemi uygun görülmüştür.

Kristal örneklerimizin paralel kenarları gümüş kaplıdır ve örnekler düzlem paralel kapasitör şeklinde olarak AC devresi içindedir (şekil 3.1).



Şekil 3.1 Paralel tabakalı düzlem kapasitör ve eşdeğer devre şeması

C_x örneğin yük depolama kabiliyeti, R_x ısıya bağlı kayıp olmak üzere C_x ve R_x ölçülür ve malzemenin dielektrik sabitiyle aşağıdaki şekilde bağlantısı kurulur;

$$\epsilon' = \frac{C_x}{C_0} \quad (3.1)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{R_x \omega C_0} \quad (3.2)$$

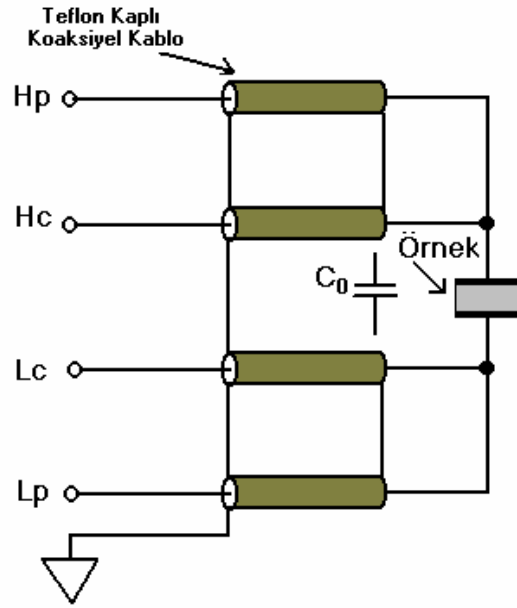
$$\tan \delta = \frac{1}{R_x C_x \omega} \quad (3.3)$$

$$C_0 = \frac{A \epsilon_0}{d} \quad (3.4)$$

Örneğin kapasitans değeri oda sıcaklığında 10 pF mertebesindedir. Kapasitans çok düşük olduğu için her türlü dış faktörden etkilenmektedir. Bu nedenle tüm sistem için özel topraklama hattı kuruldu.

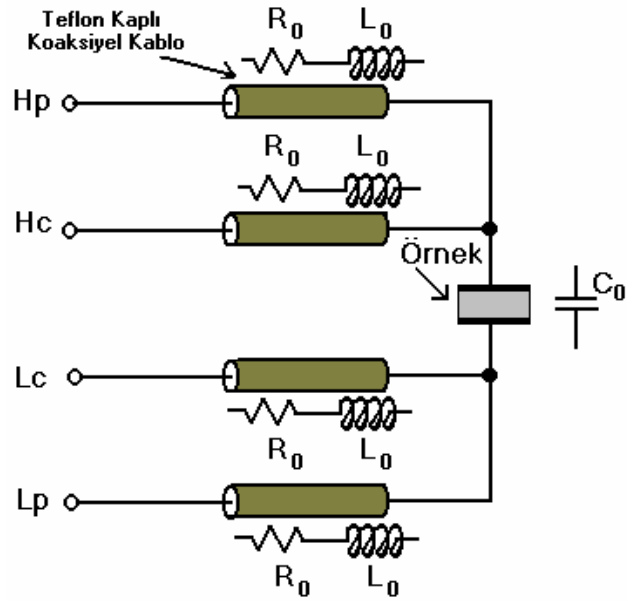
Örnek 10 pF mertebesindedir. Ölçülen değerler çok küçük olduğu için kablolardaki ve sistemdeki gerek manyetik alan gerek elektrik alan kirliliği gerekse kablolardaki kayıplar ölçümümüzü olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz faktörleri en aza indirmek için yapılanlar sıralanmıştır:

1. Her bir cihaz ve sistemin parçası kendi aralarında bir etkileşim oluşturmaması için toprak hattına tek noktadan bağlandı.
2. Empedans analizörü ile kreostatın içersinden örneğe uzanan ölçüm kabloları titizlikle ekranlandı. Kabloların ekleme yerlerinde, ekranlama işi üzerinde hassasiyetle durulup BNC kullanıldı. Ayrıca kullanılan kablolarda şu özellikler arandı;
 - Kendi aralarındaki elektrik alandan ve ortamdaki elektrik ve magnetik alandan etkilenmemelidir. Kullanılan kablo koaksiyel kablodur.
 - Çalışılacak sıcaklık aralığında (300-10 °C) deforme olmamalıdır. Bu nedenle teflon kaplı kablo seçildi.
 - Dalga direnci küçük olmalıdır. Seçilen kablonun dalga direnci 50 ohm'dur.
 - Kablonun kendi aralarındaki etkileşimin en aza indirilmesi için Dört Nokta Yöntemi uygulandı. Bu yöntemde empedans analizörünün Hc (High Currient) ve Hp (High Potential) terminal çıkışlarından alınan uçlar örneğe yakın bir yerde birleştirilir. Diğer iki terminal çıkışlarından yani Lc (Low currient) ve Lp (Low Potential) çıkışlarından alınan uçlar da örneğin diğer gümüş kontağına yakın yerde birleştirilir. Birleştirilen uçlar örneğin kontaklarına sabitlenir. Kabloların ekranları da aynı işleme tabi tutulur (şekil 3.2).



Şekil 3.2 Dört nokta yöntemiyle kablo bağlantı şeması

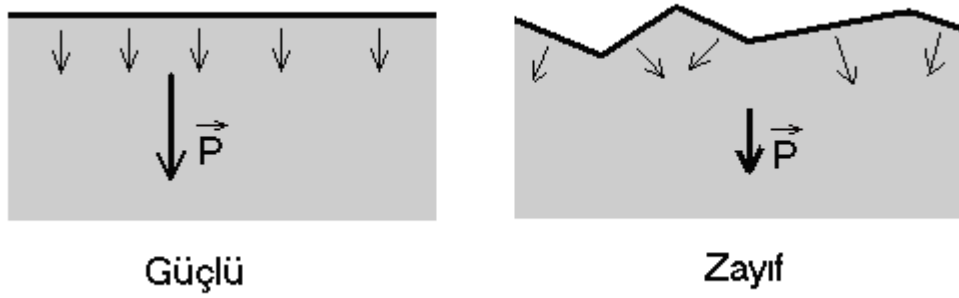
Kablolar arası parasitik etkiyi azaltmak için kablo mümkün olduğunca kısa tutuldu. Çünkü ölçüm frekansı arttıkça indüktansın (L) etkisi artar ve indüktansın varlığı ölçümde rezonans olarak görünür. Bu indüktans direnci de dielektrik ölçümümüzü 15 MHz’de sınırlamaya zorlar (şekil 3.3).



Şekil 3.3 Şematik bağlantı diyagramı

3. Dielektrik Spektroskopi yönteminde düzlem kapasitör şeklindeki örneğin kontak olarak kullanılacak paralel kenarları iyi iletken ve paslanmaz (uzun ömürlü) bir metalle kaplanması gereklidir. Bunun için altın en uygun iletkenidir. Altın kaplama işlemi için termal evaporasyon cihazı kullanıldı. Örnek kaplama işlemine tabi tutulmadan önce, kontak dışı yüzeylere altın kaplanmasını önlemek için alüminyum folyo maske yapıldı.

4. Örnek yüzeyindeki en ufak pürüzler dielektrik ölçümleri kötü etkiler. Bu pürüzler toplam polarizasyona katkı yaparlar (şekil 3.4). Bu yüzden örneğin kontaklanacak paralel yüzeyleri parlatılıp temizlenmelidir.



Şekil 3.4 Pürüzler ve polarizasyona katkıları

3.3. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği

3.3.1. EPR Spektroskopisinin Prensipleri

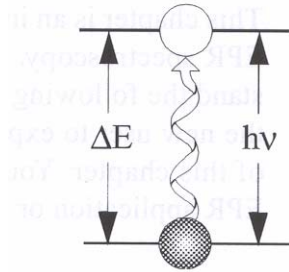
Bu yüzyılın başlarından bu yana, bilim adamları atom veya molekülleri ifade etmek için kuantum mekanik prensiplerini uygulamaya başladıkları zaman, bir molekül yada atomun her birinin bir enerji bileşeni olan yarılmış durumlara sahip olduğunu buldular. Spektroskopi, ölçümlerin ve atomik veya moleküler durumlar arasındaki enerji farklılığının yorumudur. Bu enerji farklılığının bilinmesi çalışılan

numunenin dinamiğinin, yapısının ve içersindeki olayların iç yüzünün kavranmasını geliştirir.

ΔE enerji farkları ölçülebilir, çünkü bu enerji farkı ve elektromagnetik ışınımının absorbsiyonu arasında önemli bir bağıntı vardır. Planck yasasına göre, elektromagnetik radyasyonu absorbe edebilmesi için;

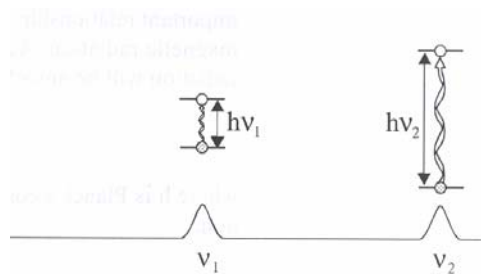
$$E=h\nu \quad (3.5)$$

olmalıdır, burada h , Planck sabiti ve ν radyasyonun frekansıdır.



Şekil 3.5. Elektromagnetik enerji absorbsiyonu sonucu oluşan geçiş

Absorbsiyon, enerjisi düşük bir enerji seviyesinden yüksek bir enerji seviyesine geçişte oluşur. Spektroskopide frekans değişkendir ve absorbsiyon seviyelerin enerji farkı uygun olduğunda oluşur. Gigahertz aralığındaki radyasyon EPR deneyleri için kullanılır.



Şekil 3.6. Bir EPR spektrumu

3.3.2. Zeeman Etkisi

EPR spektroskopisi çalışmalarında magnetik alan ile örnekteki çiftlenmemiş elektronların etkileşmesinden dolayı oluşan enerji farkları incelenir. Bu etki Zeeman etkisi olarak adlandırılır. Çünkü elektronlar bir magnetik momente sahiptirler ve bir magnetik alana yerleştirildikleri zaman magnetik alana bağlı ve sınırlı hareket yaparlar. μ , elektronların magnetik momentleri en düşük enerji durumunda magnetik alanla aynı yönde dizilirler ve en yüksek enerji durumunda magnetik alana ters olarak dizilirler. İki durum, magnetik alan yönündeki elektron spininin izdüşüm momentumu M_s ile nitelendirilir. Çünkü elektronlar $1/2$ spinli parçacıklardır, paralel durum $M_s = 1/2$ ve antiparalel durum $M_s = -1/2$ olarak yarılr. Kuantum mekaniğinde, EPR'nin 3.6'daki temel denklemlerini gözlemleriz:

$$E = g \mu_B H_0 M_s = \pm 1/2 g \mu_B H_0 , \quad (3.6)$$

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B H_0 \quad (3.7)$$

Rezonans koşulu, magnetik alan ile dış etkenin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeni ile pratikte ya manyetik alan değişmez alınarak, frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir ya da frekans değişmez alınarak, magnetik alan rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir. g-faktörü, burada örneklerin çoğu için yaklaşık ikiye eşit bir oran sabitidir, fakat radikalın veya iyonun elektronik dağılımına bağlı olarak değişir. μ_B , Bohr magnetonudur, elektronik magnetik momentin doğal birimidir.

