

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mn KATKILI TlInS<sub>2</sub> DÜŞÜK BOYUTLU YARIİLETKEN**  
**MALZEMEDE OLUŞAN TUZAKLARIN OPTİK VE ESR**  
**YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

**ESRA OKUMUŞ**  
**DOKTORA TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2023**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mn KATKILI TlInS<sub>2</sub> DÜŞÜK**  
**BOYUTLU YARIİLETKEN MALZEMEDE**  
**OLUŞAN TUZAKLARIN OPTİK VE ESR**  
**YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

**ESRA OKUMUŞ**  
**DOKTORA TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

TEZ DANIŞMANI  
PROF. DR. MİRHASAN SEYİTSOY

II. TEZ DANIŞMANI  
DOÇ. DR. HAJİ AHMEDOV

**GEBZE**

**2023**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**THE INVESTIGATION OF**  
**TRAPS/DEFECTS In Mn DOPED TlInS<sub>2</sub>**  
**LOW DIMENSIONAL SEMICONDUCTOR**  
**by ESR/EPR and OPTICAL TECHNIQUES**

**ESRA OKUMUŞ**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**  
**DOCTOR OF PHYLOSOPHY**  
**DEPARTMENT OF PHYSICS**

**THESIS SUPERVISOR**  
**PROF. DR. MİRHASAN SEYİTSOY**

**II. THESIS SUPERVISOR**  
**ASSOC. PROF. HAJİ AHMEDOV**

**GEBZE**

**2023**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11/05/2023 tarih ve 2023/28 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/06/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Esra Okumuş'un tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: PROF. DR. MİRHASAN SEYİTSOY

ÜYE

: DOÇ. DR. SİBEL TOKDEMİR ÖZTÜRK

ÜYE

: PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE

ÜYE

: PROF. DR. KEMAL ÖZDOĞAN

ÜYE

: PROF. DR. YUSUF YERLİ

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../.....tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu tez çalışmasında Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin yapısal, optik ve manyetik özellikleri deneysel açıdan incelenmiştir.

Mn katkısının kristalin yapısında olup olmadığı, dolaylı olarak X- Işınları Kırınımı (XRD) yöntemiyle, kristali oluşturan kimyasal elementlerin stokiyometrik orana uygunluğu bakılarak Enerji Dağılım Spektroskopisiyle (EDX) ve yapısında bulunan kimyasal elementlerin varlığına deneysel olarak bakılarak da Lazerle Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi (LIBS) yöntemiyle araştırılarak ispatlandı.

Mn katkılı ve katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerin manyetik ölçümleri deneysel olarak, X -band Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisiyle 100 K ve 300 K sıcaklıklarında yapıldı. Alınan sonuçlar üzerinden  $Mn^{4+}$  iyonu için  $3d^3$  ( $S = 3/2$ ) ve  $Mn^{2+}$  iyonu için  $3d^5$  ( $S = 5/2$ ) spin durumlarından kaynaklanan EPR spektrumları elde edildi. Kristallerin toplam manyetizasyonu da Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) yöntemiyle  $5 K \leq T \leq 300 K$  aralığında incelendi. Katkısız kristalin manyetizasyon eğrileri tüm sıcaklık aralığında diamanyetik özellikler gösterdiği halde katkılı kristallerin manyetizasyon eğrileri yaklaşık 5K civarında paramanyetik faza geçtiği görüldü.

Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin Foto İndüklenmiş Geçiş Akım Spektroskopisi (PICTS) yöntemiyle tuzak durumları deneysel olarak incelendi. Elde edilen sonuçlara göre, katkısız kristalin tuzaklarıyla birlikte Mn katkı iyonuna ait dört tuzağın varlığı ispatlandı. Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin, UV-görünür dalga boyu civarında kristalin optik geçirgenlik özellikleri deneysel olarak incelendi. Alınan sonuçlar üzerinden dolaylı ve dolaysız bant aralıklarının sıcaklığa bağlı değişimleri bulundu. Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristal için sıcaklığa bağlı olarak Fotoluminesans ölçümleri yapıldı. Ölçümler  $1.2 - 2 eV$  ve  $2 - 3.2 eV$  aralığında iki farklı bölge için yapıldı. Üç farklı luminesans bant, sırasıyla kırmızı, turuncu-yeşil ve mor ışık bölgelerinde bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR), Lazerle Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi (LIBS), X- Işınları Kırınımı (XRD).

## SUMMARY

In this thesis, the structural, optical, and magnetic properties of the Mn-doped  $TlInS_2$  semiconductor crystal were experimentally investigated.

Whether the Mn contribution is in the crystalline structure, indirect by X-Ray Diffraction (XRD) method, by Energy Dispersive Spectroscopy (EDX) by looking at the conformity of the chemical elements forming the crystal to the stoichiometric ratio, and by looking experimentally for the presence of chemical elements in its structure, by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) researched and proven.

Magnetic measurements of Mn-doped and undoped  $TlInS_2$  semiconductor crystals were researched with X-band Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy at  $100\text{ K} - 300\text{ K}$  temperatures. According to the results obtained, EPR spectra originating from  $Mn^{4+}$  ion  $3d^3$  ( $S = 3/2$ ), and  $Mn^{2+}$  ion  $3d^5$  ( $S = 5/2$ ) spin states were obtained. The total magnetization of the crystals was also investigated with the Vibrating Sample Magnetometer (VSM) method in the range of  $5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ . Whereas the magnetization curves of the undoped crystal showed diamagnetic properties in the entire temperature range, the magnetization curves of the doped crystals were observed to pass into the paramagnetic phase at about  $5\text{ K}$ .

Mn-doped  $TlInS_2$  semiconductor crystal the trap states were investigated by the Photo-Induced Transition Current Spectroscopy (PICTS) method. According to the results obtained, the existence of four traps belonging to the Mn doping ion, together with the undoped crystalline traps, was proved in this crystal. The optical transmittance properties of the Mn-doped  $TlInS_2$  semiconductor crystal around the UV-Visible wavelength were experimentally investigated. The temperature-dependent changes of the indirect and direct band gaps were found in the results obtained. Photoluminescence measurements were made for the Mn-doped  $TlInS_2$  semiconductor crystal depending on the temperature for two different regions in the range of  $1.2 - 2\text{ eV}$  and  $2 - 3.2\text{ eV}$ . Three different luminescence bands were found in the red, orange-green, and violet light regions.

**Key Words: Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR), Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), X-Ray Diffraction (XRD).**

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca ve akademik hayatımda hiçbir zaman desteğini ve yardımlarını esirgemeyen bilgi ve deneyimlerini paylaşan ve her türlü desteğiyle yanımda olan danışman hocam Prof. Dr. Mirhasan Seyitsoy'a teşekkür ederim.

Doktora tez çalışması kapsamında ortak çalışmalarımızda ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Sibel Tokdemir Öztürk'e teşekkür ederim.

TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü Elektrodinamik Laboratuvar sorumlusu Doç. Dr. Hacı Ahmedov'a tez çalışmaları kapsamında ortak çalışmalarımızda yapmış olduğu danışmanlıktan dolayı teşekkür ederim. Prof. Dr. Arif Demir hocama, akademik çalışmalarında her zaman verdiği destekten ve rehberlikten dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmaları kapsamında yardımlarını esirgemeyen grup arkadaşlarım, Arş. Gör. Dr. Yasin Şale'ye, Arş. Gör. Serdar Gören'e teşekkür ederim.

Tez çalışmaları kapsamında teknik altyapı imkanlarından faydalanmama imkân tanıyan ve TÜBİTAK-YÖK programı kapsamında bursiyer olarak bünyesinde çalışma imkânı sunarak destekleyen, TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü Kurumu'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini üzerimden hiç eksik etmeyen anneme, babama, abilerim İsmail, Selami ve kız kardeşim Edanur'a teşekkür ederim. Varlıklarıyla hayatıma renk ve güzellik getiren yeğenlerim Muhammed Ali, Fatma Zehra, Betül Sare ve Şeyma Beril'e teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS TEORİ VE TlInS <sub>2</sub> YARIİLETKEN KRİSTALİ	4
2.1. TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken Kristali	4
2.2. Elektron Paramanyetik Rezonans	7
2.3. Serbest Elektronun Manyetik Momenti	8
2.4. Manyetik Alanla Serbest Elektronun Etkileşimi	9
2.5. Lande g Faktörü ve g Faktörünün Belirlenmesi	16
2.6. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	18
2.7. İnce Yapı Etkileşmesi Ya da Sıfır Alan Yarılması	20
2.8. Kristal Alan Potansiyeli	21
2.9. Spin Hamiltoniyen	30
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	45
3.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR)	45
3.2. Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM)	49
3.3. X- Işınları Kırınımı (XRD)	51
3.4. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX veya EDS)	53
3.5. Lazerle Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi (LIBS)	56
3.6. Fotoluminesans	60
3.7. Foto İndüklenmiş Geçiş Akım Spektroskopisi (PICT)	62
3.8. Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible)	64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	66
4.1. Mn Katkılı ve katkısız TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken kristalin EPR Çalışması	66

4.2. Mn Katkılı ve katkısız TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken kristalin VSM Çalışması	77
4.3. Mn Katkılandırılmış TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken kristalin XRD Çalışması	90
4.4. Mn Katkılı ve katkısız TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken kristalin EXD Çalışması	93
4.5. Mn Katkılı ve katkısız TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken kristalin LIBS Çalışması	96
4.6. Mn Katkılı TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken kristalin Fotoluminesans Çalışması	100
4.7. Mn Katkılı TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken kristalin PICTS Çalışması	108
4.8. Mn Katkılı TlInS <sub>2</sub> Yarıiletken kristalin Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible) Çalışması	114
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	122
KAYNAKLAR	125
ÖZGEÇMİŞ	135
EKLER	136

# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

## Simgeler ve Açıklamalar

### Kısaltmalar

$\vec{\mu}_N$	: Çekirdek manyetik moment
$\vec{S}$	: Elektronun spin açısal momentumu
$\vec{\mu}_s$	: Elektronun spin manyetik momenti
$\vec{L}$	: Elektronun yörünge açısal momentumu
$\vec{\mu}_L$	: Elektronun yörünge manyetik momenti
$\vec{J}$	: Elektronun toplam açısal momentumu
$\vec{\mu}_J$	: Elektronun toplam manyetik momenti
$\beta_N$	: Çekirdek manyetonu
$m_p$	: Protonun kütlesi
$g$	: Lange yarıllama faktörü
$\hbar$	: Planck sabiti
$E_g^d$	: Dolaysız bant aralığı
$E_g^{in}$	: Dolaylı bant aralığı
$k_\beta$	: Boltzmann sabiti
$E_t$	: Aktivasyon enerjisi
$\sigma_t$	: Yakalama kesit değeri
$e_{ti}$	: Emisyon hızı
$\alpha$	: Optik soğurma katsayısı
$h\nu$	: Foton enerjisi
$\Theta_D$	: Debye karakteristik sıcaklığı
$\Theta_E$	: Optik fononların ortalama sıcaklığı
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
EDX	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
PICTS	: Foto İndüklenmiş Geçiş Akım Spektroskopisi
VSM	: Vibrating Sample Magnetometer
XRD	: X- Işınları Kırınımı
LIBS	: Lazerle Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi

# ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:	Sayfa
2.1: Bridgman-Stockbarger tekniğinin şematik gösterimi.	5
2.2: $TlMeX_2$ ( $Me: In, Ga; X: S, Se$ ) açık formülüyle verilen üçlü talyum kalkojen yarıiletkenin kristal yapısı.	7
2.3: Eşleşmemiş elektronun dönüşü ve manyetik moment a) manyetik alan yokluğunda b) manyetik alan varlığında (presesyon hareketi).	13
2.4: Bir enerji seviyesinin zeeman bölünmesi.	14
2.5: Aşırı yapı etkileşmesi.	19
2.6: Eşlenmemiş iki elektron spini arasındaki dipolar etkileşmenin gösterimi. İki spin arasındaki dipol-dipol eşleşmesinden dolayı, siyah spin üzerinde, $\vec{r}$ mesafe uzağındaki kırmızı spinin manyetik momentinin hareketinden dolayı bir manyetik alan indüklenir.	21
2.7: $s$ ve $p$ orbitallerinin elektron yoğunluğu dağılımı.	22
2.8: $3d$ orbitallerinin elektron yoğunluğu dağılımı.	23
2.9: Oktahedral bir ortamda $d^5$ iyonunun enerji seviyeleri.	26
2.10: Tetrahedral bir ortamda $d^5$ iyonunun enerji seviyeleri	27
2.11: $q_j$ yükü ve eksen takımı.	28
2.12: Eşleşmemiş pozitif yüklü iyonundan (beyaz yuvarlak) $d$ uzaklığındaki altı negatif iyonun (mavi yuvarlak) oktahedral dizilişi. $z$ eksenini üstündeki beyaz yuvarlaklar ise, bu eksen boyunca negatif iyonların, $\epsilon$ kadar uzaklaşmasıyla meydana gelen tetragonal bozulmayı gösterir.	29
2.13: Manyetik alanın $xy$ , $yz$ ve $zx$ düzlemlerinde yönelimi.	31
2.14: Deneysel koordinat sisteminde $B$ manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.	32
2.15: Deneysel koordinat sisteminde $B$ manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.	34
2.16: Deneysel koordinat sisteminde $B$ manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.	40

3.1:	Elektromanyetik dalga.	45
3.2:	Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisinin blok şeması.	47
3.3:	Titreşimli Örnek Manyetometrenin (VSM) blok şeması.	50
3.4:	X- Işımları Kırınımı şematik diyagramı.	51
3.5:	X ışının kristalin atomları üzerinde kırınımı	52
3.6:	X-ışını üretimi iki aşamada gerçekleşir, iç kabukta boşluk oluşumu(solda), ardından daha yüksek kabuktaki elektronun alt kabuktaki boşluğa geçişiyle X-ışını üretimi göstermektedir (sağda).	53
3.7:	Boşluk kabuğunu ve sayı kabuk değerini temel alan X-ışını isimlendirmesi, üst kabuktaki elektronun alt kabuktaki boşluğu doldurmak için gelişini göstermektedir. Diyagramdaki temsil bir $K_{\alpha}$ geçişi için çizilmiştir.	54
3.8:	Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX) blok şeması.	55
3.9:	Lazerle oluşturmalı plazma spektroskopisi (LIBS) blok şeması.	57
3.10:	Lazerin mercekle odaklanma etkisi ve lazerin darbe etkisi.	58
3.11:	Lazerin malzemeye etkileşme aşamaları.	59
3.12:	Plazma emisyonununun a) $30^{\circ} - 45^{\circ}$ , b) $90^{\circ}$ , c) $0^{\circ}$ derecedeki konfigürasyonu.	59
3.13:	Fotoluminesans'ın şematik gösterimi.	60
3.14:	Fotoluminesansın fiziksel sürecinin şematik gösterimi.	61
3.15:	Tuzak enerji seviyesinin ışık ile uyarılması.	62
3.16:	PICTS tekniğinde ışıklı ve ışıksız durumlarda akımın zamana göre değişimi.	63
3.17:	Foto İndüklenmiş Geçici Akım Spektroskopisinin şematik diyagramı.	63
3.18:	Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi şematik diyagramı.	65
4.1:	Birbirine dik üç eksen tanımı ve deneysel döndürülme şekilleri.	66
4.2:	%0.3 oranında Mn katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin $bc^*$ düzleminde oda sıcaklığında rezonans alanının açığa bağımlılığı.	67
4.3:	%0.3 oranında Mn katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin $ac^*$ düzleminde oda sıcaklığında rezonans alanının açığa bağımlılığı.	68

4.4:	%0.3 oranında Mn katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin $ab$ düzleminde oda sıcaklığında rezonans alanının açığa bağımlılığı.	69
4.5:	$Mn^{2+}$ iyonlarının oda sıcaklığında $c^*$ eksenine paralel olması durumu ve aşırı ince yapı piklerinin x10 ile büyütülmesi, iç şekil ise oda sıcaklığında manyetik alanın $b$ eksenine paralel olduğu durum.	72
4.6:	%0.3 oranında Mn katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin $bc^*$ düzleminde $b$ ekseninden $96^\circ$ uzaklıkta rezonans pikinin 100K ve 300K daki davranışı.	73
4.7:	Katkısız $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin $bc^*$ düzleminde 15 K sıcaklığında rezonans alanının açığa bağımlılığı.	76
4.8:	Katkısız $TlInS_2$ kristalinin 15 K ile 150 K aralığındaki belirli sıcaklıklardaki spektrumu.	77
4.9:	Katkısız $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 20 kOe dış manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığı.	79
4.10:	%0.1 katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 20 kOe dış manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığı. İç şekilde ters manyetik duyarlılığın diyamanyetikten paramanyetik faza geçiş bölgesi için ZFC eğrisinin (siyah eğri) Curie yasası (kırmızı eğri) ile uyumunu gösterir.	81
4.11:	%0.3 katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 20 kOe dış manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığı. İç şekilde ters manyetik duyarlılığın diyamanyetikten paramanyetik faza geçiş bölgesi için ZFC eğrisinin (siyah eğri) Curie yasası (kırmızı eğri) ile uyumunu gösterir.	82
4.12:	Katkısız $TlInS_2$ kristali için farklı sıcaklıklarda ölçülen toplam manyetizasyonun manyetik alan bağımlılığı. İçteki şekil, $\sim 50$ K (siyah) alınan deneysel sonuç ve Brillouin fonksiyonu (kırmızı).	86
4.13:	Farklı sıcaklıklarda ölçülen %0.1 Mn katkılı $TlInS_2$ kristali için değişen manyetik alana göre manyetizasyonun değişimi.	87
4.14:	Farklı sıcaklıklarda ölçülen %0.3 Mn katkılı $TlInS_2$ kristali için değişen manyetik alana göre manyetizasyonun değişimi.	88
4.15:	%0.3 Mn katkılı $TlInS_2$ yarıiletkenin kristal yapısı.	90

4.16:	(a) Katkısız (b) Mn (%0.3) katkılı $TlInS_2$ kristalinin Fourier difference haritaları.	92
4.17:	(a) Katkısız ve (b) %0.3 Mn (c) %0,1 Mn katkılı $TlInS_2$ kristalinin oda sıcaklığındaki EDX spektrumları.	94
4.18:	Katkısız $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin 200 – 700 nm dalga boyu arasındaki LIBS spektrumu.	97
4.19:	Mn (%0.1) katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin 200 – 700 nm dalga boyu arasındaki LIBS spektrumu.	98
4.20:	Mn (%0.3) katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin 200 – 700 nm dalga boyu arasındaki LIBS spektrumu.	98
4.21:	a) Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 160 K toplanan optik absorpsiyon ve PL emisyon spektrumlarının şematik gösterimi. b) Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin FL mekanizmasının şematik gösterimi. Düz oklar, banttan banda absorpsiyonu (sarı) ve kırmızı, turuncu, yeşil, mavi ve mor oklarla gösterilen ışım geçişlerini temsil eder.	102
4.22:	Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 25K'deki sıcaklığa bağlı fotoluminesans spektrumu.	103
4.23:	Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 60 K'deki sıcaklığa bağlı fotoluminesans spektrumu.	104
4.24:	Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 160 K'deki sıcaklığa bağlı fotoluminesans spektrumu.	105
4.25:	Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 210 K'deki sıcaklığa bağlı fotoluminesans spektrumu.	106
4.26:	Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 255 K'deki sıcaklığa bağlı fotoluminesans spektrumu.	106
4.27:	Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin 290 K'deki sıcaklığa bağlı fotoluminesans spektrumu.	106
4.28:	Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin, uygulanan $\sim 100 V$ 'da ölçülen 2.45 eV ( $\sim 507 nm$ ) ışığa fotoakım yanıt genliğinin sıcaklığa bağlılığı.	110
4.29:	Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin enjekte edilen çeşitli foto-puls zaman genişliklerinde PICTS sinyalinin sıcaklığa bağlılığı.	111

Enjekte edilen farklı foto-puls süre genişlikleri sırasıyla 22.6, 13.4, 6.58, 2.49, 1.06 ve 0.44 ms'dır ve sırası okla gösterilmiştir. PICTS spektrumları, baskın bir maksimumun yükseklikte normalleştirildi ve sürekli olarak koordinat eksenini boyunca kaydırıldı.

- 4.30: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinde tespit edilen tüm 114  
derin seviye tuzak merkezlerinin Arrhenius grafiği.
- 4.31: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 40 K – 110 K 116  
arasındaki farklı sıcaklıklarda optik absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ 'nın bant kenarına yakın spektral bağımlılıkları.
- 4.32: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 120 K – 300 K 117  
arasındaki farklı sıcaklıklarda optik absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ 'nın bant kenarına yakın spektral bağımlılıkları. Manganez katkı maddesiyle ilgili küçük optik absorpsiyon, okla işaretlenmiştir.
- 4.33: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin,  $E_g^d$  doğrudan izin 118  
verilen geçişler için sıcaklığının bir fonksiyonu olarak optik bant aralığı genişlikleri (siyah noktalar). Doğrudan izin verilen geçişlerin ( $E_g^d$ ) sıcaklığa bağımlılığı Bose-Einstein (kırmızı üçgen) ve Varshni (mavi yıldız) denklemleriyle uyumu.
- 4.34: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin,  $E_g^{in}$  dolaylı izin verilen 119  
geçişler için sıcaklığının bir fonksiyonu olarak optik bant aralığı genişlikleri (siyah daireler). Dolaylı izin verilen geçişlerin ( $E_g^{in}$ ) sıcaklığa bağımlılığı Bose-Einstein (kırmızı üçgen) ve Varshni (mavi yıldız) denklemleriyle uyumu.

## TABLolar DİZİNİ

Tablo No:	Sayfa
2.1: Oktahedral kompleksteki $d$ elektronları.	24
2.2: Tetrahedral kompleksteki $d$ elektronları	25
2.3: Liganların katkı iyonun etrafına yerleşme şekilleri	27
2.4: $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.	35
2.5: $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.	37
2.6: $D^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.	44
4.1: Mn katkılı $TlInS_2$ kristallerinin Curie yasası için fit parametreleri.	83
4.2: Katkısız (I) ve Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ (II) kristalinin elipsoitin yassılaşıma $f_e$ ve elipsoitin boyut $U_{eq}$ değerleri.	91
4.3: Katkısız $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin EDX analiz sonucu elde edilen kimyasal bileşenlerinin oranları.	95
4.4: Mn (%0.3) katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin EDX analiz sonucu elde edilen kimyasal bileşenlerinin oranları.	95
4.5: Katkısız ve %0.1 ve %0.3 Mn katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristallerinin atomik spektral çizgileri.	99
4.6: Mn katkılı $TlInS_2$ yarıiletken kristallerinin spektral pik şiddetleri.	100
4.7: Kırmızı spektral bölgede kaydedilen Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin FL emisyon bantlarının Gauss uyumundan çıkarılan kıvrılmamış eğrilerin tepe konum değerleri.	105
4.8: Turuncu-mor spektral spektral bölgede kaydedilen Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalin FL emisyon bantlarının Gauss uyumundan çıkarılan kıvrılmamış eğrilerin tepe konum değerleri.	107
4.9: Mn katkılı (%0.3) $TlInS_2$ yarıiletken kristalinin derin tuzaklama parametreleri. Tüm derin düzeyler sadece Mn katkı maddesine atfedilir. İncelenen örnekteki yerel derin tuzak merkezleriyle ilgili parametreler listelenmemiştir.	114
4.10: Sıcaklığa bağlı $E_g^d$ ve $E_g^{in}$ verilerinin Varshni ve Bose-Einstein modellerine izdüşümünden çıkarılan fit parametreleri	121

# 1. GİRİŞ

Yarıiletken malzemeler, günlük hayatta en çok kullandığımız cep telefonlarından dizüstü bilgisayarlara, televizyondan elektronik entegre devre kullanılan tüm cihazların yapım aşamalarında elektronik bileşenler için gerekli olan aygıtların yapımında kullanıldıklarından günümüz teknolojisinin vazgeçilmezleri arasındadır [1]-[5]. Bundan dolayı yarıiletken kristallerin fiziksel açıdan manyetik özelliklerinden optik özelliklerine, iletkenliklerinden yapısal karakterizasyonlarına kadar bütün özellikleri derinlemesine araştırılmaktadır. Her bir özellik hem katıhal fiziği için çok önemli bir araştırma konusu hem de potansiyel olarak geliştirilebilecek yeni teknoloji için de büyük önem arz etmektedir. Dünyadaki birçok yarıiletken ve entegre devre üretimi yapan teknoloji şirketleri (Intel, Samsung, Huawei), yaptıkları bu üretimlerden dolayı milyar dolarlık bütçelere sahip olan kuruluşlar haline gelmişler ve bu açıdan hem ülkelerine hem de kendi kişisel servetlerine servet katmışlar ve bu alanda söz sahibi olmuşlardır. Bunun yanı sıra da dünyadaki birçok üniversitede ve araştırma enstitülerinde farklı gruplar hem literatür açısından çok önemli hem de teknolojiye uyum sağlayabilecek yarıiletken kristaller üzerine olan akademik çalışmalarına hala devam etmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı da endüstrideki kullanım açısından her geçen gün daha fazla önem kazanan  $TlMeX_2$  (Me: In, Ga; X: S, Se) açık formülüyle verilen üçlü talyum indiyum kalkojen yarıiletken ailesinden Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin yapısal, optik ve manyetik özelliklerinin incelenmesidir. Periyodik tablonun III-III-VI grup elementlerinden oluşan bu yarıiletken kristaller, klasik Si, Ge, II – VI (CdTe) veya III – V (GaAs, InP) gibi grup elementlerine göre daha yeni yarıiletken kristallerdir.

Son yıllarda periyodik cetvelin III-III-VI grubu yarıiletken kristallerinin optik, lüminesans ve iletkenlik özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [6]-[16]. Bu yarıiletken kristaller geniş bir bant aralığına sahip olup ( $\sim 2$  eV üzerinde), elektromanyetik spektrumun morötesinden kızılötesi bölgesine kadar olan bölgede foto ve ısıl lüminesans ölçümleri için çok elverişli malzemelerdir. Tez çalışmaları kapsamında kullanılacak olan  $TlInS_2$  yarıiletken kristali, III-III-VI grubu yarıiletkendir. Bu kristalin tabakalı yapıya sahip olması, boyutlarının ve kalınlığının kolayca değiştirilebilmesi, yüzey kusursuzluğu en önemli özellikleridir.  $TlInS_2$

yarıiletken kristali pürüzsüz yüzeye sahip olduğu için, foto elektrokimyasal güneş pilleri gibi hücrelerde, opto elektronik aygıt üretiminde, özellikle morötesi enerjisiyle çalışan elektronik uygulamalarında ve sensörlerde yaygın olarak kullanılabilir. Fakat elektronik devre elemanı olarak transistör, diyot, ışık yayan diyot (LED) üretiminde, ayrıca ekran (monitör), güneş pili ve yarıiletken aygıt yapımında  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin kullanımı iletkenlik tipinin sadece  $p$ -tipi olmasından dolayı sınırlıdır. Sadece  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin değil bu ailenin diğer üyelerinin de mevcut literatür bilgisine göre iletkenlik tipi doğal durumda  $p$ -tipi yarıiletkendir [17], [18] ve iletkenliklerinin sadece  $p$ -tipi olması bu kristallerin dezavantajıdır. Fakat yarıiletken kristallerin iletkenlik tipi katkı iyonlarıyla değiştirilebilir. Yarıiletken kristallerde katkılandırmanın amacı, elektron ve deşik(hole) sayı farkını değiştirmek ve bu sayede dışarıdan uygulanan elektrik alan, ısı enerjisiyle veya ışık enerjisiyle kristal içinde serbestçe hareket eden yük taşıyıcılarının yoğunluğunu artırmaktır. Yarıiletken kristalin iletkenlik tipi eklenen katkı atomlarına bağlıdır. Katkı atomları yerel atomlarla kimyasal bağ yapar. Bu durumda yarıiletken kristalde iki farklı durum meydana gelebilir. Eğer katkı atomunun valans elektron sayısı yerel atomun valans elektron sayısından fazla ise bağ yapamayan açıkta kalan elektronlar kristalin içinde hareket edebilir ve elektron yoğunluğunu artırır. Bu tür kirlilik donör olarak adlandırılır. Bu katkılandırmada, yük taşıyıcılarının çoğunluğu elektronlardan meydana geldiği için bu tür yarıiletkenlere  $n$ -tipi yarıiletken denir. Donör seviyesi enerji boşluğunda iletkenlik bandının altına yakındır. Eğer katkı atomunun valans elektron sayısı yerel atomun valans elektron sayısından az ise bu elektron yokluğu kristalin içinde deşikler (holes) meydana getirir bu da deşik (hole) yoğunluğunu artırır. Bu tür bir kirlilik akseptör olarak adlandırılır. Bu katkılandırmada, yük taşıyıcılarının çoğunluğu deşiklerden meydana geldiği için bu tür yarıiletkenlere  $p$ -tipi yarıiletken denir. Akseptör seviyesi enerji boşluğunda değerlik (valans) bandının üstüne yakındır [1], [2].

Tez çalışması kapsamında da Mn katkı iyonu kullanılarak bu katkılandırmaların  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin yapısında nasıl değişiklikler meydana getirdiği, bu katkı iyonlarının yasak enerji banttaki davranışları, katkı iyonların malzeme içindeki yeri ve ana malzemenin atomlarıyla oluşturduğu kimyasal bağlar, katkının çevresi ve çevrenin simetri özellikleri, katkı atomlarının/iyonlarının kristal üzerindeki etkisi hem oda sıcaklığında hem de düşük sıcaklıklarda ( $5 K - 120 K$ ) manyetik özellikleri açısından ve optik özellikleri açısından farklı fiziksel teknikler kullanılarak araştırıldı. Mn katkılı

$TlInS_2$  yarıiletken kristalin yapısal özellikleri XRD (X- Işınları Kırınımı), EDX (Enerji Dağılım Spektroskopisi) ve LIBS (Lazerle Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi) tekniğiyle, optik özellikleri Lüminesans, PICTS (Foto İndüklenmiş Geçiş Akım Spektroskopisi) ve Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible), manyetik özellikleri EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) ve VSM (Titreşimli Örnek Manyetometre) tekniği kullanılarak araştırılmış elde edilen bulgular ve sonuçlar paylaşılmıştır.

Tez, beş bölümden meydana gelmektedir. Tezin birinci bölümünde Giriş kısmından sonra Ana bölüm (ikinci bölüm) olarak adlandırılan bölüm gelmektedir. Elektron Paramanyetik Rezonans Teori ve  $TlInS_2$  Yarıiletken Kristali başlığı adı altındaki ana bölümde, ilk önce  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin literatür özeti verilmiş sonrasında EPR tekniği hakkında genel bilgi verildikten sonra bu tekniğin fiziği anlatılmaya çalışılmıştır. Üçüncü bölümde tez çalışmaları kapsamında kullanılan deneysel tekniklerin fiziği ve tekniğin alt yapısı hakkında bilgi verilmiş ve tekniklerin şematik gösterimleriyle anlatım desteklenmiştir. Dördüncü bölümde deneysel sonuçlardan elde edilen bulgular yorumlarıyla birlikte paylaşılmış ve anlatım grafikler ve tablolarla açıklayıcı bir şekilde sunulmuştur. Beşinci bölümde yapılan araştırma hakkında yorumlar yapılmış çalışmanın nihai sonuçları açıklanmıştır.

## 2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS TEORİ VE TlInS<sub>2</sub> YARIİLETKEN KRİSTALİ

### 2.1. TlInS<sub>2</sub> Yarıiletken Kristali

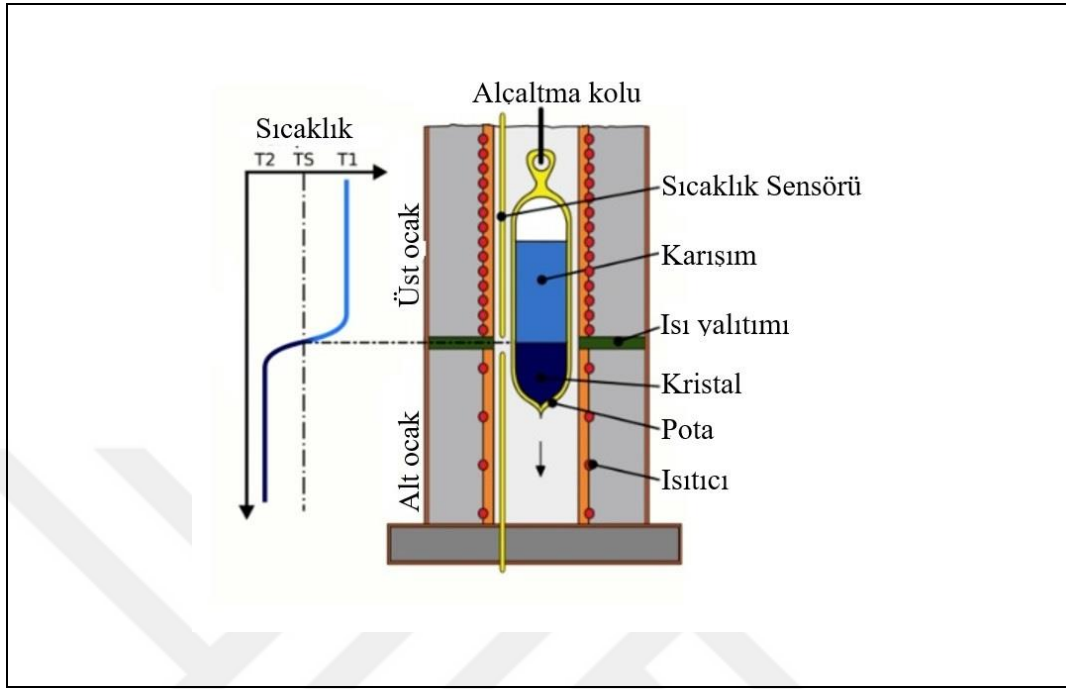
$TlMeX_2$  ( $Me: In, Ga; X: S, Se$ ) açık formülüyle verilen kristaller, üçlü talyum kalkojen yarıiletkenlerdir. Bu kristal grubunun üyeleri hem katmanlı ( $TlGaS_2, TlGaSe_2, TlInS_2$ ) hem de zincir ( $TlInSe_2, TlInTe_2, TlGaTe_2$ ) yapılarına sahiptirler. İletkenlikleri, foto iletkenlikleri, optoelektronik cihazlarda kullanılabilme potansiyeli ve yapısal özellikleri nedeniyle yaklaşık kırk yıldır araştırma grupları tarafından çalışılmaktadır [19]-[21].

Bu grubun üyesi olan  $TlInS_2$  katmanlı yarıiletken tek kristali,  $C_{2h}^6$  uzay grup simetri sistemine aittir [22]-[24]. Kristal vakumlanmış kuvars tüp içerisinde modifiye Bridgman-Stockbarger yöntemi kullanılarak büyütülür. Kuvars bir cam içerisinde toplanan  $TlInS_2$  kristalin elementleri özel bir fırının içerisinde erime sıcaklığı yaklaşık  $\sim 1050 K$ 'ne kadar yavaşça ısıtılır [19]-[24]. Erimiş halde bulunan elementlerin birbirlerine homojen karışımları için karışım yaklaşık 2 gün bekletilir. Büyütme esnasında kristalin çekilme hızı  $1.2 mm/saat$  olup yaklaşık on dört günlük bir süre sonunda kristal oluşumunu tamamlar (Şekil 2.1).

Kristal katmanlı yapıda büyür ve bu katmanlar birbirlerinden kolayca ayrılır.  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin yapısı, (001) düzlemine paralel iki boyutlu tabaklardan oluşur. Birbirlerini takip eden bu tabakalar bir önceki ile  $90^\circ$  açı yapacak şekilde yerleşmiştir (Şekil 2.2).  $TlInS_2$ 'nin katmanlı yapısı nedeniyle, komşu tabakalar arasında zayıf bir Van der Waals bağ, katmanlardaki atomlar arasında ise hem iyonik hem de güçlü kovalent bağ vardır.  $TlInS_2$  yarıiletken kristali  $300 K$ 'de  $\sim 2.3 eV$  luk bir enerji bant boşluğu olan **p**-tipi bir yarıiletkenidir [25], [26].

$TlInS_2$  yarıiletken kristalinin tabakalar arası bağ Van Der Waals'dır ve bundan dolayı tabakaların yüzeyinde doymamış kimyasal bağ bulunmamaktadır.  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin yüzeyinde doymamış kimyasal bağ bulunmaması yüzeyini pürüzsüz kılar ve bu özellik literatürde mirror like (ayna gibi) olarak tarif edilir [1]-[3]. Çoğu yarıiletken kristalin yüzeyinde ise doymamış kimyasal bağlar, havada bulunan O, N, C gibi atomlarla bağ yaparak yüzey kusuru oluşturmaktadır. Bu da

optoelektronik cihaz tasarımlarında verim ve kalitenin düşmesine sebep olur ve yarıiletken teknolojisinde problem olarak görülmektedir.



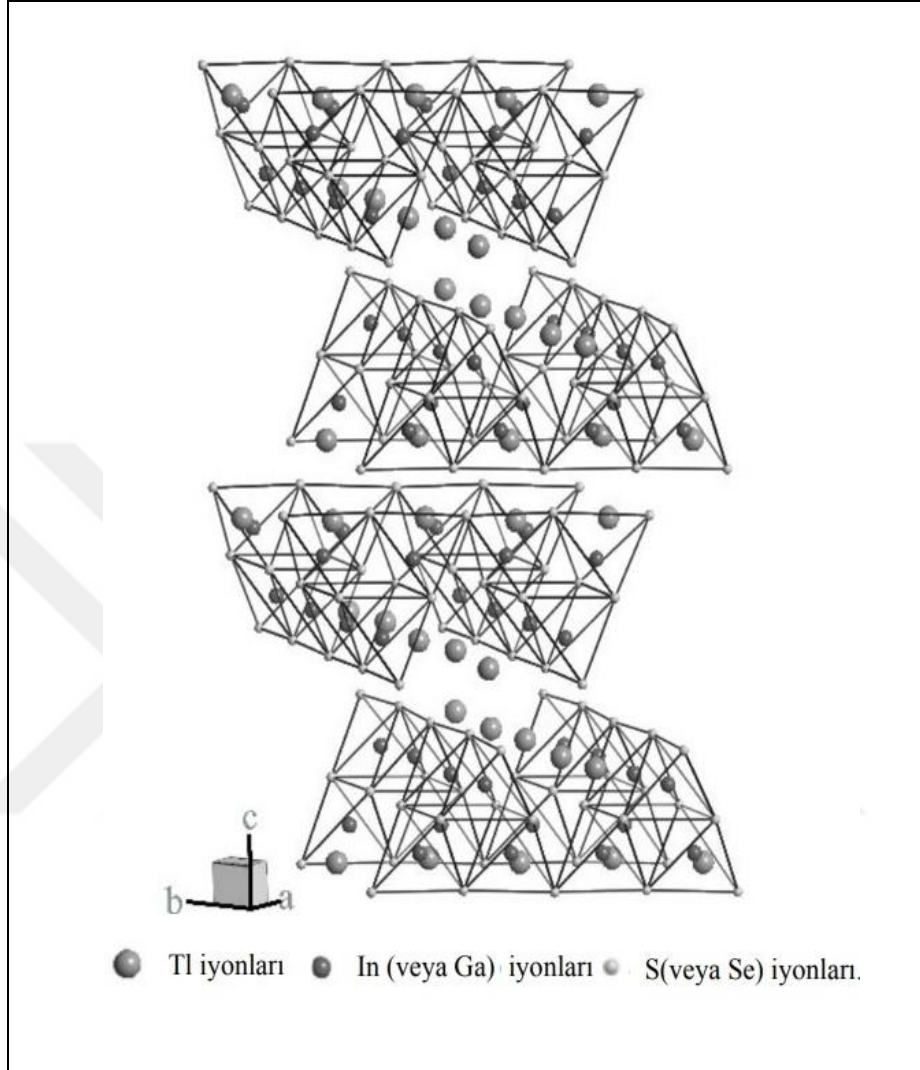
Şekil 2.1: Bridgman-Stockbarger tekniğinin şematik gösterimi.

$TlInS_2$  yarıiletken kristali doğal durumda  $p$ -tipi yarıiletkendir [17], [18] ve iletkenliklerinin sadece  $p$ -tipi olması bu kristallerin dezavantajıdır. Fakat yarıiletken kristallerin iletkenlik tipi katkı iyonlarıyla değiştirilebilir.  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin katkılandırılmayla ilgili çalışmaları sadece faz geçişlerini incelemek için yapılmıştır.

Bu çalışmalarda geçiş metal iyonlarından  $Fe^{+3}$  iyonu katkılandırılarak paramanyetik merkezler oluşturulmuş ve bu merkezler EPR tekniği aracılığıyla incelenerek faz geçişlerine neden olan aktif atomik grubun direk belirlenmesi için yapılmıştır [16]-[27].  $Fe^{+3}$  katkılandırılmış kristallerle yapılan EPR çalışmaları, kristal alan simetrisinin belirlenmesi ile  $Fe^{+3}$  iyonunun çevresindeki yük yoğunluğu hakkında net bilgiler içermektedir [16]-[27].

$TlInS_2$  yarıiletken kristalinin faz geçişleri ve ferroelektrik özelliği dielektrik sabit ölçümleri çalışmasıyla ortaya çıkmıştır [6].  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin, sıcaklığa bağlı olarak oransız fazdan oranlı faza doğru ardışık faz geçişleri vardır [14]. Nötron ve X-ışını saçılması deneylerinde oransız faza geçiş sıcaklığı  $T_{i1} \sim 216 K$

civarındadır. Yaklaşık  $T_c \sim 200 K$ ' deki Curie sıcaklığı ve  $\sim 10^3$  Curie sabitli ferroelektrik yumuşak modu bulunmaktadır [7].



Şekil 2.2:  $TlMeX_2$  ( $Me: In, Ga; X: S, Se$ ) açık formülüyle verilen üçlü talyum kalkojen yarıiletkenin kristal yapısı.

$TlInS_2$  yarıiletken kristalinin  $300 K$ 'de biri direk ve diğeri de indirek olmak üzere iki enerji aralığına sahiptir ve bu enerji aralıklarının büyüklükleri sırası ile  $2.33 - 2.40 eV$  ve  $2.24 - 2.33 eV$  olarak belirlenmiştir [8]-[11].

$TlInS_2$  yarıiletken kristalinin, karanlıkta elektriksel iletkenlik, foto iletkenlik ve Hall katsayısı ve PICTS (photo-induced current transient spectroscopy) ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda kristalde genel olarak birkaç tane akseptör seviyesi tespit edilmiştir. Bunların enerji seviyeleri ve parçacık yakalama yarı kesiti deneysel olarak elde edilmiştir [12]-[15].

Sıralanan bu literatür çalışmaları  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin yarıiletken özelliklerinin incelenmesi için Hall etkisi, karanlıkta iletkenlik, fotoluminesans (PL), fotoiletkenlik vs. çalışmaları, optik açıdan baktığımızda, optik soğurma spektrumu, Urbach kenarı, ısıl uyarılmış akım (thermally stimulated current - TSC) vs. çalışmaları ve  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin yapısal faz geçişleri ve ferroelektrik özellikleri, Raman saçılma spektraları, Infrared Spektrumu (IR)vs. gibi çalışmaları içermektedir [28]-[36].

## 2.2. Elektron Paramanyetik Rezonans

Spektroskopi, madde ile radyasyon etkileşmesi sonucu maddenin atomlarının veya moleküllerinin veya çekirdeğinin enerji seviyelerinin ortaya çıkmasıyla bu enerji seviyelerinin incelemesidir. Madde ile radyasyon etkileşimi elektromanyetik spektrum (dalga boyu aralığı=  $10^{-12} - 10^3$  nm) aralığında meydana gelir. Elektromanyetik dalgayla etkileşen madde, maddenin karakteristiği olan belirli frekansın soğurulmasını (absorption) veya ışınmasını(emission) yapabilir. Bu, o maddenin dönme, titreşim, elektronik geçiş, spin veya yörünge hareketine denk gelen bir frekanstaki radyasyonla etkileşime girebileceği anlamına gelir [37].

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisinde maddenin elektron spin hareketini etkileyen frekans kullanılır. Bu elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine (3 – 94 GHz) denk düşmektedir. EPR tekniğinde incelenecek olan malzemenin spin geçişlerini görebilmek için sistemin eşleşmemiş elektronlarının olması yani malzemenin paramanyetik özellik göstermesi gerekir [38]-[42]. Sistemdeki elektronlar spinleri serbest haldeyken rastgele bir yönelim sergilerler. Sisteme dış bir manyetik alan uygulandığında elektron spinleri alana paralel veya anti paralel olarak yönelim gösterirler ve bu durumda iki farklı enerji düzeyi meydana gelir. Bu enerji farkı  $E_2 - E_1 = h\nu$  şeklinde ifade edilir. Burada  $h$  planck sabiti,  $\nu$  uygulanan radyasyonun frekansıdır ve her malzeme için karakteristiktir. Dolayısıyla EPR spektroskopi aracılığıyla, moleküllerin, atomların ve çekirdeklerin enerji seviyeleri belirlenir [38]-[42]. Enerjinin emilmesi, daha düşük bir enerji durumundan daha yüksek bir enerji durumuna geçişe neden olur. Geleneksel spektroskopide,  $\nu$  değişir veya taranır ve emilimin (absorpsiyon) meydana geldiği frekanslar durumların enerji farklılıklarına karşılık gelirken, EPR’de sabit frekansta manyetik alan değişir ve

emilimin meydana geldiği manyetik alan durumların enerji farklılıklarına karşılık gelir. Farklı bant aralıklarına (S, X, K, Q, W vs.) sahip EPR spektrometrelerinde sabit frekans aralığı 3 – 94 GHz ve dalga boyu aralığı da 3 – 0.32 cm olan mikrodalga radyasyonu kullanılır. X-bant EPR spektrometresi için bu değer 9.14 GHz frekansında ve dalga boyu ise 3.2 cm boyuna sahip mikrodalga radyasyonudur.

EPR ile ilgili ilk deneyler 1945’de Rusya’da Zavoiskii tarafından [43] ve ardından Amerika’da Cumberrow ve Halliday tarafından yapılmıştır [44]. Daha sonra Oxford çalışanları tarafından demir geçiş grubunun paramanyetik tuzlarının büyük ölçekli sistematik bir araştırması üstlenilmiş ve Clarendon Laboratuvarı bu çalışmaların ana merkezi olmaya devam etmiştir [44]. Bir sonraki en büyük çalışma, Penrose’ un izomorf bir tuzda seyreltilmiş bakır amonyum sülfat ( $CuSO_4$ ) spektrumunda aşırı ince yapıyı keşfetmesiyle 1949’da gelmiştir [45]. 1949 yılında Hutchison, kristallerin nötronlarla ışınlanmasıyla oluşan flor ( $F$ ) merkezlerini saptamak için EPR tekniklerini kullanan ilk kişi olmuştur [46]. Fakat bu aşamaya kadar EPR hala oldukça teorik bir konuydu. 1951 yılına gelindiğinde, karmaşık matematiksel işlem ile bir osiloskop üzerindeki dalgalı çizgiler arasındaki köprü, Abragam ve Pryce tarafından spin Hamiltoniyen kullanılarak sağlandı [47]. Bundan sonra, dünyanın her yerindeki araştırmacılar yavaş yavaş bu tekniğe ilgi duymaya başladı ve yayınlanan çalışma miktarı istikrarlı bir şekilde arttı. İlk ticari EPR Amerika’da Varian Associates tarafından yapılan spektrometre 1956’da ortaya çıktı ve bunu kısa süre sonra ilk İngiliz spektrometresi olan Hilger & Watts Ltd. ’nin Microspin’i izledi.

### 2.3. Serbest Elektronun Manyetik Momenti

Temel bir parçacık olan elektronun, spin adı verilen içsel bir açısal momentumu vardır. Spin kuantum sayısı  $S = 1/2$ ’dir ve z boyunca bir harici manyetik alanda, bu açısal momentumun  $z$  bileşeni için yalnızca iki olası durum ortaya çıkar.  $+\hbar/2$ , manyetik kuantum sayısına karşılık  $m_s = +1/2$  durumu ve  $-\hbar/2$ , manyetik kuantum sayısına karşılık gelen  $m_s = -1/2$  durumudur. Bu iki durum arasındaki enerji farkı elektron spininden kaynaklanmaktadır [48]-[56]. Elektriksel yükü  $e$ , açısal momentumu  $J = \hbar S$  ve kütlesi  $m_e$  olan klasik dönen bir parçacık için bu manyetik moment şu şekilde yazılır,

$$\mu_{klasik} = \frac{e}{2m_e} \vec{J} \quad (2.1)$$

Elektronun yük-kütle oranı  $e/m_e$ , protonun yük-kütle oranı  $e/m_p$ 'den çok daha büyüktür. Bohr manyetonu  $\mu_\beta = \hbar e/(2m_e) = 9.27400915(23) \times 10^{-24} JT^{-1}$  ve kuantum-mekanik düzeltme faktörü veya spektroskopik yarıлма faktörü  $g$ 'yi tanıtarak, denklemi yeniden düzenlersek,

$$\mu_e = -g\mu_\beta \vec{S} \quad (2.2)$$

Ölçümler, serbest bir elektronun  $g$  değerinin  $g = 2$ 'den biraz saptığını ve  $g$  değerinin  $g = 2.002319$  olduğunu göstermektedir [48]-[56].

## 2.4. Manyetik Alanla Serbest Elektronun Etkileşimi

EPR tekniğinde incelenecek olan malzemenin eşleşmemiş elektronların olması yani kristalin paramanyetik özellik taşıması gerekir. Bu durumda, incelenecek olan kristali izole edilmiş bir sistem olarak ele alırsak, sistemdeki elektron, herhangi bir dış kuvvet olmadığı ortamda tek başına, 'spin' adı verilen içsel bir açısal momentuma sahip olacaktır [49]-[52]. Elektron, yüklü bir parçacık olduğu için parçacığın açısal hareketi bir manyetik alan oluşturur. Elektron yükünden ve sahip olduğu açısal momentumdan dolayı manyetik momente sahip küçük bir mıknatıs veya manyetik dipol gibi davranır. Herhangi bir manyetik alanın yokluğunda manyetik dipol moment rastgele bir yönelim sergiler ve elektronun sahip olduğu tüm enerji seviyeleri uzaysal yönelimden bağımsızdır yani bütün enerji seviyeleri dejeneredir. Dejenere durumda tüm enerji seviyeleri aynı enerjiye sahiptir. Manyetik moment manyetik alan  $\vec{B}$  ile etkileşime girdiğinde, manyetik alandaki manyetik momentin enerjisi klasik olarak iki vektörün skaler çarpımı ile şu şekilde verilir:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.3)$$

Negatif işaret,  $\vec{\mu}$  ve  $\vec{B}$ 'nin birbirine paralel olma durumunun enerji olarak en uygun düzenlemeyi verdiğini ve anti paralel durumun ise enerji olarak en az uygun düzenlemeyi verdiğini gösterir [64]. Harici bir manyetik alan  $\vec{B}$ 'nin uygulanması, dejenere olan enerji seviyelerinin bölünmesine neden olur ve bu durumda enerji seviyeleri aynı değildir. Enerji seviyelerinin kuantizasyonu, elektron açısal momentumunun kuantum mekanik doğasından kaynaklanmaktadır. Kuantum mekanik bir sistem için enerji, Denklem (2.3)'le aynı forma sahip olan uygun enerji operatörü veya Hamiltonian ile değiştirilir ve şu şekilde ifade edilebilir,

$$\hat{H}_z = -\hat{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.4)$$

Burada  $\hat{\mu}$ 'da manyetik moment operatörüdür. Enerji seviyelerinin bölünmesi elektron Zeeman etkileşimi olarak adlandırılır.

EPR ilkelerini tartışmak için açısal momentum değeri  $J = 1/2$  olan bir paramanyetik merkez için iki seviyeli bir basit sistem modelini ele alıyoruz. Bunun için de bir manyetik alanda spin momentini  $S = 1/2$  olan serbest elektron için Hamiltoniyen oluşturulur. Harici bir manyetik alan  $\vec{B}$ 'nin uygulanması, iki enerji seviyesinin bölünmesine neden olur çünkü elektron spinini  $S$ , manyetik alan vektörüne yalnızca paralel veya anti paralel olarak yönlendirilebilir. Bu sistemin potansiyel enerjisi Denklem (2.4)'den, bir manyetik alandaki bir manyetik dipolün enerjisi için klasik ifadeden türetilir ve spin Hamilton operatörü tarafından tanımlanır:

$$\hat{H}_z = g_s \mu_\beta \hat{S} \cdot \vec{B} \quad (2.5)$$

Burada spin manyetik momentin operatörü  $\hat{\mu} = -g_s \mu_\beta \hat{S}$  kullanılır ve serbest elektronun boyutsuz  $g$  değeri  $g_s = 2.0023$ 'dur.

