

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PARAMANYETİK ATOM KATKILANDIRILMIŞ
KATMANLI NANOYAPILI $TlMX_2$ (M=Ga, In; X=Se, S)
MANYETİK YARIİLETKENLERİN İNCELENMESİ

SERDAR GÖKÇE
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PARAMANYETİK ATOM KATKILANDIRILMIŞ
KATMANLI NANOYAPILI $TlMX_2$ (M=Ga, In; X=Se, S)
MANYETİK YARIİLETKENLERİN İNCELENMESİ

SERDAR GÖKÇE
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE

GEBZE
2023

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

**INVESTIGATION OF PARAMAGNETIC ATOM
DOPED LAYERED AND NANOSTRUCTURED $TiMX_2$
(M=Ga, In; X=Se, S) MAGNETIC SEMICONDUCTORS**

SERDAR GÖKÇE

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

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE**

GEBZE

2023



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/07/2023 tarih ve 2023/37 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/07/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Serdar Gökçe'nin tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ÜYE

: Prof. Dr. MirHasan SEYİTSOY

ÜYE

: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

ÜYE

: Prof. Dr. Sait Eren SAN

ÜYE

: Prof. Dr. Nurcan DOĞAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Geçiş metal iyonların manyetik olmayan yarıiletkenlere katkılanmasıyla oluşturulan seyreltik manyetik yarıiletkenlerde (SMY) manyetik ve yarıiletken özelliklerin her ikisi birden bulunmaktadır. Bu tür malzemelerde elektronun yük ve spini kullanıldığı için spintronik cihaz uygulamalarda yüksek potansiyele sahiptir. Bu alanda temel zorluklardan biri oda sıcaklığı veya üzerinde Curie sıcaklığı olan malzemelerin geliştirilmesidir. Bu tez çalışmasında seyreltik oranlarda Fe atomu katkılı katmanlı ve nanoyapılı TlMX_2 ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$; $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$) manyetik yarıiletken kristallerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

İki farklı oranda Fe^{3+} geçiş metali katkılı TlGaSe_2 ve TlInS_2 kristalleri Bridgman-Stockbarger metodu ile hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin kristal yapısını doğrulamak ve incelemek için enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ve X-ışını kırınım analizleri gerçekleştirildi. Fe^{3+} merkezleri çevresindeki yerel simetri ve kristal alan parametreleri elektron paramanyetik rezonans (EPR) tekniği ve matlab tabanlı EasySpin yazılımı kullanarak hesaplandı. Numunelerin sıcaklığa bağlı manyetik uygunlukları $\chi(T)$ ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma $M(H)$ ölçümleri titreşimli numune manyetometresi (VSM) tekniğiyle gerçekleştirildi.

Fe^{3+} katkılı TlGaSe_2 numunelerin mıknatıslanma ölçümlerinde gözlemlenen pozitif Curie sıcaklığı, histerezis döngü ve antiferromanyetik karakteristikli uygunluk eğrileri; zayıf ferromanyetik birleşmiş antiferromanyetik düzenin varlığına işaret etmektedir. Fe^{3+} katkılı TlInS_2 numunelerin manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinde gözlemlenen küçük histerezis döngüleri ferromanyetik-benzeri davranışı göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında sentezlenen Fe^{3+} iyonları katkılı katman yapılı TlGaSe_2 ve TlInS_2 bileşikler içerisinde barındırdığı manyetik ve yarıiletken özellikler sayesinde spintronik uygulamalarda umut verici bir bileşik olarak önerilebilir.

Anahtar Kelimeler: Seyreltik manyetik yarıiletkenler, Ferromanyetizma, EPR, Bridgman-Stockbarger metodu, Antiferromanyetizma.

SUMMARY

Diluted magnetic semiconductor (DMS), where transition metals are doped into non-magnetic semiconductors, have both magnetic and semiconducting properties. These materials have huge potential application in spintronics due to exploiting spin and charge of electron. One of the main challenges in this field is the development of materials with Curie temperature at or above room temperature. In this study of thesis, the structural and magnetic properties of Fe diluted layered and nanostructured TlMX₂ (M=Ga, In; X=Se, S) magnetic semiconductors have been investigated.

TlGaSe₂ ve TlInS₂ doped with Fe³⁺ in two different ratios were prepared by Bridgman-Stockbarger method. To confirm and examine the crystal structure of these compounds X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray (EDX) analysis were performed. The local symmetry around Fe³⁺ centers and crystal field parameters were calculated using electron paramagnetic resonance (EPR) technique and matlab-based Easyspin software. The temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi(T)$ and magnetic field dependence magnetization M(H) measurements were performed by vibrating sample magnetometry (VSM).

The positive value of the Curie temperature, hysteresis loops and antiferromagnetic characteristic of susceptibility curves observed in magnetization measurement of Fe³⁺ doped TlGaSe₂ crystals indicates the existence of combined antiferromagnetic and weak ferromagnetic order. The small hysteresis loops observed in magnetic field dependent magnetization measurement of Fe³⁺ doped TlInS₂ crystals show ferromagnetic-like behaviour.

As a result, Fe³⁺ ions doped layered and nanostructured TlGaSe₂ ve TlInS₂ compounds synthesized within the scope of this thesis can be proposed as a promising diluted magnetic semiconductor in spintronic applications.

Key Words: Diluted Magnetic Semiconductors, Ferromagnetism, EPR, Bridgman-Stockbarger Method, Antiferromagnetism.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, desteğini her zaman yanımda hissettiğim, kişilik ve bilimsel kimliğiyle kendisine hayranlık duyduğum değerli bilim adamı, danışman hocam Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE'ye en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca destek ve yardımlarının çok faydasını hissettiğim değerli bilim adamı Prof. Dr. MirHasan SEYİTSOY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların yapılmasına sağladığı katkılardan dolayı hocam Doç. Dr. Mustafa ÖZTÜRK, Dr. Maksut MAKSUTOĞLU ve değerli dostum Arş. Gör. Okan ÖZDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

İsimlerini zikredemediğim ve katkısı olan herkese canıgönülden teşekkür ederim TÜBİTAK'a BİDEB 2214-A ve 2211-A programı kapsamında verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi-manevi desteklerinden hiç bir zaman mahrum bırakmayan kardeşlerime, ablama, babama ve merhume anneme sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi

1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	7
1.2. Üçlü Kalkojen $TlMX_2$ (M=Ga,In; X=Se,S) Formüllü Bileşiklerin Kristal Yapıları ve Fiziksel Özellikleri	8
2. GENEL BİLGİLER	10
2.1. Manyetik Malzemeler	10
2.1.1. Mıknatıslanma ve Manyetik Duygunluk	10
2.1.2. Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması	14
2.1.3. Histerezis	19
2.2. Seyreltik Manyetik Yarıiletkenler	20
2.3. Elektron Paramanyetik Rezonans	22
2.3.1. Tanımı, Keşfi ve Kapsamı	22
2.3.2. Elektronların Manyetik Momenti	25
2.3.3. Manyetik Enerji ve Durumları	30
2.3.4. g-Anizotropi	32
2.3.4.1 Landé Faktörü	32
2.3.4.2 Akışkan Çözelti, Toz ve Tek Kristal EPR Spektrumları	34
2.3.4.3 Lokal Simetrikli Sistemler	36
2.3.5. Aşırı İnce Yapı Etkileşimi	45
2.3.6. Kristal Alan ve Geçiş Element İyonları	55
2.3.6.1 Kristal Alan Potansiyeli ve Eşdeğer Steven Operatörleri	55
2.3.6.2 Kristal Alanda Geçiş Metal İyonun Enerji Seviyeleri	61

2.3.7. EasySpin Simülasyonu	68
3. DENEYSEL TEKNİKLER	75
3.1. Üç Atomlu Katmanlı Yarıiletkenlerin Sentezlenmesi	75
3.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi	76
3.3. X-Işını Kırınım Tekniği	78
3.4. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği	80
3.5. Statik Mıknatıslanma Ölçüm Tekniği	86
4. DENEYSEL SONUÇLAR	89
4.1. Fe ³⁺ Katkılı TlGaSe ₂ Tek Kristallerin Yapısal ve Manyetik Özellikleri	89
4.1.1 Enerji Dağılımlı X-Işını İncelemesi	89
4.1.2 X-Işını Kırınım Analizi	91
4.1.3 Elektron Paramanyetik Rezonans Analizi	94
4.1.4 Titreşimli Numune Manyetometre İncelemesi	100
4.2. Fe ³⁺ Katkılı TlInS ₂ Tek Kristallerin Yapısal ve Manyetik Özellikleri	108
4.2.1 Enerji Dağılımlı X-Işını İncelemesi	108
4.2.2 X-Işını Kırınım Analizi	110
4.2.3 Elektron Paramanyetik Rezonans Analizi	111
4.2.4 Titreşimli Numune Manyetometre İncelemesi	117
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	122
KAYNAKLAR	124
ÖZGEÇMİŞ	136
EKLER	137

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
a_{iso}	: izotropik aşırı ince yapı yarılma sabiti
C	: Curie sabiti
g	: Spektroskopik yarılma faktörü
g_{iso}	: İzotropik g-faktörü
g_J	: Landé g-faktörü
k_B	: Boltzman sabiti
$\hat{\mathcal{H}}_Z$	: Zeeman Hamiltonyeni
$\hat{\mathcal{H}}_{KA}$	: Kristal alan Hamiltonyeni
L	: Yörünge açısal momentum kuantum sayısı
$\vec{M}$	: Mıknatıslanma vektörü
M_S	: Doyum mıknatıslanması
$\hat{O}_k^q$	Eşdeğer Steven Operatörü
S	: Spin açısal momentum kuantum sayısı
T_N	Néel sıcaklığı
T_{max}	: Maksimum sıcaklık
T	: Mutlak sıcaklık
T_C	: Curie sıcaklığı
U	: Elektronik Zeeman enerjisi
σ	: Özgül mıknatıslanma
h	: Plank sabiti
$\hbar$	: İndirgenmiş Plank sabiti
β_e	Bohr magneton
β_n	Nükleer magneton
$\vec{\mu}$	Manyetik moment
χ	: Manyetik duygunluk
χ^{-1} veya (1/ χ)	: Manyetik duygunluğun tersi
γ	: Jiromanyetik oran

θ_{CW}	: Curie-Weiss sıcaklığı
AFM	: Antiferromanyetik
DM	: Diyamanyetik
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını
ENDOR	Elektron çekirdek duble rezonans
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
ESR	: Elektron spin rezonans
FM	: Ferromanyetik
FC	: Alan altında soğutmalı
FMR	Ferromanyetik rezonans
k.b.	: Keyfi birim
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
PM	: Paramanyetik
PPMS	: Fiziksel özellik ölçüm sistemi
ZFS	: Sıfır alan yarılmaları
SMY	: Seyreltik manyetik yarıiletken
sd	: Sürekli-dalga
sy	: sayfa
pXRD	: Toz X-ışını kırınımı
VSM	: Titreşimli numune manyetometresi
XRD	: X-ışını kırınımı
ZFC	: Sıfır alan altında soğutmalı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: TlGaSe ₂ ve TlInS ₂ bileşiklerin kristal yapısı.	9
2.1: Uygulanan dış manyetik alan olmaksızın çubuk mıknatısındaki manyetik alan çizgileri.	12
2.2: Homojen dış manyetik alan içerisine yerleştirilen çubuk mıknatısındaki manyetik alan çizgileri.	12
2.3: a) Diyamanyetik ve b) Paramanyetik malzemede mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alana bağılılığı.	14
2.4: a) Sıcaklığın fonksiyonu olarak paramanyetik duygunluk, b) uygulanan manyetik alanın fonksiyonu olarak ferromanyetik mıknatıslanma eğrileri.	15
2.5: FM malzemelerde manyetik momentlerin dizilimi ve sıcaklığın fonksiyonu olarak mıknatıslanma ve duygunluğun tersi ($1/\chi$).	17
2.6: AF malzemelerde manyetik momentlerin dizilimi ve sıcaklığın fonksiyonu olarak duygunluğun tersi .	18
2.7: FM malzeme için histerezis döngüsü ve kritik noktalardaki domen yapısının gösterimi.	19
2.8: a) Manyetik yarıiletken, b) manyetik-olmayan yarıiletken ve c) seyreltik manyetik yarıiletkenin şematik gösterimi	21
2.9: Stern-Gerlach deneyin şematik gösterimi.	23
2.10: Manyetik rezonans deneyinde enerji akış diyagramı.	24
2.11: Toplam spin açısal momentumun izinli değerleri.	27
2.12: Bohr atom modeli.	28
2.13: Manyetik alan altındaki klasik manyetik dipolün θ (manyetik alan yönü ile dipol eksenini arasındaki açı) açısının fonksiyonu olarak enerjisi	30
2.14: Uygulanan H manyetik alanın fonksiyonu olarak en basit sistem için (mesela, serbest elektron $S = 1/2$) a) enerji seviyeleri b) soğurma ve c) 1^{nci} türev rezonans spektrumların gösterimi.	31
2.15: Russell-Sanders çiftlenim şeması.	34

2.16:	a) Akışkan çözelti b) Donmuş çözelti / Toz ve c) Tek kristal numunelerin EPR spektrumlarının karşılaştırılması.	35
2.17:	Kübik, eksensel ve rombik simetrlili sistemlerin şematik gösterimi.	37
2.18:	a) NaCl kristaldeki (kübik simetri) F-merkez modeli b) MgO kristaldeki (tetragonal simetri) V^- - merkez modeli.	38
2.19:	MgO kristalinde uygulanan dış manyetik alanın (H) YZ-düzlemi boyunca Z-simetri ekseninden Y-eksenine yönelimi.	39
2.20:	MgO kristalindeki V^- - merkezin açığa bağlı EPR deseni ve 0° , 45° , 90° , 135° , 180° 'ye karşılık gelen rezonans çizgileri.	40
2.21:	O_2^- kusur merkezli kaya tuzu yapısına sahip Alkali halejenür kristali için birim hücrede xy-düzlemindeki izdüşümünün şematik gösterimi.	41
2.22:	Sabit laboratuvar eksen (X_L, Y_L, Z_L), kristal eksen (X_C, Y_C, Z_C) ve asal eksenler (X, Y, Z) olmak üzere farklı türden koordinat eksen sistemlerinin şematik gösterimi.	43
2.23:	Manyetik alanın kristal eksen sisteminde yönelimi ve n^T vektörünün aldığı değerler.	44
2.24:	Dış manyetik alan içindeki elektronik manyetik dipol ($\vec{\mu}_e$) ve nükleer manyetik dipol ($\vec{\mu}_n$) momentin şematik gösterimi.	46
2.25:	Çiftlenmemiş bir elektron ve bir çekirdeğe ($I=1/2$) sahip sistemin enerji seviyeleri (mesela, hidrojen atomu).	53
2.26:	Ligandların manyetik geçiş element iyonu etrafında oluşturdukları koordinasyon	56
2.27:	Ligandların koordinat eksen sisteminin merkezindeki pozitif iyon göre konumları.	57
2.28:	D-durum iyonları ($3d^1/3d^6$) için a) tetrahedral ve b) oktahedral kristal alan altında enerji yarılma diyagramları.	65
2.29:	EasySpin eksen sistemleri.	72
2.30:	Eksen dönüşümleri/yönelimleri ve Euler açıları.	73
3.1:	Bridgman-Stockbarger büyütme düzeneğinin şematik gösterimi.	76
3.2:	a) EDX dedektörü ile donatılmış SEM cihazı ve aparatlarının şematik gösterimi b) Elektron uyarımı sonrası X-ışını oluşumunda enerji seviyeleri arasındaki geçişler.	77

3.3:	Elektron demeti ile malzeme etkileşimin şematik gösterimi.	78
3.4:	a) Bragg yasasının geometrik gösterimi ve b) Bragg-Brentano ölçüm geometrisi .	79
3.5:	Tipik X-Bant SD-EPR spektrometresinin blok diyagramı.	81
3.6:	TE ₁₀₂ mod dikdörtgensel rezonatörün şematik gösterimi	82
3.7:	EPR’de kullanılan yüksek frekanslı ve düşük genlikli manyetik alan modülasyonu.	84
3.8:	EPR deneyi için numune tutucu ve numune yerleştirme biçiminin şematik gösterimi.	85
3.9:	PPMS’in VSM opsiyonunda bulunan a) VSM motor ve algılayıcı başlık b) probun şematik gösterimleri.	87
3.10:	PPMS sistemi.	88
4.1:	Tl1 ve Tl3 kristali için EDX analiz sonuçları.	90
4.2:	Tl1 ve Tl3 kristali için toz XRD sonuçları.	91
4.3:	Külçe formdaki a) Tl1 ve b) Tl3 kristali için XRD sonuçları.	93
4.4:	Tl1 ve Tl3 kristallerine ait EPR spektrumları.	94
4.5:	a,b) Tl1 kristali için EPR simülasyon yığın grafikleri ve c,d) rezonans çizgi pozisyonların açığa bağlı grafikleri.	95
4.6:	Tl3 kristali için EPR simülasyon yığın grafiği (a,b) ve rezonans çizgi pozisyonların açığa bağlı grafikleri (c,d).	96
4.7:	Tl1 ve Tl3 kristallerinde sırasıyla a) Fe ³⁺ (Ia), b) Fe ³⁺ (IIa) ve c) Fe ³⁺ (Ia), d) Fe ³⁺ (IIa) paramanyetik merkezlerin Euler açılarının EasySpin programıyla gösterimi.	98
4.8:	Tl1 kristali için 80°’de (bkz. Şekil 4.4.b) Zeeman enerji seviye diyagramı ve geçişler.	99
4.9:	a) Tl1 ve b) Tl3 kristalleri için $H = 50$ Oe şiddetinde manyetik alanın ab -düzlemine dik ve paralel uygulandığı durumdaki sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygunluk eğrileri (ZFC, FC).	101
4.10:	ab -düzlemine paralel $H = 5$ kOe şiddetindeki manyetik alan altında a) Tl1 ve b) Tl3 kristalinin sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygunluğu χ ve ters duygunluğu $1/\chi$	104
4.11:	Tl1 kristali için 10 K ve 400 K sıcaklık aralığında M-H eğrileri.	105
4.12:	Tl3 kristali için 10 K ve 400 K sıcaklık aralığında M-H eğrileri.	106

4.13:	Tl3 ($H \parallel ab$) kristali için sıcaklığa bağlı a) zorlayıcı alan, doyum mıknatıslanması b) karelik (M_r/M_s) oranı.	108
4.14:	a) Tl2 ve b) Tl4 kristali için EDX analiz sonuçları.	109
4.15:	Tl2 ve Tl4 kristali için toz XRD sonuçları.	110
4.16:	Külçe formdaki a) Tl2 ve b) Tl4 kristali için XRD sonuçları.	111
4.17:	Tl2 ve Tl4 kristallerine ait EPR spektrumları.	112
4.18:	a,b) Tl2 kristali için EPR simülasyon yığın grafiği ve c,d) rezonans çizgi pozisyonların açığa bağlı grafikleri.	113
4.19:	a,b) Tl4 kristali için EPR simülasyon yığın grafiği ve c,d) rezonans çizgi pozisyonların açığa bağlı grafikleri.	114
4.20:	FeS_4 tetrahedronun merkezindeki (a,b) birinci paramanyetik merkez [$Fe^{3+}(Ia)$] ve (c,d) ikinci paramanyetik merkezin [$Fe^{3+}(IIa)$] D-asal eksenlerinin farklı perspektiflerden gösterimi.	115
4.21:	Fe^{3+} iyonu katkılanmış $TlInS_2$ tek kristali için dört paramanyetik merkezin simetri eksenlerini açılarıyla birlikte gösteren fit modeli.	116
4.22:	Tl4 kristalinde sırasıyla a) $Fe^{3+}(Ia)$ ve b) $Fe^{3+}(IIa)$ paramanyetik merkezlerin Euler açılarının EasySpin programıyla gösterimi.	116
4.23:	Çeşitli sıcaklıklarda Tl2 kristali için ($H \parallel ab$) geometride manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H) ve sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygululuk eğrileri.	117
4.24:	Tl2 kristali M-H ve χ -T eğrileri	119
4.25:	Tl4 kristali M-H ve χ -T eğrileri	120

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: TlGaSe ₂ ve TlInS ₂ bileşiklerin kristal parametreleri.	9
2.1: Manyetizmadaki SI , cgs birimleri ve aralarındaki dönüşümler.	11
2.2: Çeşitli manyetik duygunlukların sembol, formül ve birimleri.	13
2.3: Eşdeğer Steven Operatörleri.	60
2.4: 3d ⁿ iyonların temel-durum terimleri.	62
2.5: EasySpin ‘Sys’ argümanı fonksiyonları.	69
2.6: EasySpin ‘Exp’ argümanı fonksiyonları.	70
2.7: EasySpin temel fonksiyonları.	71
4.1: Tl1 ve Tl3 kristali için EDX verileri.	90
4.2: Tl1 ve Tl3 için EPR fit işlemi sonucu bulunan kristal alan parametreleri B ₂ ⁰ , B ₂ ² ve rombiklik oranı (λ’).	100
4.3: Tl1 ve Tl3 numunesi için χ(T) fit sonuçları.	103
4.4: Tl1 ve Tl3 kristalleri için çeşitli sıcaklıklardaki doyum mıknatıslanması (M _s) ve zorlayıcı alan (H _c) değerleri.	107
4.5: Tl2 ve Tl4 kristali için EDX verileri.	109
4.6: Tl2 ve Tl4 için EPR Fit işlemiyle bulunan kristal alan parametreleri B ₂ ⁰ , B ₂ ² ve (λ’).	116

1. GİRİŞ

Bilgi teknolojisinin 21. yüzyılın en rağbet gören konularından biri olması ve elektron bazlı geleneksel elektronik cihazların yüksek ısısal kayba sahip olmalarıyla birlikte küçültülme açısından fiziksel limitlerine ulaşmış olması, yeni nesil spintronik cihazların araştırılması ve geliştirilmesini önemli kılmaktadır. *Spintronik malzemeler* bilgi taşıyıcısı olarak elektron spini kullandıkları için; hızlı veri işleme, yüksek veri hafızalama ve düşük enerji tüketimi açısından potansiyel avantaja sahiptirler.

Haberleşme, medikal ve savunma sanayinde daha hızlı, verimli ve stabil çalışan cihazların üretilmesi için spintronik malzemelerin geliştirilmesi en temel problemlerden birisidir. Bu konu ve kapsam dahilinde spintronik malzeme teknolojisinin geliştirilmesine yönelik nanoyapıların yoğun olarak kullanılacağı *katmanlı kalkojen manyetik yarıiletkenlerin* üretilmesi ve incelenmesi amaçlanmaktadır.

Modern hesaplama cihazları, silikon alttaş/alttabaka yüzeyinde üretilen çok sayıdaki transistörden oluşmuş entegre devreler ile çalışmaktadır [1]. Transistörler, cihazların giriş ve çıkış voltajları arasında meydana gelen mantık ilişkisini (logic correlation) sağlamak için birbirlerine metal iletim hatlarıyla bağlanırlar. Son yetmiş yıldır elektronik cihazların hesaplama güçlerinin arttırılmasına yönelik gerçekleştirilen en net yaklaşım; bir elektronik devrede çip alanı başına düşen transistor sayısını ve herbir transistörün anahtarlama (switching) hızını arttırmaktır [2]. Moore yasasına göre; anahtarlama frekansı kHz mertebesinde GHz mertebesine kadar artış gösterirken, entegre devre başına düşen transistor sayısı her 18 ayda iki katına çıkmaktadır [3, 4]. Veri işleme ve hesaplamanın geliştirilmesine yönelik uygulanan bu metot entegre devrelerde ısısal nedenli güç kaybına sebep olup beraberinde büyük zorluklara neden olmuştur. Özellikle, küçülen transistörle birlikte transistor kapı uzunluğunun (gate length) nanometre mertebesine inmesi kuvantum mekanik etkilerin artmasına ve kaçak akımlara neden olmaktadır [5]. *Hesaplama ve bilgi işlemenin* gelişmesine negatif etki eden bu temel zorlukların, alternatif olarak “Spintronik” gibi yeni bir araştırma ve teknoloji alanı ile çözülmesi amaçlanmaktadır. Yeni nesil spintronik malzemelerin keşfedilmesi günümüz teknolojisinde sıklıkla kullanılan Sabit disk sürücüsü (HDD) okuyucu başlığı, manyetik sensör, manyetik rastgele erişimli bellek (MRAM) gibi cihazların performansını arttıracaktır [6]. Aynı zamanda

geliştirilmekte olan Spin tabanlı rastgele erişimli bellek (RAM) [7] ve Spin transistör [8] gibi cihazların, Spintronik teknolojisine adapte edilmesinde olumlu katkıda bulunacaktır .

Spintronik malzemeler, manyetik ve elektronik özelliklerine göre manyetik metaller, topolojik yalıtkanlar ve *manyetik yarıiletkenler* olarak üç sınıfa ayrılabilirler [9]. Bu tez kapsamında geliştirilen ve incelenen malzemeler, spintronik malzemelerin üçüncü sınıfına ait “seyretilik manyetik yarıiletkenler (SMY, Diluted Magnetic Semiconductors)” olacaktır. Bir spintronik devrede, manyetik metal ve topolojik yalıtkanlar spin kaynağı ve alıcısı olarak kullanılırken, manyetik yarıiletkenler genellikle cihazın fonksiyonel merkez bölgesini oluşturmaktadır. Manyetik yarıiletkenler, manyetik ve yarıiletken özelliğın her ikisini birden bünyesinde barındırması nedeniyle mikroelettronik endüstride çok büyük ilgi görmektedirler. Bu özelliklerin tek bir malzemede aynı anda bulunabilmesi temel çalışmalar için verimli bir zemin sağlamakta ve geniş bir uygulama alanını mümkün kılmaktadır. Manyetik yarıiletkenler, cihazın fonksiyonel merkez bölgesi olarak kullanılabileceğı gibi, spin kaynağı/enjeksiyonu ve spin manipulasyon/dedeksiyonu amacıyla kullanılabilmesi de mümkündür [9]. Ayrıca, bu malzemeler mevcut yarıiletken teknolojisine kolaylıkla adapte edilebilmektedirler. Maalesef çoğı manyetik yarıiletken düşük Curie sıcaklığına sahiptir ve oda sıcaklığında genellikle düşük manyetik düzen sergilemeleri, pratik uygulamalarda kullanılmalarını engellemektedir. Bu nedenle, yeni tür manyetik yarıiletkenlerin araştırılması ve geliştirilmesi büyük öneme sahiptir.

Manyetik yarıiletken üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda; manyetik elementlerin manyetik olmayan yarıiletken örgülerine katkılandırıldığı (ion substitution) alaşım yarıiletkenler incelenmektedir. Burada konak yarıiletken (host semiconductor), katkılanan taşıyıcı veya manyetik element için yüksek derecede çözünürlük sağladığından genellikle II–VI, III–V, III–VI, IV–VI grubu elementleri içermektedir [10, 11]. Bu tür alaşımla elde edilen manyetik yarıiletkenler, seyretilik manyetik yarıiletkenler olarak bilinmektedir. Çok az miktarda manyetik safsızlıkların (~1%-10% magnetic impurities) yarıiletken örgüye katkılanmasıyla belirgin manyetik davranışların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Manyetik yarıiletkenlerde spine bağılı özellikler kullanılarak, diğır malzemelerde bulunmayan farklı özellikler ortaya çıkabilmektedir. Spine bağılı özellikler; manyetik momentler ve bant taşıyıcıları arasındaki değış-tokuş etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır [12, 13]. Kullanılan konak yarıiletkenin bileşik çeşidine ve kristal

örgü yapısına bağlı olarak, Mn [14], Fe [15], Co [16], Ni [17] ve Cu [17] gibi farklı türden geçiş metalleri manyetik katkı elementi olarak kullanılabilir. Manyetik katkı elementi ve konak yarıiletkendeki taşıyıcılar arasında meydana gelen güçlü değiş-tokuş etkileşmesi, bu tür malzemelerde manyetik davranışa neden olmaktadır [18]. Dolayısıyla, SMY'lerin bazıları tam anlamıyla ferromanyetik davranış sergilerken, diğer kısmı ise paramanyetik özellik gösterebilmektedir. SMY'lerin kolaylıkla üretilmeleri avantajları arasında sayılırken, düşük katkılama çözünürlüğü, ikinci faz oluşumu, düşük kontrol edilebilirlik ve düşük spin polarizasyonu dezavantajları arasında sayılabilir [10]. Literatürden anlaşıldığı üzere, çözünürlüğü yüksek konak yarıiletken-katkı elementinin seçimi, katkı oranına bağlı olarak, SMY malzemenin karakteristik davranışın kontrolü ve spin polarizasyonun geliştirilmesi büyük öneme sahiptir.

Son on yıllarda, yüksek anizotropik (high anisotropic) özellikler sergileyen düşük-boyutlu (low- dimensional) malzemelerin fiziki büyük bir ilgi görmüştür. Bu kristaller öyle bir atomik dizilişe sahiptirler ki: elektronların hareketi tercihe bağlı olarak bir veya iki yönde sınırlandırılabilir. Bu nedenle sistem, indirgenmiş boyutlu (reduced dimensionality) olarak tanımlanabilir. Bu malzemeler; yüksek anizotropik özelliği, yarıiletkenlik, fotoiletkenlik, lineer olmayan I-V karakteristikleri, anahtarlama, hafızalama ve optoelektronik cihaz uygulamalarındaki potansiyeli nedeniyle ilgi çekmektedirler [19]. Düşük boyutlu yarıiletken malzemelerden olan üçlü kalkojen TMX_2 ($M=In, Ga$; $X=S, Se, Te$) bileşikler; zincir veya katmanlı yarıiletken yapıya sahip olup $A^{(III)}B^{(III)}C_{(2)}^{(VI)}$ bileşik ailesine aittir. $TlGaSe_2$, $TlGaS_2$ ve $TlInS_2$ üçlü kalkojen yarıiletkenlerin oda sıcaklığı X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri, $C2/c$ uzay grubuna ait yarı-iki-boyutlu (quasi-two-dimensional) *katman yapılu bileşik* olduklarını gösterirken (Bölüm 1.2'de anlatılmaktadır); $TlGaTe_2$, $TlInTe_2$ ve $TlInSe_2$ üçlü kalkojen yarıiletkenlerin oda sıcaklığı XRD ölçümleri, $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ uzay grubuna ait yarı-tek-boyutlu (quasi-one-dimensional) *zincir yapılu bileşik* olduklarını göstermektedir [20–24]. Yarı-iki-boyutlu ve katmanlı yapıdaki TMX_2 bileşik ailesinden külçe (bulk) formdaki üçlü talyum kalkojenit bileşikler ($TlGaSe_2$, $TlGaS_2$, $TlInS_2$), 2eV 'dan büyük bant genişliğine sahiptirler ve yarıiletken özellikleri ile birlikte ferroelektrik özellik göstermektedirler [19, 25, 26]. Bu tür bileşikler külçe yapıda sentezlendikten sonra katmanlar jilet yardımıyla (001) düzleminde birbirlerinden ayrılabilir veya atomik kalınlıktaki katmanlara pul pul ayrışabilir. Elde

edilen bu farklı kalınlıktaki pul veya yarılarak ayrılan düz katmanlar kullanılarak; malzemenin manyetik, optik, elektriksel karakterizasyonu yapılabilmektedir [19, 27].

Üçlü kalkojenit yarıiletkenlerden katmanlı kristale sahip TlGaSe_2 ; optik [28], elektrik [29–31], kristalografik [32], mekanik [33], termodinamik [34, 35] ve akustik [36, 37] özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. TIMX_2 ($\text{M}=\text{Ga, In}$; $\text{X}=\text{Se, S}$) bileşik ailesine mensup TlGaSe_2 ve TlInS_2 üçlü-katmanlı-kalkojenit yarıiletkenler (ternary layered chalcogenide semiconductor), monoklinik örgü yapısında kristalize olan bileşiklerdir. XRD ölçümlerine göre; bu bileşiklerin kristal yapısı, $(\text{Ga/In})_4(\text{Se/S})_{10}$ çok yüzlü komplekslerden oluşan metal-kalkojen katmanlarla karakterize edilir. Her bir $(\text{Ga/In})_4(\text{Se/S})_{10}$ çok yüzlüsü, köşelerde ortak kalkojen atomlarla birbirine bağlanan dört temel $(\text{Ga/In})(\text{Se/S})_4$ tetrahedronlardan oluşmaktadır. Birim hücre, ard arda sıralanmış tetrahedron yapıları içeren iki katmandan oluşmaktadır. Katmanlar birbirlerine göre 90° derece dönmüş ve $(\text{Ga/In})(\text{Se/S})_4$ tetrahedron kenar uzunluğu kadar $[1,1,0]$ ve $[1,\bar{1},0]$ yönleri boyunca kaydırılmıştır. Metal-kalkojen katmanlar arasındaki prizma şeklindeki kavitelere, tek değerlikli Tl^{1+} atomları yerleşmiştir. Sonuç olarak, kristal yapıda tetragonal simetriden sapma gözükmemektedir. Monoklinik sistemdeki kristalin c-ekseni ve katman arasındaki açı TlGaSe_2 için 100.06° [38] ve TlInS_2 için 100.7° [32]'dir. Bu kristal yapılardaki düzensizliğin sebebi, katmanların üst üste dizilimindeki farklılık ve tetragonal simetri eksenindeki bozulmadan kaynaklanmaktadır. Kristalin, genellikle kaymanın zıt yönlerde olduğu, dört katmanlı ikiz yapıda olduğu öne sürülmüştür [39–43]. TlGaSe_2 ve TlInS_2 bileşiklerde ferroelektrik faz geçişinin (ferroelectric phase transition) varlığı ilk olarak Aliev ve çalışma arkadaşları tarafından gösterilmiştir [44]. O zamandan itibaren, bu bileşiklerdeki yapısal faz geçişleri bir çok deneysel teknik kullanılarak incelenmiştir. TlGaSe_2 ve TlInS_2 bileşikleri düşük sıcaklıkta, oransız (incommensurate, IC) ve oranlı (commensurate, C) ardışık yapısal faz geçişleri gösterdiği tesbit edilmiştir. Nötron ve X ışını saçılma deneylerine göre, TlGaSe_2 [34, 45] ve TlInS_2 [46, 47] IC faz geçişleri sırasıyla ~ 120 ve ~ 216 Kelvin sıcaklıklarda gerçekleştiği gösterilmiştir. TlGaSe_2 ve TlInS_2 kristalleri genellikle modifiye edilmiş Bridgman metodu kullanılarak, havası alınmış kuartz tüp içerisinde büyütülür [48, 49]. Büyütülen malzemenin kalitesi ve kristal düzlemlerinin yönelimi XRD ölçümleri ile belirlenmektedir.

İki-boyutlu (2B) malzemeler, bir kaç atomik kalınlıktaki katmanlara kadar incelebilmeleriyle birlikte sahip oldukları nanoölçekteki elektronik, fotonik, manyetik ve optoelektronik özellikler/uygulamalar nedeniyle son 20 yıldır büyük ilgi

çekmektedirler. 2B malzemeler tipik olarak aralarında zayıf "van der Waals (vdW)" kuvvetlerin olduğu katmanlı yapılara ve düzlem boyunca güçlü kovalent bağlara sahiptir. 2B malzemelerden olan grafen, geçiş/ara-geçiş-metal dikalkojenler (TMDs/PTMDs) ve katmanlı III-VI grubu yarıiletkenler, elektrik ve optik özellikleri açısından yoğun olarak incelenmektedir [50, 51]. Bu tür malzemelerde katmanlar, aralarındaki zayıf vdW bağlar nedeniyle pul şeklinde (exfoliate) ayrıştırılarak tek veya birkaç katman elde etmek mümkündür. $TiMX_2$ ($M=In, Ga$; $X=S, Se, Te$) bileşik yapılı üçlü katmanlı yarıiletkenler PTMDs ailesinin bir üyesidir. Bu bileşik, külçe formda kimyasal buhar transferi (CVT)-Bridgman metodlarıyla, ince film formda ise sıvı faz sentezleme-kimyasal buhar depozisyon (CVD)-pul pul ayrıştırma (exfoliation) metodlarıyla sentezlenebilir [25, 52]. Bu malzemeleri ince film formda elde etmek için kullanılan CVD, aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yöntemiyle; pul pul ayrıştırma ise yukarıdan-aşağıya (top-down) yöntemi olarak kabul edilir [53]. Katmanlı $TlGaSe_2$ [27] ve $TlGaS_2$ [54] kristal tabakanın külçe formdan (001) düzlemi boyunca selobant ile pul pul ayrıştırıldığı çalışmalarda optik özellikler incelenmiştir. Fakat, bu ve diğer talyum bazlı katmanlı kalkojen yarıiletkenlerin pul pul ayrıştırılarak birkaç atomik katman kalınlığındaki manyetik ve manyetodirenç özellikleri incelenmesi literatürde bulunmamaktadır. Bu yöntemlerle sentezlenen çok ince tabakalı talyum bazlı kalkojenlerin incelenmesi literatüre katkı sağlayacaktır.

Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda görülmektedir ki; yarıiletken bir malzeme manyetik element ile katkılandırılıp yük taşıyıcı ve manyetik özellik kazandırılabilir gibi, aynı manyetik element kristal örgü içerisine katılmak suretiyle paramanyetik prob olarak kullanılabilir. Böylece, Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) metodu kullanılarak kristal örgü içerisine yerleşmiş manyetik elementin çevresindeki yapısal değişiklikler ve kristal alan hakkında bilgi elde edilir. Mikailzade vd. tarafından yapılan çalışmalarda; Mn^{2+} [55], Fe^{3+} [39], Cr^{3+} [56] katkı iyonları, $TiMX_2$ bileşik formülüne sahip katman-zincirli kalkojenit yarıiletkenlerin EPR ve manyetik özelliklerin incelenmesinde kullanılmıştır. Bir çok kristale katkılanabilen üç değerlikli Fe^{3+} iyonun kullanışlı bir paramanyetik prob olduğu çok iyi bilinmektedir. Dolayısıyla, başka bir çalışmada ise, $TlGaSe_2$ bileşiğine yaklaşık olarak % 2.0 Fe^{3+}/Ga^{3+} molar oranında ve $TlInS_2$ bileşiğine % 0.7 Fe^{3+}/In^{3+} molar oranında demir iyonu katkılanarak, Ga^{3+}/In^{3+} atomların konumuna yerleştiği tespit edilmiş ve bu iyonun ait kristal alan parametreleri her bir bileşik için hesaplanmıştır [42]. % 0.3 oranında paramanyetik Mn^{2+} iyonlarının $TlInS_2$ kristal örgüsüne

katkılanmasıyla birlikte yarıiletken malzemede manyetik özelliğin oluştuğu ve bu durumun Mn iyonlarının küme formu (cluster form) sergilemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [55].

Günümüz teknolojisinde yeni ve çok fonksiyonlu kompozit malzemelere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Elektronik, optik ve fotonik cihazların küçülmesiyle birlikte katkı atomların sayısı ve pozisyonun yüksek seviyede kontrolü gerekli hale gelmektedir. Farklı teknikler arasında iyon implantasyonu çok cazip ve ileriye dönük bir numune katkılama metodudur. Katkı metallerin dağılım ve konsantrasyonun kolay kontrol edilebilirliği, metal-dielektrik nanokompozitlerin mümkün olması ve konak matris ile katkı metalleri arasındaki çözünürlük limitinin iyon implantasyon yöntemiyle aşılabilmesi, bu yöntemin avantajları arasındandır [57]. Aynı zamanda, katıhalde *kuantum bilgi işleme* gibi gelecek vadeden ve yoğun çalışılan araştırma alanları, kuantum bilgisayarlarda kullanılacak olan kubitlerin etkin çalışabilmesini ve bu yüzden implante edilen atomların tam olarak doğru konumlara yerleştirilmelerini gerektirmektedir [58]. $A^{(III)}B^{(III)}C_{(2)}^{(VI)}$ bileşik ailesinden TlGaSe₂ ve TlInS₂ bileşiklerine Fe⁺ ve Co⁺ iyonlarının implante edilerek manyetodielektrik ve manyetik özelliklerin incelendiği bazı çalışmalar Mikailov vd. tarafından yapılmıştır. ILU-3 iyon-demet hızlandırıcısı kullanılarak 40 keV enerjili ve 1.5×10^{17} iyon.cm⁻² akıcılığa sahip Fe⁺ iyonlarının TlGaSe₂ ve TlInS₂ konak yarıiletkenlere implante edildiği çalışmada, titreşimli numune manyetometresi (VSM) ve ferromanyetik rezonans (FMR) ölçümleri bu malzemelerin belirgin ferromanyetik davranış sergilediğini göstermektedir [59]. Aynı enerji ve akıcılıktaki Co⁺ iyonları TlGaSe₂ ve TlInS₂ yarıiletkenlere implante edilerek, yapısal faz geçişlerinin gerçekleştiği sıcaklık aralığında belirgin ferromanyetik davranış sergilendiği gözlemlenmiştir [60]. Bu çalışmalardan şu sonuçlara varılmıştır: talyum tabanlı kalkoen yarıiletken kristallere implante edilen iyonlar, üst katmanlarda granül kompozit film oluşturmakta ve artan sıcaklıkla birlikte manyetik davranış ferromanyetikten süperparamanyetiğe geçmektedir. Fakat, bu çalışmalarda manyetodirenç ölçümleriyle artan manyetik alana bağlı olarak elektriksel dirençteki değişim gösterilmemiştir. Manyetodirenç ölçümleri yapıldığı takdirde, Fe⁺ ve Co⁺ implante edilmiş TIMX₂ bileşik yapıları katmanlı-kalkojen manyetik yarıiletkenlerin spintronik teknolojisinde uygulama potansiyeli tespit edilmiş olacaktır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tezin amacı, sahip oldukları yarıiletken, ferroelektrik ve faz geçiş özellikleri nedeniyle bir çok teknolojik uygulama potansiyeli bulunan demir atomu katkılı katman-nanoyapılı manyetik yarıiletken kristallerin ($\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ ve $\text{TlIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$) incelenmesidir. Bilindiği gibi, manyetik yarıiletkenler veya katkılanmış manyetik yarıiletkenler spin elektronunun (spintronik) temel malzemesidir. Dolayısıyla bu araştırma ile spintronik yarıiletken malzemelere katkı sunulması amaçlanmaktadır. TlMX_2 ($\text{M}=\text{In}, \text{Ga}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) bileşik yapısına sahip üçlü katmanlı nanoyapılı yarıiletkenler optik, elektrik, kristalografik, mekanik, termodinamik, akustik ve geniş bant aralığı özellikleri nedeniyle nanoteknoloji uygulamalarında ilgi çekmektedir. Bilimsel ve teknolojik bir çok konunun açıklığa kavuşturulmasında, kristallerin yapısı, kristal alan, faz geçişleri, manyetik davranış ve kimyasal yapı tayini önemli bir yere sahiptir. Bu tezde farklı özelliklere sahip yeni tür manyetik yarıiletken üretilmesi ve karakteristik özelliklerin araştırılması amaçlanmıştır.

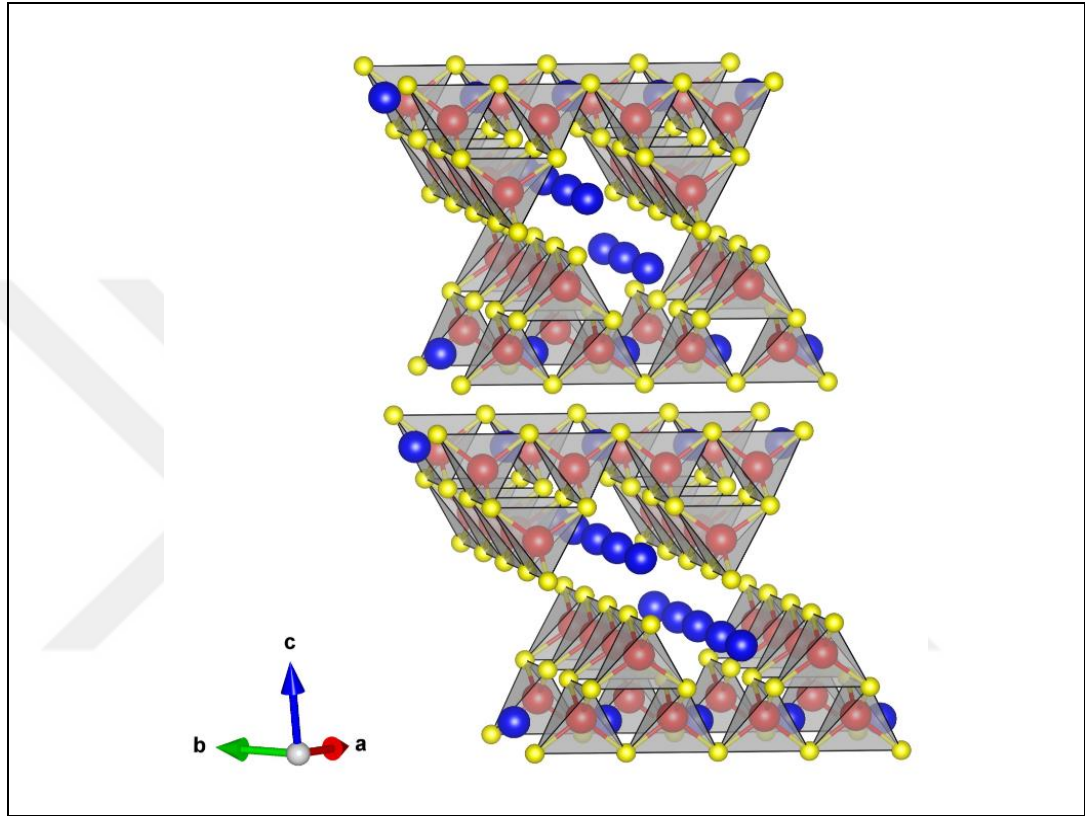
Bu amaçla, ilk olarak birbirlerine paralel katmanlara sahip nanoyapılı yarıiletken demir atomu katkılı TlGaSe_2 ve TlInS_2 kristaller dikey Bridgman-Stockbarger metodu ile hazırlanmıştır. Büyütülen malzemelerin $\text{TlM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$; $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$) bileşik yapısına sahip olması beklenmektedir. Bu yarıiletkenlerde manyetik düzenlerin (magnetic orders) oluşması için kristale Fe^{3+} manyetik elementi üretim esnasında katkılanmıştır. Büyütme ve katkılama sonrasında oluşan malzemenin külçe (bulk) yapısına ait element analizi ve kimyasal yapı tayini, Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) spektroskopisi kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca, kristal yapının kalitesi, içeriği, yönelimi ve katmanlar arasındaki mesafeleri belirlemek amacıyla XRD deneyi gerçekleştirilmiştir. Manyetik malzemelerin karakterizasyonunda çok zengin bilgi sağladığı için, büyütülen kristallerin manyetik anizotropik davranışı ve kristal alanını belirlemede EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spektroskopisi kullanılmıştır. Genel olarak, uygulanan dış manyetik alan örnek düzlemine dik (out of plane) ve paralel (in plane) iken örnek döndürülerek iki tür EPR ölçümü alınmıştır. Bu amaçla düşük oranda katkılanan paramanyetik Fe^{3+} iyonu, ajan görevi görüp, kristal alan parametreleri ve simetri eksenleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler değerlendirilip, büyütülen katmanlı nanoyapılı kristaller hakkında daha zengin bilgi elde edilmesi amaçlanmıştır.

Bu tür manyetik yarıiletken kristaller ferroelektrik özelliğe sahip olduklarından, oranlı/oransız (commensurate/incommensurate) ardışık yapısal faz geçişleri ve sıcaklığa bağlı özellik gösterebilmektedirler. Numunelerin manyetik alana ve sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri VSM manyetometre (PPMS Quantum Design Corp.) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinin ilkinde; manyetik yarıiletken kristal, sıfır manyetik alanda 5 K sıcaklığına kadar soğutulurken (ZFC, sıfır alan altında soğutmalı) ölçülmüş; ikincisinde ise 50 veya 100 Oe manyetik alan etkisinde 5 K sıcaklığına kadar soğutulurken (FC, alan altında soğutmalı) mıknatıslanması ölçülmüştür. Bu ölçümlerle birlikte, teknolojik uygulamalarda önemli bir etkene sahip manyetik alana bağlı mıknatıslanma davranışlarının (ferromagnetic, paramagnetic, antiferromanyetik....) incelenmesi amaçlanmıştır. Katıların çoğunda kristaldeki pozitif iyon, kendisini çevreleyen oktahedral, tetrahedral veya kübik dizilime sahip negatif iyonların oluşturduğu elektrik alanı etkisi altındadır. Çevresel negatif yüklerin etkisiyle tetragonal simetri eksenini boyunca bozulmalar gerçekleşebilmektedir. Dolayısıyla, manyetik iyon katkılanmış katmanlı talyum tabanlı kalkojen yarıiletken kristallerde paramanyetik iyon etrafındaki yerel simetri araştırılmıştır.

1.2. Üçlü Kalkojen $TlMX_2$ ($M=Ga,In$; $X=Se,S$) Formüllü Bileşiklerin Kristal Yapıları ve Fiziksel Özellikleri

$TlGaSe_2/TlInS_2$ üçlü katmanlı kalkojenit yarıiletkenler (ternary layered chalcogenide semiconductor), oda sıcaklığında monoklinik örgü yapısında ($C_{2h}^6 - C2/c$) kristalize [32, 38, 47, 61, 62] olup $Tl^+[M^{3+}X_2^{2-}]^-$ ($M=Ga,In$; $X=Se,S$) veya $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ (A, B metal; C kalkojen atom) geniş bileşik ailesine mensuptur. $TlGaSe_2$ bileşiği, $TlInS_2$ [63] ve $TlGaS_2$ [64] ile izomorfik özellik gösterir. $TlGaSe_2$ ve $TlInS_2$ bileşiğin oda sıcaklığındaki kristal yapıları Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Model, VESTA [65] programı ile oluşturulmuştur. XRD ölçümlerine göre; bu bileşiklerin kristal yapısı, $(Ga/In)_4(Se/S)_{10}$ çok yüzlü komplekslerden oluşan metal-kalkojen katmanlarla karakterize edilir. Her bir $(Ga/In)_4(Se/S)_{10}$ çok yüzlüsü, köşelerde ortak kalkojen atomlarla birbirine bağlanan dört temel $(Ga/In)(Se/S)_4$ tetrahedrondan oluşmaktadır. Birim hücre, art arda sıralanmış tetrahedron yapıları içeren iki katmandan oluşmaktadır. Katmanlar birbirlerine göre 90° derece dönmüş ve $(Ga/In)(Se/S)_4$

tetrahedron kenar uzunluğu kadar $[110]$ ve $[1\bar{1}0]$ yönleri boyunca kaydırılmıştır. Metal-kalkojen katmanlar arasındaki prizma şeklindeki kavitelere, tek değerlikli Tl^{1+} atomları yerleşmiştir. Sonuç olarak, kristal yapıda tetragonal simetriden sapma gözükmemektedir. Her iki bileşik için kristal parametreleri ve simetrileri (uzay grubu) Tablo 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1: TlGaSe₂ ve TlInS₂ bileşiklerin kristal yapısı. Mavi, kırmızı, sarı küreler sırasıyla Tl, Ga/In, Se/S atomlarını temsil etmektedir.

Tablo 1.1 TlGaSe₂ ve TlInS₂ bileşiklerin kristal parametreleri

Kristal	simetri	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
TlGaSe ₂	$C_{2h}^6 - C2/c$	10.772	10.771	15.636	100.06
TlInS ₂	$C_{2h}^6 - C2/c$	10.942	10.484	15.606	100.7

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Manyetik Malzemeler

2.1.1. Mıknatıslanma ve Manyetik Duygunluk

Manyetik malzemeler genellikle, hacim üzerinden tüm manyetik momentlerin ortalaması veya ‘birim hacim başına net manyetik moment’ ile tanımlanırlar:

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V} \quad (2.1)$$

Bu nicelik, *mıknatıslanma* ($\vec{M}$) olarak bilinir ve manyetik malzemeye ait her bir manyetik momentin vektörel toplamı olup tüm malzemenin mıknatıslanmasını temsil etmektedir. Burada, $\vec{\mu}$ manyetik momenti ve V toplam hacmi ifade etmektedir. Bazen birim hacim başına mıknatıslanmadan ziyade birim kütle başına mıknatıslanmayı tercih etmek daha uygundur. Çünkü, manyetik özelliğe sahip küçük bir numunenin kütlesi hacminden daha hassas ölçülebilir. Ayrıca, termal genleşme nedeniyle hacim, sıcaklıkla birlikte artarken kütle sıcaklıktan bağımsızdır. *Özgül mıknatıslanma* aşağıdaki formül ile tanımlanmaktadır:

$$\vec{\sigma} = \frac{\sum \vec{\mu}}{m} = \frac{\sum \vec{\mu}}{\rho V} = \frac{\vec{M}}{\rho} \quad (2.2)$$

Bu formülde m kütle ve ρ yoğunluktur. Manyetizma çalışmalarında en yaygın kullanılan sistemler SI (Uluslararası sistem) ve cgs (Santimetre-Gram-Saniye) birim sistemidir. Manyetizma üzerine yazılan temel literatür kaynaklarının birçoğu sadece cgs birim sistemini veya SI birim sistemi ile cgs birim sistemini birlikte kullanmaktadırlar. cgs sistemi üç temel birimden oluşmaktadır: uzunluk birimi olarak ‘santimetre’, kütle birimi olarak ‘gram’ ve zaman birimi olarak ‘saniye’. Diğer tüm cgs birimleri, bu üç temel birimden açık bir şekilde türetilbilmektedir. Bu birim sisteminde manyetik alan ($\vec{H}$), manyetik moment ($\vec{\mu}$), mıknatıslanma ($\vec{M}$), özgül

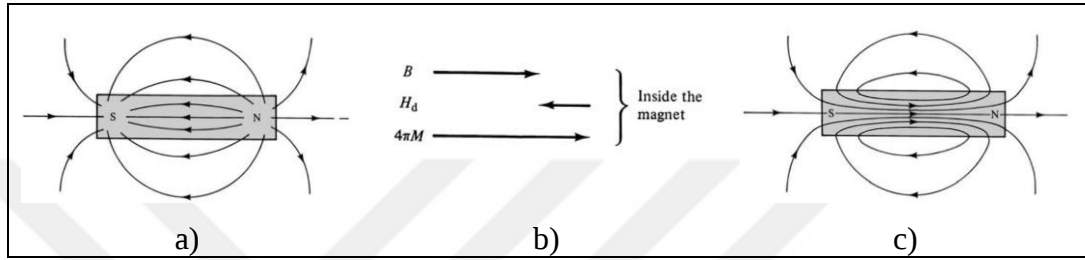
mıknatıslanma ($\vec{\sigma}$), ‘manyetik indüksiyon’/‘manyetik akı yoğunluğu ($\vec{B}$)’; sırasıyla Oersted (Oe), emu, emu/cm³, emu/g ve Gauss (G) birimleri ile temsil edilir. SI sistemi ise yedi temel birimden oluşmaktadır: uzunluk birimi olarak ‘metre’, kütle birimi olarak ‘kilogram’, zaman birimi olarak ‘saniye’, elektrik akım birimi olarak ‘amper’, sıcaklık birimi olarak ‘kelvin’, madde miktarı birimi olarak ‘mol’ ve ışık şiddeti birimi olarak ‘kandela’. SI birim sisteminde manyetik alan, manyetik moment, mıknatıslanma ve manyetik indüksiyon; sırasıyla A/m, A.m², A/m ve Tesla (T) birimleriyle temsil edilir. Manyetizmadaki temel fiziksel nicelikler için SI ve cgs birimleri, sembol ve dönüşümler Tablo 2.1’de verilmiştir [66].

Tablo 2.1: Manyetizmadaki temel SI, cgs birimleri ve aralarındaki dönüşümler

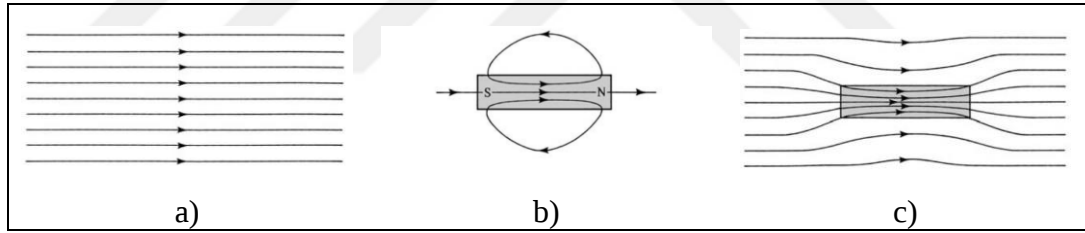
Fiziksel Nicelik	Sembol	CGS	SI	Dönüşüm
Manyetik Alan	H	Oe	A/m	1 Oe = (10 ³ /4 π) A/m = 79.6 A/m
Manyetik Moment	μ	emu	A.m ²	1 emu = 10 ⁻³ A.m ²
Mıknatıslanma	M	emu/cm ³	A/m	1 emu/cm ³ = 10 ³ A/m
Manyetik indüksiyon	B	G	T	1 G = 10 ⁻⁴ T

Mıknatıslanma sürecinde, malzeme/numunenin kendisini manyetik alanla indüklemesi pratik uygulama ve temel prensip açısından önemli bir husustur. İndüklenen manyetik alan genellikle mıknatıslanmaya zıt yönlü olduğu için “*demanyetik alan*” olarak adlandırılır. Mıknatıslanan cisimdeki demanyetik olgu doğrudan mıknatıslanma ölçümüne ve manyetik davranışa etki eder. Dolayısıyla, demanyetik etki birçok pratik uygulamalarda önemlidir. Dış manyetik alanın sol taraftan sağa doğru uygulandığı ve daha sonra bu alanın kaldırıldığı, bir mıknatıslanmış çubuk numune düşünelim. Mıknatıslanmanın neticesi olarak bu numunede, sağ uçta kuzey manyetik kutup ve sol uçta güney manyetik kutbu oluşacaktır. Şekil 2.1.a)’da gösterildiği gibi, mıknatısın iç ve dış kısmında meydana gelen manyetik alan ($\vec{H}$) çizgileri kuzey kutuptan güney kutba doğru yayılmaktadır. Mıknatıslanma yönü ise, güney kutuptan kuzey kutba doğrudur. Çubuk mıknatısın içinde oluşan manyetik alan ($\vec{H}_d$), mıknatıslanmaya ($\vec{M}$) zıt yönlüdür ve azaltma eğilimindedir (demanyetize). Böylece, çubuk mıknatıs içerisindeki manyetik indüksiyon bağıntısı Şekil 2.1.b)’de vektörel olarak gösterildiği gibi $\vec{B} = \vec{H}_d + 4\pi\vec{M}$

(cgs) olurken, mıknatıs dışarısında ise $\vec{B} = \vec{H}$ (cgs) olur. Manyetik indüksiyon çizgileri sürekli ve çubuk mıknatıs içerisinde kuzey kutuptan güney kutba doğru yönelir. Dikkatli bakıldığında görülmektedir ki; dış manyetik alan çizgileri Şekil 2.1.a) ve Şekil 2.1.c)'de aynıdır. Bir çubuk mıknatısta oluşan manyetik indüksiyon çizgilerinin homojen olmadığı Şekil 2.1.c)'de görülmektedir. Manyetik indüksiyon çizgileri uç kısımlara doğru birbirlerinden ayrılır ve dolayısıyla buradaki manyetik akı yoğunluğu merkeze göre daha azdır.



Şekil 2.1: Uygulanan dış manyetik alan olmaksızın çubuk mıknatıstaki alan çizgileri. a) H alanı b) Mıknatıs merkezi için B , H_d ve $4\pi M$ 'in büyüklük ve yönlerinin gösterimi c) B alanı



Şekil 2.2: Homojen dış manyetik alan içerisine yerleştirilen çubuk mıknatıstaki alan manyetik çizgileri. a) homojen H_{ext} alanı. Dış manyetik alanın b) yokluğunda ve c) varlığındaki durumlarda B alanı.

Mıknatıslanma özelliğine sahip malzemeyi manyetik alan içerisine koyduğumuzda, manyetik alan çizgilerinin nasıl değiştiğini inceleyelim. Şekil 2.2.a)'da, mesela selenoid alanı gibi, homojen manyetik alan gösterilmiştir. Buradaki alan çizgileri $\vec{H}_{uyg}$ olarak kabul edebiliriz (Boş uzay için cgs sisteminde $\vec{H}_{uyg} = \vec{B}_0$). Manyetik geçirgenlik sabiti büyük olan ($\mu \gg 1$) bir malzeme için, uygulanan dış manyetik alan olmadığı durumdaki $\vec{B}$ alanı Şekil 2.2.b)'de gösterilmiştir. Şekil 2.2.c)'de çubuk mıknatıs uygulanan dış manyetik alan içerisinde bulunmaktadır. Bu durumda, $\vec{B}$ alan çizgileri, Şekil 2.2.a) ve Şekil 2.2.b)'deki alan çizgilerin vektörel toplamı sonucu elde edilmiştir. Matematiksel olarak, manyetik akı yoğunluğu cgs

sisteminde $\vec{B} = \vec{H}_{uyg} + \vec{H}_d + 4\pi\vec{M}$ olarak ifade edilir (demanyetik alanın ($\vec{H}_d$) mıknatıslanmaya ($\vec{M}$) zıt yönlü olduğunu hatırlayalım). Malzemenin manyetik geçirgenliği, etrafındaki havanın/boş-uzayın manyetik geçirgenliğinden büyük olduğu için manyetik akı çizgileri malzemeye doğru sıklaşma eğilimindedir. Manyetik malzemenin merkezine yakın dışarıdaki bir noktada, alan çizgileri oldukça seyrekleşmektedir. Diyamanyetik (DM) malzemelerde (Bkz. Bölüm 2.1.2) ise tersi durum geçerlidir; malzemenin manyetik geçirgenliği havanın/boş-uzayın manyetik geçirgenliğinden daha küçük olduğu için manyetik akı çizgileri malzemeden içeri doğru seyrekleşme eğilimindedir. Dolayısıyla, diyamanyetik malzemede dışındaki akı yoğunluğu içindekinden fazladır [67].

Malzemelerin manyetik özellikleri sadece mıknatıslanma işareti ve büyüklüğüne göre karakterize edilmezler, aynı zamanda uygulanan dış manyetik alana bağlı olarak mıknatıslanmanın değişimine göre değerlendirilir. *Manyetik duygunluk* χ , malzemenin mıknatıslanmasının uygulanan manyetik alana oranı olarak tanımlanır:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{H} \quad (2.3)$$

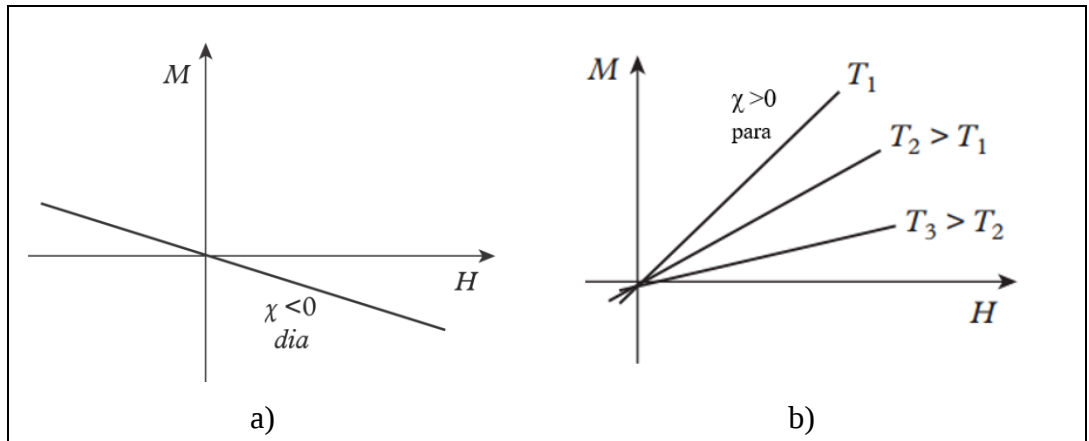
Burada χ 'in birimi, SI sisteminde boyutsuz bir nicelikken; cgs sisteminde ise $\{\text{emu.cm}^{-3}.\text{Oe}^{-1}\}$ 'dir. Mıknatıslanma ($\vec{M}$) birimi hacim başına manyetik moment olduğu için, yukarıda bahsedilen duygunluk (χ) birim hacmi ifade eder ve *hacim duygunluğu* olarak isimlendirilir. Dolayısıyla, eşitlik (2.3)'teki manyetik duygunluk ifadesi hacimsel manyetik duygunluğu vurgulayan χ_v sembolü ile temsil edilebilir. Pratikte kullanılan kütle-atomik-molar duygunlukları Tablo 2.2'de tanımlanmıştır [66],[67].

Tablo 2.2: Çeşitli manyetik duygunlukların sembol, formül ve birimleri. Burada, ρ , A ve M' sırasıyla yoğunluk, atomik ağırlık ve molekül ağırlığı temsil etmektedir.

	Sembol	Formül	Birim
<i>Kütleli Duygunluk</i>	χ_m	χ_v / ρ	emu/Oe.g
<i>Atomik Duygunluk</i>	χ_A	$\chi_m \cdot A$	emu/Oe.g atom
<i>Molar Duygunluk</i>	χ_M	$\chi_m \cdot M'$	emu/Oe.mol

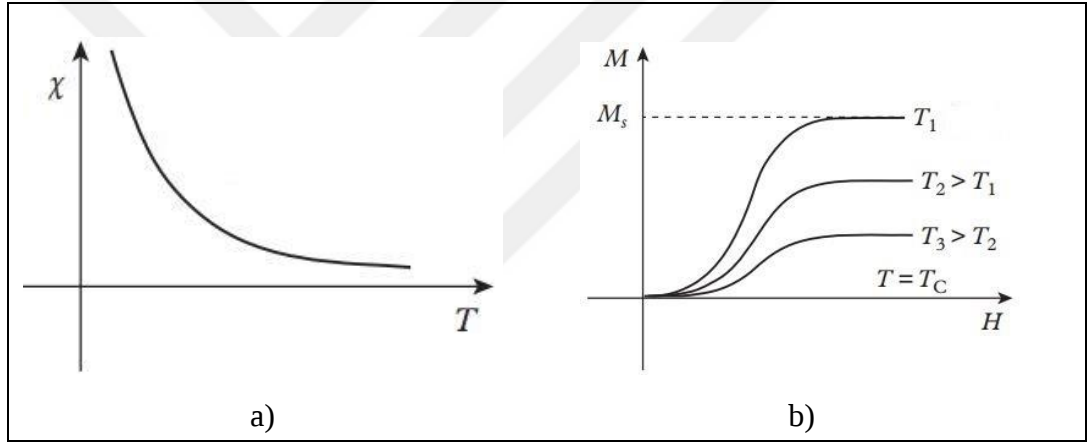
2.1.2. Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması

Etkin manyetik momenti olmayan atom ve bileşikler, soygazlar, iyonik katılar, güçlü kovalent bağlı yarıiletkenler gibi tamamen dolu elektronik kabuğa sahip malzemeler diyamanyetik (DM) davranış sergilerler. Bu tür malzemelerde, elektrik yükleri atom kabuğunun iç kısmını manyetik alanlardan kısmen koruma eğilimindedirler. Dolayısıyla, manyetik duyunluk, elektronik yörüngelerin uygulanan manyetik alan yönü etrafında yaptığı devinim hareketinden kaynaklanır. Şekil 2.3.a)'da gösterildiği gibi, diyamanyetik durumda manyetik duyunluk küçük ve negatif işaretlidir ($\chi < 0$). Devinim yönü dış manyetik alan/indüksiyon yönüne zıt olup, bu nedenle, dış manyetik alan küçük manyetik duyunluk oluşturmaktadır. Teorik olarak, tek bir elektron yörüngesi üzerine uygulanan dış manyetik alanın, yörüngedeki etkin akımı azalttığı düşünülür. Böylece, manyetik alana zıt yönde bir manyetik moment ortaya çıkar. DM etki atomdaki tüm elektronlar üzerinden toplanır ve her bir atomun diğerlerinden bağımsız hareket ettiği kabul edilir. Dolayısıyla, DM etki net bir manyetik momente sahip olsun veya olmasın tüm atomlarda meydana gelmektedir. Bu yüzden, herhangi bir PM malzemenin manyetik duyunluğu, eşitlik (2.5) - (2.6) - (2.7)'den diyamanyetik katkı çıkartılmak suretiyle düzeltilmelidir. Bu katkı genellikle çok küçüktür (-0.5×10^{-6} emu/g.Oe) ve paramanyetik (PM) sinyal şiddetiyle karşılaştırıldığında çoğu zaman ihmal edilebilir [67].



Şekil 2.3: a) DM ve b) PM malzemede mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alana (H) bağıllığı. Normalde küçük değere sahip negatif diyamanyetik duyunluk, iyi anlaşılması için abartılı çizilmiştir.

Her biri $\vec{\mu}$ manyetik momentine sahip bireysel olarak hareket eden ve aralarındaki etkileşimleri ihmal edilen atomlardan oluşan bir sistem düşünelim. Bu sistemde, atomik magnetler rastgele bir yöne yönelmekte serbestirler ve oda sıcaklığındaki termal enerji, yönelimlerini rastgele duruma getirmek için yeterlidir. Dolayısıyla, dış manyetik alan uygulanmadığı durumda net mıknatıslanma $\vec{M} = \sum \vec{\mu} = 0$ olacaktır. Fakat, dış manyetik alan uygulandığında, atomik manyetik momentlerin bir kısmı döner ve alan doğrultusu boyunca yönelerek hizalanırlar. Bu durum küçük bir net mıknatıslanmayı ve pozitif manyetik duyunluğu netice verir. Şekil 2.3.b)'de şematik olarak gösterildiği gibi, uygulanan dış manyetik alanın şiddeti arttıkça daha fazla manyetik moment, alan boyunca yönelecek ve net mıknatıslanma $\vec{M}$ doğrusal olarak artacaktır (sabit χ).



Şekil 2.4: a) Sıcaklığın fonksiyonu olarak paramanyetik duyunluk, b) uygulanan manyetik alanın fonksiyonu olarak farklı sıcaklıklarda ferromanyetik mıknatıslanma eğrileri.

Uygulanan dış manyetik alan sabit tutulup sıcaklık azaltıldığında ise, azalan termal çalkantıyla birlikte mıknatıslanma ve manyetik duyunluk değerlerinde artış beklenecektir. Şekil 2.4.a) paramanyetik malzemelerde duyunluğun sıcaklıkla ters orantılı olduğunu şematik olarak göstermektedir. Bu durum paramanyetizmanın 'Curie yasası' olarak bilinmektedir [66]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.4)$$

Burada χ manyetik duygunluk, C malzemeye özgü Curie sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Paramanyetizmanın Langevin teorisinden gelen $\vec{M} = n\vec{\mu}L(a)$ ($L(a) = a/3 = \mu H / 3k_B T$ ve $n = N\rho / A$), eşitlik (2.3)'de yerine yazılırsa;

$$\chi_v = \frac{n\mu L(a)}{H} = \frac{N\rho\mu^2}{3Ak_B T} \quad (2.5)$$

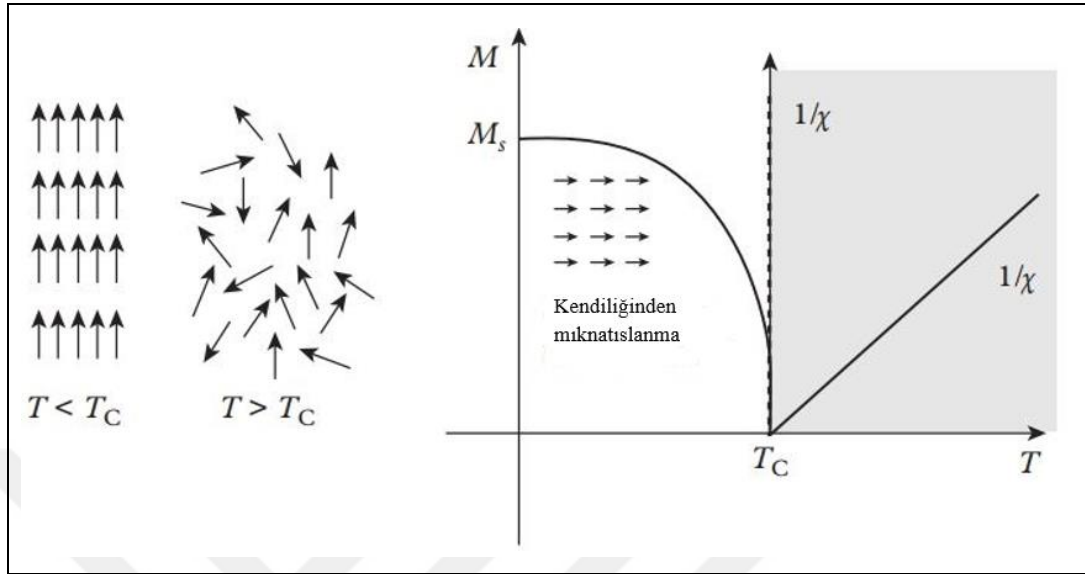
hacimsel manyetik duygunluk manyetik moment cinsinden bulunur. Burada, n birim hacimdeki atomların sayısı, k_B boltzman sabiti, $L(a)$ Langevin fonksiyonu, N avogadro sayısıdır (6.022×10^{22} atom/mol). Eşitlik (2.5) ve (2.5) sırasıyla $1/\rho$ ve A (burada molekül ağırlığı yerine atomik ağırlık kullanılmıştır) ile çarpılırsa, Tablo 2.2'de gösterildiği gibi sırasıyla *kütlesel manyetik duygunluk* (2.6) ve *molar manyetik duygunluk* (2.7) ifadeleri bulunur:

$$\chi_m = \chi_v \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{N\mu^2}{3Ak_B T} \quad (2.6)$$

$$\chi_M = \chi_m \cdot A = \frac{N\mu^2}{3k_B T} \quad (2.7)$$

Manyetik malzemelerden herhangi bir ferromagnet kendiliğinden mıknatıslanmaya sahiptir ve dış manyetik alan uygulanmadığı durumda bile manyetik moment bulunur [68]. Ferromanyetik (FM) malzemelerde, komşu atomlar arasındaki kısa-mesafeli etkileşmeler manyetik momentlerde pozitif yönde paralel dizilimlere neden olup güçlü mıknatıslanma oluşturmaktadır. Manyetik momentlerin veya spinlerin bu tür dizilimleri $\uparrow\uparrow$ veya $\rightarrow\rightarrow$ şeklinde olabilmektedir. Dipolar etkileşmeden farklı olan bu quantum mekaniksel kısa-mesafe etkili etkileşmeye '*değiş-tokuş etkileşmesi*' denir. Ferromanyetik malzemedeki bu manyetik momentler kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip '*domen*' (Bkz. 2.1.3) denilen homojen bölgeler oluştururlar. Normal şartlarda, bu domenler; demanyetik durumun malzemenin manyetostatik enerjisini minimize etme eğiliminden dolayı, külçe yapının içerisinde net mıknatıslanma sıfır olacak biçimde yönelirler. Şekil 2.4.b)'de şematik olarak

gösterildiği gibi, bu tür malzemeler uygulanan dış manyetik alana doğrusal-olmayan tepki verir ve histerezis davranış sergilerler.