Magnetik alan şiddetinin değişimi ile iki spin durumu arasındaki enerji farklarını değiştirebiliriz ve gözlenen spektrumun başka bir alternatifine sahip oluruz. Biz sabit bir magnetik alan uygulayabilirdik ve uygun spektroskopide elektromagnetik radyasyonun frekansını değiştirebilirdik. Diğer bir seçenek de elektromagnetik radyasyon frekansını sabit tutup magnetik alanı değiştirebilirdik. Absorbsiyondaki bir pik, magnetik alan ayarı yapılan iki spin durumunun enerji farklarına eşit olacak kadar radyasyon enerjisi verildiği zaman oluşacaktır. Bu alan 'rezonans alanı' olarak adlandırılır. Mikrodalga elektroniğinin özelliklerine göre,

yukarıda sözü edilen metodlardan sonuncusu daha üstünlük arz eder. Bu teknik Bruker EPR Spektrometresinin tümünde kullanılır. Pratikte manyetik alan değiştirmek daha kolaydır. Bu nedenle, yapılan EPR spektrometrelerinin çoğu bu özelliği taşır. Örneğin frekansı $\nu = 9$ GHz alınırsa, rezonans alanı $H = 0.33$ Tesla bulunur ($H = h\nu / g\mu_B$).

3.2 cm dalga boyuna rastlayan bu tip spektrometreler X-Band EPR Spektrometresi olarak adlandırılır. Öte yandan, eğer $\nu = 28$ GHz alınırsa $H = 1$ Tesla olur. 8 mm dalga boyuna düşen bu tip spektrometreler de Q-Band EPR Spektrometresi adını alır.

Prensipite $h\nu = g\beta H$ rezonans şartı herhangi bir frekans için geçerlidir. ESR absorpsiyonu birkaç Gauss'luk manyetik alandan çok yüksek alanlara kadar (günümüzde 100 Tesla) algılanabilir. Jeologlar tarafından kullanılan hassas bir magnometrede, yerin manyetik alanını ölçmek için ESR absorpsiyonu kullanılır. Bu alan 0,5 Gauss civarındadır. Radyasyon frekansının seçimini sınırlıyan birkaç durum vardır. Bunların en önemlisi duyarlılıktır (sensitivity). Bunun için frekans mümkün olduğu kadar yüksek olması gerekir. Çünkü bir ESR spektrometresinin duyarlılığı yaklaşık olarak ν^2 ile artar. Buna rağmen kullanılan mikrodalga frekansına sınırlama getiren üç önemli faktör vardır:

Birincisi, numunenin boyutudur. Yüksek frekanslarda (~ 30 -40 Ghz) mikrodalga kavitesinin boyutları birkaç milimetre mertebesinde. Bu nedenle birim hacim başına duyarlılık artarken numune hacmi de ($0,002 \text{ cm}^3$) küçülmektedir.

İkincisi, yüksek frekanslar numune hacmi üzerinde homojen olacak yüksek manyetik alanlar gerektirir. Bilinen mıknatıslarla, 25000 Gaussun yukarısında yeterince homojen manyetik alanlar üretmek zordur. Süperiletken mıknatıslarla 100000 Gauss civarında ve günümüzde bu değerin yukarısında da manyetik alanlar üretilebilmektedir.

Üçüncüsü, sulu örnekler için, frekans arttıkça dielektrik absorpsiyonu, duyarlılığı ciddi bir şekilde bozar. Bunlar ve başka diğer faktörler, çoğu ticari spektrometrelerin çalışma frekansının 9,5 GHz civarında seçimiyle neticelenmiştir. Bu frekanstaki radyasyon X-band dalga kılavuzuyla kolayca iletilmektedir. Bu dalga kılavuzu 8,2

den 12,4 GHz'e kadar olan frekans aralığı için uygundur. Tek (single) kristal ve düşük dielektrikli numuneler için 35 GHz'lik bir frekansla da çalışmak yararlı olabilir. Bu frekans da 33 ile 50 GHz aralığına girer ve Q bant olarak isimlendirilir.

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi, çoğu ticari spektrometreler teknik sebepler yüzünden sabit mikrodalga frekansında çalışırlar ve manyetik alanın doğrusal bir değişimi ile EPR spektrumları elde edilir. Bazı EPR spektrometrelerinin mikrodalga frekans ve bant bilgileri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Band	Frekans	λ	$B_0(g=2)$
L	1 GHz	30 cm	36 mT
C	3 GHz	10 cm	0.1 T
X	10 GHz	3 cm	0.35 T
K	24 GHz	1.25 cm	0.86 T
Q	35 GHz	8.5 mm	1.25 T
V	70 GHz	4.3 mm	2.5 T
W	94 GHz	3 mm	3.4 T

Tablo 3.1 Band, frekans, dalgaboyu değerleri

3.3.3. ESR de Deneysel Teknikler

Manyetik rezonansta deneysel işlem, oldukça şiddetli bir dış magnetik alan içine yerleştirilmiş manyetik sistemde oluşan enerji düzeyleri arasında, uygulanan mikrodalga alanı sonucu, uyarılan geçişleri gözlemektir. Bu nedenle EPR de deneysel teknik şu şekilde açıklanabilir:

Sistem üzerine uygulanacak olan şiddetli manyetik alanı yaratacak bir sistemdir. Genellikle demir çekirdekli ve su soğutmalı elektromıknatıslardan faydalanılır. Son zamanlarda, sürekli olarak sıvı helyuma gereksinim duyulmasına karşın, süperiletken mıknatıslar da kullanılmaktadır.

sonucu bir demet şeklinde ilerleyen elektronlarla yansıtıcıdan yansıyan elektronlar sistem içinde bir titreşim oluştururlar. Bir kangal yardımı ile oyuk dışına alınan bu titreşimler, dalga klavuzunda elektromagnetik dalga olarak yayılırlar ve incelenecek örneğin içinde bulunduğu oyukta $2H \cos \omega$ biçiminde bir mikrodalga alanı olarak ortaya çıkar.

Titreşimin ω frekansı, genelde klystron kavitesinin boyutları ile voltajına bağlıdır. Bu nedenle frekansın belli bir değere ayarlanması, önce kavitenin boyutlarının mekanik olarak ayarlanması ve daha sonra da rezonans voltajının ayarlanması ile yapılır. Öte yandan örnek oyuna gelen mikrodalga gücü, dalga klavuzu üzerine yerleştirilen ayarlama birimleri ile kontrol edilir.

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.

Şimdi de mikrodalga (EPR) kavitelerinin özelliklerini ve bu özelliklerin bir EPR sinyalinde absorpsiyon sonucu nasıl değiştiğini tartışalım. Biz örnek numuneden gelen zayıf sinyallerin büyütüldüğü mikrodalga kaviterler kullanırız. Bir mikrodalga kavitesi bir dikdörtgen veya silindirik şekilli basit bir metal kutudur, buradaki silindirik ve dikdörtgen şekilli mikrodalgalı yansıtıcılar ses dalgalı bir yansıtıcı boru vasıtası gibidir. Rezonansın anlamı şudur; kavite mikrodalga enerji depolar, bu yüzden kavitenin rezonans frekansı, mikrodalgalar geriye yansıma olmayacak şekilde, fakat kavitenin iç tarafında kalacak şekilde oluşur.

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

$$Q = (\text{depolanmış enerji}) / \text{kaybolan enerji} \quad (2.5)$$

Burada her devir için enerji dağılımı, bir mikrodalga periyodu süresince enerji kaybı miktarıdır. Enerji kavitenin duvarlarında kaybolabilir çünkü mikrodalgalar kavitenin duvarlarındaki elektrik akımından meydana gelir burada kavitenin içindeki çevrimden sıcaklık meydana gelir. Biz Q faktörünü kolaylıkla ölçebiliriz çünkü Q yu ifade etmenin başka bir yolu vardır:

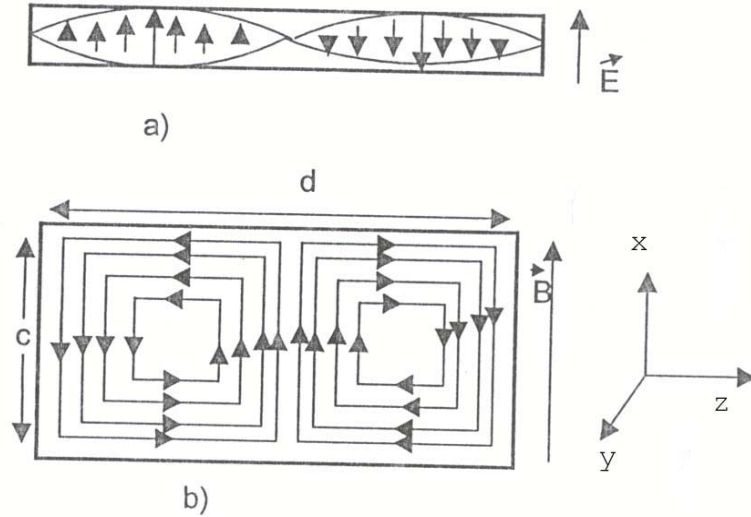
$$Q = \nu_{\text{res}} / \Delta\nu \quad (2.6)$$

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

Kavitenin iç tarafında bir durgun dalga oluşması rezonansın sonucudur. Durgun elektromanyetik dalgaların manyetik alanın maksimum olduğu yerde elektrik alan minimumdur ve bu durum değişkendir. Biz bir kavitede elektrik ve manyetik alanların özel dağılımını büyük bir avantaj sağlamak için kullanabiliriz. Örnek numunelerin çoğu, üzerlerine mikrodalgaların yolu ile düşen elektrik alanı yansıtmaz ve Q, dağılmış enerjideki bir yükselme ile düşürülecektir, ama rezonans kaydetmek için Q faktörünün yüksek olması gereklidir. Bunun için, şayet biz minimum elektrik alan ve maksimum magnetik alana örneğimizi yerleştirirsek çok büyük sinyaller ve çok yüksek alınganlık gözlenir. Kavite örnek için en uygun yerleştirilmesi için dizayn edilir.

Örnek, mikrodalga enerjiyi absorbladığı zaman, kayıpların yükselmesi ve çiftlenimlerin değişmesi nedeniyle Q düşürülür ve mikrodalga kaynağının gerisine yansıtılarak bir EPR sinyalinde sonuçlanır.