Bu sistemde tercih edilen tek yön dış manyetik alanın yönü olduğu için manyetik alanı  $z$  eksenine boyunca yönlendirebiliriz. Bu durumda  $B \parallel z$   $B_z = B$ ,  $B_x = B_y = 0$  olur ve skaler çarpım basitleşir ve elektron Zeeman enerjisi için Hamiltoniyen şu hale gelir:

$$\hat{H}_z = g_s \mu_\beta \hat{S}_z B \quad (2.6)$$

Amacımız, sistemi enerji seviyelerini bulmaktır. Bunun için Denklem (2.6)'ın özdeğerlerini bulmak gerekir ve bu özdeğerler  $M_S = \pm 1/2$  karakterize edilir.

$$\hat{H}_z |S, M_S\rangle = E_z |S, M_S\rangle \quad (2.7)$$

Burada  $|S, M_S\rangle$  özfonksiyonlar (özvektörlerdir). Denklem (2.6)'daki tek operatör  $S_z$ 'dir ve dikkate alınması gereken temel denklemin şu şekilde ifade edilir,

$$\hat{S}_z |S, M_S\rangle = M_S |S, M_S\rangle \quad (2.8)$$

$S = 1/2$  durumu için,  $M_S$  yalnızca  $M_S = \pm 1/2$  olmak üzere iki değer alabilir. Bu nedenle, dalga fonksiyonlarını yalnızca  $|M_S\rangle = |1/2\rangle$  ve  $|-1/2\rangle$  olarak adlandırarak  $M_S$ 'ye göre ayırmak uygundur. Sık kullanılan notasyon  $|1/2\rangle = |\alpha\rangle$  ve  $|-1/2\rangle = |\beta\rangle$  şeklindedir ve sonuç olarak Denklem (2.7) şu şekilde temsil edilir,

$$g_s \mu_\beta \hat{S}_z B |\alpha\rangle = \frac{1}{2} g_s \mu_\beta B |\alpha\rangle \quad \text{ve} \quad g_s \mu_\beta \hat{S}_z B |\beta\rangle = -\frac{1}{2} g_s \mu_\beta B |\beta\rangle \quad (2.9)$$

$1/2$  ve  $-1/2$  denklemlerin özdeğerleridir.

$$\hat{S}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \quad \text{ve} \quad \hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle \quad (2.10)$$

Hamiltoniyen  $\hat{H}_z$ 'nin özdeğerleri enerji seviyelerini verecektir.

$$E_\alpha = \frac{1}{2} g_s \mu_\beta B \quad \text{ve} \quad E_\beta = -\frac{1}{2} g_s \mu_\beta B \quad (2.11)$$

Manyetik alan yokluğunda elektron sisteminin dejenere olduğu ve bir manyetik alanın uygulanmasıyla bu dejenere kalktığını ve enerji seviyelerinin ayrıldığını biliyoruz. Bu etki pertürbasyon teorisi kullanılarak oldukça genel bir şekilde açıklanabilir. Genel durumdaki enerji seviyelerini hesaplamak için, dejenere durumlar için pertürbasyon teorisi uygulanmalıdır. Bunun için matris elemanlarını şu şekilde,

$$\langle M_S | \hat{H}_z | M_S' \rangle \quad (2.12)$$

yazmak ve bunlardan bir determinant oluşturmak gerekir.  $S = 1/2$  olan iki seviyeli sistemin en basit durumunda enerji matrisini aşağıdaki gibi yazabiliriz,

$$\begin{array}{cc} & |\alpha\rangle & |\beta\rangle \\ \begin{array}{c} |\alpha\rangle \\ |\beta\rangle \end{array} & \left| \begin{array}{cc} 1/2 g_s \mu_\beta B & 0 \\ 0 & -1/2 g_s \mu_\beta B \end{array} \right| & \end{array} \quad (2.13)$$

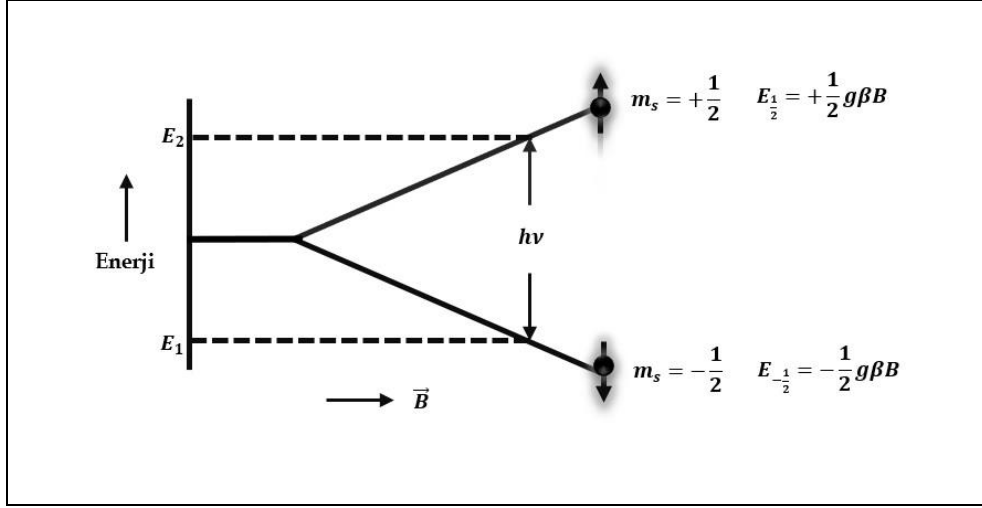
hesaplama dalga fonksiyonlarının dikliğini kullanır:

$$\langle M_S | M_S' \rangle = 1 \quad M_S = M_S' \quad \text{ve} \quad \langle M_S | M_S' \rangle = 0 \quad M_S \neq M_S' \quad (2.14)$$

örneğin  $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$  ve  $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$  şeklindedir. Hamilton  $\hat{H}_z$ 'nin özfonksiyonları olan dalga fonksiyonlarını seçtiğimiz için matris köşegenidir; aksi takdirde, matris köşegen olmayacaktır ve Hamiltoniyenin enerji seviyelerini ve özfonksiyonlarını bulmak için köşegenleştirmesi gerekli olacaktır. Dejenere durumlar için pertürbasyon teorisinin standart prosedüründe, matris elemanlarının determinanı Denklem (2.13)'ye göre her diyagonal elemandan bir  $E$  değişkeninin çıkarılmasıyla seküler bir determinant elde edilir ve bu determinantın çözümlenmesiyle determinantın belirleyici iki kökü enerji seviyeleri olacaktır. Seküler determinant şu şekilde bulunur:

$$\left| \begin{array}{cc} 1/2 g_s \mu_\beta B - E & 0 \\ 0 & -1/2 g_s \mu_\beta B - E \end{array} \right| = 0 \quad (2.15)$$

Determinantın çözümünden enerji seviyelerini buluruz. Yukarıdaki basit diyagonal matris durumunda,  $E_1 = E_\alpha$  ve  $E_2 = E_\beta$  formundaki enerji seviyeleri hemen elde edilebilir. Aynı seviyeler yukarıda Denklem (2.11) kullanılarak elde edildi. İki enerji durumu arasındaki bölünme (elektron Zeeman bölünmesi), Şekil 2.3'de gösterildiği gibi,  $\vec{B}$ 'nin büyüklüğü ile orantılıdır. İki Zeeman durumu arasındaki enerji farkı şu şekilde verilir:



Şekil 2.3:  $\vec{B}$  dış manyetik alanı altında, eşleşmemiş bir elektrona sahip  $S = 1/2$  sistemi için elektron Zeeman bölünmesi.

İki Zeeman durumu arasındaki enerji farkı şu şekilde verilir:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g_s \beta B \quad (2.16)$$

Planck denkleminde göre elektromanyetik radyasyonun enerjisi eğer

$$\Delta E = h\nu \quad (2.17)$$

ise emilebilir (absorption) veya yayılabilir (emission). Burada  $\nu$ , elektromanyetik radyasyonun frekansıdır. Yaygın EPR deneylerinde, bu sisteme  $\nu$  frekanslı bir elektromanyetik radyasyon ve değişken bir manyetik alan uygulanır (bir EPR deneyinde deneysel nedenlerden dolayı, mikrodalga frekansı genellikle sabit tutulur ve manyetik alan doğrusal olarak süpürülür). Gelen radyasyonun enerjisi  $\Delta E$  enerji aralığına eşitse, iki spin durumu arasındaki geçişler indüklenebilir (Şekil 2.3'de okla gösterilmiştir), yani spin bir yönden diğerine çevrilebilir [64]. Bu durumda, rezonans koşulu sağlanır.

$$\nu = \frac{g_s \beta B}{h} \quad (2.18)$$

şeklinde sağlanır. Frekansın açısal frekans cinsinden ifade edildiği uygulamalarda, Planck sabiti  $h$ ,  $2\pi$  ye bölünerek  $\hbar = h/2\pi$  (h-bar) şeklinde kullanılır. Enerjinin açısal frekans ( $\omega$ ) ve  $\hbar$  cinsinde ifadesi,

$$\Delta E = \hbar\omega \quad (2.19)$$

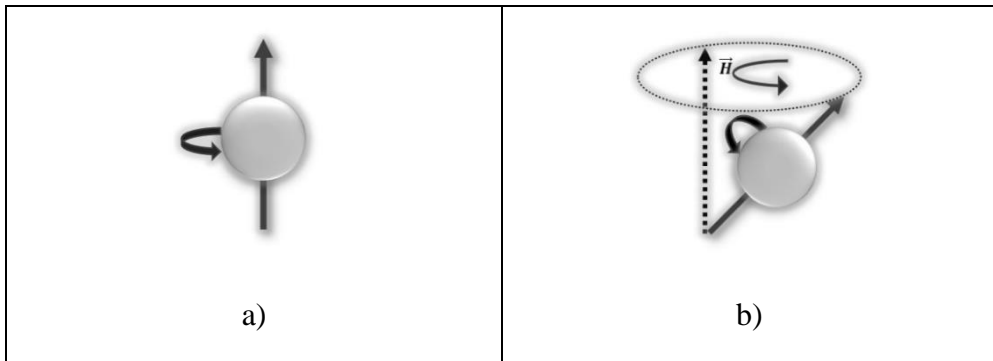
şeklinde olur. Bu ifadeyi

$$\omega = \frac{g_s\beta B}{\hbar} \quad (2.20)$$

şeklinde yazdığımızda  $\omega$  açısal frekansı elektron paramanyetik rezonansının frekansına karşılık gelir. Bu ifadede  $g_s\beta$ 'yi  $\gamma\hbar$  ile değiştirirsek Denklem (2.20)'i başka bir biçimde gösterebiliriz, burada  $\gamma$  jiromanyetik orandır:

$$\omega_L = \gamma B \quad (2.21)$$

Burada  $\omega_L$  frekansı Larmor frekansı olarak adlandırılır. Bu frekans, sistemin klasik tanımındaki manyetik alan etrafındaki manyetik momentin presesyon hareketine (Şekil 2.4) karşılık gelir. Şekil 2.3'de, daha düşük enerjili durumun, elektronun manyetik momentine ters yönde olan  $M_S = -1/2$  manyetik alanı boyunca açısal momentumun izdüşümüne karşılık geldiğini göstermektedir. Bunun nedeni elektron yükünün negatif işaretidir.



Şekil 2.4: Eşleşmemiş elektronun dönüşü ve manyetik momentinin a) manyetik alan yokluğundaki davranışı b) manyetik alan varlığındaki davranışı (presesyon hareketi).

Termal dengede bölünmüş enerji seviyelerinin düşük enerji durumu, yüksek enerji durumundan daha fazla nüfusa sahiptir. Alt seviyeden üst seviyeye doğru spin geçişlerinde enerjinin emilimi olur. Üst seviyeden alt seviyeye doğru spin geçişlerinde ise enerji yayımı olur. Her iki durumda da spin yönü tersine çevrilir [64].

Çoğu durumda, elektronların iki enerji durumu arasındaki dağılımı Maxwell-Boltzmann ifadesi ile verilir; burada üst durum  $N_2$ 'deki sayının alt durum  $N_1$ 'deki sayıya oranı şu şekilde verilir:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (2.22)$$

$k$ , Boltzmann sabiti ve  $T$  mutlak sıcaklıktır. Yüksek bir rezonans frekansında, yani yüksek bir  $h\nu$ 'de veya düşük sıcaklıkta çalışarak daha fazla hassasiyet elde edilir, çünkü daha sonra  $T$  azalır ve  $N_2$  ile  $N_1$  arasındaki fark artar, böylece daha büyük net bir absorpsiyon meydana gelir [49].

Gelen radyasyonun bu rezonans absorpsiyonu devam edecekse, üst enerji durumundaki elektronların enerji kaybetmesine ve alt duruma geri düşmesine izin veren başka bir etki olmalıdır. Bu etki, gelen radyasyondan başka bir sistemle etkileşime girerek  $h\nu$ 'nin enerji transferine izin vermelidir. Durum bu şekilde olmasaydı, temel durumda enerji soğuran daha fazla sayıda elektron hızla  $N_1$  ve  $N_2$ 'yi eşitleme eğiliminde olur ve bu nedenle daha fazla soğurma olmazdı [49]. Elektronların enerji kaybedebileceği ve bu koşulu yerine getirebileceği yollar 'gevşeme süreçleri' yani 'relaxation time' olarak adlandırılır ve dönüşlere verilen başlangıçtaki fazla enerjinin değerinin  $\frac{1}{e}$ 'sine düşeceği zaman olan gevşeme süresi cinsinden ölçülür.

En basit atomlarda sadece iki temel seviye söz konusudur. Düzeylerin sayısına,  $+S$ 'den  $-S$ 'ye kadar, yani  $(2S+1)$  tane değer alabilen herhangi bir tam veya kesirli değer alabilen spin kuantum sayısı  $m_s$ 'nin değeri tarafından karar verilir.  $m_s$  değerleri pozitif ve negatif değerler olabilir. Pauli dışlama ilkesine göre  $\Delta m_s = \pm 1$  olduğu durumlar arasında spin seviyeleri arasında geçiş meydana gelebilir [49]-[53].

## 2.5. Lande g Faktörü ve g Faktörünün Belirlenmesi

Bundan önceki bölümlerde sistemi hep bir boşlukta hareket eden serbest elektron üzerinden tanımladık ve ona göre yorumlarda bulunduk. Fakat şimdi elektronun molekül içindeki hareketi değerlendirilecektir. Farklı atomlarda ve moleküllerde, eşleşmemiş elektron, farklı konfigürasyon ve simetriye sahip yörüngeleri işgal edecektir. Bu durumda elektronun manyetik momentinin uygulanan bir manyetik alanla etkileşimi daha karmaşık bir karaktere sahip olacak ve moleküler veya atomik bir koordinat sistemindeki  $(x, y, z)$  yönelime bağlı olacaktır [42]. Bir atomdaki bir elektronun toplam manyetik momentini, yörünge açısal momentini  $\vec{L}$  ve spin açısal momentini  $\vec{S}$  den kaynaklanır. Yörüngesel açısal momentuma sahip bir elektron, aslında kapalı bir ilmekte dolaşan bir akımdır ve dolayısıyla yörüngesel açısal momentumdan kaynaklanan bir manyetik moment vardır. Bu iki manyetik moment etkileşir ve bu spin-orbit etkileşiminin enerjisi, bunların görelî yönelimlerine bağlıdır. Böylece, atomik manyetik momentin manyetik alanla etkileşimini tanımlayan tam Hamiltoniyen şu şekilde,

$$H_{mz} = \beta_e \cdot \vec{H} (\vec{L} + g_e \vec{S}) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.23)$$

ifade edilir. Burada  $\vec{H}$  manyetik alan vektörü,  $\lambda$ , spin-orbit bağlaşım sabitidir ve  $\lambda$  değeri atom numarası ile artar. Yörünge açısal momentumu, atomik bir sistemden moleküler bir sisteme geçerken belirgin bir kayba uğrar ve bu kayıp, bir ligand alanı tarafından yörüngesel açısal momentumun sönmülmesi olarak adlandırılır. Dejenere olmayan temel durumdaki bir elektron (s elektronları) için yörünge açısal momentumu sıfırdır ( $\vec{L} = 0$ ). Bununla birlikte, deneysel olarak gözlemlenen  $g_e$ 'den sapmalar,  $\vec{S}$ 'ye ek olarak Hamiltoniyen'de sıfır olmayan değerlere sahip terimleri ima eder ve bunlar spin-orbit etkileşimi tarafından üretilir. Bu nedenle, spin-orbit etkileşimi yalnızca küçük veya orta dereceli  $g$  kaymalarına yol açar ve bir pertürbasyon olarak ele alınabilir. Basit olması için,  $g$  kaymasına ana katkının, tek bir baskın atomda ve tek elektronlu spin-yörünge etkileşimi tarafından lokalize edilmiş orbitallerden kaynaklandığı bir durumu ele alıyoruz. Pertürbasyon teorisinde ikinci dereceden,  $g$  tensörünün matris elemanları şu şekilde ifade,

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + 2\lambda \Lambda_{ij} \quad (2.24)$$

edilebilir, burada  $\delta_{ij}$  bir Kronecker deltası birinci pertürbasyondan gelir,  $\lambda$  spin-orbit bağlaşım sabitidir. Matris elemanları  $\Lambda_{ij}$  şu şekilde hesaplanır,

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{I}_i | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{I}_j | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (2.25)$$

burada  $i$  ve  $j$  indisleri  $x, y$  ve  $z$  kartezyen doğrultularının üzerinden geçer.  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  operatörleri, açısal momentum operatörünün kartezyen bileşenleridir,  $|\Psi_0\rangle, |\Psi_n\rangle$  eşleşmemiş elektronun temel durum ve uyarılmış yörünge dalga fonksiyonu,  $E_0, E_n$  temel durum ve uyarılmış yörünge enerjisidir.

Fakat nadir toprak iyonları için pertürbasyon işlemi bozulur. Lande faktörü  $g$ ,  $\vec{J}$ 'nin toplam açısal momentum,  $\vec{L}$ 'nin yörüngesel açısal momentum ve  $\vec{S}$ 'nin spin açısal momentum kuantum sayısı olduğu eşitlikten

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.26)$$

şeklinde yazılarak elde edilir.

Manyetik momentin manyetik alanla etkileşimini tanımlayan Hamiltoniyeni, manyetik alanı  $\mathbf{z}$  yönünde ve manyetik momenti  $\mu_J$ 'nin  $J$ 'ye bağlı olduğu  $J$ 'nin  $\mathbf{z}$  boyunca iz düşümleri  $M_J = -J \dots + J$  aralığında değer alır. Bu durumda Hamiltoniyen şu şekilde

$$H = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = g_J \beta_e \vec{J} \cdot \vec{B} \quad (2.27)$$

ifade edilir. Hamiltoniyen özdeğerleri  $M_J = -J \dots + J$  aralığında değer alır ve bu durumda toplam  $2J + 1$  tane enerji düzeyi meydana gelir.

$$E_J = g_J \beta_e B M_J \quad (2.28)$$

Birbirini takip eden iki enerji seviyesi arasında elektron spin geçişi olabilmesi için  $\Delta E_j = h\nu$  enerji farkının gelen mikro dalganın enerjisine eşit olması gerekir. Ardışık iki enerji düzeyleri arasındaki manyetik dipol geçişleri için rezonans alanı,

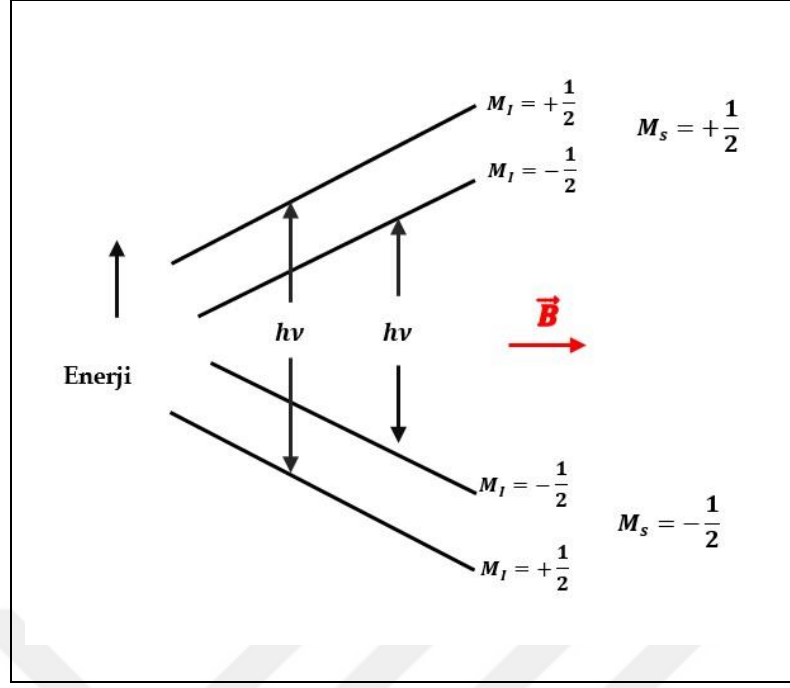
$$B_{rez} = \frac{h\nu}{g_j\beta_e} \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir ve görüldüğü gibi bir manyetik alanda enerji düzeyleri arasındaki yarılmayı  $g_j$  etkilemektedir [50].

## 2.6. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Eşlenmemiş elektronun, çevresindeki spini sıfırdan farklı ( $I \neq 0$ ) ekirdek veya çekirdek gruplarıyla etkileşmesiyle aşırı ince yapı etkileşmesi (hyperfine structure) ortaya çıkar. Bu elektronun spin manyetik momentinin çekirdeğin manyetik momentinden kaynaklanan manyetik alanla etkileştiğı anlamına gelir.

Çekirdekteki tek bir protonun en basit durumunda, yani nükleer spin kuantum sayısı  $m_I = 1/2$  olan bir hidrojen atomunda, proton spini kendisini uygulanan alana ve elektron spinine paralel veya anti paralel olarak hizalayacaktır. Sonuç olarak,  $+1/2$  ve  $-1/2$ 'lik elektron spinlerinin her biri,  $+1/2$  ve  $-1/2$ 'lik nükleer spinlerle yarılacaktır (şekil 2.5). Bu ekirdek seviyeleri arasında izin verilen geçişler,  $\Delta M_I = 0$  ifadesiyle verilir. Genel durumda, eğer bir çekirdeğin spini  $I$  varsa, uygulanan manyetik alanda  $(2I + 1)$  tane olası yönelimler ortaya çıkar.



Şekil 2.5: Aşırı yapı etkileşmesi

Spin Hamiltonian denkleminde aşırı ince yapı etkileşme terimi,

$$H_{hfs} = S \cdot \hat{A} \cdot I \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilir ve burada  $\mathbf{S}$ , elektron spini,  $\mathbf{I}$  nükleer spin ve  $\hat{A}$  aşırı ince yapı tensörüdür. Tensör, bir izotropik terimden (Fermi temas etkileşimi) ve elektron-nükleer dipolar eşleşmeden kaynaklanan bir anizotropik terimden oluşur. İzotropik terim Fermi temas etkileşimi olarak da adlandırılır ve şu şekilde ifade edilir,

$$H_{izo} = aS \cdot I \quad (2.31)$$

Burada  $a = (8/3)\pi g_e \beta_e g_n \beta_n |\psi_o(0)|^2$  olarak verilir. Temas etkileşimi, çekirdekte bulunan eşleşmemiş elektron spin yoğunluğu  $|\psi_o(0)|^2$ 'den kaynaklanır. Eşleşmemiş elektron bir  $s$  orbitalini işgal ediyorsa, aşırı ince etkileşim tamamen izotropiktir. Çoğu durumda, belirli bir atom için izotropik sabit  $a$ , eşleştirilmemiş elektronun moleküler dalga fonksiyonuna dahil olan  $s$  orbitalinin fraksiyonundan hesaplanır. Eşleşmemiş elektron daha yüksek bir  $p$ ,  $d$  veya  $f$  orbitalinde bulunduğunda ve  $s$  orbitalindeki spin yoğunluğu, konfigurasyon etkileşimleri veya bir spin

polarizasyon mekanizması yoluyla indüklendiğinde, izotropik aşırı ince eşleşme de önemli olabilir.

Aşırı ince yapı Hamiltoniyenin anizotropik kısmı, manyetik dipoller gibi davranan bir elektron ve çekirdeğin etkileşimi ile üretilir. Elektron-çekirdek, dipol-dipol bağlantısı şu şekilde ifade edilir:

$$H_{dip} = -g\beta g_n \beta_n \left[ \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (2.32)$$

$\mathbf{r}$ , çekirdeği elektron yörüngesinin farklı noktalarına bağlayan uzaklık vektörüdür.  $\mathbf{r}(x, y, z)$  vektörünün bileşenleri ile keyfi bir koordinat sisteminde elektronun yörünge koordinatları üzerinde uzamsal entegrasyonunu tensör biçiminde şu şekilde,

$$H_{dip} = \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{I} \quad (2.33)$$

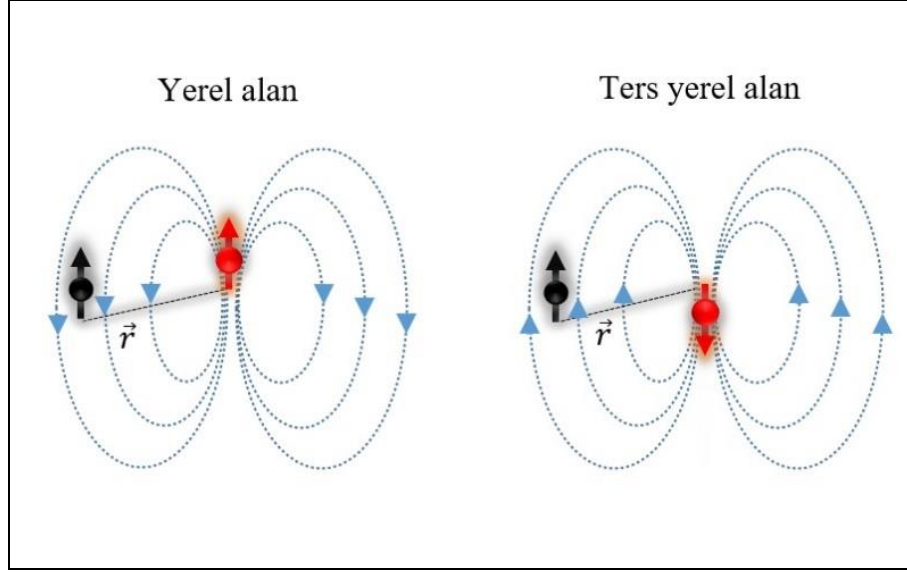
ifade edilebilir. Burada  $\hat{\mathbf{T}}$  tensörü, dipolar etkileşme tensörüdür ve açılımı

$$\hat{T}_{ij} = -g\beta g_n \beta_n \left\langle \frac{r^2 \delta_{ij} - 3r_i r_j}{r^5} \right\rangle \quad (2.34)$$

şeklinde gösterilir. Aşırı ince yapı tensörün bu formu, dipolar etkileşmenin elektron ve çekirdek arasındaki mesafeye bağlı olduğunu ve bunların göreceli uzamsal konumları hakkında bilgi sağlayabildiğini gösterir.

## 2.7. İnce Yapı Etkileşmesi Ya da Sıfır Alan Yarılması

Eşlenmemiş elektronun spini  $\mathbf{S} \geq \frac{1}{2}$  olan sistemlerde genellikle ince yapı (fine structure) etkileşimi olarak ya da sıfır alan yarılması (zero field splitting) olarak adlandırılan ek bir etkileşim meydana gelebilir. Bu etkileşmenin kaynağı spin yörünge etkileşimi yoluyla spinler tarafından hissedilen kristal alanın yanı sıra eşleşmemiş elektronlar arasındaki dipol-dipol etkileşiminin etkisidir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Eşlenmemiş iki elektron spini arasındaki dipolar etkileşmenin gösterimi. İki spin arasındaki dipol-dipol eşleşmesinden dolayı, siyah spin üzerinde,  $\vec{r}$  mesafe uzağındaki kırmızı spinin manyetik momentinin hareketinden dolayı bir manyetik alan indüklenir.

İnce yapı etkileşmesi, sistemin üzerinde bir dış manyetik alan olmadığında da elektronların spin enerjilerinin dejenereliği ortadan kaldırabilir. EPR spektroskopisinde, yalnızca mikrodalga enerjisi ( $\sim 1\text{cm}^{-1}$ ) mertebesinde olan ince yapı enerjileri ölçülebilir.

Böyle bir durum sistemin hamiltoniyene spin-spin etkileşme (zero field splitting) terimi olarak eklenir ve gösterimi,

$$H_{zfs} = \mathbf{S} \cdot \hat{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2.35)$$

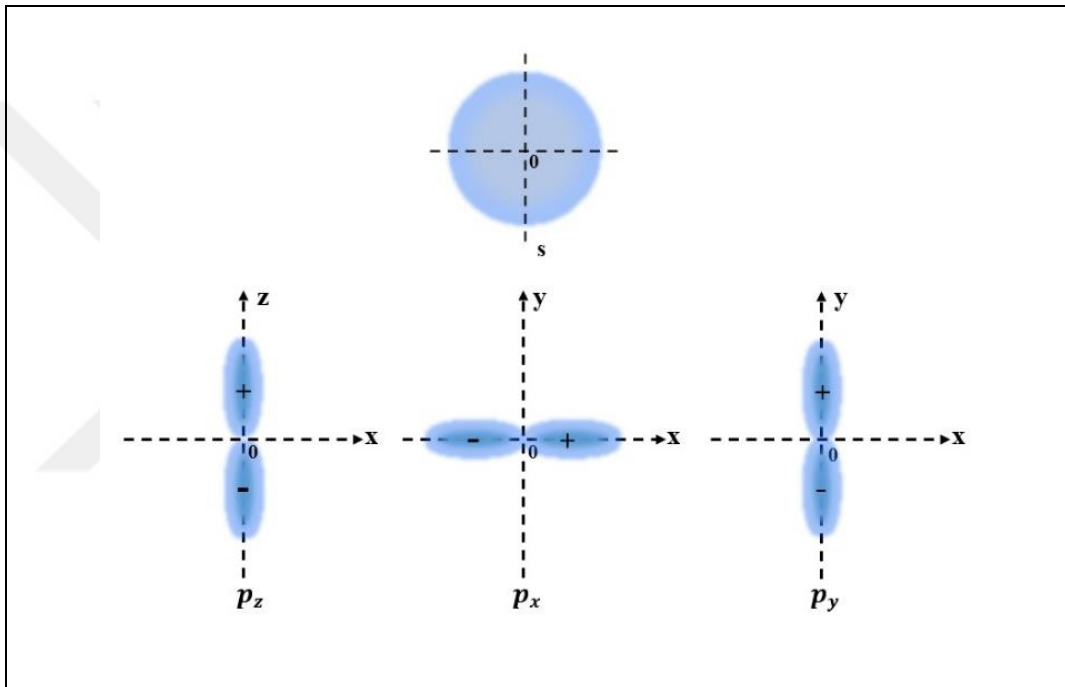
şeklindedir. Burada  $\hat{D}$ , spin- spin etkileşme tensörüdür. Bu eşitliği açarsak

$$\mathbf{S} \cdot \hat{D} \cdot \mathbf{S} = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $D$  ve  $E$  ikinci dereceden eksensel ve rombik ince yapı etkileşme parametreleridir ve eksensel simetri olma durumunda  $E = 0$  olur.

## 2.8. Kristal Alan Potansiyeli

Atomik orbitaller, atomik spektroskopik kurallarına uygun olarak  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ve  $f$  olarak etiketlenir.  $s$  orbitalleri, elektronun çekirdekten radyal mesafesinin bir fonksiyonuyla karakterize edilir. Bundan dolayı, tam küresel simetriye sahip  $s$  elektronları için yalnızca bir açısal dağılım vardır yani dalga fonksiyonunun çekirdekten uzaklıkla değişimi yönden bağımsızdır.  $p$  orbitalleri, Şekil 2.7'deki gibi  $x$ ,  $y$  ve  $z$  düzlemlerindeki bileşenlerle karakterize edilir.



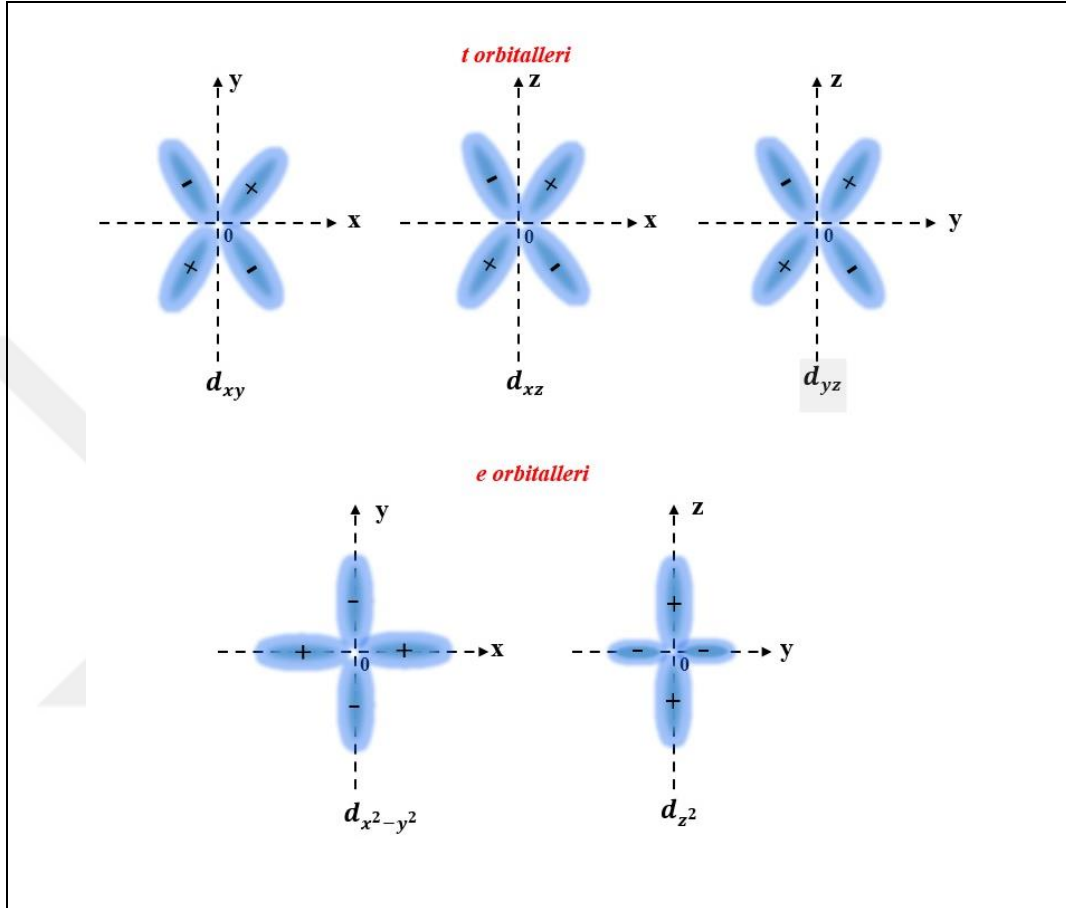
Şekil 2.7:  $s$  ve  $p$  orbitallerinin elektron yoğunluğu dağılımı.

$d$  orbitalleri beş açısal dağılımla tanımlanabilir (Şekil 2.8) ve geçiş metali grubunun kimyasında önemlidir, çünkü **geçiş metal** iyonları temel hallerinde kısmen doldurulmuş bir iç  $d$ -kabuğa sahiptir.

Nadir toprak ve aktinit grupları, kristal alandan  $d$  orbitallerinden daha az etkilenen iç  $f$  orbitallerine sahiptirler.

Bir atom bir kristal alana sokulursa, o zaman elektron spini, kristal alanın atom üzerindeki etkisinin bir fonksiyonu olabilir. Kristal alan teorisi Beth'e ve Van Vleck tarafından geliştirilmiştir [49]. Diyelim ki birkaç eşdeğer  $d$  veya  $f$  elektronuna sahip bir atom için dikkate alınması gereken iki koşul vardır.

- i) Atom, ağırlıklı olarak kristal alan tarafından belirlenen enerji seviyelerine sahip olabilir.
- ii) Enerji seviyeleri, kristal alandan pek etkilenmeyebilir, ancak serbest atomlarda zaten mevcut olan kuvvetler tarafından belirlenebilir.



Şekil 2.8:  $3d$  orbitallerinin elektron yoğunluğu dağılımı.

İlk koşulun meydana gelebilmesi için,  $3d$  elektronları arasındaki elektrostatik etkileşmenin, kristal alan ile her bir elektron arasındaki etkileşmeye göre daha zayıf olması gerekir. Bu kuvvet, eşleşmemiş elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Bu, kuvvetli alan durumu olarak ifade edilebilir. Sınırlayıcı durumlar arasında, iki kuvvetin karşılaştırılabilir olduğu bir ara bölge bulunur bu da orta alan durumu olarak adlandırılır. Zayıf bir kristal alan durumu ise, alanın serbest iyon üzerindeki birinci dereceden pertürbasyon etkisi çözümlenmesi gereken durum olarak bilinir. Bu, bir spin Hamiltonian cinsinden yapılır. Güçlü bir kristal alan için, çok elektronlu bir durum, belirli bir kristal alan konfigürasyonuna aittir.

Genel olarak, bu konfigürasyonlar, belirli bir ligand alanı için  $e$  veya  $t$  orbitallerine elektronlar atanarak elde edilir. Ligand, bir metal iyonuna doğrudan bağlı olan herhangi bir iyon veya molekül olarak kabul edilir.

Beşten az  $d$  elektronlu bir iyonun zayıf bir ligand alanında ilk önce elektronları beş orbitale teker teker yerleşir, güçlü bir ligand alanında ise elektronlar eşleşerek orbitallere yerleşme yapar. Tablo 2.1’de bu yerleşmenin her iki durum için nasıl gerçekleştiği gösterilmektedir. Fakat beşten fazla  $d$  elektronu varsa, spin eşleşmesi mutlaka gerçekleşmelidir.

Tablo 2.1: Oktahedral kompleksteki  $d$  elektronları.

d elektron sayısı	Zayıf bir ligand alanında düzenleme		N	S=N/2	Güçlü bir ligand alanında düzenleme		N	S=N/2
	t	e			t	e		
1	↑		1	1/2	↑		1	1/2
2	↑ ↑		2	1	↑ ↑		2	1
3	↑ ↑ ↑		3	3/2	↑ ↑ ↑		3	3/2
4	↑ ↑ ↑ ↑		4	2	↑↓ ↑ ↑		2	1
5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑		5	5/2	↑↓ ↑↓ ↑		1	1/2
6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	4	2	↑↓ ↑↓ ↑↓		0	0
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	3	3/2	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	1	1/2
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	1	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	1
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1/2	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1/2
10	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0	0	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0	0

Oktahedral bir ortamda bir geçiş metali iyonunun  $d$  orbitalleri artık kristal alanda dejenere değildir,  $t$  orbitalleri adı verilen üçlü bir alt gruba ve  $e$  orbitalleri adı verilen iki üst gruba bölünmüş olarak kabul edilebilir. Mevcut elektronlar, üst  $e$  orbitallerine gitmeden önce ilk önce en düşük orbitalleri, yani  $t$  orbitallerini doldurma eğiliminde olacaktır. İki veya üç  $d$  elektronu varsa, spinleri paralel olacak şekilde  $t$  yörüngesine girebilirler. Dört, beş, altı veya yedi  $d$  elektronu varsa, o zaman maksimum eşleşmemiş spin sayısını, yani serbest iyondaki sayıyı koruyabiliriz veya  $t$  orbitaline maksimum sayıda elektron yerleştirebiliriz fakat ikisini birden yapamayız. Bu nedenle, serbest

iyon düzenlemesi, maksimum sayıda paralel dönüş gerektirir ve ligand alanı, yeterince güçlüyse, elektronları  $t$  orbitallerine zorlama eğiliminde olacaktır, ancak bu yalnızca çift dönüşlerle yapılabilir [49]. Bu, Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

Ortaya çıkan elektron spini  $S$ ,  $N/2$ ’ye eşittir; burada  $N$ , kafesteki eşleşmemiş spinlerin sayısıdır. Bu nedenle elektron spini, kafesteki atomun ortamına ve kristal alanın gücüne bağlı olacaktır. Spin-orbit etkileşmesi, spin momentini ile yörünge momentini arasındaki bağlantıdır. Bir elektron, spin anti paralel durumunu yörünge açısal momentumuna hizalama eğilimindedir; bu nedenle, eğer yörüngesel açısal momentuma sahipse, bu spin’e zayıf bir şekilde bağlanarak devam etme eğilimindedir ve spin paralel durumuna sahipse, bu yörüngesel açısal momentum üretme eğilimindedir. Bu nedenle ligandın, yani kristal alanın söndürücü etkisi ile spin-orbit etkileşmesinin söndürme etkisi arasında bir rekabet vardır. Bu, bir atomun veya iyonun yörünge açısal momentumu, kimyasal bir ortamda her zaman tamamen söndürülmez; bu, simetrik, doğrusal olmayan bir molekül yörüngesel olarak dejenere bir durumdaysa, o zaman her zaman dejenerasyonu kaldıracak şekilde bozulacağını belirtir.

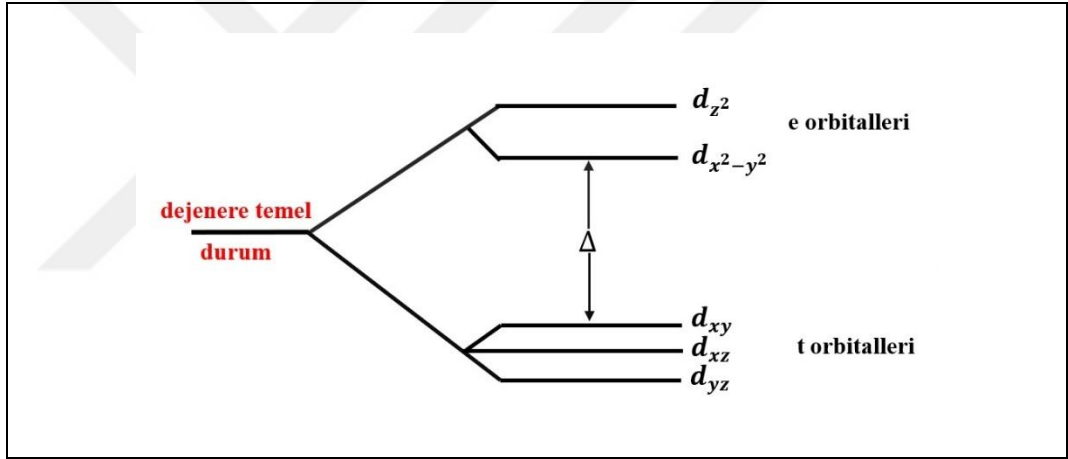
Tablo 2.2: Tetrahedral kompleksteki  $d$  elektronları.

d elektron sayısı	Zayıf bir ligand alanında düzenleme		N	S=N/2	Güçlü bir ligand alanında düzenleme		N	S=N/2
	e	t			e	t		
1	↑		1	1/2	↑		1	1/2
2	↑ ↑		2	1	↑ ↑		2	1
3	↑ ↑ ↑		3	3/2	↑↓ ↑		1	1/2
4	↑ ↑ ↑ ↑	↑	4	2	↑↓ ↑↓		0	0
5	↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑	5	5/2	↑↓ ↑↓	↑	1	1/2
6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	4	2	↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	1
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	3	3/2	↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑	3	3/2
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	1	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑	2	1
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1/2	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1	1/2
10	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0	0	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0

Oktahedral kafesteki bir iyonu, diyelim ki beş kat dejenere durumda, yani bir  $d^5$  iyonu, örneğin  $Mn^{2+}$  olarak ele alırsak, o zaman enerji seviyesi diyagramı Şekil 2.9'deki gibidir. Bu kafesteki böyle bir iyon için  $g$  değerinin 2'den ayrılması yaklaşık olarak şu şekilde verilir,

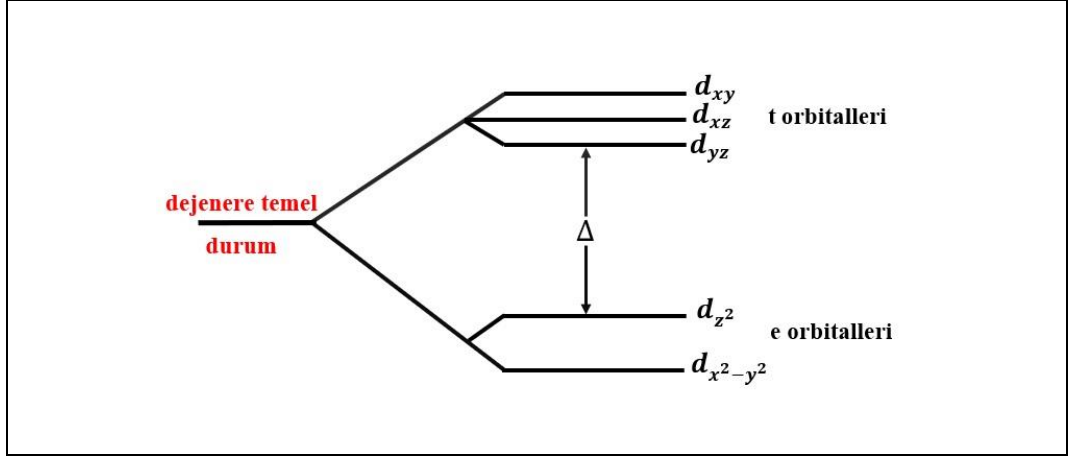
$$g \sim 2 - \frac{\lambda}{\Delta} \quad (2.37)$$

Burada  $\lambda$  spin-yörünge bağlaşım sabiti (denklem numarası yazılacak),  $\Delta$  kristal alan bölünmesi (yörüngesiler arası enerji farkı). Oktahedral kristal alanda,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$   $e$  orbitalleri ligandlarla doğrudan etkileştiğinden enerjileri artar,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$   $t$  orbitalleri ise doğrudan ligandlarla etkileşmediği için enerjileri azalır.



Şekil 2.9: Oktahedral bir ortamda  $d^5$  iyonunun enerji seviyeleri.

Tetrahedral kristal alanda,  $d$  orbitallerinden,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$   $t$  orbitalleri ve  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$   $e$  orbitalleri hiçbiri doğrudan ligandlarla etkileşme girmez ve oktahedral bir ortamdaki  $d^5$  iyonunun enerji seviyesi diyagramının tersi gibi (Şekil 2.10) davranır.



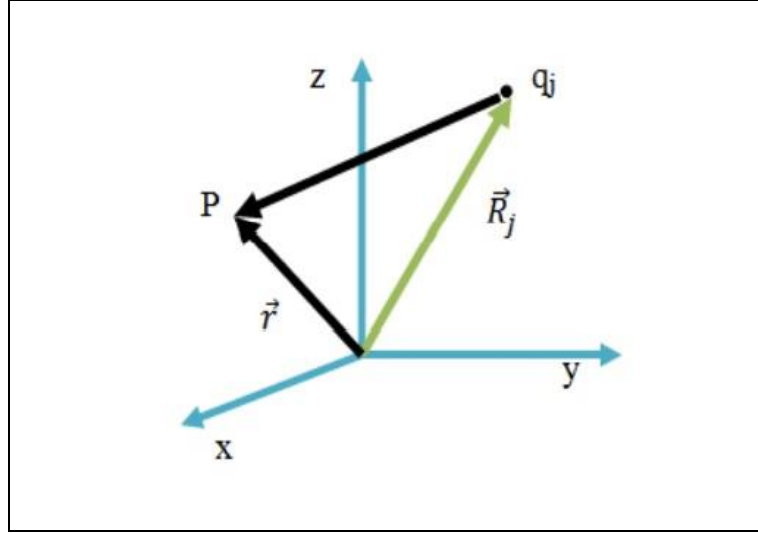
Şekil 2.10: Tetrahedral bir ortamda  $d^5$  iyonunun enerji seviyeleri.

Denklem (2.22)'den açıkça görülüyor ki, spin-yörünge eşleşmesi olmasaydı, tüm malzemelerin  $g$ -değeri izotropik ve 2'ye eşit olurdu. Geçiş metallerindeki spin-yörünge eşleşmesi, kristal alan bölünmesine kıyasla o kadar küçüktür ki, ilk yaklaşımda ihmal edilebilir. Öte yandan, nadir toprak iyonlarında, kristal alan bölünmesine kıyasla büyüktür. Demir grubu iyonları için tipik rakamlar, örneğin,  $\lambda \sim 10^{-2} cm^{-1}$  ve  $\Delta \sim 10^3 - 10^4 cm^{-1}$ .

$3d$  grubu geçiş metal iyonları, EPR çalışmalarında araştırılmak istenen diyamanyetik kristallerin yapısına paramanyetik katkı olarak katkılanarak, katkı iyonun etrafındaki lokal yapının değişimleri anlamak için çok sık kullanılan katkı iyonlarıdır [49]-[59]. Kristalin yapısına katkılanılan  $3d$  grubu geçiş metal iyonları onu çevreleyen iyonlardan dolayı çok güçlü kristal elektrik alanına maruz kalır. Yükler iyonun çevresine tetrahedron ve oktahedron gibi düzenli şekillerde yerleşir.

Tablo 2.3: Liganların katkı iyonun etrafına yerleşme şekilleri.

Yük sayısı	Yerleşimi	Simetri tanımı
4	Tetrahedron	Tetrahedral
6	Oktahedron	Oktahedral
8	Küp	Kübik



Şekil 2.11:  $q_j$  yükü ve eksen takımı.

Oluşan kristal alan potansiyelini belirlemek için en yakın komşu yükler dikkate alınır. Bunun için Şekil 2.11'deki temsil dikkate alınarak, orijinden  $r$  kadar uzakta bir  $P$  noktasında,  $R_j$  konumunda  $q_j$  yükünden dolayı meydana gelen elektriksel potansiyel ( $V_j$ )'yi şu şekilde yazabiliriz,

$$V_j = \frac{q_j}{|\vec{r}_j - \vec{R}_j|} \quad (2.38)$$

Bu durumda  $N$  tane ligand iyonunun  $r$  konumunda oluşturduğu elektriksel potansiyel alan ise şu şekilde,

$$V_j = \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\vec{r}_j - \vec{R}_j|} \quad (2.39)$$

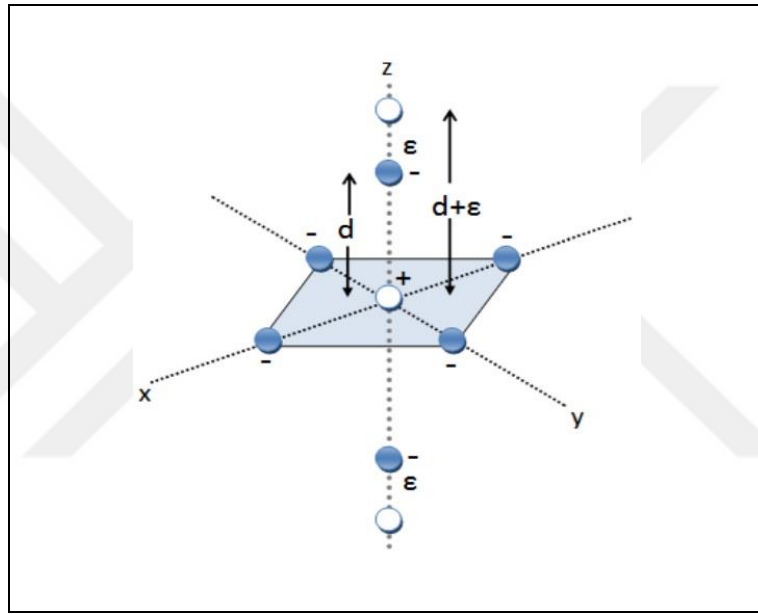
ifade edilir.  $3d$  grubu geçiş metal iyonun eşleşmemiş elektronun Denklem (2.24)'deki potansiyel ile etkileşmesiyle eşleşmemiş elektronun konum vektörü  $r_i$ , yükü  $q_i$  ve bu noktadaki potansiyel  $V_i$  ise potansiyel enerji,

$$W_{kristal} = \sum_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilir. Potansiyel enerjinin şekli, en yakın komşu yüklerin dizilişine ve eşleşmemiş elektronuna olan  $d$  uzaklıklarına bağlı olarak belirlenir.  $y = \pm d$  konumlarındaki iki nokta yükten dolayı  $r_i$  konumundaki potansiyele  $V_y$  katkısı, Şekil 2.12'den görülebilir ve  $V_y$  potansiyel enerjisi,

$$V_y = q \left[ (r^2 + d^2 - 2dy)^{-1/2} + (r^2 + d^2 + 2dy)^{-1/2} \right] \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilir.



Şekil 2.12: Eşleşmemiş pozitif yüklü iyonundan (beyaz yuvarlak)  $d$  uzaklığındaki altı negatif iyonun (mavi yuvarlak) oktahedral dizilişi.  $z$  eksenindeki beyaz yuvarlaklar ise, bu eksen boyunca negatif iyonların,  $\epsilon$  kadar uzaklaşmasıyla meydana gelen tetragonal bozulmayı gösterir.

$r$ ' nin diğer iki bileşeni  $x$  ve  $z$  içinde  $V_x$  ve  $V_z$ ' den gelen katkıyla birlikte oktahedral diziliş için toplam potansiyel  $V_x + V_y + V_z$ ,

$$\begin{aligned} V_{oct}(x, y, z) = & \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[ (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] \\ & - \frac{21q}{2d^7} \left[ (x^4 + y^4 + z^4) \right] \\ & + \frac{15}{4} (x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14} r^6 \end{aligned} \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilir. **3d** elektronlarına sahip iyonlar için sadece dördüncü dereceden kuvvet terimleri gereklidir. Tam ifade 4f elektronlarına sahip iyonlar için kullanılır [54]. Tetragonal dizilişteki bir iyon için (Şekil 2.12), toplam kristal potansiyeli  $V_x + V_y + V_z$ ,

$$V_{tetragonal}(x, y, z) = A_t \left[ (3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left( \frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4 \right) \right] + \quad (2.43)$$

$$+ B_c \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right)$$

şeklinde yazılır.  $A_t = -3q \in / 4$  ve  $B_c = 35q / 4d^2$  değerinde ve  $\in \ll d$  olduğu kabul edilir.

## 2.9. Spin Hamiltoniyen

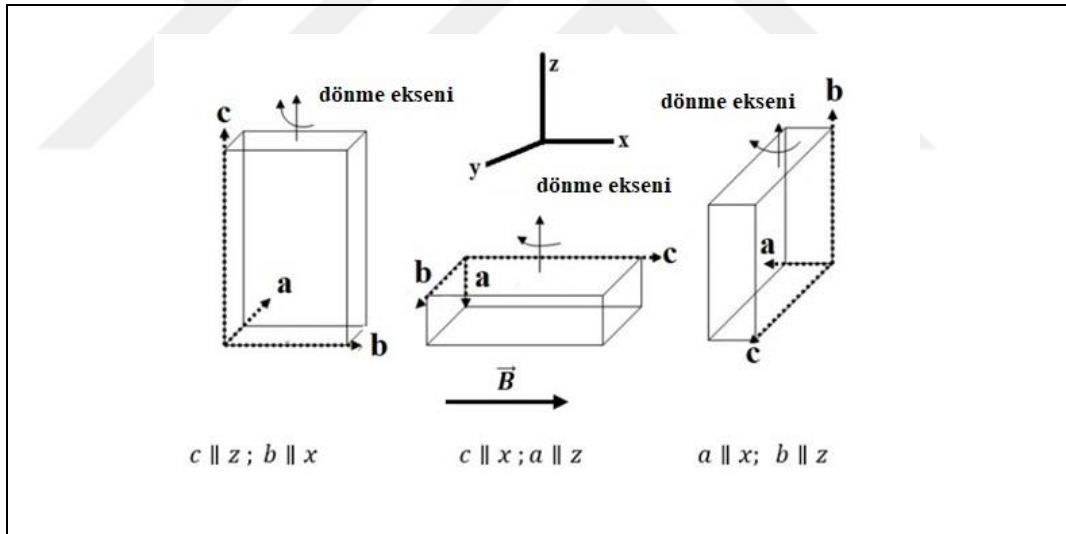
EPR spektrumlarının yorumlanabilmesi için spektrumdaki piklerin temsil ettikleri elektron Zeeman terimi, elektronik spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmesini temsil eden aşırı ince yapı terimi, elektron spinlerinin kendi aralarındaki etkileşmeden meydana gelen ince yapı terimi, çekirdeğin manyetik alanla etkileşmesini temsil eden nükleer Zeeman terimi parametrelerinin hesaplanıp sistemin toplam Hamiltonian'ı bulunmalıdır.  $Mn^{2+}$  iyonu için kullanılan spin Hamiltonian denklemi

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \hat{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \hat{D} \cdot \mathbf{S} - g_n \mu_n \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} \quad (2.44)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\hat{g}$ , spektroskopik yarıлма tensörü;  $\mu_B$  Bohr magnetonu;  $\mathbf{B}$ , uygulanan manyetik alan;  $\hat{A}$ , aşırı ince yapı (hyperfine) etkileşim tensörü;  $\hat{D}$ , sıfır alan yarıлма tensörü;  $g_n$ , çekirdek için  $\hat{g}$  faktörü;  $\mu_n$ , nükleer magnetonu;  $\mathbf{S}$ , elektron spini ( $S = \frac{5}{2}$ );  $\mathbf{I}$  nükleer spin ( $I = \frac{5}{2}$  doğal izotop  $^{55}Mn$  için). Birinci terim dış manyetik alanla iyonun etkileşmesini temsil eden elektron Zeeman terimi, ikinci terim elektronik spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmesini temsil eden aşırı ince yapı terimi, üçüncü terim elektron spini 1'e eşit ve büyük olan sistemlerde elektron spinlerinin kendi aralarındaki etkileşmeden meydana gelen ince yapı terimi, dördüncü terim çekirdeğin manyetik alanla etkileşmesini temsil eden nükleer Zeeman terimidir.

Spin Hamiltonian'ı oluşturan parametreler sistemdeki iyonun spin yapısına göre değişiklik göstermektedir. Eğer sistemdeki iyonun spinleri arasında etkileşme yok ise bu durumda denklemdeki üçüncü ifadenin yazılmasına gerek yoktur. Ya da sistemdeki iyonun çekirdek spini  $I=0$  ise bu durumda da ikinci ve dördüncü terime gerek olmayacaktır.

EPR ölçümünde kristal düşey bir  $z$  eksenini etrafında döndürüldüğünde, statik manyetik alan  $xy$  düzleminde döner ve her açı değerinde ölçüm yapılarak tensörlerin  $(\hat{g}, \hat{A}, \hat{D})$   $xy$  düzlemindeki bileşenlerine ait değerler elde edilir. Aynı işlemi sırasıyla  $x$  ve  $y$  eksenleri için uyguladığımızda, sırasıyla  $yz$  ve  $zx$  düzlemlerindeki bileşenler hakkında da bilgi elde edilir (Şekil 2.13). Elde edilen bilgilerden tensörlerin eleman değerleri türetilebilir. Tensörleri köşegenleştiren dönüşüm matrisi bulunarak, katkı iyonunun öz eksenlerine göre  $x, y, z$  sisteminin bağlı yönelimi tanımlanır. Böylece katkı iyonunun yönelimini kristalografik eksenlerle ilişkilendirmek mümkün hale gelir [54]-[63].