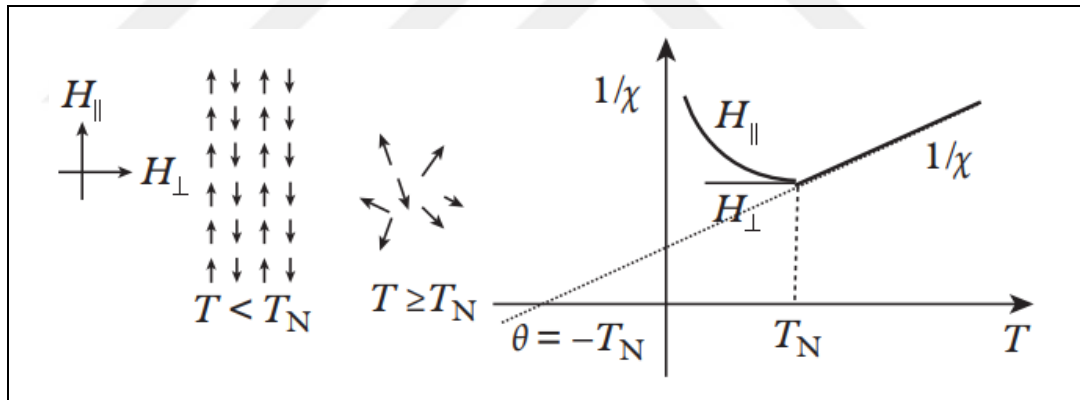
Şekil 2.5: FM malzemelerde manyetik momentlerin dizilimi ve sıcaklığın fonksiyonu olarak M ve duygunluğun tersi ($1/\chi$).

Ferromanyetik malzemelere oldukça güçlü bir manyetik alan uygulandığında, tüm domenlerdeki manyetik momentler aynı yöne yönelir ve malzeme uygulanan alan boyunca tamamen mıknatıslanır. Malzemenin yüksek alanlarda elde ettiği bu mıknatıslanma sınır değerine *doyum mıknatıslanması* (M_S) denir. Bu tür malzemelerde, sıcaklık arttıkça M_S değeri azalır, fakat histerezis davranış göstermeye devam eder (Şekil 2.4.b). Kritik sıcaklık değerine ulaşıldığında, artan termal enerji komşu manyetik momentler arasındaki güçlü etkileşmeye baskın gelir ve artık histerezis davranış gözlemlenmez. Curie sıcaklığı (T_C) olarak adlandırılan bu kritik sıcaklık değerinde malzemenin doyum mıknatıslanması sıfırlanır. Curie sıcaklığı, belirli bir malzemedeki atomik manyetik momentler arasındaki etkileşme gücünün bir ölçüsüdür. Bir ferromanyetik malzemedeki, sıcaklığa bağlı olarak doyum mıknatıslanması ve manyetik momentlerin yönelimi Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ($T < T_C$), manyetik momentler aynı yönde hizalanarak düzenli bir yapıya sahiptir ve ferromanyetik davranış sergilerler. Yüksek sıcaklıklarda ($T > T_C$), etkin bir biçimde paramanyetik davranış sergilerler ve manyetik duygunlukları Curie-Weiss yasası ile tanımlanmaktadır:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.8)$$

Denklem (2.8) ve Şekil 2.5'ten anlaşılmaktadır ki; üstten yaklaşırken manyetik duygunluk değeri, T_C sıcaklığında sonsuza ıraksamaktadır [66].

Antiferromanyetik (AFM) malzemeler, birbirleri arasında güçlü ve negatif etkileşmeye sahip kalıcı manyetik momentlere sahiptirler. Dolayısıyla, komşu manyetik momentler antiparalel düzende dizilirler. Öyle ki, kristal örgü içerisinde kusursuz bir biçimde hizalandıklarında net mıknatıslanma oluşmaz. Şekil 2.6 bir AFM malzemede sıcaklığa bağlı olarak mıknatıslanma davranışını şematik olarak göstermektedir. Bu tür malzemelerin birçoğu oda sıcaklığında paramanyetik davranış sergilemektedirler. Fakat, *Néel sıcaklığı* (T_N) olarak adlandırılan kritik sıcaklığın altında manyetik duygunlukta ani değişiklikler göstermektedir. Ayrıca, T_N 'den düşük sıcaklıklarda, manyetik duygunluk yöneline bağlıdır ve uygulanan manyetik alanın spin örgü yönüne paralel veya dik olmasına göre değişiklik gösterir.



Şekil 2.6: AFM malzemelerde manyetik momentlerin dizilimi ve sıcaklığın fonksiyonu olarak manyetik duygunluğun tersi ($1/\chi$).

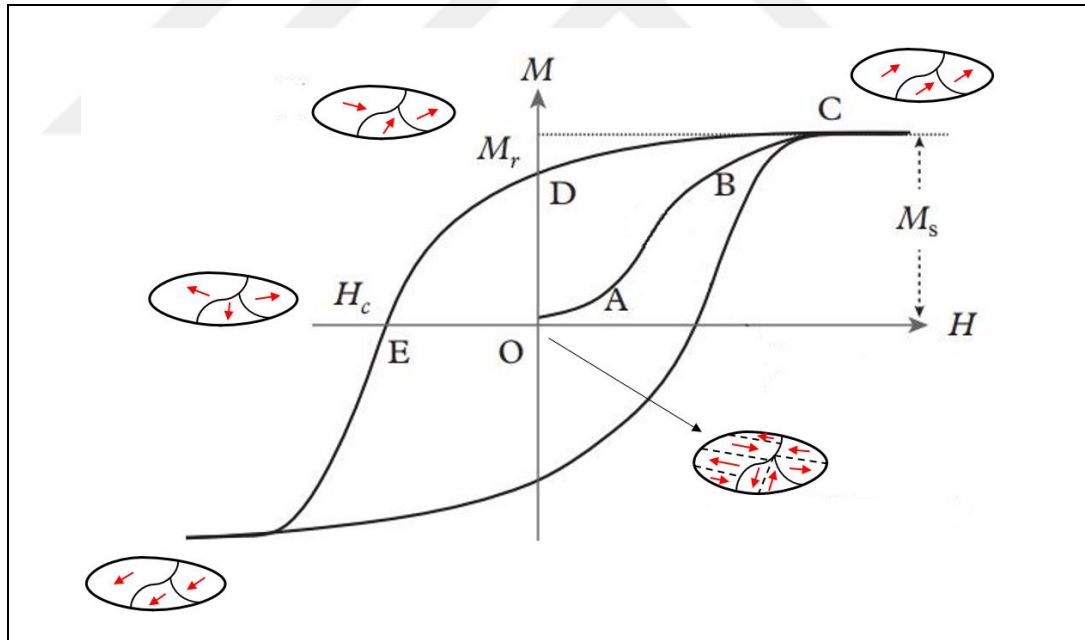
Néel sıcaklığından yüksek sıcaklıklar için ($T > T_N$), bir AFM malzemede sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} = \frac{C}{T + T_N} \quad (2.9)$$

Burada $\theta = -T_N$, Néel sıcaklığının negatif işaretlisidir ve $T > T_N$ olduğu durumda $1/\chi$ eğrisinin yatay sıcaklık eksenini ile kesişmesi neticesinde elde edilir [66].

2.1.3. Histerezis

Bir FM malzemenin en temel karakteristiği, uygulanan manyetik alana ($\vec{H}$) karşılık mıknatıslanmanın ($\vec{M}$) tersimez ve lineer olmayan davranış göstermesidir. Bu özellik *histerezis* olarak bilinmektedir ve tipik bir histerezis döngüsü Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Bir önceki bölümde bahsedildiği gibi, FM malzeme, kendi kendine mıknatıslanıp doyuma ulaşan birçok domen’den oluşmaktadır. Fakat, dış manyetik alanın yokluğunda her bir domen farklı yönlerde yönelip malzemedeki net mıknatıslanma etkin bir şekilde minimize olmaktadır. Eğer pozitif manyetik alan böyle bir malzemeye uygulanır ve daha sonra manyetik alan şiddeti yavaş yavaş azaltılırsa, mıknatıslanma bir daha orjinal değerine dönmeyecektir.



Şekil 2.7: FM malzeme için histerezis döngüsü ve kritik noktalardaki domen yapısının gösterimi.

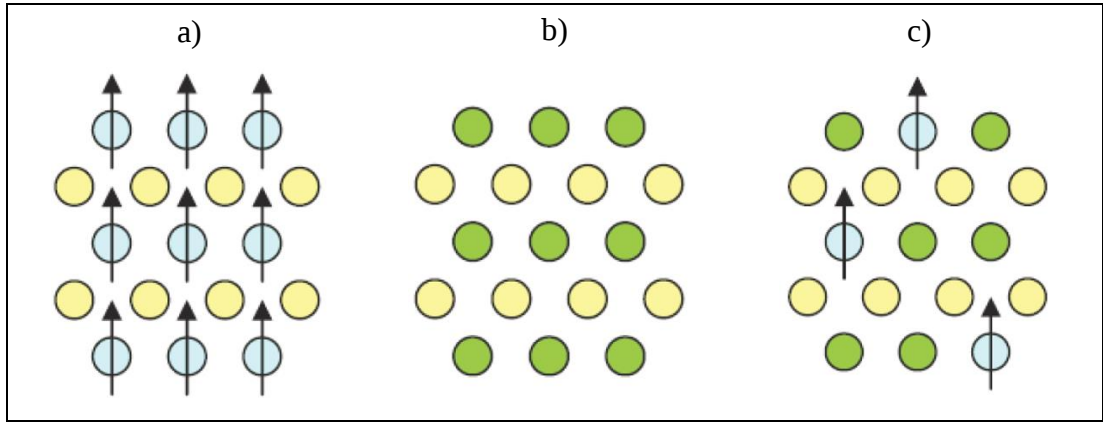
Şekil 2.7’de birinci çeyrekteki başlangıç mıknatıslanma eğrisinin (ham eğri) OA-parçası tersinir (reversible) özelliğe sahiptir. Eğer A noktasının H-eksenindeki izdüşümüne kadar manyetik alan uygulanır ve sonra sıfırlanırsa, aynı eğri elde edilebilir. Mıknatıslanma eğrisinin AB parçasına karşılık gelen bölgede ise, kayda

değer domen duvar hareketi vardır ve tersinmez (irreversible) özelliğe sahiptir. C-noktası gözlemlenen maksimum değer olan doyum mıknatıslanmasına (M_S) karşılık gelir ve bu noktada tüm domenler uygulanan manyetik alan yönünde hizalanmıştır. Numune C-noktasında manyetik doyuma ulaştıktan sonra, uygulanan manyetik alan sıfıra doğru yavaş yavaş azaltıldığında numunenin mıknatıslanması sıfır olmayacaktır. Dolayısıyla, D-noktasındaki sıfır manyetik alanda ölçülen mıknatıslanma M ($H=0$) değerine *kalıcı mıknatıslanma* (M_r) denir. Daha sonra, manyetik alan negatif yönde uygulanır ve şiddeti yavaş yavaş arttırılırsa, mıknatıslanma tekrardan E-noktasındaki gibi sıfır değerini alacaktır. Kalıcı mıknatıslanmanın sıfırlanması için uygulanan manyetik alan değeri *zorlayıcı alan* (H_c) olarak adlandırılır. Histerezis eğrisinde ikinci çeyrekteki DE-parçasına demanyetizasyon eğrisi denir ve sert/kalıcı (hard/permanent) mıknatıslanma uygulamalarında çok önemlidir [66, 69] .

2.2 Seyrelik Manyetik Yarıiletkenler

Seyrelik manyetik yarıiletkenler (SMY), yarıiletkenlerde elektronların hem yükünün (e^-) hem de spinin (S) kullanılması nedeniyle aktif olarak incelenen ve yoğun ilgi gören malzemelerdir. Manyetik-olmayan yarıiletkenlere spin enjeksiyonu, yeni spintronik cihaz oluşturma potansiyeli nedeniyle birçok araştırma grubu tarafından denenmiştir [18, 70–72]. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, SMY’ler; geçiş-metal iyonlarının konak yarıiletken katyonları yerine katkılındırıldığı yarıiletken malzemelerdir. Yarıiletkenleri üç sınıfa ayırabiliriz: a) periyodik manyetik eleman dizisinin bulunduğu manyetik yarıiletken, b) manyetik iyon içermeyen manyetik-olmayan yarıiletken ve c) seyreltik manyetik yarıiletken; manyetik-olmayan yarıiletken ile manyetik eleman arasındaki bir çeşit alaşımdır. İyonların manyetik momenti ile yarıiletken taşıyıcılar (elektron) arasındaki etkileşimler saf yarıiletkenlerde bulunmayan bazı özelliklerin (manyeto-optik etki, manyetodirenç, manyetik olarak sürülen yarıiletken-metal geçişi vb.) ortaya çıkmasına neden olur. Bu özellikler; iletişim, mantık, bellek tabanlı cihazlarda teknolojik ve bilimsel fırsatlar sağlar.

SMY malzemeler, genellikle (II-VI)/(IV-VI) yarıiletkenlerin grup II/VI metal iyonları ile yer değiştirmesi sonucu oluşan alaşımlardır.



Şekil 2.8: a) Manyetik yarıiletken, b) manyetik-olmayan yarıiletken ve c) seyreltik manyetik yarıiletkenin şematik gösterimi. Yukarı yönlü oklar manyetik atomları temsil etmektedir [73].

Bu malzemelere olan ilgi, her elektronda bulunan spin özelliği ve spin elektronunun geniş uygulama alanı bulmasından kaynaklanır. SMY'deki manyetik iyonlar, uygulanan dış manyetik alana tepki verip, enerji bandı ve safsızlık (impurity) seviyesini değiştirebilir. SMY'lere olan ilginin nedenlerinden biri de geniş aralığı kapsayan PM, AFM ve FM malzemelerin manyetik özellikleriyle ilgilidir. Manyetik-olmayan bir matrise dağılan manyetik iyonların kümelenme (cluster) ve manyetik topaklar (lumps) oluşturma eğilimi, bu malzemeleri ilgi çekici hale getirmektedir. Yarıiletkenin bant-aralığı, örgü (lattice) parametreleri ve katkı iyonların konsantrasyonu uygun şekilde değiştirilerek ayarlanabilir. Bu malzemelerin yapısal, elektriksel özellikleri kompozisyon ve konsantrasyon değiştirilerek ayarlanabilir. Bant elektronların spinleri ile manyetik iyonların lokalize momentleri arasındaki sp-d değiş-tokuş etkileşimleri, yarıiletken fiziği ile manyetizma arasında benzersiz rol oynar [18, 73, 74].

2.3. Elektron Paramanyetik Rezonans

2.3.1. Tanımı, Keşfi ve Kapsamı

Madde ve radyasyon fizikteki iki önemli kavramdır. *Madde*; atom, çekirdek ve moleküllerden oluşup enerji seviyelerine göre karakterize edilirken, *radyasyon*; elektromanyetik dalgalardan oluşmaktadır. Madde ve radyasyon, kendi aralarında “foton” olarak bilinen kesikli miktarlarda enerji alışverişi yapabilirler (foton enerjisi $E=h\nu$, $h = 6.621 \times 10^{-34}$ J.s). Burada, h plank sabiti ve ν dalgaının frekansıdır. İki temel işlem olan radyasyonun yayılım (emisyon) ve soğurulması (absorbsiyon), madde ve radyasyon arasında enerji alışverişini gerektirmektedir. Madde ve radyasyon arasındaki enerji alışverişinin sadece belirli koşullarda gerçekleşmesi mümkündür. İlk olarak; etkileşim, elektromanyetik dalga ve maddeyi oluşturan temel elemanlar arasında gerçekleşmelidir. İkincisi; foton enerjisi ($h\nu$), bu temel elemanlara ait iki enerji seviye arasındaki farka eşit olmak zorundadır. Elektromanyetik dalga maddeyi oluşturan mikroskopik elemanlar ile iki farklı şekilde etkileşebilir:

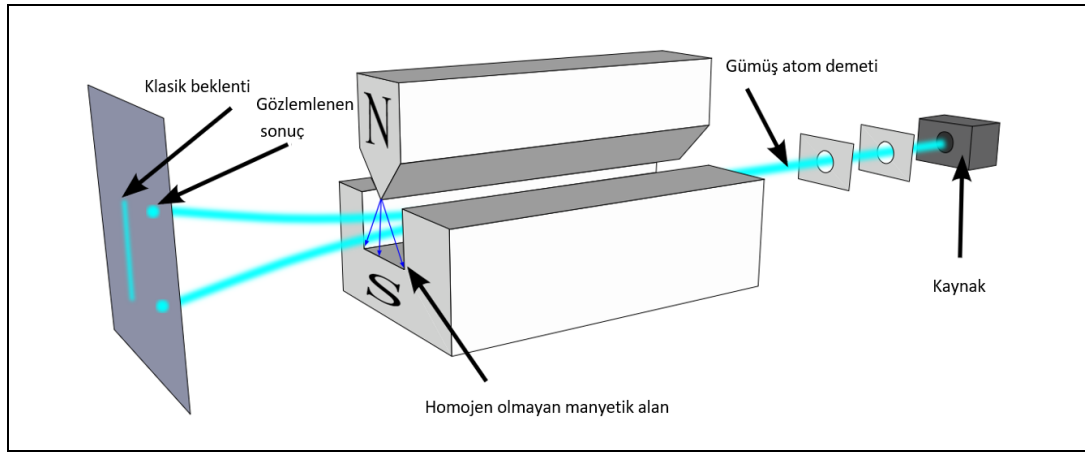
Elektromanyetik dalgaının elektrik bileşeni $e(t)$, moleküler ölçekte heterojen dağılan yüklerin oluşturduğu *elektrik dipol momentleri* ile etkileşime girer. Bu etkileşim atom ve molekülde birçok geçişi (transition) uyarabilir/indükleyebilir. Elektromanyetik dalgaının manyetik bileşeni $h(t)$, *paramanyetik elemanlar* denilen bazı manyetik momentler ile etkileşime girer. Bunlar başlıca;

- Proton ve nötronlar nedeniyle manyetik moment oluşturan *atomik çekirdekler*
- *Çiftlenmemiş elektronlara* sahip atom ve moleküller, örneğin; serbest radikaller ve geçiş iyon kompleksleri. Dolayısıyla, manyetik momenti elektronik kökenli olan elemanlara *paramanyetik merkezler* denir.

İkinci seçenekte geçen manyetik-tip etkileşimler sadece belirli tür madde elemanlarında görülür ve birinci seçenekte geçen elektrik-tip etkileşime göre oldukça zayıftırlar. Buna ek olarak, manyetik-tip etkileşmelerdeki enerji seviyeleri genellikle bir *manyetik alanın varlığında* yarırlırlar. Bu nedenle, bunların spektroskopi deneyleri paramanyetik merkezler manyetik alan $\vec{H}$ içerisine yerleştirilerek yapılır. Manyetik alanın oluşturduğu enerji seviyeleri arasındaki yarılmalar gelen fotonun enerjisine eşit olduğu zaman madde-radyasyon arasında enerji alışverişi gerçekleşir. Bu yüzden,

manyetik spektroskopi teknikleri “*rezonans*” terimi ile birlikte adlandırılırlar. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) tekniği çekirdek kaynaklı manyetik momenti incelerken, Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniği paramanyetik merkezlerin manyetik momentini inceler [75]. EPR terimi spin açısal momentumun yanı sıra elektron yörüngesinden gelen katkıları hesaba katan bir tanımlama için kullanılır. Elektron spin rezonans (ESR) terimi ise, soğurmanın esas olarak elektron-spin açısal momentuma bağlı olduğu durumlarda kullanılır.

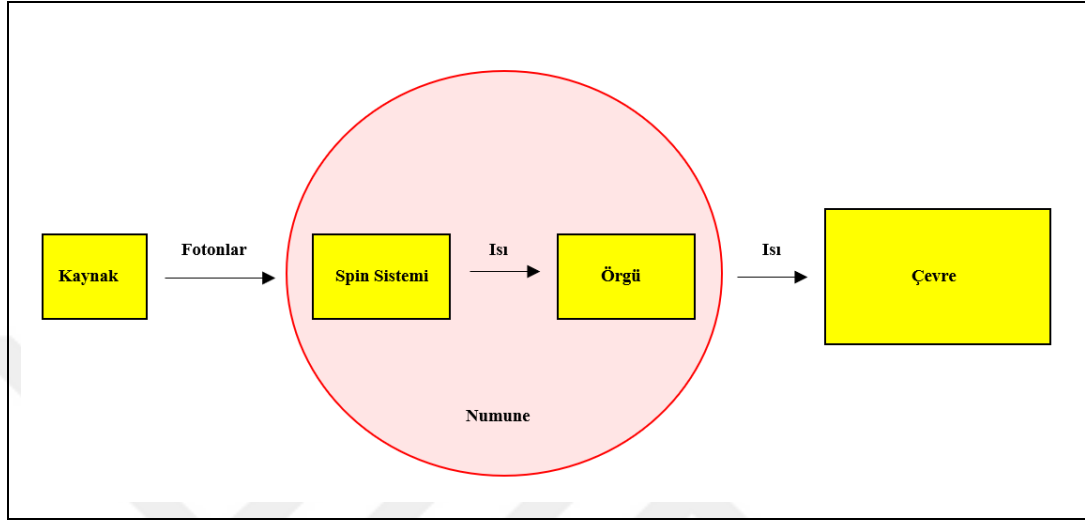
EPR spektroskopi tekniği, meşhur Stern-Gerlach deneyinin gelişmiş bir uzantısı olarak kabul edilebilir. 1920 yılında Stern ve Gerlach manyetik alan altında bir atomun elektromanyetik momentlerinin sadece belirli yönelimlere ve kuantum durumlara (discrete) sahip olabileceğini gösterdiler (Şekil 2.9) [76]. Ardından, Uhlenbeck ve Goudsmit elektron manyetik momenti, elektron spin açısal momentum kavramıyla ilişkilendirdi. Hidrojen atomunda çekirdekteki protondan kaynaklanan ek açısal momentum vardır. Breit ve Rabi manyetik alana maruz kalan bir hidrojen atomunda ortaya çıkan enerji seviyelerini tanımladılar. Rabi ve diğerleri salınım yapan manyetik alan tarafından indüklenen enerji seviyeleri arasındaki geçişleri inceleyerek ilk *manyetik rezonans* deneyini gerçekleştirdiler [77](sf3).



Şekil 2.9: Stern-Gerlach deneyinin şematik gösterimi. Kaynaktan fırlatılan ve homojen olmayan manyetik alan boyunca hareket eden gümüş atomları spin kuantum sayılarına bağlı olarak “yukarı” ve “aşağı” yönlerde sapmaktadır.

EPR sinyal pikinin ilk gözlemlenmesi 1945 yılında Zavoisky tarafından $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ numunesine ait radyofrekans soğurma çizgisi tespit edilerek yapılmıştır [78]. II. Dünya Savaşı’ndan sonra mikrodalga sistemlerine kolay erişilmesi paramanyetik rezonans deneylerinin kullanımını hızlandırmıştır.

EPR spektral çizgilerinin görünümü ve tespit edilmesi numunedeki *enerji akışına* bağlıdır. Uyarı kaynağında fotonlar ile başlayan ve paramanyetik numunenin çevresi dahil olmak üzere atomların termal hareketleriyle son bulan net enerji akış diyagramı Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10: Manyetik rezonans deneyinde enerji akış diyagramı. Spin sistemi ν frekansındaki foton demeti ile tetiklenir. Soğurulan radyasyon, örgüye olan enerji difüzyonu nedeniyle eksponansiyel oranda kayba uğrar. Enerji en sonunda numuneden çevreye akar.

Herhangi bir atom veya molekülde, birçoğu optik spektroskopide incelenebilen sonsuz sayıda elektronik durum vardır. Fakat, EPR spektroskopisinde fotonların enerjisi çok düşük olduğu için, temel durum (ground state) ve belki birkaç komşu durum dışında çok sayıda elektronik durum ihmal edilir. Manyetik alan altında incelenecek türler ya paramanyetik temel durumda bulunur ya da paramanyetik duruma uyarılırlar (mesela, ışınlama yoluyla). Dolayısıyla, prensipte tüm atom ve moleküller EPR ile çalışmaya uygundur. Çalışılan tipik sistemler şunları içerir:

- d ve f kabukları dolu olmayan geçiş ve nadir toprak elementleri, çiftlenmemiş s ve p kabuğu elektronlarına sahip atom veya iyonlar
- Nanoyapılı yarıiletken malzemelerde yerel verici (donor) ve alıcı (acceptor) durumları
- Katılarda iletim elektron ve deşikleri (hole)
- Elektromanyetik veya parçacık ışınlama ile malzemelerde oluşturulan noktasal kusurlar (point defects)

- Kararlı serbest radikaller
- Temel durumda paramanyetik olmayan kusurların uyarılmış durumları, eksitonlar (elektron-deşik çiftleri)
- Güneş enerjisi sistemleri (fotovoltaik)
- Metabolizmada serbest radikallerin bulunduğu biyolojik nesneler
- Fotosentez ürünleri
- Fe, Mn, Cu, Ni ve Co gibi geçiş metali içeren metal proteinleri
- Biyolojide spin etiketleri (spin label)
- Paramanyetik temel duruma sahip moleküler oksijenler.

Bu tez kapsamında incelenen TlGaSe_2 ve TlInS_2 tek kristaller Fe^{3+} ($[\text{Ar}]3d^5$) iyonlarıyla katkılandığı için, çalışma *d-kabuğu* dolu olmayan *geçiş metali elementleri* kategorisine girmektedir [79].

2.3.2. Elektronların Manyetik Momenti

Serbest atomun elektron durumlarını ele alalım. Kuantum mekaniğinin serbest atom tanımına göre, elektron üç kuantum sayısı ile tanımlanır: baş kuantum sayısı n , yörünge kuantum sayısı L , yörünge açısal momentumun tercih edilen yöndeki projeksiyonu M_L (manyetik kuantum sayısı). Buna ek olarak, spin açısal momentumu iki kuantum sayısı ile tanımlanır: elektronun spini S ve z-eksenindeki (manyetik alan yönü) spin moment projeksiyonu M_S (spin kuantum sayısı) vardır. Sonuç olarak, bir atomdaki elektron n , L , M_L , S , M_S olmak üzere beş kuantum sayısı ile ilişkilendirilir ve bağıntıları aşağıda verilmiştir:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.10.a)$$

$$L = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.10.b)$$

$$-L \leq M_L \leq L \quad (2.10.c)$$

$$-S \leq M_S \leq S \quad (2.10.d)$$

Ayrıca, atomun toplam yörünge açısal momentumu $\vec{L} = \sum_i^N \vec{L}_i$ ile toplam spin açısal momentumu $\vec{S} = \sum_i^N \vec{S}_i$ çiftlenerek (coupling) toplam açısal momentumu oluşturur:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.11.a)$$

$$-J \leq M_J \leq J \quad (2.11.b)$$

Açısal momentum için öz durumlar Dirac notasyonundaki ket vektörler kullanılarak tanımlanabilir: $|L, M_L\rangle$, $|S, M_S\rangle$, $|J, M_J\rangle$. Eşitlik (2.11.b)'de M_J toplam açısal momentumun tercih edilen yöndeki projeksiyonu ve J toplam açısal momentum kuantum sayısıdır. Yörünge açısal momentum L sadece tamsayı değerleri alabilirken; S ve J açısal momentumları, tamsayı veya yarım tamsayı değerleri alabilmektedir. Denklem (2.10.c), (2.10.d) ve (2.11.b)'ye göre, $\hat{L}$, $\hat{S}$, J operatörlerin özdeğerleri M_L , M_S , M_J sırasıyla $(2L+1)$, $(2S+1)$ ve $(2J+1)$ farklı değerleri alabilecektir. Böylece, orbital, spin ve toplam açısal momentum operatörlerine ait denklemleri aşağıdaki gibi özetleyebiliriz [79]:

$$\hat{L}^2 |L, M_L\rangle = L(L+1) |L, M_L\rangle \quad (2.12.a)$$

$$\hat{L}_Z |L, M_L\rangle = M_L |L, M_L\rangle \quad (2.12.b)$$

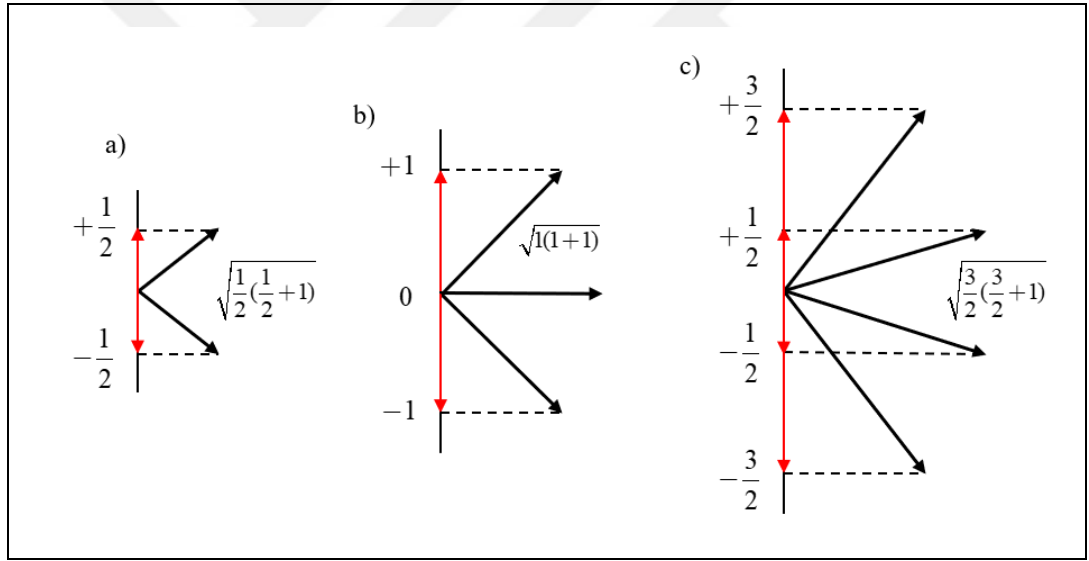
$$\hat{S}^2 |S, M_S\rangle = S(S+1) |S, M_S\rangle \quad (2.12.c)$$

$$\hat{S}_Z |S, M_S\rangle = M_S |S, M_S\rangle \quad (2.12.d)$$

$$\vec{J}^2 |J, M_J\rangle = J(J+1) |J, M_J\rangle \quad (2.12.e)$$

$$J_z |J, M_J\rangle = M_J |J, M_J\rangle \quad (2.12.f)$$

Yukarıdaki tanımlara verilebilecek en basit örnek, spin değeri (S) $1/2$ olan tek elektronun $\hat{S}$ spin açısal momentum operatörüdür. İki veya daha fazla sayıda çiftlenmemiş (unpaired) elektron bulunduran sistemlerde, toplam spin $1, 3/2, 2, 5/2...$ değerlerini alabilir. Bu durumda, $S = 1/2, 1$ ve $3/2$ için spin açısal momentum vektörleri ve projeksiyon komponentleri Şekil 2.11’de gösterilmiştir. $S = 1/2$ durumu yukarıda belirtilen çok-katlılığa (multiplicity) göre, $2S+1 = 2$ farklı değer alabildiği için “*ikili (doublet) durum*” denir. Serbest radikaller ikili durumda bulunduğu için, bu durum kesinlikle çok ilgi çekmektedir. $S = 1$ durumu üç farklı değer aldığı için “*üçlü (triplet) durum*” denir. Paramanyetik iyonlar için, özellikle geçiş iyonlarında, $S > 1/2$ durumları yaygındır.



Şekil 2.11: Toplam spin açısal momentumun izinli değerleri. a) $S=1/2$ b) $S=1$ c) $S=3/2$ için dikey yön boyunca (mesela, H manyetik alan yönü dikey yöne paralel) M_S komponentleri

Manyetik moment ve açısal momentum hem klasik hem de kuantum mekaniğinde birbiriyle orantılıdır. Yörünge momenti atomun Bohr modeli açısından açıklanabilir. Şekil 2.12’deki bu model de: Coulomb potansiyeli etkisi altındaki -e yüklü ve m_e kütleli elektron, v hızıyla r yarıçaplı dairesel orbital boyunca pozitif yüklü çekirdek etrafında dönmektedir. Bir elektronun çekirdeğin etrafındaki yörünge hareketi, direnci olmayan bir tel ilmeğindeki akıma (i) benzetilebilir ki, her ikisi de

yük dolaşımına sahiptir. Akım ilmeğin yörünge manyetik dipol momenti daire düzlemine diktir ve büyüklüğü:

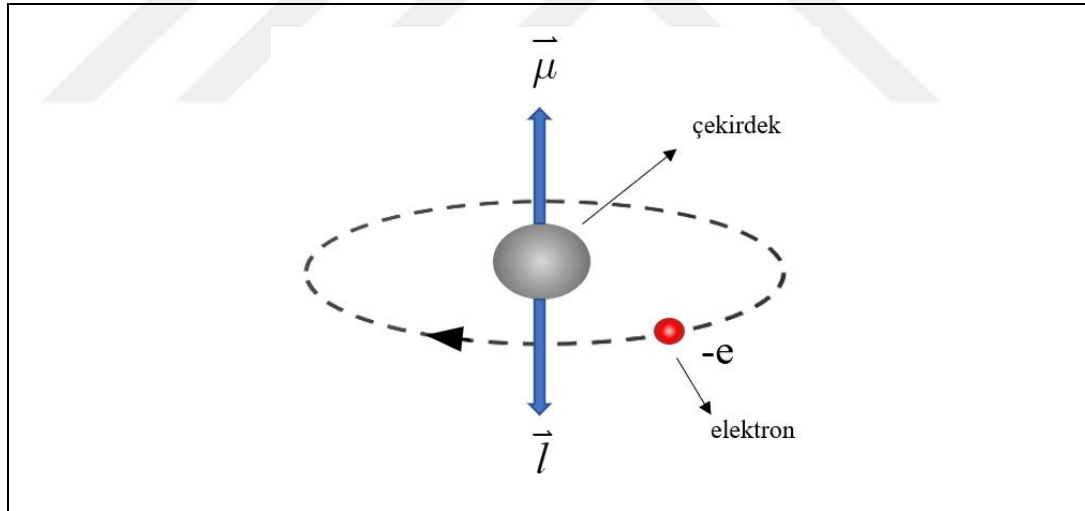
$$\mu = (\text{yörünge alanı}).(\text{akım}) = \pi r^2 . i \quad (2.13)$$

Yörüngede oluşan etkin elektrik akımı veya zaman başına akan yük :

$$i = \frac{q}{t} = \frac{-e}{2\pi r / v} = \frac{-ev}{2\pi r} \quad (2.14)$$

Denklem (2.14)'deki akım ifadesi, Denklem (2.13)'de yerine manyetik dipol moment açısal momentum ($l=mvr$) cinsinden yazılır:

$$\mu = \pi r^2 . \left(\frac{-ev}{2\pi r} \right) = \frac{-evr}{2} = \frac{-e}{2m_e} l = \gamma l \quad (2.15)$$



Şekil 2.12: Bohr atom modeli. Elektron kesikli l açısal momentum ve μ manyetik momentin zıt yöneldiği dairesel yörüngede hareket eder.