ESR ile yapılan deneylerde etkin olan temel bileşen manyetik alan bileşenidir. Kavite içersinde mikrodalgadan gelen elektromanyetik alanın bir kısmı örnek tarafından absorbe edilirken diğer bir kısmı da kavite duvarları tarafından soğurulur. Bundan dolayı incelenecek örnek kaviteye yerleştirilirken çoğunlukla tam merkezine



Şekil 3.8. TE_{102} Modunda Çalışan Bir Dikdörtgen Kavite.

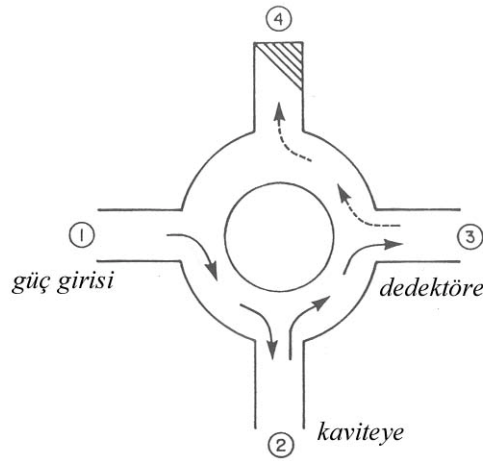
a) Elektrik Alan Bileşeni y Eksenine Paraleldir ve z Doğrultusunda Tam Bir Dalga Sığmaktadır.

b) Manyetik Alan Bileşeni x Eksenine Paraleldir. Kavitenin Boyutları Söz Konusu Mod İçin Şöyledir: c Kenarı Yarım Dalga Boyu, d Kenarı Tam Dalga Boyu ve Üçüncü Kenar da Yarım Dalga Uzunluğundan Daha Kısa'dır. O Nedenle Dalganın Şiddeti Üçüncü Doğrultuda Değişmez.

konmalıdır. Çünkü mikrodalganın manyetik alan bileşeninin maksimum ve elektrik alan bileşeninin minimum olması nedeniyle magnetik enerji soğurmasının maksimum olduğu yer kavitenin merkezidir.

Kaynaktan gelen mikrodalgayı kaviteye yönlendirmek ve kaviteden yansıyanı da dedektöre göndermek sirkülatörün görevidir. Kaviteye giden mikrodalganın yansımaları minimuma indirmek için mikrodalga klavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlamak üzere kavitenin mikrodalga girişinde iris bulunur. İris aralığının açıklığı ayarlanarak empedans uyumu sağlanır.

Mikrodalga kavite – klavuz sistemi elektromıknatısın arasına, örnek üzerindeki mikrodalganın manyetik alan bileşeni ile dc manyetik alan birbirine dik olacak şekilde yerleştirilir.



Şekil 3.9 Dört Kollu Mikrodalga Sirkülatörü

Genelde dikdörtgen biçiminde bakır ya da pirinç borulardan oluşmaktadır. Yüksek derecede iletkenlik sağlamak için içleri altın yada gümüş kaplama yapılır .

X-Band Spektrometresinde kullanılan dalga klavuzlarının iç boyutları $1.27\text{cm} \times 2.54\text{ cm}$ 'dir. Elektrik alan bileşeni daima dalga klavuzunun geniş yüzeyine diktir ve dalga klavuzu boyunca her yarı dalga boyunda en büyük ve en küçük değerini alır. Buna karşın magnetik alan bileşeni geniş yüzeye paraleldir ve elektrik alan bileşeninin minimum olduğu yerde maksimumdur.

Mikrodalgaların klavuzu içindeki yayınımlı, elektrik ve magnetik dalgaları dikkate alarak anlamak kolaydır. Elektriksel ve manyetik alan çizgileri her zaman birbirine diktir ve beraberce mikrodalga klavuzu içinde elektromagnetik dalga olarak yol alırlar. Dalgalar dalga klavuzu içinde hareket ederken pek çok değişik şekil gösterirler. Bu şekillere dalga modu denir. Bu biçimler oluşturulurken bazı fiziksel kaidelere uymak zorundadırlar. Bunlar, elektriksel alan çizgileri her zaman iletken yüzeyine ve magnetik alan çizgilerine diktirler. Fakat iletken yüzeyinden çok az bir ayrılma durumunda bile bu şart ortadan kalkar ve yüzeye paralel hale gelebilir.

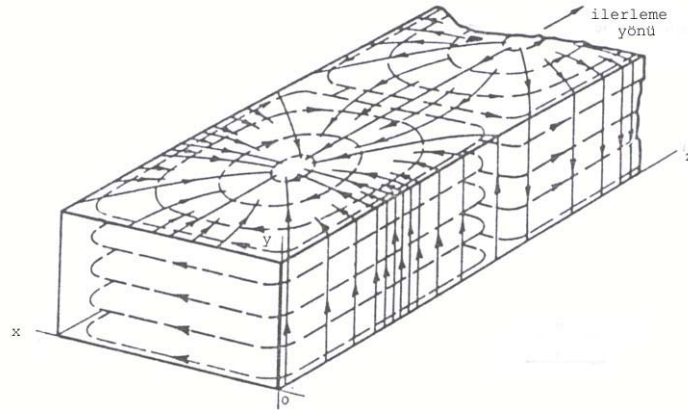
Dalga klavuzu içindeki dalga biçimlerinde alan çizgileri bir anlık olan çizgilerdir ve zaman içinde biçimleri değişir. Yüzeyler arasında gerilim vardır ve merkezde en büyük değerdedir. Yan yüzeylerde elektrik alan E, gerilim kısa devre

edildiğinden, sıfırdır. Elektrik ve manyetik alanın beraberce iletildikleri unutulmamalıdır. Bir dalga klavuzunda genelde iki dalga şekli oluşur:

1-) E elektrik alanın iletim yönüne dik olduğu haldir.

2-) H manyetik alan çizgilerinin hareket yönüne dik olduğu durumdur.

Dalga klavuzlarının her zaman dikdörtgen olması gerekmez. Herhangi bir şekildeki dalga klavuzu elektromanyetik dalgaları iletebilir. Dairesel kesitli dalga klavuzları, dikdörtgen kesitliden sonra en çok kullanılanıdır.



Şekil 3.10 TE₁₀ Modlu Dikdörtgen Dalga Klavuzu Duvarlarında Alan Dağılımı (Kesikli Çizgiler Magnetik Alanı Düz Çizgiler Elektrik Alanı Gösterir)

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 manyetik 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. Klystronun ışıma

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 frekansı ile ters orantılıdır. Bu yüzden rezonans sinyali modüle edilerek bu gürültü azaltılmaya çalışılır. Bunu da lineer olarak taramak statik manyetik alan üzerine, genliği, örneğin rezonans yarı eğri genişliğine göre oldukça küçük olan, sinüsoidal bir modülasyon alanı bindirilerek sağlanır. Bu alan örneğin içinde bulunduğu kavitenin genellikle iç yüzeylerine, düzlemleri elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak biçimde yerleştirilmiş iki küçük bobin tarafından oluşturulur.

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 'ın 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, faz duyarlı bir dedektörde 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 gönderilir. Eskiden iki eksenli kaydedicinin düşey eksenine uygulanırdı. Kaydedicinin yatay eksenine statik manyetik alanın lineer değişimini sağlayan sistem mekanik olarak bağlanmıştır. Bu şekilde, kaydedicinin çizdiği eğri soğurma eğrisinin birinci türevidir. Bugünkü spektrometrelerde kaydedici yerine bilgisayar programı kullanılır.

Modern bir spektrometre, bilgisayar teknolojisini kullanır. İlk bilgisayarlar sadece spektrometrenin dedektöründen gelen EPR sinyallerini kaydetmek ve analiz etmek için kullanılırdı, günümüzde ise bilgisayar, magnetik alan, modülasyon genliği, mikrodalga gücü gibi bazı spektrometre elemanlarının kontrol edilmesi ve ayarlanması için spektrometre elemanlarının bir merkezidir.

EPR sinyali daima analog-dijital dönüştürücüde sayısallaştırılır ve bir bilgisayarın belleğine taşınmadan önce, geçici olarak bir dijital osiloskopta depolanır.

Dijital osiloskopta gözlenen EPR sinyali (alanın veya zamanın fonksiyonu olarak) spektrometre performansının görsel bir kontrolüne müsaade eder.

EPR tarama sayısı bilgisayarda diğerlerine ilave edilir. Bu yöntem, gürültü sinyal oranını yükseltmek için kullanılır. Çünkü gerçek sinyaller daima doğrusal olarak ilave eder, oysa gürültü bileşenleri, sadece n tarama sayısının kare kökü kadar yükselir. Bu yüzden gürültü sinyal oranı $\sqrt{n}$ kadar yükselir. Bu teknik özellikle parlak-fotoğraf çalışmalarında çok yararlıdır, burada spektrometre hızlı bir zaman sabitine ulaşmak için geniş band modunda çalıştırılmalıdır; bu mod çok daha yüksek bir gürültü seviyesinden meydana gelir ki o sadece zaman ortalama yönteminin defalarca taranması ile azaltılabilir.

EPR spektresinin düşük sıcaklık bağımlılığının ölçülmesinde Oxford Instruments tarafından yapılan devamlı helyum gaz akışlı kreostat kullanıldı.

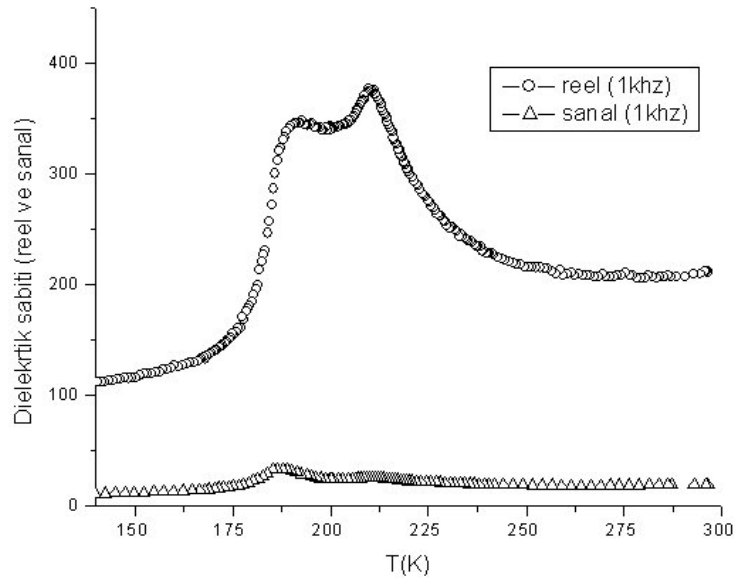
4. DENEY SONUÇLARI

4.1. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinde Dielektrik ve Manyetik Özellikler

4.1.1. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinin Dielektrik Sabitinin Sıcaklık Bağıntısı

Daha önce yapılan dielektrik ölçümler sonucunda TlInS_2 kristalinin oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda ardışık faz geçişlerine uğradığı bilinmektedir. Şekil 4.1’de TlInS_2 kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişen sanal ve reel kısımları görülmektedir. Reel kısım sıcaklıkla hızlı bir şekilde değişmektedir. Ancak sanal kısım sıcaklığa daha zayıf bağımlıdır. Faz geçişi noktasında enine optik fonon frekansı sıfıra gittiğinden ϵ_0 sabitinin yüksek değerlere ulaştığı bilinmektedir, bu

$$\frac{w_L^2}{w_T^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \text{ formülünden de açıkça görülür.}$$