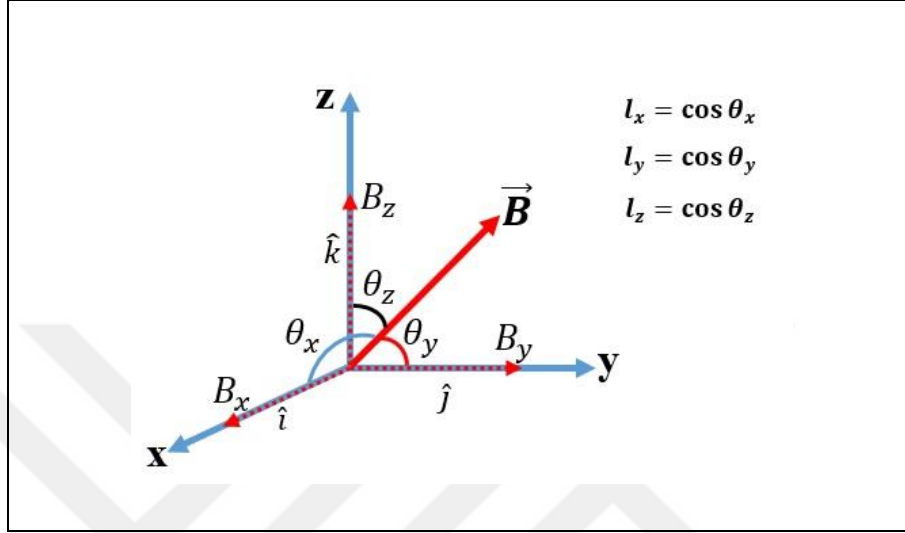


Şekil 2.13: Manyetik alanın  $xy$ ,  $yz$  ve  $zx$  düzlemlerinde yönelimi.

Bu durumda Hamiltonian'ı oluşturan parametrelerin her birini kartezyen koordinat sisteminde daha açık bir şekilde yazalım ve ifadelerin matematiksel işlem basamaklarını gösterelim. İlk terim elektron spini ile manyetik alan arasındaki elektron-Zeeman etkileşme enerjisi terimidir ve şu şekilde

$$\hat{H}_{zee} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{g} \cdot \mathbf{S} \quad (2.45)$$

ifade edilir. Buradaki manyetik alan değerini Şekil 2.14’de gösterildiği gibi  $x, y, z$  kartezyen koordinat sisteminde  $\mathbf{B} = B_x \hat{i} + B_y \hat{j} + B_z \hat{k}$  ve  $\mathbf{S} = S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k}$  şeklinde yazıldığında ifade Denklem (2.46)’da aşağıdaki gibi ifade edilir.



Şekil 2.14: Deneysel kartezyen koordinat sisteminde  $\mathbf{B}$  manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.

$$\hat{H}_{zee} = \mu_B [B_x \ B_y \ B_z] \cdot \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

$\hat{g}$  , ikinci dereceden gerçel ve simetrik ( $g_{ij} = g_{ji}; i, j = x, y, z$ ) bir tensördür.  $x, y, z$  koordinat sisteminde kurulan  $\hat{g}$  tensörü benzerlik dönüşümü ile köşegenleştirilip  $g$  nin esas eksenleri bulunabilir. Esas eksen takımı deney eksen takımından bağımsızdır. Deneysel kartezyen koordinat sisteminde  $x, y, z$  eksenleri ile sırasıyla  $\theta_x, \theta_y, \theta_z$  açılarını yapan  $\mathbf{B}$  manyetik alanı şu şekilde

$$\mathbf{B} = B(\cos \theta_x \hat{i} + \cos \theta_y \hat{j} + \cos \theta_z \hat{k}) \quad (2.47)$$

ifade edilir. 2.32’deki  $l_x = \cos \theta_x$  ,  $l_y = \cos \theta_y$  ,  $l_z = \cos \theta_z$  alındığında

$$\mathbf{B} = B(l_x \hat{i} + l_y \hat{j} + l_z \hat{k}) \quad (2.48)$$

olur.  $\mathbf{B}_d$  ve  $g_d$  ifadelerini Denklem (2.45)'de yerine koyup denklemi yeniden düzenlediğimizde

$$\hat{H}_{zee} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{g} \cdot \mathbf{S} = \mu_B \mathbf{B}_d \cdot g_d \cdot \mathbf{S} \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda ifade

$$\mathbf{B} \cdot \hat{g} = \mathbf{B}_d \cdot g_d \quad (2.50)$$

eşitliği elde edilir. Denklem (2.46)'daki tensör ve Denklem (2.48)'daki ifade kullanılarak bu denklem yeniden düzenlendiğinde,

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_d \cdot g_d = B \{ & (g_{xx} l_x + g_{yx} l_y + g_{xz} l_z) \hat{i} + (g_{yx} l_x + g_{yy} l_y + g_{yz} l_z) \hat{j} \\ & + (g_{xz} l_x + g_{zy} l_y + g_{zz} l_z) \hat{k} \} \end{aligned} \quad (2.51)$$

İfadenin her iki tarafı da vektörel bir ifadedir. Bu durumda her iki tarafında karesi alınır,

$$\mathbf{B}_d^2 \cdot g_d^2 = B^2 \left\{ \begin{aligned} & (g_{xx} l_x + g_{yx} l_y + g_{xz} l_z)^2 + (g_{yx} l_x + g_{yy} l_y + g_{yz} l_z)^2 + \\ & (g_{xz} l_x + g_{zy} l_y + g_{zz} l_z)^2 \end{aligned} \right\} \quad (2.52)$$

$$\mathbf{B}_d^2 \cdot g_d^2 = B^2 g^2(\theta) \quad (2.53)$$

olur.  $g^2(\theta)$  ifadesini açık şekilde yazarsak,

$$g^2(\theta) = [l_x \ l_y \ l_z] \cdot \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

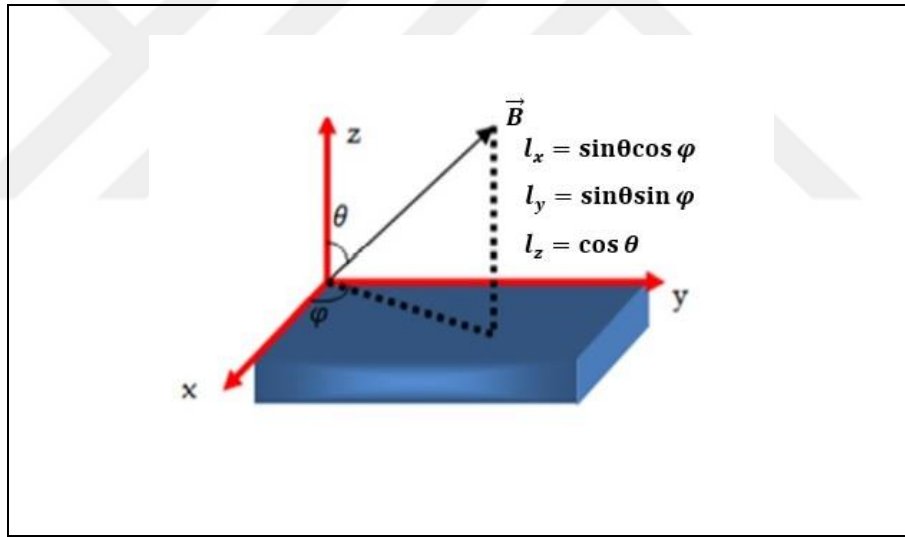
olur. Buradaki tensör elemanları  $\hat{g}^2$  tensörünün elemanlarıdır.  $\hat{g}^2$  tensörü simetriktir ve  $(g^2)_{ij} = (g^2)_{ji}$  şeklinde yazılabilir. Manyetik alan  $\mathbf{xy}$ ,  $\mathbf{zx}$  ve  $\mathbf{yz}$  düzlemleri içinde

kalacak şekilde kristal döndürülmek suretiyle bu elemanlar bulunabilir. Kristalin döndürülme şekli ve eksenler takımları Şekil 2.13’de gösterilmektedir. Şekil 14’de gösterilen kartezyen koordinat sisteminin küresel koordinat sistemine dönüştürülmüş hali Şekil 2.15’de gösterilmiştir ve bu şekle göre deney koordinat sisteminde  $\mathbf{B}$  manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri,

$$l_x = \sin\theta\cos\varphi, \quad l_y = \sin\theta\sin\varphi, \quad l_z = \cos\theta \quad (2.55)$$

yazılır. Manyetik alan  $\mathbf{B}$ , kristalin  $\mathbf{yz}$  düzleminde kalacak şekilde takılıp döndürüldüğünde,  $\varphi = \pi/2$  olur ve kristal  $\mathbf{x}$  eksenine etrafında döner bu durumda Denklem (2.55)

$$l_x = 0, \quad l_y = \sin\theta, \quad l_z = \cos\theta \quad (2.56)$$



Şekil 2.15: Deneysel küresel koordinat sisteminde  $\mathbf{B}$  manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.

şeklinde yazılır. Bu durumda Denklem (2.56)’deki eşitlik Denklem (2.54) yerine yazılır düzenleme yapıldığında

$$g^2(\theta) = [0 \sin\theta \cos\theta] \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \sin\theta \\ \cos\theta \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

şeklinde yazılır. Matris çarpımı sonucunda

$$(g^2)(\theta) = (g^2)_{yy}\cos^2\theta + (g^2)_{zz}\sin^2\theta + 2(g^2)_{yz}\sin\theta\cos\theta \quad (2.58)$$

elde edilir. Manyetik alan  $\mathbf{B}$  diğer  $\mathbf{xy}$  ve  $\mathbf{xz}$  düzlemlerinde kalacak şekilde işlemler yapıldığında düzlemlere bağlı olarak  $g^2(\theta)$ 'nin fonksiyonları Tablo 2.4'de gösterilmektedir.

Tablo 2.4:  $g^2(\theta)$  fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.

Dönme eksenini	Manyetik alana paralel düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonları
$\mathbf{z}$	$\mathbf{xy}$	$(g^2)(\theta) = (g^2)_{xx}\cos^2\theta + (g^2)_{yy}\sin^2\theta + 2(g^2)_{xy}\sin\theta\cos\theta$
$\mathbf{y}$	$\mathbf{xz}$	$(g^2)(\theta) = (g^2)_{zz}\cos^2\theta + (g^2)_{xx}\sin^2\theta + 2(g^2)_{xz}\sin\theta\cos\theta$
$\mathbf{x}$	$\mathbf{yz}$	$(g^2)(\theta) = (g^2)_{yy}\cos^2\theta + (g^2)_{zz}\sin^2\theta + 2(g^2)_{yz}\sin\theta\cos\theta$

$g^2(\theta)$  fonksiyonlarına ait Tablo 2.4'de  $(g^2)_{ii}$  terimlerinden ikişer kere ve  $(g^2)_{ij}$  terimlerinden ise birer kere kullanılmıştır. Birbirine yakın olan bu ortak terimlerin ortalamasını alarak  $\hat{g}^2$  tensörünü yazabiliriz. Uygun benzerlik dönüşümü altında  $g^2$  tensörü köşegen hale getirilebilir. Benzerlik dönüşümü matrisine  $R$ , diyagonal  $g^2$  tensörüne de  $(\hat{g}^2)_d$  denilirse,

$$(\hat{g}^2)_d = R\hat{g}^2R^T \quad (2.59)$$

Olur.  $R$  eksenlerin asal eksenlere göre yön kosinüsleridir, matris çarpımı yapıldığında,

$$(\hat{g}^2)_d = \begin{bmatrix} l_{xx} & l_{xy} & l_{xz} \\ l_{yx} & l_{yy} & l_{yz} \\ l_{zx} & l_{zy} & l_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} l_{xx} & l_{yx} & l_{zx} \\ l_{xy} & l_{yy} & l_{zy} \\ l_{xz} & l_{yz} & l_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.60)$$

elde edilir ve en son durumda işlemin sonucu,

$$(\hat{g}^2)_d = \begin{bmatrix} (g_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (g_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (g_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.61)$$

olur. Buradaki  $(g_x)^2, (g_y)^2, (g_z)^2$ ,  $\hat{g}$  tensörünün asal eksenleridir.  $R^T$ ,  $R$ 'nin transpozsidir tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.62)$$

şeklinde yazılır. Eğer  $g_x = g_y = g_z$  ise bu  $\hat{g}$  tensörünün yönelimden bağımsız olduğu izotropik durumu gösterir. Eğer  $g_{\perp} = g_x = g_y$  ve  $g_{\parallel} = g_z$  ise bu durum da  $\hat{g}$  tensörünün eksensel simetrik olduğu durumu gösterir. Manyetik alanın simetri eksenine paralel olduğu durumda ölçülen asal eksen değerine  $g_{\parallel}$  ve simetri eksenine dik olduğu durumda ölçülen asal eksen değerine  $g_{\perp}$  denir ve ortalaması

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad (2.63)$$

şeklinde yazılır. Eğer  $g_x \neq g_y \neq g_z$  değilse bu durum da  $\hat{g}$  tensörünün yöneline bağlı olduğu anizotropik durumu ifade eder.

Denklem (2.44)'deki Hamiltonian'ı oluşturan ikinci terim, elektronik spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmesini temsil eden aşırı ince yapı terimidir (hyperfine structure) ve şu şekilde yazılır,

$$\hat{H}_{hfs} = \mathbf{S} \cdot \hat{A} \cdot \mathbf{I} \quad (2.64)$$

burada  $\hat{A}$ , aşırı ince yapı etkileşme tensörüdür. Bu tensör, bir izotropik terim (Fermi temas etkileşimi) ve elektron-nükleer dipolar eşleşmeden kaynaklanan bir anizotropik terimin toplamından meydana gelir. Bununla ilgili detaylı açıklama 2.4 Aşırı İnce Yapı etkileşmesi başlığı altında anlatılmıştır. Bu durumda Denklem (2.64) daha açık bir şekilde ifade edelim,

$$\hat{H}_{\text{hfs}} = [S_x \ S_y \ S_z] \cdot \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad (2.65)$$

Aşırı ince yapı etkileşmesinin yönelime bağlı izdüşümü,

$$A^2 = (A^T \cdot \hat{n})^T \cdot (A^T \cdot \hat{n}) = \hat{n}^T \cdot AA \cdot \hat{n} \quad (2.66)$$

Şeklinde ifade edilir. Denklem (2.66)'deki ifadenin matris formu

$$A^2(\theta, \varphi) = [l_x \ l_y \ l_z] \cdot \begin{bmatrix} A^2_{xx} & A^2_{xy} & A^2_{xz} \\ A^2_{yx} & A^2_{yy} & A^2_{yz} \\ A^2_{zx} & A^2_{zy} & A^2_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad (2.67)$$

Şekil 2.15'deki tasvire göre manyetik alan  $\mathbf{yz}$  düzleminde hareket edecek şekilde düşünüldüğünde, numunenin  $\mathbf{z}$  eksenine uygulanmış manyetik alan arasındaki açı  $\theta$  olur ve kristal  $\mathbf{x}$  eksenine etrafında döner. Bu durumda manyetik alanın bütün yönelimleri  $\mathbf{yz}$  düzleminde  $\varphi = \pi/2$  olduğu için  $l_x = 0$ ,  $l_y = \sin\theta$ ,  $l_z = \cos\theta$  olur. Denklem (2.67)'de bu değerleri yerlerine koyup tekrar düzenlersek,

$$(A^2)(\theta) = (A^2)_{yy}\cos^2\theta + (A^2)_{zz}\sin^2\theta + 2(A^2)_{yz}\sin\theta\cos\theta \quad (2.68)$$

olur. Aynı işlemi diğer Manyetik alan  $\mathbf{B}$  diğer  $\mathbf{xy}$  ve  $\mathbf{zx}$  düzlemlerinde kalacak şekilde işlemler yapıldığında düzlemlere bağlı olarak  $A^2(\theta)$ 'nin fonksiyonları Tablo 2.5'de gösterilmektedir.

Tablo 2.5:  $A^2(\theta)$  fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.

Dönme eksenini	Manyetik alana paralel düzlem	$A^2(\theta)$ Fonksiyonları
$\mathbf{z}$	$\mathbf{xy}$	$(A^2)(\theta) = (A^2)_{xx}\cos^2\theta + (A^2)_{yy}\sin^2\theta + 2(A^2)_{xy}\sin\theta\cos\theta$
$\mathbf{y}$	$\mathbf{xz}$	$(A^2)(\theta) = (A^2)_{zz}\cos^2\theta + (A^2)_{xx}\sin^2\theta + 2(A^2)_{xz}\sin\theta\cos\theta$
$\mathbf{x}$	$\mathbf{yz}$	$(A^2)(\theta) = (A^2)_{yy}\cos^2\theta + (A^2)_{zz}\sin^2\theta + 2(A^2)_{yz}\sin\theta\cos\theta$

$A^2(\theta)$  fonksiyonlarında  $(A^2)_{ii}$  terimlerinden ikişer kere ve  $(A^2)_{ij}$  terimlerinden ise birer kere kullanılmıştır. Birbirine yakın olan bu ortak terimlerin ortalamasını alarak  $\hat{A}^2$  tensörünü yazabiliriz. Uygun benzerlik dönüşümü altında  $A^2$  tensörü köşegen hale getirilebilir. Benzerlik dönüşümü matrisine  $R$ , diyagonal  $A^2$  tensörüne de  $(\hat{A}^2)_d$  denilirse,

$$(\hat{A}^2)_d = R\hat{A}^2R^T \quad (2.69)$$

olur. Burada seçilen  $R$  eksenlerin esas eksenlere göre yön kosinüsleridir, Matris çarpımı yapıldığında,

$$(\hat{A}^2)_d = \begin{bmatrix} l_{xx} & l_{xy} & l_{xz} \\ l_{yx} & l_{yy} & l_{yz} \\ l_{zx} & l_{zy} & l_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (A^2)_{xx} & (A^2)_{xy} & (A^2)_{xz} \\ (A^2)_{yx} & (A^2)_{yy} & (A^2)_{yz} \\ (A^2)_{zx} & (A^2)_{zy} & (A^2)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} l_{xx} & l_{yx} & l_{zx} \\ l_{xy} & l_{yy} & l_{zy} \\ l_{xz} & l_{yz} & l_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.70)$$

elde edilir ve en son durumda işlemin sonucu,

$$(\hat{A}^2)_d = \begin{bmatrix} (A_X)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (A_Y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (A_Z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.71)$$

olur. Buradaki  $(A_X)^2, (A_Y)^2, (A_Z)^2$ ,  $\hat{A}$  tensörünün asal eksenleridir.  $R^T$ ,  $R$ 'nin transpozesidir tensörünün asal eksen değerlerinin ortalaması,

$$\bar{A} = \frac{1}{3}(A_X + A_Y + A_Z) \quad (2.72)$$

şeklinde yazılır. Eğer  $A_X = A_Y = A_Z$  ise bu  $\hat{A}$  tensörünün yönelimden bağımsız olduğu izotropik durumu gösterir. Eğer  $A_{\perp} = A_X = A_Y$  ve  $A_{\parallel} = A_Z$  ise bu durum da  $\hat{A}$  tensörünün eksensel simetrik olduğu durumu gösterir ve ortalaması şu şekilde,

$$\bar{A} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (2.73)$$

ifade edilir. Eğer  $A_x \neq A_y \neq A_z$  değilse bu durum da  $\hat{A}$  tensörünün yönelime bağlı olduğu anizotropik durumu ifade eder.

Denklem (2.44)'deki Hamiltonian'ı oluşturan üçün terim, üçüncü terim elektron spini 1'e eşit ve büyük olan sistemlerde elektron spinlerinin kendi aralarındaki etkileşmeden meydana gelen ince yapı (fine structure) ya da sıfır alan (zero field) terimidir ve şu şekilde

$$\hat{H}_{fs} = \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{S} \quad (2.74)$$

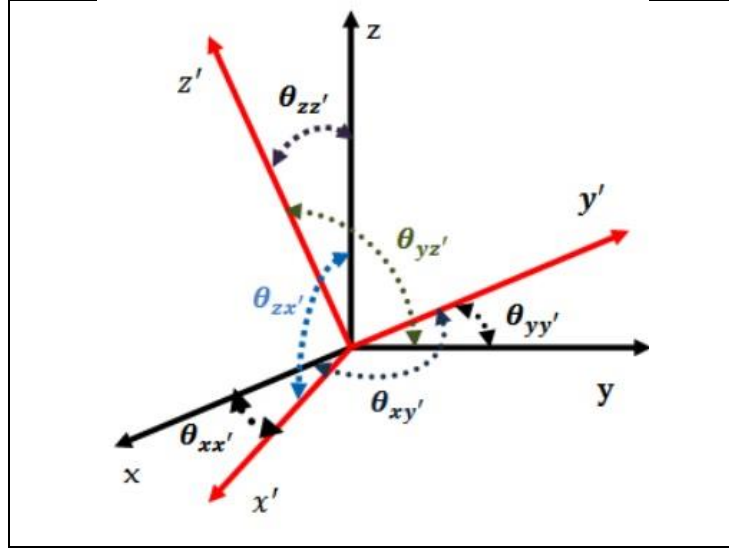
ifade edilir. İnce yapı terimin hesaplamasını diğer iki tensörün hesaplamasından biraz daha farklı şekilde sistemin zeeman terimiyle birlikte Hamiltonian oluşturarak elde etmeye çalışacağız ve bunu için yazılması gereken ifade

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} (g_x S_x + g_y S_y + g_z S_z) + D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 \quad (2.75)$$

şeklindedir. Denklem (2.75)'i çözmek için manyetik Zeeman kısım önce köşegenleştirilir. Bu,  $x, y, z$  ana eksenlerinin bir  $x' y' z'$  sistemine dönüşümü gerektirir, öyle ki  $\mathbf{S}$ 'nin yön kosinüsleri; ana eksenlere göre  $\frac{g_x l}{g}$ ,  $\frac{g_y m}{g}$  ve  $\frac{g_z n}{g}$  dir. Burada  $l, m$  ve  $n$ ,  $\mathbf{B}$  manyetik alanının ana eksenlere göre yön kosinüsleridir ve

$$g^2 = g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2 \quad (2.76)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.16: Deneysel koordinat sisteminde  $\mathbf{B}$  manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.

$l' m' n'$  ve  $l'' m'' n''$  sırasıyla  $S'_x$  ve  $S'_y$ ' nin esas eksenlere göre yön kosinüsleri olsun. Bu durumda,

$$S_x = \left(\frac{g_x l}{g}\right) S'_z + l' S'_x + l'' S'_y \quad (2.77)$$

$$S_y = \left(\frac{g_y l}{g}\right) S'_z + m' S'_x + m'' S'_y \quad (2.78)$$

$$S_z = \left(\frac{g_z l}{g}\right) S'_z + n' S'_x + n'' S'_y \quad (2.79)$$

$S_x$ ,  $S_y$  ve  $S_z$  ifadeleri yerlerine yazıldığında,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{fs} = \mathbf{S} \cdot \hat{D} \cdot \mathbf{S} &= D_x \left[ \left(\frac{g_x l}{g}\right) S'_z + l' S'_x + l'' S'_y \right]^2 + D_y \left[ \left(\frac{g_y l}{g}\right) S'_z + m' S'_x + m'' S'_y \right]^2 + \\ & D_z \left[ \left(\frac{g_z l}{g}\right) S'_z + n' S'_x + n'' S'_y \right]^2 \\ &= S_x'^2 [D_x l'^2 + D_y m'^2 + D_z n'^2] + S_y'^2 [D_x l''^2 + D_y m''^2 + D_z n''^2] + \\ & S_z'^2 \left[ \left(\frac{g_x l}{g}\right)^2 D_x + \left(\frac{g_y l}{g}\right)^2 D_y + \left(\frac{g_z l}{g}\right)^2 D_z \right] \end{aligned} \quad (2.80)$$

şeklinde olur.  $\hat{D}$  tensörünün  $D'_x$ ,  $D'_y$  ve  $D'_z$  yönelimleri,

$$\begin{aligned}
D'_x &= \left(\frac{g_x l}{g}\right)^2 D_x + \left(\frac{g_y m}{g}\right)^2 D_y + \left(\frac{g_z n}{g}\right)^2 D_z \\
D'_y &= D_x l'^2 + D_y m'^2 + D_z n'^2 \\
D'_z &= D_x l''^2 + D_y m''^2 + D_z n''^2
\end{aligned} \tag{2.81}$$

şeklinde ifade edilir.  $D'_x + D'_y + D'_z = 0$  olduğu için

$$\begin{aligned}
D'_x + D'_y + D'_z &= D_x \left[ \left(\frac{g_x l}{g}\right)^2 + l'^2 + l''^2 \right] + D_y \left[ \left(\frac{g_y m}{g}\right)^2 + m'^2 + m''^2 \right] \\
&\quad + D_z \left[ \left(\frac{g_z n}{g}\right)^2 + n'^2 + n''^2 \right] \\
&= D_x + D_y + D_z = 0
\end{aligned} \tag{2.82}$$

Yön kosinüslerinin toplamı bir olduğu için her parantez içindeki miktar bire eşittir. Ayrıca  $\hat{D}$  tensörü izsizdir ve bu nedenle  $D_x + D_y + D_z = 0$ . Eğer Denklem (2.80) ifadesinde, sadece köşegen terimler korunursa, yeni koordinat sistemindeki spin Hamiltoniyeni Denklem (2.75) şu şekilde indirgenir:

$$\hat{H} = \mathbf{g}\mu_B \mathbf{B} S'_z + D'_x S_x'^2 + D'_y S_y'^2 + D'_z S_z'^2 \tag{2.83}$$

ya da

$$\hat{H} = \mathbf{g}\mu_B \mathbf{B} S'_z + D'' \left[ S_z'^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E'' (S_x'^2 - S_y'^2) \tag{2.84}$$

burada  $D'' = 3/2 D'_z$  ve  $E'' = 1/2 (D'_x - D'_y)$ 'dır. Denklem (2.83) ve (2.84)'deki  $\mathbf{g}$ ,  $D''$ ,  $E''$ 'nin farklı nicelikler olması ve  $S'$ 'nin farklı bir eksen sistemini ifade etmesi dışında Denklem (2.75) ile aynı forma sahiptir.  $E'' \ll \mathbf{g}\mu_B \mathbf{B}$  olduğu durumlarda çözüm

$$D'' = \frac{1}{2} \mathbf{g}\mu_B (B_2 - B_1) \tag{2.85}$$

Şeklinde olur. Burada  $B_1$  ve  $B_2$  soğurulmanın meydana geldiği manyetik alan değerleridir.  $B$  manyetik alan yön kosinüsleri açısından, bu şu şekilde yazılabilir:

$$(B_2 - B_1) = 3(g_x^2 l^2 D_x + g_y^2 m^2 D_y + g_z^2 n^2 D_z) / \mu_B g^3 \quad (2.86)$$

$$= \frac{1}{2} g \mu_B (B_1 + B_3) + \frac{1}{2} E'' \quad (2.87)$$

Genellikle  $E''$ ,  $g \mu_B B$  'ye kıyasla oldukça küçüktür ve bu özel durumda  $g \mu_B B$  'nin %2'sine karşılık gelir. Bu nedenle Denklem (2.87)'deki  $E''$  'i ihmal ederiz. Denklem (2.80)'deki köşegen dışı terimlerin ihmal edilmesinin etkisi, enerji ifadesinin birinci dereceden pertürbasyon teorisi ile değerlendirilmesi anlamına gelir. Köşegen dışı terimler, durumları  $\Delta m = \pm 1$  veya 2 olan matris elemanlarına sahip olacağından, bunlar  $D^2 / g \mu_B B$  mertebesinde daha küçüktür.

$(x'y'z')$ 'nin ana eksenler olduğunu ve manyetik alanın bazı gelişigüzel eksenlere  $(xyz)$  referans verildiğini varsayalım.  $(x'y'z')$ 'nin  $(xyz)$  sistemine göre yön kosinüsleri  $(l_x, m_x, n_x)$ ,  $(l_y, m_y, n_y)$ ,  $(l_z, m_z, n_z)$  olsun. İki sistem dönüşümle ilişkilidir.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_x & l_y & l_z \\ m_x & m_y & m_z \\ n_x & n_y & n_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.88)$$

yani,  $X = L \cdot X'$ 'dir. Asal eksen sistemindeki  $\hat{D}$  tensörü şu şekildedir:

$$D_{xyz} = L^{-1} \cdot D' \cdot L = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.89)$$

$(xyz)$  sisteminin dönüşü,  $D'$  'yi şu şekilde dönüştürür:

$$D'_{x'y'z'} = \begin{bmatrix} D'_x & 0 & 0 \\ 0 & D'_y & 0 \\ 0 & 0 & D'_z \end{bmatrix} \quad (2.90)$$

Manyetik alan  $\mathbf{B}'$  nin  $\mathbf{xy}$  düzleminde  $x$  eksenine ile  $\theta$  açısı yaptığını varsayalım ve  $(\mathbf{x}'\mathbf{y}'\mathbf{z}')$  sistemine göre  $\mathbf{B}'$  nin yön kosinüsleri  $(lmn)$ 'dir ve şu şekilde

$$\begin{aligned} l &= l_y \sin \theta + l_x \cos \theta \\ m &= m_y \sin \theta + m_x \cos \theta \\ n &= n_y \sin \theta + n_x \cos \theta \end{aligned} \quad (2.91)$$

İfade edilir. Bu değerleri Denklem (2.71)'deki yerlerine yazarsak

$$(B_2 - B_1) = (3/\mu_B g^3) \left[ \sin^2 \theta \left( g_x^2 D_x' (l_y \sin \theta + l_x \cos \theta)^2 + g_y^2 D_y' (m_y \sin \theta + m_x \cos \theta)^2 + g_z^2 D_z' (n_y \sin \theta + n_x \cos \theta)^2 \right) \right] \quad (2.92)$$

Terimlerin toplamı yapıldığında,

$$(B_2 - B_1) = (3/\mu_B g^3) \left[ \sin^2 \theta (g_x^2 D_x' l_y^2 + g_y^2 D_y' m_y^2 + g_z^2 D_z' n_y^2) + \cos^2 \theta (g_x^2 D_x' l_x^2 + g_y^2 D_y' m_x^2 + g_z^2 D_z' n_x^2) + 2 \sin \theta \cos \theta (g_x^2 D_x' l_x l_y + g_y^2 D_y' m_x m_y + g_z^2 D_z' n_x n_y) \right] \quad (2.93)$$

elde ederiz. Bu ifadeyi  $g^2 = g_x^2 = g_y^2 = g_z^2$  olarak varsaydığımızda,

$$(B_2 - B_1) = (3/\mu_B g^3) (D_{xx} \cos^2 \theta + D_{yy} \sin^2 \theta + 2 \sin \theta \cos \theta D_{xy}) \quad (2.94)$$

şeklinde yazabiliriz.  $\hat{g}$  ve  $\hat{D}$  tensörlerinin farklı asal eksenlere sahip olduğu durumlarda, yaklaşık ifade Denklem (2.94), bazı rasgele eksen sistemlerine  $(\mathbf{xyz})$  atıfta bulunan tensöre bir çözüm sunar. Bu daha sonra asal eksenleri ve değerleri bulmak için köşegenleştirilebilir. Hem  $\hat{g}$  hem de  $\hat{D}$  tensörlerinin aynı asal eksene sahip olduğu durumlarda, ifade Denklem (2.92) kullanılabilir. Dönme matrisi L, olağan prosedürde  $\hat{g}$  tensörünün köşegenleştirilmesiyle bulunabilir. Dolayısıyla  $D_x', D_y', D_z'$  bir veri kümesinden çözülebilir [89].

Tablo 2.6:  $D^2(\theta)$  fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.

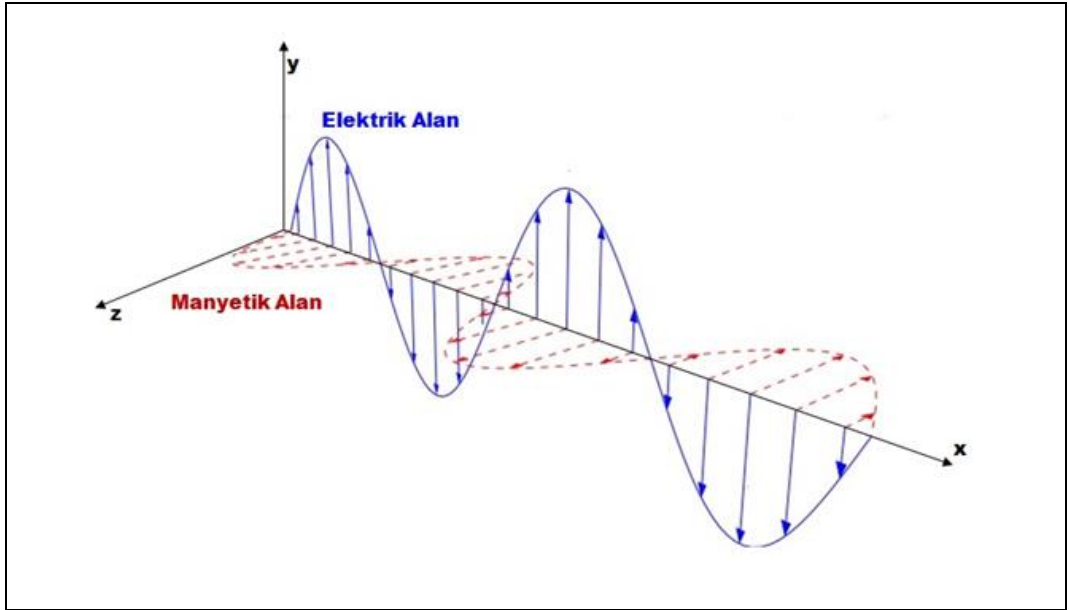
Dönme ekseni	Manyetik alana paralel düzlem	$D^2(\theta)$ Fonksiyonları
<b>z</b>	<b>xy</b>	$(D^2)(\theta) = (D^2)_{xx}\cos^2\theta + (D^2)_{yy}\sin^2\theta + 2(D^2)_{xy}\sin\theta\cos\theta$
<b>y</b>	<b>xz</b>	$(D^2)(\theta) = (D^2)_{zz}\cos^2\theta + (D^2)_{xx}\sin^2\theta + 2(D^2)_{xz}\sin\theta\cos\theta$
<b>x</b>	<b>yz</b>	$(D^2)(\theta) = (D^2)_{yy}\cos^2\theta + (D^2)_{zz}\sin^2\theta + 2(D^2)_{yz}\sin\theta\cos\theta$



## 3. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 3.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi

Spektroskopi, madde ile elektromanyetik (EM) dalga arasında meydana gelebilecek etkileşmeler sonucunda elde edilen spektral analiz ile moleküllerin, atomların, elektronların ve çekirdeklerin enerji seviyelerinin belirlenmesi tekniğidir. Tekniğin temelinde, maddenin dönme, titreşim, elektronik geçiş, spin veya yörünge hareketine denk gelen belli bir frekanstaki EM dalgayı soğurabilme özelliği bulunmaktadır ve bu her madde için karakteristik bir özelliktir. EM dalga birbirine ve yayılma doğrultusuna dik salınan elektrik alan (E) ve manyetik alan (B) bileşenlerinden meydana gelir (Şekil 3.1). Bu iki salınan alandan biri maddenin karakteristiğine bağlı olarak ya elektrik dipol momentiyile ya da manyetik dipol momentiyile etkileşime girer ve farklı enerji seviyeleri arasında geçişlere neden olur. Buna bağlı olarak mikrodalga bölgesindeki EM dalga, kalıcı bir elektrik dipol momentine sahip molekülle elektrik alan bileşeniyle; manyetik dipol moment içeren bir molekülle manyetik alan bileşeniyle etkileşime girer. EM dalga, foton enerjisi, salınım frekansı veya dalga boyu ile karakterize edilir.



Şekil 3.1: Elektromanyetik dalga.

Enerji ve frekans arasındaki ilişki Planck ilişkisi olarak adlandırılır (Alman fizikçi Max Planck, 1900),

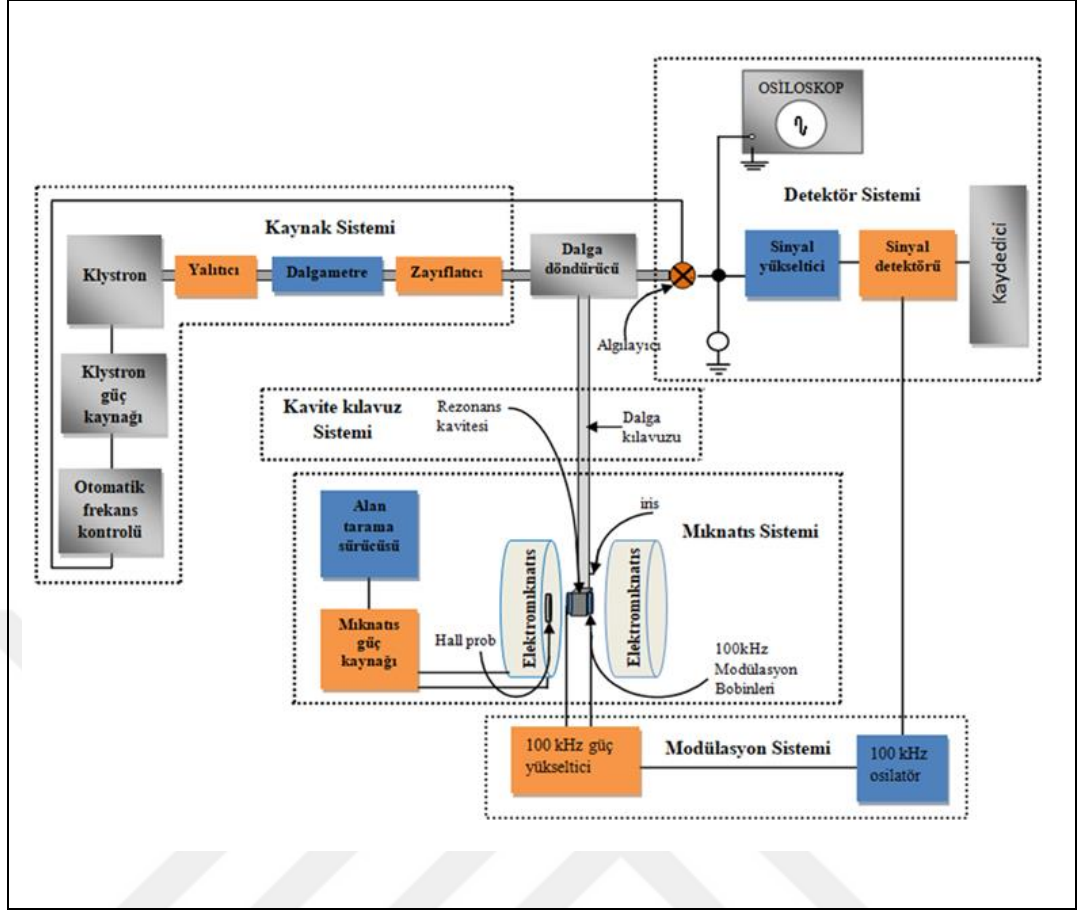
$$E = h\nu \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir.  $h$ , Planck sabiti ( $6.62606957(29) \times 10^{-34} J.s$ ) ve  $\nu$ , elektromanyetik salınımların frekansıdır. Planck sabiti, kuantum mekaniğinde bir kuantum eylemi anlamına gelen ve bir fotonun enerjisi ( $E$ ) ile ilişkili elektromanyetik dalganın frekansı  $\nu$  arasındaki orantılılık sabiti olan fiziksel bir sabittir. Frekans  $\nu$ , dalga boyu  $\lambda$  ve ışık hızı  $c$  olmak üzere  $\lambda\nu = c$  ile ilişkili olduğundan, elektromanyetik dalgayı  $\nu$ ,  $\lambda$  ve  $E$  cinsinden ifade edebiliriz.

Bu bilgiler ışığında, Elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi, manyetik moment taşıyan eşleşmemiş elektronların bulunduğu çeşitli sistemlerin salınan bir manyetik alanla etkileşmesiyle (mikrodalganın manyetik alan bileşeni) elektron seviyeleri arasında geçişlere neden olması olarak tanımlanır. Bu tür sistemler paramanyetik olarak adlandırılır, bu nedenle "elektron paramanyetik rezonans" adı verilir. Kural gereği, seviye yarılması elektron manyetik momentleri ile etkileşime giren statik bir manyetik alandan (**mıknatısların ürettiği manyetik alan**) kaynaklanır; ancak, sıfır manyetik alanda bile sistem içindeki etkileşimler nedeniyle bazı seviyeler bölünebilir.

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) 1944 yılında Kazan'da Rus fizikçi E. Zavoisky [43] tarafından keşfedildi. Elektron paramanyetik rezonansının ilk gözlemi radyo frekans aralığında yapıldı ve Zavoisky' nin sonuçları Frenkel [65] tarafından paramanyetik rezonans absorpsiyonu olarak yorumlandı. Daha sonra daha yüksek frekanslarda yapılan deneyler, yüksek frekansların ve yüksek manyetik alanların kullanımının avantajını gösterdi. 9 GHz (X-bandı) 50 yıldan fazla bir süredir ana çalışma frekansı olarak kalırken, artık 95 GHz (W-bandı) ve hatta daha yüksek frekanslarda EPR çalışmaları yapmak mümkündür. Yüksek frekanslara gitmenin temel nedeni, yüksek hassasiyet ve elde edilebilen yüksek spektral çözünürlüktür. İlk husus, ince tabakalar, nano yapılar veya biyofiziksel ve biyokimyasal problemler gibi küçük miktarlarda malzeme mevcut olduğunda önemlidir ve ikincisi, 9 GHz'lik EPR frekansında üst üste binen spektrumları çözmek için büyük bir öneme sahiptir.

Genel olarak bir EPR spektroskopisinin blok şeması Şekil 3.2'de gösterildiği gibidir ve spektroskopiyi meydana getiren sistem parçaları şu şekilde sıralanır;



Şekil 3.2: Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisinin blok şeması.

Kaynak sistemi, bu kısım malzemeye gönderilecek olan belli frekanstaki elektromanyetik dalganın üretildiği kısımdır. Bu kısımdaki her parça rezonans kavitesiyle uyumlu belli frekanstaki mikrodalga enerjisini elde etmek için kullanılmıştır.

Kavite-kılavuz sistemi, üretilen mikrodalga enerjisinin rezonans kavitesine taşınabilmesi için gerekli parçaların olduğu kısımdır.

Mıknatıs sistemi, eşleşmemiş elektronların enerji seviyelerini birbirinden ayırmak için dışarıdan uygulanacak olan statik manyetik alanın üretildiği kısımdır.

Modülasyon- Detektör sistemi, rezonans kavitesinden numuneyle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalga enerjini detekte eden ve belli çıkış prosedüründen sonra sonucun EPR spektrumu elde etmek amacıyla bir bilgisayara gönderildiği kısımdır.

Kaynak Sistemi; Klystron, mikro dalga frekans aralığında elektromanyetik dalganın üretildiği elektron tüpüdür. Burada elektron belli bir potansiyel altında hızlandırılır ve elektronların hızlarındaki bu değişim onların elektromanyetik dalga yayınlanmasına neden olur. Meydana gelen elektromanyetik dalganın frekans aralığı,

kullanılan klaystron kavitesinin etkin hacmine bağı olarak 1.5 Ghz ile 140 Ghz aralığında değişim gösteren elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine denk düşmektedir.

Klaystron kavitesinin hacmi, rezonans kavitesinin içine konulan örnekle rezonans şartını meydana getirebilecek mikrodalga frekansını üretecek şekilde tasarlanmalıdır. EPR ölçümlerinde değişen manyetik alan, sabit frekans rezonans şartı olduğu için klaystron sabit değerde frekans üretmelidir. Bunun içinde otomatik frekans kontrol sistemi kullanılmaktadır. Klaystronda üretilen mikrodalga enerjisinin frekansındaki değişimleri en aza indirmek için de yalıtıcı olarak adlandırılan tek yönlü ilettime sahip bir devre elemanı kullanılır. Dalga metre ile üretilen mikrodalğanın frekansı veya dalga boyu ölçülür. Zayıflatıcı olarak adlandırılan devre elemanı ile (ATTENUATOR) rezonans kavitesindeki örnek üzerine düşürülen mikrodalga enerjisinin şiddeti kontrol edilir. Mikrodalga enerjisinin şiddeti mW ya da dB olarak ayarlanır. Isınmayı önlemek için sistem su ile soğutulur.

Kavite-Kılavuz Sistemi; Klaystronda üretilen mikrodalga, dalga döndürücü aracılığıyla dalga kılavuzuna oradan da rezonans kavitesine gelir. Dalga kılavuzu ile rezonans kavitesi arasındaki empedans uyumu iris aracılığıyla ayarlanır.

Rezonans kavitesi, elektromanyetik dalga ile numunenin etkileşime girdiğı dikdörtgen prizma veya silindirik biçimde ve sıcaklık genişleme katsayısı küçük olan bir malzemedен tasarlanmış bir hücredir. Rezonans kavitesinde, gelen mikrodalğanın elektrik alan bileşenin minimum manyetik alan bileşenin maksimum olduğu ve numunenin yerleştirildiğı bir boşluk bulunmaktadır. Bu boşluk kavitenin merkezindedir ve mikrodalğanın manyetik alan bileşenin statik manyetik alan bileşenine dik olduğu bu boşlukta manyetik enerji soğurulması maksimumdur.

Mıknatıs Sistemi; EPR ölçümlerinde rezonans koşulunun sağlanması için gerekli olan dış manyetik alanın üretildiğı sistem mıknatıs sistemidir. Bu sistem, iki çift ferromanyetik malzeme üzerine sarılmış bobinden elde edilen bir elektromıknatıstır. Bir DC akım kaynağı tarafından beslenen mıknatıstan yaklaşık 0 – 2 T aralığında değişen manyetik alan elde edilebilir. Elde edilen manyetik alan iki elektromıknatıstan birine sabitlenmiş Hall-prob tarafından kontrol edilir.

Modülasyon ve algılama sistemi; Kaviteye gelen mikrodalğanın bir kısmı numune tarafından soğrulur. Kaviteden yansıyan dalga, dalga döndürücü aracılığıyla detektöre gönderilir. Detektörde yansıyan bu dalga ile orantılı bir elektrik akımı meydana gelir. Rezonans kavitesinde rezonans olayı gerçekleştiğinde yansıyan

mikrodalganın şiddetindeki değişim detektör akımında da gözlemlenir. Akımdaki bu değişim detektör gürültü katkısıyla algılanır. Gürültü katkısını ortadan kaldırmak için modülasyon bobinleri aracılığıyla 100 kHz gibi düşük frekansta elde edilen manyetik alan modülasyonundan faydalanılır. Bu durumda doğrusal olarak değişen statik manyetik alan üzerine genliği rezonans çizgi genişliğinden oldukça küçük olan bir sinüsoidal bir sinyal uygulanmış olur. Bu durumda numune rezonansta veya rezonansa yaklaştığında algılanan (detect) sinyal modülasyon frekansında olacaktır. Detektörden gelen sinyal Faz Duyarlı Algılayıcı Devresinde (FDD) alt ve üst geçirgen süzgeçlerle ayırt edilir. FDD, iki girişli bir çıkışlı elektronik bir devredir. Detektörün bir girişine detektör sinyal yükselticisini çıkışı, diğer girişine de modülasyon bobinlerini süren sinyal uygulanır. FDD' nin filtreli çıkışı, iki sinyalin hem genliği hem de faz farkı ile orantılıdır. FDD' nin çıkışı doğrultulur bilgisayara gönderilerek EPR spektrumu çizilir [37], [53], [54].

### 3.2. Titreşimli Örnek Manyetometresi

Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM (Vibrating Sample Magnetometer)) tekniği, manyetik numunelerin manyetik momentini ölçmek için kullanılan bir tekniktir. Bu tekniğin temel çalışma prensibi, titreşimli bir numune manyetometresinin değişen bir manyetik akının bir bobinde bir voltaj indüklemesidir. Zamana bağlı indüklenen voltaj

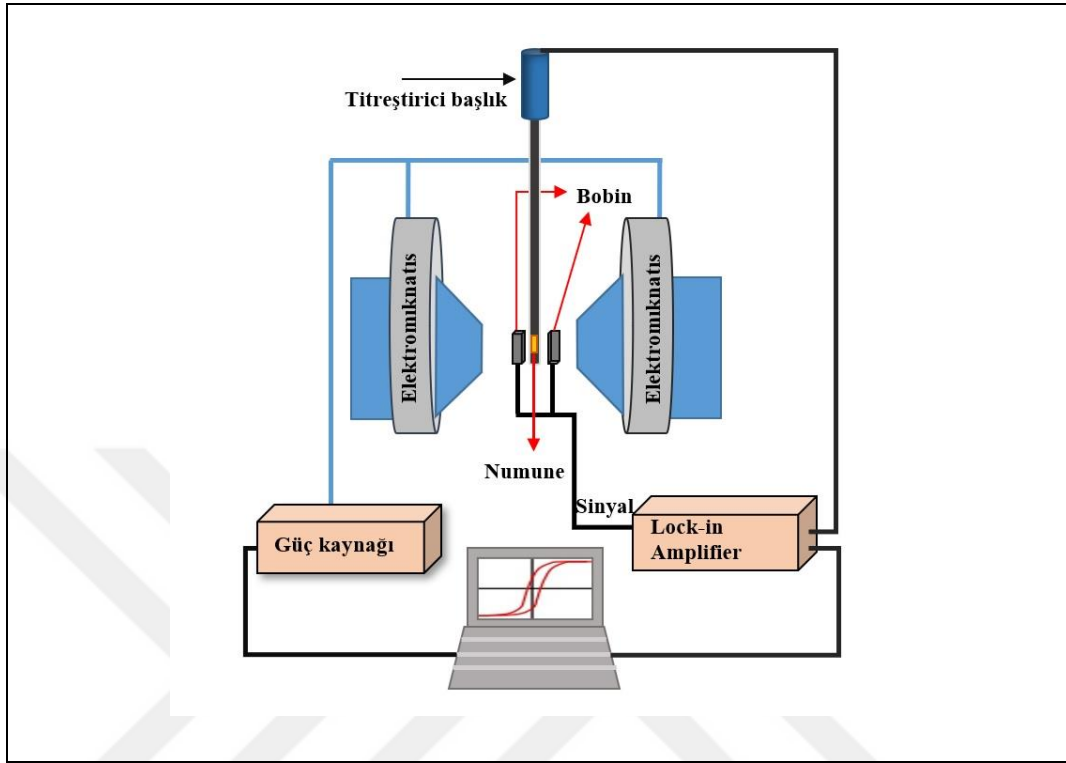
$$V_{bobin} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Denklemdaki,  $\Phi$ , alıcı bobinin manyetik akısı, z, örneğin bobine göre dikey konumu ve t, zamandır. Sinüzoidal olarak salınan bir numune konumu için voltaj,

$$V_{bobin} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir ve buradaki C bir bağlantı sabiti, m numunenin DC manyetik momenti, A salınımın genliği ve f salınımın frekansıdır. Manyetik moment,

algılama bobininden sinüzoidal voltaj katsayısının ölçülmesiyle elde edilir [66]. VSM sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) blok şeması.

VSM sisteminin en üstünde  $0.1 \text{ Hz}$  ile  $5 \text{ kHz}$  aralığındaki frekanslarda mekanik bir titreşim üretebilen titreştirici bir başlık bulunmaktadır. Maksimum genlikli titreşim  $1 \text{ Hz}$ 'de  $7 \text{ mm}$ 'dir ve artan frekansla azalır. Titreşen başlığa bir çubuk sabitlenir ve numune çubuğun ucuna yerleştirilir.

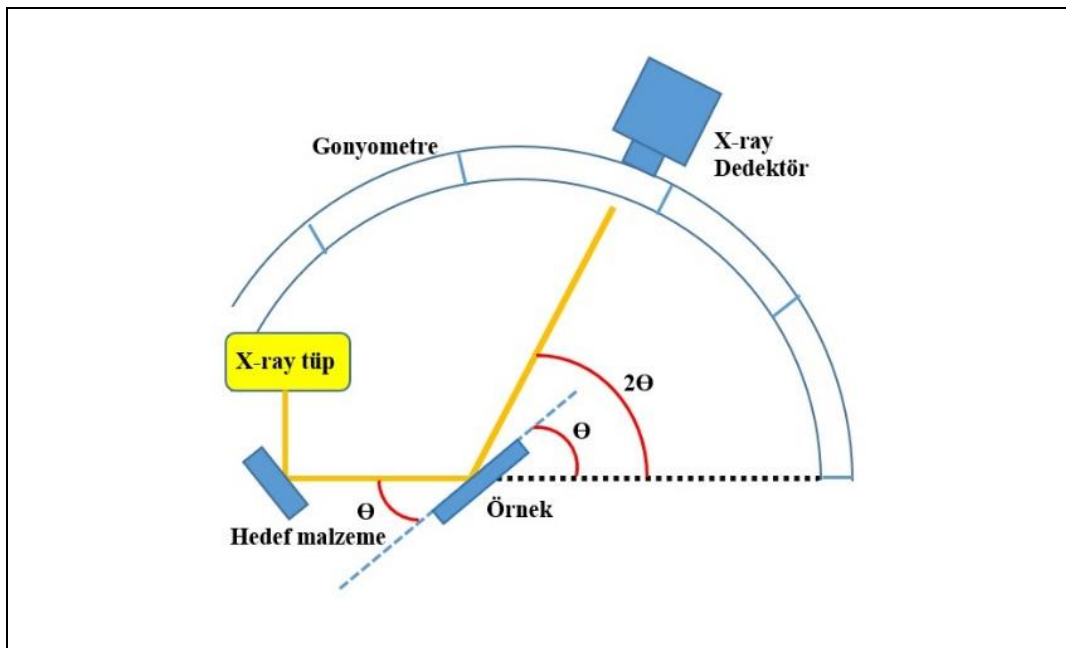
Manyetik alanı oluşturmak için sistemde elektromıknatisler (veya bobin) manyetik alan kaynağı olarak kullanılabilir [67]. Bu, VSM için gerekli olan manyetik alan kaynağının iki gereksinimi karşılamalıdır;

- i) Manyetik alan, çalışılan numuneyi manyetik doygunluğa (saturation) taşıyacak kadar olmalıdır.
- ii) Manyetik alan, homojen olmalıdır. Aksi takdirde, alan gradyanları hatalı sonuçlara yol açan titreşimi değiştirecek kuvvetleri tetikleyecektir.

Sistemdeki numune ile mıknatısların kutupları arasına yerleştirilen bobinler, homojen manyetik alan tarafından mıknatıslanan numunenin titreştirici başlıkla belli bir frekansla titreştirilmesiyle üzerinde voltaj indükler. Bobinlerde indüklenen voltaj sinyali Lock in Amplifier iletilir. Lock in Amplifier' den bilgisayara bilgi iletilir ve bilgisayardaki yazılım aracılığıyla spektrum değerleri elde edilir. Sistem, manyetik alanın değişimini ve bobinlerde oluşan sinyali ölçmeyi kontrol eden bir bilgisayar tarafından yönlendirilir. Ölçüm sonucunda *emu* biriminde manyetizasyon eğrileri elde edilmiş olur.

### 3.3. X- Işınları Kırınımı

X- Işınları Kırınımı spektroskopisi (X-Ray Diffraction), düzenli yapıdaki kristallerin atomik veya moleküler yapısını analiz etmek için kullanılan tahribatsız bir tekniktir. X- ışınları kırınımı (XRD) tekniğinin çıkış noktası, X-ışınlarının ilk keşfinden sonra, Max von Laue ve arkadaşları tarafından 1912 yılında, kristallerde kırınım olayının keşfedilmesi ve baba-oğul Bragg'lerin yaptığı çalışmalar sonucu buldukları Bragg yasasıdır [68]. Bu yasaya göre numune üzerine gelen X ışınlarının kırılma açısı ve uzunluğu, kristalin atomlarının katman aralıklarına bağlı olarak değişmesidir.