Manyetik moment ve açısal momentum arasındaki katsayı γ “*jiromanyetik oran*” olarak bilinir. Elektronun yörünge hareketi için γ değeri $-(e/2m_e)$ 'dir. Eksi işaret, μ ve l 'nin zıt yönlendiği anlamına gelir. Genel olarak jiromanyetik oran:

$$\gamma = -g.\left(\frac{e}{2m_e}\right) \quad (2.16)$$

formülüyle gösterilir. Buradaki g “*spektroskopik yarıлма faktörü*” olarak bilinir. Yörünge hareketi için g tam olarak 1 değerini alırken spin hareketi için 2 veya 2’ye yakın değerler alır. Kuantum mekanik teorisine göre, yörünge açısal momentum $\hbar = h/2\pi$ biriminde kesikli değerler alabilmektedir. Eşitlik (2.15) ve (2.16) kullanıldığında, yörünge manyetik momentin seçilen z -yönündeki (H manyetik alan yönü) kesikli formu elde edilir:

$$\mu_z(\text{yörünge}) = -g.\left(\frac{e}{2m_e}\right).M_L\hbar = -g\beta M_L \quad (2.17)$$

M_L ’nin alabileceği olası değerler eşitsizlik (2.10.c)’de belirtilmiştir. β , açısal manyetik momentin temel birimidir. Bu nicelik, serbest elektron için β_e ile gösterilip *Bohr magneton* denirken proton için β_n ile gösterilip *nükleer magneton* denir:

$$\beta_e = \frac{|e|\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1} \quad (2.18)$$

$$\beta_n = \frac{|e|\hbar}{2m_p} = 5.050 \times 10^{-27} \text{ J.T}^{-1} \quad (2.19)$$

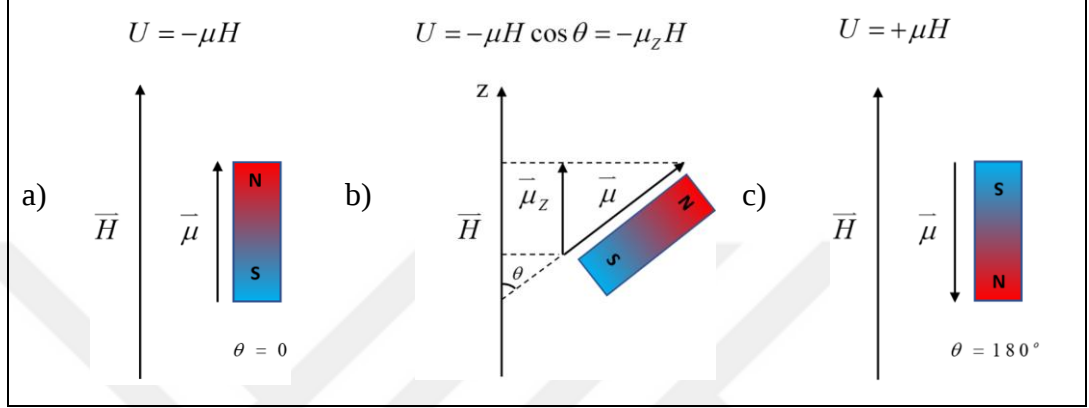
Burada m_p protonun kütlesidir. Atomun çekirdeğini ifade etmek için kullanılan g -faktörü g_n ile gösterilir ve elementlere göre farklı değerler almaktadır. Serbest elektron için g -faktörü g_e ile gösterilir ve fiziksel sabitler arasında en doğru bilinenlerden biridir ($g_e = 2.0023193043617(15)$) [80]. Böylece, Eşitlik (2.17)’ye benzer olarak z -yönünde uygulanan H manyetik alan boyunca elektron spin manyetik momentin kesikli formu elde edilir:

$$\mu_z(\text{serbest elektron}) = \gamma_e\hbar M_s = -g_e\beta_e M_s \quad (2.20)$$

Burada, M_s ’nin alabileceği olası değerler, eşitsizlik (2.10.d)’de belirtilmiştir.

2.3.3. Manyetik Enerji ve Durumları

Öncelikli olarak, $\vec{H}$ manyetik alan içerisinde bulunan $\vec{\mu}$ klasik manyetik dipolü inceleyelim. Şekil 2.13’de gösterildiği gibi, $\vec{\mu}$ elektron veya çekirdek manyetik dipolü olabilir.



Şekil 2.13: Manyetik alan altındaki klasik manyetik dipolün θ (manyetik alan yönü ile dipol eksenini arasındaki açı) açısının fonksiyonu olarak enerjisi. a) $\theta=0^\circ$ durumu b) θ 'nın rastgele olduğu durum c) $\theta=180^\circ$ durumu

$H // z$ boyunca olan $\vec{\mu}_z$ bileşeni genellikle aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\mu_z = - \left. \frac{\partial U}{\partial H} \right|_{H=0} \quad (2.21)$$

Burada $U(H)$, H manyetik alan içerisindeki manyetik momentin manyetik dipol enerjisidir ve H 'nin fonksiyonu olarak tanımlanır. Birçok durumda, $\vec{\mu}$ manyetik moment ile $\vec{H}$ manyetik alanın skaler çarpımı neticesinde manyetik dipol enerjisi elde edilir:

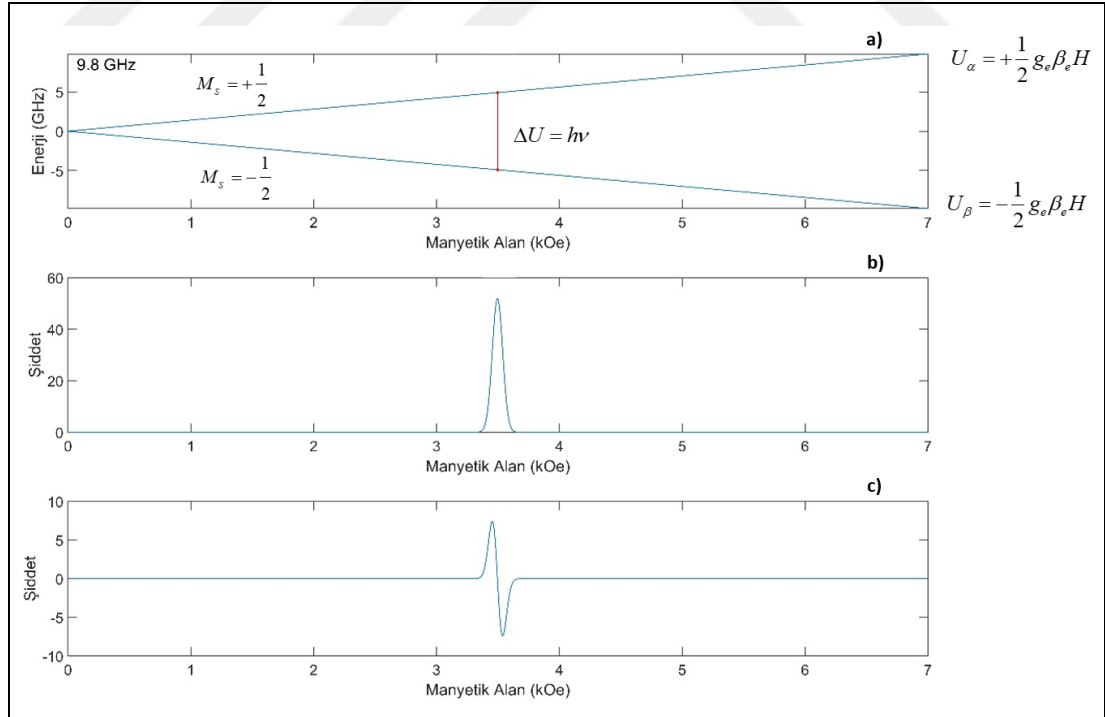
$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -|\mu H| \cos \theta \quad (2.22)$$

$$U = -\mu_z H \quad (2.23)$$

Burada θ , $\vec{\mu}$ ve $\vec{H}$ arasındaki açıdır. $\theta = 0$ durumunda, U manyetik dipol enerjisi minimumdur ve $-\mu H$ 'a eşit olur (Şekil 2.13.a). $\theta = \pi$ durumunda, U maksimumdur ve $+\mu H$ 'a eşit olur (Şekil 2.13.c). θ açısı 0° ve π arasında bulunduğu durumda ise, U iki uç değer arasında yer alır (Şekil 2.13.b). Eşitlik (2.22)'daki gibi, tek bir parçacığın U enerjisi manyetik momentle orantılıdır. Dolayısıyla, belirli bir yönde spin açısal momentumdaki kesiklilik (quantization) manyetik alan içindeki manyetik dipolün enerji seviyelerinde kesikliliğe neden olur. z - yönü manyetik alan $\vec{H}$ yönünde seçildiği ve sistem sadece spine sahip olduğu için manyetik enerji U eşitlik (2.23)'e eşit olur. Eşitlik (2.20)'de türetilen spin manyetik moment ifadesi denklem (2.23)'te yerine koyulduğunda:

$$U = g_e \beta_e M_s H \quad (2.24)$$

kesikli enerji denklemleri bulunur. Tek çiftlenmemiş elektron için M_s olası değerleri $+\frac{1}{2}$ ve $-\frac{1}{2}$ 'dir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: Uygulanan H manyetik alanının fonksiyonu olarak en basit sistem için (mesela, serbest elektron $S = 1/2$) a) enerji seviyeleri b) soğurma ve c) 1^{nci} türev rezonans spektrumlarının gösterimi (simülasyon EasySpin programı ile yapılmıştır, Ek-B'de gösterilmiştir).

Dolayısıyla, eşitlik (2.24)'e göre, tek çiftlenmemiş elektronun U enerji değerleri $\pm \frac{1}{2} g_e \beta_e H$ olarak bulunur. Yukarı ve aşağı enerji seviyeleri sırasıyla U_α ve U_β ile temsil edilmektedir. Bu enerjilere bazen *elektronik Zeeman enerjileri* denir. Komşu iki enerji seviyesi arasındaki fark:

$$\Delta U = U_\alpha - U_\beta = g_e \beta_e H \quad (2.25)$$

$|\Delta M_s| = 1$ durumuna karşılık gelir. Kısaca, Şekil 2.14.a)'daki gibi enerji seviye yarılmaları, manyetik moment ve uygulanan dış manyetik alan arasındaki etkileşimin bir sonucudur. Yarıлма enerjisi ΔU , uygulanan dış manyetik alanın lineer fonksiyonudur. Eğer frekans uygun şekilde ayarlanırsa;

$$\Delta U = h\nu \quad (2.26)$$

koşulunda rezonans ve soğurma meydana gelir. Bu durumda, dış manyetik alana dik yönde gelen H_1 mikrodalga alan enerjisi soğurulup, Şekil 2.14.a)'daki kırmızı çizgiyle gösterildiği gibi, U_β enerji seviyesinden U_α enerji seviyesine geçişe neden olur. Burada, ν mikrodalga kaynağın merkez frekansıdır. Bir çok çiftlenmemiş elektron sistemi için, $\nu \sim 9$ GHz (X-Bant) olduğunda $H = 3$ kOe civarında rezonans gerçekleşir [77].

2.3.4. g-Anizotropi

2.3.4.1 Landé Faktörü

Bölüm 2.3.2'de eşitlik (2.11.a) kullanılarak toplam açısal momentum bağıntısı bulunmuştu. Şimdi ise, tek bir elektron için yörünge/spin açısal momentum ve manyetik moment arasındaki bağıntıya benzer olarak (2.20); tek bir atom için toplam açısal momentum ve manyetik moment arasında bir bağıntı türetilir:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L = -g_s \beta \vec{S} - g_L \beta \vec{L} \approx -\beta(2\vec{S} + \vec{L}) \quad (2.27)$$

Burada kullanılan spin ve yörünge spektroskopik sabitleri (g_S , g_L), Bölüm 2.3.2’de bahsedildiği gibi, sırasıyla ~ 2 ve ~ 1 ’dir. Bu hesaplama Şekil 2.15’teki *Russell-Sanders* (veya L-S çiftlenim) şeması kullanılarak gösterilebilir. Bu modelde, spin-yörünge etkileşimi tüm etkileşim enerjisine nazaran zayıf pertürbasyon olarak kabul edilir. Dikkat edilmelidir ki, $\vec{S}$ ve $\vec{L}$ vektörleri toplam açısal momentum vektörü $\vec{J}$ etrafında devinim yaptığından, $2\vec{S} + \vec{L}$ toplamı da $\vec{H}$ etrafında devinim yapacaktır. Bundan dolayı, bir atomun toplam manyetik momenti $\vec{\mu}_J$, $2\vec{S} + \vec{L}$ vektörünün toplam açısal momentum $\vec{J}$ boyunca olan izdüşümüyle orantılıdır:

$$\vec{\mu}_J(atom) = -g_J \beta \vec{J} \quad (2.28)$$

Eşitlik (2.12.e) yardımıyla, toplam manyetik moment büyüklük olarak;

$$|\vec{\mu}_J|(atom) = -g_J \beta |\vec{J}| = -g_J \beta \sqrt{J(J+1)} \quad (2.29)$$

bulunur. Burada, g_J toplam açısal momentum için spektroskopik yarımlama faktörü veya diğer adıyla *Landé g-faktörü*’dür. Dolayısıyla, g_J , atomun manyetik momenti ile toplam açısal momentum arasında anahtar parametredir. Tek atomlardan oluşan bir malzemede, eğer $J=0$ ($\neq 0$) ise diyamanyetiktir (paramanyetiktir). Atomların ve iyonların manyetik momentlerini hesaplamada önemi olan g_J sabitini belirlemek için *Russell-Sanders* geometrisi kullanılır. Şekil 2.15’deki OAE üçgeninden,

$$L^2 = (J - S \cos \alpha)^2 + (S \sin \alpha)^2 \quad (2.30)$$

$$L^2 = J^2 + S^2 \cos^2 \alpha - 2JS \cos \alpha + S^2 \sin^2 \alpha \quad (2.31)$$

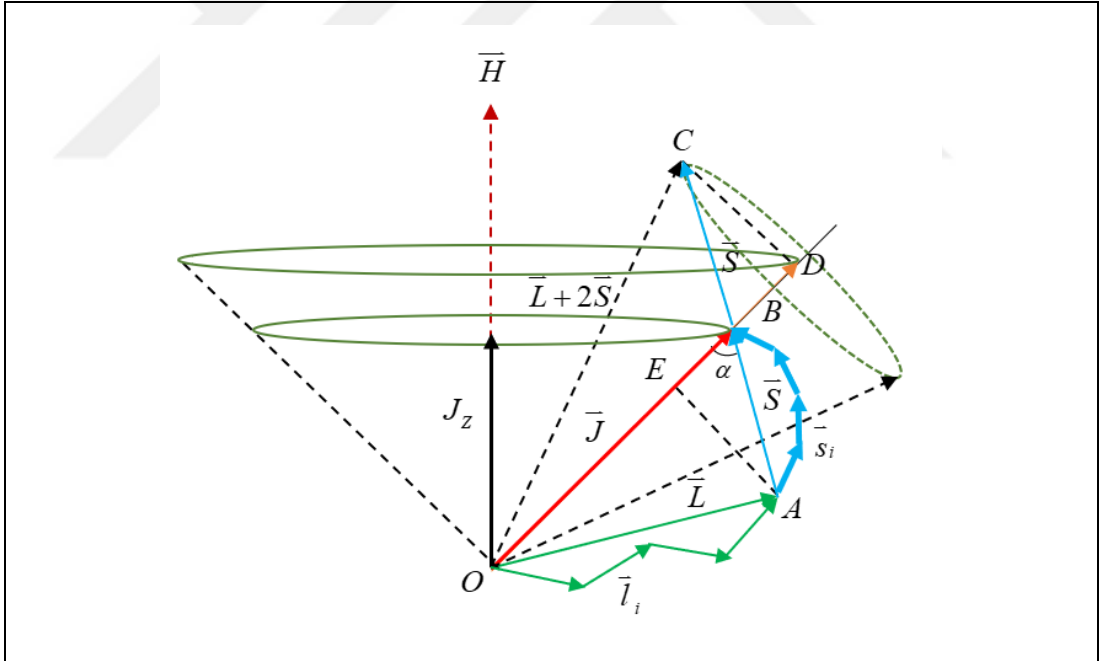
bulunur. Burada, $\vec{S} = \sum_i^N \vec{s}_i$ ve $\vec{L} = \sum_i^N \vec{l}_i$. $\vec{L}$, $\vec{S}$ ve $\vec{L} + 2\vec{S}$ vektörleri $\vec{J}$ etrafından presesyon hareketi yapmaktadır. Landé g-faktörü Şekil 2.15’deki şema kullanılarak türetilebilir. Ayrıca, OD doğrusundan elde edilen $g_J J = J + S \cos \alpha$ ifadesi, eşitlik (2.31)’de kullanıldığında

$$g_J = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \quad (2.32)$$

Landé g -faktörü bulunur. Daha sonra, eşitlik (2.12.a), (2.12.c) ve (2.12.e)'den türetilen skaler büyüklükler eşitlik (2.32)'de yerine koyulduğunda aşağıda verildiği gibi açık formu bulunur:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.33)$$

Beklendiği gibi, bu formül kullanılarak yörünge açısal momentumdan katkı gelmediği durumda ($L=0$, $J=S$) $g \approx 2$; spin açısal momentumdan katkı gelmediği durumda ($S=0$, $J=L$) $g \approx 1$ değerini alır. Ayrıca, Landé g -faktörü eşitlik (2.29)'da kullanılarak element ve iyonlar için teorik manyetik moment değeri hesaplanabilir [81].

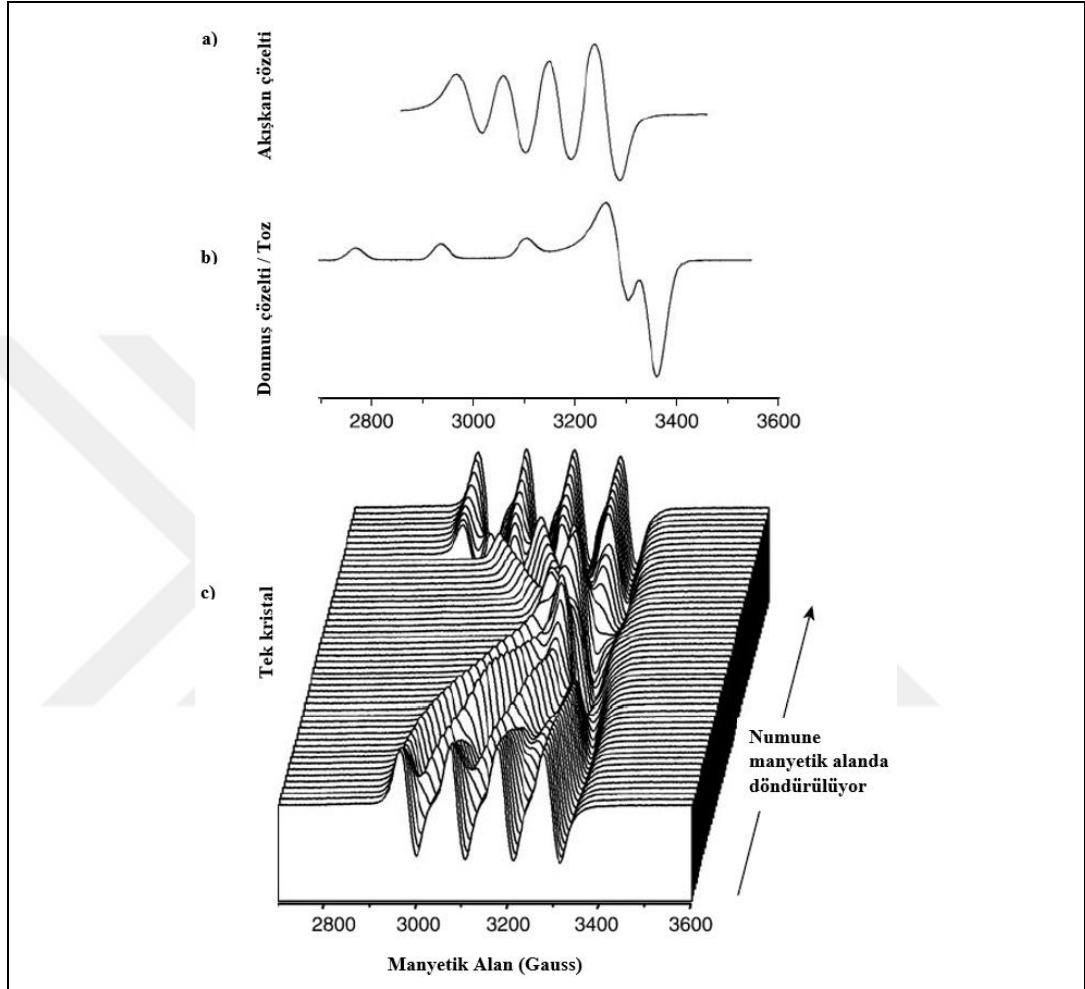


Şekil 2.15: Russell-Sanders çiftlenim şeması.

2.3.4.2 Akışkan Çözelti, Toz ve Tek Kristal EPR Spektrumları

Paramanyetik türler, manyetik olarak seyreltik (dilute) katıhalde, katkılı tek kristalde, sıvı ve donmuş çözeltide (toz veya polikristal) rahatlıkla incelenebilir.

Katıhalde, EPR spektrumları sıvı faza göre çok daha karmaşıktır. Bununla birlikte, bu karmaşıklık konum (site) simetrisi, elektronik konfigürasyon ve komşu atomların doğası hakkında spektrumdan elde edilen ek bilgi nedeniyle avantajlıdır. Katıhallerde görülen spektrumdaki bu karmaşıklık *anizotropi* kavramından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.16: a) Akışkan çözelti, b) Donmuş çözelti / Toz ve c) Tek kristal numunelerin EPR spektrumlarının karşılaştırılması. Toluende çözülmüş Cu^{2+} kompleksinin $[\text{DCMCu}][\text{ClO}_4]_2$ a) 300K, b) 100K ve c) Ni^{2+} DCM örgüde 1% katkılı, manyetik alana göre kristalin farklı yönelimlerdeki X-Bant SD EPR ölçümü.

Şekil 2.16’da gösterilen *akışkan çözelti*, *donmuş çözelti* ve *tek kristal* EPR spektrumları geçiş metal Cu^{2+} iyonu içermektedir. Oda sıcaklığında akışkan çözelti spektrumlarından sadece g_{iso} (izotropik g-faktörü) ve a_{iso} (izotropik aşırı ince yapı yarılmama sabiti) değerleri elde edilebilir (Şekil 2.16.a). Bu değerler katıhal spektrumun analizine büyük ölçüde yardımcı olur ve birçok durumda paramanyetik türlerin yapısı ve dinamikleri hakkında zengin veriler sağlar. Donmuş çözeltide ise, paramanyetik

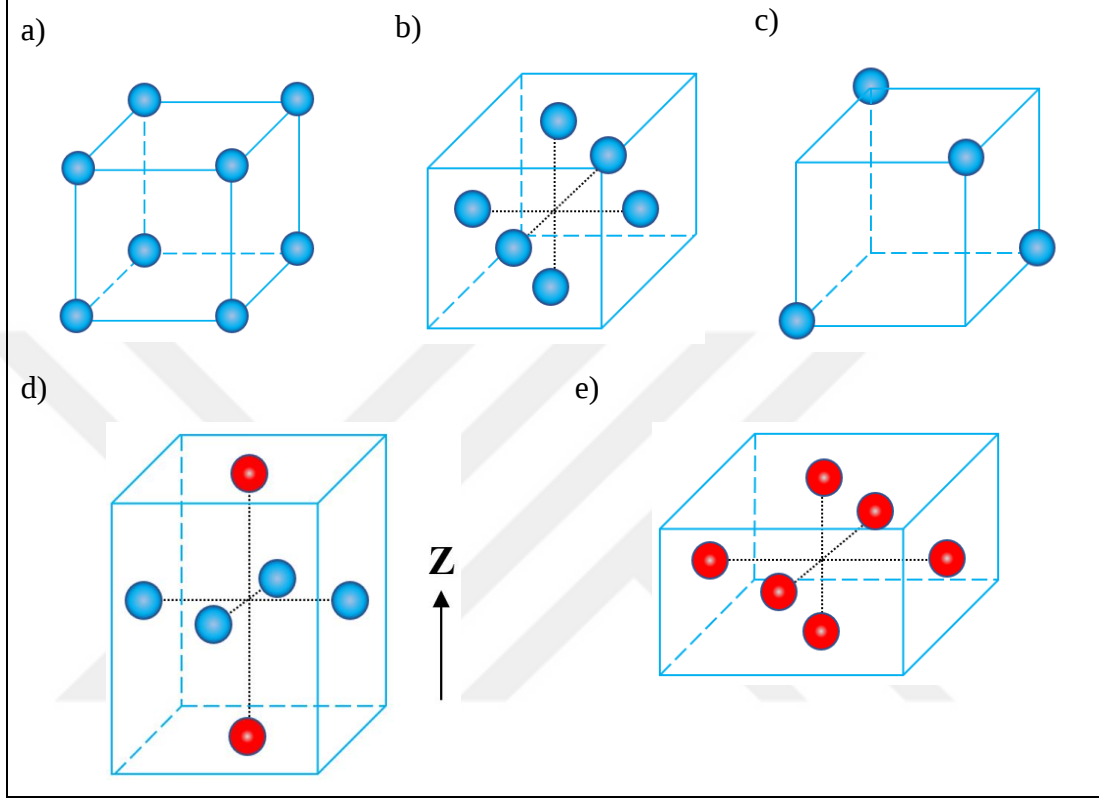
türler hareketsiz haldedir ve manyetik alanda tamamen düzensiz bir şekilde yönelirler (Şekil 2.16.b). Çözelti içinde donmuş paramanyetik türlerin tüm yönelimleri EPR tarafından gözlemlenir ve bu durumda geniş spektrum elde edilir. ‘g’ ve ‘a’ tensörlerindeki anizotropilerden kaynaklanan farklı bölgeler spektrumda ortaya çıkar. Tek kristal formunda ise (Şekil 2.16.c), spektrumlar artık çok iyi çözülür ve piklerdeki rezonans pozisyonları numunenin, manyetik alana (manyetik alan laboratuvar ekseninde seçilir) göre açısal yönelimine bağlıdır. Diğer bir açıdan, lokal paramanyetik merkezden bakıldığında rezonans pozisyonları: manyetik alanın, paramanyetik türlerin asal eksenlerine (principal axes) göre göreceli yönelimine bağlıdır. *Tek kristal numunelerin EPR sinyalleri sadece manyetik olarak seyreltik koşullar altında kaydedilebilir* (yani, her paramanyetik tür diğerlerinden bağımsız olarak hareket etmelidir). Çünkü, yüksek konsantrasyonlarda elektron spinleri birbirleriyle önemli ölçüde etkileşime girecek ve spektrumun yapısı değişecektir (özellikle çizgi genişliği) [82].

2.3.4.3 Lokal Simetrik Sistemler

Katıhal EPR spektrum deseni, manyetik alanın ($\vec{H}$) paramanyetik merkeze göre yönelimine bağlıdır. Bununla birlikte, paramanyetik merkezin bulunduğu lokal konum simetrisinin özelliği (local site symmetry), EPR spektrumun profiline doğrudan etki eder. Bir paramanyetik bölgedeki elektronik dalga fonksiyonunun lokal simetrisi üç kategoride tanımlanır:

- *Kübik*; Bu kategoride küp, oktahedral ve tetrahedral olmak üzere üç alt-simetri sistemi vardır (Şekil 2.17.a-c). Üç temel değer birbirine eşit ve g-tensörü izotropik kabul edilir ($g_x = g_y = g_z$). Yüksek simetri nedeniyle EPR spektrumunun anizotropisi yoktur.
- *Eksenel*; Kristal içerisinde yerleşik paramanyetik merkezin özgün eksen ve bu eksen etrafında lineer dönme simetrisi vardır. $\vec{H}$ manyetik alanın tek simetri eksenine (unique axis) dik olan düzlem dışındaki durumlarda anizotropi gözlemlenir (Şekil 2.17.d). Diğer bir deyişle, manyetik alanın tek simetri eksenine göre paralel ve dik yönelimlerinde farklı g-faktörleri gözlemlenir ($g_x \neq g_y \neq g_z$).

- **Rombik**; Her bir paramanyetik merkez için birbirine eşit olmayan g-faktör değerleri ($g_x \neq g_y \neq g_z$) ve tüm düzlemlerde gerçekleştirilen açısal döndürmelerde anizotropi gözlemlenir (Şekil 2.17.e). Bu durumda, g-tensörü ‘*rombik*’ olarak adlandırılır. Ayrıca, literatürde sıklıkla ‘*ortorombik*’ olarak adlandırıldığı görülmektedir.

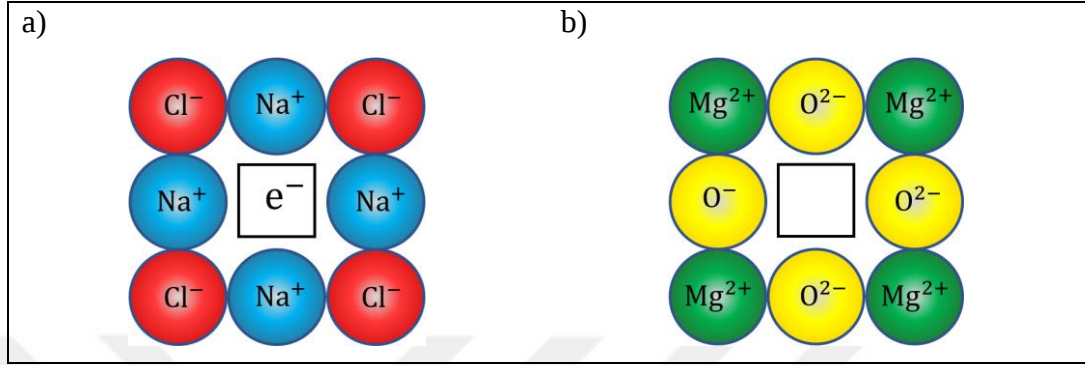


Şekil 2.17: Kübik, eksensel ve rombik simetrlili sistemlerin şematik gösterimi. a) küp b) oktahedral c) tetrahedral. Kristal simetrisinin tek simetri eksenini (burada, Z-ekseni ve tetragonal eksene karşılık gelir) boyunca bozulması ile oluşan d) eksensel simetri. Kristal simetrisinin her üç ekseninde de bozulması ile oluşan e) rombik simetri. Mavi küreler yüksek simetrlili, kırmızı küreler düşük simetrlili ligand (Bkz. Bölüm 2.3.6)’ları temsil etmektedir.

Kübik lokal simetrisindeki bir paramanyetik merkez için EPR çizgisi izotropiktir. İzotropik sistemdeki bir paramanyetik merkezin g-faktörü manyetik alan yöneliminden bağımsızdır. Bu nedenle, böyle bir simetri bölgesinde bulunan çiftlenmemiş elektron için, g tam olarak skaler sabittir ve spin hamiltonyen,

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e(H_x\hat{S}_x + H_y\hat{S}_y + H_z\hat{S}_z) \quad (2.34)$$

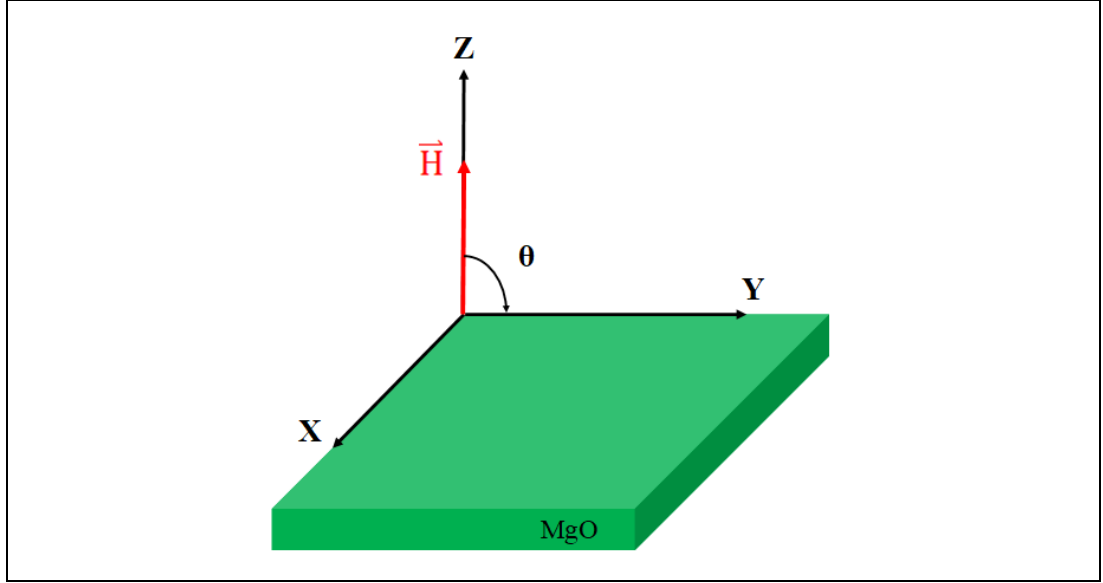
formunda yazılır. Burada, H_x , H_y ve H_z manyetik alanın sırasıyla X, Y ve Z eksenlerindeki bileşenleridir. NaCl kristalinde katyonların oluşturduğu oktahedralin merkezinde bulunan negatif-iyon boşluğuna (F-merkez) yerleşmiş bir elektron bulunur (Şekil 2.18.a). Burada, g-faktörü izotropiktir.



Şekil 2.18: a) NaCl kristalindeki (kübik simetri) F-merkez modeli b) MgO kristalindeki (tetragonal simetri) V^- - merkez modeli.

Diğer yandan, üç tip [100] yönlerinden birinde dış stres uygulanarak, simetri *oktahedralden tetragonale* indirgenebilir. İdeal MgO kristalinde, Mg^{2+} ve O^{2-} iyonları oktahedral simetri pozisyonlarına yerleşmişlerdir. Düşük sıcaklıkta X-ışınması sonrasında, altı tane O^{2-} iyonu arasından bir elektron çıkarıldığında V^- merkezi oluşur ve O^{2-} iyonu O^- iyonuna dönüşür. Sonuç olarak, boşluktan uzakta O^- iyonunda bir miktar yerdeğiştirme meydana gelecektir. Bu kusur merkezinin (defect center) geometrik konfigürasyonu Şekil 2.18.b)'de gösterilmiştir. O^- iyonu p-orbitalinde çiftlenmemiş bir elektrona ve Şekil 2.17.d)'de gösterildiği gibi *tek eksenli simetriye* (tetragonal simetri) sahiptir. Bu tek simetri ekseni alışlageldiği şekilde Z-yönünde etiketlenir/seçilir.

Eğer uygulanan dış manyetik alan $\vec{H}$ Şekil 2.19'daki gibi Z-eksenine paralel ve $\nu=9.0650$ GHz ise 323.31 mT ($\vec{H}_{||}$) değerinde EPR rezonans çizgisi gözlemlenir. Şekil 2.20'deki tek eksenli simetriye sahip MgO kristalinin açığa bağlı EPR deseni ve bu açılara karşılık gelen EPR spektrası $g_{||}$ ve $g_{\perp}$ değerleriyle birlikte gösterilmiştir. Burada, $g_{||}$ ve $g_{\perp}$, sırasıyla manyetik alanın Z-simetri eksenine paralel ($\vec{H}_{||}$) ve dik ($\vec{H}_{\perp}$) olduğu durumlardaki g-faktörleridir.



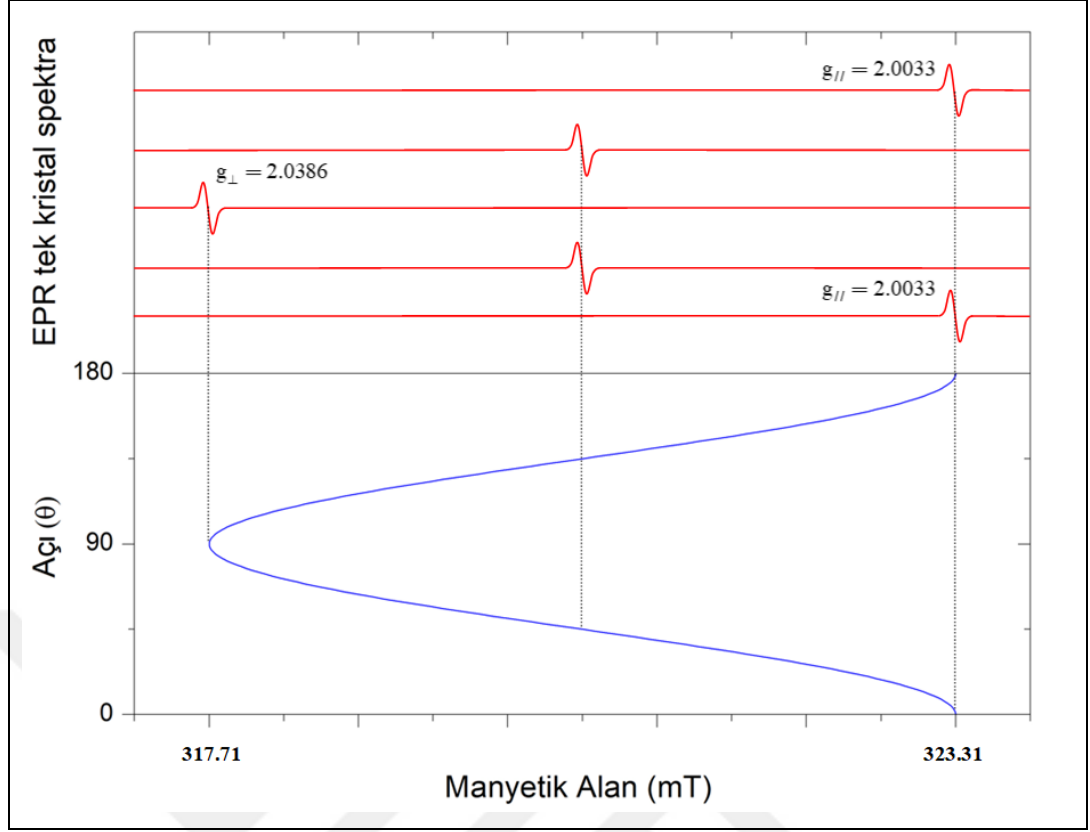
Şekil 2.19: MgO kristalinde uygulanan dış manyetik alanın (H) YZ-düzlemi boyunca Z-simetri ekseninden Y-eksenine yönelimi. Dış manyetik alan ile Y-ekseni arasındaki açı θ ile temsil edilmiştir.