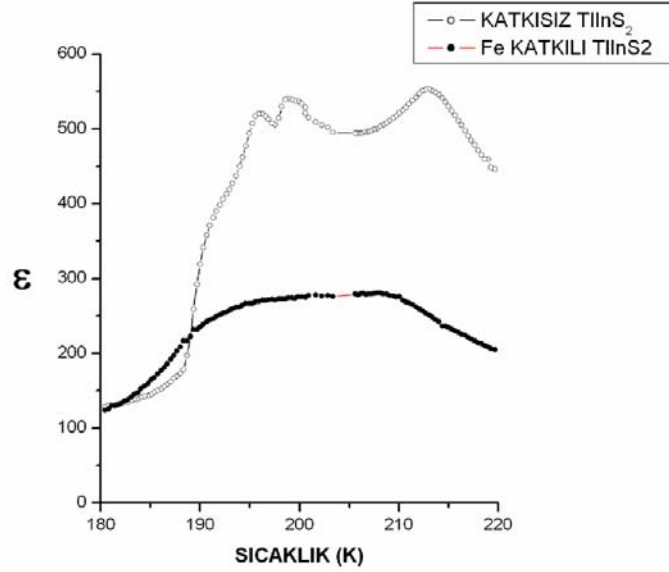


Şekil 4.1. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinde dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı

Faz geçişinin sıcaklık aralığında TlInS_2 kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı üzerinde yapılan son araştırmalar göstermektedir ki kristalin kendine has kusurlarından dolayı, farklı nümunelerde $\varepsilon(T)$ eğrisinin şeklinde farklılık gözlenmektedir. [R.M. Sardarlı et al. 2003]. Mesela kristalin büyütülmesi esnasında yapının yeniden dağılımı ile oluşan bileşiklerde eğrilerin şeklinde farklılıklar gözlenmiştir. Fakat bu özellikler faz geçişinin yayılımına neden olmayacak şekildeki değişikliklerdir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda TlInS_2 kristalinin faz geçişlerinin sıcaklık aralığında, $\varepsilon(T)$ eğrisi üzerindeki bu değişiklikler ne faz geçiş sıcaklığında bir kaymaya sebep olduğu ne de $\varepsilon(T)$ eğrisinde gözlenen spesifik özelliklerin şeklini etkilediği görülmüştür. Bu tür kusurlara kristalin kendi yapısından kaynaklanan kusurlar denir.

TlInS_2 kristaline In atomlarının mol olarak %0,7 'si kadar Fe atomu katıldığında, $\varepsilon(T)$ eğrisi TlInS_2 kristalinde olduğundan farklılık gösteriyor. Dielektrik sabiti ölçüm deneylerimizde faz geçişinin geniş bir yayılımı görülmektedir. $\varepsilon(T)$ eğrisi bilinen şeklini kaybeder. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ kristalinde yaptığımız deneylerde, düşük sıcaklıklarda bulanıklaşmış faz geçişi 190 K ve 210 K aralığında meydana geldiği gözlenmiştir. (Şekil4.2)

Faz geçiş sıcaklık aralığını yayılmasının nedeni bileşiğe Indiyum atomlarının mol olarak %0,7 si kadar Fe atomlarının katılmasıdır. Bilindiği üzere faz geçişlerin yayılımı aslında yapı değişimlerinden kaynaklanır. Kusur konsantrasyonundaki herhangi bir şekilde artış beraberinde faz geçişinin değişimini getirir.



Şekil 4.2 Katkısız TlInS₂ kristallerinde ve TlIn_{0,993}Fe_{0,007}S₂

kristallerinde dielektrik sabiti ve sıcaklık bağıntısı

Faz geçişlerine etki, katkı ve kusurların bulundukları yapı bölgelerinde onların yerel (lokal) elektrik alanı değiştirmesi sonucunda gerçekleşir. TlInS₂ kristalinin Fe atomları ile katkılanması üzerine kristalde oluşan elektrik alan faz geçişi civarında Fe atomu bulunan bölgelerde polarizasyonu indirger. Yani dopantların dipol momentlerini düşürdüğü, dolayısıyla da polarizasyonu düşürdüğünü söyleyebiliriz. Polarizasyonun azalmasıyla, $P = \chi E$ formulünden $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ olduğu için ϵ da azalır. Bu durum Şekil 4.2’de görülmektedir.

Fe ile katkılanmış TlInS₂ kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntısı relaksör ferroelektriklere ve bulanıklaşmış faz geçişlerine özgü bir davranış göstermektedir ve faz geçiş sıcaklıkları katkısız kristallere oranla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bunun nedeni ise Fe atomlarının bazı In atomlarının yerlerine yerleşmeleridir. Katılan Fe atomlarının oranı çok düşük olduğundan Fe atomunun bulunmadığı diğer yerlerde In atomları yerlerinde bir değişiklik olmayacaktır. In atomlarının bulunduğu yerdeki Tl atomlarının faz geçişi ile Fe atomunun yerleştiği yerlerdeki Tl atomlarının faz geçişleri farklı sıcaklıklarda meydana geldiğinden faz geçişi TlInS₂ deki sıcaklık aralığından daha büyük bir sıcaklık aralığında meydana gelir. TlInS₂ kristalinde faz geçiş noktasında keskin

(sert) pikler görülür. Bulanık faz geçişlerinde, TlInS_2 kristalin faz geçişlerinin $\varepsilon(T)$ eğrisinde olduğu gibi keskin bir maksimumluk görünmez. Bu tür faz geçişlerine bulanıklaşmış faz geçişleri denir. Fe atomlarının oranını artırılmasıyla faz geçiş sıcaklığının daha da düşeceği beklentilerimiz arasındadır.

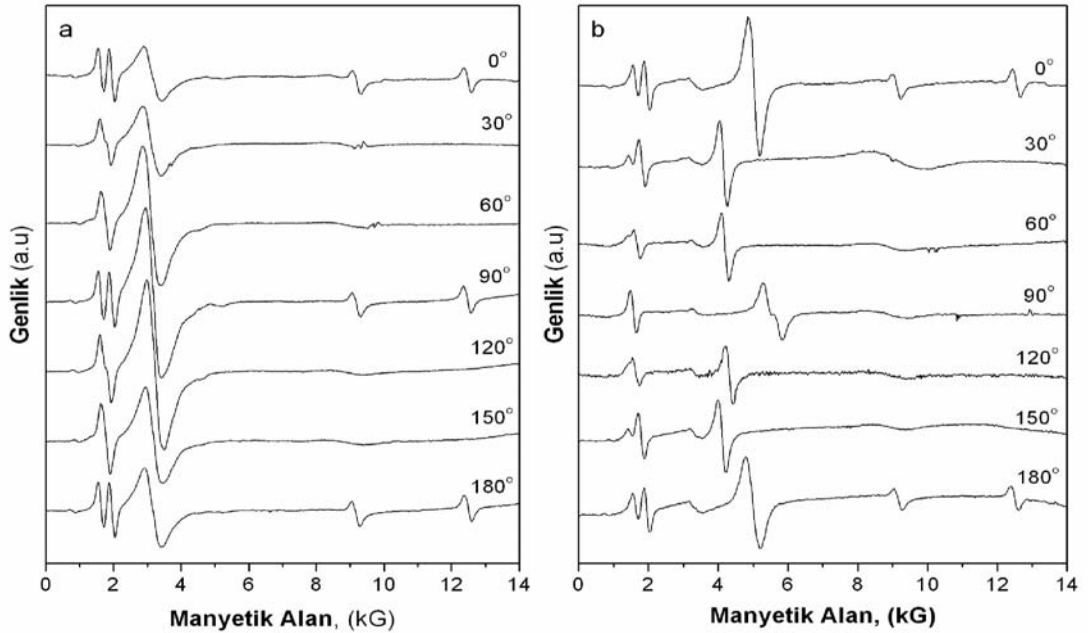
4.1.2. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinin Oda Sıcaklığında EPR Spektresi

Üç bileşenli TlInS_2 , oda sıcaklığında C_{2h}^6 uzay grup simetrisine sahip olan üç bileşenli katmanlı yarı iletkenler grubuna dahildir. X-ray kırınım ölçümlerine göre, TlInS_2 kristal yapısı iki boyutlu metal-kalkojen katmanlardan oluşur. Katmanlar In_4S_{10} tetrahedral komplekslerden oluşur ki dört temel InS_4 tetrahedranın kombinasyonunu temsil eder ve köşelerde ortak kalkojen atomları ile bağlanmıştır. Temel birim hücre iki adet düzensiz katman içerir, katmanlar ardışık tetrahedral komplekslerin dizilerini içerirken birbirlerinden 90° dönerler. Trigonal prizmatik kaviterlerde tek değerlikli Tl atomları yerleşir. Şekilde görüldüğü gibi her ardışık katman daha öncekine göre, $[010]$ yönünde küçük InS_4 tetrahedronunun kenarını uzunluğu kadar kaymış şekilde yerleşiyor. Sonuç olarak tetragonal simetriden sapma görülür. Monoklinik c eksen ve katman düzlemi arasındaki açı 100° dir.

TlInS_2 katmanlı kalkonid kristalinde yapısal faz geçişinin varlığı hakkında ilk yayın basıldığından beri yirmi yıldan fazla zaman geçti. Ancak bu güne kadar TlInS_2 kristalinde faz geçişlerindeki aktif atom grupları ve atom yerdeğiştirmeleri hakkında net bilgi veren deneysel verilere rastlanmadı. Birçok deneysel sonuca rağmen literatürde aktif atom grubu, dipol düzenlenmesine neden olabilecek mümkün atomik yer değiştirme ve bu bileşiklerde düşük sıcaklık faz geçişleri zamanı yerel simetri değişiklikleri hakkında bilgi bulunmamaktadır.

Elektron paramanyetik rezonans, kristaldeki yapısal bir geçiş söz konusu olduğunda, aktif grubun direk tanımlanması için iyi bir yöntem olabilir. EPR deneyleri kristal örgüyü incelemek için paramanyetik probe kullanır. Bunun nedeni belirli atom konumlarına yerleştirilen paramanyetik problemler çevresi ve bu çevredeki değişiklikler hakkında bilgi almak olanağıdır. Çeşitli kristal yapıların içine konan +3 değerlikli demir (Fe) çok yararlı ve kristal alan hakkında zengin bilgi sağlayan bir paramanyetik probe olarak bilinir.