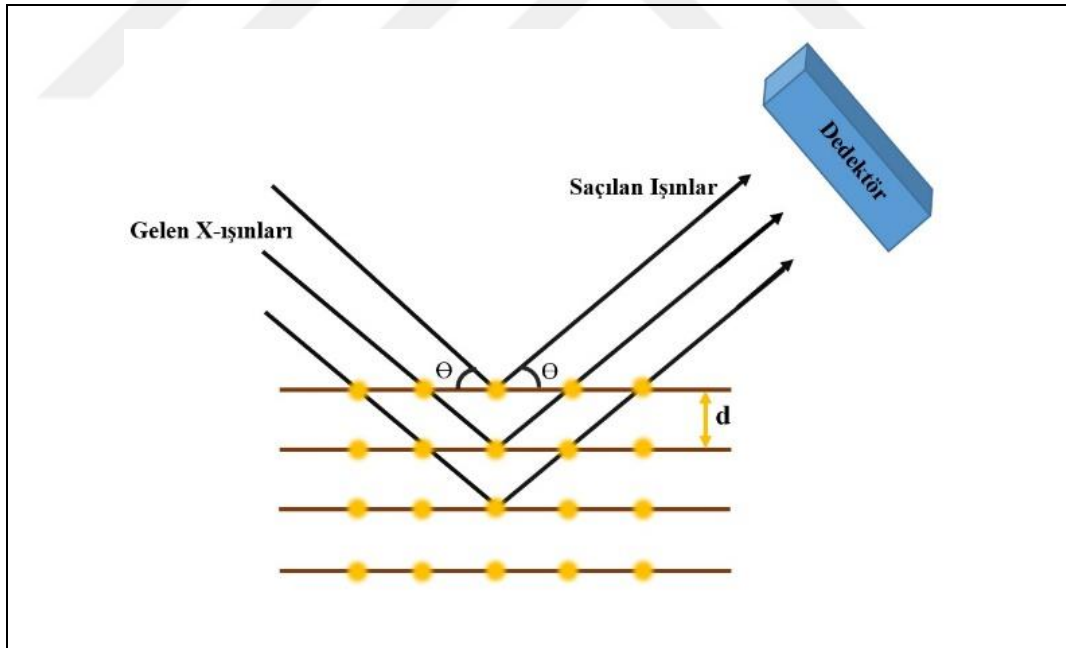
Şekil 3.4: X- Işınları Kırınımı şematik diyagramı.

X ışınları kırınımında, bir katot ışını tüpü tarafından üretilen X ışınları kullanılır. Üretilen X ışını tek renkli radyasyon elde etmek için filtrelenir ve konsantre hale gelebilmesi için paralelleştirilir ve son olarak numune üzerine gönderilir (Şekil 3.4).

Numune üzerine gelen X ışınların, numune ile etkileşmesi sonucunda numunenin atomlarından saçılma meydana gelir. Bu saçılma sonucunda X- ışınları ya birbirlerini etkileyerek yıkıcı girişim yaparlar ve yok olurlar ya da belli açılarda belli bir faz içinde birleşerek dalga yoğunluğunu arttırarak yapıcı girişim gerçekleştirirler. Yapıcı girişim durumuna kırınım denir ve sonucunda difraksiyon deseni meydana gelir [69]. Bragg yasasının koşullarının sağlandığı bu durum aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.4)$$

Bu eşitliğe göre,  $n$  tam sayı,  $\lambda$ , x- ışını dalga boyu,  $d$ , kırınımı oluşturan düzlemler arası boşluk,  $\theta$ , kırınım açısıdır. Bragg yasası, x ışını dalga boyunun kristalin kırılma açısı ve kafes aralığı ile arasındaki ilişkiyi gösterir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: X ışınının kristalin atomları üzerinde kırınımı

Dedektör meydana gelen X ışını sinyallerini kaydeder daha sonra bir bilgisayar aracılığıyla veriyi işler ve XRD spektrumunu verir. Kırınım gerçekleştiği yapıcı girişim yönleri kristalin birim hücre boyutuna ve şekline bağlıdır. Kırınım bağlı olduğu

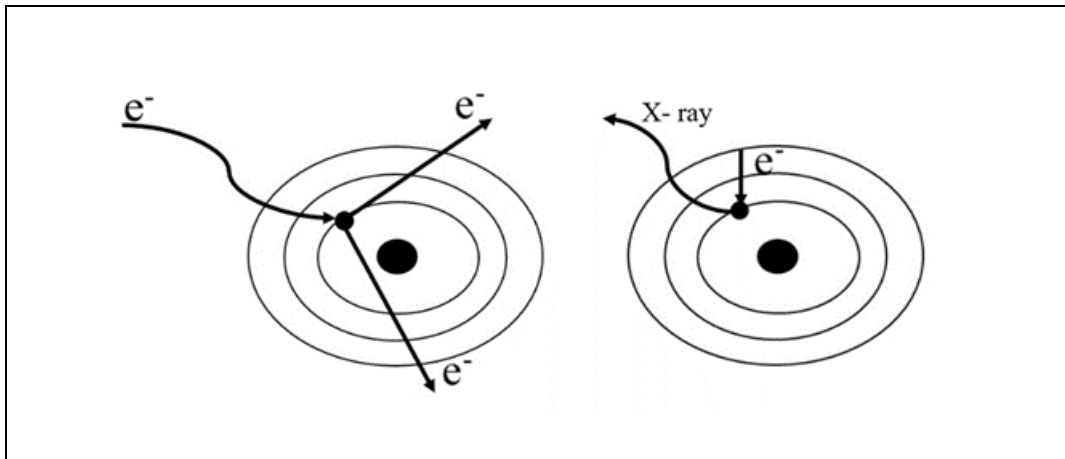
bu parametreler kristal kusuru, ortalama tane boyutu ve diğerkristale ait yapısal parametreler hakkında bilgi elde edilmesine imkân sağlar. X ışını kırınım modeli, her kristal için karakteristik özellik gösterir ve kristalin parmak izidir. XRD analiz yöntemiyle kristalin yapısal analizi yapılır ve karakterizasyonu açıklanır.

### 3.4. Enerji Dağılım Spektroskopisi

Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), veya EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)) malzeme analizinde en sık kullanılan kimyasal analiz tekniklerinden biridir. Taramalı Elektron Mikroskopuna (Scanning Electron Microscope (SEM)) ek olarak kullanılır. Analiz dakikalar içinde gerçekleşir ve spektrum kolayca yorumlanabilir.

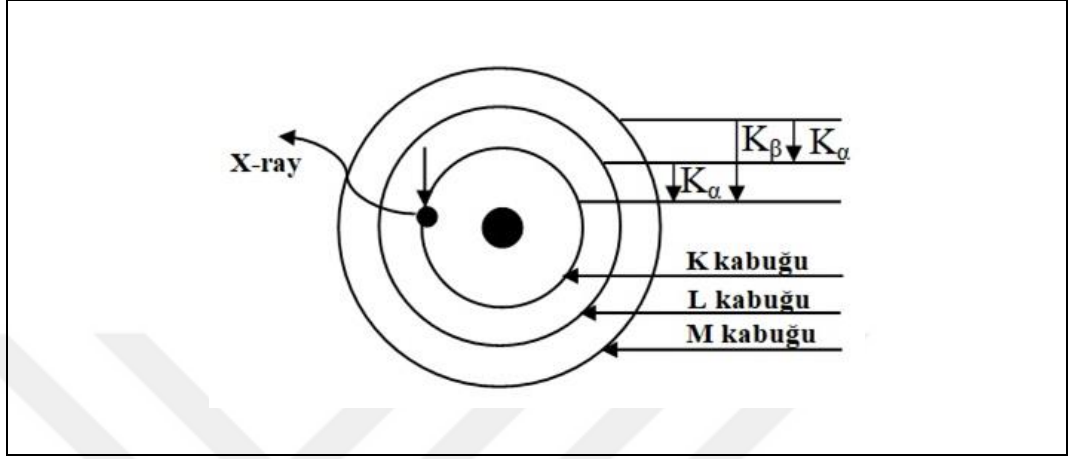
EDX analizinde, bir elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucu meydana gelen karakteristik X ışınlarından faydalanılır. Malzeme ile elektron demetinin etkileşimi sonucunda karakteristik X ışınlarının dışında ikincil ve geri saçılan elektron, Auger elektronları dahil olmak üzere farklı radyasyon süreçleri meydana gelir [70].

Karakteristik X ışını üretim süreci numune üzerine gelen elektron demetinin bir iç kabuk elektronu koparmasıyla başlar. Bu uyarılmış durumda, iç kabukta açılan boşluğa bir üst kabuktan elektron düşer ve elektron kabukları arasındaki farka eşit bir X-ray ışını açığa çıkar (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: X-ışını üretimi iki aşamada gerçekleşir, iç kabukta boşluk oluşumu(solda), ardından daha yüksek kabuktaki elektronun alt kabuktaki boşluğa geçişiyle X-ışını üretimi göstermektedir (sağda).

Üretilen X ışınının adlandırılması, uyarılmanın etkisiyle iç kabuktan kopan elektronun kabuğunun (K, L, M ve N) adından alınır. Boşluğa geçen elektron, düştüğü boşluğun üzerindeki kabuk sayısını belirtmek için bir yunan harfi ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) kullanılarak gösterilir (Şekil 3.7).



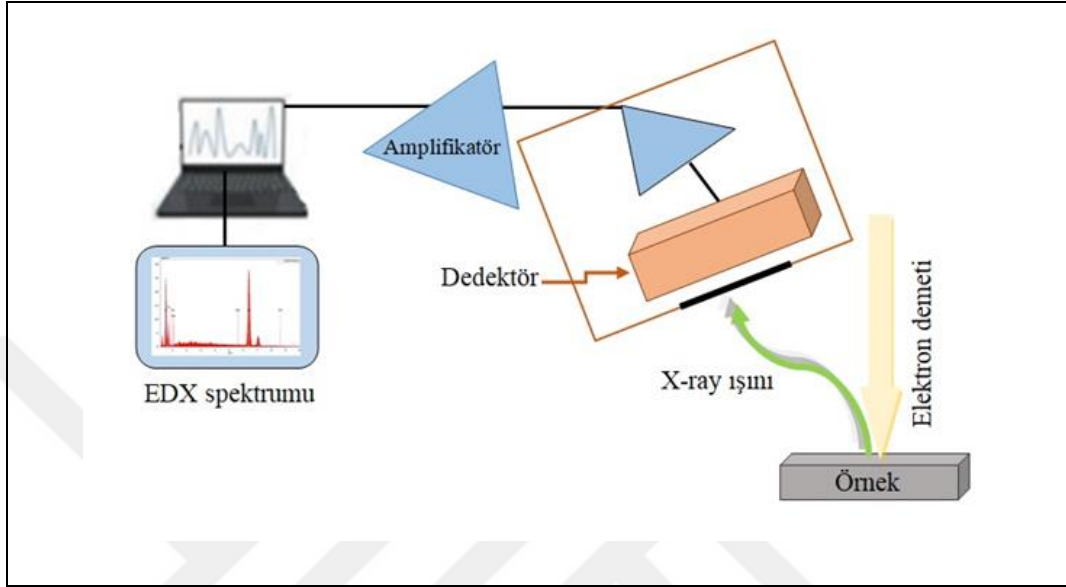
Şekil 3.7: Boşluk kabuğunu ve sayı kabuk değerini temel alan X-ışını isimlendirmesi, üst kabuktaki elektronun alt kabuktaki boşluğu doldurmak için gelişini göstermektedir. Diyagramdaki temsil bir  $K_{\alpha}$  geçişi için çizilmiştir.

Elde edilen X ışınları, bir enerji dağıtıcı (energy dispersive) analiz cihazı kullanılarak tespit edilir. Bu, genellikle bir SiLi dedektörüdür veya bazen Germanyum dedektörde olabilir.

Elektron demetinin üç temel özelliği vardır. Nokta boyutu, hızlanma potansiyeli ve ışın akımıdır [71]. Nokta boyutundaki değişim analiz için karşılaştırılabilecek bir etkiye sahip değildir. Elektron demetinin hız potansiyelindeki değişim ise X ışın üretimi üzerinde etkilidir. Daha yüksek enerjili elektronlar, daha verimli X ışınları üretimi sağlar ve yüksek enerjili X ışınlarını uyarabilir. X ışınları, gelen elektron enerjisinden daha yüksek bir enerjiyle oluşturulamaz. Fakat hızlanma potansiyelinin artırılması, elektronların numuneye nüfuz edişini artırır ve numune hacminin genişlemesine sebep olur. Bu uzaysal çözünürlüğü bozar ve genellikle arka plan sinyalini artırır.

Yeterli X ışını üretimi için elektron demetinin akımı artırılmalıdır, bu durumda etkili kazanç elde edilir. Akım miktarını sınırlayan faktörler arasında dedektör ölü zamanı ve numune ısınması vardır. Dedektör ölü zamanı, dedektörün X ışınlarını ölçmediği sürenin yüzdesidir.

X ışınları numune yüzeyinden tüm açılarda üretilir fakat aktif olarak toplanamaz bundan dolayı X ışınlarını verimli bir şekilde toplamak için geniş bir açı gereklidir. Bu, dedektörün alanını arttırarak ve onu numuneye yaklaştırılarak sağlanır. En yaygın olarak kullanılan EDX' nin blok şeması Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX) blok şeması.

X ışını üretiminde, numune yüzeyine gelen ışınların geliş açısı ve numunenin eğim açısı önemli derece EDX spektrumunu etkiler. Eğim açısı arttıkça, etkileşim hacmi yüzeye biraz daha yaklaştırılır. Maksimum X ışını yoğunluğu, numunenin yüzeyine doksan derece bir başlangıç açısında (Take-off angle) meydana gelir. Sıçrama ya da başlangıç açısı (Take-off angle), numune yüzeyi ile analiz edilen noktadan gelen çizgi ve dedektörün merkezi arasındaki açıdır. X ışını yoğunluğu, başlangıç açısı kosinüsüne göre değiştiğinden, X ışını sinyali küçük başlangıç açılarında çok düşer. Bundan dolayı küçük başlangıç açılarından kaçınılmalıdır. Başlangıç açısı eğim açısına bağlıdır. Dedektör konumu, eğim ve başlangıç açıları dikkate alınarak ayarlanmalıdır.

X ışınları, SiLi veya Ge dedektöründe elektron hole üretimi ile tespit edilir [4]. Üretilen hole çiftlerinin sayısı, gelen X ışınının enerjisiyle orantılıdır. Dedektörde, üretilen X ışınları için üretilen elektron hole çiftlerinin sayısında istatistiksel bir varyasyon vardır bu da tepe yüksekliklerinin normal dağılımına neden olur. X ışınları, tepe yüksekliğine veya darbe yüksekliğine göre sıralanır. Dedektördeki diğer faktörlerde tepe şeklini etkiler. Tipik olarak dedektörün üst yüzeyinde bir ölü bölge oluşur. Bu yüzeye yakın bölgelerde tuzakların (trap) oluşumuna neden olur. Tuzaklar,

elektronlar arasındaki akımı azaltmak için taşıyıcılarla birleşir. Bu, tepe noktasının normal dağılımı üzerine düşük enerjili bir kuyruk olarak yansır.

SiLi dedektörünün bir başka özelliği kaçış tepe noktalarıdır. Gelen X ışını tarafından bir silikon  $K_{\alpha}$ -X ışını üretilir ve dedektörden kaçarsa, elektron hole üretimi için mevcut toplam enerji, silikon X ışınının 1.74' KeV si kadar daha küçük olacaktır. Kaçışlar normalde dedektörün yüzeyinde meydana gelir. Kaçış zirveleri normal olarak gerçek zirvenin yüzde birkaçı mertebesinde ve spektrumdan çıkarılarak düzeltilir [72].

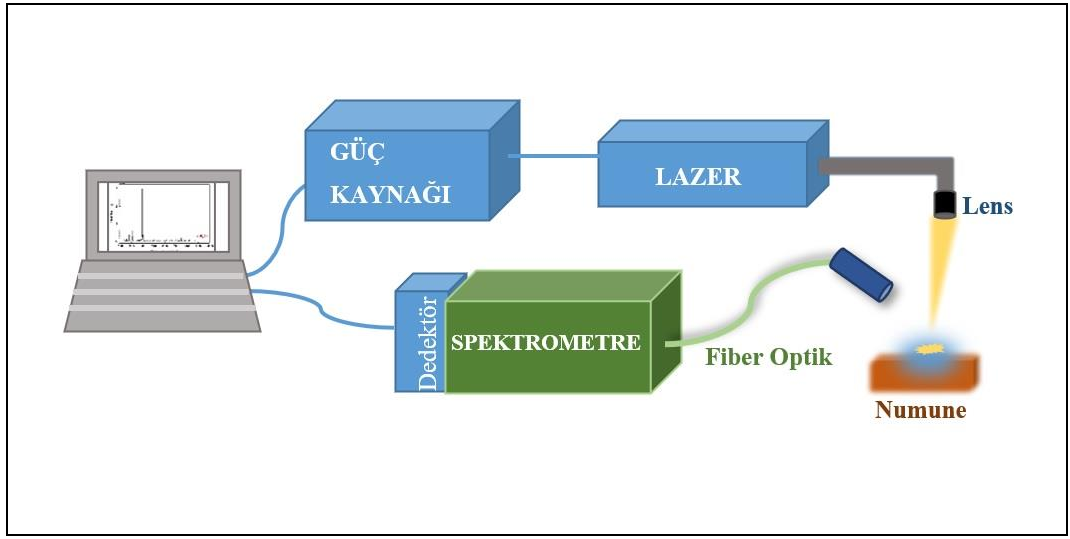
Son olarak, dedektörden elde edilen sinyal bilgisayara aktırılır. Burada kullanılan programa aracılığıyla X ışınlarının sayısı olan EDX tepe noktalarının alanı entegre edilir. Arka plan sinyalleri çıkarılır. Bu sinyaller, elektron demetinin çekirdekle esnek olmayan etkileşimi sonucunda sürekliliğinden dolayı kuantum seviyeleri tarafından tanımlanmayan X ışınlarıdır. Buna ek olarak X ışınlarının bir noktadan geldiği ve numunenin homojen olduğu kabul edilir. Ve bazı düzeltmelerde yapılarak spektrum elde edilir.

### **3.5. Lazerle Oluşturulmalı Plazma Spektroskopisi**

Lazerle oluşturmalı plazma spektroskopisi (LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy), bir atomik emisyon spektroskopisidir. LIBS'in temeli, atomların uyarılmış durumlarının temel durumlarına dönerken yaydığı ışığın her elementin karakteristik özelliğini taşıma prensibine dayanmaktadır. Atomların uyarılmasında geleneksel olarak kullanılan kaynaklar ışık veya yüksek sıcaklık plazması olabilir [73]. LIBS tekniğinde ise, numuneyi atomize etmek için lazer darbesi kullanır ve atomik emisyon oluşumu sağlar.

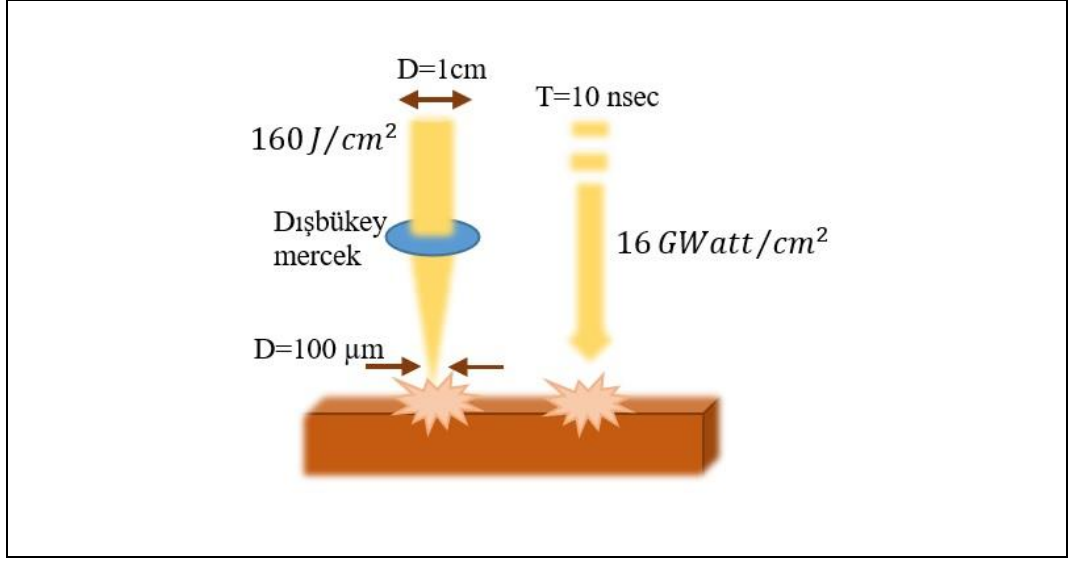
LIBS tekniğinde, lazer darbesiyle malzeme yüzeyinin küçük bir kısmında kısa ömürlü bir plazma meydana gelir. Plazma ortamında uyarılmış ve temel durum atomları ve iyonları, serbest elektron bulunur. Plazma ortamından yayılan ışık bir fiber optik tarafından spektrometreye yönlendirilir ve burada analiz edilir [74].

LIBS sistemi lazer, numune ve spektrometre olmak üzere üç ana kısımdan meydana gelmektedir. Kontrol sistemi genellikle zamanlamayı ve spektrum yakalamayı yönetmek için kullanılır. En yaygın olarak kullanılan LIBS'in şematik gösterimi Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



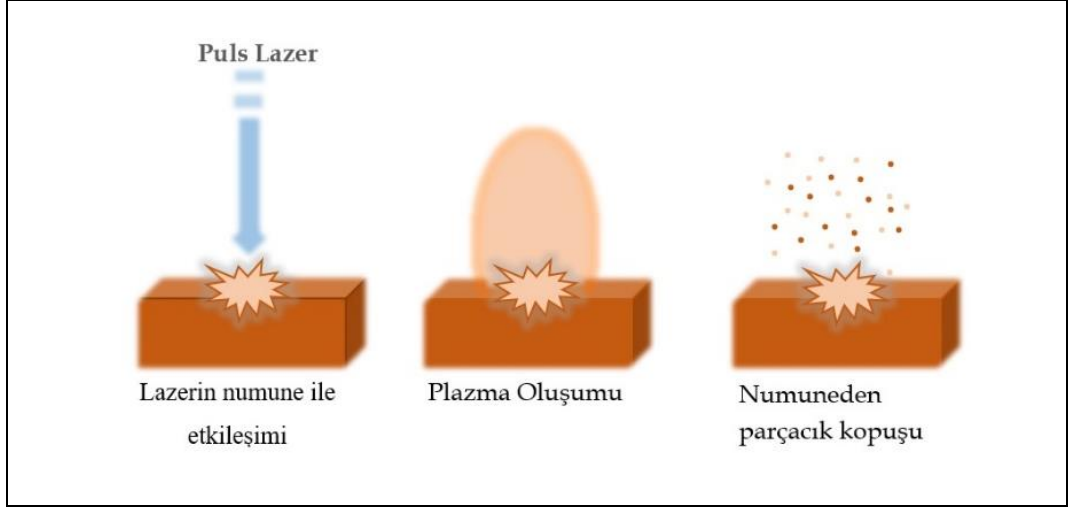
Şekil 3.9: Lazerle oluşturulmuş plazma spektroskopisi (LIBS) blok şeması.

LIBS sisteminde, plazma oluşturmak için lazer ışığı kullanılır. Plazma ortamını elde etmek için enerji yoğunluğunun bir eşik değeri vardır. Bu değer lazer dalga boyunun numune yüzeyi absorpsiyon katsayısına bağlıdır [73]. Örneğin katılara göre sıvılarda plazma oluşturmak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 3.10'da lazer enerjisinin, lazer gücünün ve odaklanmanın yüzeyde plazma oluşturma etkisi gösterilmektedir. 1 cm çapındaki bir lazer ışını bir dışbükey mercekle tarafından 100  $\mu m$  çapındaki bir lazer ışını olarak yoğunlaştırıldığında, odaklanan ışığın enerjisi  $160 J/cm^2$  iken, lazerin puls süresi 10 ns olduğunda şiddet  $16 GWatt/cm^2$  olacaktır. Bu iki durum da plazma ortamını elde etmek için gerekli olan eşik değeri koşulu sağlanmıştır. En çok kullanılan Nd: YAG lazer temel dalga boyu 1064 nm ve darbe süresi 10 ns'dir. Nd: YAG lazerin herhangi bir gaz kaynağı yoktur ve kapalı döngü soğutma sistemi vardır. Bu lazerin çalıştırılması kolay, sistemsel dizilimi basit, verimliliği yüksektir.



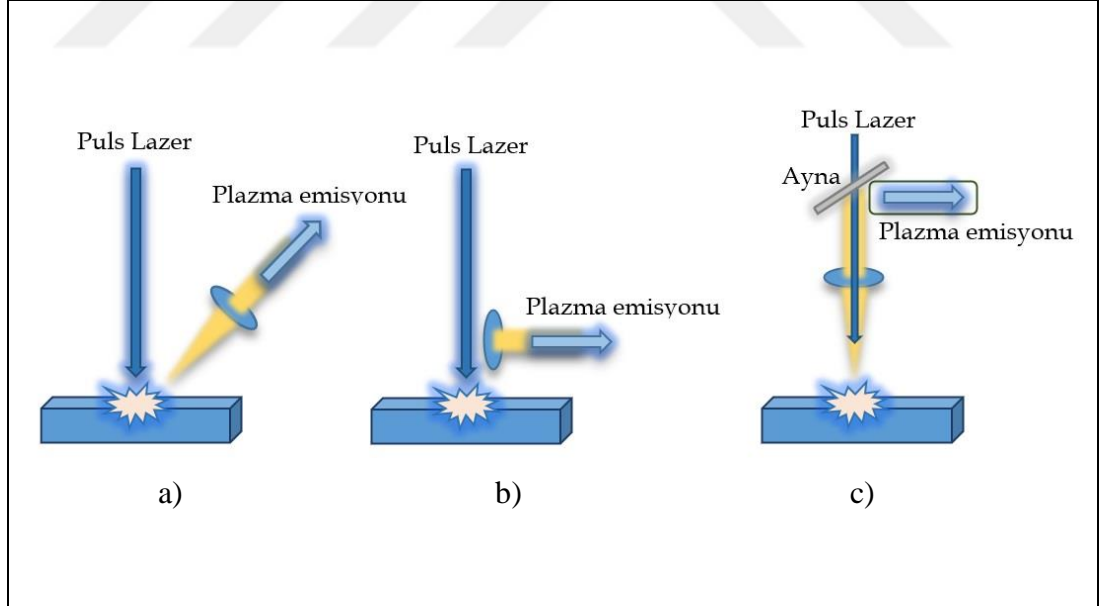
Şekil 3.10: Lazerin mercek ile odaklanma etkisi ve lazerin darbe etkisi.

Bir lazer numene ile etkileştiğinde, numunenin atomları temel durumlarından uyarılma durumlarına geçiş yaparlar ve lazer atımı kesildiğinde atomlar temel durumlarına dönerken ortama yayılan fotonların yaydığı ışık iç yüzeyden dış yüzeye doğru gerçek boyutu birkaç milimetre olan bir plazma oluşturmaya başlar [75]. Plazma oluşum aşaması breakdown olarak adlandırılır. Plazma oluşumundan sonra plazma yayılımı ve soğurması meydana gelir. En son durumda ise numuneden parçacık kopuşu yani ablasyon, aşınma meydana gelir [76]. Şekil 3.11'deki şematik gösterim lazerin numune ile etkileşme aşamalarını göstermektedir. Bu süreçte malzemenin yüzeyinde aşınmalar gözlemlenebilir. Emisyon plazma bulutunun içinde oluşmaya başlar ve sonra yüzeyden dışarı doğru genişler. Optik tasarımına bağlı olarak yayılan emisyon farklı zamanlarda yakalanabilir. Numene yüzeyine gelen lazer ışığı ile emisyonu yakalayan optik arasında herhangi bir açı olabilir, ancak genellikle bu açı  $30^\circ - 45^\circ$  dercedir ve temsili Şekil 3.12 a)'da gösterilmiştir. Fakat bazı tasarımlarda bu açı  $0^\circ$  veya  $90^\circ$  (eş eksenli veya ortogonal) olarak da kullanılabilir ve temsili Şekil 3.12 b) ve c)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11: Lazerin malzemeyle etkileşme aşamaları

Lazerin numuneyle etkileşimden sonra yaklaşık  $0.5 \mu sn$ 'de yüzeyden  $\sim 0.3 mm$  uzaklıkta plazma gözlenmeye başlanır ve plazma  $12 \mu sn$  de soğumaya başlar. Plazma ömrünün bu kadar kısa olmasından dolayı anlık yayılan ışığı yakalamak için dedektörün zamansal kontrolü çok önemlidir.



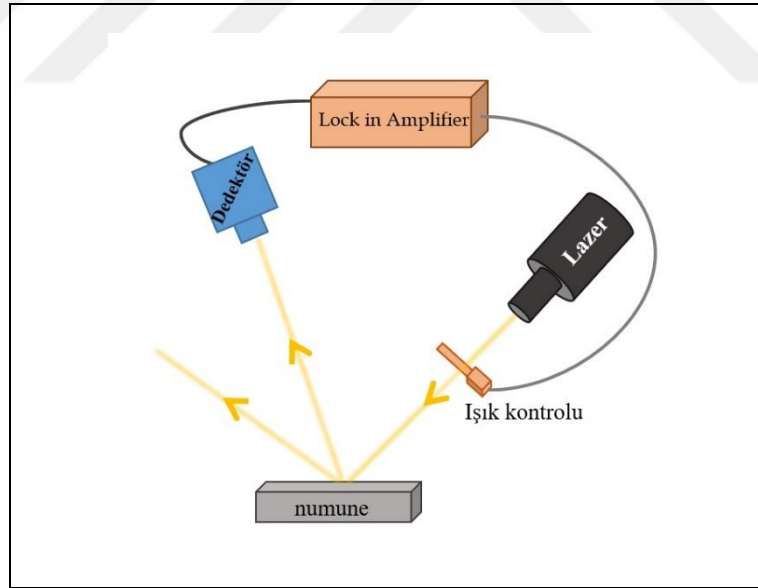
Şekil 3.12: Plazma emisyonunun a)  $30^\circ - 45^\circ$ , b)  $90^\circ$ , c)  $0^\circ$  derecedeki konfigürasyonu.

Spektrometrede bir foto sensör ve verileri işleyen bir bilgisayar vardır. Spektrometre uygun çözünürlük ve hassasiyete sahip olmalıdır. Ayrıca plazma oluşmandan sonraki  $0.1 \mu sn$  deki sürekli ışık yayılım sürecini de plazma

emisyondan ayırması gerekmektedir. LIBS için gerekli olan dalga boyu aralığı çoğu elementin algılanabilmesi için UV'den görünür bölge aralığına kadardır. LIBS araştırmalarında, kullanım alanlarına göre spektrumların analiz edilmesinde birçok çeşit (MonkGilliesion, Echelle, Ebert Fastie, Czerny Turner, Littrow) spektrometre kullanılmaktadır [77]-[79]. Bunların içinden en çok kullanılan Echelle, yüksek çözünürlük ve geniş bant aralığına sahiptir ve her element analizi için kullanılır. Czerny Turner ise dar dalga boyu aralığında ve yüksek çözünürlük için sınırlı element analizlerinde kullanılır.

### 3.6. Fotolüminesans

Bir malzeme (yarıiletken veya yalıtkan) üzerine radyasyon (X-ışını, ultraviyole, kızılötesi, görünür bölge) gönderildiğinde bu radyasyon malzeme tarafından soğurulur ve enerjisi gelen radyasyondan daha az olan bir radyasyon emisyonu meydana gelir. Bu olaya lüminesans denir.



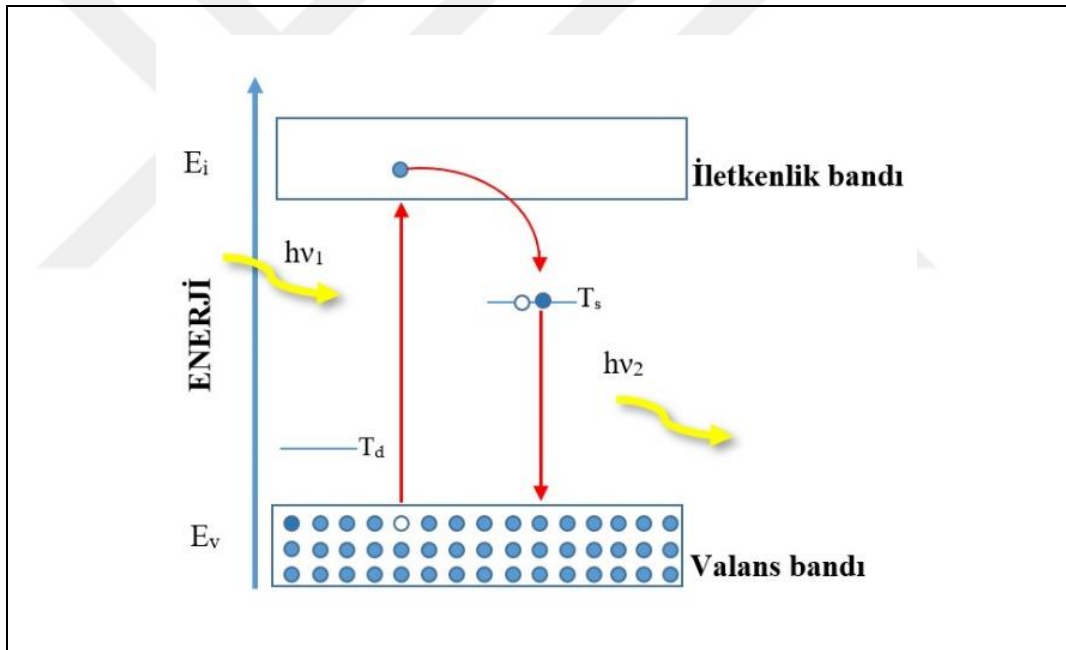
Şekil 3.13: Fotolüminesans tekniğinin şematik gösterimi.

Lüminesans olayı, malzemeyi uyaran kaynağa göre isimlendirilmektedir. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- i) Fotolüminesans: Malzemenin UV- IR ve görünür bölgedeki ışık kaynağı ile uyarılması.

- ii) Radyolüminesans: Malzemenin X-ışını, beta, gama ışınlarıyla uyarılması.
- iii) Termolüminesans: Malzemenin bir radyasyon kaynağıyla ısı yoluyla uyarılmasıdır.
- iv) Tribolüminesans: Malzemenin sürtünme yoluyla uyarılması.
- v) Katodolüminesans: Malzemenin yüksek enerjili elektronlarla uyarılması.

Fotolüminesans tekniğinde, yarıiletken kristal lazer kaynağına maruz bırakılır. Malzemenin valans elektronları uyarılmanın etkisiyle iletim bandına geçerler. Elektronlar uyarılma seviyelerinden tekrar temel durumlarına geri dönerken tuzaklar tarafından yakalanır ve elektron deşik çiftleri meydana gelir bu durumda ortama enerji salınır. Buna fotolüminesans denir. Yayılan ışığın enerjisi uyarılmış ve temel durum arasındaki enerji farkına bağlıdır. Salınan enerji tuzak seviyesi hakkında bilgi verir.



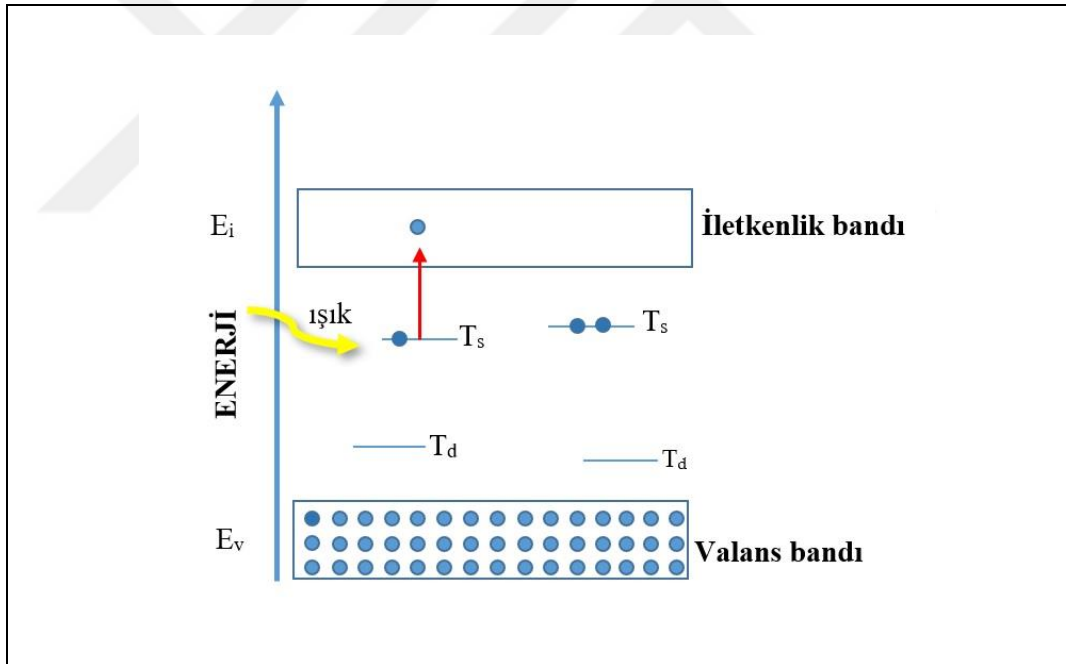
Şekil 3.14: Fotolüminesansın fiziksel sürecinin şematik gösterimi.

### 3.7. Işık Uyarımlı Akım Geçiş Akım Spektroskopisi

Işık Uyarımlı Akım Geçiş Spektroskopisi (Photo-Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS)), yarıiletken numunelerde kusurların elektronik özelliklerini belirlemede kullanılan bir tekniktir. Hem akseptör(alıcı) hem de donör (verici) seviyeleri tespit edilebilir fakat tanımlayamaz. Yarıiletken malzemelerde termal

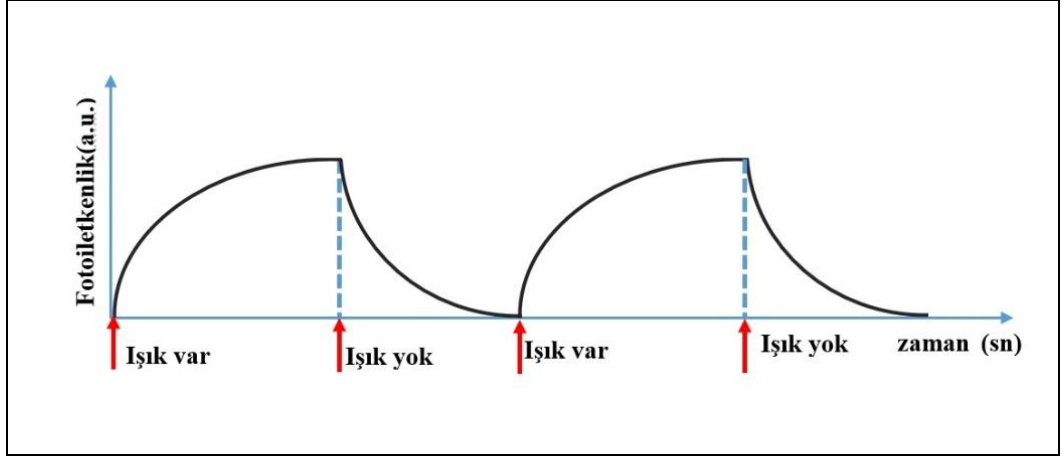
uyarımlar, uyarılmış elektronlar ve deşikler yarıiletken kafes içerisinde serbestçe hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunurlar. Serbest taşıyıcıların yoğunluğu yarıiletken malzemenin katkılı ve katkısız olmasına bağlı olarak değişir. PICTS, tuzaklardan kaynaklanan derin enerji seviyelerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan tekniklerdendir biridir.

PICTS'de beyaz ışık kaynağı kullanılır. Beyaz ışık, monokromotordan geçilerek numunenin tuzaklarındaki elektronları iletim bandına geçirebilecek dalga boyundaki ışık seçilir. Işık numune üzerine gönderilir. Bu durumda tuzaklardaki elektronlar iletim bandına geçer ve uygulanan bias ile iletim bandındaki elektronların oluşturdukları akım ile ışık kapatıldığında elektronların eski durumlarına geri dönüşlerindeki eksponansiyel bir azalma davranışı sergileyen akım bir yazılım aracılığıyla takip edilir [80]. Bu eksponansiyel eğri üzerinde belirli zamanlarda akım değerleri bir yazılım aracılığıyla okunur ve emisyon hızı olarak adlandırılan değer hesaplanır.



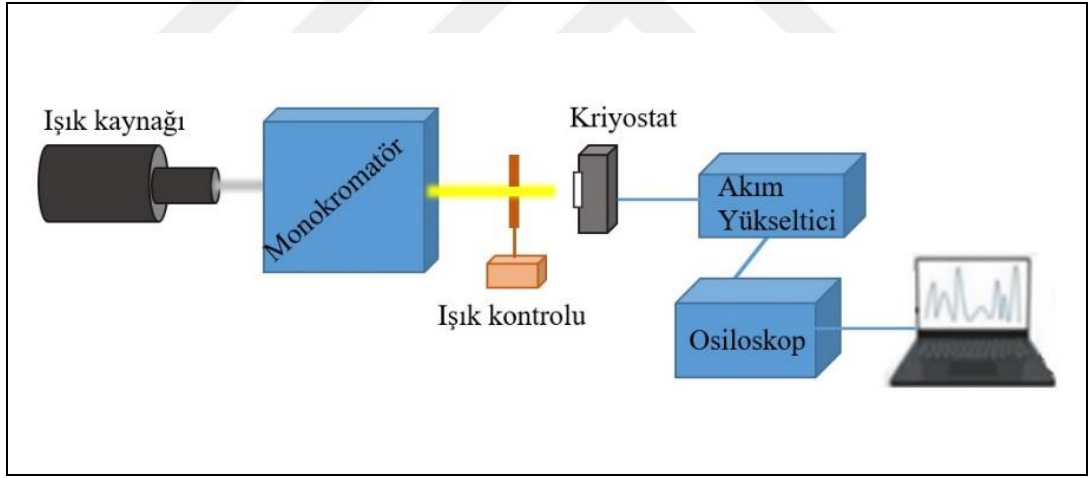
Şekil 3.15: Tuzak enerji seviyesinin ışık ile uyarılması.

PICTS tekniğinde ışıklı ve ışiksiz durumlarda akımın zamana göre şematik gösterimi Şekil 3.16'da gösterilmektedir.



Şekil 3.16: PICTS tekniğinde ışıklı ve ışıksız durumlarda akımın zamana göre değişimi.

Işık Uyarımlı Akım Geçiş Spektroskopisi, ışık kaynağı, yüksek kazançlı, düşük gürültülü bir akım yükselticisi, bir dijital osiloskop ve bir sıvı nitrojen kriyostatından meydana gelir. Sistemin şematik diyagramı Şekil 3.17’de gösterilmektedir.



Şekil 3.17: Işık Uyarımlı Akım Geçiş Spektroskopisinin şematik diyagramı.

### 3.8. Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible)

Işık madde ile etkileşime girdiğinde bir kısmı saçılır, bir kısmı maddenin atomları tarafından soğurulur bir kısmı da yansır. Bu fiziksel olaylar maddeyi optik özellikleri açısından incelememize olanak sağlar. Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible Spectroscopy), ışığın malzemeden geçtikten sonra

şiddetinin ölçülmesidir. Bu ölçümlerle optik geçirgenlik spektrumları elde edilir ve bu spektrumlar üzerinden optik soğurma kat sayısı hesaplanarak elde edilir.

Bu spektroskopik tekniğin çalışma prensibi, Lambert -Beer eşitliğine göre maddenin tek dalga boyundaki (monokromatik) ışınları soğurmasına dayanır. Bu yasaya göre, malzeme üzerine  $I_0$  şiddetinde paralel monokromotörden geçirilmiş bir ışık gönderildiğinde, malzemedeki, soğurucu atomlar ışığın bir kısmını soğurur ve ışığın şiddetinin üstel olarak azalmasına neden olur. Aynı zamanda ışığın, malzeme içerisinde aldığı yolda ne kadar uzun ise soğurulması da o kadar çok olur ve bu durumda da geçen ışığın şiddeti üstel olarak azalır ve

$$I = I_0 x e^{-\alpha d} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir.  $I_0$ , gelen ışık şiddeti,  $I$  geçen ışık  $I$  şiddeti,  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $d$  (cm) malzemenin kalınlığını ifade eder. Malzemedен çıkan ışığın  $I$  gelen ışığa  $I_0$  bölümü geçirgenlik  $T$ ' yi verir ve

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (3.6)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (3.6)'nın ln dönüşümü yapıldığında

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha d \quad (3.7)$$

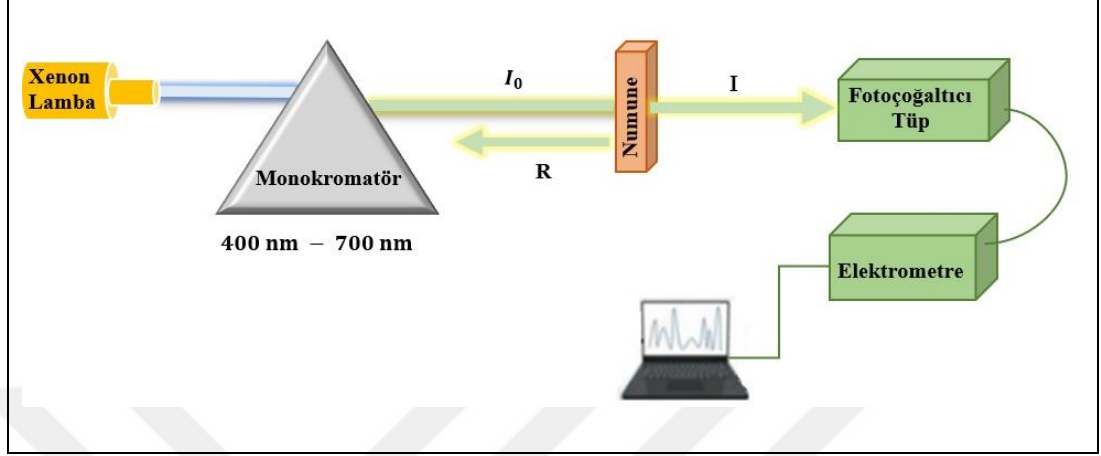
Olur. Soğurma katsayısı

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir.

Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisinin çalışma prensibi, beyaz ışık kaynağından yayılan ışık, monokromatör (dalga boyu seçici) aracılığıyla tek bir dalga boyundaki ışığa dönüştürülür ve malzeme üzerine yönlendirilir. Malzemedен geçen ışık, fotoçoğaltıcı tüp aracılığıyla voltaj sinyaline dönüştürülür ve elektrometre

aracılığıyla elektrik sinyaline dönüştürölüp bir bilgisayar programıyla spektrumlar elde edilir. Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisinin şematik gösterimi Şekil 3.18’de gösterilmiştir.



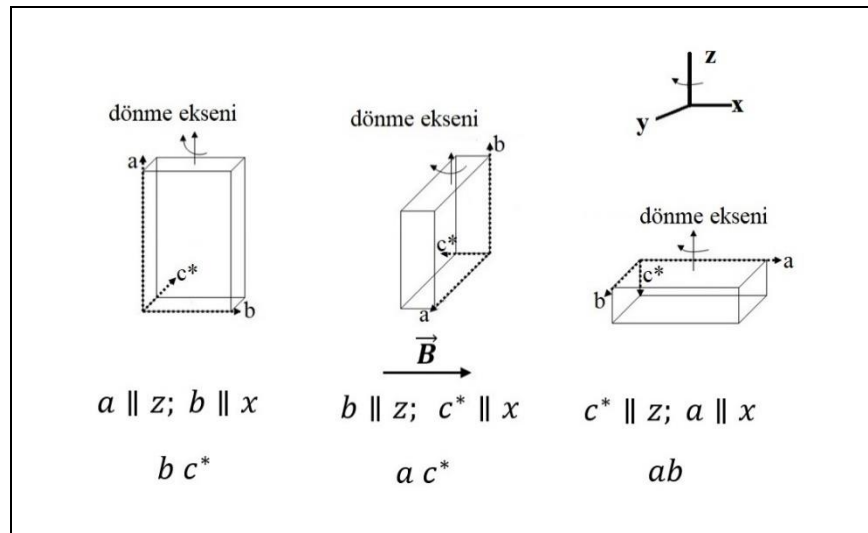
Şekil 3.18: Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi şematik diyagramı.

## 4.BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Mn Katkılı ve katkısız $TlInS_2$ Yarıiletken kristalin EPR Çalışması

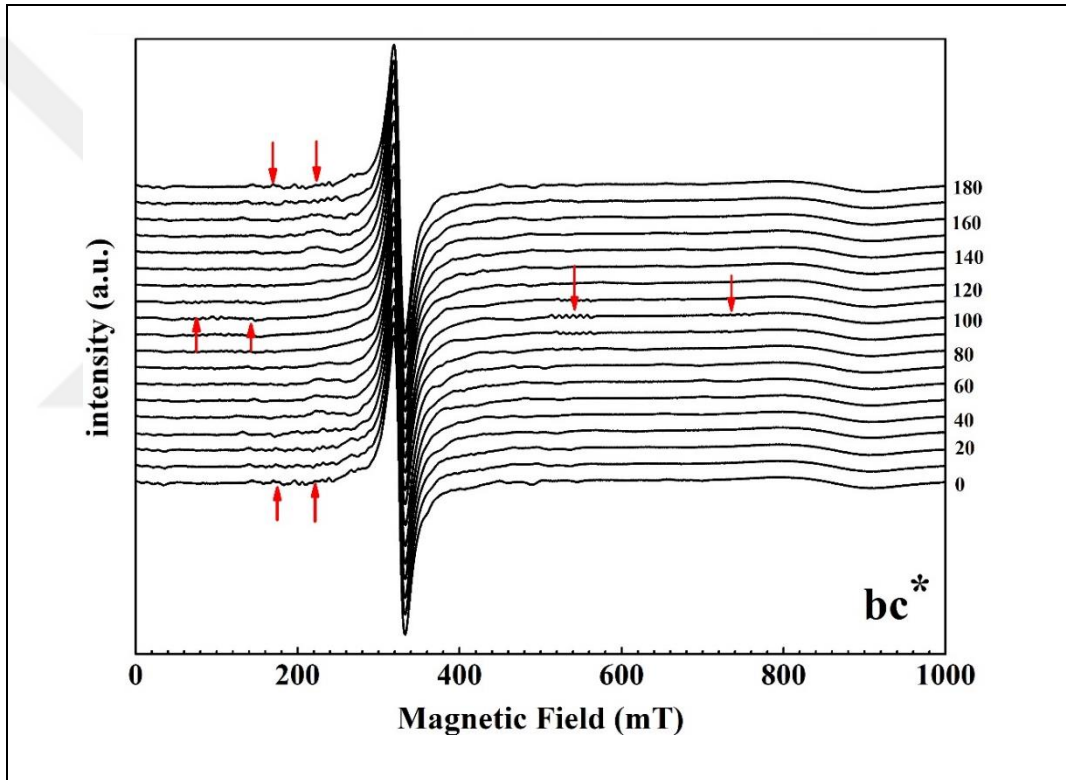
Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin manyetik özelliklerini açığa çıkarmak için X-band (9.12 GHz) Jeol JES FA 300 model Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi kullanıldı. Ölçüm esnasında uygulanan statik manyetik alan  $0 - 1000 \text{ mT}$  aralığında, sıcaklık ise  $\sim 100 \text{ K}$  ve  $\sim 300 \text{ K}$  değerlerinde gerçekleştirildi. Modülasyon frekansı 100 kHz, rezonans kavitesi TE – 011 modlu silindirik bir kavite ve uygulanan mikrodalga gücü ise 6.99 mW'dır. Kristal, silikon gres kullanılarak 4 mm çapında bir kuvars çubuğa tutturularak kaviteye yerleştirildi. Kristalin başlangıç düzlemi, gonyometrenin sıfırına denk gelecek şekilde yerleştirilip, hizalanıp hizalanmadığı kavite penceresinden bakılarak gözle kontrol edildi. Kristalin üç farklı düzlemdeki açılal değişimleri, kristal, karşılıklı üç dikey eksen ( $a$ ,  $b$ ,  $c^*$ ) boyunca  $0^\circ$  dan  $180^\circ$  'ye kadar döndürülerek kaydedildi (Şekil 4.1).

$TlInS_2$  yarıiletken kristalin kristalografik eksenini  $b$ , simetri dönme eksenine paraleldir;  $a$  eksenini kristalin katman düzlemi olan  $ab$  düzleminde bulunur ve  $b$  eksenine diktir.  $c^*$  eksenini ise hem  $a$  hem de  $b$  eksenine karşılıklı olarak diktir [81].



Şekil 4.1: Birbirine dik üç eksen tanımlama ve deneysel döndürme şekilleri.

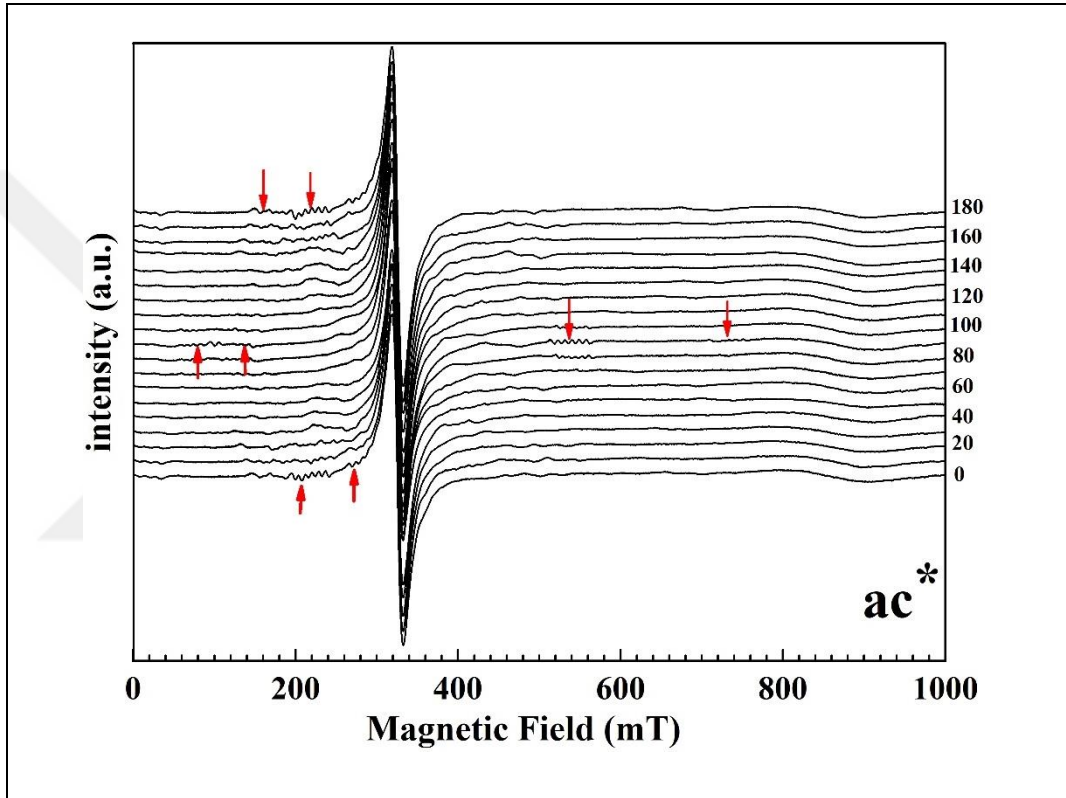
Mn katkıli  $TlInS_2$  kristaline ait oda sıcaklığında X- Band EPR spektrometresiyle  $bc^*$ ,  $ac^*$  ve  $ab$  düzlemlerinde oda sıcaklığında alınan spektrumların yığın grafikleri sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Üç grafikte de 326,02 mT civarında geniş ve simetrik şekilde izotropik rezonans piki görülmektedir. Bu pikin  $g$  değeri 1.9982, tepeden tepeye genişliği  $\Delta H_{pp} = 14.89 \text{ mT}$  ve pikin çizgi genişliği ise yaklaşık  $23.514 \text{ mT}$  civarındadır [81]. Üç grafikte de bu geniş pikin sağında ve solunda ince yapı etkileşmesinden dolayı bazı açılarda çok açık şekilde kendini gösteren dört tane ve aşırı ince yapı etkileşmesinden dolayı da altıya yarılmış pik grupları görülmektedir.



Şekil 4.2: %0.3 oranında Mn katkıli  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin  $bc^*$  düzleminde oda sıcaklığında rezonans alanının açığı bağımlılığı.