Manyetik alan ($\vec{H}$) YZ düzleminde olup Z yönünden Y yönüne yönelecek şekilde MgO kristali döndürülürse, EPR rezonans çizgisi 323.31 mT'dan 317.71 mT değerine kayar. Böylece, rezonans manyetik alan değerleri eşitlik (2.25) ve (2.26) ile birlikte kullanıldığında $g_{\parallel}$ ve $g_{\perp}$ değerleri bulunabilir:

$$g_{\perp} = \frac{h\nu}{\beta_e H_{\perp}} = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 9.065 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}{9.27401 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \times 0.31771 \text{ T}} = 2.0386 \quad (2.35)$$

$$g_{\parallel} = \frac{h\nu}{\beta_e H_{\parallel}} = 2.0033 \quad (2.36)$$

Şekil 2.20'de tek eksenli simetriye sahip V^- - merkezli MgO kristalin açığa bağlı manyetik rezonans eğrisi ile EPR spektrası üst üste çizilmiştir. Manyetik alan $0 - 180^\circ$ arasında taranırken, $\theta=0^\circ$ 'de manyetik rezonans büyük değerdeyken g-faktörü ($g_{\parallel}=2.0033$) küçüktür. Tersine, $\theta=90^\circ$ 'de manyetik rezonans küçük değeri gösterirken g-gaktörü ($g_{\perp}=2.0386$) daha büyük değerdedir.



Şekil 2.20: MgO kristalindeki V^- - merkezin açığa bağlı EPR deseni ve 0° , 45° , 90° , 135° , 180° 'ye karşılık gelen rezonans çizgileri. $\theta=0^\circ$ için $\vec{H} \parallel Z$ ($=[001]$) ve $\theta=90^\circ$ için $\vec{H} \parallel Y$ ($=[010]$) yönündedir. Bu açılara karşılık gelen g-faktörleri rezonans çizgilerin üzerinde gösterilmiştir.

Tek eksenli simetri için rezonans pozisyonundaki değişiklikler (Şekil 2.20), aşağıdaki formülün pozitif karekökü alınarak, etkin g-faktörü ile temsil edilebilir:

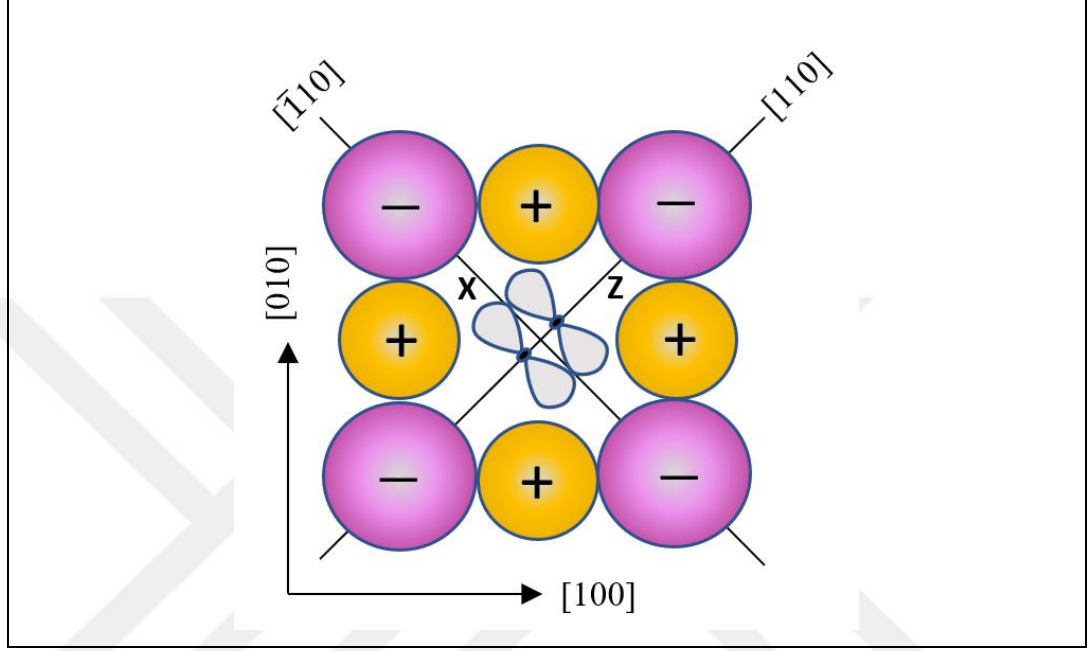
$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (2.37)$$

Burada θ , dış manyetik alan ile kusur (defect) simetri eksenleri arasındaki açıdır. Eşitlik (2.37), lokal simetri eksen derecesi 3 veya daha fazla olan tüm sistemlere uygulanabilir. Tek simetri eksenine sahip böyle bir sistemde *spin hamiltonyeni* (aşırı ince yapı etkileşiminin yokluğunda) :

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e [g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + g_{\parallel} H_z \hat{S}_z] \quad (2.38)$$

olur. Bu ise, satır vektör, kare matris ve sütun vektörün çarpımı şeklinde yazılabilir:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{bmatrix} \quad (2.39)$$



Şekil 2.21: O_2^- kusur merkezli kaya tuzu yapısına sahip Alkali halejenür kristali için birim hücrede xy-düzlemindeki izdüşümünün şematik gösterimi. Moleküler Z-ekseni, kristalin iki katlı dönme simetri eksenini ($[110]$) üzerindedir.

Çiftlenmemiş elektronlu oksijen p-lobları moleküler sistemin X-ekseni ve kristalin $[110]$ yönü boyunca yerleşmiştir. Turuncu ve mor küreler sırasıyla K^+ ve Br^- iyonlarını temsil etmektedir.

Rombik lokal simetrlili kristaller en karmaşık ve en sık karşılaşılanlardır. Örnek olarak, Şekil 2.21’de gösterilen alkali halejenür (KBr)’deki kusur merkezi ele alınabilir. Burada, çiftlenmemiş tek elektrona sahip paramanyetik iki atomlu molekül olan süperoksit O_2^- iyonu kusur merkezi olarak diyamanyetik iyonun yerine geçmiştir [83]. O—O atomlararası yönünü, lokal koordinat sisteminin Z-ekseni olarak seçmek uygundur. X-ekseni, iki paralel 2p orbitali tarafından tanımlanan düzlemde yer alırken Y-ekseni düzlem dışı yönelmiştir. Kusur simetrisi, komşu atomlarla etkileşimden dolayı tek eksenli olmaktan ziyade rombiktir. Rombik lokal simetrlili bir sistemin spin hamiltonyeni (aşırı ince yapı yarılması ihmal edildiğinde) :

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e (g_X H_X \hat{S}_X + g_Y H_Y \hat{S}_Y + g_Z H_Z \hat{S}_Z) \quad (2.40)$$

formülü ile tanımlanır. Herhangi bir yönelim için etkin g-faktörü, aşağıdaki denklemin pozitif karekökü alınarak bulunur:

$$g^2 = g_X^2 \cos^2 \theta_{H,X} + g_Y^2 \cos^2 \theta_{H,Y} + g_Z^2 \cos^2 \theta_{H,Z} \quad (2.41.a)$$

$$g^2 = g_X^2 c_X^2 + g_Y^2 c_Y^2 + g_Z^2 c_Z^2 \quad (2.41.b)$$

Burada $\theta_{H,X}$, $\theta_{H,Y}$, $\theta_{H,Z}$; manyetik alan $\vec{H}$ ile X, Y ve Z-eksenleri arasındaki açılardır. Bu açılarının kosinüsleri c_X , c_Y ve c_Z sembolleri ile temsil edilir ve *yön kosinüsleri* olarak adlandırılırlar [77](sf88). Dolayısıyla, eşitlik (2.41.b) matris formda aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$g^2 = \begin{bmatrix} c_X & c_Y & c_Z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} g_X^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_Y^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_Z^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_X \\ c_Y \\ c_Z \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

Genel olarak, asal eksenler bilinmeden g-faktörü ölçüldüğünde, g-matrisin köşegen olmayan elemanları sıfırdan farklı değerlerdedir. g-matrisinin asal değerlerini (öz değerleri) elde etmek için önce asal eksen koordinatlarını bulmalıyız. Bunun için seçilen koordinat sistemi, numuneye ait g-matrisin asal eksen koordinat sistemine dönüştürülmesi gerekir [81](sf42).

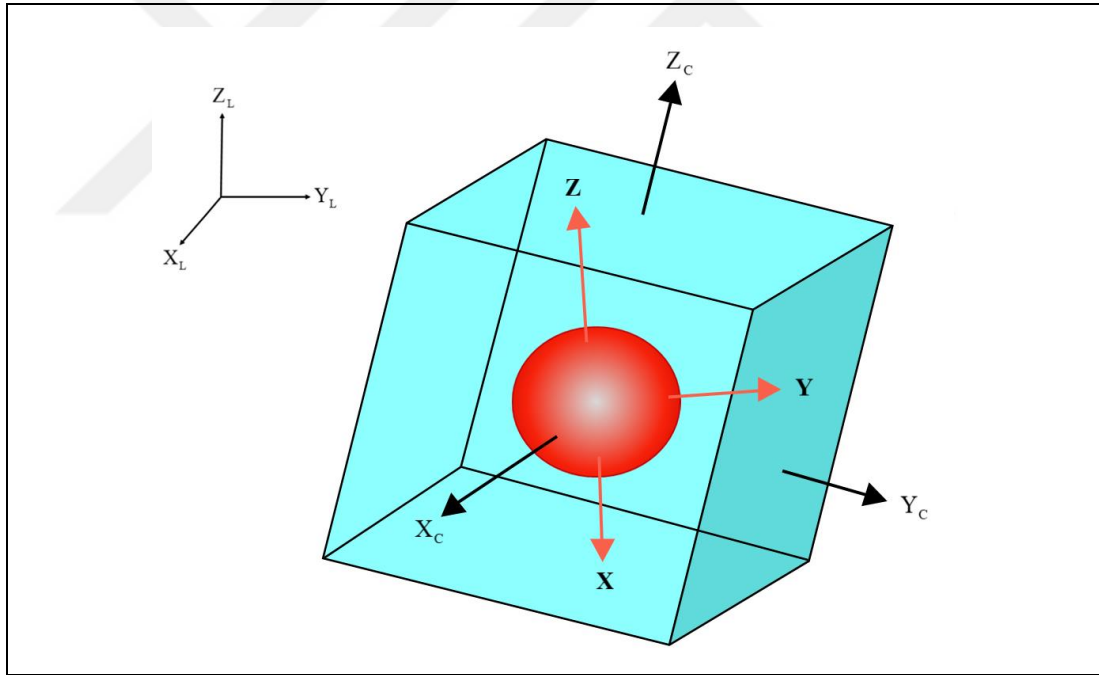
Tek kristal numunelerdeki açıya bağlı rezonans pozisyonu ölçümü, genellikle manyetik alanın numune içerisindeki X_C, Y_C, Z_C ortogonal kristal eksenlere göre farklı yönelimleriyle yapılır (Şekil 2.22). Sabit laboratuvar referans eksenleri ise X_L, Y_L, Z_L eksenleriyle etiketlenmiştir. Kavite içerisine yerleştirilen tek kristal numunenin X_C, Y_C, Z_C eksen sistemi, X, Y, Z asal eksen sistemine göre rastgele bir yönelime sahip olabilir. Bu durumda, g-matrisi eşitlik (2.42)'den farklı olarak köşegen formda olmayacaktır. Çünkü, kristal eksen sistemi asal eksen sistemi ile çakışmamaktadır. Bu durumda, köşegen olmayan (non-diagonal) g-matrisi ve $\vec{H}$ manyetik alan boyunca birim vektörü:

$$g^2 = \begin{bmatrix} c_X & c_Y & c_Z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} gg_{XX} & gg_{XY} & gg_{XZ} \\ gg_{YX} & gg_{YY} & gg_{YZ} \\ gg_{ZX} & gg_{ZY} & gg_{ZZ} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_X \\ c_Y \\ c_Z \end{bmatrix} \quad (2.43.a)$$

$$g^2 = [n^T \cdot (g \cdot g^T) \cdot n]^{1/2} \quad (2.43.b)$$

$$n^T = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (2.43.c)$$

formunda yazılabilir. Burada n , uygulanan manyetik alana ($\vec{H}$) göre kristal yönelimin bir fonksiyonudur (Şekil 2.23.a). Üst simge T, vektörün transpozunu temsil etmektedir. Ayrıca, “g” yerine “gg = g · g^T” tanımını benimsiyoruz. Çünkü, “g” asimetrik olsa bile “gg” her zaman simetriktir.

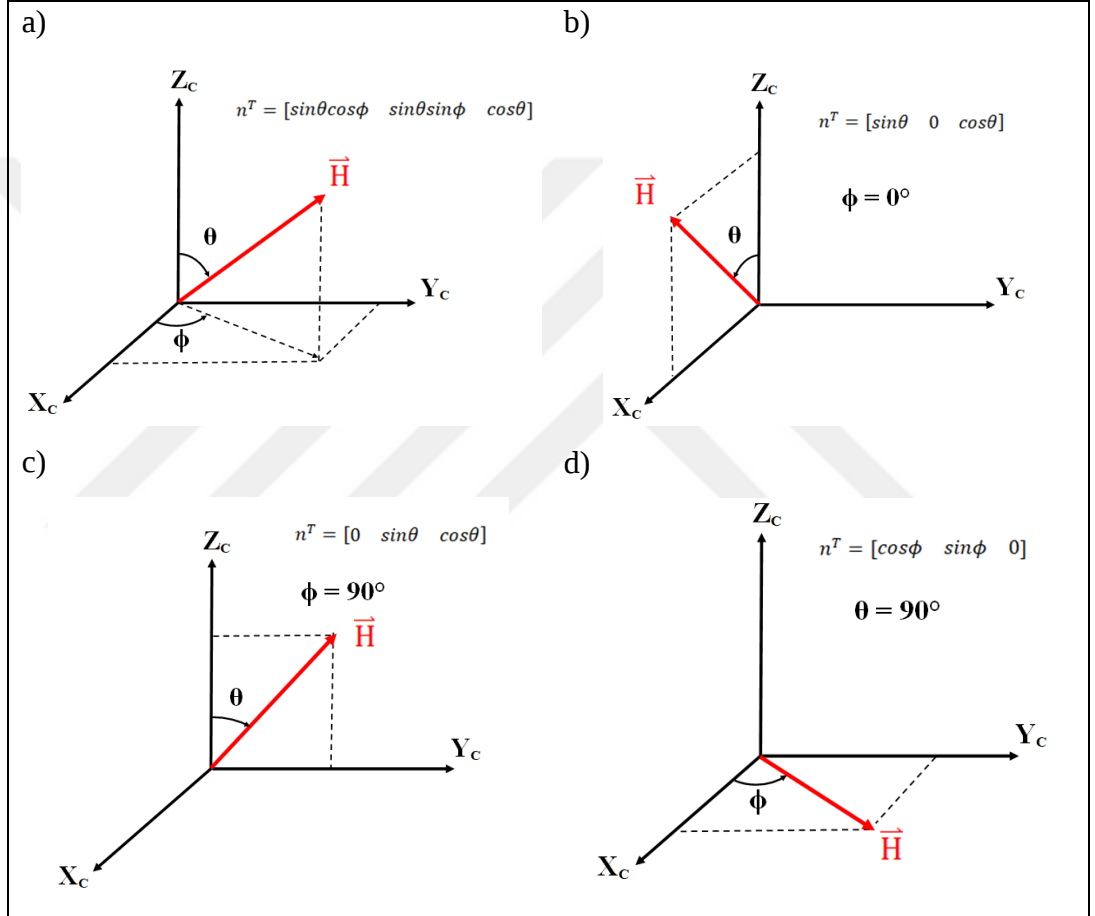


Şekil 2.22: Sabit laboratuvar eksen (X_L, Y_L, Z_L), kristal eksen (X_C, Y_C, Z_C) ve asal eksenler (X, Y, Z) olmak üzere farklı türden koordinat eksen sistemlerinin şematik gösterimi.

Keyfi seçilen bir koordinat sisteminde (burada kristal eksen sistemi), gg matrisi altı bağımsız elemanlı (g_{ij}) köşegen olmayan formdadır. Çünkü, gg-matrisi simetrik olduğu için, $g_{ij} = g_{ji}$ olur ve altı bağımsız eleman, matrisi köşegenleştirmek için yeterli bilgiyi sağlar. Örneğin, gg_{YX} bileşeni, manyetik alan X_C -ekseni boyunca

uygulandığında gg 'ye katkı Y_c -ekseni boyunca düşünülebilir. Matrisin köşegenleştirilmesi için kristal eksen sisteminin asal eksen sistemiyle çıkışacak şekilde döndürülmesi gerekir. (2.43) eşitlikleri matris çarpımıyla Ek-G'de çözülerek g^2 matrisi bulunmuştur:

$$g^2 = gg_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2gg_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi + gg_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + 2gg_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi + 2gg_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \phi + gg_{zz} \cos^2 \theta \quad (2.44)$$



Şekil 2.23: Manyetik alanın kristal eksen sisteminde yönelimi ve n^T vektörünün aldığı değerler.

“ gg ” elemanları, manyetik alan teker teker $(XZ)_c$, $(YZ)_c$ ve $(XY)_c$ düzlemlerinde sabitken kristalin ardışık döndürülmesiyle (veya kristal sabitken manyetik alanın bu düzlemlerde ardışık döndürülmesiyle) bulunabilir.

- i. $(XZ)_c$ düzlemi için ($\phi=0$) (Şekil 2.23.b), $c_x = \sin\theta$, $c_y = 0$ ve $c_z = \cos\theta$

$$g^2 = gg_{xx} \sin^2 \theta + 2gg_{xz} \cos \theta \sin \theta + gg_{zz} \cos^2 \theta \quad (2.45.a)$$

- ii. (YZ)_C düzlemi için ($\phi=90^\circ$) (Şekil 2.23.c), $c_X = 0$, $c_Y = \sin \theta$ ve $c_Z = \cos \theta$

$$g^2 = gg_{yy} \sin^2 \theta + 2gg_{yz} \cos \theta \sin \theta + gg_{zz} \cos^2 \theta \quad (2.45.b)$$

- iii. (XY)_C düzlemi için ($\theta=90^\circ$) (Şekil 2.23.d), $c_X = \cos \phi$, $c_Y = \sin \phi$ ve $c_Z = 0$

$$g^2 = gg_{xx} \cos^2 \phi + 2gg_{xy} \cos \phi \sin \phi + gg_{yy} \sin^2 \phi \quad (2.45.c)$$

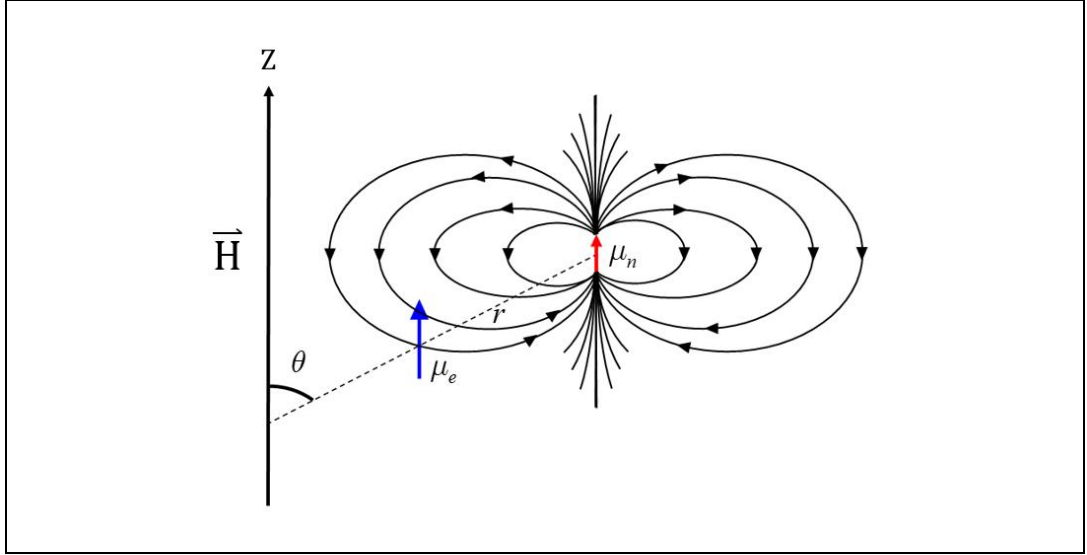
Mevcut üç parametreyi elde etmek için prensipte her bir düzlemde en az üç ölçüm yapmak gereklidir. Mesela, (XZ)_C düzlemi için $\theta=0$ ve 90° 'de yapılan ölçümler gg_{zz} ve gg_{xx} değerlerini verirken $\theta = 45$ veya 135° 'de yapılan ölçüm $gg_{xz} = gg_{zx}$ değerini verir.

“gg” matrisin altı bağımsız bileşenin bulunmasıyla birlikte eşitlik (2.46)'daki köşegen forma dönüştürmek mümkündür. C matrisin bileşenleri aslında paramanyetik kusurun X, Y, Z moleküler eksenlerini X_C, Y_C, Z_C kristal eksenlerine bağlayan yön kosinüsleridir [77](sy91),[82](sy202).

$$\begin{bmatrix} C_{xx} & C_{xy} & C_{xz} \\ C_{yx} & C_{yy} & C_{yz} \\ C_{zx} & C_{zy} & C_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} gg_{xx} & gg_{xy} & gg_{xz} \\ gg_{xy} & gg_{yy} & gg_{yz} \\ gg_{xz} & gg_{yz} & gg_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_{xx} & C_{yx} & C_{zx} \\ C_{xy} & C_{yy} & C_{zy} \\ C_{xz} & C_{yz} & C_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} gg_x & 0 & 0 \\ 0 & gg_y & 0 \\ 0 & 0 & gg_z \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

2.3.5 İsootropik Aşırı İnce Yapı Yarılması

Aşırı ince yapı (Hyperfine) etkileşimi bir elektron spinin yakın çevresindeki ($r < 1\text{nm}$) nükleer spinlerle manyetik etkileşiminden kaynaklanır. Bu, EPR spektroskopisinden elde edilen en önemli bilgi kaynaklarından biridir. Çünkü, aşırı ince yapı etkileşimi paramanyetik merkezlerin yanı sıra ligand atomların karmaşık yapısı hakkında da bilgi sağlar. Bir elektron ve bir nükleer spin arasındaki manyetik etkileşim, iki manyetik dipol arasındaki klasik enerjiden türetilir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24: Dış manyetik alan içindeki elektronik manyetik dipol ($\vec{\mu}_e$) ve nükleer manyetik dipol ($\vec{\mu}_n$) momentin şematik gösterimi.

Eğer elektron ve nükleer manyetik moment dış manyetik alan $\vec{H}$ (//Z-ekseni) yönünde hizalanırsa, aralarındaki manyetik dipol-dipol etkileşim enerjisinin yaklaşık ifadesi aşağıdaki gibi olur:

$$U_{dipol} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \mu_{nz}\mu_{ez} = -H_{lokal}\mu_{ez} \quad (2.47)$$

Burada μ_{ez} ve μ_{nz} , uygulanan manyetik alan yönündeki elektron ve nükleer dipol moment bileşenleridir. Dipoller birbirinden r mesafesiyle ayrılırlar ve θ , dış manyetik alan ile iki dipolü birleştiren çizgi arasındaki açıdır. Farklı pozisyonlardaki elektronik manyetik momentler, nükleer manyetik dipol kaynaklı H_{lokal} yönünün etkisiyle farklı büyüklükte olacaktır. Eşitlik (2.47)'den anlaşıldığı üzere, $r \rightarrow 0$, $U_{dipol} \rightarrow \infty$ olacaktır. Fakat, sonsuz U_{dipol} enerjisi açıkçası anlamsız görülmektedir.

s-elektronun uzaysal dağılımı izotropik olmasının yanısıra küresel olarak simetrik olduğu için Fermi, elektron ve çekirdek arasındaki manyetik etkileşim enerjisi (E_{iso}) için yaklaşık bir ifade türetmiştir:

$$U_{iso} = -\frac{2\mu_0}{3} |\Psi(0)|^2 \mu_{nz}\mu_{ez} \quad (2.48)$$

Burada, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{JC}^{-2}\text{s}^2\text{m}^{-1}$ vakum ortamı için manyetik geçirgenliği katsayısıdır. Dış manyetik alan yeteri kadar büyük olduğunda $\psi(0)$ merkezde bulunan çekirdek etrafındaki elektronik dalga fonksiyonudur. $\psi(0)^2$ ise çekirdekteki elektron olasılık yoğunluğudur. İso tropik spin hamiltonyen operatörü, eşitlik (2.17) ve (2.48) kullanılarak bulunur:

$$\hat{\mathcal{H}}_{iso} = \frac{2\mu_0}{3} g\beta_e g_n \beta_n |\Psi(0)|^2 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (2.49)$$

Burada $\hat{S}_z$ ve $\hat{I}_z$, elektron spin açısal momentum ve nükleer spin açısal momentumun sırasıyla manyetik alan (Z) yönündeki komponentleridir. Bu açısal momentumların çarpımı ile hamiltonyen operatörü arasındaki bağıntı “aşırı ince yapı çiftlenim sabiti” olarak tanımlanır:

$$A_0 = \frac{2\mu_0}{3} g\beta_e g_n \beta_n |\Psi(0)|^2 \quad (2.50)$$

Bu değer, elektron ve çekirdek arasındaki manyetik etkileşmenin (Joule cinsinden) bir ölçüsüdür. Böylece, denklem (2.49) daha sade haliyle

$$\hat{\mathcal{H}}_{iso} = A_0 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (2.51)$$

denklemine dönüşür.

Aşırı ince yapı etkileşimi sergileyen en basit örnek olarak bir elektron ve bir protona sahip hidrojen atomu değerlendirilebilir. Hidrojen atomu (ve $S=1/2$ ve $I=1/2$ spine sahip çekirdekli izotropik sistemler) için spin hamiltonyen operatörü sırasıyla elektron Zeeman, nükleer Zeeman ve aşırı ince yapı terimlerinin toplamıyla elde edilir:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e H \hat{S}_z - g_n \beta_n H \hat{I}_z + A_0 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (2.52)$$

Elektron Zeeman ve nükleer Zeeman terimleri denklem (2.17) ve (2.20) yardımıyla türetilebilir. Elektron Zeeman hamiltonyen operatörü $\hat{H}_e = -\hat{\mu}_{eZ} H = -(-g_e \beta_e \hat{S}_z) H$ ve nükleer Zeeman operatörü $\hat{H}_n = -\hat{\mu}_{nZ} H = -(g_n \beta_n \hat{I}_z) H$ olarak bulunur. β_e ve β_n

sabitleri sırasıyla eşitlik (2.18) ve (2.19)'da verilmiştir. $\hat{S}_z$ ve $\hat{I}_z$ operatörlerin özdeğerleri sırasıyla $M_S = \pm 1/2$ ve $M_I = \pm 1/2$ olduğu için özfonksiyonların dört olası kombinasyonu vardır ve “ket” vektörleriyle gösterilir:

$$|\alpha(e)\alpha(n)\rangle \quad |\alpha(e)\beta(n)\rangle \quad |\beta(e)\alpha(n)\rangle \quad |\beta(e)\beta(n)\rangle$$

Alternatif olarak,

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

olarak gösterilebilir. Aşırı ince yapı etkileşiminin olmadığı parçacıkların birbirinden bağımsız düşünüldüğü durumda, $\alpha(e)$ ve $\alpha(n)$, sırasıyla denklem (2.12.d)'deki $M_S = 1/2$ ve nükleer spin operatörü için $M_I = 1/2$ değerlerine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde, $\beta(e)$ ve $\beta(n)$, sırasıyla $M_S = -1/2$ ve nükleer spin operatörü için $M_I = -1/2$ değerlerine karşılık gelmektedir. Elektron ve nükleer spin operatörlerin bu özvektörlere uygulanmasıyla aşağıdaki özdeğerler elde edilir:

$$\hat{S}_z |\alpha(e)\rangle = \frac{1}{2} |\alpha(e)\rangle \quad (2.53.a)$$

$$\hat{I}_z |\alpha(n)\rangle = \frac{1}{2} |\alpha(n)\rangle \quad (2.53.b)$$

$$\hat{S}_z |\beta(e)\rangle = -\frac{1}{2} |\beta(e)\rangle \quad (2.53.c)$$

$$\hat{I}_z |\beta(e)\rangle = -\frac{1}{2} |\beta(e)\rangle \quad (2.53.d)$$

Aşırı ince yapı etkileşiminin hesaba katıldığı durumda ise, elektron ve nükleer spin operatörlerin çift yapılı özvektörlere uygulanmasıyla aşağıdaki özdeğerler bulunur:

$$\hat{S}_z |\alpha(e)\alpha(n)\rangle = \frac{1}{2} |\alpha(e)\alpha(n)\rangle \quad (2.54.a)$$

$$\hat{I}_z |\alpha(e)\alpha(n)\rangle = \frac{1}{2} |\alpha(e)\alpha(n)\rangle \quad (2.54.b)$$

$$\hat{S}_z |\beta(e)\beta(n)\rangle = -\frac{1}{2} |\beta(e)\beta(n)\rangle \quad (2.54.c)$$

$$\hat{I}_z |\alpha(e)\beta(n)\rangle = -\frac{1}{2} |\alpha(e)\beta(n)\rangle \quad (2.54.d)$$

Eşitlik (2.52)'de elektron ve nükleer spin açısal momentumların Z - yönünde olduğu varsayılmıştır. Böyle bir izotropik sistemde, uygulanan manyetik alan ve spin açısal momentumların keyfi yöne sahip olduğu daha gerçekçi spin hamiltonyen denklemi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e \mathbf{H}^T \cdot \hat{\mathbf{S}} - g_n \beta_n \mathbf{H}^T \cdot \hat{\mathbf{I}} + A_o \mathbf{S}^T \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2.55)$$

Burada, vektörler kalın yazı tipi ile belirtilmiştir. Z-ekseni manyetik alan yönünde seçildiği takdirde, spin hamiltonyen denklemi:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e H \hat{S}_z - g_n \beta_n H \hat{I}_z + A_o (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y + \hat{S}_z \hat{I}_z) \quad (2.56)$$

olur. Vektörel çarpım yardımıyla $\hat{\mathbf{S}}^T \cdot \hat{\mathbf{I}} = (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y + \hat{S}_z \hat{I}_z)$ olarak bulunur. Daha sonra, $\hat{S}_x = (\hat{S}_+ + \hat{S}_-)/2$, $\hat{S}_y = (\hat{S}_+ - \hat{S}_-)/2i$, $\hat{I}_x = (\hat{I}_+ + \hat{I}_-)/2$ ve $\hat{I}_y = (\hat{I}_+ - \hat{I}_-)/2i$ eşitlikleri kullanılarak,

$$\hat{S}_x \hat{I}_x = \frac{1}{4} [\hat{S}_+ \hat{I}_+ + \hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+ + \hat{S}_- \hat{I}_-] \quad (2.57.a)$$

$$\hat{S}_y \hat{I}_y = -\frac{1}{4} [\hat{S}_+ \hat{I}_+ - \hat{S}_+ \hat{I}_- - \hat{S}_- \hat{I}_+ + \hat{S}_- \hat{I}_-] \quad (2.57.b)$$

$$\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y = \frac{1}{2} [\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+] \quad (2.57.c)$$

bulunur. Eşitlik (2.57.c), eşitlik (2.56)'da yerine yazılıp düzenlendiğinde, aşırı ince yapı etkileşimi sergileyen hidrojen atomuna ait spin Hamiltonyen denkleminin son hali aşağıda verildiği gibi elde edilir:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e H \hat{S}_z - g_n \beta_n H \hat{I}_z + A_o (\hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+)) \quad (2.58)$$

Bu Hamiltonyen, bra[ket yöntemiyle ($\langle \phi_k | \hat{H} | \phi_k \rangle = U_k \langle \phi_k | \phi_k \rangle$ ve $\langle \phi_k | \phi_k \rangle = 1$) çözülerek spin hamiltonyen matris elemanları bulunur:

$$\begin{aligned} C1 &= \langle \alpha(e), \alpha(n) | \hat{\mathcal{H}} | \alpha(e), \alpha(n) \rangle \\ &= \langle \alpha(e), \alpha(n) | g\beta_e H \hat{S}_z - g_n \beta_n H \hat{I}_z + A_o \hat{S}_z \hat{I}_z | \alpha(e), \alpha(n) \rangle \\ &= \frac{1}{2} g\beta_e H - \frac{1}{2} g_n \beta_n H + \frac{1}{4} A_o + \dots \end{aligned} \quad (2.59.a)$$

$$\begin{aligned} C2 &= \langle \alpha(e), \beta(n) | \hat{\mathcal{H}} | \alpha(e), \beta(n) \rangle \\ &= \langle \alpha(e), \beta(n) | g\beta_e H \hat{S}_z - g_n \beta_n H \hat{I}_z + A_o \hat{S}_z \hat{I}_z | \alpha(e), \beta(n) \rangle \\ &= \frac{1}{2} g\beta_e H + \frac{1}{2} g_n \beta_n H - \frac{1}{4} A_o + \dots \end{aligned} \quad (2.59.b)$$

$$\begin{aligned} C2' &= \langle \beta(e), \alpha(n) | \hat{\mathcal{H}} | \beta(e), \alpha(n) \rangle \\ &= \langle \beta(e), \alpha(n) | g\beta_e H \hat{S}_z - g_n \beta_n H \hat{I}_z + A_o \hat{S}_z \hat{I}_z | \beta(e), \alpha(n) \rangle \\ &= -\frac{1}{2} g\beta_e H - \frac{1}{2} g_n \beta_n H - \frac{1}{4} A_o + \dots \end{aligned} \quad (2.59.c)$$

$$\begin{aligned} C1' &= \langle \beta(e), \beta(n) | \hat{\mathcal{H}} | \beta(e), \beta(n) \rangle \\ &= \langle \beta(e), \beta(n) | g\beta_e H \hat{S}_z - g_n \beta_n H \hat{I}_z + A_o \hat{S}_z \hat{I}_z | \beta(e), \beta(n) \rangle \\ &= -\frac{1}{2} g\beta_e H + \frac{1}{2} g_n \beta_n H + \frac{1}{4} A_o + \dots \end{aligned} \quad (2.59.d)$$

$$\begin{aligned}
C3 &= \langle \alpha(e), \beta(n) | \hat{\mathcal{H}} | \beta(e), \alpha(n) \rangle = \langle \beta(e), \alpha(n) | \hat{\mathcal{H}} | \alpha(e), \beta(n) \rangle \\
&= \frac{A_0}{2} \langle \alpha(e), \beta(n) | \hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+ | \beta(e), \alpha(n) \rangle \\
&= \frac{A_0}{2} (\langle \alpha(e), \beta(n) | \hat{S}_+ | \beta(e), \alpha(n)-1 \rangle + \langle \alpha(e), \beta(n) | \hat{S}_- | \beta(e), \alpha(n)+1 \rangle) \quad (2.59.e) \\
&= \frac{A_0}{2} (\langle \alpha(e), \beta(n) | \beta(e)+1, \alpha(n)-1 \rangle + \langle \alpha(e), \beta(n) | \beta(e)-1, \alpha(n)+1 \rangle) \\
&= \frac{A_0}{2} \left(\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \middle| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \middle| -\frac{2}{3}, \frac{2}{3} \right\rangle \right) = \frac{A_0}{2}
\end{aligned}$$

Burada, üç noktalama ile belirtildiği gibi, ikinci dereceden enerji terimleri ihmal edilmiştir. Türetilen C1, C2, C2', C1' ve C3 matris elemanları kullanılarak spin hamiltonyen matrisi oluşturulur:

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
\langle \alpha(e), \alpha(n) | \\
\langle \alpha(e), \beta(n) | \\
\langle \beta(e), \alpha(n) | \\
\langle \beta(e), \beta(n) |
\end{array}
\begin{array}{c}
| \alpha(e), \alpha(n) \rangle \quad | \alpha(e), \beta(n) \rangle \quad | \beta(e), \alpha(n) \rangle \quad | \beta(e), \beta(n) \rangle \\
\left[\begin{array}{cccc}
C1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & C2 & C3 & 0 \\
0 & C3 & C2' & 0 \\
0 & 0 & 0 & C1'
\end{array} \right]
\end{array}
\end{array} \quad (2.60)$$

Bu enerji matrisi, köşegen boyunca iki bloğa ayrılıp determinantları ("seküler determinant" denir) sıfıra eşitlenir ve çözülürse, dört durumun enerji değerleri bulunur.