Fe katkılı TlInS_2 tek kristallerinin çok çizgili EPR spektrumları oda sıcaklığında gözlemlendi. EPR spektrumu bileşenlerinin rezonans alanları 16 kG' un üzerinde olmasıyla birlikte sağlam bir şekilde yöne bağımlıdır. Tipik EPR spektrumu statik manyetik alan döndürülmesinde (001) düzleminde (in-plane yönelimi olarak adlandırılır) ve (100) düzleminde (out of plane yönelimi olarak adlandırılır) gözlemlenmiştir. Çeşitli EPR çizgilerinin rezonans alanının açısall bağımlılığı Şekil 4.3a ve Şekil-4.3b'te gösterilmiştir. Şekil 4.4a in-plane yöneliminde döndürülen manyetik alanın rezonans alanını gösterirken, Şekil-4.4b (100) ve (010) katman düzlemine dik olan düzlemlerde örneğin döndürülmesiyle kaydedilen açısall bağımlılıkları gösterir.



Şekil. 4.3. $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ Kristalinin oda sıcaklığında EPR spektrumları

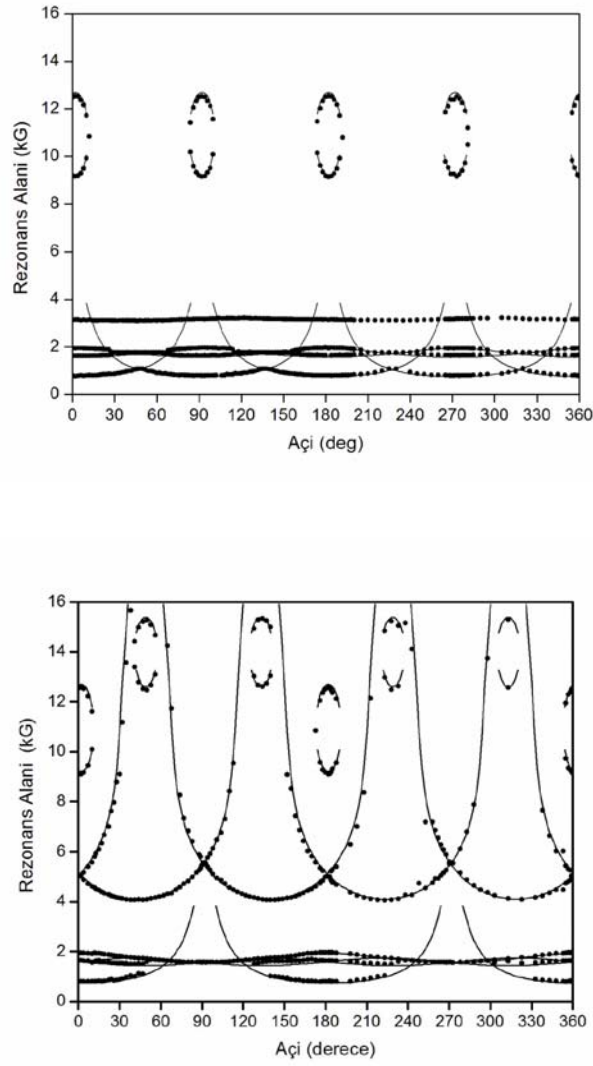
Şekil 4.3a Fe katkılı TlInS_2 kristalinin (001) düzlemi yöneliminde (in-plane) döndürülen manyetik alan altında farklı açılarda genlikler görülmektedir. Rezonans piklerinin her açı değeri için 0-4 kG arasında ve yakın aralıklarla bulunduğu görülmektedir. Özellikle 120° 'deki rezonans pikinin boyutundaki artma dikkat çekmektedir. Şekil 4.3b de ise Fe katkılı TlInS_2 kristalinin (010) düzlemi yöneliminde (out of plane) kaydedilmiş EPR spektreleri görülmektedir. Bu durum rezonans piklerinin in plane yönelimine göre birbirinden daha uzaklaştığını ve bunun

sonucu olarak 0-6 kG manyetik alan aralığında yayıldığını bize söylemektedir. 4.3a'daki grafikte kristal düzgün dört yüzlü olduğu için ve kendini 180° bir tekrar ettiği için, her 180° sonunda aynı piklerin (rezonans çizgilerini) ortaya çıkması söz konusudur.

TlInS₂ kristalinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumları, rezonans alanlarının yöne güçlü bir biçimde bağımlılığı, spektrelerin kristal örgüdeki InS₄ tetrahedronlarının merkez pozisyonlarında yerleşmiş üç değerlikli paramanyetik Fe³⁺ iyonlarından kaynaklandığını belirtmektedir. Manyetik alanın döndürülmesiyle oluşan açısal bağımlılıklar gösterir ki, EPR spektreleri kökeni manyetik yapısal olarak farklı grublardaki özdeş Fe³⁺ merkezlerinden kaynaklanmaktadır. Bu spektrumlar Şekil 4.4a ve 4.4b'te sunulmuştur. Katman düzlemlerine statik manyetik alan uygulandığında açısal bağımlılıkların gözlemlenmesi en az iki çeşit merkezlerin varlığını ortaya çıkarır. 4.4a'da gözlemlenen rezonans alanları kristal in-plane düzleminde döndürülürken ortaya çıkmıştır. 4.4b'de iki out of plane dönme düzleminin açısal bağımlılığı dört merkezin varlığı hakkında sonuca varmaya izin verir. Ayrıca 180° arayla in-plane yöneliminden gelen katkı da rezonans alanı grafiğine yansımıştır. Daha sonraki merkezlerin simetri yönü ile katman düzlemi arasındaki açı 48°'dir.

Kristal alanın Fe³⁺ iyonu için parametrelerini belirlemek amacıyla özel bir bilgisayar programı geliştirildi. Bu simulasyon programı herhangi bir dönme düzleminde rezonans alanının açısal bağımlılığını dijital olarak bulur. Kristal alan teorisine göre kristalin pozitif iyon bölgesindeki yerel elektrik alanı negatif yüklerle çevrili bir diziden yükselen baskın bir bileşene sahiptir (ligands). S durumlu Fe³⁺ iyonlarının (S=5/2, L=0) spin multiplet dejenerasyonu kristal alan etkisiyle kaldırılıyor. Steven operatörlerini kullanarak, Fe³⁺ iyonunun enerji seviyesi yarılımları aşağıdaki Spin-Hamiltoniyen tarafından açıklanmıştır.

$$H = H_Z + H_{CF} = \beta \vec{B} \vec{g} \vec{S} + \sum_{m=0}^2 B_2^m O_2^m + \sum_{m=0}^4 B_4^m O_4^m \quad (4.1)$$



Şekil. 4.4 $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ Kristalinin oda sıcaklığında
EPR spektrumlarının açısal bağımlılığı

Burada $S=5/2$ elektronik spin ve β Bohr magnetonudur. İlk terim Zeeman etkileşimlerini hesaplar, ikinci terim H_{CF} ise kristal alan hamiltoniyenini hesaplar. Stevens operatörleri O_4 Abragam ve Bleaney'e göre tanımlanmıştır. Fe^{3+} iyonunun çevresindeki lokal simetrisinin rombik bozulmalı kubik olduğunu dikkate alırsak (varsayarsak), aşağıdaki kristal alan Hamiltoniyeni elde ederiz.

$$H_{CF} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0 + B_2^2O_2^2 + B_4^2O_4^2 \quad (4.2)$$

Kristal alanı 4.2 şeklinde kullanırsak Fe^{3+} merkezli TlInS_2 kristalinin EPR spektresinin bilgisayar simulasyonu elde edilir ve spin Hamiltoniyen parametreleri elde de edilir. Yukarıda belirtildiği gibi dört özdeş Fe^{3+} iyonu farz edilir ve elde edilmiş olan rezonant alan değerleri ile modellendirilir. TlInS_2 yapısındaki Fe^{3+} iyonu pozisyonlarında ortorombik simetrinin çok baskın olduğu kristal alanın varlığı düşünülebilir. Değerleri verilen parametreler, ki bunlar daha sonra gözlenen açılal bağımlılıklara uyması için kullanılır, Tablo 4.1’de verilmiştir.

g-factor	B_2^0, G	B_2^2, G	B_4	B_4^0	B_4^2
2.0 (± 0.02)	2400(± 100)	1700 (± 100)	ihmal edilecek kadar küçük	ihmal edilecek kadar küçük	ihmal edilecek kadar küçük

Tablo 4.1 Kristal alan parametreleri.

Bu sonuçlar belirtir ki paramanyetik Fe^{3+} probu InS_4 tetrahedronunun merkez pozisyonunda In^{3+} iyonu yerine konulur. Şu biliniyor ki mükemmel InS_4 tetrahedronu In iyonu çevresinde en yakın komşu ligandlarının (S) kubik simetrisine sahiptir. Fe^{3+} civarındaki tetrahedron kristal alanının bozunmalarının ortorombik karakterde olması, aynı zamanda D tansörünün öz eksen yönleri ve boyutları (B_2^0 , B_2^2 bileşenleri), en yakın komşu ligandların trigonal ve tetragonal bozunmaları ile açıklanamaz. Böyle ki, kristal alanın z eksenli D tensorörünün özeksenlerinin deneysel olarak gözlenen yönü tabaka düzlemi ile 48° açı oluşturur, bu da litaratürde rapor edilmiş Tl-Me bağlarının yönüne uygun geliyor.

Bunun yanında TlInS_2 yapısında bir diğer Tl iyonları dizisi vardır ki bir üst diziye dik olarak yönelmişlerdir ve daha düşük tetrahedronların yanına yerleşmişlerdir. Bu çalışmada, daha aşağıdaki Tl iyonlarının dik zincirlerinin tüm etkisi şekil düzlemine dik yönde kristal alandaki rombik terimi sağlarken, daha üst Tl

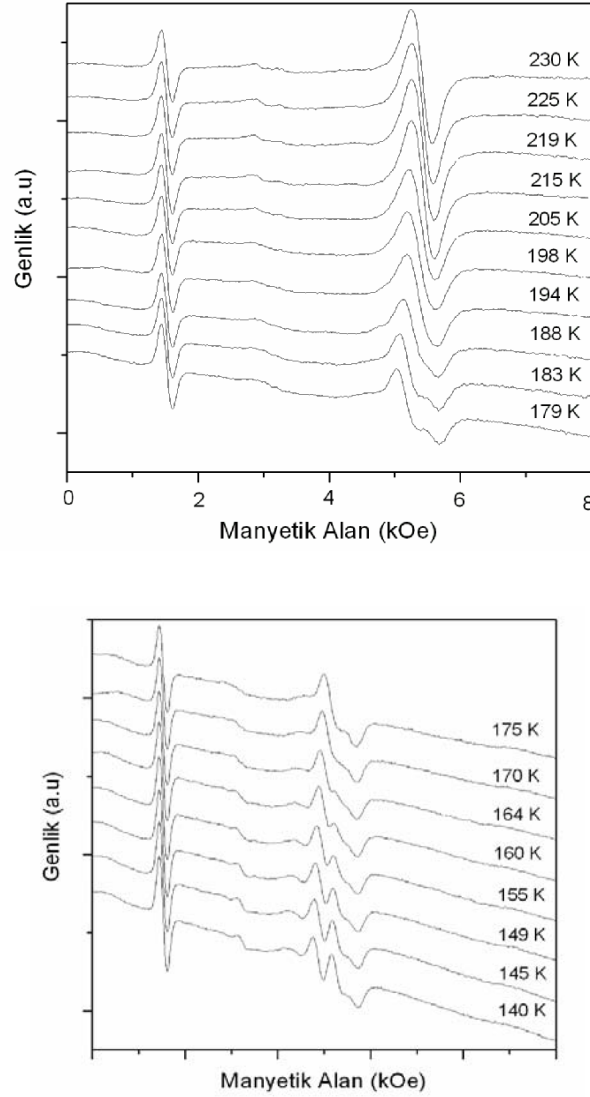
iyonlarının etkisi (şekilde gösterilmektedir) daha aşağıdaki en yakın iki Fe^{3+} iyonundaki kristal alanın eksensel bileşeninde sonuçlanır.