$bc^*$  düzleminde  $b$  ekseninden  $100^\circ$  uzaklıkta (dönme eksenini Şekil 4.1 de gösterilmiştir), dört tane altılı aşırı ince yapı etkileşme piki, geniş pikin hem sağ tarafında hem sol tarafında açıkça ikili grup halinde görülmektedir (Şekil 4.2). Pik gruplarını soldan sağa doğru birden dörde kadar numaralandırırsak,  $bc^*$  düzleminde geniş pikin en sağ taraftaki dört numaralı altılı aşırı ince yapı etkileşme piklerinin,  $110^\circ - 180^\circ$  arasında üç numaralı aşırı ince yapı etkileşme piklerine doğru kaydığını

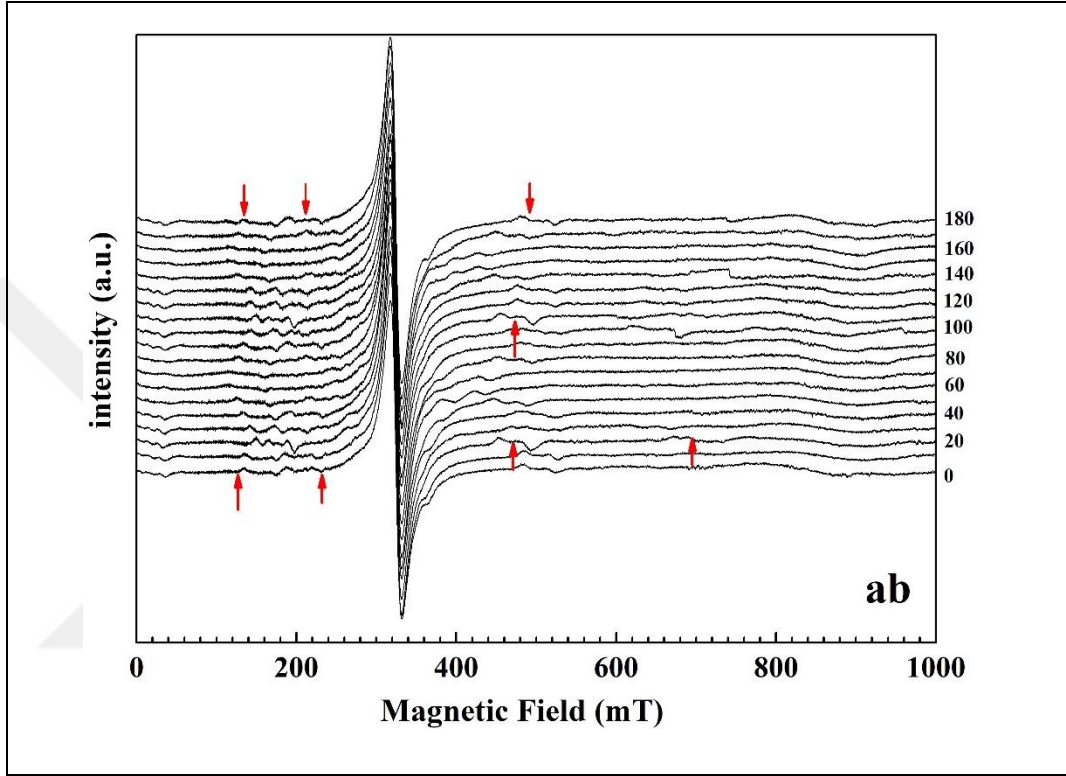
şiddetlerinde ise azalma meydana geldiğini ve belirginliklerini kaybettiklerini ve üç numaralı aşırı ince yapı etkileşme piklerinin ise geniş pike doğru kaydığını ve dağılmaya başladığı görülmektedir.  $b$  ekseninden  $100^\circ$  uzaklıkta geniş pikin sol tarafındaki altılı aşırı ince yapı etkileşme piklerinin birlikte yan yana oldukları  $100^\circ$ 'den  $180^\circ$ 'ye ve  $0^\circ$ 'ye doğru gidildikçe yan yana hareket ederek geniş pike yaklaştıkları ve pik şiddetlerinde azalma meydana geldiği fakat belirginliklerini kaybetmedikleri görülmektedir.



Şekil 4.3: %0.3 oranında Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin  $ac^*$  düzleminde oda sıcaklığında rezonans alanının açığa bağlılığı.

$ac^*$  düzleminde  $a$  ekseninden  $90^\circ$  uzaklıkta (dönme eksenini şekil 4.1 de gösterilmiştir), dört tane altılı aşırı ince yapı etkileşme piki, geniş pikin hem sağ tarafında hem sol tarafında açıkça ikili grup halinde görülmektedir (Şekil 4.3).  $bc^*$  düzleminde olduğu gibi bu düzlemde de pik gruplarını soldan sağa doğru birden dörde kadar numaraladırsak,  $ac^*$  düzleminde geniş pikin en sağ taraftaki dört numaralı altılı aşırı ince yapı etkileşme piklerinin,  $100^\circ - 180^\circ$  arasındaki açılarda üç numaralı aşırı ince yapı etkileşme piklerine doğru kaydığını şiddetlerinde ise azalma meydana geldiğini ve belirginliklerini kaybettiklerini ve üç numaralı grubun ise geniş pike doğru

kaydığını ve dağılmaya başladığı görülmektedir.  $a$  ekseninden  $90^\circ$  uzaklıkta sol taraftaki altılı aşırı ince yapı etkileşme piklerin birlikte yan yana oldukları ve  $90^\circ$ 'den  $180^\circ$ 'ye ve  $0^\circ$ 'ye doğru gidildikçe yan yana hareket ederek geniş pike yaklaştıkları ve pik şiddetlerinde azalma meydana geldiği fakat belirginliklerini kaybetmedikleri görülmektedir.



Şekil 4.4: %0.3 oranında Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin  $ab$  düzleminde oda sıcaklığında rezonans alanının açığa bağımlılığı.

$ab$  düzleminde geniş pikin hem sağında hem de solunda altılı aşırı ince yapı etkileşme pikleri belirgin olmayan bir şekilde dört grup halinde görülmektedir (Şekil 4.4).

Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin manyetik özellikleri EPR tekniği kullanılarak yorumlanmaya çalışılmıştır. Bu teknik aracılığıyla Mn katkısının yarıiletken kristalinin hangi atomunun elektronlarıyla bağ yaptığı, çevresi, çevresinin simetrisi ve yarıiletken kristal atomlarının çekirdekleriyle etkileşime girip girmediği araştırılmıştır. EPR tekniğiyle elde edilen spektrumlardan Mn katkı atomunun kristal yapı içerisinde iki farklı şekilde yerleştiği düşünülmektedir. Birinci yerleşim Mn katkı atomunun örgüde lokalize bir yerde olduğu ikincisi ise Mn katkı atomlarının bir araya gelerek küçük kümeler halinde birleştiği yerlerdir. Birinci yerleşiminin spektrumdaki

karşılığı altı aşırı ince yapı etkileşmesine denk gelen rezonans pikleri, ikinci yerleşiminin spektrumdaki karşılığı ise geniş tek rezonans pikidir.

$TlInS_2$  kristalinin katkısız durumu için hem oda sıcaklığında hem de  $-170^\circ$  deki sıcaklıkta yapılan EPR ölçümlerinde, rezonans pikleri gözlemlenmemiştir. Çünkü kristalin katkısız durumda sistemde eşleşmemiş elektronlar bulunmamaktadır. Manyetik katkı yapıya katkılanırılan Mn atomundan gelmektedir.

Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' teki üç grafikte de görüldüğü gibi 326.02 mT civarında geniş ve simetrik şekilde izotropik rezonans piki görülmektedir. Bu izotropik rezonans pikinin açıdan bağımsız davranışının nedeni, Mn atomlarının kristal içerisinde homojen olarak dağılmadığı ve Mn atomlarının arasındaki manyetik etkileşmelerin ve anizotropiden kaynaklanan çözülmemiş aşırı ince yapı etkileşmeleri olabilir ve kristalin sentezlenmesi sırasında oluşan Mn iyonlarının kümelenmelerinden de kaynaklanabilir. Mn iyonlarının kristalde homojen olarak dağılmadığı rezonans pik genişliğinden yorumlanabilir. Spektrumlardaki geniş rezonans piki dışarıdan uygulanan alan yönü boyunca neredeyse tamamen hizalanmış ferromanyetik olarak (Mn  $d$  elektronlarının arasında etkileşim söz konusudur) çiftleşmiş Mn spinlerinin katkılarında kaynaklanır. Bu etkileşimin artması aşırı ince yapı piklerinin de ortadan kalkmasına neden olur. Bu gözlenen büyük rezonans pikinin açısal bağımlılığının olmaması da Mn katkı iyonlarından meydana gelen kümeleşmenin  $TlInS_2$  kristalinin yarı-izotropik kafes bölgelerinde oluştuğunu gösterir [81].

Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'deki üç spektrumda kırmızı oklarla gösterilen piklerinin Mn atomunun  $Mn^{2+}$  iyonunun paramanyetik merkezlerinden ve  $Mn^{4+}$  iyonunun kümelenmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.  $Mn^{2+}$  iyonu elektronik konfigürasyonu  $3d^5$  ile biten, spin sayısı  $5/2$  olan ve taban durumu her biri  $m_s$  kuantum sayısı ile ifade edilen altı enerji ( $m_s = -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$ ) seviyesinden meydana gelir. Mn nükleer spini ( $I = 5/2$ ) dır ve her enerji seviyesinin nükleer spinle etkileşmesinden dolayı her enerji seviyesi altı aşırı ince yapı bileşenine ayrılmıştır. Ölçümlerde izin verilen geçişler  $\Delta m_s = \pm 1$  ve  $\Delta m_l = 0$  seçim kuralına göre meydana gelir [82], [83]. Uygulanan yüksek manyetik alan altında 5:8:9:8:5'e eşit şiddet oranına sahip ince yapının beş rezonans piki ve bu piklerin her biri de altı aşırı ince yapı pikine bölünür ve toplamda 30 tane pik meydana gelir. Bazı durumlarda aşırı ince yapı piki ayrışamaz

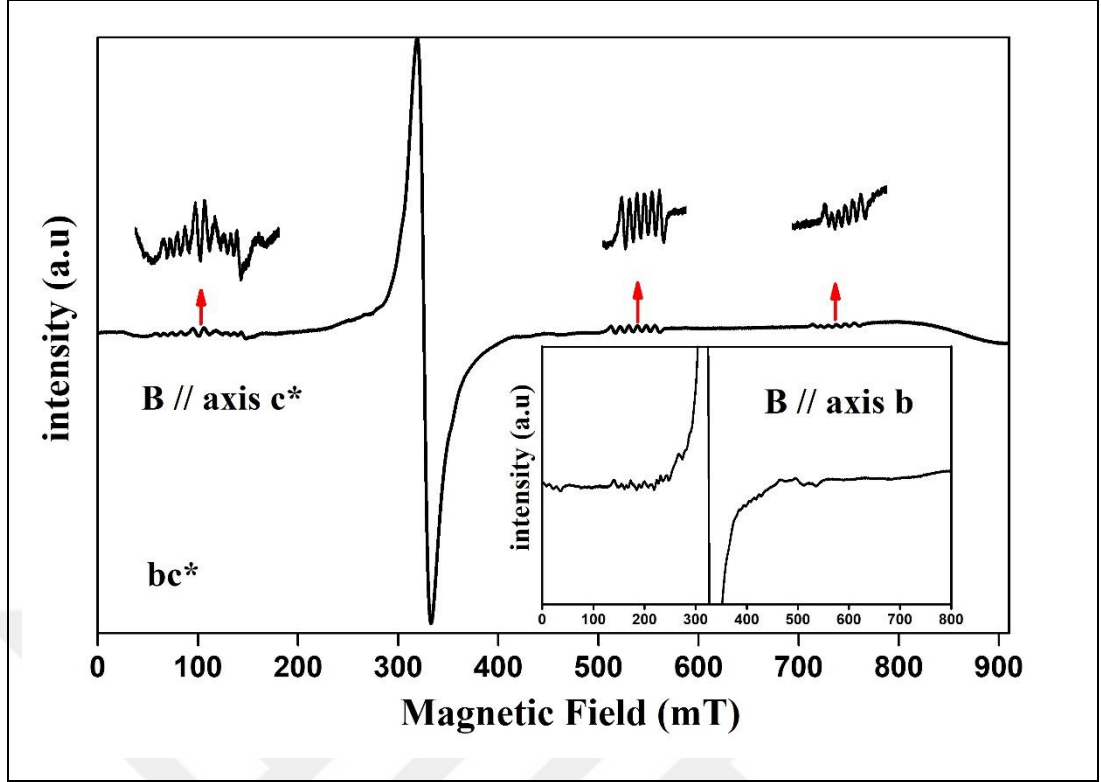
ve tek bir pik şeklinde kendisini gösterir.  $Mn^{2+}$  iyonu için kullanılan spin Hamiltonian denklemi [82], [83];

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \hat{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \hat{D} \cdot \mathbf{S} - g_n \cdot \mu_n \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} \quad (4.1)$$

şeklindedir. Burada  $\hat{g}$ , spektroskopik yarıma tensörü;  $\mu_B$  Bohr magnetonu;  $\mathbf{B}$ , uygulanan manyetik alan;  $\hat{A}$ , aşırı ince yapı (hyperfine) etkileşim tensörü;  $\hat{D}$ , sıfır alan yarıma tensörü;  $g_n$ , çekirdek için  $\hat{g}$  faktörü;  $\mu_n$ , nükleer magnetonu;  $\mathbf{S}$ , elektron spini ( $S = 5/2$ );'dir;  $\mathbf{I}$  nükleer spin ( $I = 5/2$  doğal izotop  $^{55}\text{Mn}$  için). Birinci terim dış manyetik alanla iyonun etkileşmesini temsil eden elektron Zeeman terimi, ikinci terim elektronik spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmesini temsil eden aşırı ince yapı terimi, üçüncü terim elektron spini  $1'$  e eşit ve büyük olan sistemlerde electron spinlerinin kendi aralarındaki etkileşmeden meydana gelen ince yapı terimi, dördüncü terim çekirdeğin manyetik alanla etkileşmesini temsil eden nükleer Zeeman terimidir.

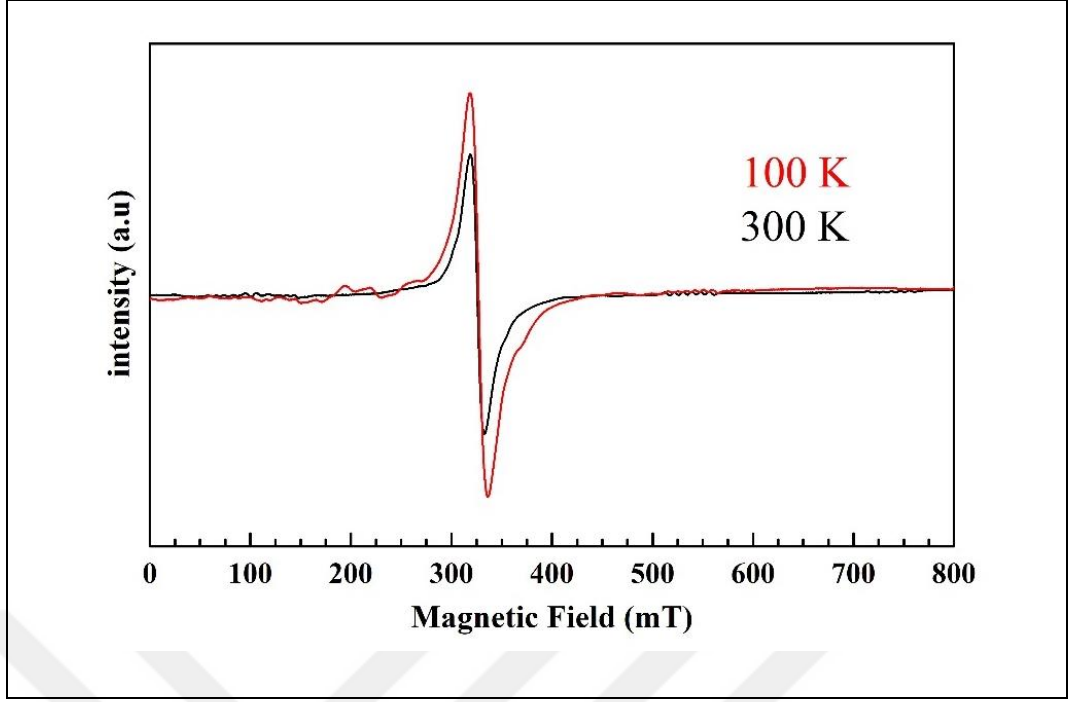
$Mn^{2+}$  iyonun bulunduğu sistemlerde, beş tane ince yapı (sıfır alan  $S > 1/2$ ) bölünmesi ve her bir ince yapının, elektron çekirdek etkileşmesinden dolayı altı tane aşırı ince yapı bölünmesiyle bir site' da toplamda 30 pik tane bulunur. Şekil 4.5'de bakıldığında da bu yarılmalar görülmektedir. Aşırı yapı ince etkileşme pikleri  $Mn^{2+}$  iyonun yarıiletken kristalde lokalize paramanyetik merkezler oluşturduğunu gösterir. Gözlenen aşırı ince yapı etkileşme piklerinin merkez değerleri sırasıyla 76,02 – 124,99 – 535,27 ve 735,51 mT olarak ölçülmüştür. Beşinci aşırı ince etkileşme pikinin geniş rezonans pik aralığının altında kaldığı düşünülmektedir [81].

Şekil 4.5'de  $bc^*$  düzleminde, manyetik alanın  $c^*$  kristalografik eksene paralel olduğu ve iç şekilde ise manyetik alanın  $b$  kristalografik eksenine paralel olduğu, EPR spektrumunu görülmektedir.



Şekil 4.5:  $Mn^{2+}$  iyonlarının oda sıcaklığında  $c^*$  eksenine paralel olması durumu ve aşırı ince yapı piklerinin x10 ile büyütülmesi, iç şekil ise oda sıcaklığında manyetik alanın  $b$  eksenine paralel olduğu durum.

$Mn^{2+}$  iyonlarının konum ve çizgi genişliğinin açısal bağımlılığı Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de sırasıyla gösterilmiştir. Aşırı ince yapı etkileşme piklerinin konumu ve çizgi genişliği,  $0^\circ$  ile  $180^\circ$  arasında kristal eksenlerine manyetik alanın değişmesiyle bağımlılık gösterdiği görülmektedir. Bu bağımlık, aşırı ince yapı etkileşmesinin  $Mn$  katkılı  $TlnS_2$  yarıiletken kristalin kafes bölgelerine yerleşmiş  $Mn^{2+}$  iyonlarının oluşturduğu paramanyetik merkezlerden kaynaklandığını gösterir. Spektrumların analizleri için EPR data processing version 3.3.40 XB kullanıldı. Bu sonuçlara göre geniş rezonans pikin,  $g$  faktörünün değeri 1.9982’dir. Şekil 4.6’de gösterilen spektrumda  $\sim 100K$  ve  $\sim 300K$  deki sıcaklıklarda pikin şiddetinin sıcaklığa bağlı davranışı görülmektedir [81].



Şekil 4.6: %0.3 oranında Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin  $bc^*$  düzleminde  $b$  ekseninden  $96^\circ$  uzaklıkta rezonans pikinin 100K ve 300K'daki davranışı.

XRD çalışmalarının sonucunda, Mn katkı iyonlarının  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinde nasıl lokalize olduğu ortaya konulmuştur. Çalışmanın sonuçlarına göre Mn atomları komşu  $In$  ve  $Tl$  atomlarıyla çevrili bölgede olduğu tahmin edilmiştir. Mn atomu dört elektron vererek  $Mn^{4+}$ 'ye dönüşür.  $Mn^{4+}$  paramanyetik merkezleri, uygulanan dış manyetik alanla  $3d$  kabuğundaki üç elektronun enerji seviyesinde dejenerasyon meydana gelir ve temel elektronik konfigürasyonu  $3d^3$  ( $S = \frac{3}{2}$ ) veya  $3d^14s^2$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) olabilir.

$Mn^{4+}$  iyonu  $3d^3$  ( $S = \frac{3}{2}$ ) durumda ise yörüngede üç elektron vardır. Elektronlar  $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$  şeklindeki dört elektron spin durumdan birinde olabilirler. Seçim kurallarına göre,  $(3/2, 1/2), (1/2, -1/2)$  ve  $(-1/2, -3/2)$  üç geçişe izin verilir ve spektrumda üç rezonans piki meydana gelir.

$Mn^{4+}$  iyonu  $3d^14s^2$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) durumda ise yörünge üzerinde bir tane elektronu  $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ , zeeman seviyeleri arasındaki geçişe benzeyen tekli ince yapı etkileşmesi meydana gelebilir.  $S = \frac{1}{2}$  durumda denklem (1) de yalnızca ilk terim dikkate alınmalı,

$S = \frac{3}{2}$  durumunda ise birinci ve üçüncü terimler dikkate alınmalıdır.  $Mn^{4+}$  iyonun  $S = \frac{3}{2}$  durumu için Spin Hamiltoniyen'i yazalım. Bunun için Denklem (4.1)'deki elektron zeeman etkileşimi ve sıfır alan etkileşimi yazıldı ve diğer Hamilton terimleri kullanılmadı.

$$\hat{H} = \beta [g_{\parallel} S_z H_z + g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y)] + h [D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2)] \quad (4.2)$$

Burada  $h$  Planck sabiti,  $g_{\parallel}$  ve  $g_{\perp}$  sırasıyla  $\hat{g}$  tensörünün paralel ve dik bileşenleri,  $D_i, i = 1, 2, 3$  sıfır alan bölme sabitinin ( $E = \frac{D_1 - D_2}{2}$   $D = \frac{3}{2} D_3$ ) köşegen matris elemanları ve z eksen  $c^*$  eksenine paraleldir. Uygulanan dış manyetik alan  $c^*$  eksenine paralel olduğunda denklemi şu şekilde ifade edebiliriz;

$$\hat{H} = \beta g_{\parallel} S_z H_z + h [D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2)] \quad (4.3)$$

Uygulanan mikrodalga enerjisi [82], [83]

$$h\nu = E_{m+1} - E_m = \beta g_{\parallel} S_z H_z + (2m + 1)D \quad (4.4)$$

eşitliğini karşıladığında elektron absorpsiyonu meydana gelir. Dış manyetik alanın şiddeti aşağıdaki ifadeden bulunabilir:

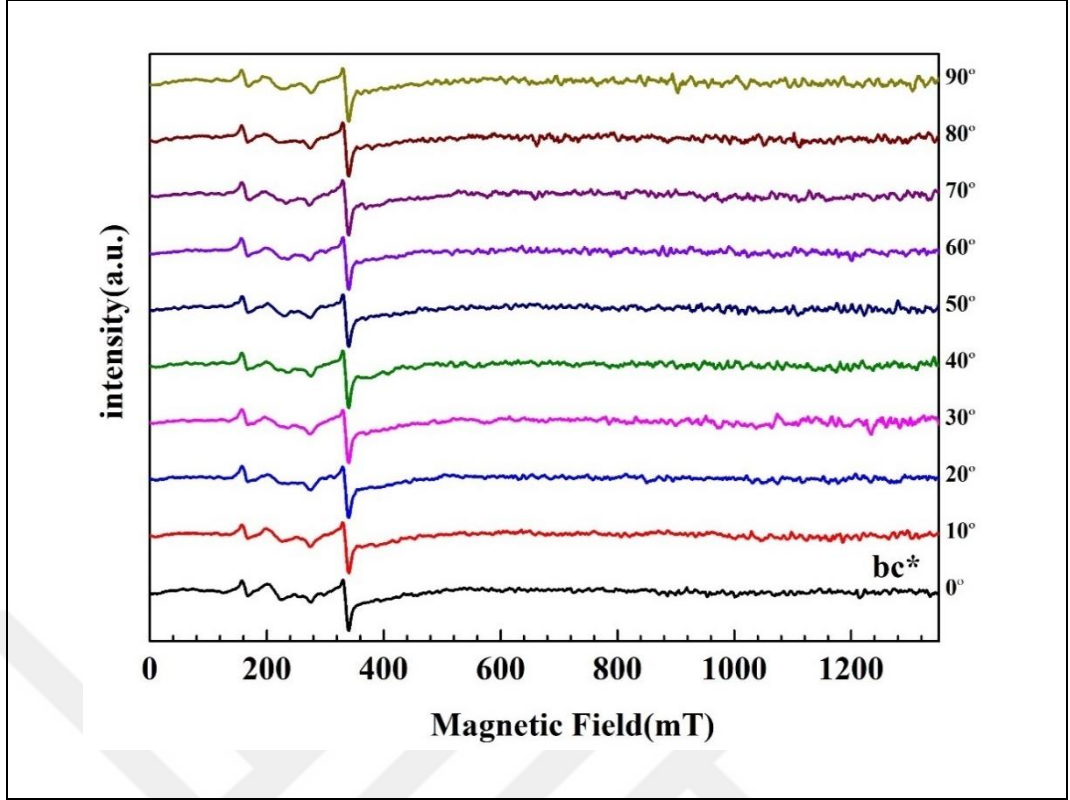
$$H_{res} = \frac{h\nu - (2m + 1)D}{\beta g_{\parallel}} \quad (4.5)$$

$Mn^{4+}$  iyonu manyetik momenti  $\beta = g\mu_B S$ 'dir, burada  $\mu_B$  Bohr magnetonu,  $g$  tensörü ve sıfır alan yarıma sabiti için [82]'deki verilere dayanarak teorik olarak rezonans sinyallerinin manyetik alan değerlerini elde ediyoruz. Buna göre,  $Mn^{4+}$  iyonu için rezonans sinyalleri oda sıcaklığında 100–150, 300–350 mT ve 500–560 mT dış manyetik alan değerlerinde gözlemlenmelidir.  $Mn^{2+}$  paramanyetik merkezlerinden ve Mn kümelenmelerinden kaynaklanan rezonans piklerine Şekil 4.2, Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Fakat bu spektrumlarda  $Mn^{4+}$  iyonu için hesaplanan teorik pik konumlarına ait rezonans pikleri gözlemlenememiştir.

%0.3 oranında Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin spektrumlarının açısall bağımlılıklarına bakıldığında (Şekil 4.2, Şekil 4.6),  $Mn^{4+}$  iyonun  $TlInS_2$  kristalinin yapısında düşük bir simetri ile bir katyon sahası işgal etmesi gerektiğini gösterir.  $Mn^{4+}$  iyonun iyonik yarıçapı  $0.53 \text{ \AA}$ 'dır ve muhtemelen  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin yapısında trigonal prizmatik boşluklara yerleşmiştir [84-85].  $Mn^{4+}$  iyonun ev sahibi kristalde  $3d^3$  veya  $3d^14s^2$  elektronik konfigürasyonu ile bu tür koordinasyonu şu ana kadar çalışılmamıştır [86]-[88]. Yüksek değerlikli manganez iyonları içeren sistemlerde, X-bandı EPR spektrumlarında sadece  $\pm \frac{1}{2}$  geçiş gözlenebilir.

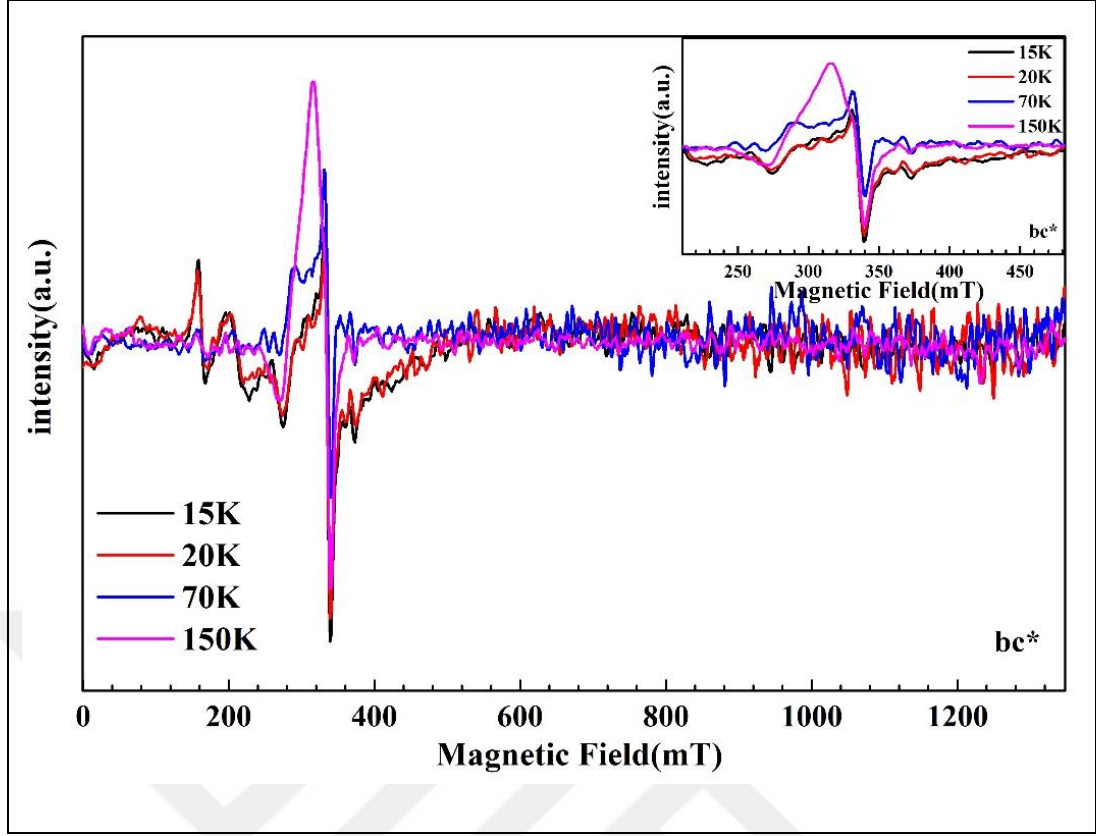
Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin manyetik özelliklerini açığa çıkarmak için E218-1001 model programlanabilir gonyometre kullanılarak X band ( $9.65 \text{ GHz}$ ) ER4116DM rezonatöre sahip Bruker ELEXSYS E580 EPR spektrometresi kullanıldı. Ölçüm esnasında uygulanan statik manyetik alan  $0 - 1500 \text{ mT}$  aralığında, sıcaklık ise  $\sim 15 \text{ K}$  ve  $\sim 150 \text{ K}$  arasındaki belirli değerlerde gerçekleştirildi. Modülasyon frekansı  $100 - \text{kHz}$ , uygulanan mikrodalga gücü ise  $15 \text{ mW}$ 'dır.  $TlInS_2$  kristali,  $\sim 4 \times 3 \text{ mm}$  boyutlarında ve  $\sim 1 \text{ mm}$  kalınlığındadır. Numune, kuvars çubuğa tutturularak kaviteye yerleştirildi ve kuvars çubuk, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi dış manyetik alan  $ab, ac^*, bc^*$  kristal düzlemlerinde kalacak şekilde her düzlemde  $10^\circ$ 'lik açılarla  $0^\circ$ 'dan  $90^\circ$ 'ye kadar döndürülerek kristalin üç farklı düzlemdeki açısall değişimleri kaydedilmiştir.

Katkısız  $TlInS_2$  kristalinin  $bc$  düzleminde  $15 \text{ K}$  sıcaklığında rezonans alanının açığa bağımlılığı Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Grafikte  $335.71 \text{ mT}$  civarında izotropik, geniş ve simetrik bir rezonans piki görülmektedir. Bu pikin  $g$  değeri  $2.02$ ,  $\Delta H_{pp} = 8.12 \text{ mT}$  ve pikin çizgi genişliği ise yaklaşık  $21.87 \text{ mT}$  civarındadır. Geniş pikin sol tarafında 3 tane dağınık şekilde zayıf aşırı ince yapı pikleri görülmektedir. Geniş pikin  $0^\circ$ 'dan  $90^\circ$ 'ye kadar alınan bu yığın grafiğinde rezonans piklerinin açığa bağıll konumlarında değişim meydana gelmediği görülmektedir. Rezonans pikleri izotropik bir davranış sergilemektedir.



Şekil 4.7: Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin  $bc^*$  düzleminde 15 K sıcaklığında rezonans alanının açığa bağlılığı.

Katkısız  $TlInS_2$  kristalinin 15 K ile 150 K aralığındaki belirli sıcaklıklarda, rezonans alanının sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Manyetik alanın sıcaklığa bağlılığı için ölçümler,  $b$  ekseninden  $90^\circ$  uzaklıkta gerçekleştirildi. İç şekil ise Şekil 4.8 büyütülerek geniş rezonans pikinin 286 – 330 mT aralığındaki kısmında görülen 3 tane rezonans pikini daha net göstermek için kullanılmıştır. Ölçümler 15 K sıcaklıktan başlayarak 150 K sıcaklığına doğru yapıldı. 15 K’den 150 K’ye doğru gidildikçe geniş rezonans pikinin şiddetinin azaldığı ama 150 K’de ise şiddetin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, 286 – 330 mT aralıktaki üç rezonans pikinin 150 K’de geniş rezonans pikin altında kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.8: Katkısız  $TlInS_2$  kristalinin 15 K ile 150 K aralığındaki belirli sıcaklıklardaki spektrumu.

## 4.2. Mn Katkılandırılmış $TlInS_2$ Yarıiletken kristalin VSM Çalışması

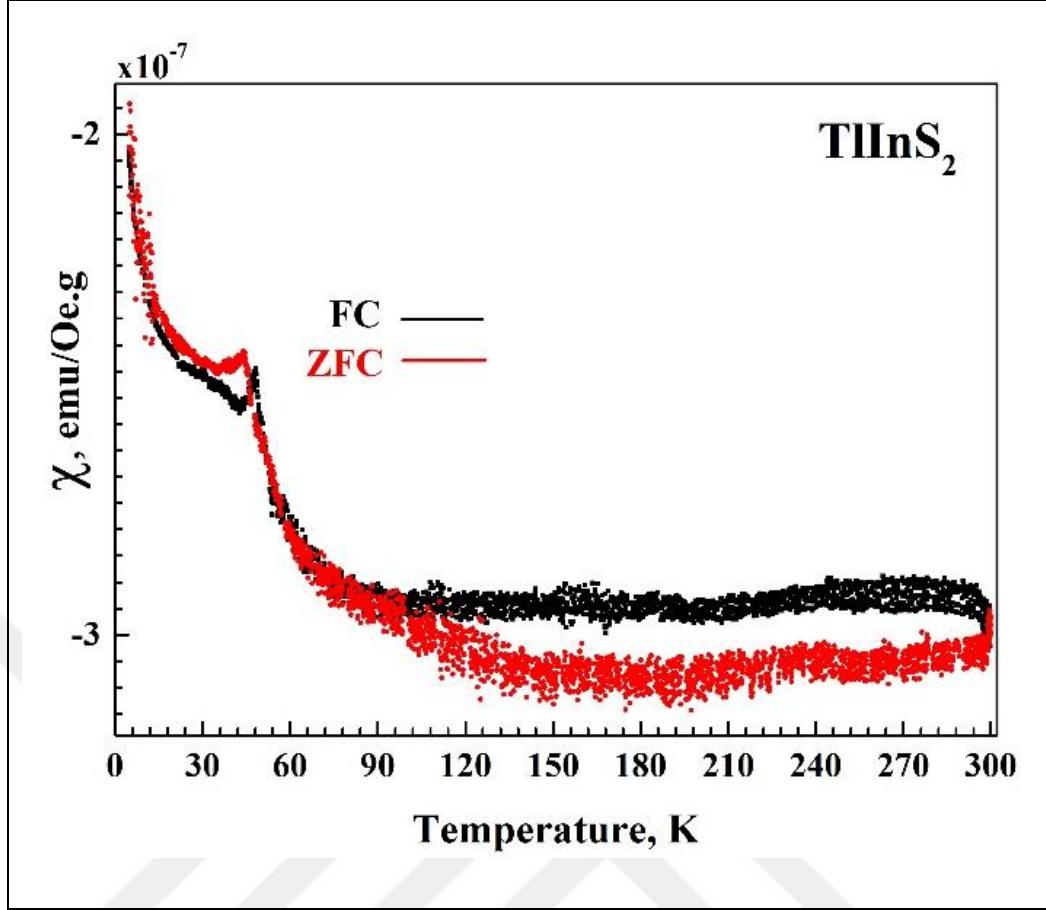
Katkısız, %0.1 ve %0.3 oranında Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığı ve manyetik alana karşı mıknatıslanma ölçümleri, vibrating sample magnetometer opsiyonlu Quantum Design PPMS 9T (PPMS) cihazı kullanılarak, süper iletken bir manyetometre ile 20 kOe'ye eşit bir manyetik alan altında 5 – 300 K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. DC mıknatıslanması, örnek katmanlara paralel yönde eksenel bir süper iletken mıknatıs tarafından sağlanan harici homojen bir manyetik alan mevcudiyetinde kaydedildi. Ölçümlerin daha iyi sıcaklık stabilitesi için numune boşluğu helyum gazı ile doldurulmuştur.

Manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığını ölçmek için alan uygulamadan soğutma (ZFC) ve alan altında soğutma (FC) ölçümleri yapılmıştır. ZFC ölçümü sırasında yarıiletken kristal sıfır alanda ~ 5 K sıcaklığa kadar soğutuldu. Sıcaklık

dengelenen sonra numuneye 20 kOe'lik bir manyetik alan uygulandı. Manyetik moment, yaklaşık 300 K'ne kadar sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldü. FC ölçümleri için ise numuneler, ~ 20 kOe sabit alan altında ~ 5 K'ne kadar soğutuldu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon ölçüldü. Manyetik duyarlılık eğrileri, ölçülen manyetik momentin numune kütlesine bölünerek elde edilen manyetizasyonun uygulanan dış manyetik alana (kOe cinsinden) bağlı değişimine göre elde edilmiştir. Manyetizasyonun alana bağıllığı  $M(H)$ , ~ 5 K ve 300 K aralığında seçilen bazı sıcaklık değerlerinde ölçüldü.  $M(H)$  histerezis döngülerinin ölçümleri, manyetik alanın bir fonksiyonu olarak manyetik momentler kaydedilerek gerçekleştirilir. Uygulanan bir manyetik alanın tam bir döngüsü boyunca  $\pm 10$  kOe aralığında değişmektedir ve tarama hızı yaklaşık 20 Oe/sn dir. Tam bir manyetik alan döngüsü sıfır manyetik alanla başlar, daha sonra maksimum değere (+10 kOe) ulaşana kadar artar, daha sonra (işareti değiştirerek) minimuma (-10 kOe) düşürür, ardından döngüyü tamamlamak için sıfıra geri döner.

VSM tekniği kullanılarak katkısız, %0.1 ve %0.3 oranında Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallere ait elde edilen sonuçlar ve açıklamaları aşağıda sırayla sunulmuştur.

Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin manyetik duyarlılığının  $\chi(T)$  sıcaklığa bağıllığı Şekil 4.9'de gösterilmiştir. Katkısız kristalin FC ve ZFC duyarlılık eğrilerinin yaklaşık  $70 < T < 300$  K sıcaklık aralığında birbirinden biraz farklı olduğu fakat eğrilerin benzer sıcaklık özelliklerine sahip oldukları görülmektedir. Katkısız  $TlInS_2$ 'nin  $\chi(T)$ 'sinin tüm sıcaklık aralığı boyunca negatif bölgede olması, numunenin diyamanyetik olduğunu gösterir. Ayrıca,  $\chi(T)$ 'nin 70 K üzerindeki sıcaklıklarda zayıf sıcaklık bağıllığı olması ve diyamanyetik sinyalin ~ 70K'den düşük sıcaklıklarda azalmaya başladığı görülmektedir. Diyamanyetik sinyalin bu olağandışı sıcaklığa bağlı özelliği, pozitif mıknatıslanma sinyalinin örneğin toplam manyetik duyarlılığına katkısı ile açıklanabilir. Yaklaşık 45 K'de zayıf fakat belirgin bir omuz benzeri anomalinin gözlemlendiği açıkça görülmektedir. Bu anomali %0.1 ve %0.3 oranında Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerin manyetik duyarlılık eğrilerinde de yaklaşık 45 K'de gözlemlenmiştir. Bu anomali  $TlInS_2$  kristalinin manyetik duyarlılık eğrisinin karakteristik özelliğidir.



Şekil 4.9: Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin  $20\text{ kOe}$  dış manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı.

Hund kuralına göre  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin atomlarının değerlik elektron konfigürasyonları sırasıyla,  $Tl$  için  $5s^25p^65d^{10}6s^26p$ ,  $In$  için  $4s^24p^64d^{10}5s^25p$  ve  $S$  için  $3s^23p^4$  şeklindedir ve kristal  $Tl^+(In^{3+}S_2^-)^-$  kimyasal formülüne sahiptir.  $Tl$  atomundan  $6p$  ve  $In$  atomundan  $5s^25p$  elektronlarının  $S$  atomuna transferi,  $TlInS_2$  kristalinde tüm iyonların değerlik elektron yapısını değiştirir. Bu durumda elektronik konfigürasyon  $Tl^+$  için  $5s^25p^65d^{10}6s^2$ ,  $In^{3+}$  için  $4s^24p^64d^{10}$  ve  $S^-$  için  $3s^23p^6$  şeklinde olur.  $TlInS_2$ 'deki elementlerin tüm atomik elektron kabuklarının tamamen dolu olduğu ve eşleşmemiş elektronlar içermediği görülebilir. Bu nedenle,  $TlInS_2$  yarı iletken kristali, uygulanan bir manyetik alan diamanyetik özellikler sergilememesi gerektiği sonucuna varılmalıdır.

$N$  atom için birim kütle başına toplu diyamanyetik duyarlılık, Langevin formülü [90], [91] ile

$$\chi_d = -\frac{e^2 N}{6mc^2} \sum_k \langle r_k \rangle^2 \quad (4.6)$$

şeklinde verilir. Burada  $e$  elektron yüküdür,  $m$  elektronların kütlesidir,  $c$  ışık hızıdır ve  $\langle r_k \rangle^2$  inci elektronların (elektron vektör konumu) ortalama kare yarıçapıdır. Klasik bağ orbitalinde Langevin'in teorisinde  $\chi_d$  negatiftir ve genellikle büyük ölçüde sıcaklıktan bağımsızdır [90], [91].

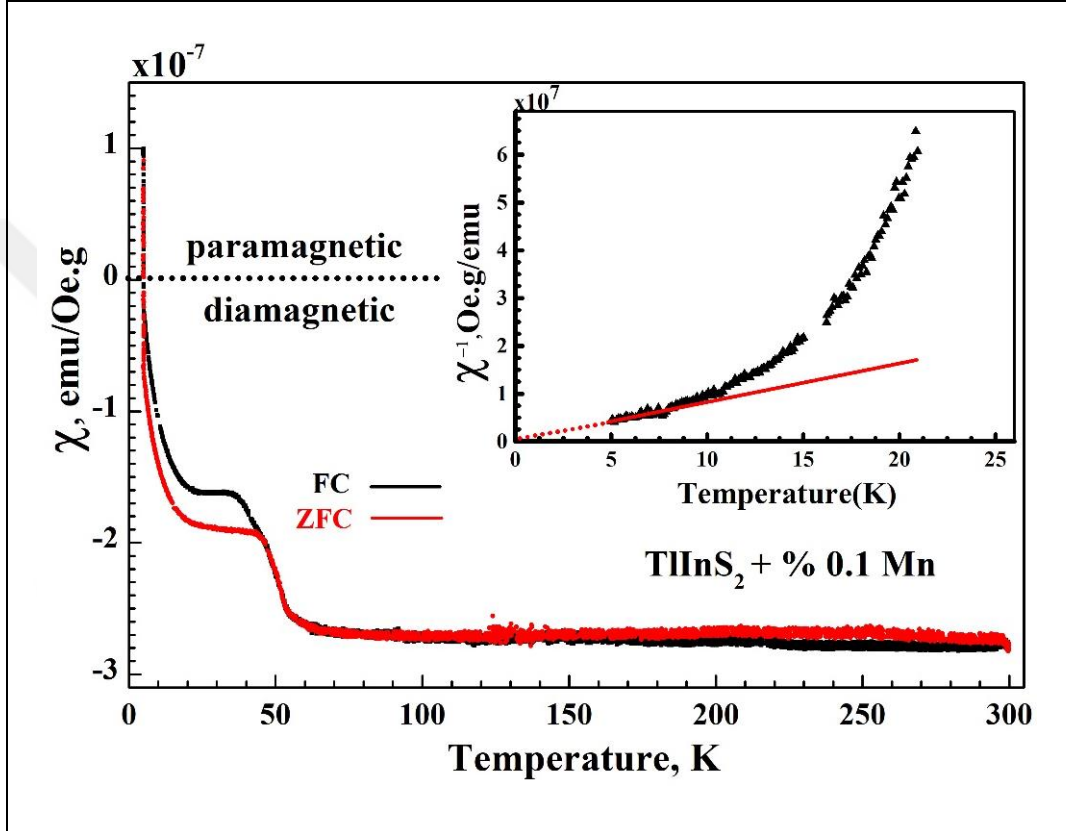
Yük taşıyıcıları (elektronlar veya hole), Landau'nun aşağıda ifade edilen diyamanyetik formülünde de görüldüğü gibi sıcaklıktan bağımsızdır.

$$\chi_L = -\frac{4\mu_B^2}{3m_0 m^* h^2} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.7)$$

Burada  $m^*$  hollerin etkin kütlesidir,  $m_0$  serbest elektronların kütlesidir,  $h$  Planck sabitidir,  $n$  taşıyıcı yoğunluğudur ve  $\mu_B$  Bohr manyetonudur. Genellikle, yarı iletkenlerin Landau diyamanyetik duyarlılığı, büyük yük taşıyıcı kütleleri nedeniyle yeterince küçüktür. Önceki çalışmalar,  $\sim 2.3 eV$  enerji band aralığına sahip  $p$  - tipi  $TlInS_2$  yarı iletken kristalin elektriksel iletkenliğinin ve diğer elektronik özelliklerinin,  $\sim 5 K$ 'den oda sıcaklığına kadar olan sıcaklık aralığında doğal safsızlıklar ve kristalin içsel kusurları tarafından tamamen kontrol edildiğini ortaya koymuştur [92]-[95]. Büyük hole kütleleri,  $T \gtrsim 60 K$  sıcaklık aralığında  $TlInS_2$  yarı iletken kristalin toplam duyarlılığındaki Landau diyamanyetik katkısının ihmal edilmesini sağlar. Bu nedenle, yukarıdaki sonuçlardan, tam dolu iyon kabuklarından gelen yörüngesel Langevin diyamanyetizmasının,  $T \gtrsim 60 K$  sıcaklık aralığında katkısız ve Mn katkılı  $TlInS_2$  numunelerinin neredeyse sıcaklıktan bağımsız diyamanyetik duyarlılık davranışının ana mekanizması olduğu iddia edilebilir.

Şekil 4.10 ve 4.11 'de, %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin manyetik duyarlılığının sıcaklığa bağımlılığı 5 – 300 K aralığında alınan FC ve ZFC eğrileri ile gösterilmektedir. Şekil 4.10' de, %0.1 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristalin, FC ve ZFC duyarlılık eğrilerinin üst üste geldiği ve  $T \gtrsim 60 K$  bölgede neredeyse sıcaklıktan bağımsız davrandığı açıkça görülmektedir. Manyetik duyarlılık eğrisinin  $\chi(T)$  yaklaşık  $T \gtrsim 60 K$  sıcaklık bölgesindeki bu davranışı diyamanyetik mknatıslanmanın klasik davranışdır. Şekil 4.11'de, %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$

kristalinin mıknatıslanma eğrileri ZFC ve FC nin 5 – 300 K aralığı boyunca benzer eğri davranışı sergilediği görülmektedir. %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristalinin de  $300 \gtrsim T \gtrsim 60 K$  aralığında diyamanyetik davranış sergilediği açıkça görülmektedir. %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristallerinin manyetik duyarlılıkları sırasıyla  $\chi(T) = -3,29 \times 10^{-7} \text{ emu/Oe} * g$  ve  $\chi(T) = -2,66 \times 10^{-7} \text{ emu/Oe} * g$  olarak Şekil 4.10 ve 4.11’de görülmektedir.

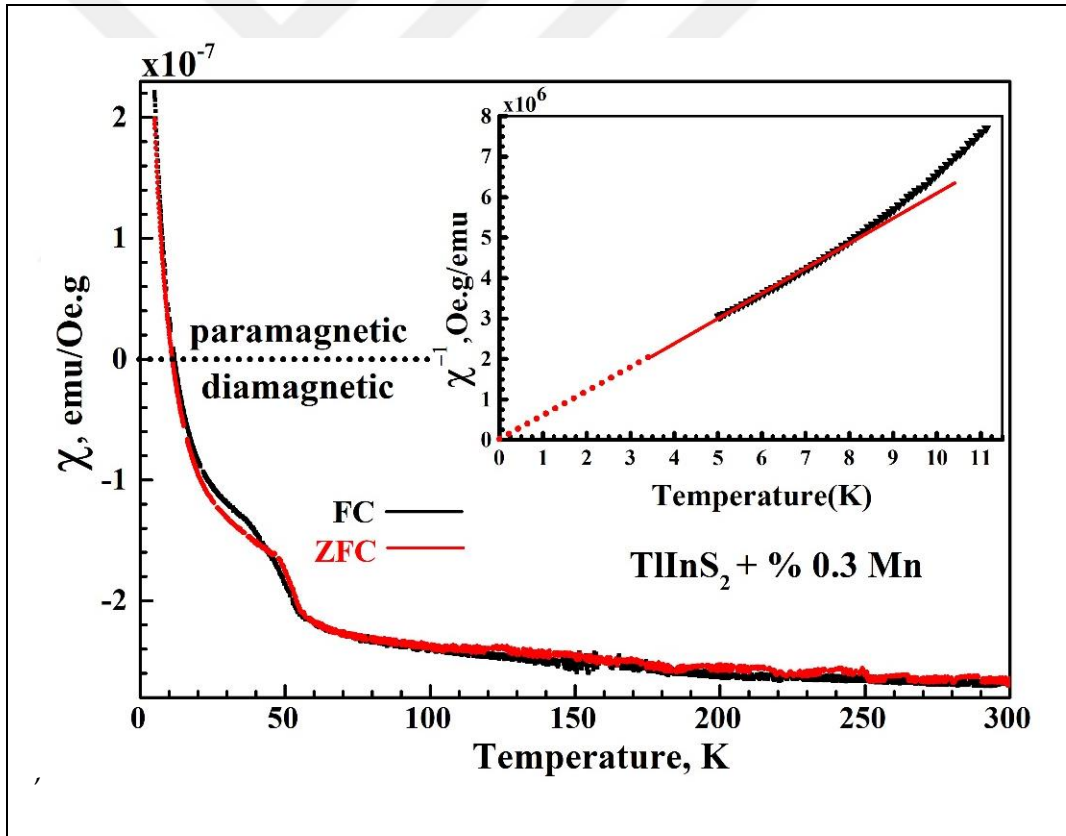


Şekil 4.10: %0.1 katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 20 kOe dış manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı. İç şekil de ters manyetik duyarlılığın diyamanyetikten paramanyetik faza geçiş bölgesi için ZFC eğrisinin (siyah eğri) Curie yasası (kırmızı eğri) ile uyumunu gösterir.

Şekil 4.10 ve 4.11’de, %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin ZFC ve FC eğrilerinin  $\sim 5 - 60 K$  arasındaki bölgede sıcaklığa bağlı davranış sergilediği açıktır. Sadece yeterli derecede düşük sıcaklıklarda birbirlerinden biraz farklı olan bu iki kristalin (%0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$ ) manyetik duyarlılıklarının sıcaklığa bağlı eğrilerinin iki ortak özelliği vardır.

Birincisi, **Mn** katkılı  $TlInS_2$  kristallerin diyamanyetik duyarlılığı yaklaşık  $\sim 60 K$ ’de düşmeye başlar ve daha sonra yaklaşık  $40 K$ ’de bir omuz (plato) gösterir.

Platonun sıcaklık alanındaki FC ve ZFC eğrileri arasındaki büyük kontrast (veya adım benzeri anomali), %0.1 katkılı  $TlInS_2$  yarıiletkeni için Şekil 4.10’de görüldüğü gibi FC eğrisinde adım benzeri anomalik  $\sim 60 - 40 K$  aralığında diyamanyetik duyarlılığının belirgin bir şekilde azalmasıdır. Bu nedenle, bu sıcaklık aralığındaki manyetik alana paralel olarak sıralanan lokalize manyetik momentlerden gelen pozitif paramanyetik mıknatıslanma sinyalinin, kristalin manyetik tepkisine katkıda bulunabileceği öne sürülebilir. Katkısız ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerin ZFC ve FC manyetik duyarlılıklarındaki farklılıklar yaklaşık  $40 K$  civarında her iki kristal için Şekil 4.9 ve Şekil 4.11’de görülmektedir. Katkısız ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerin  $\chi(T)$  eğrilerindeki plato benzeri anomalinin, Mn katkı iyonlarından kaynaklanmadığını bunun Van Vleck paramanyetizmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.11: %0.3 katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin  $20 kOe$  dış manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı. İç şekil de ters manyetik duyarlılığın diyamanyetikten paramanyetik faza geçiş bölgesi için ZFC eğrisinin (siyah eğri) Curie yasası (kırmızı eğri) ile uyumunu gösterir.

İkincisi ise %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalleri için  $\sim 7 - 10 K$  civarında  $\chi(T)$  eğrilerinin karakteristik paramanyetik davranış göstermeleridir. Yani her iki kristalin manyetik duyarlılık eğrileri  $\chi(T) = \chi_0 + C/T$  Curie yasasını takip eder ve  $\chi_0$  Mn iyonlarından kaynaklanan fit terimi, C ise Curie sabitidir ve fit parametreleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Şekil 4.11’den da görüldüğü gibi  $\sim 7 - 10 K$ ’nin altındaki  $\chi^{-1}(T)$  davranışı Curie yasası ile uyumludur. Bu durumda  $T_p \sim 7 - 10 K$  değeri, Mn katkılı  $TlInS_2$  kristali için diyamanyetikten paramanyetik duruma manyetik faz geçiş sıcaklığı olarak ele alınabilir.

Tablo 4.1: Mn katkılı  $TlInS_2$  kristallerinin Curie yasası için fit parametreleri.