• 1. Matris, Determinantı ve Durum Enerjileri:

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
\langle \alpha(e), \alpha(n) | \\
\langle \beta(e), \beta(n) |
\end{array}
\begin{array}{c}
| \alpha(e), \alpha(n) \rangle \quad | \beta(e), \beta(n) \rangle \\
\left[\begin{array}{cc}
C1 & 0 \\
0 & C1'
\end{array} \right]
\end{array}
\end{array} \quad (2.61.a)$$

$$\begin{vmatrix} C1-U & 0 \\ 0 & C1'-U \end{vmatrix} = 0 \quad (2.61.b)$$

$$U_{\alpha(e)\alpha(n)} = \frac{1}{2} g \beta_e H - \frac{1}{2} g_n \beta_n H + \frac{A_0}{4} + \dots \quad (2.61.c)$$

$$U_{\beta(e)\beta(n)} = -\frac{1}{2} g \beta_e H + \frac{1}{2} g_n \beta_n H + \frac{A_0}{4} + \dots \quad (2.61.d)$$

• 2. Matris, Determinantı ve Durum Enerjileri:

$$\begin{array}{c} |\alpha(e), \beta(n)\rangle \quad |\beta(e), \alpha(n)\rangle \\ \langle \alpha(e), \beta(n)| \left[\begin{array}{cc} C2 & C3 \\ C3 & C2' \end{array} \right] \\ \langle \beta(e), \alpha(n)| \end{array} \quad (2.62.a)$$

$$\begin{vmatrix} C2-U & C3 \\ C3 & C2'-U \end{vmatrix} = 0 \quad (2.62.b)$$

$$U_{\alpha(e)\beta(n)} = \frac{1}{2} \left[(g\beta_e + g_n\beta_n)^2 H^2 + A_0^2 \right]^{1/2} - \frac{A_0}{4} \quad (2.62.c)$$

$$U_{\beta(e)\alpha(n)} = -\frac{1}{2} \left[(g\beta_e + g_n\beta_n)^2 H^2 + A_0^2 \right]^{1/2} - \frac{A_0}{4} \quad (2.62.d)$$

Denklem (2.58) yerine denklem (2.56) baz alınarak spin hamiltonyen matrisi çözüldüğünde daha sade enerji formülü bulunur:

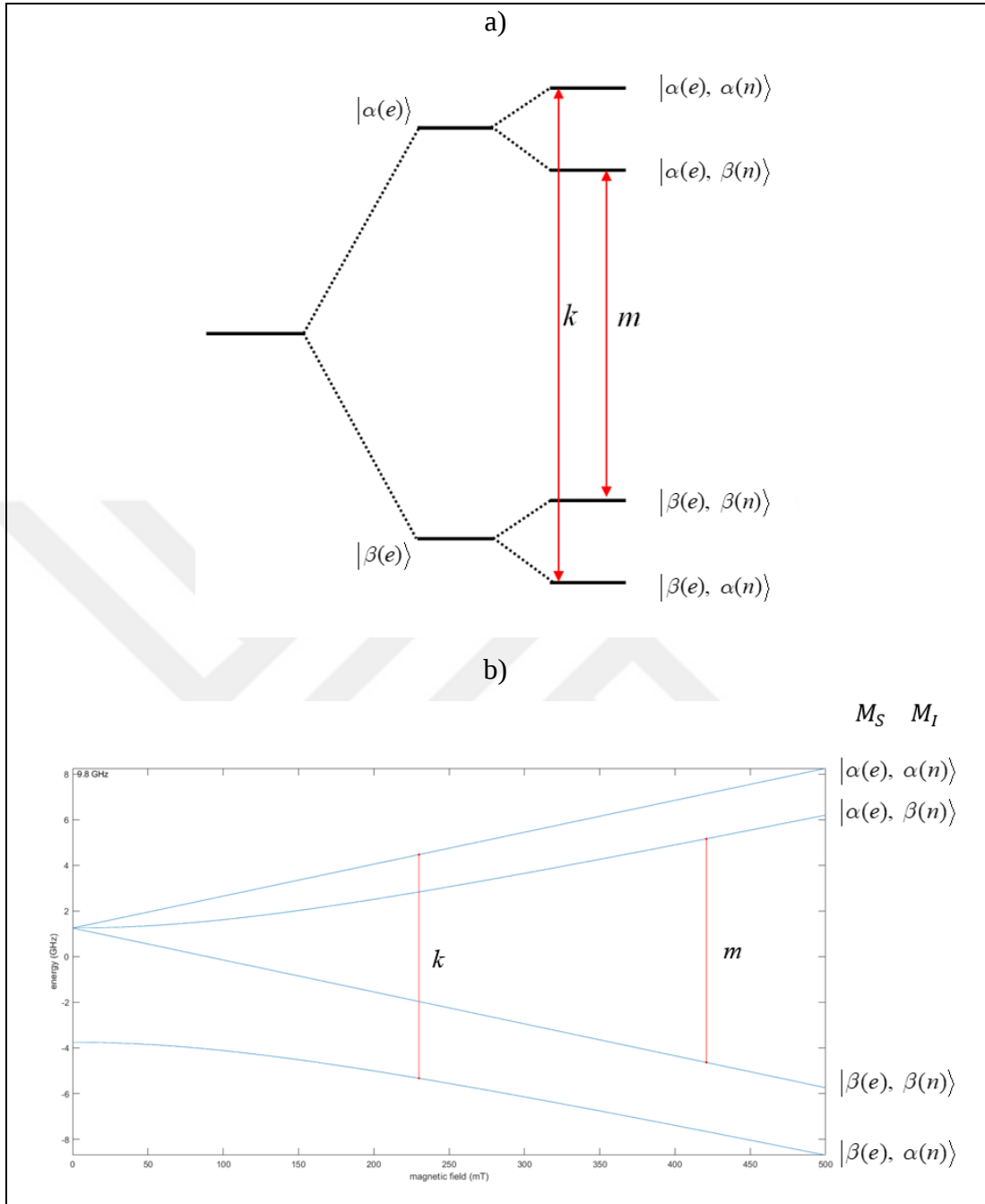
$$U_{\alpha(e)\beta(n)} = \frac{1}{2} g\beta_e H + \frac{1}{2} g_n\beta_n H - \frac{A_0}{4} + \dots \quad (2.63.a)$$

$$U_{\beta(e)\alpha(n)} = -\frac{1}{2} g\beta_e H - \frac{1}{2} g_n\beta_n H - \frac{A_0}{4} + \dots \quad (2.63.b)$$

Enerji seviyeleri ve EPR geçişleri gözlemlemek için uygulanan dış manyetik alan sabitken frekans taranır (Şekil 2.25.a) veya frekans sabit tutulup manyetik alan taranır (Şekil 2.25.b). $A_0 \neq 0$ durumunda, frekans sabitken iki ayrı manyetik alan değerinde, manyetik alan sabitken iki ayrı frekans değerinde EPR geçişleri meydana gelir. Bu EPR geçişleri aşağıda verilen seçim kurallarına (selection rules) uymaktadır:

$$\Delta M_s = \pm 1 \quad (2.64.a)$$

$$\Delta M_l = 0 \quad (2.64.b)$$



Şekil 2.25: Çiftlenmemiş bir elektron ve bir çekirdeğe ($I=1/2$) sahip sistemin enerji seviyeleri (mesela, hidrojen atomu). a) Yeterince yüksek sabit bir manyetik alanda, frekansın (ν) taranmasıyla oluşan k, m EPR geçişleri. b) Manyetik alanın fonksiyonu olarak frekans (ν) sabitken oluşan k, m EPR geçişleri. Durum vektörleri şekillerin sağ tarafında gösterilmiştir. Frekans sabit olduğu durumda EPR geçiş eğrileri EasySpin programıyla hesaplandı ve çizdirildi (Ek-C).

Seçim kuralı kullanılarak iki izinli EPR geçişlerine ait enerjiler eşitlik (2.61.c-d) ve (2.63.a-b) 'den elde edilir:

$$\Delta U_1 = U_{\alpha(e)\alpha(n)} - U_{\beta(e)\alpha(n)} = g\beta_e H + \frac{A_0}{2} \quad (2.65.a)$$

$$\Delta U_2 = U_{\alpha(e)\beta(n)} - U_{\beta(e)\beta(n)} = g\beta_e H - \frac{A_0}{2} \quad (2.65.b)$$

Şekil 2.25.b incelendiğinde $A_0 = 0$ durumu için, daha önce Şekil 2.14’de gösterildiği gibi, $H' = h\nu/g\beta_e$ değerinde tek EPR geçişi meydana gelir. $A_0 \neq 0$ durumunda, eşitlik (2.26) kullanılarak iki farklı manyetik alan değerinde EPR geçişleri bulunur:

$$B_k = \frac{h\nu}{g\beta_e} - \frac{A_0}{2g\beta_e} + \dots \quad (M_I = +\frac{1}{2}) \quad (2.66.a)$$

$$B_m = \frac{h\nu}{g\beta_e} + \frac{A_0}{2g\beta_e} + \dots \quad (M_I = -\frac{1}{2}) \quad (2.66.b)$$

ve rezonans denklemi:

$$h\nu = g\beta_e [H + (\frac{g_e}{g})a_0 M_I] + \dots \quad (M_I = -\frac{1}{2}) \quad (2.67)$$

olur. Burada,

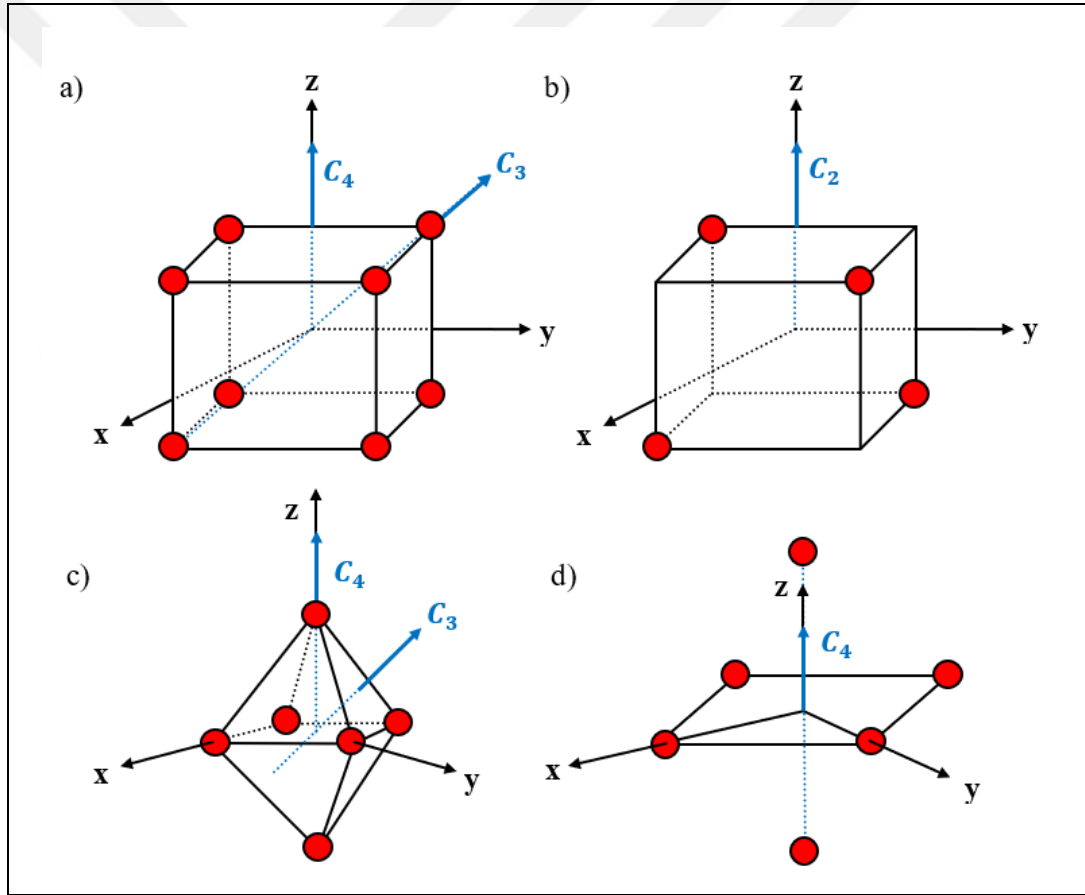
$$a_0 = \frac{A_0}{g\beta_e} \quad (2.68)$$

ifadesi *aşırı ince yarımlama sabiti*’dir. (g_e/g) oranı ‘kimyasal kayma düzeltmesini’ temsil eder. Birinci dereceden çözüm için, aşırı ince yapı yarımlama parametresi $(g_e/g) a_0$ olur [77].

2.3.6 Kristal Alan ve Geçiş Element İyonları

2.3.6.1 Kristal Alan Potansiyeli ve Eşdeğer Steven Operatörleri

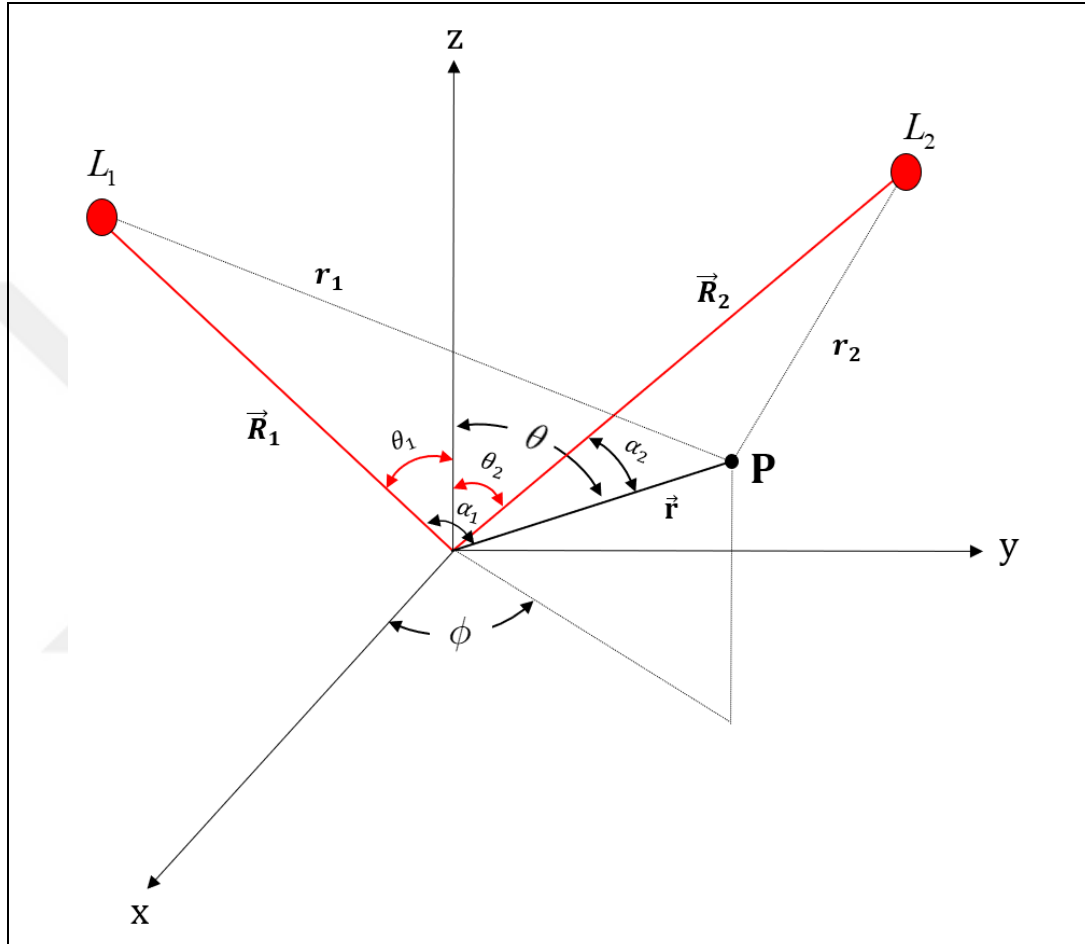
Eşleşmemiş elektrona sahip pozitif yüklü manyetik iyonun (veya geçiş metal iyonu), çevresindeki negatif yüklü iyonlar tarafından maruz kaldığı elektrik alana “*kristal alan*” veya “*ligand alanı*” denir [84]. Eşleşmemiş elektronlu atomu çevreleyen komşu iyonlara *ligand* denir. Şekil 2.26’da ligand’ların oluşturduğu kübik, tetrahedral, oktahedral, kare düzlemsel koordinasyonun yük dağılımları ve simetrileri gösterilmiştir.



Şekil 2.26: Ligandların manyetik geçiş element iyonu etrafında oluşturdukları koordinasyon. a) kübik b) tetrahedral c) oktahedral ve d) kare düzlemsel + eksensel simetri.

Kristal-alan teorisinde, ligand’lar merkezdeki atomun d-orbitallerine etki eden nokta yükler olarak düşünülür. Bu ise, yerel ‘Stark etkisi’ne [85](sy494) ve d-

seviyelerindeki yarılmaya neden olur. Manyetik alan varlığında bir manyetik atomdaki temel durum, $(2J+1)$ kat dejenere (degeneracy) olduğu gibi, elektrik alan varlığında da dejenere olur. Dolayısıyla, nokta yük etrafındaki kristal alan bahse konu olan bileşiğin manyetik özelliğinde değişikliğe neden olur. Manyetik özellikteki değişimi türetebilmek için, 'kristal-alan etkileşim Hamiltonyeni' açıkça çözülmelidir.



Şekil 2.27: Ligandların koordinat eksen sisteminin merkezindeki pozitif iyon göre konumları. P, kristal alan potansiyelini tanımlamak için seçilmiş keyfi bir noktadır.

Bir kristaldeki ligandların pozitif iyon göre pozisyonları ve eksen sistemi Şekil 2.27'de gösterilmiştir. N adet negatif yükün, merkezde oluşturduğu elektriksel potansiyel

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{r_i} \quad (2.69)$$

Burada, r_i , i'nci iyondan orijine olan uzaklıktır. Koordinasyon (veya ligand grubu) merkezini referans noktası olarak seçmek tercih edilir. Şekil 2.27'de xyz eksen sistemdeki orijin, referans noktası olarak seçilmiştir. θ , θ_1 ve θ_2 sırasıyla z-ekseni ile $\vec{r}$, $\vec{R}_1$ ve $\vec{R}_2$ vektörleri arasındaki açılardır. α_1 , α_2 ve α_i sırasıyla $\vec{r}$ vektörü ile $\vec{R}_1$, $\vec{R}_2$ ve $\vec{R}_i$ arasındaki açılardır. P-noktasındaki potansiyel,

$$V = \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_i}{R_i} \right) \left[1 + \left(\frac{r}{R_i} \right)^2 - 2 \frac{r}{R_i} \cos \alpha_i \right]^{-1/2} \quad (2.70)$$

olarak belirlenir. Kristal alan çalışmalarında genellikle P noktası ligand'dan ziyade orijine yakındır. Dolayısıyla, r/R_i oranının çok küçük değerleri için eşitlik (2.70)'i seriye açarsak,

$$V = \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_i}{R_i} \right) \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R_i} \right)^l P_l(\cos \alpha_i) \quad (2.71)$$

ifadesi bulunur. Burada, $P_l(\cos \alpha_i)$ l'nci dereceden *legendre polinomları*dır. Bu terim *küresel harmonik teoremi* kullanılarak polar koordinatlarda yazılabilir:

$$P_l(\cos \alpha_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_{l(\theta_i, \phi_i)}^{-m} Y_{l(\theta, \phi)}^m \quad (2.72)$$

Burada geçen küresel harmonikler, *tesseral harmonik* denilen $Z_{l,m(\theta,\phi)}$, reel küresel harmoniklerle aşağıdaki gibi ilişkilidir:

$$Z_{l0} = Y_{l0} \quad (2.73.a)$$

$$Z_{lm}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_l^{-m} + (-1)^m Y_l^m] \quad (2.73.b)$$

$$Z_{lm}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_l^{-m} - (-1)^m Y_l^m] \quad (2.73.c)$$

Burada $m > 0$, c ve s indisleri sırasıyla kosinüs ve sinüs fonksiyonlarını temsil etmektedir. Bu durumda,

$$Z_{l0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (2.74.a)$$

$$Z_{lm}^c = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \cos m\phi \quad (2.74.b)$$

$$Z_{lm}^s = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \sin m\phi \quad (2.74.c)$$

Burada “*associated Legendre polinomları*” olarak bilinen P_l^m , θ ’nın fonksiyonudur. Kristal alan hesaplamalarında sıklıkla kullanılan *tesseral harmonikler* Ek-H’de listelenmiştir. Bu bağıntılar kullanılarak, kristal alan potansiyeli aşağıdaki gibi elde edilir:

$$V_{(r,\theta,\phi)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l r^l A_{lm} Z_{lm}(\theta,\phi) \quad (2.75)$$

yukarıdaki Z_{lm}^c , Z_{lm}^s ve Z_{l0} terimleri $l > 0$ için geçerlidir. Birçok durumda, N tane özdeş en yakın komşu ligandlar, geçiş metal iyonundan eşit uzaklıkta (R) konumlanmıştır. Dolayısıyla,

$$A_{lm}^c = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{q}{R^{l+1}} \sum_{i=1}^N Z_{lm}^c(\theta_i, \phi_i) \quad (2.76)$$

ifadesi türetilir. Burada toplam sembolü geometrik faktörü oluşturmaktadır. Benzer şekilde A_{l0} ve A_{lm}^s ifadeleri türetilir. Eşitlik (2.75) kullanılarak, Şekil 2.26’da gösterilen kübik, tetrahedral ve oktahedral yapılar için potansiyel formülleri sırasıyla aşağıdaki gibi yazılır:

$$V_c = \frac{8Ze}{R} - \frac{56\sqrt{\pi}}{27} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) \quad (2.77.a)$$

$$V_t = \frac{4Ze}{R} - \frac{28\sqrt{\pi}}{27} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) \quad (2.77.b)$$

$$V_t = \frac{6Ze}{R} + \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{Ze}{R^5} \right) r^4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) \quad (2.77.c)$$

Kristal alan potansiyellerini küresel veya kartezyan koordinatlarla ifade etmek, doğrudan çarpım metotları için uygun form değildir. Bu nedenle, potansiyel ve Hamiltonyenleri, *Wigner-Eckart* teoremine dayalı özdeş açısal momentum operatörleri ile tanımlanır. Açısal momentum operatörlerinin özel birleşimi $\hat{O}_k^q$ Eşdeğer Steven Operatörüyle temsil edilir. Kristal alan teorisinde sıklıkla gerek duyulan eşdeğer operatörler Tablo 2.3’de verilmiştir [69](sy599). Bu operatörler kullanılarak, eşitlik (2.75)’deki potansiyel için j tane elektrona karşılık gelen kristal alan Hamiltonyeni oluşturulur:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA} = e \sum_j V_{(r_j \theta_j \phi_j)} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q \quad (2.78)$$

Burada her bir $\hat{O}_k^q$ operatörü ve ona karşılık gelen bir B_k^q katsayısına sahiptir. Simetri derecesi yüksek olan atomik konumlarda, eşitlik (2.78) açılımındaki terim sayısı azalacaktır. Kristal alan açılımındaki terim sayısı geçiş metali elektronik konfigürasyonu ile sınırlandırılmıştır. Yukarıdaki denklemde l her bir elektronun orbital kuantum sayısıdır ve k ’nin maksimum değeri $2l$ ’ye eşittir. d-elektronları için $l=2$ ve f-elektronları için $l=3$ ’tür. Dolayısıyla, d ve f kabuk elektronları için kristal alan Hamiltonyenleri:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA} = \sum_{k=2,4} \sum_{q=0}^k B_k^q \hat{O}_k^q \quad (\text{d-elektronları için}) \quad (2.79.a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=0}^k B_k^q \hat{O}_k^q \quad (\text{f-elektronları için}) \quad (2.79.b)$$

Tablo 2.3: Eşdeğer Steven Operatörleri

$$\begin{aligned} \hat{O}_2^0 &= [3\hat{J}_z^2 - J(J+1)], \\ \hat{O}_2^2 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2), \\ \hat{O}_4^0 &= [35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)\hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3\hat{J}^2(J+1)^2], \\ \hat{O}_4^2 &= \frac{1}{4}\{[7\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5](\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \\ &\quad [7\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5]\}, \\ \hat{O}_4^3 &= \frac{1}{4}[\hat{J}_z(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)\hat{J}_z], \\ \hat{O}_4^4 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4), \\ \hat{O}_6^0 &= [231\hat{J}_z^6 - 315J(J+1)\hat{J}_z^4 + 735\hat{J}_z^4 + 105J^2(J+1)^2\hat{J}_z^2 \\ &\quad - 525J(J+1)\hat{J}_z^2 + 294\hat{J}_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 \\ &\quad - 60J(J+1)], \\ \hat{O}_6^2 &= \frac{1}{4}\{[33\hat{J}_z^4 - 18\hat{J}_z^2J(J+1) - 123\hat{J}_z^2 + J^2(J+1)^2 \\ &\quad + 10J(J+1) + 102](\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)[33\hat{J}_z^4 - 18\hat{J}_z^2 \\ &\quad J(J+1) - 123\hat{J}_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102]\}, \\ \hat{O}_6^3 &= \frac{1}{4}[(11\hat{J}_z^3 - 3\hat{J}_zJ(J+1) - 59\hat{J}_z)(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)(11\hat{J}_z^3 \\ &\quad - 3\hat{J}_zJ(J+1) - 59\hat{J}_z)], \\ \hat{O}_6^4 &= \frac{1}{4}[(11\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 38)(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) + (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4)(11\hat{J}_z^2 \\ &\quad - J(J+1) - 38)], \\ \hat{O}_6^6 &= \frac{1}{2}[(\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6)]. \end{aligned}$$

Bu eşitliklerde, $B_0^0 \hat{O}_k^q$ terimi sadece enerjinin sıfır noktasını etkilediği için ihmal edilebilir. d-elektronları için sırasıyla kübik/oktahedral ve hekzagonal potansiyel için Hamiltonyenler,

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA}(\text{Kübik}) = B_4(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) \quad (2.80.a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA}(\text{Hekzagonal}) = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 \quad (2.80.b)$$

olur. Kübik potansiyel için belirtilen Hamiltonyen'de B_4^0 yerine B_4 yazılarak gösterim (notasyon) sadeleştirilmiştir. Eğer d-elektronları için kübik/oktahedral yapının

simetrisi *bozuluma* (distortion) uğramış ise, eşdeğer operatörün Hamiltonyeni aşağıdaki gibi genel forma sahiptir:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA} = \sum_{k=2,4} \sum_{q=0}^k [B_{k,Kubik}^q + B_{k,Boz}^q] \cdot \hat{O}_k^q \quad (2.81)$$

Bu formül içindeki $B_{k,Boz}^q$ terimi kübik/oktahedral simetriden bozulumu temsil etmektedir. Eşitlik (2.81)'in sırasıyla tetragonal, trigonal ve ortorombik bozuluma uğramış biçimi,

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA}(Tetragonal) = B_4(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + B_{2B}^0\hat{O}_2^0 + B_{4B}^0\hat{O}_4^0 \quad (2.82.a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA}(Trigonal) = -\frac{2}{3}B_4(\hat{O}_4^0 + 20\sqrt{2}\hat{O}_4^3) + B_{2B}^0\hat{O}_2^0 + B_{4B}^0\hat{O}_4^0 \quad (2.82.b)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{KA}(Ortorombik) = B_2^0\hat{O}_2^0 + B_2^2\hat{O}_2^2 + B_4^0\hat{O}_4^0 + B_4^2\hat{O}_4^2 + B_4^4\hat{O}_4^4 \quad (2.82.c)$$

şeklinde verilir [86](sy136). Bu ifadeler f-elektronları için türetilmek istendiğinde, k=6 olduğu durumlardaki terimler eklenmelidir.

2.3.6.2 Kristal Alanda Geçiş Metal İyonun Enerji Seviyeleri

Kristal alan altındaki d-elektronlarının potansiyel enerjisi bra[k]ket yöntemi ($\langle J, M_J | \hat{\mathcal{H}}_{Okt} | J, M_J \rangle$) kullanılarak hesaplanabilir. Buradaki, $\hat{\mathcal{H}}_{Okt}$ Hamiltonyeni kübik potansiyel operatörü (V_{kub}) içermektedir. Kübik simetrlili yapının Hamiltonyeni açık bir şekilde, Tablo 2.3'deki $\hat{O}_4^0$ ve $\hat{O}_4^4$ operatörlerin eşitlik (2.80.a)'da yerine koyulmasıyla bulunur:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{Kub} = B_4 & \left[35\hat{L}_z^4 - 30L(L+1)\hat{L}_z^2 + 25L^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2 \right. \\ & \left. + 5/2(\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4) \right] \end{aligned} \quad (2.83)$$

Tablo 2.4: $3d^n$ iyonların temel-durum terimleri

d -elektron sayısı	Temel Durum			Dejenere orbital	Terim	Örnek İyonlar
	S	L	J			
1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	5	$^2D_{3/2}$	$\text{Sc}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}, \text{Cr}^{5+}$
2	1	3	2	7	3F_2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{4+}$
3	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	7	$^4F_{3/2}$	$\text{Ti}^+, \text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$
4	2	2	0	5	5D_0	$\text{V}^+, \text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{4+}$
5	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	1	$^6S_{5/2}$	$\text{Cr}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{4+}$
6	2	2	4	5	5D_4	$\text{Mn}^+, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$
7	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	7	$^4F_{9/2}$	$\text{Fe}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$
8	1	3	4	7	3F_4	$\text{Fe}^0, \text{Co}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{3+}$
9	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	5	$^2D_{5/2}$	$\text{Ni}^+, \text{Cu}^{2+}$

Tablo 2.3'deki $\hat{J}$ toplam açısal momentum yerine burada $\hat{L}$ yörünge açısal momentumu kullanılmıştır. $3d^n$ iyonların temel-durum terimleri, son yörüngedeki elektron sayıları, orbital dejenerasyon sayıları ve örnek iyonlar Tablo 2.4'de verilmiştir. s, p, d, f küçük alfabe simgeleri, $l = 0, 1\hbar, 2\hbar, 3\hbar$ kuantum sayılı tek elektronun orbital momentumunu temsil ettiği bilinmektedir. S, P, D, F büyük alfabe simgeleri ise, $L = 0, 1\hbar, 2\hbar, 3\hbar$ kuantum sayılı tüm atomun orbital momentumunu temsil etmektedir [81](sy273). D-durumu ($L=2, S=1/2, J=3/2$ (veya $J=5/2$), $3d^1$ (veya $3d^9$)) için denklem (2.83) :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Küb}} = B_4 [35\hat{L}_z^4 - 155\hat{L}_z^2 + 72\hat{I} + 5/2(\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4)] \quad (2.84)$$

denkleminde dönüşür. Burada $\hat{I}$, 5×5 matristir. Bu Hamiltonyeni çözebilmek için, öncelikli olarak $\hat{L}_+^4$, $\hat{L}_-^4$, $\hat{L}_z^4$ ve $\hat{L}_z^2$ operatörlerin $|L, m\rangle$ ket vektörüne uygulanmasıyla oluşan matrislerini bulmak gerekir:

$$\begin{aligned} \hat{L}_+^4 |L, m\rangle &= \hat{L}_+^3 \hat{L}_+ |L, m\rangle \\ &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \hat{L}_+^2 |L, m+1\rangle \\ &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \sqrt{L(L+1) - (m+1)(m+2)} \hat{L}_+ |L, m+2\rangle \\ &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \sqrt{L(L+1) - (m+1)(m+2)} \\ &\quad \sqrt{L(L+1) - (m+2)(m+3)} \hat{L}_+ |L, m+3\rangle \\ &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \sqrt{L(L+1) - (m+1)(m+2)} \\ &\quad \sqrt{L(L+1) - (m+2)(m+3)} \sqrt{L(L+1) - (m+3)(m+4)} |L, m+4\rangle \end{aligned} \quad (2.85)$$

L_+^4 matrisi:

$$\begin{array}{c}
 |2, 2\rangle \quad |2, 1\rangle \quad |2, 0\rangle \quad |2, -1\rangle \quad |2, -2\rangle \\
 \begin{array}{c}
 \langle 2, 2| \\
 \langle 2, 1| \\
 \langle 2, 0| \\
 \langle 2, -1| \\
 \langle 2, -2|
 \end{array}
 \left[\begin{array}{ccccc}
 0 & 0 & 0 & 0 & a_{51} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right]
 \end{array} \quad (2.86)$$

Eşitlik (2.85) kullanılarak L_+^4 'ndeki a_{51} elemanı bulunur:

$$\begin{aligned}
 a_{51} &= \langle 2, 2 | \hat{L}_+^4 | 2, -2 \rangle \\
 &= \langle 2, 2 | \sqrt{2.3 - (-2).(-1)} \sqrt{2.3 - (-1).0} \sqrt{2.3 - 0.1} \sqrt{2.3 - 1.2} | 2, -2 + 4 \rangle \\
 &= \langle 2, 2 | 2.\sqrt{6}.\sqrt{6}.2 | 2, 2 \rangle \\
 &= 24
 \end{aligned} \quad (2.87)$$

Benzer şekilde,

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_-^4 |L, m\rangle &= \sqrt{L(L+1) - m(m-1)} \sqrt{L(L+1) - (m-1)(m-2)} \\
 &\quad \cdot \sqrt{L(L+1) - (m-2)(m-3)} \sqrt{L(L+1) - (m-3)(m-4)} |L, m-4\rangle
 \end{aligned} \quad (2.88)$$

L_-^4 matrisi:

$$\begin{array}{c}
 |2, 2\rangle \quad |2, 1\rangle \quad |2, 0\rangle \quad |2, -1\rangle \quad |2, -2\rangle \\
 \begin{array}{c}
 \langle 2, 2| \\
 \langle 2, 1| \\
 \langle 2, 0| \\
 \langle 2, -1| \\
 \langle 2, -2|
 \end{array}
 \left[\begin{array}{ccccc}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 a_{15} & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right]
 \end{array} \quad (2.89)$$

Denklem (2.88) kullanılarak L_-^4 'nin a_{15} elemanı bulunur:

$$\begin{aligned}
a_{15} &= \langle 2, -2 | \hat{L}_-^4 | 2, 2 \rangle \\
&= \langle 2, -2 | \sqrt{2.3-2.1}\sqrt{2.3-1.0}\sqrt{2.3-0.(-1)}\sqrt{2.3-(-1).(-2)} | 2, 2-4 \rangle \\
&= \langle 2, -2 | 2.\sqrt{6}.\sqrt{6}.2 | 2, -2 \rangle \\
&= 24
\end{aligned} \tag{2.90}$$

Denklem (2.12.e) yardımıyla L_z^4 ve L_z^2 matrisleri sırasıyla aşağıdaki gibi bulunur:

$$L_z^4 = \begin{pmatrix} 16 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 16 \end{pmatrix} \tag{2.91}$$

$$L_z^2 = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \tag{2.92}$$

Çözömlenen tüm matrisler ($L_+^4, L_-^4, L_z^4, L_z^2$ ve 5x5 boyutlu $\hat{I}$ birim matrisi) eşitlik (2.84)'deki Hamiltonyenin çözümünde kullanıldığında, aşağıdaki matris form bulunur:

$$\mathcal{H}_{Küb} = 12B_4 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 5 \\ 0 & -4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.93}$$

Bu matrisin çözümü için, matris eşitlik (2.60)'dakine benzer şekilde, $|\hat{H}_{Küb} - U\hat{I}|$ seküler determinantı:

$$\begin{vmatrix} 12B_4 - U & 60B_4 \\ 60B_4 & 12B_4 - U \end{vmatrix} = 0 \tag{2.94}$$

olarak yazılır. Bu determinantın iki kökü vardır. Böylece, $\hat{H}_{Küb}$ için özdeğer ve karşılık gelen özfonksiyonları elde edilir:

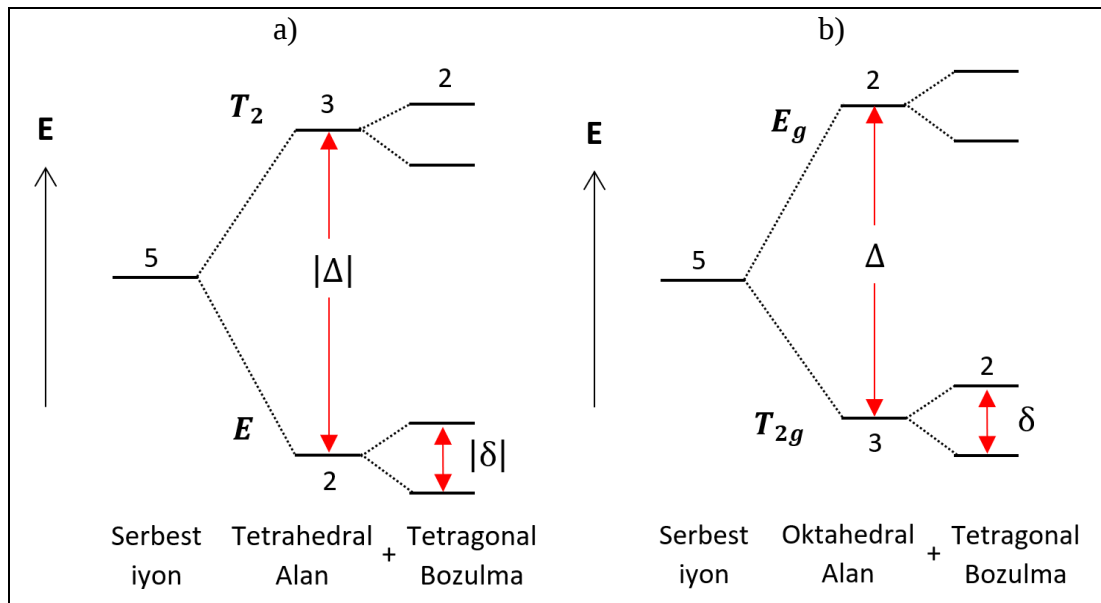
$$\text{Öz değer-1: } U(E_g) = +72B_4 = +\frac{3\Delta}{5} \quad (\text{iki kat dejenerasyon}) \quad (2.95.a)$$

$$\text{Öz fonksiyonlar-1: } |2,0\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,2\rangle + |2,-2\rangle) \quad (2.95.b)$$

$$\text{Öz değer-2: } U(T_{2g}) = -48B_4 = -\frac{2\Delta}{5} \quad (\text{üç kat dejenerasyon}) \quad (2.95.c)$$

$$\text{Öz fonksiyonlar-2: } |2,1\rangle, |2,-1\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,2\rangle - |2,-2\rangle) \quad (2.95.c)$$

Burada, toplu olarak iki kat (doublet) ve üç kat (triplet) dejenerasyon durumlarını temsil etmek için sırasıyla, E_g ve T_{2g} sembolleri kullanılır. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark $\Delta (= U(E_g) - U(T_{2g}) = 120B_4)$ ile gösterilir.