Yukarıda hatırladıldığı gibi, birim hücre tetrahedronlarının ardışık dizilerinden sahip olan iki katman içerir. Bu çerçevede EPR spektresinin farklı katmanlardaki (bahsedilen katmanlar birbirleriyle 90° dönmüştür) yapısal olarak özdeş In iyonlarında yerleşmiş Fe^{3+} merkezlerinden kaynaklanmış gibi düşünülebilir. Her katmanda iki özdeş In iyonu vardır ve bunlar katman düzlemiyle 48° 'lik açı yaparak en yakın Tl iyonu boyunca kristalografik yöne sahipler. Bunun yanında Tl iyonlarının iki dizisi vardır ki bunlar birbirleriyle 90° 'lik açı yaparlar (birbirleriyle dönmüşlerdir). Bu nedenle TlInS_2 'de Fe^{3+} 'ü In^{3+} 'ün yerine koymak için dört mümkün yapısal pozisyon vardır ki bu EPR spektresindeki dört özdeş Fe^{3+} merkezini sağlar. Hem kristal alanın simetrisi ve Fe^{3+} 'ün sayısı bizim modelimizle sayısal uyumluluk göstermiştir.

Dört yapısal özdeş Fe^{3+} merkezi oda sıcaklığındaki EPR spektresinde gözlemlendi. TlInS_2 yapısındaki Fe iyon pozisyonundaki ortorombik simetrinin çok güçlü kristal alanı vardır. Şu belirtilmelidir ki In (Fe) simetrisi monoklinik olmalıdır. Düşük simetri pürüzleri ana eksen sistemi, kristal eksen sistemine göre döndürülmesine uygun olarak ve diagonal terimler kullanılarak tanımlanabilir. Bu, çalışmada diagonal terimlerin kullanılması ve döndürülen öz eksen sisteminin gözlemlenen spektreye uyması için yararlıdır. Kristal alanın simetrisinin düşmesi Tl atomlarının etkisiyle alakalıdır, ki bu Tl atomları tetrahedral kompleksler arasına trigonal kavitelere yerleşmişlerdir. Tl iyonlarının daha yüksek dizisi S atom pozisyonlarının komşu InS_4 tetrahedronlarında bozunmalara aynı zamanda yan komşu ligandından kristal alana katkı iki yolla gelir 1) katman düzleminde ($B_2^2O_2^2$ teriminde daha üst tetrahedronlar için sonuçlanır.), ve 2) katman düzlemiyle bir açı yapan bir yönde ($B_2^0O_2^0$ bileşeninde daha alt tetrahedronlar için).

4.1.3. $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinin Düşük Sıcaklıklarda EPR Spektresi

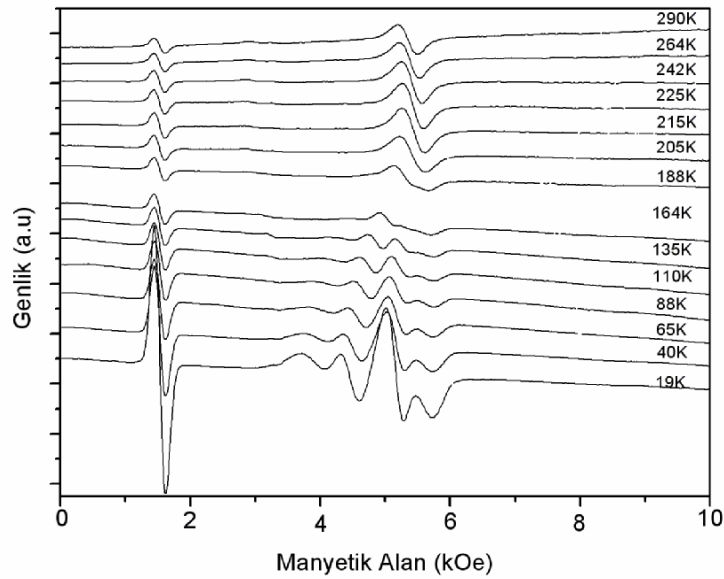
Fe^{+3} katkılı TlInS_2 kristalinin EPR spektrileri X bantta 15 K'den 300 K'e çeşitli sıcaklıklar arasında katman düzlemlerine dik bir statik manyetik alan uygulanılarak ölçüldü.



Şekil 4.5 $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ Kristalinin düşük sıcaklıktan out of plane yöneliminde EPR spektrumları.

Şekil 4.5a'daki şekilde $\text{TlIn}_{0,993}\text{Fe}_{0,007}\text{S}_2$ kristalinin sıcaklığı düşürülürken kaydedilmiş EPR spektrileri görülmektedir manyetik alana karşı genlik grafiği bulunmaktadır. Out of plane yöneliminde bulunan örnek 230 K'den 179 K 'e kadar

soğutularak değişken manyetik alan altında rezonans pikleri ölçülmüştür. Rezonans alanları 1-2 kOe ve 4-6 kOe arsında görülmektedir. 1-2 kOe arasındaki çizgiler kristalin simetrisinden kaynaklanmaktadır. 4-6 kOe arasındaki pikler 188 K'den sonra çiftlenme eğilimi göstermektedirler. Bunun nedeni düşük sıcaklığın etkisiyle Tl atomlarının yerdeğiştirmeleri ve tetrahedron merkezlerindeki Fe iyonlarının spin-orbital yapısına etki yapan lokal elektrik alanındaki değişimlerdir. Bunun sonucu olarak kristal alan Fe^{+3} iyonun enerji spekteresinde extra yarılmaya neden olur ve bu durum genlik- manyetik alan grafiğine fazladan pik olarak yansır. 4.5b'deki spektreler 175 K-140 K arasında çeşitli sıcaklık değerlerinde değişen manyetik alan altında genlik ölçümlerini göstermektedir. Bu grafikte sıcaklık değerleri 4.6a'daki grafiğe oranla daha da düşük olduğu için piklerin çiftlenmeleri 160 K'den sonra açıkça görülmektedir. Bu durum kristal alan etkisindeki artmayı göstermektedir.



Şekil 4.6 $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ Kristalinin düşük sıcaklıkta out of plane yöneliminde EPR spektrumları

Şekil 4.6'da ikinci "out-of-plane" yöneliminde $\text{TlIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ Kristalinin EPR spektrumunun 290 K - 19 K aralığında sıcaklık bağıntısı görülmektedir. Neredeyse oda sıcaklığından çok düşük sıcaklıklara kadar inen bu sıcaklık skalasında 40 K ve 19 K'de oluşan piklerin süper pozisyon yaptıkları, ayrıca χ manyetik alan

duygunluğu düşük sıcaklıkta arttığından ve absorpsiyonun da χ ile orantılı olduğu bilindiğinden piklerin şiddetlerinin arttığı görülmektedir.

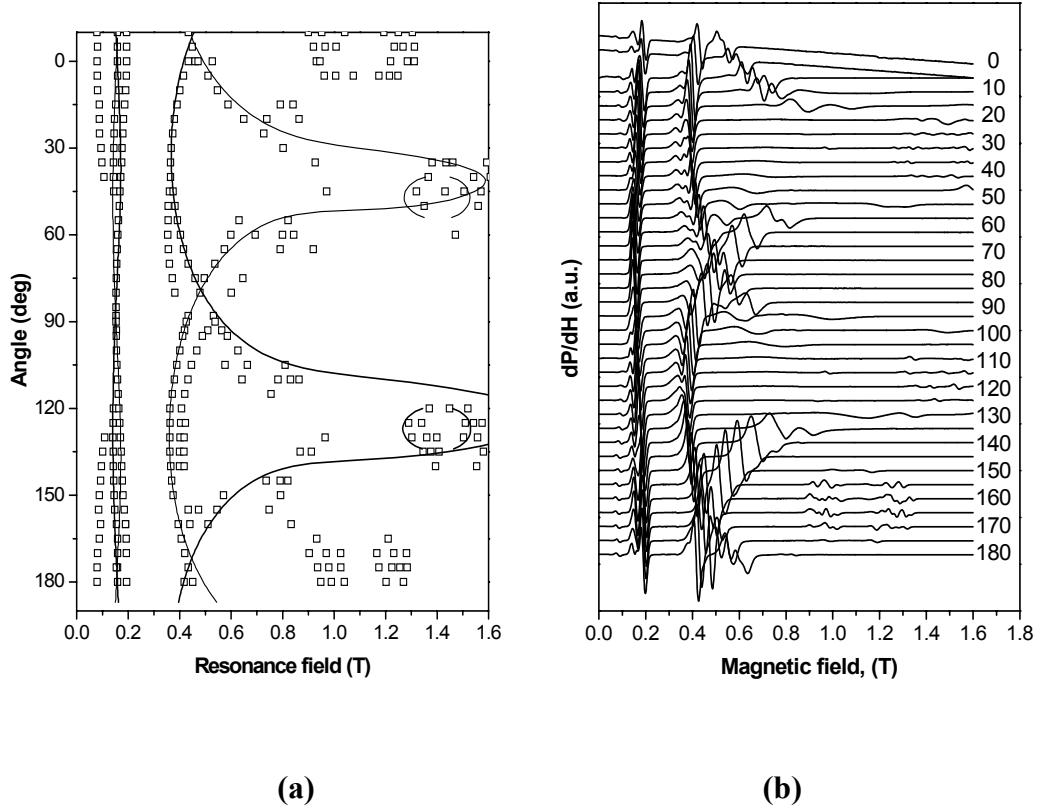
Bu şekilde sadece 0.5 T'nin yakınına yerleşmiş rezonans çizgisi dikkate alınır. Şu bir gerçektir ki 200 K'nin altında merkez çizgi kademe kademe birkaç çizgiye yarılır. 13 K'de bu çizgilerin sayısını bulmak için adı geçen EPR spektrumu simule edildi ve farklı büyüklüklerde dört Gauss çizgisinin varlığını bulundu. Spektre bileşenlerinin farklı büyüklükleri güçlü kristal alanın etkisinden kaynaklanır. Şu iyi bilinir ki yüksek yönden bağımsız ince yapı yarılmaması olması durumunda, EPR geçiş büyüklükleri radio frekansı yönelimine, kristal alan eksenine bağlantılı olarak duyarlı olur.