$\chi(T) = \chi_0 + C/T$	$\chi_0(emu/Oe * g)$	$C (Kcm^3/g)$
%0.1 Mn + $TlInS_2$	$-1,569 \times 10^{-7}$	$6,29 \times 10^{-7}$
%0.3 Mn + $TlInS_2$	$-1,295 \times 10^{-7}$	$1,64 \times 10^{-6}$

Katkısız ve (%0.1 ve %0.3) **Mn** katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerde  $\sim 60 K$ ’nin altındaki sıcaklıklarda  $\chi(T)$ ’nin sıcaklığa bağımlılığındaki plato benzeri anomalinin bulunması bu çalışmanın ana sonuçlarından biridir. Platonun bu sıcaklık bölgesindeki katkısız ve (%0.1 ve %0.3) **Mn** katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerin bu tür olağandışı manyetik özelliklere sahip alanlarının, Van Vleck paramanyetizması olması muhtemel görünmektedir. Aslında, Van Vleck paramanyetizması, yapısal bozulmaların tutarlı atomlarda elektronik yörünge karışımına yol açabileceği geniş bant aralıklı yarı iletkenlerde meydana gelir [91]. Bu yarı iletken maddelerin temel elektronik durumlarında manyetik momentleri yoktur, ancak daha yüksek (güçlü bir şekilde aşan) enerji durumlarının toplam diyamanyetik duyarlılığa ek bir katkısı pozitif işarete sahip olabilir [91]. Bu nedenle, elektronik durumların karıştırılması, normalde diyamanyetik malzemeler olarak kabul edilen yarı iletken malzemeler için küçük bir paramanyetik moment oluşturabilir. Genel olarak, Van Vleck benzeri paramanyetik duyarlılık ya sıcaklıktan bağımsızdır ya da sıcaklığa zayıf bir şekilde bağlıdır. Son durumda Van Vleck benzeri paramanyetik duyarlılık azalan sıcaklıkla hafifçe artmalı ve düşük sıcaklıklarda bir plato göstermelidir. Şekil 4.9, şekil 4.10 ve şekil 4.11’deki  $\chi(T)$  eğrisi üzerindeki bu plato, Van Vleck paramanyetizmasının tipik bir özelliğidir [91]. Van Vleck paramanyetik duyarlılığı

$$\chi = N \frac{\sum (2J + 1) e^{-E_J/k_B T} \left\{ \frac{g^2 \mu_B^2 (2J+1)}{3k_B T} + \alpha_J \right\}}{\sum (2J + 1) e^{-E_J/k_B T}} \quad (4.8)$$

şeklinde ifade edilir [91]. Burada  $N$ , bozulmuş elektronik orbitallere sahip atomların sayısı ve  $\alpha_J$ , Van Vleck paramanyetik terimidir.  $E_J$ ,  $\alpha_J$  ve  $F_J$  terimleri,

$$E_J = \frac{\lambda}{2} \{J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)\} \quad (4.9)$$

$$\alpha_J = \frac{\mu_B^2}{6(2J + 1)} \left\{ \frac{F_{J+1}}{E_{J+1} - E_J} - \frac{F_J}{E_J - E_{J-1}} \right\} \quad (4.10)$$

$$F_J = \frac{\{(S + L + 1)^2 - J^2\} \{J^2 - (S - L)^2\}}{J} \quad (4.11)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada  $L$ , toplam yörünge açısal momentumu ve  $S$ , toplam spin açısal momentumudur. Ortaya çıkan  $S$  ve  $L$  vektörleri, temel durum ile Russell - Saunders eşleşmesindeki ilk uyarılmış durum arasındaki enerji boşluğunu gösteren  $\lambda$  eşleşme sabiti ile spin - yörünge etkileşim enerjisine  $\lambda LS$  katkıda bulunur [36].  $\lambda$  değeri, termal enerji  $k_B T$  ile karşılaştırıldığında yeterince büyükse, Van Vleck paramanyetik duyarlılık hesaplaması için uyarılmış durumların dikkate alınması gerekli değildir. Ancak,  $\lambda$  değeri  $k_B T$  ile karşılaştırıldığında yeterince büyük değilse uyarılmış durumların etkisi dikkate alınmalıdır [91].

Bununla birlikte, toplam manyetik duyarlılığa Van Vleck tipi küçük ek paramanyetik katkıyı tahmin etmek ve katkısız ve  $Mn$  katkılı  $TlInS_2$  geniş bant aralıklı yarı iletken kristalin plato benzeri anomali bölgesindeki sıcaklık bağımlılığını yalnızca deneysel verilere dayanarak ayrıntılı olarak açıklamak oldukça zordur. Her durumda, yukarıda tartışıldığı gibi,  $TlInS_2$  yarı iletkeninde Van Vleck tipi paramanyetik manyetizasyon kaynağı bulunmalıdır.

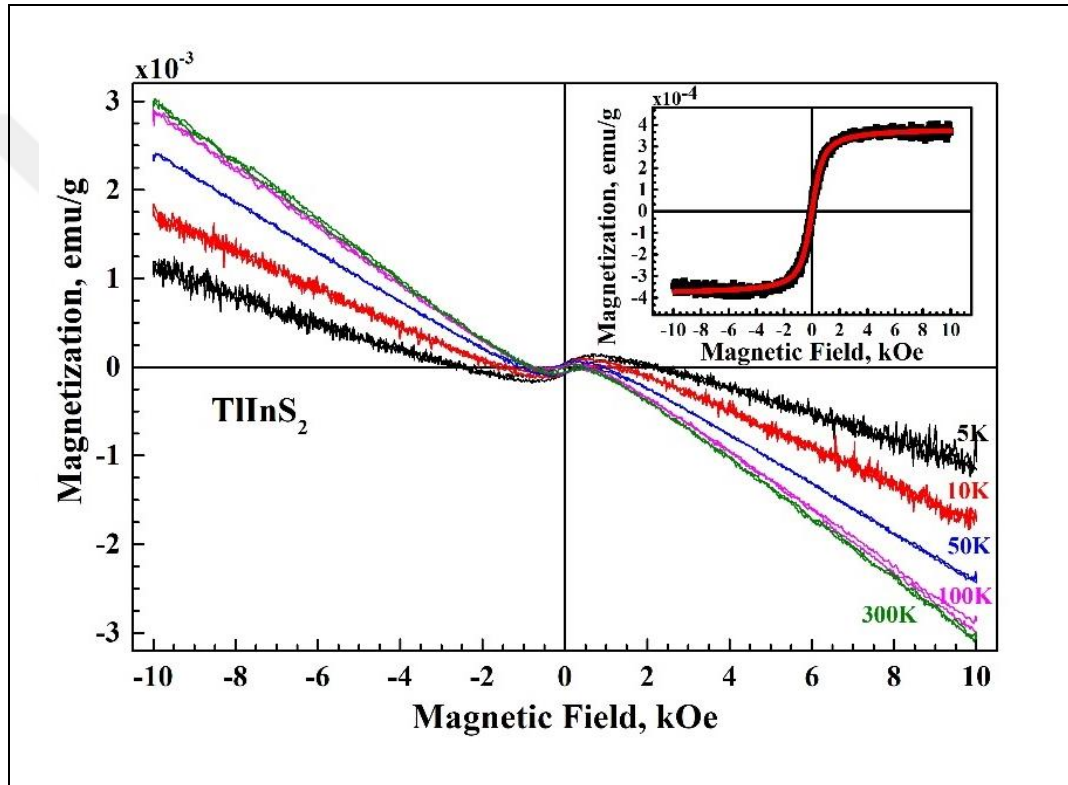
Son zamanlarda,  $Ga^{3+}$  yerine  $TlGaSe_2$  yarıiletken kristalinde ikame edilen  $Fe^{3+}$  iyonlarının küçük fraksiyonu etrafındaki yerel çevrenin sonuçsal değişikliklerini incelemek için optik prob spektroskopisi uygulanmıştır [96]. Üçlü bileşik  $TlGaSe_2$ 'nin de  $TlInS_2$  ile aynı üçlü talyum indiyum dikalkojenid yarıiletken bileşikler ailesine

aittir ve benzer fiziksel özelliklere sahiptir.  $TlGaSe_2$  ait optik prob spektroskopisi çalışmalarında, kristal kafes distorsiyon iyonlarından güçlü bir şekilde etkilenen bireysel  $Fe^{3+}$  prob iyonlarının optik spektrumlarının, düşük sıcaklıklarda meydana gelen  $Ga_4Se_{10}$  sert tetrahedral komplekslerinin deformasyonlarından kaynaklandığı gösterilmiştir.  $In_4S_{10}$  tetrahedral komplekslerinin deformasyonundan kaynaklanan benzer yapısal bozulmaların  $TlInS_2$  yarıiletken kristalde de meydana gelebileceği düşünülmektedir. Bu durumda, kristal deformasyon alanı,  $In^{3+}$  iyonlarının elektron kabuklarının  $3d$  veya  $4s$  uyarılmış durumunun karıştırılmasından harici bir manyetik alan tarafından indüklenen Van Vleck küçük elektronik mıknatıslanma katkısını açıklayabilir.

Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin,  $300 K$  ile  $5 K$  arasındaki farklı sıcaklıklarda manyetizasyonun  $M(H)$ 'nin manyetik alan bağımlılığı Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Manyetik alan, kristalin  $ab$  düzlemi boyunca yönlendirilmiştir. Manyetizasyon, manyetik alanın  $(-10) - (+10) kOe$  arasındaki değerlerinde ve tarama hızı  $20 Oe/sn$  ve kristal numunesinin ağırlığı  $0.0294 g$ 'dır.

$TlInS_2$  yarıiletken kristalinin manyetik alanın toplam mıknatıslanmaya karşı grafiği Şekil 4.12'de incelenen tüm sıcaklık aralığı boyunca gözle görülür diyamanyetik mıknatıslanma özelliği sergilediği görülebilir. Bu sonuçlar, Şekil 4.9'de sunulan  $\chi(T)$  ölçümleri ile uyumludur. Şekil 4.12'deki iç şekilde,  $TlInS_2$ 'nin toplam manyetik momentine diyamanyetik katkının çıkarılmasından sonra elde edilen  $TlInS_2$  için  $M(H)$  bağımlılığını gösterir.  $5 \leq T \leq 300 K$  aralığında tüm sıcaklıklarda  $TlInS_2$ 'nin toplam mıknatıslanma döngülerine pozitif, paramanyetik işaretli ek bir mıknatıslanma sinyalinin katkıda bulunduğu açıkça görülmektedir. Sonuç olarak, katkısız  $TlInS_2$  kristalin toplam mıknatıslanması paramanyetik sinyale göre çok güçlü bir diyamanyetik sinyalden ve diyamanyetik sinyale göre ise çok küçük bir paramanyetik sinyalin toplamından meydana gelir. Toplam mıknatıslanma döngülerinden çıkarılan paramanyetik mıknatıslanma sinyali, muhtemelen tüm sıcaklıklarda katkısız  $TlInS_2$ 'de paramanyetik sıralamanın varlığına atfedilir. Şekil 4.12'da görüldüğü gibi, ölçülen tüm sıcaklıklarda paramanyetik histerezis eğrileri, yaklaşık olarak aynı ortalama doygunluk manyetizasyon değeri ile doymuştur. Sunulan önerinin,  $TlInS_2$  yarıiletken kristali için daha önce  $100$  ile  $300 K$  sıcaklıklarında X-bant EPR spektrometresiyle yapılan ölçümler sonucu alınan spektrumlarda bir paramanyetik iyon absorpsiyon sinyalinin olmamasıyla çeliştiğini

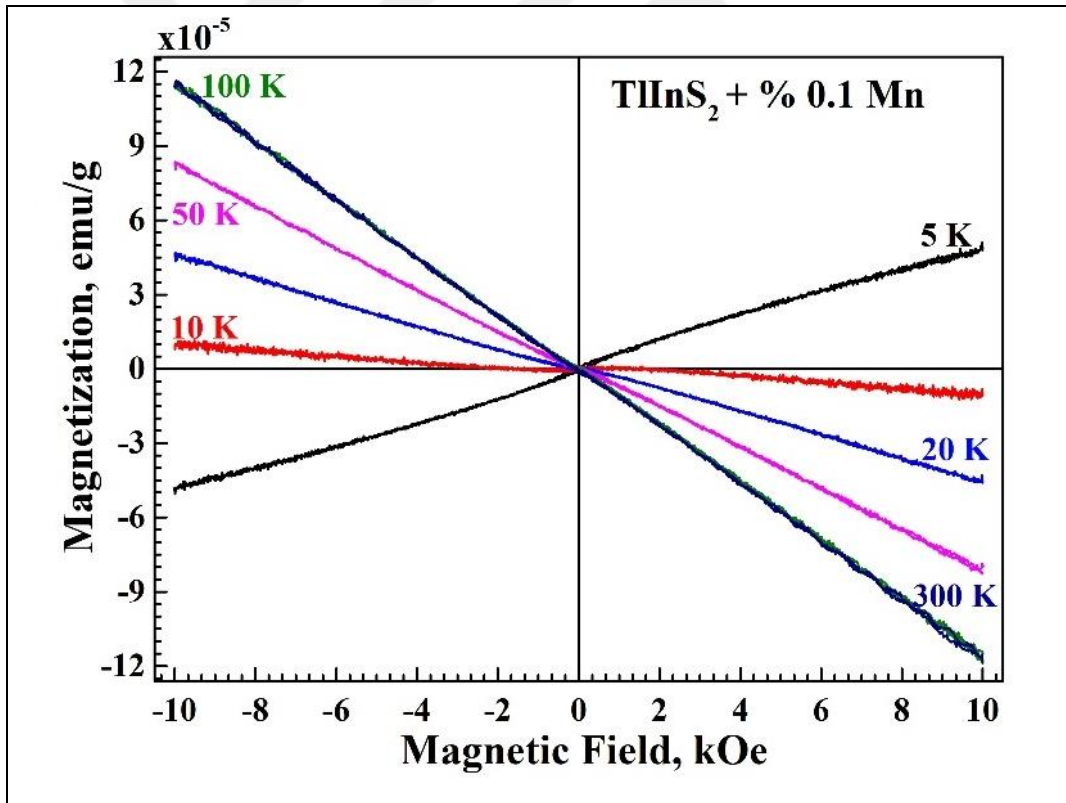
belirtiriz [81].  $TlInS_2$ 'nin toplam manyetizasyonuna paramanyetik katkının nedeni kristalin kafes yapısının doğal kusurlarında lokalize olan deliklerin (veya elektronun) eşleşmemiş spinleri ile ilişkili olması kuvvetle muhtemeldir. Başka bir yorum ise EPR rezonans koşulu gerekliliklerinden, saptanabilir çözünürlük ve kaliteye sahip EPR absorpsiyon sinyali ölçümleri için, malzemelerde bulunan eşleştirilmemiş spin sayısı minimum  $\sim 10^{15}$  olması gerektiğidir [50], [51], [64]. Katkısız  $TlInS_2$ 'de EPR sinyalinin yokluğunu açıklamak için,  $TlInS_2$ 'nin doğal kusurları ile ilişkili eşleştirilmemiş spinlerinin sayısı çok küçük olması gerektiği de varsayılabilir.



Şekil 4.12: Katkısız  $TlInS_2$  kristali için farklı sıcaklıklarda ölçülen toplam manyetizasyonun manyetik alan bağımlılığı. İçteki şekil,  $\sim 50$  K (siyah) alınan deneysel sonuç ve Brillouin fonksiyonu (kırmızı).

%0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin diyamanyetikten paramanyetik duruma geçişin  $\sim 10$  K'nin altındaki  $M(H)$  eğrileri şekil 4.13 ve şekil 4.14'de gösterilmiştir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de sırasıyla %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin  $5 \leq T \leq 300$  K aralığındaki toplam mıknatıslanma  $M(H)$  'nin manyetik alan bağımlılığı sunulmuştur. Şekillerden görülebileceği gibi %0.1 Mn katkılı kristal için  $10 \leq T \leq 300$  K aralığında mıknatıslanma negatif kalırken, %0.3 Mn katkılı kristal için ise  $25 \leq T \leq 300$  K aralığında mıknatıslanma

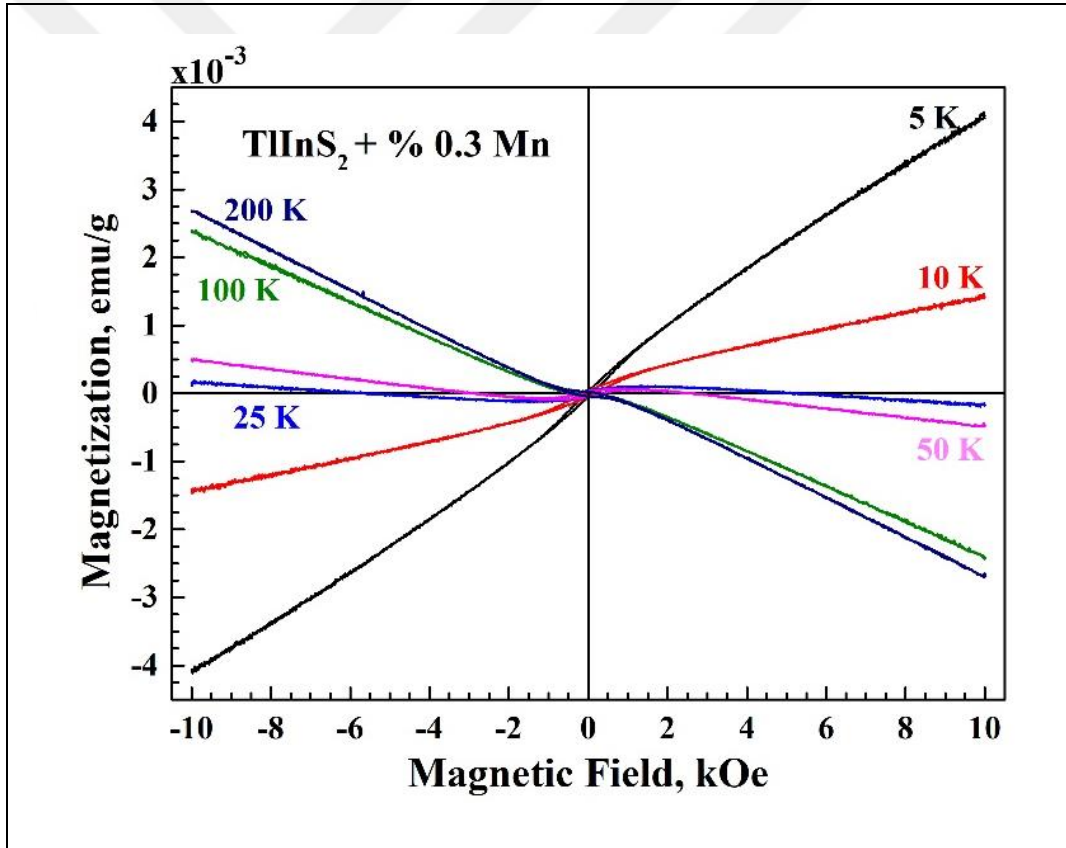
negatif kalmaktadır. Bu, diyamanyetik mıknatıslanmanın toplam mıknatıslanmaya katkısını yansıtır. Sonuçlar, örneklerin diyamanyetik mıknatıslanma eğrilerinin, sıfır alanındaki eğimdeki bir kırılma nedeniyle güçlü bir şekilde doğrusal olmadığını göstermektedir. Diyamanyetik mıknatıslanma manyetik alanla tam olarak doğrusal olarak değişmek zorunda olduğu için, numunelerin toplam manyetik momentinin, dış manyetik alanın varlığında paramanyetik ve diyamanyetik manyetik momentin üst üste binmesinden oluştuğu kabul edilmektedir. Mıknatıslanmanın %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristalleri için sırasıyla  $H = 3,2 \text{ kOe} - 4,3 \text{ kOe}$  üzerindeki değerlerde doyum değerine ulaştığı şekillerden (Şekil 4.11-4.12) açıkça görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla, paramanyetik katkının manyetizasyonu  $M(H)$  çok az değişir fakat hemen hemen aynı eğriliği sergiler. Bu davranış katkısız, %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristallerinde  $T \gtrsim 25 \text{ K}$ 'de paramanyetik manyetizasyonun kaynağının Mn katkısından kaynaklanmadığına dair kanıt sağlar.



Şekil 4.13: Farklı sıcaklıklarda ölçülen %0.1 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristali için değişen manyetik alana göre manyetizasyonun değişimi.

Düşük sıcaklıklarda ölçülen %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristalleri için manyetik alana bağlı manyetizasyon  $M(H)$  histerezis eğrisi Şekil 4.11-4.12'da

gösterilmektedir. Şekil 4.13'den görüldüğü gibi %0.1 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristalinin manyetizasyonu hemen hemen düz bir çizgi halinde pozitifdir ve  $T < 10K$  sıcaklık aralığında  $H = \pm 10 kOe$ 'ye kadar manyetik alana göre ne doygunluk ne de plato davranışı gösterir. Histerezis döngüsünün şekli, %0.1 Mn katkılı  $TlInS_2$ 'de paramanyetik düzenin karakteristiğidir.  $M - H$  histerezis eğimindeki  $T < 10K$ ' de negatiften pozitifte geçiş, %0.1 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristalinin diyamanyetikten ve paramanyetiğe faz geçişini gösterir. Mn katkı iyonlarının 0.1 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin paramanyetik davranışının ana nedeni olması beklenir.  $TlInS_2$ 'deki Mn katkı oranındaki değişiklik, Mn-Mn iyonlarının etkileşme mesafesini değiştirebilir ve böylece Mn iyonlarının manyetik moment etkileşimi, kristalin paramanyetik mıknatıslanmasında artışa neden olur.



Şekil 4.14: Farklı sıcaklıklarda ölçülen %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristali için değişen manyetik alana göre manyetizasyonun değişimi.

Şekil 4.14'de, %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristalinin toplam manyetizasyon  $M - H$  histerezis eğimindeki  $T < 25 K$ 'de negatiften pozitifte geçiş kristalin diyamanyetikten ve paramanyetiğe faz geçişini gösterir. Kristalin,  $M - H$  eğri şekilleri önemli ölçüde

değişmediğinden, mıknatıslanın manyetik alana bağlılığı  $M(H)$ , azalan sıcaklıkla büyük ölçüde arttığı görülmektedir. Sonuçlar,  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin manyetik özelliklerinin Mn katkı iyonu ile değişimi gösterdiği görülmektedir.

Toplam manyetizasyon  $M(H)$  eğrilerine paramanyetik katkının gözlemlenmesi, katkısız ve Mn katkılı  $TlInS_2$  numunelerinde eşleştirilmemiş bir spin alt sisteminin varlığını açık bir şekilde gösterir. Tüm sıcaklıklarda katkısız ve Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerde paramanyetik manyetizasyonun oluşumunu açıklamak için birkaç olası senaryo olabilir. Doğal derin seviye tuzaklarında lokalize dislokasyonlar, boşluklar ve ara yer atomları veya taşıyıcılar (elektronlar veya delikler) veya içsel safsızlıklar [92]-[95] gibi doğal yapısal kusurların,  $TlInS_2$  kristallerindeki eşlenmemiş spin durumlarının kaynağı olması olasıdır. İzole edilmiş nano ölçekli manyetik momentlerden (lokalize, eşleşmemiş spin açısından zengin bölgeler) ve aralarındaki dipolar manyetik etkileşimlerden kaynaklanan süper paramanyetizmanın da bu paramanyetik katkının kaynağı olabilir.

Eşleşmemiş spinlerden kaynaklanan bu tür paramanyetik mıknatıslanma Brillouin fonksiyonu [97]-[100] tarafından tam olarak açıklanmaktadır. Deneysel olarak ölçülen mıknatıslanma değerinden çıkarılan paramanyetik mıknatıslanma şu  $M = M_s \cdot B_J(\gamma)$  şekilde ifade edilir. Burada  $M_s = Ng\mu_B J$ , doyum mıknatıslanmasıdır ve  $B_J(\gamma)$ ,  $\gamma = g\mu_B HJ/k_B T$  ile Brillouin fonksiyonudur. Brillouin fonksiyonu  $B_J(\gamma)$ ,

$$B_J(\gamma) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\gamma\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{\gamma}{2J} \quad (4.12)$$

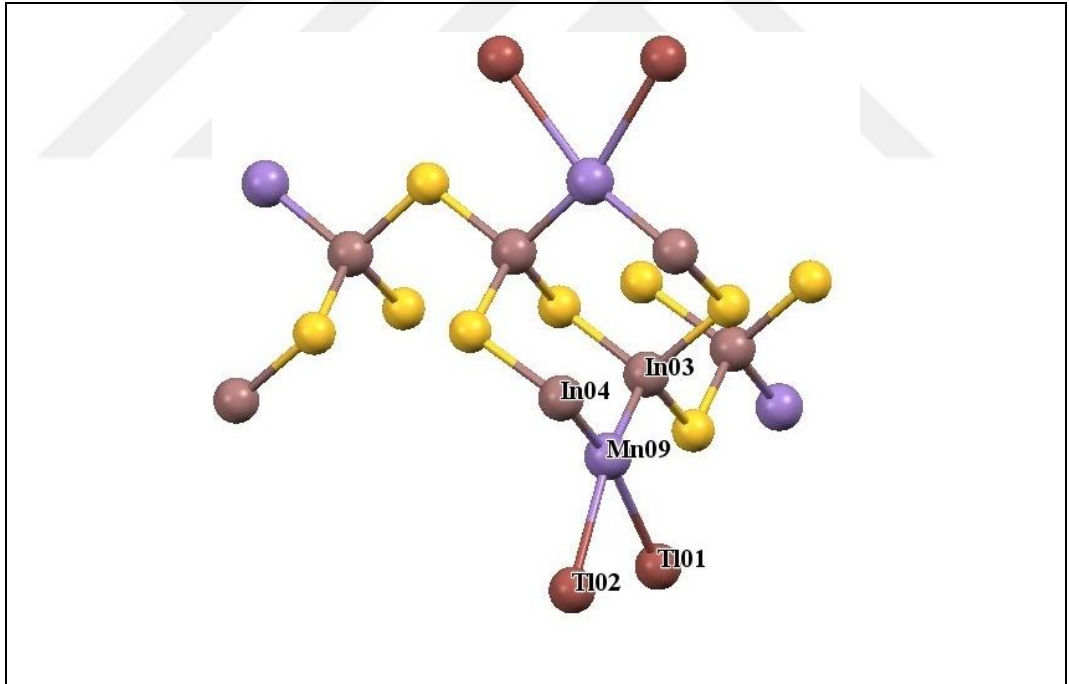
şeklinde ifade edilir. Burada  $g$ , Lande faktörüdür,  $k_B$ , Boltzmann sabitidir,  $J$ , toplam yörünge  $L$  ve spin  $S$  açısal momentumundan oluşan kusurların veya safsızlık atomlarının toplam açısal momentumudur (eşleşmemiş spin sistemi için  $J=S$  ve  $N$ , birim hacim başına manyetik moment sayısıdır.  $J = \infty$  için Brillouin fonksiyonu, paramanyetik manyetizasyonunu açıklayan Langevin fonksiyonuna ( $L(\gamma) = \coth \gamma - 1/\gamma$ ) eşdeğer olur [97]-[100].

Şekil 4.12'nin iç şeklinde  $T = 50 K$  sıcaklıkta  $HJ/T$  fonksiyonu olarak çizilen paramanyetik katkının deneysel  $M / M_s$  sonuçları, Denklem 4.12'deki Brillouin fonksiyonu ile birebir örtüşmektedir ve kırmızı renkle gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi  $M / M_s$  eğri grafiği paramanyetizmanın tipik davranışını

sergilemektedir. Fit parametreleri  $g = 2.1$ ,  $J \sim 567$  ve  $M_s = 3.68 \times 10^{-4} \text{ emu}/g$ 'dir.

### 4.3. Mn Katkılandırılmış $TlInS_2$ Yarıiletken kristalin XRD Çalışması

Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin kristal yapısı ile katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin kristal yapıları uyumludur. Bundan dolayı, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin birim hücre parametreleri katkısız  $TlInS_2$  yarıiletkenin önceden belirlenen kristal yapı parametreleri kullanılarak yorumlanmıştır. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristaldeki atomların termal hareketinin kristalografik analizi, kristaldeki kusur oluşumu ve katkı atomu lokalizasyonunu ortaya çıkarmak için yapılmıştır. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin yapısı Şekil 4.15'de gösterilmiştir [81].



Şekil 4.15: %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletkenin kristal yapısı.

Kristaldeki atomların termal hareketi, atomların denge pozisyonlarından ortalama yer değiştirmedir ve termal elipsoit ile tanımlanır. Termal elipsoit  $U_{ij}$  matris elemanlarıyla tanımlanır ve (ADP) anizotropik yer değiştirme parametreleridir. Kristal bir yapıda elipsoitler yaklaşık olarak aynı boyuta, düşük anizotropiye ve birbiriyle

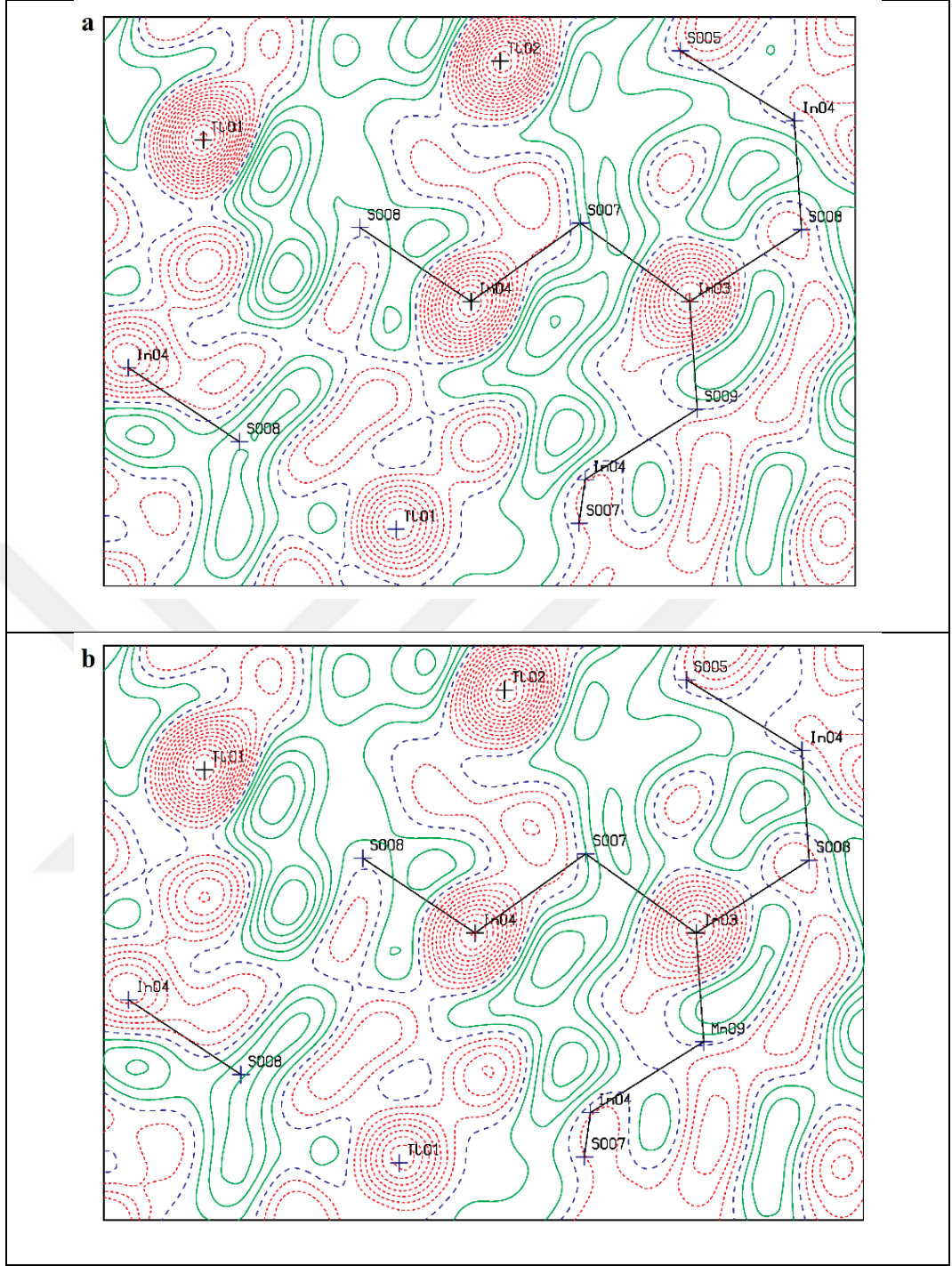
uyumlu yönelimlere sahiptir. Fakat bunların dışında elipsoitler birbirinden farklı boyutta, birbiriyle uyumsuz yönelimlerde ve anizotropiye sahip te olabilirler. Bu konformasyonel farklılıklara, düzensizliğe vb. atfedilebilir.  $TlInS_2$  yarıiletken kristal atomlarının yassılaştırılması ve boyutlarını termal elipsoitin ana eksen maksimum ve minimum (  $f_e = U_{max}/U_{min}$  ve  $U_{eq} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$  ) değer oranı hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.2' de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Katkısız (I) ve Mn katkılı (%0,3)  $TlInS_2$ (II) kristalinin elipsoitin yassılaştırma  $f_e$  ve elipsoitin boyut  $U_{eq}$  değerleri.

		Tl1	Tl2	In3	In4	S5	S6	S7	S8	Mn9(S9)
$f_e$	I	2.094	2.020	1.124	1.095	1.666	1.743	1.554	4.14	5.319
	II	2.060	2.010	1.125	1.099	1.662	1.749	1.584	4.264	8.646
$U_{eq}$	I	0.045	0.048	0.020	0.020	0.024	0.023	0.024	0.045	0.049
	II	0.045	0.048	0.020	0.020	0.024	0.023	0.024	0.045	0.045

Termal elipsoitlerin ana eksenlerinin maksimum belirsizliği  $0,003 \text{ \AA}^2$ 'dir.  $TlInS_2$ (I) yarıiletken kristalin elipsoit  $f_e$  değerleri S8 ve S9 atomları için 4.14 ve 5.319 değerlerinde düzleşirken, In, Tl ve diğer S atomları için  $f_e$  değerleri 1.554 – 2,094 aralığındaki değerlerde düzleşmektedir.

Fourier difference haritasında (Şekil 4.16) bazı düzensizliklerin olduğunu gösteren yüksek elektron yoğunluk zirveleri gözlemlendi. S8 ve S9 atomlarının düzleşmesinden dolayı  $TlInS_2$  kristalinin bazı birim hücrelerinde S8 ve S9 atomlarının yokluğu boşluk meydana getirebilir. Bu boşlukların Mn katkı atomlarıyla işgal edilme olasılığından dolayı, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin XRD spektrumlarının yorumlanmasında S9 atomu Mn atomu ile yer değiştirildi. Sonrasında Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletkenin anizotropik kristal yapısı belirlenmiş ve alan işgal faktörü (site occupation factor (SOF)) Mn katkı atomları için hesaplanmıştır. Mn katkı atomu için R-faktörü ve SOF değerleri sırasıyla 0,039 ve 0,56 olarak elde edildi. Belirli bir uzay grubu için, bir atom genel konumu işgal ederse, birim hücrede dört eşdeğer atom gözlemlenebilir. Bu durumda, genel konumlarına rağmen birim hücrede en fazla iki Mn atomu bulunabilir. Gözlenen atom sayısı  $4 \times 0.56 = 2.24$ 'tür. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin X-ray yapısı için ADP analizi yapılmıştır (Tablo 4.2).



Şekil 4.16: (a) Katkısız (b) Mn (%0.3) katkılı  $TlInS_2$  kristalinin Fourier difference haritaları.

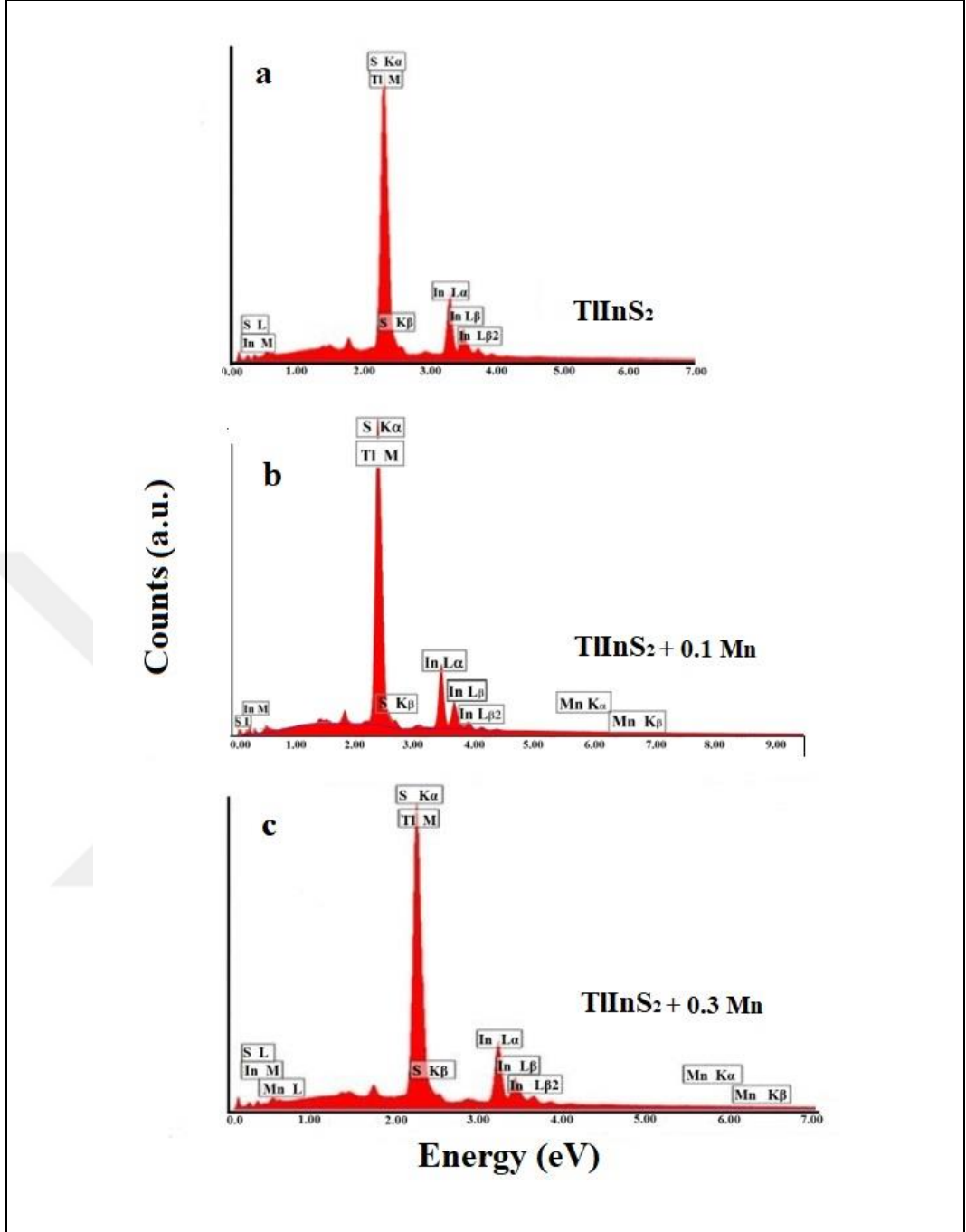
Hem katkılı ve katkısız  $TlInS_2$ 'deki elipsoid boyutları bu sınıf bileşikler için beklenen değerlerde olmaması [18], Mn katkı atomlarının, 8.646 olan elipsoitin önemli ölçüde düzleşmesini gösterir. Mn katkı atomunun düşük alan işgal faktörü ve elipsoit düzleşmesi, az sayıda S atomu boşluklarının Mn katkı atomları ile işgal edildiğinde kristal yapıda %0.3 oranında bulunan Mn katkı konsantrasyonuna

atfedilir. Mn katkı atomlarının Tl ve iç komşulardan uzaklıkları aynı düzlemedir ve sırasıyla 3.207, 3.24 ve 2.423, 2.422 Å olarak hesaplanmıştır. Tl1, Tl2, In3, In3 atomlarının ortalama düzlemlerinden sapmaları sıfıra eşittir (Şekil 4.16). Mn atomunun değerlik elektronik konfigürasyonu  $3d^5 4s^2$ 'tür. Yerel koordinat sistemi Mn üzerinde merkezlenmişse ve  $xy$  koordinat düzlemi Mn-Tl ve Mn-In bağlarının düzleminde bulunuyorsa  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  orbitallerindeki dört elektron Tl ile n-bağlarının koordinasyonunda bulunurken,  $xy$  koordinat düzlemine dik olan  $d_{z^2}$  üzerinde bir elektron bulunur.

#### 4.4. Mn Katkılandırılmış $TlInS_2$ Yarıiletken kristalin EDX Çalışması

Katkısız ve Mn (%0.1 ve %0.3) katkılı  $TlInS_2$  kristalinin kimyasal bileşenleri bir EDX detektörü X-Flash Quad 5060F ile donatılmış Philips XL 30S Feg taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak enerji dağılımlı spektroskopik (EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)) analiziyle belirlenmiştir. Spektrumlar Oxford INCA Energy yazılımı kullanılarak kaydedildi. Karakteristik x-ışını elde etmek için gerekli parametreler sırasıyla; 20 kV hızlanma voltajı, ~1.0 nA ışın akımı, 30 sn'dir. Mikroanalizler kristal yüzeyinde 20 kV'da noktadan noktaya yapıldı. Yoğunluğu  $5.64 \text{ g/cm}^3$  olan  $TlInS_2$  yarı iletkendeki elektron demetinin penetrasyon derinliği yaklaşık 2-2.5  $\mu\text{m}$ 'dir. Kristalin ikincil elektronların emisyonu ~ 10 nm derinlikten gözlemlenebilir.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen EDX ölçümlerinin analizlerine göre Mn (%0.1 ve %0.3) katkılı  $TlInS_2$  element içeriğinin,  $TlInS_2$  element içeriğiyle iyi bir şekilde örtüştüğü doğrulandı. Katkısız ve Mn (%0.1 ve %0.3) katkılı  $TlInS_2$  kristalinin oda sıcaklığında gerçekleştirilen Enerji Dağılım Spektroskopisi analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.17 a), b) ve c) gösterilmiştir. Hem katkısız hem de (%0.1 ve %0.3) katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalde Tl, In ve S bileşen elementleri için olası tüm EDX pikleri görülmektedir.



Şekil 4.17: (a) Katkısız ve (b) %0.1 Mn (c) %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  kristalinin oda sıcaklığındaki EDX spektrumları.

Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin atomik bileşenlerinin yüzdelik oranı  $Tl:In:S$  için sırasıyla 22.73: 24.01: 53.16 olarak hesaplanırken, Mn (%0.3) katkılı  $TlInS_2$  kristalinin atomik bileşen yüzdelik oranı  $Tl:In:S$  için sırasıyla 20.34: 23.47: 55.79 olarak hesaplandı. Ana elementler  $Tl:In:S$ 'nin atomik

kompozisyon oranı yaklaşık 1: 1: 2 idi, bu da katkısız numunenin kristal fazının şekil 4.17 a)'da görülebileceği gibi  $TlInS_2$ 'ye karşılık geldiğini doğrular.

Tablo 4.3: Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin analiz sonucu elde edilen kimyasal bileşenlerinin oranları.

Element	Atomik Bulunma %	Hata
Tl	22.73	0.01
S	53.16	0
In	24.01	0.01

Tablo 4.4: Mn (%0.3) katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin analiz sonucu elde edilen kimyasal bileşenlerinin oranları.

Element	Atomik Bulunma %	Hata
Tl	20.34	0.01
S	55.79	0
In	23.47	0.01
Mn	0.3	0.54

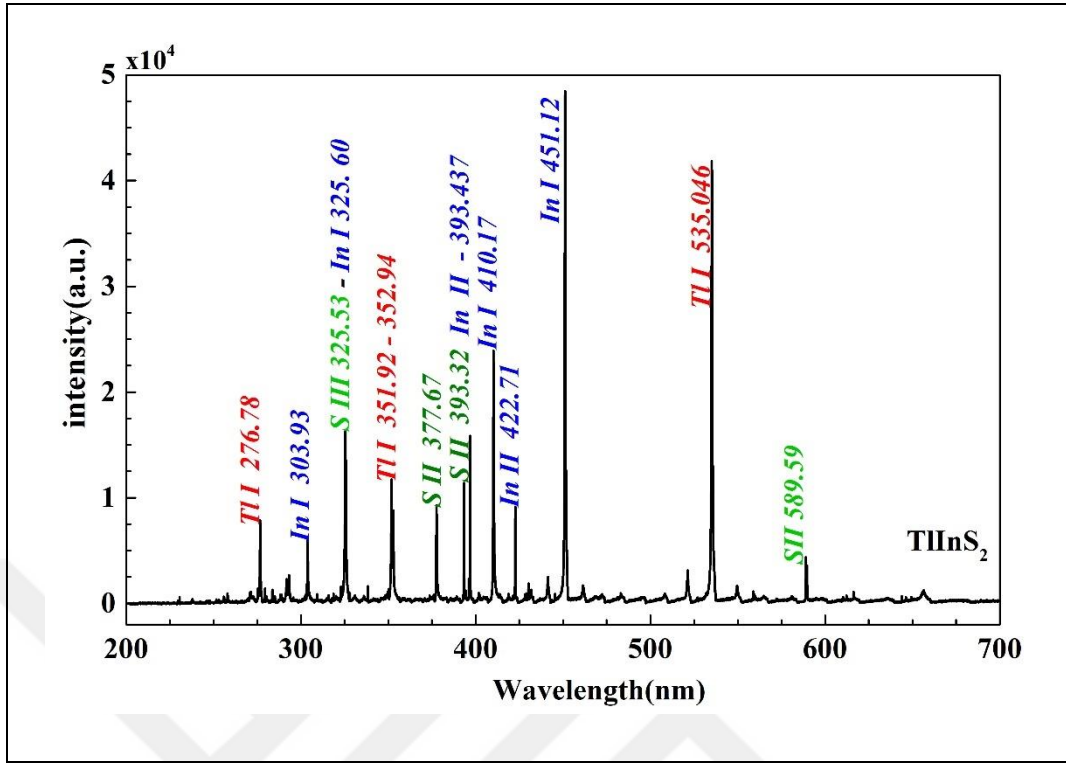
Katkısız ve Mn (%0.3) katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristal numunelerinin stokiyometrik bileşenine göre açık bir Tl ve In atomları açığı ve ayrıca S atom fazlalığı olduğu görülmüştür fakat stokiyometriden sapmalar nedeniyle ne tür kusur durumlarının meydana geldiği bilinmemektedir. Mn (%0.3) katkılı  $TlInS_2$  kristalinin kimyasal bileşim analizi, ~ %0.3 oranında Mn katkı atomunun varlığını göstermiştir. Katkısız ve Mn (%0.3) katkılı  $TlInS_2$  kristallerin EDX analiz sonuçlarında karbon, oksijen ve silikon elementlerine ait toplam konsantrasyon ~ %0.1'den az önemsiz bir arka plan safsızlık yüzdesi de görüldü.

## 4.5. Mn Katkılandırılmış $TlInS_2$ Yarıiletken kristalin LIBS Çalışması

Katkısız ve %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin LIBS ölçümleri, 1064 nm temel dalga boyunda, 450 mJ atım enerjisinde, 4.4 ns atım süresinde, 20 Hz tekrarlama hızında ve 100  $\mu$ m nokta boyutunda darbeli Nd: YAG lazer ile donatılmış bir LIBS sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Toplama süresi 10  $\mu$ s ve lazerin Q anahtar gecikme süresi 0.5  $\mu$ s'dir. Kristallerin bileşenlerinden plazmayı üretmek için kristal ile mercekle arası mesafe 75 mm olarak ayarlandı ve mercek ile odaklanmış lazer darbesi uygulandı. Plazmadan yayılan ışık, her bir iyon veya atomdan gelen emisyon çizgilerinin 0.05 nm'lik bir çözünürlükle kaydedildiği tek bir alımda geniş bir dalga boyu ( 200 – 1100 nm ) aralığının kaydını alabilen ızgaralı bir Andor'un Mechelle ME5000 Echelle spektrometresiyle kaydedildi. LIBS spektrumları, Andor Solis Yazılımı kullanılarak analiz edildi.

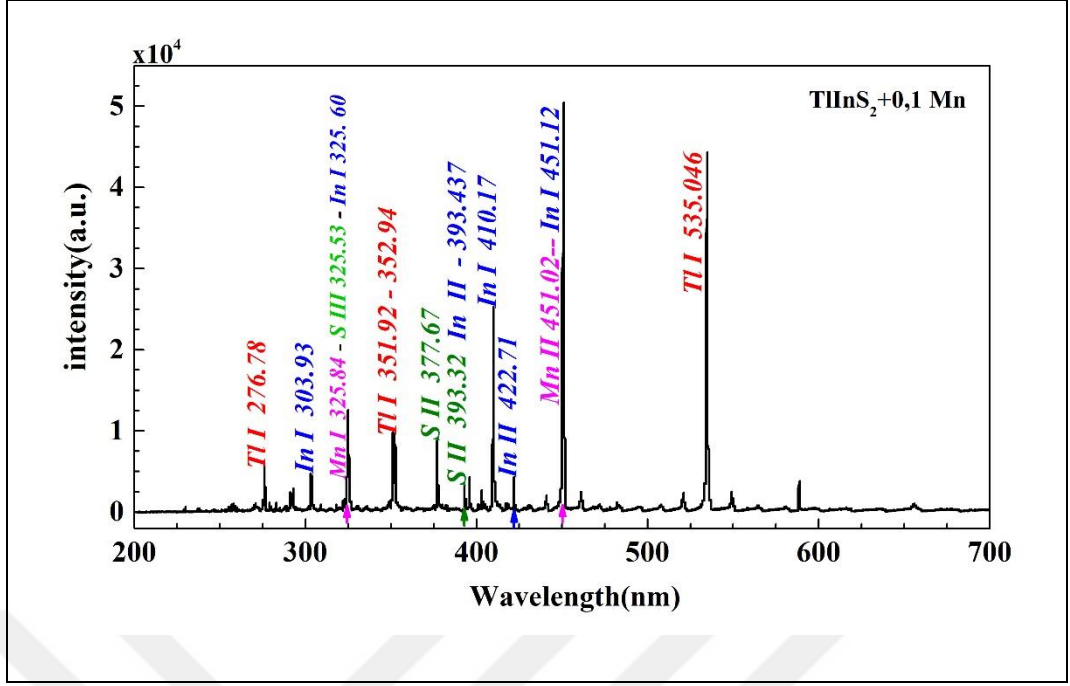
Katkısız ve %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin 200 – 900 nm dalga boyu bölgesindeki geniş band aralığındaki LIBS spektrumları şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'de sırasıyla sunulmaktadır. Hem katkısız hem de %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin LIBS spektrumları 200 – 700 nm dalga boyu aralığındadır. LIBS ölçümü 1100 nm dalga boyuna kadar alınmış olsa da 700 nm den sonra pik gözlenmediği için spektrum 700 nm'de kesilmiştir. Her bir spektrum 4.4 ns atım süresi uzunluğunda 450 mJ lazer enerjisi kullanılarak kristalin 2 farklı noktasından 5 tek atımla toplanarak ve yayının şiddeti ortalaması alınarak kaydedildi. Spektrumlarda **Tl**, **In**, **S** ve **Mn** elementlerinin ve diğer eser elementlerin spektral pikleri görülmektedir.

Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletkenine ait spektrum Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Spektrumda **Tl**, **In**, **S** ve **O** elementlerine ait birinci, ikinci ve üçüncü iyonlaşma spektral çizgileri görülmektedir. Elementlerin spektral çizgileri spektrumda sırasıyla, **Tl** atomuna ait birinci iyonlaşması spektral pikleri (**Tl I**) 276.78 nm, 351.92 nm, 352.94 nm, 535.046 nm'de, **In** atomuna ait birinci iyonlaşma spektral pikleri (**In I**) sırasıyla 303.93 nm, 325.60 nm, 410.17 nm, 422.71 nm, 451.12 nm'de ve ikinci iyonlaşma (**In II**) 393.437 nm, 422.71 nm'de, **S** atomuna ait ikinci iyonlaşma spektral pikleri (**S II**) sırasıyla 377.67 nm, 393.32 nm, 589.59 nm'de ve üçüncü iyonlaşma 325.53 nm'de belirlendi.

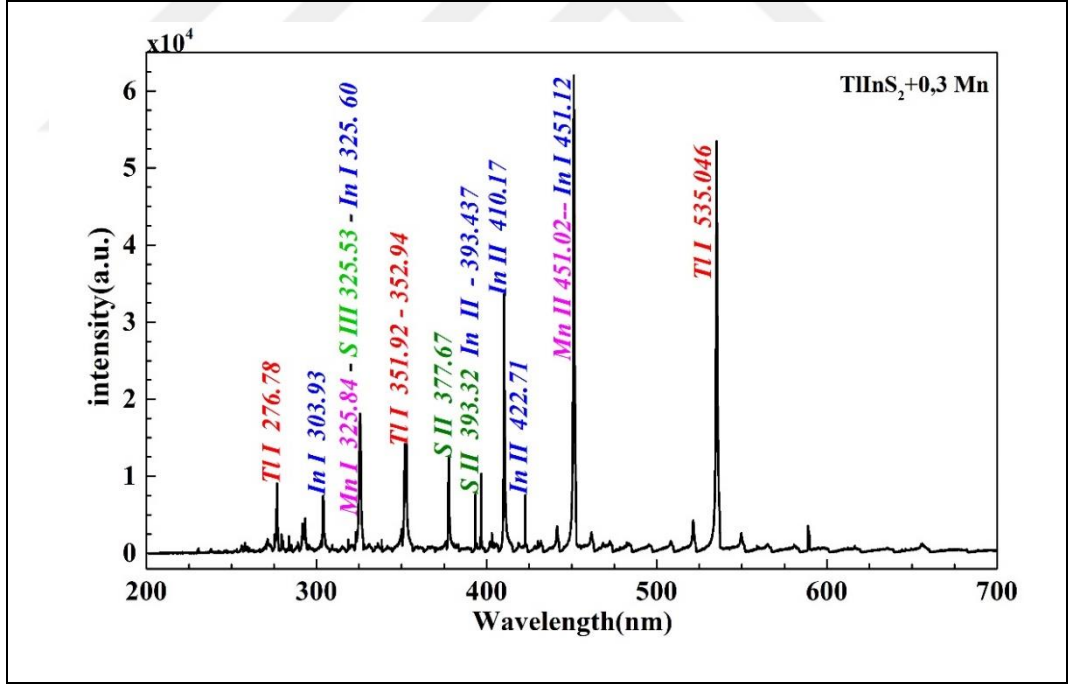


Şekil 4.18: Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin 200 – 700 nm dalga boyu arasındaki LIBS spektrumu.

%0.1 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristaline ait LIBS spektrumu, Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Spektrumda **Tl**, **In**, **S**, **Mn** ve **O** elementlerine ait birinci, ikinci ve üçüncü iyonlaşma spektral çizgileri görülmektedir. Spektrumda **Tl** atomuna ait birinci iyonlaşması spektral pikleri (**Tl I**) sırasıyla 276.78 nm, 351.92 nm, 352.94 nm, 535.046 nm’de, **In** atomuna ait birinci iyonlaşma spektral pikleri (**In I**) sırasıyla 303.93 nm, 325.60 nm, 410.17 nm, 422.71 nm, 451.12 nm’de ve ikinci iyonlaşma (**In II**) 393.437 nm, 422.71 nm’de, **S** atomuna ait ikinci iyonlaşma spektral pikleri (**S II**) sırasıyla 377.67 nm, 393.32 nm, 589.59 nm’de ve üçüncü iyonlaşma 325.53 nm’de, **Mn** katkı atomuna ait birinci iyonlaşma spektral pikleri (**M I**) 325.84 nm ve ikinci iyonlaşma (**Mn II**) 451.02 nm’de belirlendi.



Şekil 4.19: Mn (%0.1) katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin 200 – 700 nm dalga boyu arasındaki LIBS spektrumu.



Şekil 4.20: Mn (%0.3) katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin 200 – 700 nm dalga boyu arasındaki LIBS spektrumu.

%0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristaline ait LIBS spektrumu, Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Spektrumda **Tl** atomuna ait birinci iyonlaşması spektral pikleri (**Tl I**) sırasıyla 276.78 nm, 351.92 nm, 352.94 nm, 535.046 nm’de, **In** atomuna ait birinci

iyonlaşma spektral pikleri (**In I**) sırasıyla 303.93 nm, 325.60 nm, 410.17 nm, 422.71 nm, 451.12 nm’de ve ikinci iyonlaşma (**In II**) 393.437 nm, 422.71 nm’de, **S** atomuna ait ikinci iyonlaşma spektral pikleri (**S II**) sırasıyla 377.67 nm, 393.32 nm, 589.59 nm’de ve üçüncü iyonlaşma 325.53 nm’de, **Mn** katkı atomuna ait birinci iyonlaşma spektral pikleri (**Mn I**) 325.84 nm ve ikinci iyonlaşma (**Mn II**) 451.02 nm’de belirlendi.

Katkısız ve %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin sırasıyla, Şekil 4.18, 19 ve 20’deki, **Tl, In, S ve Mn** elementlerinin spektral çizgileri için NIST’ ten (atomic-spectra-database) alınan atomik veriler, düşük seviyeli konfigürasyonlar, yüksek seviyeli konfigürasyonlar, J değeri ve terim sembolleri Tablo 4.5’de sunulmaktadır.

Tablo 4.5: Katkısız ve %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin atomik spektral çizgileri.