Şekil 2.28: D-durum iyonları ($3d^1/3d^6$) için a) tetrahedral ve b) oktahedral kristal alan altında enerji yarıлма diyagramları. İkinci aşamada, tetragonal bozulma sonrası enerji seviyeleri gösterilmiştir.

Tetragonal bozuluma uğramış kübik/tetrahedral alan altında $3d^1/3d^6$ iyonları veya oktahedral alan altında $3d^9/3d^4$ iyonları için D-durumun enerji yarılma diyagramı Şekil 2.28.a)'da verilmiştir. Diğer taraftan, tetrahedral bozuluma uğramış oktahedral alan altında $3d^1/3d^6$ iyonları veya kübik/tetrahedral alan altında $3d^9/3d^4$ iyonları için D-durumun enerji yarılma diyagramı Şekil 2.28.b)'de verilmiştir

Tetragonal bozuluma uğrayan tetrahedral/kübik veya oktahedral yapılar için, (2.82.a) formülündeki düşük simetrlili terimler kullanılabilir. Burada kullanılan $B_{2B}^0 \hat{O}_2^0$ terimi, Tablo 2.3'de verilen $(3L_z^2 - 6)$ fonksiyonunu içermektedir. Eşitlik (2.82.a)'daki $B_{4B}^0 \hat{O}_4^0$ terimi ise, eşitlik (2.80.a)'da verilen $B_4 \hat{O}_4^0$ terimiyle özdeştir, fakat $(|B_{4B}^0| \ll |B_4|)$. Dolayısıyla, Tablo 2.3'deki operatörler eşitlik (2.82.a)'da yerine yazılıp tetragonal bozulum terimleri açılırsa;

$$\hat{\mathcal{H}}_{Tet} = B_{2B} \left[3\hat{L}_z^2 - L(L+1) \right] + B_{4B} \left[35\hat{L}_z^4 - 30L(L+1)\hat{L}_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2 \right] \quad (2.96)$$

bulunur. D-durumu için $L=2$ ve daha önce hesaplanan L_z^4 ve L_z^2 matrisleri (2.96) eşitliğinde kullanıldığında,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{Tet} &= B_{2B}^0 \begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} + B_{4B}^0 \begin{pmatrix} 12 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -48 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 72 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -48 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 12 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 6B_{2B}^0 + 12B_{4B}^0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3B_{2B}^0 - 48B_{4B}^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -6B_{2B}^0 + 72B_{4B}^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3B_{2B}^0 - 48B_{4B}^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6B_{2B}^0 - 48B_{4B}^0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.97)$$

tetragonal bozulum matrisi bulunur. Bu matris, eşitlik (2.93)'teki $\hat{H}_{Kub}$ 'e ait matris ile toplandığında, eşitlik (2.82.a)'daki kübik kristal alan altında tetragonal bozuluma uğrayan D-durumunun matrisi bulunur, $\hat{\mathcal{H}}_{KA}(Tetragonal)$:

$$\begin{pmatrix}
12B_4 + 6B_{2B}^0 & 0 & 0 & 0 & 60B_4 \\
+12B_{4B}^0 & & & & \\
0 & -48B_4 - 3B_{2B}^0 & 0 & 0 & 0 \\
& -48B_{4B}^0 & & & \\
0 & 0 & 72B_4 - 6B_{2B}^0 & 0 & 0 \\
& & +72B_{4B}^0 & & \\
0 & 0 & 0 & -48B_4 - 3B_{2B}^0 & 0 \\
& & & -48B_{4B}^0 & \\
60B_4 & 0 & 0 & 0 & 12B_4 + 6B_{2B}^0 \\
& & & & +12B_{4B}^0
\end{pmatrix} \quad (2.98)$$

Bu matris, (2.93)'dekine benzer şekilde çözüldüğünde özdeğer ve karşılık gelen özfonksiyonları bulunur:

$$\text{Öz değer-1: } U(B_{1g}) = +\frac{3\Delta}{5} + 6B_2^0 + 12B_4^0 \quad (\text{tek kat}) \quad (2.99.a)$$

$$\text{Öz fonksiyon-1: } \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,2\rangle + |2,-2\rangle) \quad (2.99.b)$$

$$\text{Öz değer-2: } U(A_{1g}) = +\frac{3\Delta}{5} - 6B_2^0 + 72B_4^0 \quad (\text{tek kat}) \quad (2.99.c)$$

$$\text{Öz fonksiyon-2: } |2,0\rangle \quad (2.99.d)$$

$$\text{Öz değer-3: } U(B_{2g}) = -\frac{2\Delta}{5} + 6B_2^0 + 12B_4^0 \quad (\text{tek kat}) \quad (2.99.e)$$

$$\text{Öz fonksiyonlar-3: } \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,2\rangle - |2,-2\rangle) \quad (2.99.f)$$

$$\text{Öz değer-4: } U(E_g) = -\frac{2\Delta}{5} - 3B_2^0 - 48B_4^0 \quad (\text{iki kat} \\ \text{dejenerasyon}) \quad (2.99.g)$$

$$\text{Öz fonksiyonlar-4: } |2,-1\rangle \text{ ve } -|2,1\rangle \quad (2.99.h)$$

Burada, dejenere olmayan durumlar A_{1g} , B_{1g} ve B_{2g} sembolleriyle temsil edilmiştir.

2.3.7. EasySpin Simülasyonu

EasySpin, çeşitli EPR spektrumlarının simülasyonunu yapmak ve deneysel verileri fit etmek için hazırlanmış açık kaynak MATLAB araç kutusudur (toolbox) [87]. *EasySpin* yazılımı Stefan Stoll tarafından yazılmış [88] ve yeni sürümleri devam ettirilmektedir. Bu yazılımda bir dizi fonksiyon aracılığıyla çalışan parametreler kullanıcı tarafından sisteme tanımlanır. Simülasyonun ana özelliklerini ifade etmek için üç temel argüman kullanılır: *dinamik rejim* [89] (dörde ayrılır: izotropik limit, hızlı hareket, yavaş hareket, katı limit), *spin sistemi*, *deneysel kurulum*.

İzotropik limitte, paramanyetik moleküller son derece hızlı devinirler. Bu sayede, herhangi bir anizotropik özelliğin tamamen ortalaması alınır. Tüm etkileşimlerin yalnızca izotropik kısımları gözlemlenebilir yani; izotropik g-faktörü ve izotropik aşırı ince yapı sabitleri. Spektrum, eşit genişlikte bir dizi simetrik çizgiden oluşur. Örneğin; bu durum, oda sıcaklığında düşük viskoziteli çözeltilerdeki birçok organik radikal için geçerlidir. *Katı* veya *katıhal limitte* ise, paramanyetik moleküller hareketsizdir. Ne öteleme ne de dönme hareketi vardır. ESR spektrumları, tüm etkileşimlerin tam anizotropisini ortaya çıkarır. Bu durum, genellikle toz malzemelerde, camlarda ve düşük sıcaklıklarda donmuş çözeltilerde geçerlidir. İzotropik ve katı limit rejimleri arasında, dönme hareketinin spektrumu gözle görülür şekilde etkilediği, ancak anizotropik etkileşimleri tamamen ortalamak için çok yavaş olduğu dinamik rejimler vardır. *Hızlı hareket* rejiminde, dönme hareketi belli ölçüde hızlıdır, öyle ki spektral çizgi genişlikleri büyük ölçüde çizgiden çizgiye değişmesine rağmen spektrum hala izotropik limitli bir spektruma benzer görünür. *Yavaş hareket* rejiminde, dönme difüzyonu oldukça yavaştır, böylece spektrum izotropik sınırlayıcı duruma benzerliğini kaybeder. Spektral çizgiler sezgisel olarak anlaşılmayan bir şekilde genişler ve bozulur. Dönme hareketi daha da yavaşladıkça, spektrum katı limit şekline yaklaşır.

EasySpin'de spektral simülasyon kavramının merkezinde *spin sistemi* vardır. Numunedeki spinler ve onların kendi aralarındaki çiftlenimleri hakkında tüm bilgileri

barındırır. EasySpin’de bir spin sistemi; spin kuantum sayısı (S, I), çeşitli etkileşim parametreleri - matrisleri – tensörler; bu matrisler ve tensörler için göreceli yönelim açıları ve ayrıca çizgi genişlikleriyle ilgili bir dizi alanı içeren MATLAB yapısı ile temsil edilir. Spin sistem parametreleri, EasySpin argümanı ‘Sys’ kullanılarak simülasyona girilir ve bazıları Tablo 2.5’de tanımlanmıştır.

Tablo 2.5: EasySpin ‘Sys’ argümanı fonksiyonları

Fonksiyon	Tanımı	Örnek
‘S’	Elektron spin kuantum sayısı	Sys.S= 5/2; (Bir elektron spin kuantum sayısı S=5/2 olarak atanır.)
‘Nucs’	Nükleer spin kuantum sayısı	Sys.Nucs=‘55Mn’; (Nükleer spin sayısı I=5/2 olan Mangan isotopu atanır.)
‘g’	Tüm spinlerin g-matris/tensörleri	Sys.g=[2 2.05 3]; (g-tensörü için üç asal değer, rombik g) Sys.g=[2.25 2.03]; (eksensel g) Sys.g=2.005; (isotropik g)
‘gFrame’	Moleküler eksen sisteme göre g-tensörlerin yönelimini belirler	Sys.gFrame=[0 10 0]*pi/180; (Moleküler Y _M eksenini etrafında 10° döndürülür)
‘D’	Elektron spinlerin <i>sıfır alan yarılması</i> (ZFS) tensörlerini belirler	Sys.D=[-100 -100 200]; (D-tensörü için asal değerler Dx=-100MHz, Dy=-100MHz, Dz=200MHz olarak atanır) Sys.D=[200 10]; (rombik D-tensörü, D=200MHz, E=10MHz) Sys.D=[200]; (eksensel D-tensörü, D=200MHz)
‘DFrame’	Moleküler eksen sisteme göre ZFS tensörlerin yönelimini belirler	Sys.DFrame=[10 20 0]*pi/180; (Önce Moleküler Z _M eksenini etrafında 10°, sonra yeni oluşan Y’ _M eksenini etrafında 20° döndürülür)
‘Bk’ (k=2,4,6)	Eşdeğer Steven Operatörü için B(k,q) katsayılarını belirler	Sys.B2=[0 0 560 0 0]; B ₂ ⁰ katsayısı 560MHz olarak atanır. Sys.B4=[0 132 0 0 0 0 0 0]; B ₄ ³ katsayısı 132MHz olarak atanır.
‘lw’	Yarı maksimumdaki tam çizgi genişliğini (FWHM) belirler	Sys.lw=0.5; 0.5mT FWHM Gaussian çizgi genişlemesi atanır.

Tablo 2.6: EasySpin ‘Exp’ argümanı fonksiyonları

Fonksiyon ismi	Tanımı	Örnek
Range	Manyetik alanın alt ve üst limitleri belirler. Bu alt ve üst limitler arasında manyetik alan	Exp.Range= [260 360]; (Spektrayı hesaplamak için uygulanan alt ve üst manyetik alan değerleri sırasıyla 260 ve 360mT’dir)
mwFreq	Spektrometre frekansı GHz cinsinden belirlenir.	Exp.mwFreq=’9.5’; (Mikrodalga frekansı X-bant 9.5GHz olarak atanır)
Harmonic	Dedeksiyon harmoniği. Varsayılan olarak, soğurma spektrumun birinci harmoniğini hesaplar.	Exp.Harmonic=0; (soğurma spektrumu) Exp.Harmonic=1; (birinci harmonik, varsayılan) Exp.Harmonic=2; (ikinci harmonik)
Mode	Mikrodalga manyetik alan bileşenin, statik manyetik alana göre modunu belirler.	Exp.Mode=’perpendicular’; (varsayılan) (Dik mod: mikrodalga bileşeni statik alana diktir) Exp.Mode=’perpendicular’; (Paralel mod:mikrodalga bileşeni statik alana paraleldir)
CrystalOrientation	Kristal eksen sisteminden (X_C, Y_C, Z_C) laboratuvar eksen sistemine (X_L, Y_L, Z_L) göreceli yönelim. ($C \rightarrow L$)	Exp.CrystalOrientation=[0 0 0]; (İki eksen sistemi çakışıktır) Exp.CrystalOrientation=[30 45 10]*pi/180; (Z_C etrafında 30° , sonra yeni Y'_C etrafında 45° , sonra yeni Z''_C etrafında 10° döndürülür)
CrystalSymmetry	Kristal simetriyi belirler.	Exp.CrystalSymmetry=’P21/m’; (Hermann-Mauguin sembolü birim hücrede 4 konumu bulunan uzay grubu atanır. İki konum manyetik olarak eşdeğerdir) Exp.CrystalSymmetry=’C2h’; (Aynı simetrinin Schönflies gösterimi, nokta grubu) Exp.CrystalSymmetry=’2/m’; (Hermann-Mauguin gösterimi, nokta grubu) Exp.CrystalSymmetry=’11’; (Uzay grup numarası)
MolFrame	Kristal eksen sisteminden (X_C, Y_C, Z_C) moleküler eksen sistemine (X_M, Y_M, Z_M) göreceli yönelim. ($C \rightarrow M$)	Exp.MolFrame=[0 0 0]; (İki eksen sistemi çakışıktır) Exp.MolFrame=[33 12 -76]*pi/180; (Z_M etrafında 33° , sonra yeni Y'_M etrafında 12° , sonra yeni Z''_M etrafında -76° döndürülür)
Temperature	Kelvin cinsinden spin sistemin sıcaklığını	Exp.Temperature=298; (Sıcaklık 298K, yani oda sıcaklığıdır)

Spin Hamiltonyen sisteme frekans biriminde (MHz) tanımlanır. Dolayısıyla, Hamiltonyen'in tüm enerji parametrelerinin de MHz olarak girilmesi gerekir. Bununla birlikte, tüm açılar derece olarak değil radyan birimi olarak girilmelidir.

EasySpin'de bir sistemi tanımlamak için gerekli deneysel parametreler, bir dizi fonksiyon içeren 'Exp' argümanı kullanılarak girilir. Bu argüman: mikrodalga frekansı, manyetik alan aralığı ve sıcaklık gibi standart deneysel parametreleri içerir ve Tablo 2.6'da tanımlanmıştır.

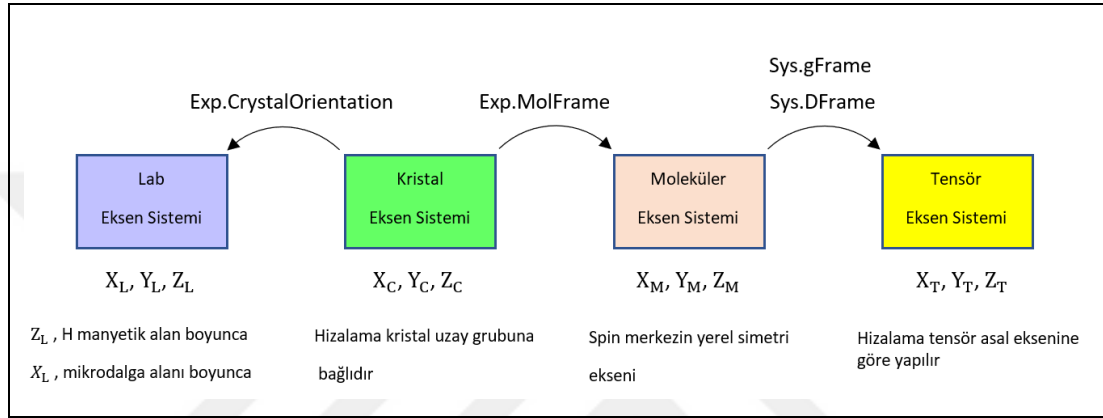
Spin sistemi ve deneysel kurulum parametreleri birçok temel EasySpin fonksiyonu tarafından kullanılır. Bu fonksiyonlardan bazıları (pepper, garlic, chili, salt, saffron, curry) ve diğer önemli fonksiyonlar Tablo 2.7'de açıklanmıştır.

EasySpin, toz spektrum yanı sıra tek kristal spektrum simülasyonu yapabilir. Toz simülasyonu için: paramanyetik merkez içindeki tüm tensörlerin yönelimi gibi spin sistem parametrelerini ve ayrıca mikrodalga frekansı, manyetik alan aralığı gibi bazı temel deneysel parametreleri belirtmek gerekir. Kristal spektrumların simülasyonu için ise: a) kristalin simetrisi, b) kristal içindeki paramanyetik merkezin yönelimi, c) spektrometreye göre kristalin yönelimi gibi bilgilerin tanımlanması gerekir. Bu amaçla, EasySpin bir dizi standart kartezyan koordinat eksen sistemi tanımlar. Numunenin ve deney ortamının geometrisini açıklamak için bu eksen sistemleri kullanıcı tarafından tanımlanmalıdır.

Tablo 2.7: EasySpin temel fonksiyonları

Fonksiyon ismi	Tanımı
'pepper'	Tozlar, donmuş çözeltiler ve tek kristaller için sd EPR spektrumlarını hesaplar
'garlic'	Bir çözeltideki radikallerin izotropik ve hızlı hareket sd EPR spektrumlarını hesaplar
'chili'	Yavaş hareket rejiminde sd EPR spektrumlarını hesaplar
'salt'	Toz ve tek kristal ENDOR spektrumlarını hesaplar
'saffron'	Toz ve tek kristallerin puls EPR spektrumlarını hesaplar
'curry'	Manyetik moment ve molar statik manyetik uygunluğu hesaplar
'resfields'	sd EPR spektrumları için: rezonans alanı, çizgi genliği ve çizgi genişliğini hesaplar
'rotatecrystal'	Kristali spektrometrenin belli bir eksenini etrafında döndürür.
'erot'	Girilen Euler açılarından dönme matrisini verir
'eulang'	Girilen dönme matrisinden Euler açılarını verir
'levelsplot'	Enerji seviye diyagramını ve rezonansları çizdirir

Şekil 2.29’da EasySpin eksen sistemleri özetlenmektedir. Dört eksen sistem türü vardır: (1) Laboratuvar, (2) kristal, (3) moleküler ve (4) tensör (her tensör için bir tane) eksen sistemleridir. Laboratuvar eksen sistemindeki kristalin yönelimi ‘Exp.CrystalOrientation’ ile ayarlanır. Kristal eksen sistemindeki bir paramanyetik merkezin/molekülün yönelimi ‘Exp.MolFrame’ ile ayarlanır. Moleküler eksen sistemindeki çeşitli tensörlerin yönelimi örneğin; ‘Sys.gFrame’, ‘Sys.DFrame’ ile ayarlanabilir.

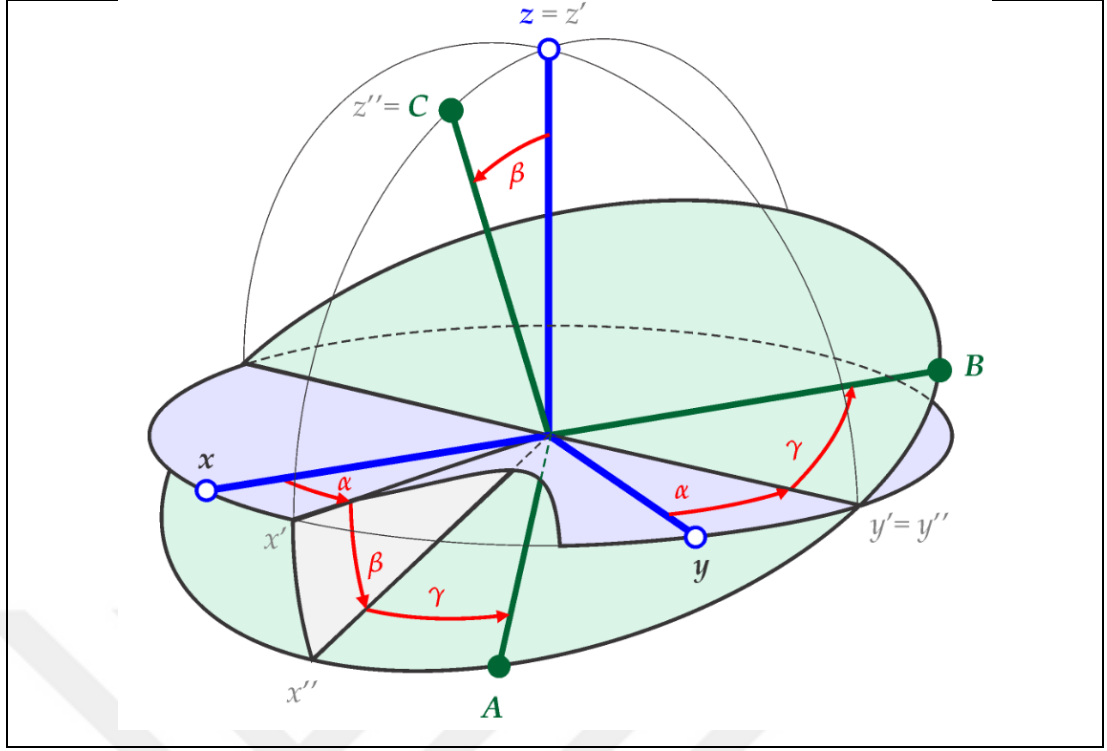


Şekil 2.29: EasySpin eksen sistemleri

Laboratuvar eksen sistemi (L) laboratuvarda sabitlidir ve üç birim vektörü X_L, Y_L, Z_L ile gösterilir. Geleneksel olarak, Z_L statik manyetik alan (H) boyuncadır. X_L ve Y_L yönleri ise, mikrodalga tetikleme moduna bağlıdır.

Kristal eksen sistemi (C), ortonormal birim vektörleri X_C, Y_C, Z_C olup kristale sabitlidir. EasySpin, kristal eksen sistemi için uzay grubunu, X-ışını kristalografisinde ise geleneksel kuralları takip eder. Mesela, monoklinik kristal simetri C2, Cs=C1h, C2h nokta grupları veya P2, Cm, P21/m *kısa Hermann-Mauguin* veya P211 (asal eksen: X_C), P121 (asal eksen: Y_C), P112 (asal eksen: Z_C) *tam Hermann-Mauguin* sembolleri ile gösterilir.

Moleküler eksen sistemi (M), paramanyetik merkez veya moleküllerin sabitlendiği referans eksen sistemidir. Moleküler eksen sisteminin yönelimini seçmek keyfidir, ancak, paramanyetik merkezin yerel simetrisine göre hizalamak en iyi yoldur.



Şekil 2.30: Eksen dönüşümleri/yönelimleri ve Euler açıları

Euler açıları, sabit koordinat sistemine göre katı cismin yönelimini tanımlamak için Leonhard Euler tarafından tanıtılan üç açıdır [90]. Yukarıda bahsi geçen eksen sistemlerin göreceli yönelimleri, Şekil 2.30’da gösterilen Euler açıları ile ifade edilir. Sağ el kuralına uyan iki ortogonal karteyen koordinat sistemi (xyz ve ABC) arasındaki yönelim, genel olarak üç Euler açısı (α , β , γ) ile parametrelendirilen reel ortogonal 3x3 döndürme matrisi (R) ile tanımlanır. Açılar, xyz ve ABC arasındaki göreceli yönelimi tarif eder. Yani; açılar, xyz koordinat sisteminin ABC koordinat sistemine hizalanmasını sağlayan ardışık üç dönüşü tanımlar:

- xyz eksen, z-ekseni etrafında saat yönünün tersine α açısı kadar döndürülür.
- $x'y'z'$ eksen, y' -ekseni etrafında saat yönünün tersine β açısı kadar döndürülür.
- $x''y''z''$, z'' -ekseni etrafında saat yönünün tersine γ açısı kadar döndürülür.

Böylece, ABC koordinat sistemi elde edilir. Bu dönüşü tanımlayan matris, her biri tek eksenli dönüşü tanımlayan üç matrisin çarpımıdır:

$$\begin{aligned}
R &= R_z(\gamma).R_y(\beta).R_x(\alpha) \\
&= \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \gamma \sin \alpha & \cos \gamma \cos \beta \sin \alpha + \sin \gamma \cos \alpha & -\cos \gamma \sin \beta \\ -\sin \gamma \cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma \sin \alpha & -\sin \gamma \cos \beta \sin \alpha + \cos \gamma \cos \alpha & \sin \gamma \sin \beta \\ \sin \beta \cos \alpha & \sin \beta \sin \alpha & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (2.100)
\end{aligned}$$

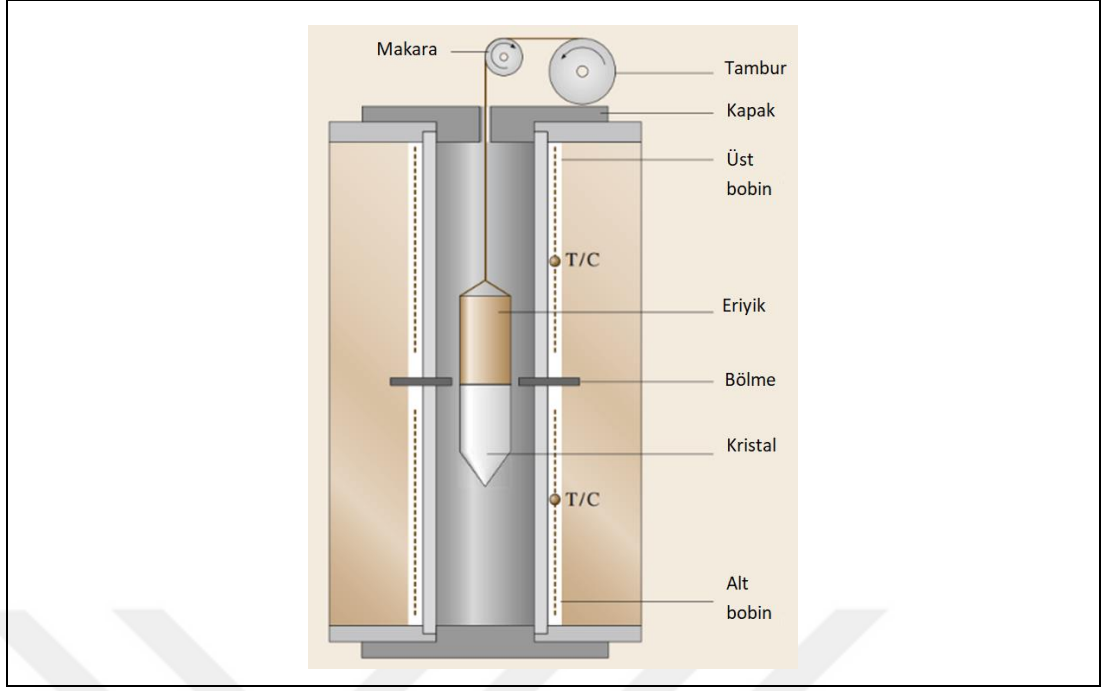
Döndürme matrisi (R), reel, simetrik ve ortogonaldır yani bu matrisin tersi transpozuna eşittir. R matrisinin determinantı +1'e eşittir. R matrisinin satırları ve sütunları basit geometrik anlamlara sahiptir. Mesela, R matrisinin ilk satırı, A'nın xyz koordinat sistemindeki vektör temsilidir. R matrisinin üçüncü sütunu, ABC koordinatlarıyla temsil edilen z-vektörünü verir.

3. DENEYSEL TEKNİKLER

Tez çalışmasında kullanılan deneysel teknikler bu bölümde açıklanmıştır. Katkılı yarıiletkenlerin sentezlenmesi için kullanılan dikey Bridgman-Stockbarger metodu, elementel bileşimi tespit için EDX tekniği, kristal yapıyı incelemek için XRD tekniği, paramanyetik merkezleri belirlemek için EPR tekniği ve statik mıknatıslanma özelliklerin incelenmesi için VSM tekniği açıklanmıştır.

3.1. Üç Atomlu Katmanlı Yarıiletkenlerin Sentezlenmesi

Bridgman metodu, eriyik malzemeyi bir uçtan diğer uca derece derece soğutarak tek kristal üretme metotudur (Şekil 3.1). Modifiye Bridgman metotunda ise; tek kristaller, katı-eriyik arayüzeyinde ideal bir sıcaklık alan gradyanı gerçekleştirmek için bağımsız sıcaklık kontrolüne sahip iki bölgeye dikey fırında büyütülür. Bu tez çalışmasındaki TlMX_2 bileşik yapısına sahip manyetik yarıiletken nanoyapılar, Azerbaycan Ulusal Akademisi Fizik Enstitüsü Optoelektronik Laboratuvarında modifiye dikey Bridgman-Stockbarger metodu kullanılarak büyütüldü. Bu metotta, yüksek saflıktaki elementler oksitlenme olmaması için havası alınmış kuvars tüp içerisinde toplanır. Özel bir fırının içerisindeki kuvars tüp, TlGaSe_2 kristalleri için ~ 850 K'e [39] kadar ısıtılırken, TlInS_2 kristalleri için $950 - 1050$ K [91, 92] sıcaklıklarına kadar ısıtılır. Tüp içerisinde erimiş haldeki elementlerin birbirine homojen bir şekilde karışması için 2 gün bekletilir ve tüp sallanır. Kristalin çekilme hızı 1.2 mm/saat olduğu için büyütme işlemi 15 günde tamamlanmaktadır. Kristal birbirine paralel katmanlı bir yapıda büyümektedir [49, 93–96]. Bu yöntemde potanın çapı arttıkça, ısı akış kontrolü daha da zorlaşır. Dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri, hammaddenin ne eriyik ne de buhar halinin pota malzemesine sızmasını engellemektir. Büyüme hızı 0.1 ile 30 mm/saat arasındadır. En temel gereksinim, büyüme arayüzeyinde geniş sıcaklık gradyanı ve radyal yönde düşük sıcaklık gradyanıdır [97].

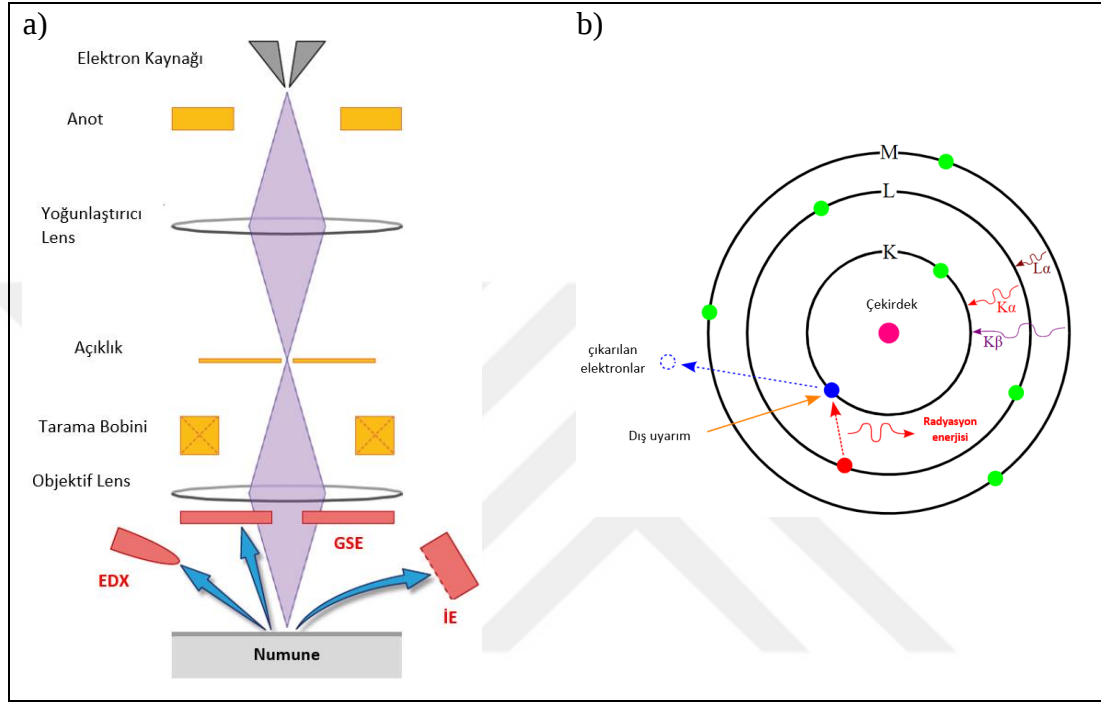


Şekil 3.1: Bridgman-Stockbarger büyütme düzeneğinin şematik gösterimi

3.2. Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi

Enerji Dağılım X-ışını (EDX), bir çeşit mikrokimyasal analiz tekniğidir. Bu analiz tekniğini tanımlamak için bazen, EDAX/EDS kısaltmaları da kullanılır. Numune üzerinden belli bir bölgenin elementel bileşimini tanımlayan bir tekniktir. Genellikle, Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ile bütünleşik bir özellik olarak çalışır, kendi başına işlev göremez (Şekil 3.2.a) [98],[99](sy2),[100](sy55). Numune, analiz boyunca enerjik elektron bombardımanına maruz kalır. Gönderilen elektronların enerjisi 10-20 keV değerlerine ulaştığında, numunenin iç kabuk (inner shell) enerji seviyesinde bulunan elektronları koparır. Böylece, bu iç kabukta oluşan pozitif boşluklar (hole), Şekil 3.2.b)'de gösterildiği gibi, üst enerji seviyesinden gelen daha yüksek enerjili elektronlar tarafından dolar [101](sy307),[102]. Elektronlar arasındaki enerji seviye farkı, geçiş esnasında radyasyon enerjisine dönüşür ve karakteristik dalga boyuna sahip enerjili X-ışını olarak ortaya çıkar. Fakat, EDX dedektörü, X-ışını fotonlarının dalga boyundan ziyade enerjilerini analiz eder. Bununla birlikte, gönderilen elektron demeti ile numune atomları arasında elastik çarpışma sonucu “*geri-saçılma elektronları*” (GSE) oluşur. Gelen elektron demeti ile zayıf bağlı valans/iletkenlik bandı elektronları arasındaki elastik-olmayan çarpışma sonucu “*ikincil elektronlar*” (İE) meydana gelir

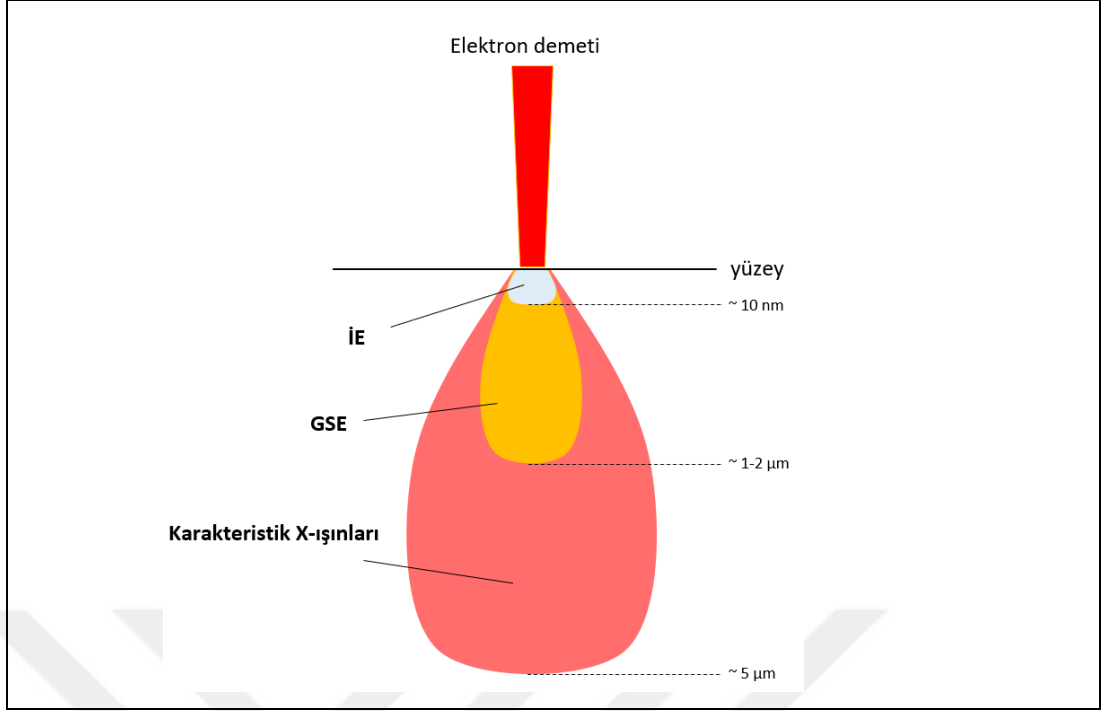
[103]. Numuneden yayılan karakteristik X-ışın, GSE ve İE'lar dedektör tarafından algılanır. Bilgisayar yardımıyla her bir enerji aralığındaki elektron sayısının kaydı tutulur ve X-ışını enerji spektrumu belirlenmiş olur. Enerji spektrumunun bilgisayar analizi, numunedeki farklı elementlerin türünü ve miktarını doğru bir şekilde ölçmeyi sağlar.