Kristalin "out-of-plane" geometrisinde (statik manyetik alan (100) ve (010) düzlemlerinde döndürüldü) deneysel ve simule edilmiş EPR spektrelerinin açılma bağımlılıkları şekil 4.7a ve şekil 4.7b'de sırasıyla gösterilmiştir. Hemen hemen aynı sonuç ikinci "out-of-plane" geometrisinde elde edildi ki bu birincisine diktir. İki ölçüm de gösterdi ki spektrum çizgilerinin düşük sıcaklıkta çiftlenmesi 200 K civarındaki bir sıcaklıktaki yapısal faz geçişiyle alakalıdır.

Düşük sıcaklık verili başlangıç simülasyonu aynı spin-Hamiltoniyeni kullanarak yapıldı.

$$H = g\beta HS + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 \quad (4.3)$$

Burada g , g -faktörü, S , spin operatörü ($S = 5/2$), β Bohr Magnetonu, O_n^m Stevens operatörleri ve B_n^m ince yapı yarıma parametreleridir. Bu bölümde Spin Hamiltoniyende kübik terimler ihmal edildi bunun nedeni çok güçlü ikinci düzen terimleri ile kıyaslamak için çok küçük olmalarıdır. TlInS₂ kristalindeki Fe³⁺ merkezlerinin 20 K sıcaklıktaki EPR spektrumlarının bilgisayar simülasyonlarının hazır sonuçları düşük sıcaklıklarda faz geçişleri sonucunda Fe merkezleri sayısının ikikat arttığını gösterir.



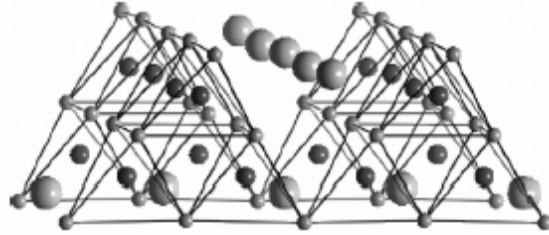
Şekil. 4.7 (a). $\text{TIIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ Kristalinin 20 K sıcaklığında EPR spektrumları
 (b) $\text{TIIn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{S}_2$ Kristalinin 20 K sıcaklığında EPR spektrumlarının
 açısal bağımlılığı

Araştırmalar ortaya çıkardı ki 200 K'den daha düşük sıcaklıktaki EPR spektrumlarındaki yarımalar rezonans sinyali veren Fe merkezlerinin sayısındaki çiftlenme yüzündendir, bu nedenle toplamda düşük sıcaklıkta sekiz tane Fe merkezi bulunmaktadır. Şekil 4.8 bu durumla alakalıdır: İz düşümü, aslında iki merkezin (toplamda dörtten) oda sıcaklığında üst üste binmiş sinyalidir. Ancak 13 K'deki EPR spektrumunun ayrışması gösterir ki neredeyse Gauss çizgi şekline sahip dört çizgi, düşük sıcaklıktaki kristal alanın yerel bozunmasının bir sonucu olarak merkezlerin çiftlenmesi yüzündendir. Bizim ön hazırlık simülasyonlarımız kesinlikle ortaya çıkardı ki bu çiftlenmeler ince yapı yarımalarını tanımlayan tensör operatörlerinin öz eksen sistemindeki dönmeler (rotasyonlar) yüzündendir.

Bu dönme iki yönde mümkün olur, bu nedenle, Fe merkezlerinin sayısının çiftlenmesi EPR spektresinde gözlemlendi. Ortaya çıktı ki aynı spin Hamiltoniyen

parametreleri oda sıcaklığı spektrumu için ($g=2.0$, $B_2^0=0.24$ T, $B_2^0=0.17$ T) düşük sıcaklık açısal bağımlılığına uygun olarak kullanılabilir.

Düşünülür ki rezonans merkezlerinin sayısındaki çiftlenme katman düzlemindeki Tl atomlarının tekrar düzenlenmesiyle alakalıdır, ki iki farklı Tl atom gruplarının özdeş olmayan yerdeğiştirmeleri sebep olur.



Şekil 4.8. TlInS₂ yapısındaki Fe⁺³ merkezlerinin ve Tl atomlarının yeri:

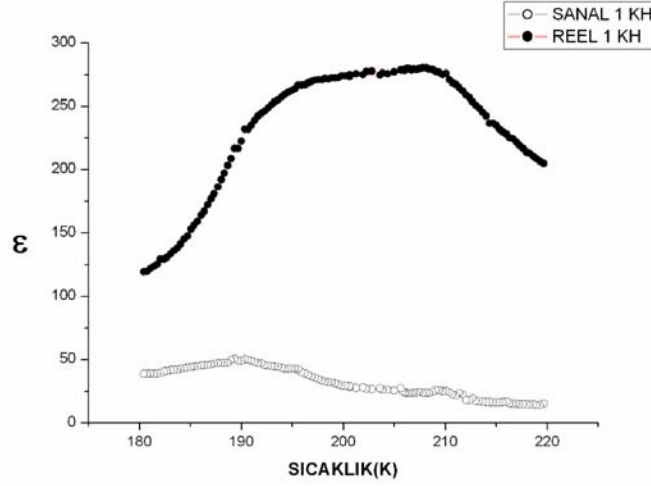
● - Tl iyonları; ● - In (Fe) iyonları; ● - S iyonları

Bu nedenle Fe katkılı TlInS₂ tek kristallerinde düşük sıcaklıkta EPR araştırmaları gözlemlendi ve rezonans çizgilerinde hafif bir kayma ve kaydadeğer bir yarıлма gözlemlendi. Analizlerimiz gösterir ki EPR çizgilerinin yarıлması InS₄ tetrahedronlarının merkezlerine yerleşmiş Fe merkezlerinden kaynaklanır, düşük sıcaklıkta rezonans merkezlerinin sayılarındaki çiftlenim ile sonuçlanır.

4.2. TlIn_{0,99}Cr_{0,01}S₂ Kristalinde Dielektrik ve Manyetik Özellikler

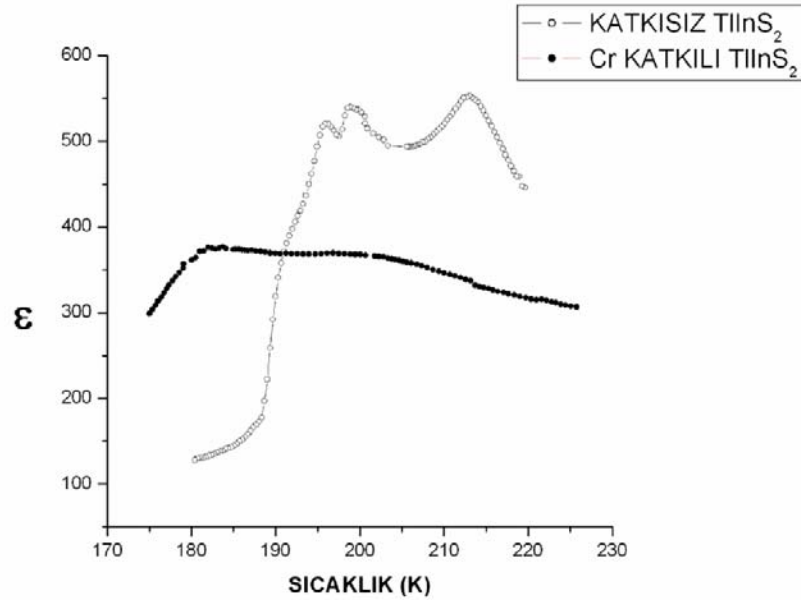
4.2.1. TlIn_{0,99}Cr_{0,01}S₂ Kristalinin Dielektrik Sabiti

Aynı Fe katkılı TlInS₂'de olduğu gibi Cr katkılı TlInS₂'de de düşük sıcaklıklarda ardışık faz geçişleri gözlenmektedir. Yine dielektrik sabitinin sanal kısmı sıcaklığa çok fazla bağımlı olmadığı görülmektedir. Reel kısım ise sadece 190-210 K aralığında artış gösterir.



Şekil 4.9 $\text{TlIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$ Kristalinde dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının sıcaklık bağıntısı

Cr^{+3} katkılı TlInS_2 grafiği Fe^{3+} katkılı TlInS_2 grafiğine benzerlik göstermektedir. Yine In ve Cr atomlarının yanlarındaki Tl atomlarının farklı sıcaklıklarda faz geçişine uğramalarından dolayı faz geçişi geniş bir aralığa yayılmıştır.

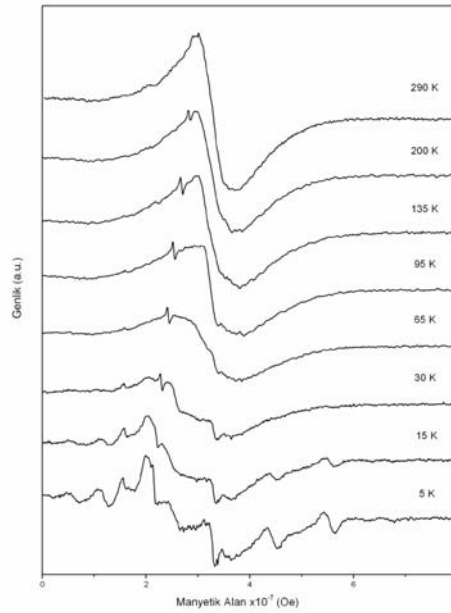


Şekil 4.10 Katkısız TlInS_2 kristalinin ve $\text{TlIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$ katkılı kristalinin dielektrik sabitinin 1kHz'de sıcaklık bağıntısı

Katkılanmamış kristalde keskin bir pik gözlemlenirken 0,01 Cr katkılı kristalde net bir pik görülememektedir. Bu durum katkılanan kristaldeki bulanık faz geçişinden kaynaklanmaktadır.

4.2.2. $\text{TlIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{S}_2$ Kristalinin EPR Spektrumları

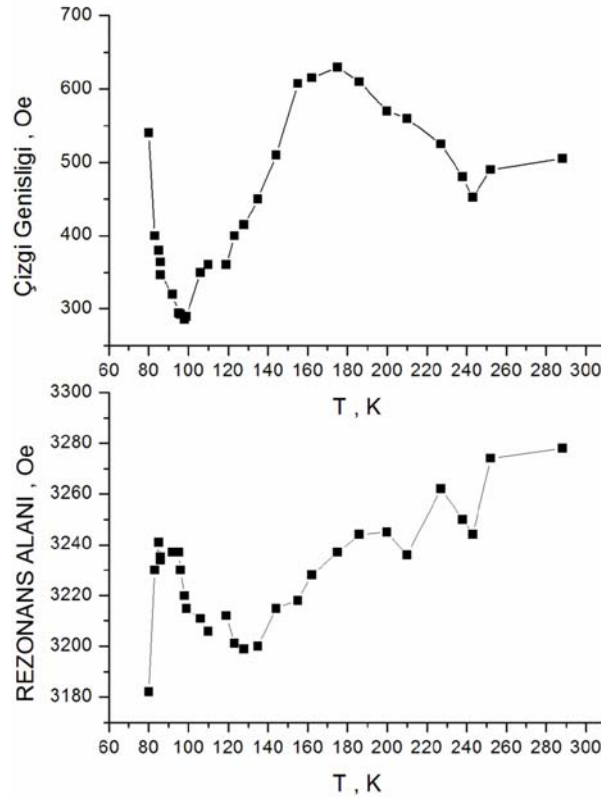
Cr^{3+} katkılanmış TlInS_2 tekil kristallerinde 5-300 K sıcaklık skalasında düşük sıcaklık EPR araştırmaları yapıldı. Çizgi genişliğinin önemli sıcaklık bağımlılığı ve ana absorpsiyon piklerinin rezonans alanlarının değişimi gözlemlendi. Bu özellikler 200-220 K arasındaki ardışık faz geçişleriyle bağlantılıdır. Ancak EPR spektrumunda daha dikkate değer değişiklikler 80 K altındaki sıcaklıklarda gözlemlendi ki bunlar güçlü çizgi genişliği, yarı ve bütün piklerin görünümüyle ilgilidir. Bu tür değişimler InS_4 tetrahedronunun kristal alanındaki değişimlerin sonucu olarak algılanır.