	Düşük seviyeli konfigürasyon, Terim sembolleri ve J değeri			Yüksek seviyeli konfigürasyon, Terim sembolleri ve J değeri			Dalga boyu (nm)
<b>Tl I</b>	$6s^26p$	$^2P^\circ$	1/2	$6s^26d$	$^2D$	3/2	276.78
<b>In I</b>	$5s^25p$	$^2P^\circ$	1/2	$5s^25d$	$^2D$	3/2	303.93
<b>S III</b>	$3s^3p^3$	$^1P^\circ$	1	$3s^23p^4p$	$^1P$	1	325.53
<b>Mn I</b>	$3d^6(^5D)4s$	$a^6D$	1/2	$3d^5(^4G)4s4p(^3P^\circ)$	$^6F^\circ$	1/2	325.84
<b>In I</b>	$5s^25p$	$^2P^\circ$	3/2	$5s^25d$	$^2D$	5/2	325.60
<b>Tl I</b>	$6s^26p$	$^2P^\circ$	3/2	$6s^26d$	$^2D$	5/2	351.92
<b>Tl I</b>	$6s^26p$	$^2P^\circ$	3/2	$6s^26d$	$^2D$	3/2	352.94
<b>S II</b>	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^4P^\circ$	5/2	$3s^23p^2(^3P)4d$	$^2F$	7/2	377.67
<b>S II</b>	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^2D^\circ$	5/2	$3s^23p^2(^3P)4d$	$^2F$	7/2	393.32
<b>In II</b>	$5s6p$	$^3P^\circ$	0	$5s8s$	$3S$	1	393.437
<b>In I</b>	$5s^25p$	$^2P^\circ$	1/2	$5s^26s$	$^2S$	1/2	410.17
<b>In II</b>	$5s6d$	$^3D$	3	$5s^11f$	$^3F^\circ$	4	422.71
<b>Mn II</b>	$3d^5(^6S)5p$	$^7P^\circ$	3	$3d^5(^6S)7s$	$^7S$	3	451.02
<b>In I</b>	$5s^25p$	$^2P^\circ$	3/2	$5s^26s$	$^2S$	1/2	451.12
<b>Tl I</b>	$6s^26p$	$^2P^\circ$	3/2	$6s^27s$	$^2S$	1/2	535.046
<b>S II</b>	$3s^23p^2(^3P)3d$	$^4D$	5/2	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^2D^\circ$	5/2	589.59

LIBS sonuçlarına göre, %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'deki spektrumlarına göre kristallerin elementlerine ait spektral piklerinin aynı değerde oldukları fakat  $Mn$  atomuna ait spektral pik şiddetlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Mn katkı oranı %0,3 olan kristalin pik şiddetleri, Mn katkı oranı %0,1 olan kristalin pik şiddetlerinden **Mn I** için yaklaşık olarak ~3 kat kadar fazla olduğu Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'deki spektrumlardan elde edilmiştir. Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin spektral pik şiddetleri Tablo 4.6'de gösterilmektedir. Spektrumlardaki pik şiddetleri  $10^4$  oranında bölünmüştür.

Tablo 4.6: Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerinin spektral pik şiddetleri.

	<b>Mn I (325,84 nm)</b>	<b>Mn II (451,02 nm)</b>
<b><math>TlInS_2</math>+%0.1</b>	15.596	22.508
<b><math>TlInS_2</math>+%0.3</b>	42.202	53.107

Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin elementlerinin spektral piklerinin hepsi %0.1 ve %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristallerine ait spektrumda da gözlemlenmiştir. Spektrumlar arasındaki tek fark Mn atomuna ait spektral piklerin varlığıdır. Spektrumlarda eser miktarda oksijen piki de gözlemlenmiştir. Bu, LIBS ölçümlerinin atmosfer ortamında yapılmasından kaynaklanmaktadır.

#### **4.6. Mn Katkılı ve katkısız $TlInS_2$ Yarıiletken kristalin Fotoluminesans Çalışması**

%0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin fotoluminesans (FL) emisyon spektrumları, PL/PLE/Raman spektrometresi (Tokyo Instruments, Inc.) kullanılarak ölçüldü. Ölçümler esnasında, 325 nm dalga boyunda ve ~ 200 mW güçte bir  $He - Cd$  lazer (Kimmon Koha Co. Ltd., IK3401R-F) kaynağı kullanıldı. Lazerin numuneyle etkileşiminden sonra, numuneden gelen FL sinyali optik sistemlerle toplandı ve FL emisyon ışığını dağıtmak için ızgaralı (150 çizgi/mm) monokromatör MS 5704i'ye (SOL Instruments, Inc.) yönlendirildi. Kristalin FL spektrumu, bir monokromatör ile birleştirilmiş bir CCD kamera DU 491A-1.7 (Tokyo Instruments, Inc.) ile saptandı. Odaklanmış ışığın nokta çapı, numune yüzeyinde yaklaşık ~ 2 – 5  $\mu m$ 'dir. FL

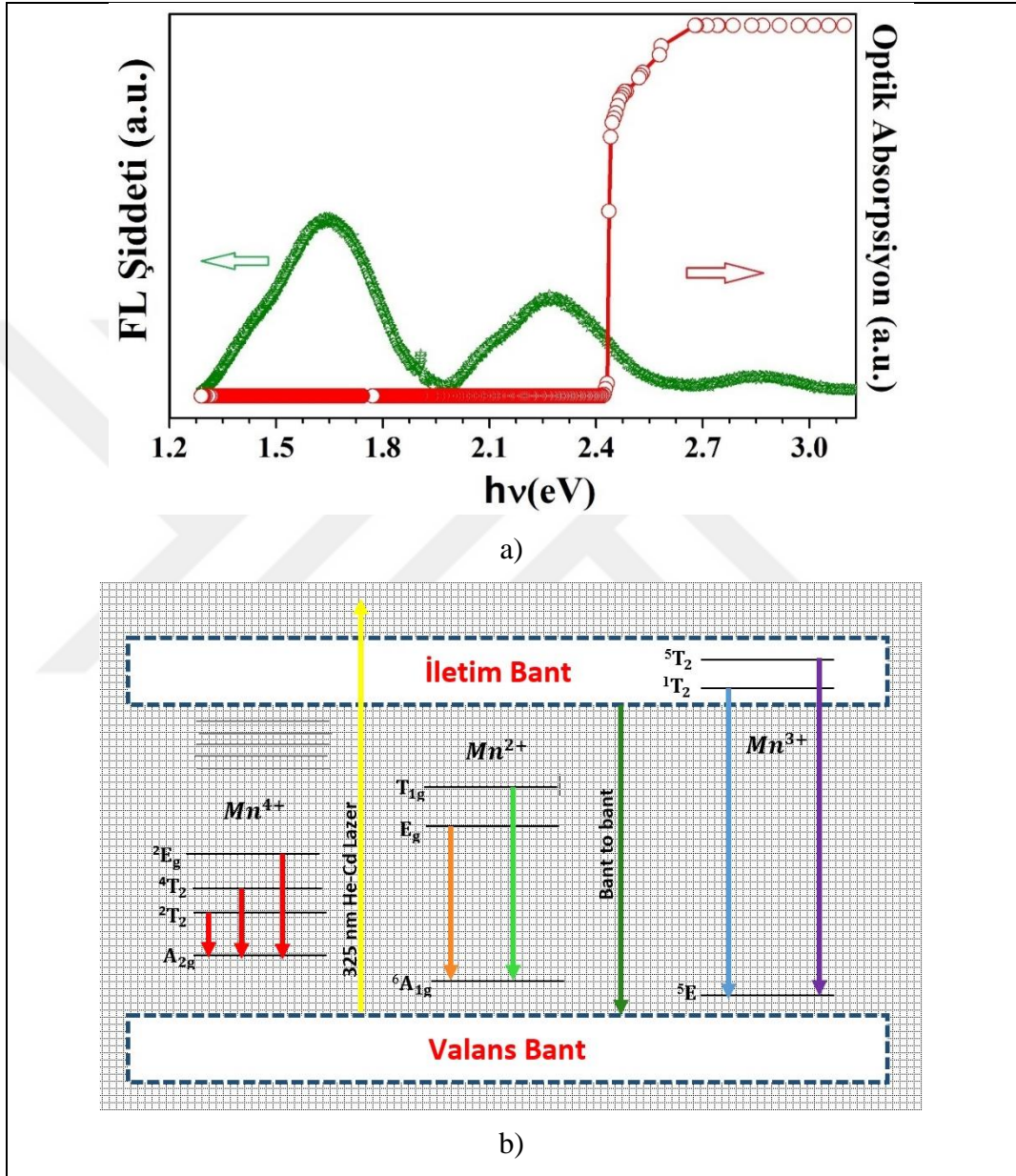
spektrumları, uyarımdan sonra 0.5 ve 0.7'lik farklı zaman gecikmelerinde standart bir kitleme tekniği kullanılarak kaydedildi. FL verileri, bir monokromatör yarı genişliğinin varyasyonları ve CCD detektörünün  $\sim 0.5 \text{ nm}$  olarak seçilen bir spektral çözünürlüğe spektral tepkisi ile doğru bir şekilde düzeltildi. Ayrıca, lüminesans spektrumları, deney ekipmanının spektral duyarlılığı ile düzeltildi.

Sıcaklığa bağlı FL ölçümleri, optik ölçümler için cam pencerelerle donatılmış kapalı döngü helyum kriyostat vakum odasına yerleştirilmiş Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristal üzerinde  $\sim 25$  ila  $300 \text{ K}$  arasındaki geniş bir sıcaklık aralığında yapıldı. Vakum odasının basıncı birkaç  $10^{-4}$  bar'dır. Numunenin sıcaklığı, bir numune tutucu üzerine monte edilmiş ve bir dijital sıcaklık kontrol cihazı ile muhafaza edilen bir silikon diyot sensörü ile doğrudan ölçülmüştür. FL ölçümleri sırasında daha yüksek sıcaklıkları sağlamak için  $\pm 0.1 \text{ K}$  doğrulukla sıcaklık stabilizasyonu sağlayabilen dirençli bir ısıtıcı, numune tutucunun üzerine monte edilerek kullanılmıştır.

UV uyarımı  $\lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$  altında,  $\sim 10^{-4}$  Torr vakum atmosferinde  $\sim 320 - 960 \text{ nm}$  dalga boyu aralığında Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin FL emisyon spektrumları Şekil 4.21'den Şekil 4.26'ya kadar aşağıda sırasıyla sunulmaktadır. FL spektrumları,  $\sim 20 - 300 \text{ K}$  sıcaklık aralığından seçilen sıcaklıklarda ölçülmüştür. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin,  $\sim 320 - 960 \text{ nm}$  arasındaki çok uzun dalga boyu aralığındaki FL spektrumları iki aşamalı ölçülmüştür. İlk aşama  $0.5 \text{ s}$ 'lik  $\sim 620 - 960 \text{ nm}$  ( $\sim 1.3 - 2 \text{ eV}$ ) aralığında ve ikinci aşama is  $0.7 \text{ s}$ 'lik  $\sim 320 - 620 \text{ nm}$  ( $\sim 2 - 3.8 \text{ eV}$ ) aralığıdır. Soldan sağa FL spektrumları aynı sıcaklıkta ancak farklı spektral bölgelerde toplandı. Kesintisiz siyah daireler deneysel verileri temsil ederken, renkli fit çizgileri bir dizi Gauss eğrisi ve bunların FL emisyon bantlarının Gauss bileşenlerine makul ayrışmasını gösteren entegre yoğunluk çizgileridir.

Görünür spektrumun kırmızı bölgesinde  $\sim 620$  ve  $\sim 920 \text{ nm}$  ( $\sim 1.3 - 2 \text{ eV}$ ) arasında ölçülen  $TlInS_2$  yarıiletken kristaline katkılanılan Mn (manganez) katkı iyonuna ait emisyon merkezlerinin lüminesans özellikleri, FL spektrumlarının ilk aşaması olan  $0.5 \text{ s}$ 'lik bölgelerde gözlemlenmiştir.  $\sim 25 \text{ K}$ 'de Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristali için  $\sim 773 \text{ nm}$ 'de ortalanmış maksimum tek bir geniş lüminesans bandı kaydedildi. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristali  $\sim 25 \text{ K}$ 'den  $\sim 290 \text{ K}$ 'ye ( $\sim 737 \text{ nm}$ ) ısıtıldığında, emisyon bandı maksimumunda daha yüksek

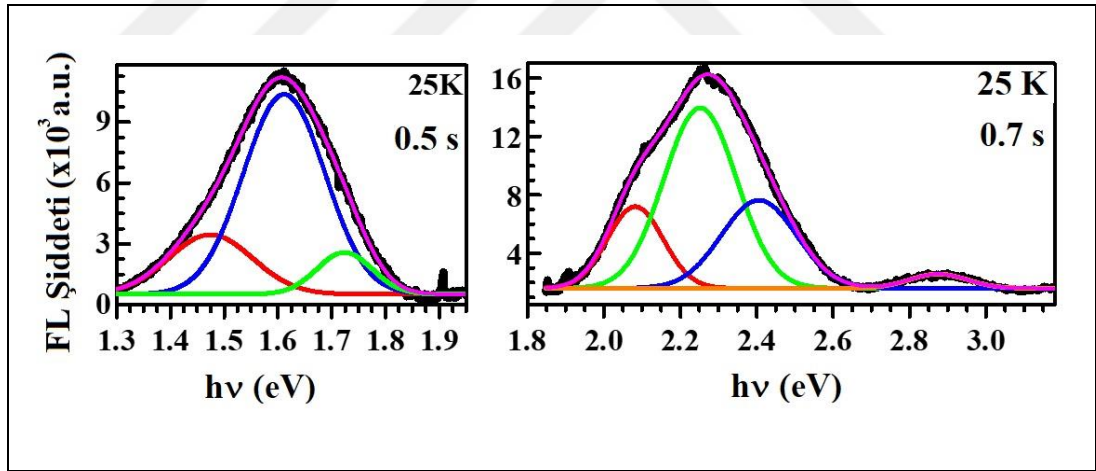
enerjiye doğru gözle görülür bir mavi kayma vardır. Ayrıca, bu emisyon bandının entegre yoğunluğunun sıcaklığın artmasıyla biraz arttığı bulundu. Katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristale ait FL incelemelerinde herhangi bir kırmızı emisyon bandının varlığı literatürde henüz bulunmamaktadır [12], [101-103].



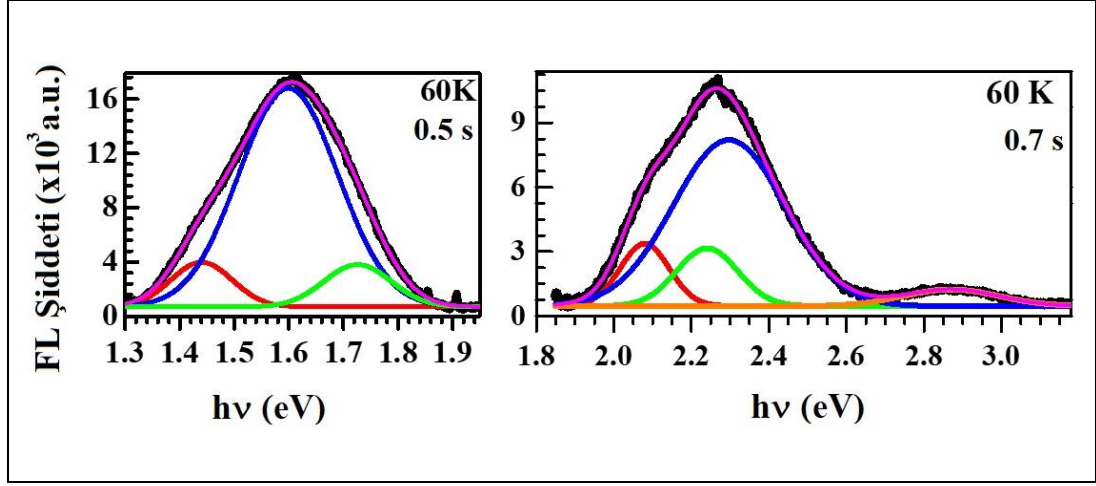
Şekil 4.21: a) Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 160 K toplanan optik absorpsiyon ve FL emisyon spektrumlarının şematik gösterimi. b) Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin FL mekanizmasının şematik gösterimi. Düz oklar, banttan banda absorpsiyonu (sarı) ve kırmızı, turuncu, yeşil, mavi ve mor oklarla gösterilen ışımaya geçişlerini temsil eder.

Lüminesans sonuçlarımızı analiz etmeye başlamadan önce, aynı sıcaklıklarda alınan Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin FL emisyon spektrumlarını ve UV-görünür absorpsiyon eğrilerini karşılaştırmak mantıklıdır. Şekil 4.21’de,  $\sim 160 K$ ’de gözlemlenen foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak bu spektroskopik özelliklerin şematik bir gösterimi gösterilmektedir. Şekil 4.21’den görülebileceği gibi, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin absorpsiyon başlangıcı,  $\sim 2.4 eV$  civarında gözlenir; bu,  $\sim 510 nm$ ’nin altında absorbansta güçlü bir artış ile bu malzemenin temel absorpsiyon kenarı ile ilişkilidir (görünür spektrumun yeşil bölgesi).

Şekil 4.21’deki ana şeklin, optik absorpsiyon kenarının sıcaklık kaymasından kaynaklanan bazı farklılıklara ve Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin farklı FL emisyon bantlarının göreceli yoğunluklarındaki değişikliğe rağmen, çeşitli sıcaklıklarda korunduğu görülmektedir. Şekil 4.21’in sadece  $\sim 1,2 - 2,0 eV$  enerji aralığına bakıldığında, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin fotolüminesansının sadece manganez (Mn) katkı iyonundan kaynaklandığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.22: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 25K’deki sıcaklığa bağlı fotolüminesans spektrumu.

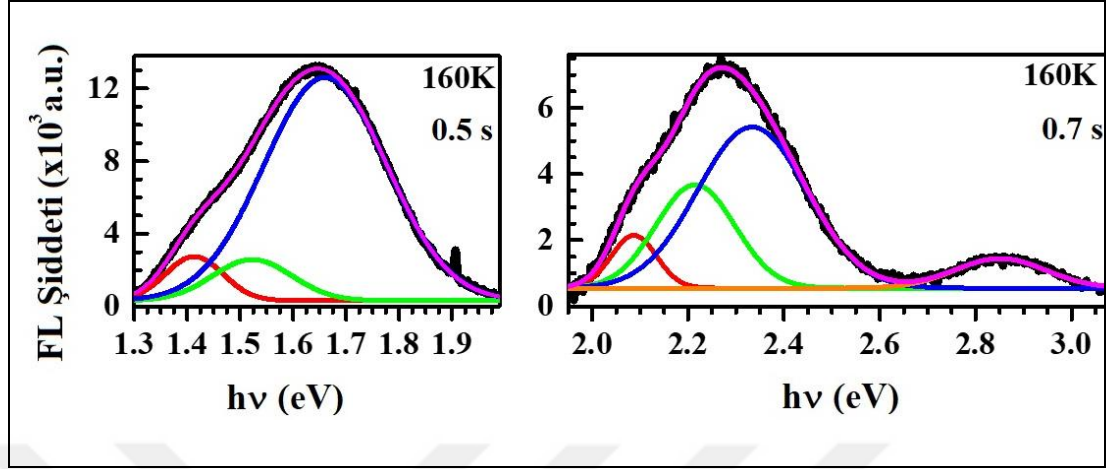


Şekil 4.23: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 60 K'deki sıcaklığa bağlı fotolüminesans spektrumu.

Koyu kırmızı spektral bölgede Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin fotolüminesans özelliklerini değerlendirmek için geniş FL emisyon bandı, Şekil 4.22'den Şekil 4.27'ye kadar FL spektrumlarının sol tarafında üç Gauss bileşenine ayrıldı. Bu bileşenleri şu şekilde etiketleyeceğiz: baskın mavi bileşen, sıcaklık  $\sim 25 K$ 'den  $\sim 290 K$ 'ye yükseldiğinde  $\sim 780 - 730 nm$  arasında maksimum tepe noktası ile daha yüksek yoğunluğa sahip Gauss eğrisidir; kırmızı bileşen, en düşük enerjide ortalanmış geniş bir tepe noktasıdır (farklı sıcaklıklar için  $\sim 865 - 880 nm$  arasındadır). Maksimum yoğunluğu kırmızı bileşenden biraz daha yüksek olan yeşil Gauss bileşeninin, çeşitli sıcaklıklar için  $\sim 720 - 810 nm$  dalga boyu bölgesinde ortaladığı bulunmuştur. İlginç bir şekilde, yeşil bileşenin tepe konumu önce daha uzun dalga boylarına ( $\sim 160 K$ ) kayar ve ardından  $\sim 25 K$ 'den  $210 K$ 'ne yükselen bir sıcaklık olarak tersine yüksek enerjiye geçer. Bu Gauss bileşeninin maksimum değeri,  $\sim 210 K$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda,  $\sim 1.55 eV$  ( $\sim 800 nm$ ) seviyesinde sabitlenir. Mavi, kırmızı ve yeşil Gauss eğrilerinin maksimum değerleri Tablo 4.7'de listelenmiştir.

Koyu kırmızı emisyon yoğunluğunun, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin konak kafesinin yüksek simetrik kristalografik bölgesine (ligandlar) dahil edilmiş  $Mn^{4+}$  lüminesans merkezlerine ( $3d^3$  elektron yapısı) atfedilmesi beklenir. Tanabe-Sugano diyagramından [104] bilindiği gibi, koyu kırmızı FL emisyonu, elektronların sırasıyla  $^2E_g$ ,  $^4T_2$ ,  $^2T_2$  çıkış enerji seviyelerinden  $Mn^{4+}$  katkı iyonlarının ( $O_h$ -grubu gösteriminde [104])  $A_{2g}$  temel durumuna geçişine atfedilir. EPR

ölçümlerinden de [81] Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin yapısında  $Mn^{4+}$  katkı merkezlerinin olduğuna dair tanımlama yapılmıştır.

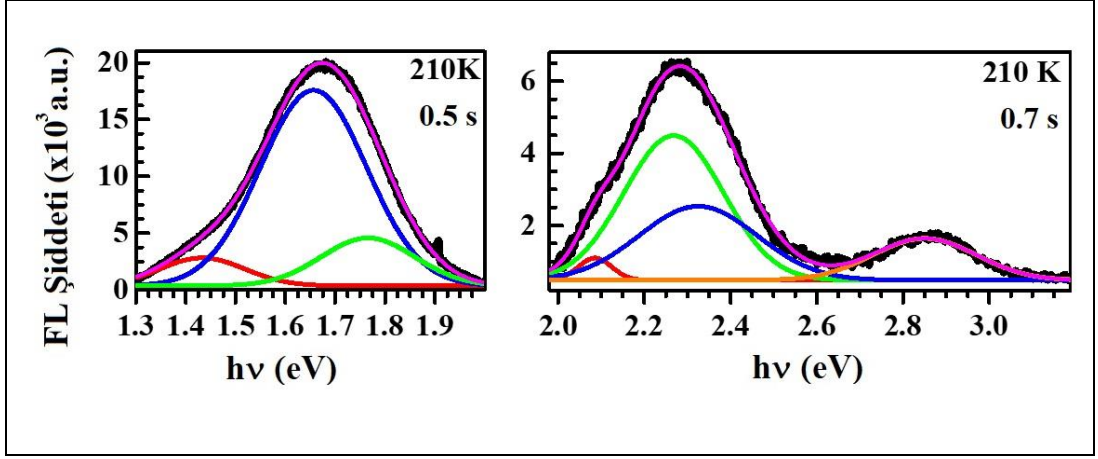


Şekil 4.24: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 160 K'deki sıcaklığa bağlı fotoluminesans spektrumu.

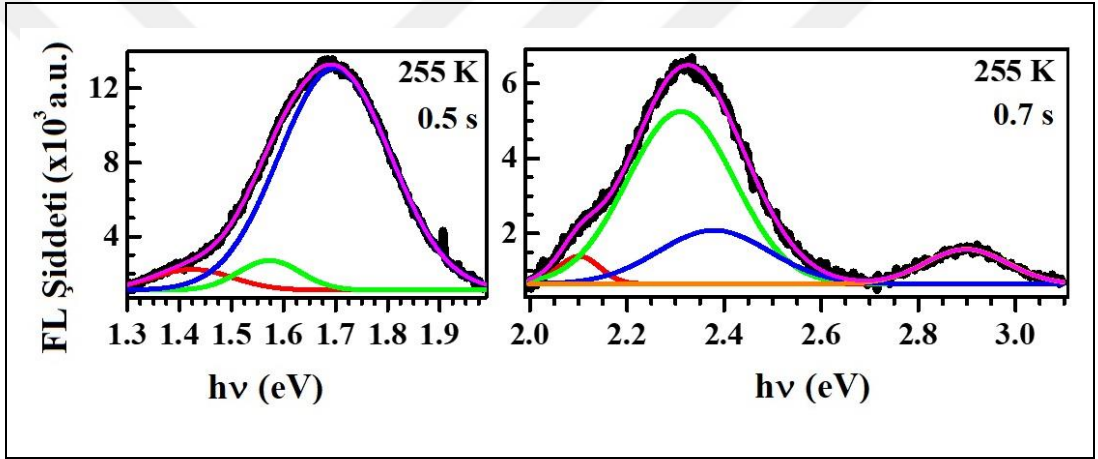
Turuncu-mor spektral bölgede Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin fotoluminesans özelliklerini değerlendirmek için geniş FL emisyon bandı, Şekil 4.22'den Şekil 4.27'ye kadar FL spektrumlarının sağ tarafında gösterilmektedir. Gauss yöntemi kullanılarak, bahsedilen spektral bölgedeki iki FL emisyon bandı, Şekil 4.22'den Şekil 4.27'ye kadar olan FL spektrumlarında farklı renklerle (kırmızı, yeşil, mavi, turuncu, turkuaz) gösterilen dört/beş bileşene ayrıştırıldı.

Tablo 4.7: Kırmızı spektral bölgede kaydedilen Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin FL emisyon bantlarının Gauss uyumundan çıkarılan kıvrılmamış eğrilerin tepe konum değerleri.

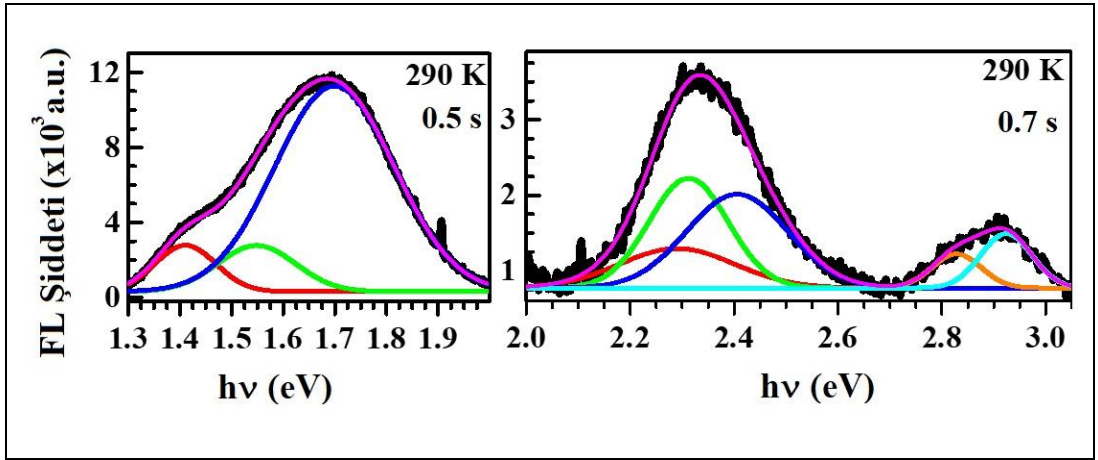
Sıcaklık (K)	Kırmızı (eV)	Mavi (eV)	Yeşil (eV)
25	1.47	1.62	1.72
60	1.44	1.60	1.73
160	1.41	1.66	1.53
210	1.43	1.66	1.76
255	1.43	1.70	1.53
290	1.41	1.70	1.55



Şekil 4.25: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 210 K'deki sıcaklığa bağlı fotolüminesans spektrumu.



Şekil 4.26: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 255K 'deki sıcaklığa bağlı fotolüminesans spektrumu.



Şekil 4.27: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 290 K'deki sıcaklığa bağlı fotolüminesans spektrumu.

İlk önce Gauss uyumunun mavi bileşenini oluşturan elektronik geçişlerin kökenini tartışalım. FL spektrumlarıyla Şekil 4.21'i karşılaştırdığımızda, mavi Gauss fonksiyonunun maksimumunun her zaman Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin temel absorpsiyon kenarının başlangıcına yakın olduğunu görebiliriz. Bu dekonvolüsyon bileşenine karşılık gelen lüminesansın kusurla ilgili olmadığı ve katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin neredeyse bant kenarı FL'siyle ilişkili olduğu sonucuna varılabilir. Deneysel sonuçlarımızın katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristali için daha önce elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında,  $\sim 320$  ile  $\sim 620$  nm spektral bölgelerde gözlenen FL emisyonundaki bu ters evrişim bandının,  $TlInS_2$  yarıiletken kristaline ait bant kenar emisyonu olduğunu doğrular [12], [101-103]. FL spektrumlarında da görüldüğü gibi, bant kenarına yakın FL pik dalga boyu, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin temel absorpsiyon bant kenarının sıcaklık gelişimine neredeyse benzer şekilde sıcaklık artışıyla kırmızı spektral bölgeye kayar. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin turuncu-mor spektral bölgesindeki FL emisyonuna karşılık gelen Gauss ters evrişimlerinin maksimum değerleri Tablo 4.8'de gösterilmektedir.

Tablo 4.8: Turuncu-mor spektral bölgede kaydedilen Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin FL emisyon bantlarının Gauss uyumundan çıkarılan kıvrılmamış eğrilerin tepe konum değerleri.

Sıcaklık (K)	Kırmızı (eV)	Yeşil (eV)	Mavi (eV)	Turuncu (eV)	Turkuaz (eV)
25	2.082	2.25	2.40	2.87	—
60	2.07	2.24	2.29	2.86	—
160	2.08	2.21	2.33	2.85	—
210	2.08	2.26	2.32	2.85	—
255	2.10	2.31	2.37	2.89	—
290	2.29	2.31	2.40	2.82	2.92

FL spektrumlarındaki kırmızı ve yeşil fit bileşenleri olarak etiketlenen diğer iki Gauss fonksiyonunun maksimum yoğunlukları, sırasıyla görünür spektrumun turuncu-sarı ve yeşil bölgelerinde ortalanmıştır. Bu FL bileşenlerini, konak kafesin [104] yüksek simetrlili (örneğin, oktahedral) ligand kristal alanlarında bulunan  $Mn^{2+}$  emisyon merkezlerindeki elektronik geçişlerle ilişkilendiririz. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinde  $Mn^{2+}$  katkı merkezlerinin varlığı, EPR ölçümlerinden elde

edilen sonuçlarda da [81] önceden yapılan çalışmada ortaya konulmuştu. Kristal alan teorisi [104], oktahedral bir ortamda bulunan  $Mn^{2+}$  iyonlarının  $T_{1g}$  ve  ${}^4E_g$ ,  ${}^2T_2$  çıkış durumlarından  ${}^6A_{1g}$  zemin enerji seviyesine geçişlerinin sırasıyla turuncu ve yeşil ışık emisyonuyla sonuçlanması gerektiğini öngörür.

Daha yüksek enerjilerde Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin FL spektrumu, malzemenin güçlü absorpsiyonundan etkilenir. Bununla birlikte,  $\sim 2.85 eV$  ( $\sim 435 nm$ ,  $325 nm$ 'de uyarma altında mor emisyon) yakınında zirve yapan zayıf FL emisyon geniş bandı, numunenin fotoluminesans yoğunluğuna neredeyse sıcaklıktan bağımsız bir katkı gösterdi. Yalnızca  $290 K$ 'de kısa menzilli dalga boyları bölgesinde izlenen FL emisyon yoğunluğu iki bileşene ayrılmıştır: sırasıyla  $2.82$  ve  $2.92 eV$ 'de maksimum merkezli turkuaz ve turuncu bileşenler. Yarı maksimumdaki tam genişliğin ve bu emisyon tepe noktasının enerji konumunun tüm sıcaklık aralığı boyunca temel olarak değişmediğini bulduk; bu da Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin mor emisyonunun büyük olasılıkla  $Mn^{3+}$  katkı iyonuna atfedildiğini gösterir. Bilindiği gibi  $Mn^{3+}$  iyonu  $3d^4$  elektronik konfigürasyona sahiptir. Bir tetragonal (psödötetrahedral) kristal alanında (düşük kristal alan kuvvetine sahip),  ${}^5T_2$  ve  ${}^1T_2$  üst çıkış durumlarından görünür spektrumun derin mavi – mor bölgesine karşılık gelen  ${}^5E$  temel durumuna elektronik geçişler beklenir [104]. Örneğin, indiyum boşlukları yerine  $Mn^{3+}$  katkı merkezleri ikameli olarak ( $Mn^{3+}S_4^{2-}$ ) tetrahedronlara dahil edilirse,  $T_d$  simetrisine sahip bir tetragonal (psödötetrahedral) koordinasyon ortamının elde edilebileceğini tahmin edebiliriz.

#### **4.7. Mn Katkılı ve katkısız $TlInS_2$ Yarıiletken kristalin PICTS Çalışması**

Mn katkılı (%0,3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin derin düzey tuzakların (kusur enerjisi ve kesit) özelliklerini araştırmak için  $\sim 78 - 320 K$  sıcaklık aralığında Işık Uyarımlı Geçici Akım Spektroskopisi (PICTS) tekniği kullanıldı. Ölçümde kullanılan kristalin boyutları, yaklaşık  $1 \times 2.5 \times 3 mm^3$ 'dur. Kristalin aktif yüzey alanı, (001) kristalografik düzlemine karşılık gelir ve oda sıcaklığında  $\sim 10^{10} - 10^{11} \Omega \cdot cm$  gibi yüksek bir elektrik direncine sahiptir. Omik kontak direncini sağlamak için indiyum lehiminden iki elektrot numunenin zıt yüzlerine yapıştırılmıştır. Metal elektrotların numune ile elektriksel uyumluluğunu iyileştirmek için, her iki yüzün ucuna yakın yeni yarılmış ön yüzeydeki küçük bölümler de indiyum ile lehimlenmiştir. Omik kontak,

akım-gerilim ( $I - V$ ) takip dilerek kontrol edildi. PICTS ölçümlerinde, yalnızca akıma ( $I$ )'a karşı voltaj ( $V$ )'nin doğrusal bağımlılığı kullanılır. İletken gümüş ( $Ag$ ) pastayla iki bakır tel,  $In$  ile lehimlenen kristal yüzeyine tutturulmuştur. Bu elektrot konfigürasyonu ile,  $\sim 50 V$ 'luk bir öngerilim altında, %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristali boyunca akan elektrik akımı, tüm deneysel ölçümlerde numune katmanlarına paraleldir (düzlemsel kontak konfigürasyonu).

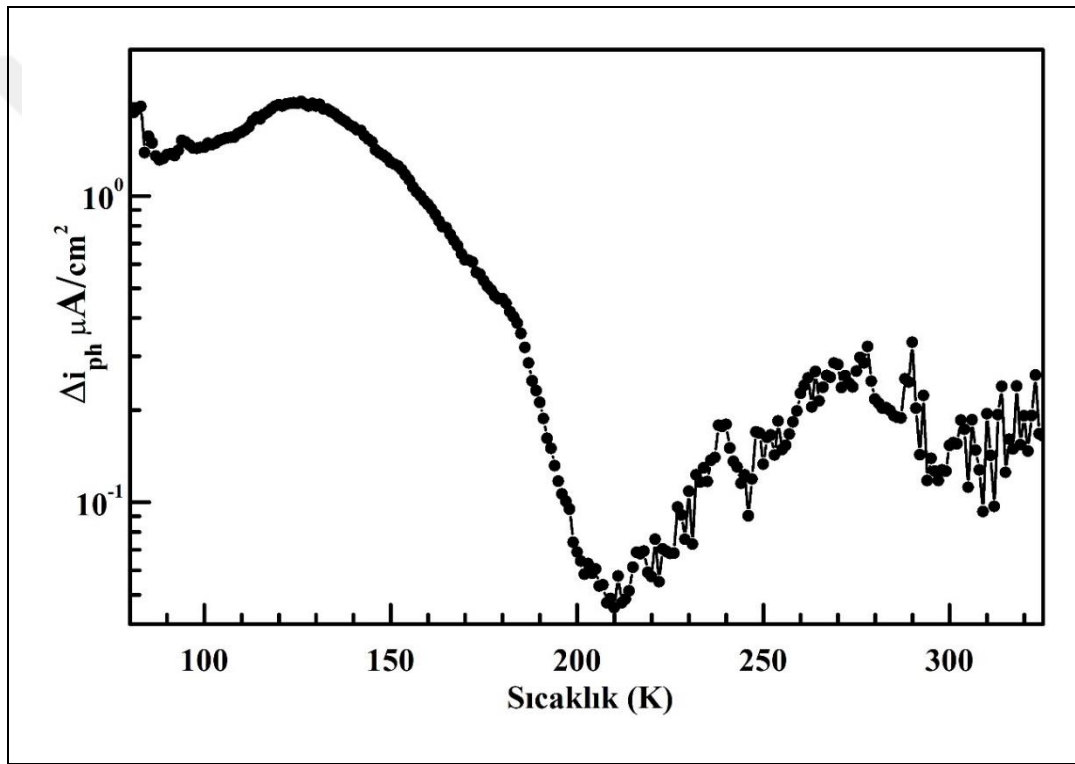
Kristal, bir kuvars penceresinden bir sıvı nitrojen optik kriyostat içindeki bir termal zemine (yüzeyi yalıtılmış bir bakır levha) monte edildi. Kriyostat sistemi, kristal sıvı nitrojen soğutucudan ayrılmış bir kuvars tüp içinde kuru nitrojen gazı atmosferinde olacak şekilde tasarlanmış ve yapılmıştır. Kristal sıcaklığı, tüpün sıvı nitrojen ortamına daldırılmasıyla azalmaya başlar. Elektrikli bir ısıtma cihazı kullanılarak soğuk nitrojen gazı istenen sıcaklığa ayarlandı. Sıcaklık takibi, termal zeminin hemen yanına yerleştirilmiş bir sıcaklık sensörü kullanılarak yapıldı.

Işık kaynağı olarak,  $500 W$  Xenon lamba ile üretilen ve  $1200 \text{ line } mm^{-1}$  ızgaralı ve  $\sim 4 \text{ mm}$  giriş ve çıkış yarıkları olan bir monokromotordan geçirilen ışık kullanıldı. Kristalin optik uyarımı,  $h\nu = 2.45 \text{ eV}$ 'luk foton enerjisi (bant-bant uyarımı) ve  $\Delta h\nu = 0.16 \text{ eV}$ 'lik genişleme ile ve mekanik olarak  $\sim 50 \text{ kHz}$ 'lik hızında monokromatik uyarma ile gerçekleştirildi. Monokromatik (tek renkli) foton ışını aynalar tarafından yönlendirilir ve yaklaşık  $\sim 3 - 5 \text{ mm}$ 'lik bir spot çapı ile kristalin ön yüzeyine odaklanır. Odaklama koşulları altında kristal yüzeyinde bir germanyum detektörü ile kontrol edilen optik güç (fotoakım) yoğunluğu,  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 'dir. PICTS geçici verileri,  $\sim 2 \text{ K} / dk$  ısıtma hızına sahip çok yavaş bir termal tarama sırasında çeşitli sıcaklıklarda elde edildi. Geçici sinyal,  $\sim 1 \text{ K}$ 'lik her sıcaklık adımı için kaydedildi ve sıcaklık, bir sonraki veri toplanmaya başlanmadan önce  $\sim 2$  dakika boyunca stabilize edildi. Numuneden geçen darbeli ışık tarafından üretilen geçici akım sinyalleri, uygun bir okuma devresi kullanılarak ölçüldü ve doğrudan osiloskopla beslendi. Ölçüm esnasında,  $\Delta t = 37.5 \times 10^{-6} \text{ s}$  sabit bir zaman aralığında yer alan  $\sim 2000$  örnek içeren sinyal kinetiklerinin ( $\sim 60$  gerçekleştirme) biriktirilmesi ve ortalamasının alınması işlemi uygulandı. Sıcaklığa karşı geçici akım sinyali olan deney verileri, bir bilgisayar tarafından kontrol edildi.

Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin sıcaklığa bağlı fotoakım tepkisi ( $\Delta i_{ph}$ ), gelen ışık akısı olarak polarize olmayan  $2.45 \text{ eV}$  uyarma kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. Düzlemsel indiyum omik elektrotlu kristal önden aydınlatıldı ve

$\sim 10 V$ 'luk bir bias altında  $1 \pm 0.05 K$ 'lik bir adımda  $80 - 325 K$  sıcaklık aralığında ölçümler yapıldı.

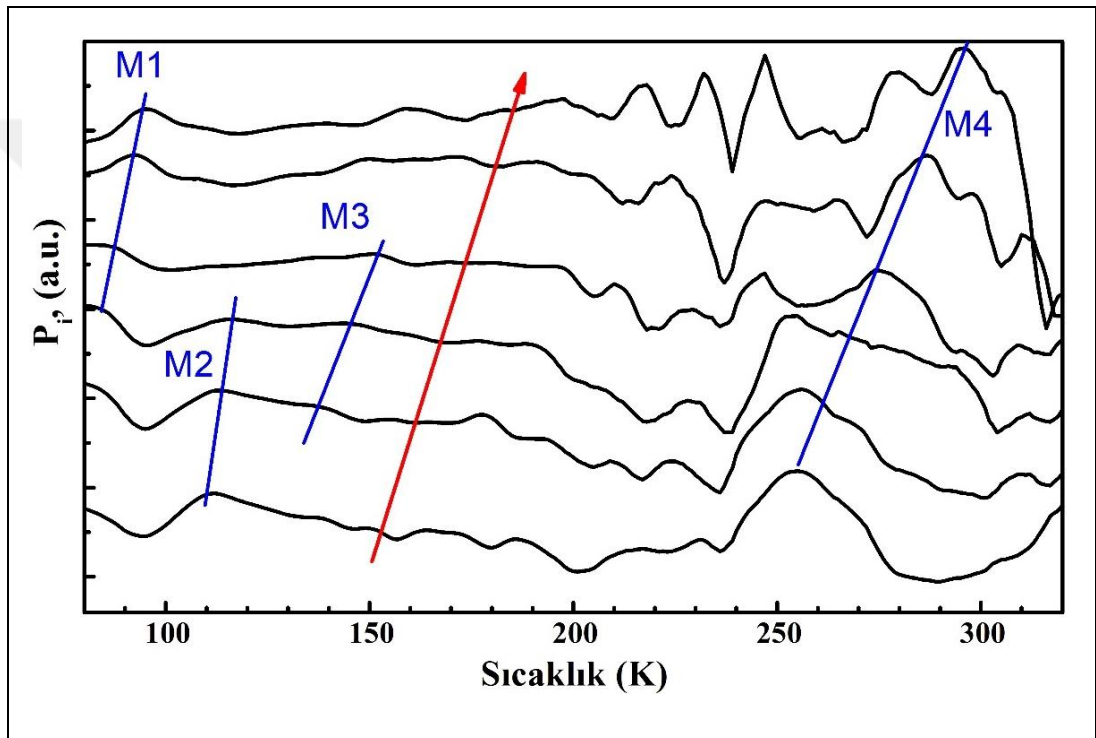
Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin indüklenmiş fotoakımının sıcaklığa bağımlılığı, logaritmik ölçekte Şekil 4.28'de gösterilmektedir. Şekil 4.28'de görüldüğü gibi, karanlık akımı aydınlatılan akımdan çıkararak elde edilen uyarılmış fotoakım, aydınlatma altında sıcaklık taramasında  $\sim 125 K$  civarında bir tepe noktası gösterir. Sıcaklık  $\sim 180 K$ 'den  $\sim 230 K$ 'ye yükselirken,  $\Delta i_{ph}$  yoğunluğu hızla iki büyüklük sırasına kadar azalır. Bu durumda dolayı PICTS spektrumu çok iyi çözülememiştir.



Şekil 4.28: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin, uygulanan  $\sim 100 V$ 'da ölçülen  $2.45 eV$  ( $\sim 507 nm$ ) ışığa fotoakım yanıt genliğinin sıcaklığa bağımlılığı.

Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin  $\sim 80 - 325 K$  sıcaklık aralığında kaydedilen PICTS sinyalleri, bazı karakteristik gevşeme süreleri (süre doldurma puls) için Şekil 4.29'da özetlenmiştir. Şekil 4.29'daki ok, artan doldurma puls süresinin süresini gösterir. Şekil 4.29'da gösterildiği gibi, PICTS sinyallerinin sıcaklık bağımlılıkları, %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin derin seviye tuzaklarının varlığına dair net deneysel kanıtlar sağlayan birkaç bükülme noktasını

göstermektedir. Benzer şekilde, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin geçici akım eğrilerinde gözlenen tepe noktalarının, PICTS deneyleri daha düşük bir karakteristik gevşeme süresiyle yapıldığında kristalin ısıtılması sırasında bir başlangıç konumundan daha yüksek sıcaklıklara doğru önemli ölçüde kaydığı bulunmuştur. PICTS tepe kayması etkisi, termal aktivasyon süreci nedeniyle lokalize tuzak merkezlerinden gelen yük emisyonuna bağlanır. Bu fenomen Şekil 4.29'da açıkça ortaya konmuştur. PICTS sinyalinin çoğunluk ve azınlık taşıyıcı tuzakları için aynı işarete sahip olduğuna dikkat edin.



Şekil 4.29: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin enjekte edilen çeşitli foto-puls zaman genişliklerinde PICTS sinyalinin sıcaklığa bağlılığı. Enjekte edilen farklı foto-puls süre genişlikleri sırasıyla 22.6, 13.4, 6.58, 2.49, 1.06 ve 0.44 ms'dir ve sırası okla gösterilmiştir. PICTS spektrumları, baskın bir maksimumun yükseklikte normleştirildi ve sürekli olarak koordinat ekseni boyunca kaydırıldı.

Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin PICTS analizi, katkısız  $TlInS_2$  kristalinde [111-118] zaten tespit edilmiş doğal derin enerji tuzağı seviyelerinin varlığını ortaya çıkardı. Buna karşılık olarak, Şekil 4.29'da sunulan %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin PICTS spektrumunda, ağırlıklı olarak manganez katkısı nedeniyle Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  bant aralığı içinde oluşan **M1-M4** olarak etiketlenen birkaç yeni derin tuzak durumu tanımlanmıştır. Şekil 4.29'da gösterilen

mavi çizgiler, sıcaklığın ve enjekte edilen foto-atım süresi genişliğinin bir fonksiyonu olarak elde edilen Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin foto kaynaklı geçici sinyal eğrilerinde ortaya çıkan **M1-M4**'ün dört derin tuzağıyla ilgilidir.

Teori [105-107]'ye göre, yarı iletkenlerdeki derin enerji tuzak merkezlerinin aktivasyon enerjisi ( $E_t$ ) ve kesit ( $\sigma_t$ ) değerleri iyi bilinen formül [105-107]'den çıkarılabilir.

$$\ln\left(\frac{e_{ti}(T)}{T^2}\right) = -\frac{E_{ti}}{k_B T} + \ln(\gamma\sigma_{ti}) \quad (4.13)$$

burada  $e_{ti}(T)$ ,  $i$ -th tuzak seviyesinden çoğunluk taşıyıcılarının termal emisyon oranının (gevşeme süresi) sıcaklığa bağılılığıdır,  $k_B$  Boltzmann sabit,  $\gamma$  sabittir. Sayısal bir  $\gamma$  değeri [106-107] ifadesinden bulunabilir:

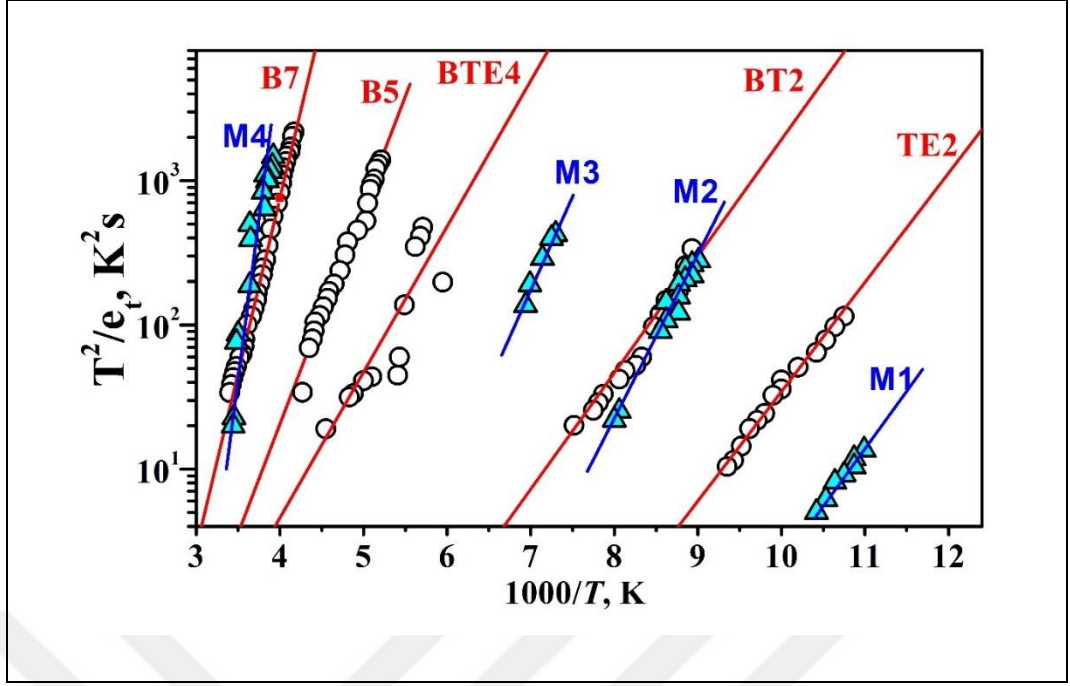
$$\gamma = 2\sqrt{3} \cdot (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{N \cdot k_B^2}{h^3} \cdot m^* \quad (4.14)$$

burada  $N$ , bant yozlaşma faktörüdür (değerlik bandının bir maksimum sayısı),  $h$ , Planck sabitidir ve  $m^*$ , çoğunluk (delik) taşıyıcıları için etkin kütedir. Bu çalışmada,  $\sim 0.14 m_0$ 'lık bir yük taşıyıcı (delik) etkin kütle değeri kullanarak  $\gamma \sim 1.6 \times 10^{20} cm^{-2} K^{-2} s^{-1}$  için sayısal değeri kabul ettik [108]. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin derin enerji tuzak merkezlerine karşılık gelen termal gevşeme süresi değerleri, çift kapılı PICTS yöntemi [109-110] kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda elde edilen normalize edilmiş PICTS eğrilerinden belirlendi.

Termal emisyon oranlarının farklı değerlerine karşılık gelen bir dizi PICTS spektrumundan oluşturulan  $\ln(e_t/T^2)$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı Arrhenius grafiği Şekil 4.37'de gösterilmektedir. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinden elde edilen PICTS verileri analiz edildiğinde, katkısız  $TlInS_2$  kristalinin doğal derin düzey durumlarına karşılık gelen kusurlar da tanımlandı. Bu yerel derin düzey merkezleri, önceki yayınumuza [111-118] benzer şekilde Şekil 4.37'de **TE2**, **BT2**, **BTE4**, **B5** ve **B7** tuzakları olarak etiketlenmiştir. Bu doğal derin düzey tuzaklarının görünür aktivasyon enerjisi ve yakalama tesir kesiti değerleri de [111-118]'de sunulmaktadır. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin manganez katkı maddesi ile ilgili dört derin düzey tuzak merkezinin  $\ln(e_t/T^2)$ 'ye karşı  $1/T$  eğimlerinden tahmin edilen

aktivasyon enerjisi değerleri ve bunların görünür yakalama kesit büyüklükleri ile birlikte karşılık gelen kusur seviyesinin aktif yük yakalama merkezi olarak işlev gördüğü  $\Delta T$ 'nin ilgili sıcaklık aralıkları Tablo 4.9'de özetlenmiştir.

Şekil 4.30'de görüldüğü gibi, 0.14 ve 0.27 eV aktivasyon enerjilerine sahip hem **M1** hem de **M3** derin düzeyleri, manganezle ilgili derin tuzak merkezlerine bağlanabilir. **Mn** özelliği, katkısız  $TlInS_2$  kristalinin PICTS analizlerinde bu tür derin düzeylerin olmamasıyla desteklenir. Yakalama kesit değerleri  $\sim 10^{-14} cm^2$  mertebesindedir. Bu nedenle, bunlar, değerlik bandı kenarının üzerinde yer alan enerji seviyelerine sahip nispeten daha büyük tuzak merkezleridir. Değerlik bandı tepesinin 0.23 ve 0.68 eV üzerinde aktivasyon enerjileri ile Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinde tespit edilen nispeten daha derin **M2** ve **M4** tuzakları da manganez katkı maddesi ile ilgilidir. Sonuncusuna benzer doğal tuzakların literatürde  $TlInS_2$  [111-118] için zaten rapor edildiğine dikkat edilmelidir. BT2 ve B7 olarak adlandırılan bu derin düzey kusur merkezleri, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristal için de PICTS ölçümlerinden tespit edilmiştir (Şekil 4.30). Ancak, Şekil 4.30'den de anlaşılacağı gibi, bu kusurlar için Arrhenius grafikleri biraz farklıdır. **BT2** ve **B7**'ye göre **M2** ve **M4** kusur düzeylerinin belirgin şekilde farklı davranışı Tablo 1'de listelenen verilerden de doğrulanmıştır. Gerçekte, **M2** ve **M4** kusur seviyeleri, sırasıyla  $\sim 10^{-13}$  ve  $\sim 10^{-11} cm^2$  mertebesinde yakalama kesit büyüklüklerine sahiptir. Bu değerlerin hem **BT2** hem de **B7** tuzak merkezleri için değerlendirilen değerlerden önemli ölçüde daha büyük olduğu bulunmuştur [111-118].



Şekil 4.30: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinde tespit edilen tüm derin seviye tuzak merkezlerinin Arrhenius grafiği.

Şekil 4.30'de kusur seviyesi gösterimi, ilgili satırın yanında belirtilir. Karşılaştırma amacıyla, daha önce [111-118]'de bildirilen katkısız  $TlInS_2$  kristaliyle ilgili açık siyah dairelerle işaretlenmiş yerel derin seviye tuzaklarının Arrhenius grafiğini gösteriyoruz. Bu yerel derin seviye tuzakları, [111-118]'ye benzer şekilde **TE2**, **BT2**, **BTE4**, **B5** ve **B7** sembolleriyle etiketlenir. Mn katkı maddesine karşılık gelen dört tuzak, **M1-M4** olarak işaretlenmiştir. Yeşil üçgenler ve mavi çizgiler, manganez safsızlık seviyelerinin parmak izleridir. Kesintisiz kırmızı ve mavi çizgiler, çeşitli veri kümelerinin sayısal uyumudur.

Tablo 4.9: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin derin tuzaklama parametreleri. Tüm derin düzeyler sadece Mn katkı maddesine atfedilir. İncelenen örnekteki yerel derin tuzak merkezleriyle ilgili parametreler listelenmemiştir.

Tuzak Düzeyi	Sıcaklık aralığı $\Delta T$ (K)	Aktivasyon enerjisi $E_t$ (eV)	Yakalama kesiti $\sigma_t$ (cm <sup>2</sup> )
M1	82-97	0.14	$1.4 \cdot 10^{-14}$
M2	111-119	0.23	$1.4 \cdot 10^{-13}$
M3	137-144	0.27	$3.4 \cdot 10^{-14}$
M4	255-291	0.68	$3.5 \cdot 10^{-11}$

## 4.8. Mn Katkılı TlInS<sub>2</sub> Yarıiletken kristalin Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi Çalışması

Mn katkılı (%0.3) *TlInS<sub>2</sub>* yarıiletken kristalin optik absorpsiyon spektrumları, ışık kaynağı 300 W Thermo Oriel Xenon lamba olan Triax 550 tipi UV-Vis (Ultraviolet Visible) monokromotörden oluşan bir optik düzenek aracılığıyla ölçüldü. Optik geçirgenlik verileri 400 – 700 nm dalga boyu aralığında toplanmıştır. Geçirgenlik ölçümleri için ksenon (Xenon) kaynağından gelen beyaz ışık demeti, 1200 çizgi/mm ızgara ile donatılmış monokromotörden geçirilerek kullanıldı. Işık demetini monokromatör giriş yarığına odaklamak için optik sistemler kullanıldı. Kristalden geçen ışık, ~ 1500 V öngerilimde (bias) çalıştırılan bir Hamamatsu R – 1527 fotoçoğaltıcı tüp kullanılarak tespit edildi. Kristalden geçen ışığın spektral aralığı 1.4 eV – 2.5 eV olup spektral aralığı 0.2 Å'dur. Optik kurulum tamamen bilgisayar kontrollüydü.