Şekil. 4.11. $\text{TlIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{S}_2$ kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklık bağıntısı

Cr^{3+} katkılı TlInS_2 kristallerinin EPR spektrumu 5K ile 300 K arasında çeşitli sıcaklıklar arasında ölçülmüştür ve şekil 4.11’de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi $g \sim 2.05$ sahip olan, geniş ve aynı zamanda kısmen isotropik olan çizgi

oda sıcaklığında meydana gelen spektrumda gözlemlendi. Bu çizgi InS_4 'ün merkez pozisyonlarında yerleşmiş olan Cr^{3+} merkezleriyle alakalı olabilir. Cr^{3+} spektrumların ayrıştırılmamış ince yapı yarılması oda sıcaklığında yakın komşuların yerel alanının yaklaşık kübik simetriye sahip olduğunu gösteriyor. Bu çizginin rezonans alanı ve çizgi genişliğinin sıcaklığa zayıf bağımlılığı 100-240 K sıcaklık aralığında gözlemlendi şekil (4.12). Homojen olmayan genişletilmiş merkez çizgi ($g \sim 2.05$) ardışık faz geçişlerinin ve kaotik durumların varolması nedeniyle belirtilen sıcaklık aralığında yer alır. Bilgisayar simülasyonları, genişleyen çizginin, manyetik olarak eşit olmayan merkezlere yerleşmiş en az iki Cr^{3+} merkezinden gelen katkıdan oluştuğunu gösterdi.



Şekil. 4.12. $\text{TIIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$ Kristalinin EPR spektrumlarındaki rezonans alanlarının sıcaklık bağıntıları

Aslında sadece merkezi dar çizgi oda sıcaklığında gözlenirken, iki üst üste binmiş bileşen EPR spektresinde 220 K'in altında çözülebilir. Cr^{3+} iyonunun

EPR'sindeki kayda değer değişiklikler 80 K'in altındaki sıcaklık aralığında gözlemlenmiştir. Bu değişiklikler 80 K civarındaki çizgi pozisyonlarında geniş kaymalara ve ciddi yarılmalara yol açar. İnce yapı yarılmalarının gözlemleri, kromyum bölgesindeki kübik simetriden daha düşük simetriye sahip kristal alan potansiyeli bileşenlerinin varlığını kesinlikle doğrular (belirtir). Spektrumun 5 K'de gözlemlenen bilgisayar simülasyonları kristal alan potansiyelinin eksen simetrisiyle birlikte yarılma sabitini $D \sim 1100$ ve hemen hemen izotropik olan g faktörünü ise $g=2.05$ olarak gösterdi.

4.3. Sonuç

Fe ve Cr katkılı $TlInS_2$ kristalinn sanal ve reel dielektrik sabiti ölçüldü. Sanal kısımların her ikisinin de sıcaklıkla bağıntısının çok zayıf olduğu ve reel kısımların ise sadece T_c sıcaklığında ani bir çıkış gösterdiği bulunmuştur. $TlIn_{0.993}Fe_{0.007}S_2$ ve $TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$ kristallerinde Fe ve Cr katkı atomlarının dielektrik sabitine ve onun sıcaklık bağıntısına etkisinde benzerlik görülmektedir. $TlIn_{0.993}Fe_{0.007}S_2$ ve $TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$ kristallerinde yaptığımız deneylerde, düşük sıcaklıklarda bulanıklaşmış faz geçişi 190 K ve 210 K aralığında meydana geldiği gözlenmiştir. Bunun nedeni farklı Tl atom gruplarının farklı sıcaklıklarda faz geçişine uğramalarıdır.

Oda sıcaklığında üç bileşenli ve katmanlı $TlInS_2$ bileşiğinde Fe^{3+} paramanyetik iyonunun EPR çalışmaları yapıldı. Spin-Hamiltoniyen parametresinin değerleri çıkarıldı. $TlInS_2$ bileşiğinin kristal yapısına göre sonuçlar tartışıldı. S atomları tarafından şekillendirilen InS_4 tetrahedronunun merkezinde bulunan Fe^{3+} iyonunun spin multiplerleri ile geçişlere göre spektrum açıklandı. Fe^{3+} iyonundaki (bölgesindeki) kristal alanın simetrisi ortorombik olarak belirlendi. Sonuçlara göre kristal yapının farklı tetrahedron dizilerinde lokalize olmuş (yerleşmiş) dört tane yapısal özdeş iki farklı çeşit Fe^{3+} merkezlerinin katkısından rezonans çizgileri meydana gelmiştir. Kristal alandaki açıl bileşenin simetri eksenini $TlInS_2$ kristalinin katmanlarının düzlemiyle 48° lik bir açı yaptığı keşfedildi.

Bu deneysel sonuç belirtir ki Fe atomları In iyonlarının yerine InS_4 tetrahedronunun merkezine yerleşir, ve kristal alanın düşük-simetri bozunmalarına

tetrahedral kompleksleri arasındaki trigonal kavitelerdeki Tl iyonlarının yerleşmesi neden olur.

Düşük sıcaklıkta Fe^{3+} katkılı TlInS_2 kristalinin EPR spektrumu çok değişik özellikler gösterir. Bu nedenle Fe katkılı TlInS_2 tek kristallerinde düşük sıcaklıkta EPR araştırmaları gözlemlendi ve rezonans çizgilerinde hafif bir kayma ve kaydadeğer bi yarıma gözlemlendi. Analizlerimiz gösterir ki EPR çizgilerinin yarıması InS_4 tetrahedronlarının merkezlerine yerleşmiş Fe merkezlerinden kaynaklanır, düşük sıcaklıkta rezonans merkezlerinin sayılarındaki çiftlenim ile sonuçlanır.

Şu hatırlatılmalıdır ki, EPR spektrumunun örneği 230 K'den daha düşük bir sıcaklığa kadar soğutarak "in-plane" geometrisi için gözlemlemek gerçekten zordur. Bu geometride statik manyetik alan katman düzlemleri boyunca uygulanır, (001) düzleminde, mikrodalga manyetik alanı katman düzlemine dik olduğunda. Bizim düşüncemize göre bu durum ardışık yapısal faz geçişinin sıcaklık aralığında yer alan kristalin dielektrikliğinde kaydadeğer bir kaybın yaşanmasının sonucudur (Aslında katman düzlemi boyunca yönü elektromanyetik alanın elektrik bileşeninin yönüne paraleldir.)

Cr^{3+} katkılanmış TlInS_2 single kristallerinde 5-300 K sıcaklık skalasında düşük sıcaklık EPR ölçümleri yapıldı. Paramanyetik Cr iyonları katkılanmış katmanlı TlInS_2 kristalinin spektrumunun bilgisayar simülasyonu ve EPR araştırma sonuçları eşit olmayan Cr^{3+} merkezlerini 220 K'in altında ortaya çıkardı. Kristal alandaki eksensel bir bileşen Cr bölgesinde S iyonları civarındaki bozunmalar yüzünden 80 K'den aşağıda gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- [1] Abraham, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonances of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [2] R. A. Aliev, K.R. Allakhverdiev, A.I. Baranov, N.R. Ivanov, R.M. Sardarly, Sov. Phys. Solid State 26 (1984) 775.
- [3] K.R. Allakhverdiev, N. Turetken, F.M. Salaev, F.A. Mikailov, Solid State Commun. 96 (1995) 827.
- [4] Charles Kittel, Introduction to solid state physics, New York, Wiley, 1996
- [5] Dragan Damjanovic. Rep. Prog. Phys. 61. 1267-1324. (1998)
- [6] Fousek J. and Janovec, V, J. Appl. Phys. 40 135,1969
- [7] B.P. Gadzhiev, N.T. Mamedov, F.B. Godzhaev, Fiz. Nizk. Temp. 20 (1994) 59 (in Russian)
- [8] W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves and H. G. Schnering, Phys Rev., B26, 3211 (1982)
- [9] R. Hook, H. E. Hal, Solid State Physics, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 1998
- [10] S. Kashida, Y. Kobayashi, J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 1027.
- [11] F.A. Mikailov, E. Başaran, E. Şentürk, Solid State Commun. 122 (2002) 161.
- [12] F.A. Mikailov, E. Başaran, E. Şentürk, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 727.
- [13] N.K. Moroz, N.T. Mamedov, S.P. Gabuda, Phys. Solid State 31 (1989) 250.
- [14] A.M. Panich, S.P. Gabuda, N.T. Mamedov, S.N. Aliev, Phys. Solid State 29 (1987) 3694.
- [15] C.P. Poole, H.A. Farach, Theory of Magnetic Resonance, Wiley, New York, 1987.
- [16] F.M. Salaev, K.R. Allakhverdiev, F.A. Mikailov, Ferroelectrics 131 (1992) 163.
- [17] R.M.Serdarly, O.S.Samedov, A.I.Nadzhafov, and I.Sh.Sadykhov *Solid State Phys* 1137-1140 (May.15.2002)
- [18] B. Strukov, A. P. Levanyuk, Ferroelectric Phenomena in Crystals, Newyork, Springer-Verlag, 1998

- [19] R.A. Suleimanov, M.Yu. Seidov, F.M. Salaev, F.A. Mikailov, Phys. Solid State 35 (1993) 177.
- [20] S.B. Vakhrushev, V.V. Zhdanova, B.E. Kvyatkovsky, V.N. Okuneva, A.R. Allakhverdiev, R.A. Aliev, R.M. Sardarly, JETP Lett. 39 (1984) 292.
- [21] A.A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G.V. Kozlov, K.R. Allakhverdiev, R.M. Sardarly, Phys. Solid State 25 (1983) 2061.
- [22] T. H. Yeom, S.H. Choh, M.L. Du, M.S. Jang, Phys. Rev. B 53 (1996) 3415.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında İstanbul’da doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Üsküdar’da Sokullu Mehmet Paşa İlk Öğretim Okulu’nda okudu. Lise öğrenimini 2000 yılında Haydarpaşa Lisesi’nde tamamladı. Aynı yıl Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.