Düşük sıcaklık ölçümleri için kullanılan kriyojenik ekipman, erimiş silika pencerelerle donatılmış bir Janis kapalı çevrim helyum optik kriyostat ve Lake Shore Model 340 dijital termometre denetleyicisinden meydana gelmektedir. Dijital termometre denetleyicisi, ~ 20 ile 300 K arasında ve  $\pm 0.05$  K içinde mükemmel sıcaklık stabilitesi elde etmek için, tekdüze soğutma/ısıtma oranlarının sıcaklığını ayarlamaya, kontrol etmeye, elde etmeye, dengelemeye olanak tanır. Ölçümler için hazırlanan kristal, 100 – 200µm kalınlığında (001) düzlemindedir. Kristal kriyostata bakır tutucuyla monte edildi. Bakır tutucuya aynı zamanda numune sıcaklığını algılamak ve kontrol etmek için DT – 470 silikon diyot sıcaklık sensörü ve Lake Shore Cryotronics'ten üretilmiş bir elektrikli ısıtıcı monte edildi ve ortamın basıncı  $\sim 10^{-4}$  bar mertebesinde sabit bir değerde tutuldu.

Optik soğurma (absorption) katsayısı ( $\alpha$ ), kristalden geçen ışık ( $I$ ) şiddetinin, kristale gelen ışık şiddetine ( $I_0$ ) bölünmesiyle elde edilen oran kullanılarak [119]

$$K = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.15)$$

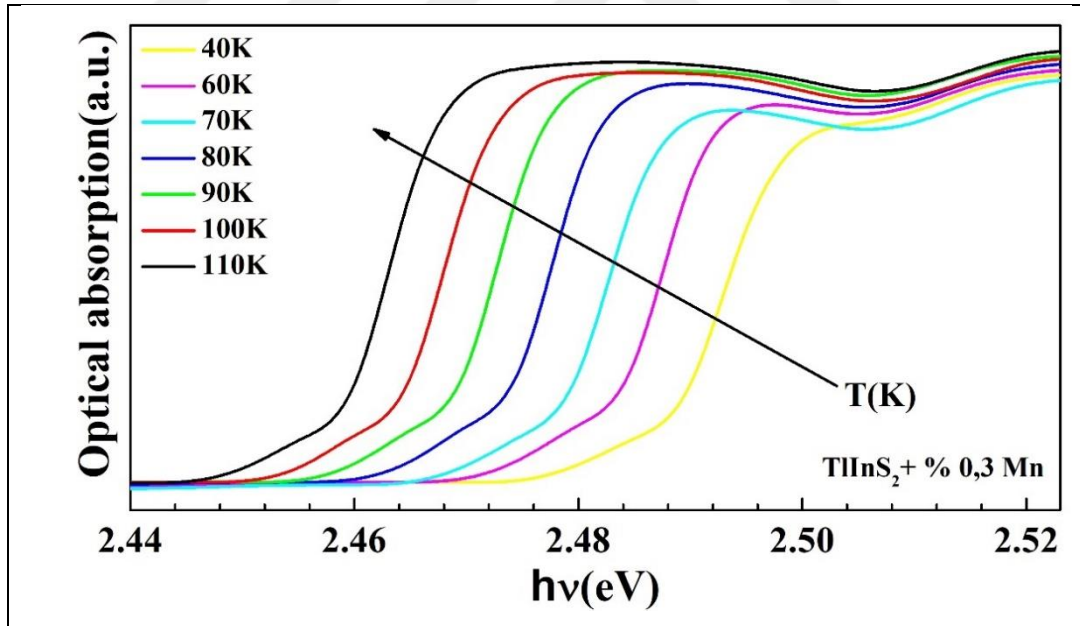
şeklinde hesaplanabilir. Burada  $R$  yansımaya katsayısıdır,  $d$  yarıiletken kristalin kalınlığı,  $I/I_0$  geçen ve gelen ışık yoğunluklarının ölçülen oranıdır. Doğrudan ölçülen katkısız *TlInS<sub>2</sub>* yarıiletken kristalinin yansımaya katsayısı ( $R$ ), optik geçirgenlik

ölçümlerinin gerçekleştirildiği dalga boyu aralığı için yaklaşık olarak sabit  $\sim 0.2$  değerine sahip olduğu bulundu. Bu nedenle, Lambert- Beer yasasının basit biçimi (üstel soğurma) [119-120],

$$\alpha(T, hv) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0(hv)}{I(T, hv)}, \quad (4.16)$$

foton enerjisinin ( $hv$ ) ve sıcaklığın (sıfır absorpsiyona karşılık gelen arka plan düzeltmeleri ile) bir fonksiyonu olarak 0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$ 'nin optik absorpsiyon spektrumunun belirlenmesi için analitik olarak kullanılabilir.

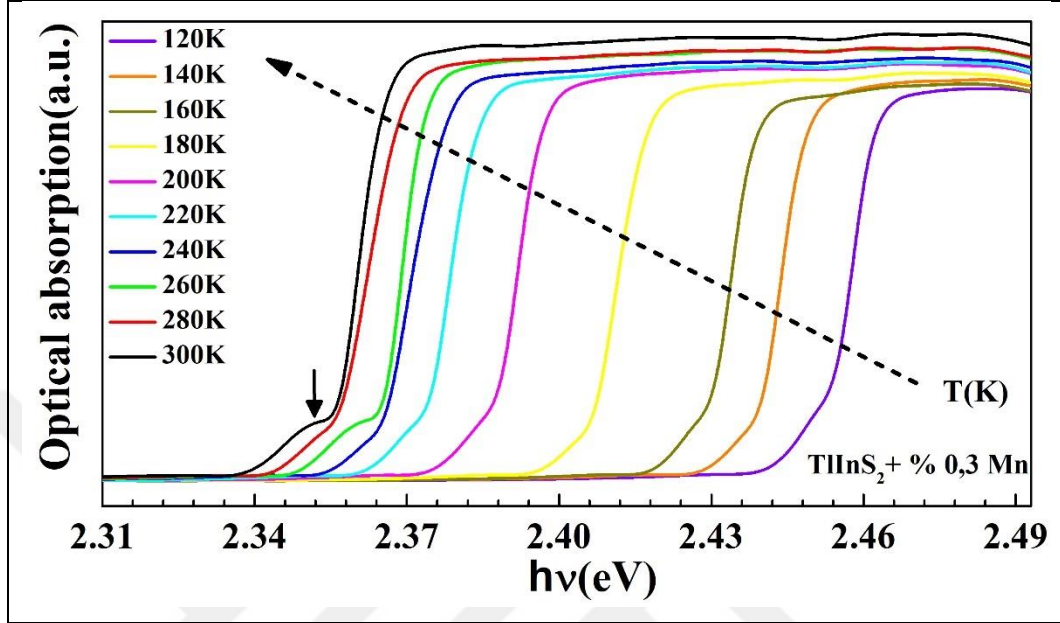
Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin temel absorpsiyon kenarına yakın optik absorpsiyon katsayısı spektrumları, foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.31 ve Şekil 4.32' de farklı sıcaklık aralıkları için çizilmiştir. Her bir  $\alpha(T, hv)$  eğrisi,  $\sim 40 - 300 K$  aralığında seçilen belli sıcaklıklarda gerçekleştirilen geçirgenlik ölçümlerinden elde edildi.



Şekil 4.31: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 40 K – 110 K arasındaki farklı sıcaklıklarda optik absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ 'nın bant kenarına yakın spektral bağımlılıkları.

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'den, absorpsiyon kenarının, literatür verileriyle [121-122] uyumlu bir şekilde azalan sıcaklıkla birlikte mavi bir kayma eğilimi gösterdiği bulunabilir. Mn safsızlıklarının varlığından dolayı saf  $TlInS_2$  kristalinin [121-122]

temel absorpsiyon kenarının yakınında ancak altında zayıf bir absorpsiyon bandı (adım benzeri özellik) ortaya çıktı. Bu özellik, düşük sıcaklıkta biraz daha dikleşir (bakınız Şekil 4.32).

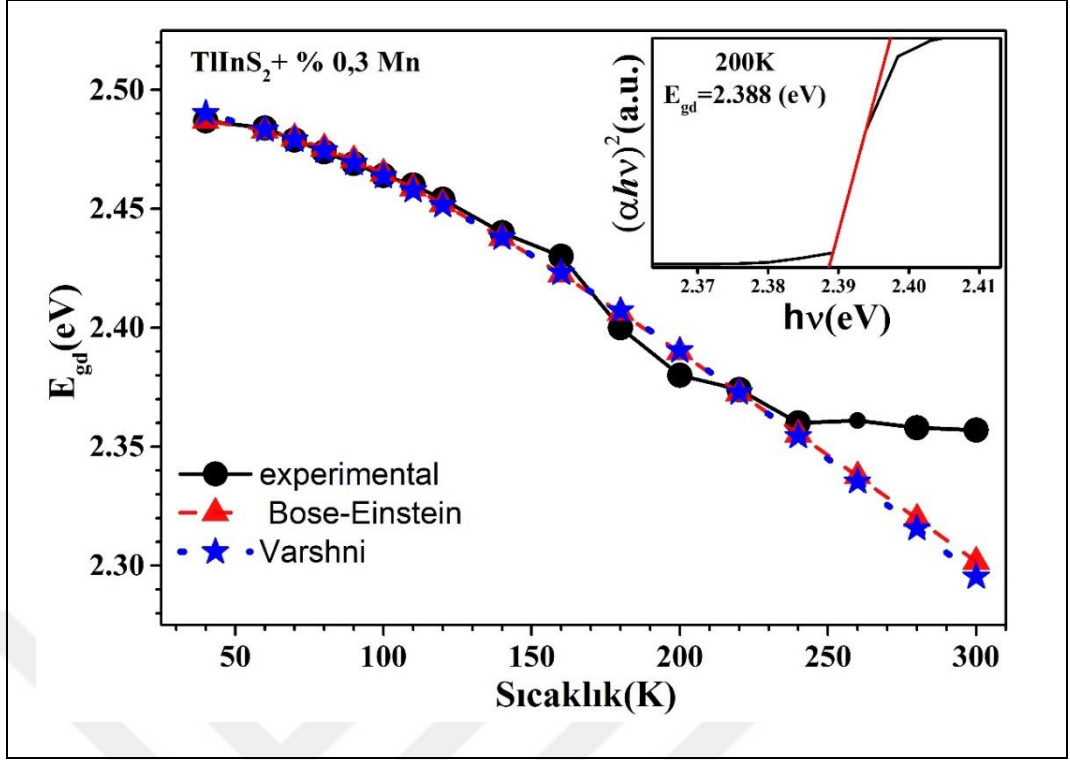


Şekil 4.32: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin 120 K – 300 K arasındaki farklı sıcaklıklarda optik absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ 'nın bant kenarına yakın spektral bağımlılıkları. Mangan katkı maddesiyle ilgili küçük optik absorpsiyon, okla işaretlenmiştir.

Ölçülen optik verilerden Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin optik bant aralığının sıcaklığa bağımlılığının belirlenmesi için geleneksel Tauc çizim modeli uygulandı. Kuantum mekanik olarak izin verilen doğrudan boşluk geçişi için Tauc ilişkisi [119-120]

$$\{\alpha(T) \cdot hv\}^2 = A (hv - E_g^d(T)) \quad (4.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $A$  enerjiden bağımsız sabittir,  $hv$  gelen fotonun enerjisidir ve  $E_g^d$  doğrudan optik bant aralığıdır. Belirli bir sıcaklık için  $E_g^d$  değeri,  $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı  $hv$  çiziminin düz çizgi kısmının  $(\alpha hv)^2 = 0$  olduğu noktadan bulunabilir. Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin için  $(\alpha hv)^2$  ve  $hv$  arasındaki ilişki, Şekil 4.33'un iç kısmında gösterilmiştir.

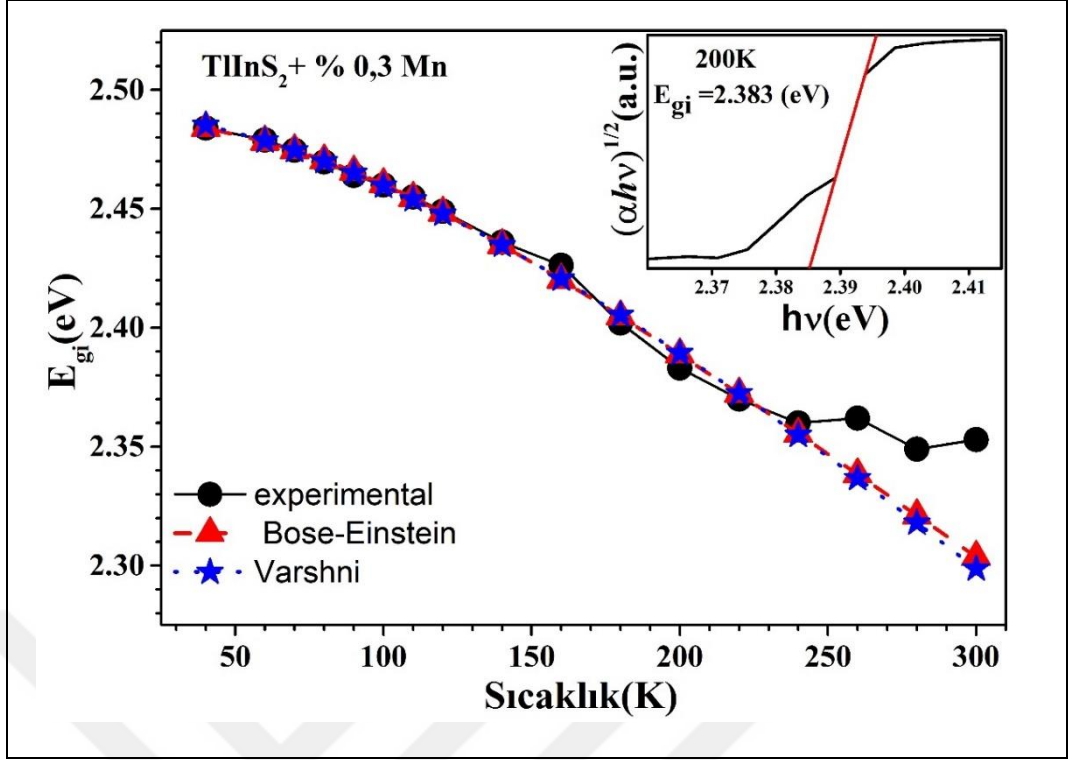


Şekil 4.33: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin,  $E_g^d$  doğrudan izin verilen geçişler için sıcaklığının bir fonksiyonu olarak optik bant aralığı genişlikleri (siyah noktalar). Doğrudan izin verilen geçişlerin ( $E_g^d$ ) sıcaklığa bağımlılığı Bose-Einstein (kırmızı üçgen) ve Varshni (mavi yıldız) denklemleriyle uyumu.

İzin verilen fonon destekli optik geçişler için dolaylı bant aralığı ( $E_g^{in}$ ) [119-120]

$$\{\alpha(T) \cdot h\nu\}^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_g^{in}(T) \pm h\nu_{ph}) \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $B$  orantılı sabittir,  $h\nu_{ph}$  emilen veya yayılan fononların enerjisidir ve  $E_g^{in}$ , Brillouin bölgesinin merkezinde olmayan iletim ve değerlik bantları arasındaki minimum boşluktur.  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ 'nin hem alt (fonon absorpsiyonu) hem de üst (fonon emisyonu) kısımlarının sıfıra (x-ekseni) foton enerjisine karşı doğrusal uyumu, belirli bir sıcaklığa karşılık gelen dolaylı optik bant aralığının değerini verir [119-120]. Şekil 4.34'deki iç şekil, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristali için dolaylı geçiş için Tauc grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.34: Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin,  $E_g^{in}$  dolaylı izin verilen geçişler için sıcaklığının bir fonksiyonu olarak optik bant aralığı genişlikleri (siyah daireler). Dolaylı izin verilen geçişlerin ( $E_g^{in}$ ) sıcaklığa bağlılığı Bose-Einstein (kırmızı üçgen) ve Varshni (mavi yıldız) denklemleriyle uyumu.

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de gösterilen  $\alpha(T; hv)$  spektrumlarından, izin verilen doğrudan ve dolaylı optik geçişlere karşılık gelen soğurma kenarı enerjilerinin sıcaklığa bağlılığı elde edilir ve sonra sırasıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de çizilir. Sıcaklık artışıyla  $E_g^d$  ve  $E_g^{in}$ ’nin sıcaklığa bağlı bant aralığı enerjisi küçülmesi, neredeyse doğrusal olmayan bir eğilim göstermediği Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’den açıkça görülebileceği gibi, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin doğrudan bant aralığı ile ilişkili optik bant aralığı enerjisinin sıcaklık davranışı, dolaylı bant aralığınıninkine çok benzer. Optik ölçümlerimizin doğruluğu dahilinde,  $TlInS_2$  katmanlı yarıiletken kristalin basit manganez katkılama ile doğrudan boşluklu bir malzemeye dönüştürülebileceğine dair bir ön sonuca ulaşabiliriz.

Hem  $E_g^d$  hem de  $E_g^{in}$ ’nin sıcaklık bağlılığını değerlendirmek için, optik veriler Varshni yarı ampirik denklemiyle [123] fit edildi. Varshni yarı ampirik denklemi,

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma T^2}{\beta + T} \quad (4.19)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $E_g(0)$ , yarı iletken malzemenin 0 K'daki soğurma bant kenarıdır,  $\gamma$  ve  $\beta$  fit parametreleridir  $\gamma = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)$  bant aralığı enerji daralmasının sıcaklık katsayısıdır ve  $\beta$ , Debye karakteristik sıcaklığı ( $\Theta_D$ ) ile ilgilidir.

Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin sıcaklık artışı ile bant aralığı daralmasını uydurmak için kullandığımız ikinci yarı ampirik model, Bose-Einstein fonksiyonudur [124]. Bose-Einstein fonksiyonu,

$$E_g(T) = E_B - a_B \left[ 1 + \frac{2}{\exp(\Theta_E/T) - 1} \right] \quad (4.20)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $E_B$  ve  $a_B$  uydurma parametreleridir ( $E_g(0) = E_B - a_B$ ) ve  $\Theta_E$  Einstein karakteristik sıcaklığıdır.  $a_B$  parametresi, katılardaki elektron-fonon etkileşimlerinin gücü ile ilgilidir.  $\Theta_E$ , elektronlarla etkileşime giren optik fononların ortalama sıcaklığı anlamına gelir (mutlak sıcaklık birimleri cinsinden) ve  $\Theta_E \approx \frac{3}{4} \Theta_D$ 'dir. Hem Varshni hem de Bose-Einstein fenomenolojik modellerinden elde edilen ilgili fit parametreleri Tablo 4.10'da listelenmiştir. Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'den açıkça görülebileceği gibi, optik veriler her iki modele de oldukça iyi uyuyor. Deneysel sonuçlarla Varshni ve Bose-Einstein modelleri  $\sim 150$  K sıcaklığa kadar tamamen örtüşür ama bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda modeller düz bir çizgiye eğilimlidir. Tablo 4.10'da özetlenen tüm tespit edilen uyum parametreleri oldukça uygundur. Sıfır sıcaklıktaki enerji aralığının uyarlanmış değerleri için karşılaştırma her iki model için de birbiriyle iyi bir uyum içindedir.

Tablo 4.10: Sıcaklığa bağlı  $E_g^d$  ve  $E_g^{in}$  verilerinin Varshni ve Bose-Einstein modellerine izdüşümünden çıkarılan fit parametreleri.

TlInS <sub>2</sub> + 0.3% Mn	Varshni			Bose –Einstein		
	$E_g(0)$	$\gamma$	$\beta$	$E_B$	$a_B$	$\theta$
	(eV)	(meV/K)	(K)	(eV)	(meV)	(K)
<b>Direct</b>	2,496	0,001434	342,9	2.372	0,115	242,31
<b>İndirect</b>	2,491	0,0013	323,27	2,38	0,103	231,23

Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin Bose-Einstein fit değerinden hesaplanan Debye sıcaklığı ile Varshni  $\beta$  parametresi arasında önemli bir fark oluşmadı.  $\theta_D$ 'nin ortalama değeri, Bose-Einstein fit için yaklaşık  $\sim 10 - 15 K$  farkla  $\sim 320 - 340 K$  olarak bulunur.  $\alpha(T; hv)$  spektrumlarının fit sonuçlarından çıkarılan elektron-ortalama fonon etkileşiminin gücünün, literatürdeki çalışmalardan önemli ölçüde daha küçük olduğu bulunmuştur [125]. Elde edilen sonuçlara göre, elektron-fonon etkileşiminin, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin  $E_g^d$  ve  $E_g^{in}$ 'nin bant aralığı, sıcaklık bağımlılığında tamamen baskın olmadığını varsaymaktadır. Bunun nedeni,  $T > \theta_D$  koşulunun optik ölçümlerimiz sırasında tutmamasıdır, yani izin verilen optik geçişlerde yüklü taşıyıcıların fononlarla eşleşmesini sağlayan optik fonon dalları yeterince uyarılmaz. Muhtemelen, Mn katkılı (%0.3)  $TlInS_2$  yarıiletken kristalinin bant yapısındaki sıcaklık değişimi, valans bandının iletim bandına doğru kaymasından kaynaklanmaktadır.

## 5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu tez çalışması kapsamında yapılan bilimsel araştırmalar sonucu, uzun süredir farklı araştırma grupları tarafından incelenen ve fiziksel özellikleri literatürde yer alan katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin, Mn katkısına bağlı olarak hem kristal yapısında hem de manyetik özellikleri, optik özellikleri, Limünesans, PICTS sonuçları açısından değişiklikler ortaya çıkarılmıştır ve ilk kez literatüre sunulmuştur. Bu kapsamda aldığımız sonuçları şu şekilde sıralayabiliriz,

- i) Bu tezin amacını gerçekleştirmek için katkısız, % 0.1 ve % 0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristaller Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütüldü. Elde edilen bulk kristallerden, farklı deneysel ölçümler için farklı boyutlarda numuneler hazırlandı.
- ii) Her bir numunenin SEM yöntemiyle yüzey analizi yapıldı. Ve yüzeyin mükemmel olduğu tespit edildi. SEM' e bağlı EDX ölçümleri yapılarak kristalleri oluşturan kimyasal elementlerin stokiyometrik orana uygun olup olmadığı kontrol edildi ve hazırlanmış numunelerde Mn katkısının olup olmadığı araştırıldı ve bahsi geçen oranlarda Mn katkısının varlığı ispatlandı.
- iii) XRD yöntemiyle %0.3 Mn katkılı ve katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken numunelerin, kristal yapısı sıcaklığa bağlı olarak  $77 K - 300 K$  sıcaklık aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlar birbiriyle karşılaştırıldı. Bu sonuçlara göre katkısız kristaldeki sülfür atomunun belirli bir konumda yük yoğunluğunun çok küçük olduğunu, katkılı kristalde ise aynı konumda yük yoğunluğunun daha fazla olduğu tespit edildi. Buna göre yük yoğunluğundaki bu farkın sebebi olarak, katkılı kristalde Sülfür boşluğunun yerine Mn katkı atomun yerleşmiş olduğu düşünöldü. Buna bağlı olarak da Mn atomunun bu yarıiletken kristalde  $Mn^{2+}$  iyon halinde bulunduğu öngöröldü.
- iv) EPR yöntemiyle, X -band  $9.14 GHz$  frekansında  $0 - 1000 mT$  aralığında, %0.1, %0.3 Mn katkılı ve katkısız  $TlInS_2$  yarıiletken numuneleri için  $100 K$  ve  $300 K$  sıcaklıklarında ölçümler yapıldı. Alınan sonuçlar üzerinden  $Mn^{4+} 3d^3$  ( $S = 3/2$ ) ve  $Mn^{2+} 3d^5$  ( $S = 5/2$ ) iyonlarının spin durumlarından kaynaklanan EPR spektrumları elde edildi. Açıya bağlı EPR ölçümleri üzerinden  $Mn^{2+}$  için şiddetli pikin ( $326.02 mT$ ), Lande g faktör değeri  $1.9982$ , tepeden

tepeye değeri ( $\Delta H_{pp} = 14.89 \text{ mT}$ ) ve çizgi genişliği ( $23.514 \text{ mT}$ ), aşırı ince yapı etkileşmesi merkezlerinin değerleri ( $76.02, 124.99, 535.27, 735.51 \text{ mT}$ ) elde edildi.  $Mn^{4+}$  için de,  $bc^*$  düzleminde  $c^*$  ekseninde  $100 - 150, 300 - 350, 500 - 560 \text{ mT}$  aralıklarında spin geçişleri gözlemlendi. Yalnız EPR spektrumlarının karmaşık ve bazı eksen açılarındaki piklerinin gözlemlenememesinden dolayı Hamiltoniyen parametrelerinin simülasyonu yapılamadı.

v) PICTS yöntemiyle, %0.3 Mn katkılı  $TlInS_2$  katmanlı yarıiletken numunesinin tuzak durumları deneysel olarak incelendi. Numune,  $510 - 520 \text{ nm}$  dalga boyundaki (yeşil ışıkla) puls ışık kaynağıyla uyarıldı. Işığın kapatıldığı an numunenin fotoakımın zamana bağlı olarak azalma eğrisi elde edildi. Elde edilen deneysel sonuç üzerinden tuzakların aktivasyon enerjisi ve yakalama kesit değerleri hesaplandı. Sonuçlara göre, bu kristalde katkısız kristalin tuzaklarıyla birlikte Mn katkı iyonuna ait dört tuzağın varlığı ispatlandı. Yalnız bu teknik üzerinden Mn tuzaklarının kristalin bant aralığındaki konumunun enerji seviyeleri net olarak bulunamadı. Sebebi ise tekniğin enerji seviyelerini hesaplarken, valans bantın tepesine göre mi yoksa iletim bantının altına göre mi hesaplayacağı bilinmemektedir.

vi) UV-görünür dalga boyu civarında  $0.3 \text{ Mn}$  katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristalin optik geçirgenlik özellikleri deneysel olarak incelendi. Ölçümler  $40 \text{ K} - 300 \text{ K}$  arasındaki farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar üzerinden absorpsiyon katsayısının sıcaklığa ve foton enerjisine bağlı davranışı elde edildi. Absorpsiyon eğrilerinde Mn katkı iyonundan dolayı ufaklık küçük bir platonun varlığı görüldü. Ayrıca alınan sonuçlar üzerinden dolaylı ve dolaysız bant aralıklarının sıcaklığa bağlı değişimleri bulundu. Bu değişimler Varshni ve Bose Einstein fonksiyonlarıyla fit yapıldı. Dolaylı ve dolaysız bant aralığının sıcaklığa bağlı davranışları birbirine benzer bulundu. Sonuç olarak, Mn katkılı kristalde dolaylı bant özelliği görülemedi. Ayrıca Mn katkısı, yarıiletken kristalin bant aralığının artışına sebep oldu ( $\sim 0.14 \text{ eV}$ ).

vii)  $0.3 \text{ Mn}$  katkılı  $TlInS_2$  yarıiletken kristal için sıcaklığa bağlı olarak  $25 \text{ K} - 300 \text{ K}$  aralığında Fotolüminesans ölçümleri yapıldı. Numune  $325 \text{ nm}$  dalga boyuna sahip ışık kaynağı ile uyarıldı. Ölçümler  $1.2 - 2 \text{ eV}$  ( $\sim 620 - 1000 \text{ nm}$ ) ve  $2 - 3.2 \text{ eV}$  ( $\sim 620 - 400 \text{ nm}$ ) aralığında iki farklı bölge için

farklı ölçüm sürelerinde (0.5 - 0.7 sn) yapıldı. Üç farklı lüminesans bant, sırasıyla kırmızı, turuncu-yeşil ve mor ışık bölgelerinde bulundu. Deneysel sonuçlar Gaussian fonksiyonlarıyla fit edildi. Kırmızı ışık dalga boyu ( $\sim 620 - 1000 \text{ nm}$ ) bölgesinde lüminesans bantı 3 gaussian fitiyle eşleşti. Literatürde bulunan Tanabe Sugano diyagramı üzerinden bu üç gaussian fiti,  $\text{Mn}^{4+}$  iyonunun yüksek simetri kristal alan altında bulunduğu durumunu göstermektedir. Bu geçişler  $\text{Mn}^{4+}$  iyonun uyarılmış enerji seviyeleri  ${}^2\text{E}_g, {}^4\text{T}_2, {}^2\text{T}_2'$  den taban durumu  ${}^4\text{A}_{2g}$  i arasında meydana gelir. Turuncu-yeşil ışık dalga boyu ( $\sim 620 - 520 \text{ nm}$ ) bölgesinde lüminesans bantı 3 gaussian fitiyle eşleşti. Literatürde bulunan sonuçlara göre bu gaussian fitlerinden biri katkısız kristalin bant to bant geçişine denk gelmektedir, diğer iki fit ise Tanabe Sugano diyagramı göre  $\text{Mn}^{2+}$  iyonunun oktahedral kristal alanın içinde bulunduğu uyarılmış enerji seviyeleri  ${}^4\text{T}_{1g}, {}^4\text{E}_g, {}^2\text{T}_2'$  den taban durumu  ${}^6\text{A}_{1g}$  e arasında meydana gelen durumlarına denk gelir. Mor ışık dalga boyu ( $\sim 435 \text{ nm}$ ) bölgesinde lüminesans bantı 1 gaussian fitiyle eşleşti. Genel olarak bu bölgede  $\text{Mn}^{3+}$  iyonundan kaynaklanan lüminesans geçişler bulunmaktadır. Tetragonal kristal alan bölgesinde yer alan bu geçişler uyarılmış enerji seviyeleri  ${}^5\text{T}_2$  ve  ${}^1\text{T}_2'$  den taban durumu  ${}^5\text{E}$  e arasında meydana gelen durumlarına denk gelir. Tahminlerimize göre bu geçişlerin  $\text{Mn}^{3+}$  iyonu yapının ( $\text{Mn}^{3+}\text{S}_4^{2-}$ ) biriminde yer almaktadır.

viii) % 0.1 ve % 0.3 Mn katkılı  $\text{TlInS}_2$  yarıiletken kristallerin, toplam manyetizasyonları  $5 \text{ K} - 300 \text{ K}$  aralığında sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Katkısız kristalin manyetizasyon eğrileri tüm sıcaklık aralığında diamanyetik özellikler gösterdiği halde katkılı kristallerin manyetizasyon eğrileri yaklaşık  $5 \text{ K}$  civarında paramanyetik faza geçtiği görüldü. Curie tipi davranış katkılı kristallerde  $5 \text{ K} - 12 \text{ K}$  arasında gözlemlendi. Ayrıca  $M(H)$  eğrilerinde de diamanyetik özelliğin yaklaşık  $5 \text{ K}$  civarında paramanyetik özelliğe geçişi katkılı kristaller için tespit edildi. Dolayısıyla  $5 \text{ K}$  civarında katkılı kristallerin manyetik özellikleri açığa kavuşturuldu. Tezin amaçlarından biri olan manyetik özellik gösteren şeffaf ve yarıiletken özelliğe sahip bir kristal elde edildi.

## KAYNAKLAR

- [1] Balkanski M., Wallis R. F., (2000), "Semiconductor Physics and Applications", 1. Baskı, Oxford: Oxford University Press.
- [2] Peter Y. Y., Cardona M., (2010), "Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties", 4th Edition, Heidelberg Dordrecht London New York: Springer.
- [3] Simon M. Sze, Kwok K. Ng., (2007), "Physics of Semiconductor Devices", 3rd Edition, Hoboken, New Jersey: John Wiley&Sons, Inc.
- [4] Kittel C., (2005), "Introduction to Solid State Physics", 6th Edition, Wiley & Sons.
- [5] Klingshirn C. F., (1997), "Semiconductor Optics", 1st Edition, Springer-Verlag.
- [6] Volkov A. A., Goncharov Y. G., Kozlov G. V., Allakheverdiev K. R., Sardarly R.M., (1983), "Structure Phase-Transitions in TlInS<sub>2</sub> Crystal", Fizika Tverdogo Tela, 25, 3583-3585.
- [7] Suleymanov R. A., Seyidov H. Yu., Salaev F. M., Mikailov F. A., (1993), "Model of phase transition sequences in the TlInS<sub>2</sub> layered crystal", Physics of the Solid State, 35, 348-354.
- [8] Karotki A. V., Sheleg A. U., Shevtsova V. V., Mudryi A.V., Mustafaeva S. N., Kerimova E. M., (2012), "Optical properties of thallium indium disulfide (TlInS<sub>2</sub>) single crystals", Journal of Applied Spectroscopy, 79, 398-403.
- [9] Gasanly N. M., (2011), "Refractive index and oscillator parameters in TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub> layered crystals", Journal of Opto electronics and Advanced Materials, 13, 49-52.
- [10] Qasrawi A. F., Gasanly N. M., (2006), "Optical properties of TlInS<sub>2</sub> layered single crystals near the absorption edge", Journal of Materials Science, 41, 3569-3572.
- [11] Shim Y. G., Okada W., Wakita K., Mamedov N., (2007), "Refractive indices of layered semiconductor ferroelectrics TlInS<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub>, and TlGaSe<sub>2</sub> from ellipsometric measurements limited to only layer-plane surfaces", Journal of Applied Physics, 108, 083537.
- [12] Korolik O. V., Kaabi S. A. D., Gulbinas K., Mazanik N. V., Drozdov N. A., Grivickas V., (2017), "Band edge photoluminescence of undoped and doped TlInS<sub>2</sub> layered crystals", Journal of Luminescence, 187, 507-512.
- [13] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Odrinsky A. P., Kirbas C., (2016), "Effect of deep native defects on ultrasound propagation in TlInS<sub>2</sub> layered crystal", Physica B-Condensed Matter, 497, 86-92.

- [14] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Mammadov T. G., Fedotov A. K., Babayev S. S., Sharifov G. M., (2011), "Charged Defects as an Origin of the Memory Effect in Incommensurate Phase of TlInS<sub>2</sub> Ferroelectric-Semiconductors", Japanese Journal of Applied Physics, 50, 05FD07.
- [15] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Odrinsky A. P., Nadjafov A. I., Mammadov T.G., Samadli E.G., (2011), "Photoinduced Current Transient Spectroscopy of TlInS<sub>2</sub> Layered Crystals Doped with Er, B, and Tb Impurities", Japanese Journal of Applied Physics, 50, 05FC08.
- [16] Kazan S., Açıkgoz M., Mikailov F. A., Mammadov T., Aktaş B., (2008) "Dielectric constant and EPR spectra of Fe doped TlInS<sub>2</sub> crystal near the structural phase transitions", Phase Transitions, 81, 581-589.
- [17] Aliev V. A., Bagırzade E. F., Gasanov N. Z., Guseinov G. D., (1987), "Electric-Conductivity of TlInS<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub> Crystals in the Region of Phase-Transitions", Physica Status Solidi (a) Applications and Materials Science, 102, K109-K112.
- [18] Hanias M. P., Anagnostopoulos A. N., Kambas K., Spyridelis, J., (1992), "Electrical and Optical –Properties of as-grown TlInS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> and TlGaS<sub>2</sub> Single-Crystals", Materials Research Bulletin, 27, 25-38.
- [19] Panich A. M., Sadarly R. M., (2010), "Physical Properties of the Low Dimensional A<sup>3</sup>B<sup>6</sup> and A<sup>3</sup>B<sup>3</sup>C<sub>2</sub><sup>6</sup> Compounds", 1st Edition, New York: Nova Science Publishers. Inc.
- [20] Panich A. M., (2008), "Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors", Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 293202.
- [21] Allakhverdiev K. R., Mamedov T. G., Akinoglu V. G., Ellialtıoğlu S. S., (1994), "Phase transitions in ternary layered A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 6 group ferroelectric semiconductors", Turkish Journal of Physics, 18, 1.
- [22] Range K. J., Engert G., Muller W., Weiss, A., (1974), "High-Pressure Synthesis and Crystal-Structures of TlInS<sub>2</sub>-II and TlInS<sub>2</sub>-III", Zeitschrift für Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences, B 29, 181-185.
- [23] Isaacs T. D., (1973), "Crystal data for thallium gallium diselenide, TlGaSe<sub>2</sub>", Journal of Applied Crystallography, 6, 413-414.
- [24] Isaacs T. D., (1975), "Determination of Crystal Symmetry of Polymorphs of Thallium Indium Disulfide, TlInS<sub>2</sub>", Zeitschrift für Kristallographie, 141, 104-108.
- [25] Abutalybov G. I., Abdullaeva S. G., Zeinalov N. M., (1982), "Optical-Properties of TlInS<sub>2</sub> Single-Crystals Near the Fundamental Absorption-Edge", Soviet Physics Semiconductors-USSR, 16, 1348-1349.

- [26] Bakırkov M. Y., Zemalov N. M, Abdullayeva S. G., Gajıyev V. A., Gojayeve E. M, (1982), “Electro-Absorption in TlInS<sub>2</sub>”, Solid State Communication, 44, 205-207.
- [27] Açıkgöz M., Kazan, S., Mikailov F. A., Mammadov T., (2009), “Electron Paramagnetic Resonance investigations of iron doped ferroelectrics ternary thallium chalcogenides”, Applied Spectroscopy Review, 44, 181-209.
- [28] Allakhverdyev K. R., Bakhıshov N. A., Mamedov T. G., Nadzhafov Al., (1986), “The Urbach Rule and Phase-Transformations in beta- TlInS<sub>2</sub>”, Fizika Tverdogo Tela, 28, 2243-2246.
- [29] Laiho R., Levola T., Sardarly R. M., Allakhverdyev K. R., Sadıkov I. S., Tagiev M.M., (1987), “Brillouin scattering study of phase transitions in TlInS<sub>2</sub>”, Solid State Communications, 63, 1189-1192.
- [30] Arai T., Aoyagi J., Maruyama Y., Onari S., Allakheverdiev K. R., Bairamov E. (1993), “Photoluminescence of TlInS<sub>2</sub> at Low Temperatures”, Japanese Journal of Applied Physics, 32, 754-756.
- [31] Kalkan N., Hantias M. P., Anagnostopoulos A. N., (1992), “On the photo conductive properties of thallium-indium-sulfide single crystals”, Materials Research Bulletin, 27, 1329-1337.
- [32] Kalomiros J. A., Anagnostopoulos A. N., (1994), “Excitonic and other inter band transitions in TlInS<sub>2</sub> single crystals”, Physical Review B, 50, 7488-7494.
- [33] Kalkan N., Kalomiros J. A., Hantias M.P., Anagnostopoulos A.N., (1996), “Optical and photo electrical properties of the TlGaSe<sub>2</sub> ternary compound”. Solid State Communications, 99, 375-379.
- [34] Gamal G.A., (1998), “Temperature dependence of the optical energy gap and thermo electric studies of TlInS<sub>2</sub> crystals”, Semiconductor Science and Technology, 13, 185-189.
- [35] Abay B., Guder H. S., Efeoglu H., Yogurtcu Y. K., (1998), “Influence of temperature and phase transitions on the Urbach' stails of absorption spectra for TlInS<sub>2</sub> single crystals”, Journal of Applied Physics, 84, 3872-3879.
- [36] Gamal G. A., (1998), “Temperature dependence of the optical energy gap and the thermo electric studies of TlInS<sub>2</sub> crystals”, Semiconductor Science and Technology, 13, 185.
- [37] Wetz J. E., Bolton J. R., (1972), “Electron Spin Rezonance Elementary Theory and Pratical Applications”, Mc-Graw-Hill, New York
- [38] Poole C. P., Farach H. A., (1972), “Theory of Magnetic Resonance”, 1th Edition, Wiley Interscience.
- [39] Atherton N. M., (1973), “Electron Spin Resonance Theory and Applications”, 1th Edition, John Wiley Sons.

- [40] Pake G. E., (1973), "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", 2nd Edition, W. A. Benjamin.
- [41] Carrington A., (1974), "Microwave Spectroscopy of Free Radicals", 1th Edition, Academic Press.
- [42] Weil J. A., Bolton J. R., Wertz J. E., (1993), "Electron Paramagnetic Resonance", 3th Edition, A. Wiley Interscience Publication
- [43] Zavoisky, E. K., (1945), "Paramagnetic Relaxation of Liquid Solutions for Perpendicular Fields", Journal of Physics, 9, 211–216.
- [44] Cummerow, R. L., and Halliday, D., (1946), "Paramagnetic Losses in Two Manganous Salts", American Physical Society Physical Review, 70, 433.
- [45] Penrose, R., (1949), "Hyperfine Structure in the Solid State", Nature, 163, 992.
- [46] Hutchison, C. A., (1949), "Paramagnetic Resonance Absorption in Crystals Colored by Irradiation", American Physical Society Physical Review, 75, 1769.
- [47] Abragam A., Pryce M. H. L., (1951), "Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals", Proceedings of the Royal Society of London, 205, 135-153.
- [48] Chechik V., Carter E., and Murphy D. M., (2016), "Electron Paramagnetic Resonance", 1st Edition. Oxford: Oxford University Press.
- [49] Assenheim H. M., (1966), "Introduction to Electron Spin Resonance", 1th Edition, Hilger & Watts.
- [50] Abragam A., Bleaney B., (1970), "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", 1th Edition, Clarendon Press.
- [51] Rieger P. H., (2007), "Electron Spin Resonance, Analysis and interpretation", 1th Edition, Royal Society of Chemistry.
- [52] Weil J. A., Bolton J. R., Wertz J. E., (1994), "Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Application", 2th Edition, Mc-Graw Hill.
- [53] Swartz H. M., Bolton J. R., (1972), "Biological Applications of Electron Spin Resonance", 1th Edition, Mc Graw Hill.
- [54] Yerli Y., (2002), "Bazı İnorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama ile Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi", Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- [55] Poole J. R., (1967), "Elektron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", 1th Edition, Jhon Wiley Sons.

- [56] Atherton N. M., (1973), "Electron Spin Rezonance Theory and Applications", 1th Edition, Jhon Wiley Sons.
- [57] Pshezhetskii S. Y., Katov A.G, Milinchuk V.K., Roginskii V. A., (1974), "EPR of Free radicals in Radiation Chemistry", 1th Edition, Wiley.
- [58] Atkins P. W., Symons M.C.R., (1967), "The Structure of Inorganic Radicals", Elsevier, 157, 536.
- [59] Wetz J. E., Bolton J. R., (1972), "Electron Spin Rezonance Elementary Theory and Pratical Applications", 1th Edition, Mc-Graw Hill.
- [60] Carrington A., Mclachlan A. D, (1969), "Introduction to magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics", 2nd Edition, Harper.
- [61] Gordy J. E, (1981), "Theory and Applications of Electron Spin Resonance", 1th Edition, Jhon Wiley Sons.
- [62] Viswanath A. K., Radhakrishna S, (1991), "EPR and Optical Properties of Impurity Centers in Low-Symmetry Crystals", Journal Physics Chemistry Solids, 52, 227.
- [63] Okumuş E., (2015), "Paramanyetik İyon Katkılı Tek Kristallerin Elektron Paramanyetik Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [64] Baranov P. G., Bardeleben H. J., Jelezko F., Wrachtrup J., (2017), "Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures", 1th Edition, Springer Nature.
- [65] Frenkel J., (1945), "On the theory of relaxation losses, connected with magnetic resonance in solid bodies", Journal Physics (USSR), 9, 299–304.
- [66] Foner S., (1996), "The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited)", Journal of Applied Physics, 79, 4740.
- [67] Dominguez V. L, Quesada A., Mínguez C. G., Moreno M., Lere M., Spottorno J., Giacomone F., Fernández J. F., Hernando A., García M. A., (2018), "A simple Vibrating Sample Magnetometer for macroscopic samples", Review of Scientific Instruments, 89, 034707.
- [68] Friedrich W.; Knipping P., von Laue M., (1912), "Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen", Sitzungsberichte der mathematisch- physikalischen Klasse der K. B. Akademie der Wissenschaften zu München, 42, 303-322.
- [69] Cullity B. D., (1978), "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Menlo Park, CA.
- [70] Krane K.S., (2019), "Modem Physics", 4th Edition, John Wiley and Sons.

- [71] Goldstein J., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E., (2017), "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 4th Edition, Springer.
- [72] Wagner L. C., (1999), "Failure Analysis of Integrated Circuits", 1st Edition, Kluwer Academic Publishers.
- [73] Taesam K., Chhiu T. L. (2021), "Advanced Aspects of Spectroscopy", 1st Edition, Intech Open.
- [74] Cremers D. A., Radziemski L. J., (2013), "Hand book of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", 2nd Edition, John Wiley & Sons.
- [75] Raizer Y. P., (1977), "Laser-induced discharge phenomena", 1st Edition, Plenum.
- [76] Genç Öztoprak B., (2012), "Lazer ile Oluşturulan Plazma Spektroskopi Sisteminin Tasarımı, Endüstriyel ve Biyolojik Uygulamaları", Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- [77] Masato K., Takeshi N., (2002), "Grazing-incidence Monk-Gillieson monochromator based on surface normal rotation of a varied-line-spacing grating", Applied Optics, 41(1), 245-257.
- [78] James J. F., (1994), "On the design of Czerny-Turner charge-coupled device Spectrographs", Journal of Modern Optics, 41(10), 2033-2042.
- [79] Lerner J. M., (2005), "Imaging spectrometer fundamentals for researchers in the biosciences- a tutorial", Wiley InterScience Cytometry, 3, 1-36.
- [80] H. Bube, (1992), 'Photoelectronic Properties of Semiconductors', 1st Edition, Cambridge University Press.
- [81] Okumuş E., Tokdemir Öztürk S., Chumakov Y. M., Nadjafov A., Mamedov N. T., Mammadov T. G., Wakita K., Mikailzade F. A., Seyidov M. Y., (2018), "Identification of Mn dopant in the structure of TlInS<sub>2</sub> layered semiconductor", Materials Research Express, 6(5), 056110.
- [82] Altshuler S. A., Kozyrev B. M., (1964), "Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements", 1st Edition, New York and London: Academic.
- [83] Abragam A., Bleaney B., (2013), "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Oxford University Press.
- [84] Hahn H., Wellman B., (1967), "Über ternäre Chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium", Naturwissenschaften, 54, 2, 42-48.

- [85] Isaacs T. J., Feichtner T. D., (1975), “Growth and optical properties of TlGaSe<sub>2</sub> and β-TlInS<sub>2</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, 14, 260-263.
- [86] Henning J. C. M., Liebertz J., Van Stapele K. P., (1967), “Evidence for Cr<sup>3+</sup> in four-coordination: ESR- and optical investigations of Cr-doped AlPO<sub>4</sub>-crystals”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28, 1109-1114.
- [87] Chow K., McKnight H. G., (1973), “The growth and characterization of pure and rare-earth-substituted YVO<sub>4</sub>”, *Materials Research Bulletin*, 8, 1343-1350.
- [88] Anderson G. A., Compton W. D., (1970), “Optical Absorption Properties of Vanadate Glasses”, *The Journal of Chemical Physics*, 52, 6166.
- [89] Chow C., Willett R. D., (1973), “ESR spectrum and the theory of zero field splitting for the exchange coupled Cu<sup>2+</sup> Cl<sup>6-2-</sup> dimers in φ<sub>4</sub>AsCuCl<sub>3</sub>”, *The Journal of Chemical Physics*, 59, 5903.
- [90] Wilson A. H., (1953), “The Theory of Metals”, 1st Edition, Cambridge: Cambridge University Press.
- [91] Van Vleck J. H., (1932), “The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities”, 1st Edition, Oxford: Oxford University Press.
- [92] Odrinskii A. P., Mammadov T. G., Seyidov MirHasan, Alieva V. B., (2014), “Pyroelectric properties and structural defects of a layered TlInS<sub>2</sub> crystal doped with Lanthanum”, *Physics of the Solid State*, 56, 2028-2034.
- [93] Seyidov MirHasan, Suleymanov R. A., Mikailzade F. A., Kargin E. O., Odrinsky A. P., (2015), “Characterization of deep level defects and thermally stimulated depolarization phenomena in La-doped TlInS<sub>2</sub> layered semiconductor”, *Journal of Applied Physics*, 117, 224104.
- [94] Seyidov MirHasan, Suleymanov R. A., Odrinsky A. P., Nadjafov A. I., Mammadov T. G., Samadli E. G., (2011), “Photoinduced Current Transient Spectroscopy of TlInS<sub>2</sub> Layered Crystals Doped with Er, B, and Tb Impurities”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 05FC08.
- [95] Seyidov MirHasan, Mikailzade F. A., Suleymanov R. A., Alieva V. B., Mammadov T. G., Sharifov G. M., (2017), “Polarization switching in undoped and La-doped TlInS<sub>2</sub> ferroelectric – semiconductors”, *Physica B Condensed Matter*, 526, 45-53.
- [96] Burlakov V. M., Nurov Sh., Ryabov A. P., (1988), “Spectroscopy of a phase transition in TlGaSe”, *Sovyet Physics Solid State (Fiz. Tverd. Tela)*, 30, 3616.
- [97] Blundell S., (2001), “Magnetism in Condensed Matter”, 1st Edition, Oxford University Press, New York.
- [98] Spaldin N., (2003), “Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications”, 1st Edition, Cambridge University Press, New York.

- [99] White R. M., (2007), “Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials”, 3rd Edition, Berlin: Springer – Verlag.
- [100] Yosida K., (1998), “Theory of Magnetism”, 2nd Edition, Springer.
- [101] Kalomiros J. A., Anagnostopoulos A. N., (1994), “Excitonic and other interband transitions in TlInS<sub>2</sub> single crystals”, *Physics Review B*, 50, 7488.
- [102] Aydınlı A., Gasanly N. M., Yılmaz I., Serpengüzel A., (1999), “Radiative donor-acceptor pair recombination in TlInS<sub>2</sub> single crystals”, *Semiconductor Science and Technology*, 14, 599.
- [103] Allakhverdiev K. R., Gasanly M. N., Aydınlı A., (1995), “Low-temperature photoluminescence spectra of TlIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> layer mixed crystals”, *Solid State Communications*, 94, 777.
- [104] Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H., (1970), “Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals”, 1st edition, Academic Press New York and London.
- [105] Erol A., Arıkan M., (2012), “Photoconductivity and Transient Spectroscopy in A. Patane and N. Balkan (eds.)”, *Semiconductor Research. Experimental Techniques*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [106] Bube R. H., (1992), “Photoelectronic Properties of Semiconductors”, 1st edition, Cambridge University Press.
- [107] Blood P., Orton J., (1992), “The Electrical Characterization of Semiconductors Majority Carriers and Electron States”, 1st edition, Academic Press London.
- [108] Qasrawi A. F., Gasanly N. M., (2004), “Investigation of carrier scattering mechanisms in TlInS<sub>2</sub> single crystals by Hall effect measurements”, *Crystal Research and Technology*, 39, 439.
- [109] Zerrai A., Marrakchi G., Bremond G, (2000), “Electrical and optical characteristics of deep levels in vanadium-doped materials by photoinduced current, capacitance, and photocapacitance transient spectroscopies”, *Journal of Applied Physics*, 87, 4293.
- [110] Blondeel A., Clauws P., (1999), “Photoinduced current transient spectroscopy of deep defects in n-type ultrapure germanium”, *Journal of Applied Physics*, 86, 940.
- [111] Odrinskii A. P., Mammadov T. G., Seyidov M., Alieva V. B., (2014), “Photoelectric activity of structural defects of a single crystal of the ferroelectric-semiconductor TlInS<sub>2</sub>: La”, *Physics Solid State*, 56, 1605.
- [112] Odrinskii A. P., Mammadov T. G., Seyidov M., Alieva V. B., Suleymanov R. A., (2016), “Photovoltaic currents and activity of structural defects in a

ferroelectric-semiconductor TlInS<sub>2</sub>: La single crystal”, *Physics Solid State* 58, 716.

- [113] Seyidov M, Suleymanov R, Mikailzade F. A., Kargin E. O., Odrinsky A. P., (2015), “Characterization of deep level defects and thermally stimulated depolarization phenomena in La-doped TlInS<sub>2</sub> layered semiconductor”, *Journal of Applied Physics*, 117, 22.
- [114] Seyidov M-H. Yu., Suleymanov R. A., Odrinsky A. P., Nadjafov A. I., Mammadov T. G., Samadli E. G., (2011), “Photoinduced Current Transient Spectroscopy of TlInS<sub>2</sub> Layered Crystals Doped with Er, B, and Tb Impurities”, *Japon. Journal of Applied Physics*, 50, 05FC08.
- [115] Seyidov M-H. Yu., Suleymanov R. A., Odrinsky A. P, Kırbaş C., (2016), “Effect of deep native defects on ultrasound propagation in TlInS<sub>2</sub> layered crystal”, *Physica B: Condensed Matter*, 497, 86.
- [116] Seyidov M-H. Yu., Suleymanov R. A., Odrinsky A. P, Acar E., Mammadov T. G., Alieva V. B., (2014), “Pyroelectric properties and structural defects of a layered TlInS<sub>2</sub> crystal doped with Lanthanum”, *Physics Solid State* 56, 2028.
- [117] Seyidov M-H. Yu., Suleymanov R. A., Odrinsky A. P, Acar E., Mammadov T. G., Alieva V. B A., Nadjafov I.A., (2014), “Photoelectric activity of defects in La-doped layered TlInS<sub>2</sub> crystals”, *Low Temperature Physics*, 40, 830.
- [118] Seyidov M, Suleymanov R, Mikailzade F. A., Aliyeva V. B., Mammadov T. G., Sharifov G. M., (2017), “Polarization switching in undoped and La-doped TlInS<sub>2</sub> ferroelectric-semiconductors”, *Physica B. Condensed Matter*, 526, 45.
- [119] Pankove J. I, (1971), “Optical Processes in Semiconductor”, 1st edition, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey.
- [120] Kalt H., Klingshirn C. F., (2019), “Semiconductor Optics”, 1st edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [121] El-Nahass M. M., Sallam M., (2009), “Optical and photoelectric properties of TlInS<sub>2</sub> layered single crystals”, *Current Applied Physics*, 9 311.
- [122] Qasrawi A. F., Gasanly N. M., (2006), “Optical properties of TlInS<sub>2</sub> layered single crystals near the absorption edge”, *Journal of Materials Science*, 41 3569.
- [123] Varshni Y., (1967), “Emperature Depence of the Energy Gap in Semiconductors”, *Physica*, 34, 149-154.
- [124] Vina L., Logothetidis S., Cardona M., (1984), “Temperature dependence of the dielectric function of gerrianium”, *Physics Review B*, 30, 1979.

- [125] Mamedov K. K., Abdullaev A. M., Kekimova E. M., (1986), "Heat Capacities of TlInS<sub>2</sub> and TlInSe<sub>2</sub> Crystals at Low Temperatures", Physica Status Solidi (A), 94, 115.



## ÖZGEÇMİŞ

Esra Okumuş, 2005 yılında Selçuk Üniversitesi İlgın Meslek Yüksek Okulu Bilgisayar Teknolojisi Ve Programlama bölümünü kazandı, bu bölümden 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik bölümünü kazandı ve 2011 yılının ara döneminde bu bölümden mezun oldu. 2011-2012 yılları arasında öğretmenlik yaptı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı ve 2015 yılında mezun oldu. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora başladı. Tübitak Ulusal Metroloji Enstitüsü Elektrodinamik laboratuvarında 2020 yılında başlayan Plazma çalışmalarına halen devam etmektedir.



## EKLER

### Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Okumuş E., Tokdemir Öztürk S., Chumakov Y. M., Nadjafov A., Mamedov N. T., Mammadov T. G., Wakita K., Mikailzade F. A., Seyidov M. Y., (2018), "Identification of Mn dopant in the structure of TlInS<sub>2</sub> layered semiconductor", Materials Research Express, 6(5), 056110.

Okumuş E., Tokdemir Öztürk S., Seyidov M. Y., (2019), "Magnetic properties of manganese doped TlInS<sub>2</sub> layered semiconductor: Diamagnetic to paramagnetic transitions at low temperatures", AIP Conference Proceedings, 2178, 030028.