Şekil 3.2: a) EDX dedektörü ile donatılmış SEM cihazı ve aparatlarının şematik gösterimi b) Elektron uyarımı sonrası X-ışını oluşumunda enerji seviyeleri arasındaki geçişler. L'den K seviyesine, M'den L seviyesine ve M'den K seviyesine olan geçişler sırasıyla K α , L α ve K β piklerine karşılık gelmektedir.

Şekil 3.3 enerjik elektron demetinin numuneyle etkileşimi ve emisyon mekanizmasının derinliğe bağlı dağılımını şematik olarak göstermektedir. Eğer 20 keV elektron demeti kullanılırsa; İE 10 nm, GSE 1-2 μ m ve karakteristik X-ışınların 5 μ m derinlikten geldiği bilinmektedir.

Bu tez çalışmasındaki numunelerin EDX ölçüm ve analizleri, EDX spektrometre ile donatılmış Philips XL 30 SFEG marka SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 30 kV değerinde noktadan noktaya yapıldı.



Şekil 3.3: Elektron demeti ile malzeme etkileşimin şematik gösterimi

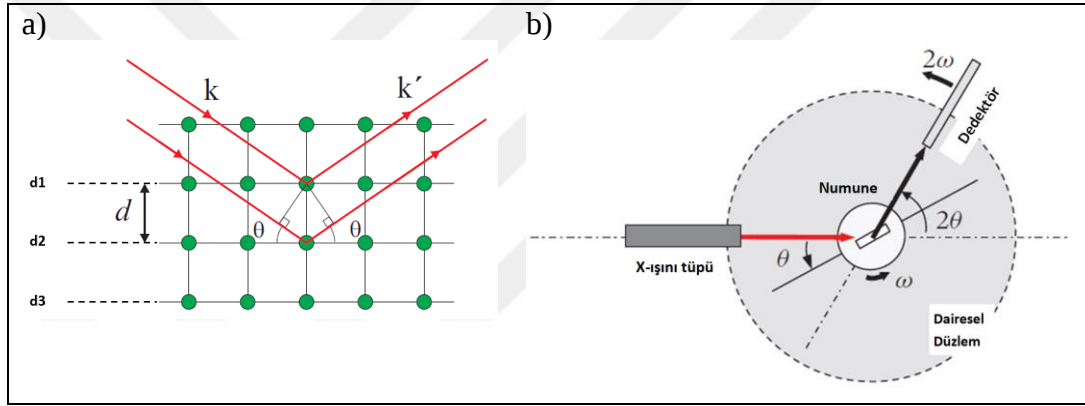
3.3. X-Işını Kırınımı Tekniği

X-ışını kırınımı (XRD), külçe, toz ve ince film malzemelerin fiziksel özellik, kimyasal kompozisyon ve kristal yapısını belirlemek için kullanılan tahribatsız (non destructive) bir tekniktir. sinyali, tek dalgaboylu (monochromatic) X-ışınların numunedeki iç kabuk elektronlarıyla elastik saçılmasının bir sonucudur. Numune üzerine belli bir dalgaboyu ve açıda gönderilen X-ışınları, yapıcı girişim (constructive interference) sonucu, “Bragg pikleri” adı verilen şiddetli pikler üretirler. Eğer yansıyan ışınlar arasındaki faz farkı 2π 'nin katları ise, yapıcı girişim oluşur ve bu koşul *Bragg yasası* olarak ifade edilir [104](sy119).

Şekil 3.4.a)’da Bragg yasası’nın geometrik şeması gösterilmiştir. Paralel düzlem dizilimindeki atomlara, düzlem dalga formundaki X-ışın demeti düşmekte ve demet ile kristal düzlem arasında θ açısı bulunmaktadır. Bu açiya *kırınım açısı* denir ve genellikle deneysel olarak ölçülür. Gelen ışın demeti (k dalgavektörü) ile yansıyan ışın (k' dalgavektörü) demeti arasındaki yol farkı, dalga boyunun tam sayı katına eşit olduğunda Bragg koşulu sağlanır [105](sy156):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Burada d , atomik düzlemler arası mesafe, λ X-ışını dalgaboyu ve *kırınım derecesi* n herhangi bir tamsayıdır. Sabit λ ve d değeri için, $n = 1, 2, 3, \dots$ 'e karşılık gelen birçok geliş açısı ($\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$) olabilir. Birinci derece yansıma için ($n=1$); kırınım, en yakın komşu iki düzlemden (d_1 ve d_2) yansıyan ışınlarda gerçekleşir. Bu durumda, ışınlar arasındaki faz farkı bir tam dalgaboyuna eşit olacaktır. İkinci derece yansımada ($n=2$) ise; kırınım koşulu gerçekleştiğinde, birinci ve üçüncü (d_1 ve d_3) düzlemden yansıyan ışınlardaki faz farkı iki tam dalga boyuna eşit olacaktır [106](sy95). Bu nedenle, tüm düzlemlerdeki atomlar tarafından saçılan ışınlar aynı fazdadır ve belli bir yönde yapıcı girişim oluşturarak birbirini güçlendirir. Diğer tüm yönlerde saçılan ışınlar faz dışıdır ve birbirini bozarak yıkıcı girişim (destructive interference) oluştururlar.



Şekil 3.4: a) Bragg yasasının geometrik gösterimi ve b) Bragg-Brentano ölçüm geometrisi

X-ışını kırınımında iki gerçeğe dikkat etmek gerekir: 1) gelen demet, kırınım demeti ve kırınım düzleminin normali her zaman eş düzlemlidir. 2) gelen ve kırınım demeti arasındaki açı her zaman 2θ 'dır. Ayrıca, $\sin\theta$ 'nın değeri 1'i aşamayacağı için, eşitlik (3.1) Bragg yasasına göre [106](sy97),

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin\theta < 1 \quad (3.2)$$

olur. Bu nedenle, kırınım koşulunda en küçük n değeri 1 olacağı için, $\lambda < 2d$ olmalıdır. Çoğu kristal düzlem seti, $3\text{\AA}$ veya daha küçük d değerlerine sahiptir. Dolayısıyla, kırınım deneyi için kullanılan ışının dalgaboyu $6\text{\AA}$ değerini geçemez.

Bu tez çalışmasında, numunelerin kristal kalitesini incelemek için Rigaku D-Max 2200 ve Bruker D-8 Advance model X-ışını kırınım cihazları kullanılmıştır. Kırınım ölçer, 1.54059 Å dalgaboyunda CuK_α radyasyon tüpü kullanılarak 40kV/20-40mA değerinde çalıştırılmıştır. Ölçüm düzeneği, Şekil 3.4.b)'de gösterildiği gibi, *Bragg-Brentano* geometrisinde seçilmiştir [107](sy440). Bu XRD ölçüm tekniği θ -2 θ taraması olarak bilinmektedir. Bu düzenekteki işleyişte; numune, dedektörün açışal hızının yarısı kadar hızla dönerken X-ışın kaynağı hareketsizdir.

3.4. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği

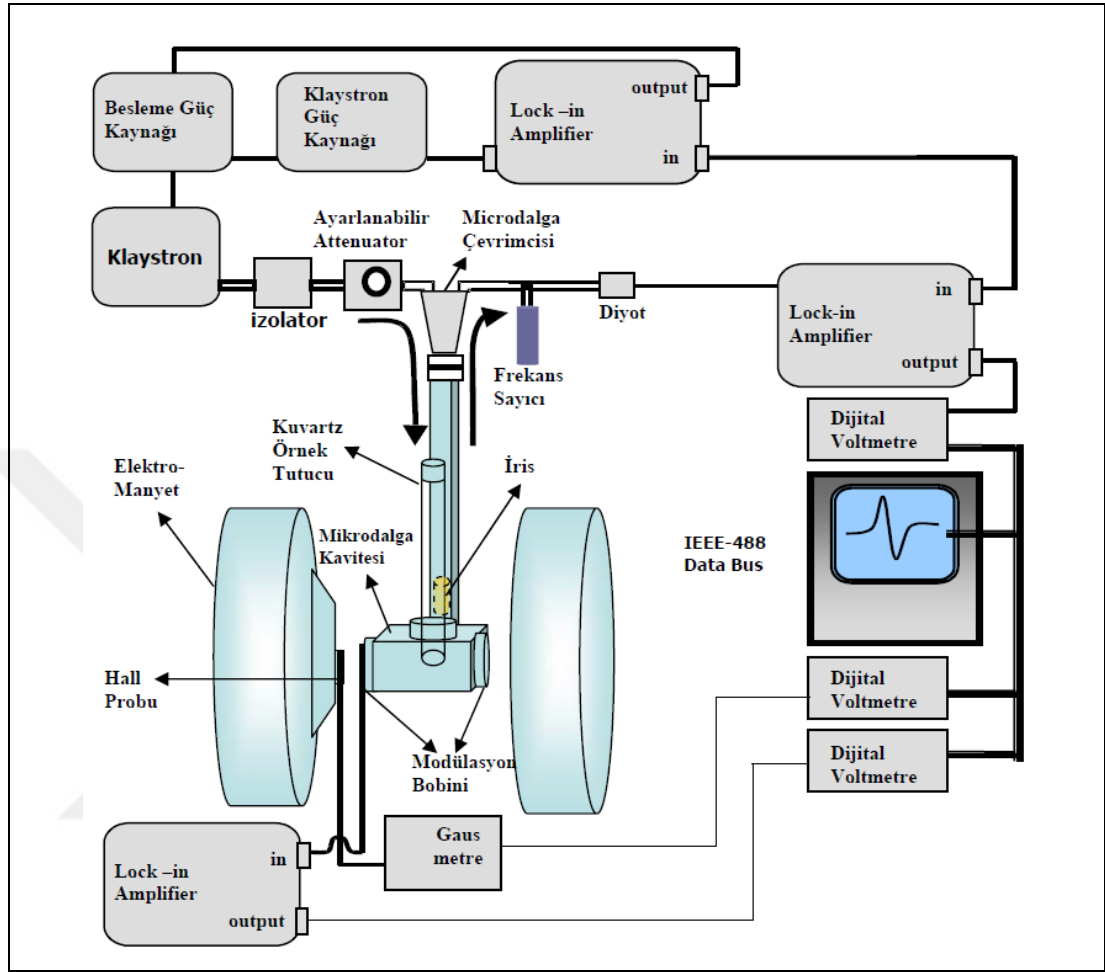
Literatürdeki EPR verilerinin büyük çoğunluğu alan modülasyonu kullanılan sürekli-dalga (sd) alan-taramalı spektrumlardır. Birkaç özel durum dışında, bir pulsa verilen tepkinin Fourier dönüşümü olarak frekans spektrumunu elde etmek mümkün değildir. Bu nedenle, EPR spektrumları genellikle sabit bir frekansta sürekli-mikrodalga uygulanırken manyetik alan ilgili aralıkta değiştirilerek ölçülür. Frekans spektrumunu ölçmenin zorluğu, EPR'de karşılaşılan son derece spektral genişlikler nedeniyledir ve elektronların uzaysal olarak lokalize edilememesinden kaynaklanır [108](sy3).

Bir SD-EPR spektrometrenin bileşenleri Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Bu spektrometre başlıca dört bölümden oluşmaktadır: a) Kaynak b) Rezonatör c) Mıknatıs d) Dedektör.

Mikrodalga Kaynak Sistemi

EPR spektrometrelerinin çoğunda kullanılan ışıma enerjisinin frekansı yaklaşık olarak 9.5 GHz (X-Bant aralığında)'dır. Bu frekans yaklaşık olarak 32 mm'lik dalgaboyuna karşılık gelir. Mikrodalga kaynağı genellikle düşük gürültülü özelliğe sahip bir vakum tüpü olan klistron (klystron)'dur. Mikrodalga kaynağından gelen H_1 alanı, ayarlanabilir kavite içindeki salınımlarla üretilir. 1-100 GHz aralığındaki dalgaların enerji iletim modu, ya özel koaksiyel kablo veya dalgaklavuzuyla gerçekleştirilir. Fakat, EPR tekniğinde mikrodalgayı kaynaktan rezonatöre düşük kayıpla iletmek için dalgaklavuzu kullanılır. Standart cihazlarda, numune mikrodalga

güce sürekli olarak maruz kalır. Alternatif olarak, bazı modern spektrometrelerde mikrodalga güç, puls biçimindedir.

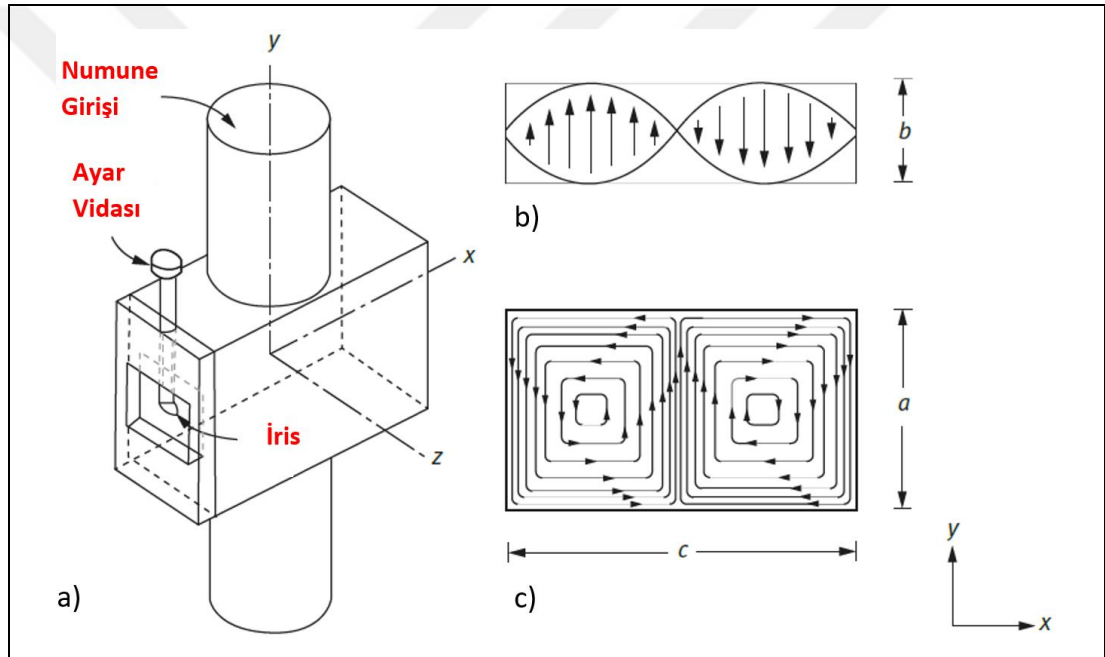


Şekil 3.5: Tipik X-Bant SD-EPR spektrometresinin blok diyagramı

Rezonatör Sistemi

Kaynaktan iletilen mikrodalga enerji rezonatöre gelir ve içindeki numune ile çiftlenime uğrar. Şekil 3.4.1’de gösterildiği gibi, dalgaklavuzu ile birbirine bağlanan izolatör (isolator), zayıflatıcı (attenuator) ve sirkülatör (circulator) adı verilen üç önemli mikrodalga bileşeni, EPR spektrometresinde çiftlenim iletim sistemini oluştururlar. İzolatörün görevi, mikrodalga'nın tek yönde iletilmesi ve geri yansımamasını sağlamaktır. Yansıyan mikrodalga, klistrondan yayılan mikrodalga frekansında kararsızlığa neden olabilir. Zayıflatıcının rolü, rezonatöre iletilen mikrodalga enerjisini ayarlamaktır. Sirkülatörler, tek yönlü olması bakımından izolatöre benzer. Bir sirkülatör: mikrodalga enerjisini rezonatöre yönlendirmeye ve aynı anda rezonatörden yansıyan enerjiyi dedektöre yönlendirmeyi sağlar.

Bir rezonatör, giriş kısmında iris barındıran ve mikrodalganın buradan içeriye nüfuz edebildiği rezonans kavitesidir. Kaynağın frekansı rezonatörün uygun frekansına akort (tune) edilir. Bu frekansa karşılık gelen dalgaboyu rezonatörün boyutlarına bağlıdır. Test edilen numune rezonatörün içerisinde olduğu için, EPR spektrometresinin merkezinin rezonatör olduğu kabul edilebilir. Etkin ölçüm gerçekleştirebilmek için rezonatör içerisinde H_1 mikrodalga alanının maksimum olması beklenir. Dolayısıyla, ölçüm H_1 alanının maksimum olduğu modta gerçekleşir. Rezonans durumunda, rezonatördeki enerji yoğunluğu dalgaklavuzundakinin 1000 katı mertebesine çıkabilir. Bu ise numunede olan rezonans soğurulmasını tespit etme durumunu arttırır [77](sy6).



Şekil 3.6: TE₁₀₂ mod dikdörtgensel rezonatörün şematik gösterimi. a) rezonatör b) xz düzleminde elektrik durağan dalga dağılımının gösterimi. Elektrik alan bileşeni z-eksenine paraleldir. Fakat, rezonatörün b-yönüne paraleldir. c) xy düzleminde manyetik durağan dalga dağılımının gösterimi. Merkezde manyetik alan bileşeni y-eksenine paraleldir. Fakat, rezonatörün a-yönüne paraleldir.

EPR spektrometrelerinde yaygın kullanılan dikdörtgensel rezonatör ve modları Şekil 3.6'da gösterilmiştir. TE₁₀₂ modundaki TE, “enine elektrik alan” (transverse electric) anlamına gelir. İndisler ise, çeşitli boyutlardaki yarım dalgaboyların sayısını belirtir. Yani; 102 indisi için, rezonatörün ‘a’ yönünde 1 tam dalgaboyu, ‘b’ yönünde 0 dalgaboyu ve ‘c’ yönünde 2 tam dalgaboyu bulunmaktadır. Şekil 3.6.b), xz düzleminde ve x/c yönündeki elektrik alan dağılımını göstermektedir. z/b yönündeki

rezonatör boyutu yarım dalga boyundan küçük olmalıdır. Şekil 3.6.c), xy düzlemindeki manyetik alan dağılımını göstermektedir. y/a yönündeki boyut 1 yarım dalgaboyuna eşittir [81](sy7).

Mıknatıs Sistemi

Mıknatısın kararlı ve homojen bir manyetik alan sağlaması gerekir. Mıknatısın kutup yönü önemli değildir. Fakat, mikrodalga H_1 alan yönü, mıknatısın H alan yönüne dik olmalıdır. Yüksek kararlı manyetik alan elde edebilmek için elektromıknatısın güç kaynağı oldukça kararlı olmalıdır. Mıknatısın ürettiği homojen manyetik alan, merkeze sabitlenmiş Hall probu ile ölçülür. Bu probta sabit manyetik alan değeri, mıknatısın akıma bağlı bir geri-besleme sistemi sayesinde okunur. Yüksek manyetik alan değerlerinde oluşan ısınma, mıknatısın etrafına yerleştirilen soğuk su boruları sayesinde önlenir.

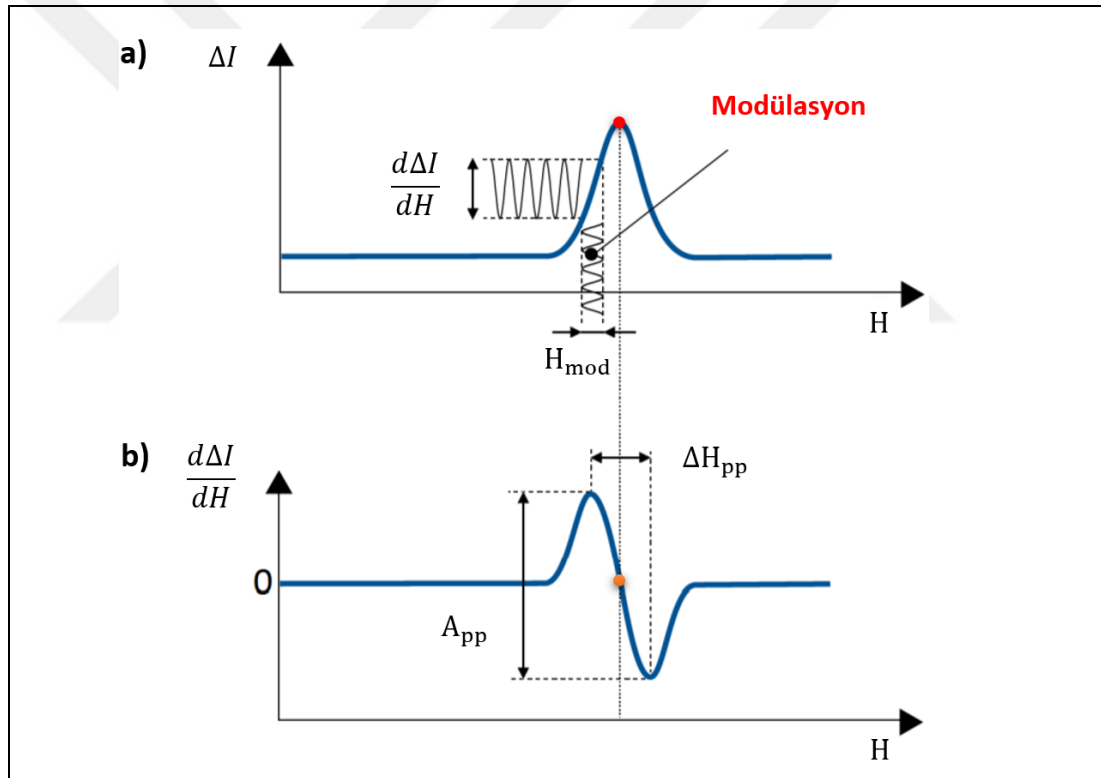
Dedektör Sistemi

Mikrodalga enerjisine duyarlı birçok tür de katı hal diyot mevcuttur. Numune üzerine düşen mikrodalga enerjisi, iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit olduğunda, EPR spektrumunda soğurma çizgileri gözlemlenebilir. Mikrodalga enerjisinin numune tarafından soğurulması dedektör akımında bir değişikliğe neden olur [77](sy6).

Soğurma sinyalinin oluşumu yalnızca belli bir konsantrasyonda eşleşmemiş (unpaired) elektronlar içeren numuneler için mümkündür. Fakat, soğurma sinyaliyle birlikte ölçümü güçleştiren gürültü sinyalleri belirip algılamayı zorlaştırır. Dolayısıyla, manyetik alan modülasyonlu EPR spektrometreleri, çıkış sinyal gürültüsünü azaltmak için yüksek frekanslı küçük-alan modülasyon teknolojisini ve aynı zamanda modülasyon frekansı civarındaki gürültüyü filtrelemek için de faz-duyarlı algılama teknolojisini kullanır. Sıklıkla kullanılan modülasyon frekansı 100 kHz'dir. Manyetik alan modülasyon yöntemi şunları içerir: numune odasının her iki tarafında Helmholtz bobini kuruludur. Bobin üzerinden akan 100 kHz frekanslı akım, numune içinden geçen ve statik (dış) manyetik alanla aynı yönlü yüksek frekanslı manyetik alan üretir. Ayrıca, yüksek frekans modülasyonun genliği EPR sinyalinin çizgi genişliğinden küçük olmalıdır. Modülasyon genliği fazla küçüldükçe, çıkış sinyalin rezonans soğurma eğrisinin birinci türevine yaklaşımı fazla olur, bununla birlikte, çıkış sinyalin genliği küçülür ve bu ise duyarlılığı azaltan bir etkidir. Spektral çizginin bozulmasını

önlemek ve duyarlılığı dikkate almak için, modülasyon genliği genellikle sinyal çizgi genişliğinin 1/10'u kadar seçilir.

Modülasyon çalışma prensibi Şekil 3.7'de şematik olarak gösterilmiştir. Dedektörle tespit edilen EPR sinyali ($d\Delta I/dH$), soğurma çizgisinin (ΔI) birinci dereceden türevi olur. Sinyalin birinci türev eğrisinin yatay eksenini kestiği nokta (turuncu noktayla işaretlenmiştir), her zaman soğurma pikinin tepe noktasına (kırmızı noktayla işaretlenmiştir) karşılık gelmektedir. Duyarlılığı arttırmak için, (çizgi şeklinde belirgin bir bozulma olmadığı sürece) modülasyon genliği çizgi genişliğinin 1/10'una kadar arttırılabilir. Modülasyon tekniği şu özelliklere imkan sağlar: a) AC sinyali kullanarak EPR sinyal şiddetinin arttırılması b) gürültü yapan bileşenlerin çoğunun elenmesi c) spektral çözünürlüğün iyileştirilmesi.

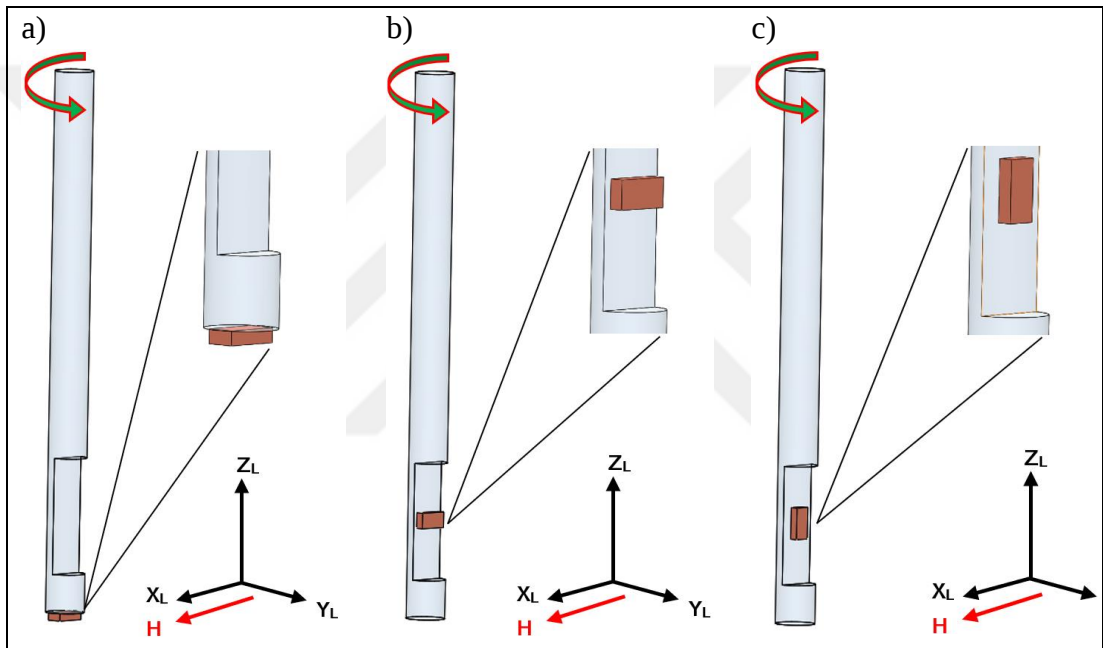


Şekil 3.7: EPR'de kullanılan yüksek frekanslı ve düşük genlikli manyetik alan modülasyonu. a) rezonans soğurma sinyali: kaydedilen çıkış akımındaki değişikliğin, H manyetik alana göre fonksiyonu b) birinci dereceden türev: modülasyona maruz kalan soğurma sinyalinin, H manyetik alana göre fonksiyonu.

EPR Ölçüm Geometrisi

Tek kristal ölçümünde, EPR çizgilerinin konumları kristal yönelimine bağlıdır. Eğer Spektrum, Zeeman etkileşimi tarafından baskınsa, birim hücrede her bir

paramanyetik merkez için bir dönmede tek bir çizgi gözlemlenir. Kristal belli bir eksen etrafında döndürülürken belli açı aralıklarında bir dizi spektrum ölçülürse, çizgilerin konumları değişir ve rezonansların gerçekleştiği pozisyonlar açığa bağlı olarak birleştirildiğinde dönme deseni (angular dependence rotation pattern) oluşur. Bu tür desenlerin analizi, g-tensörünün asal değerleri (principal values) ve dönme eksenlerine göre asal eksenlerin (X, Y, Z) yönelimi hakkında bilgi verir. Dönme eksenlerin kristalografik eksenlere göre yönelimi ve birim hücredeki moleküllerin yapısı X-ışını kırınım verilerinden biliniyorsa, g-tensörü asal eksenlerin molekül içindeki konumu belirlenebilir.



Şekil 3.8: EPR deneyi için numune tutucu ve numune yerleştirme biçiminin şematik gösterimi. Altındaki ek şekillerde laboratuvar referans eksenleri (X_L , Y_L , Z_L) ve manyetik alanın yönü gösterilmektedir. 0° 'deki statik manyetik alan (H) kırmızı ok ile temsil edilmektedir. Manyetik alan laboratuvar eksenin $X_L Y_L$ düzleminde 0° - 180° açı aralığında dönmektedir. a) Numune, "in-plane" ölçüm için kuvars numune tutucunun alt kısmına yerleştirilmiştir. b) Numune, statik manyetik alanın (H) kristal katmanlarına dik uygulanabilmesi için numune tutucunun yanal yüzeyine yerleştirilmiştir (birinci "out-of-plane" ölçümü). c) Numune, ikinci "out-of-plane" ölçümü için Y_L eksenine paralel olan kendi ekseninde 90° döndürüldükten sonra numune tutucuya yerleştirilmiştir.

EPR ölçümü yapılırken dikdörtgen şekilli kristalin, 'numune tutucuya' sabitlendiği üç durum Şekil 3.8'de gösterilmiştir. X_L eksen dış manyetik alana (0°) paralel, Z_L eksen ise numune tutucunun dönme eksenine paralel olmaktadır. Kristal, dış manyetik alan kristalin ab , ac^* , bc^* veya (001), (010) ve (100) düzlemlerini

tarayacak şekilde numune tutucuda uygun pozisyonlara yerleştirilir. Şekil 3.8.a)'da kristalin ab veya (001) düzlemi, Şekil 3.8.b)'de ac^* veya (010) düzlemi, Şekil 3.8.c)'de bc^* veya (100) düzlemi taranır.

3.5. Statik Mıknatıslanma Ölçüm Tekniği

Titreşimli numune manyetometresi (VSM), uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak numune mıknatıslanmasını ölçmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. VSM sistemi, 10^{-6} emu ($A.m^2$) mertebesine kadar olan mıknatıslanma değişiklerini çözümleyebilmektedir [109, 110]. Bir VSM sisteminin temel çalışma prensibi kısaca aşağıdaki gibi açıklanabilir. Mıknatıslanma özelliği incelenecek numune, manyetik olmayan numune tutucu yardımıyla süper iletken mıknatısın ve algılayıcı bobinin merkezine yerleştirilir. Daha sonra, artan DC manyetik alan numuneye uygulanarak, numune alan boyunca mıknatıslandırılır. Mıknatıslanmış numune sabit frekansta ($f = 40$ Hz) titreştirilirken, yakındaki algılayıcı bobinden geçen manyetik akı da buna uyumlu bir şekilde değişecektir. Değişen manyetik akı, Faraday indüksiyon yasasına göre algılayıcı bobinde akım/voltaj indüklenmesine neden olacaktır. Bu akım/voltaj, numunenin mıknatıslanması ile orantılı olduğu için titreşen frekansla senkronize edilerek mıknatıslanma ölçülebilir.

Algılayıcı bobinde zamana bağlı indüklenen voltaj aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$V_{Bobin} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right) \quad (3.3)$$

Bu denklemde, ' Φ ' algılayıcı bobin tarafından çevrelenen manyetik akı, ' z ' numunenin bobine göre dikey konumu ve ' t ' zamandır. Sabit dış manyetik alan (H) altında, içerisinde mıknatıslanmış (M) numune bulunan ve kesit alanı A olan bir bobindeki manyetik akı,

$$\Phi = BA = \mu_0(H + M)A \quad (3.4)$$

formülüyle bulunur. Süperiletken mıknatıs içerisindeki manyetik alan homojen olduğu için, manyetik alanın dikey eksen boyunca konuma bağlı türevi sıfır olacaktır.

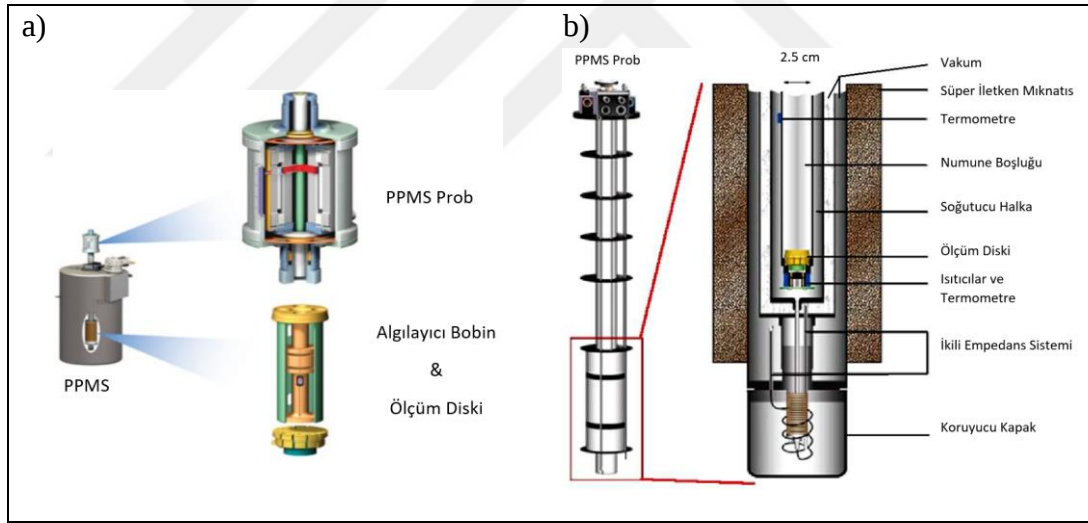
Dolayısıyla, manyetik akının konuma bağlı türevinde sadece mıknatıslanmanın (M) katkısı olacaktır. Sinüzoidal olarak salınan bir numune için z-ekseni boyunca konumun zamana göre türevi

$$\frac{dz}{dt} = -w \cdot \sin(wt) \quad (3.5)$$

olacaktır. Burada, $w = 2\pi f$ olur. Dolayısıyla, sinüzoidal olarak salınan mıknatıslanmış numune için, voltaj aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$V_{Bobin} = 2\pi f C m K \sin(2\pi f t) \quad (3.6)$$

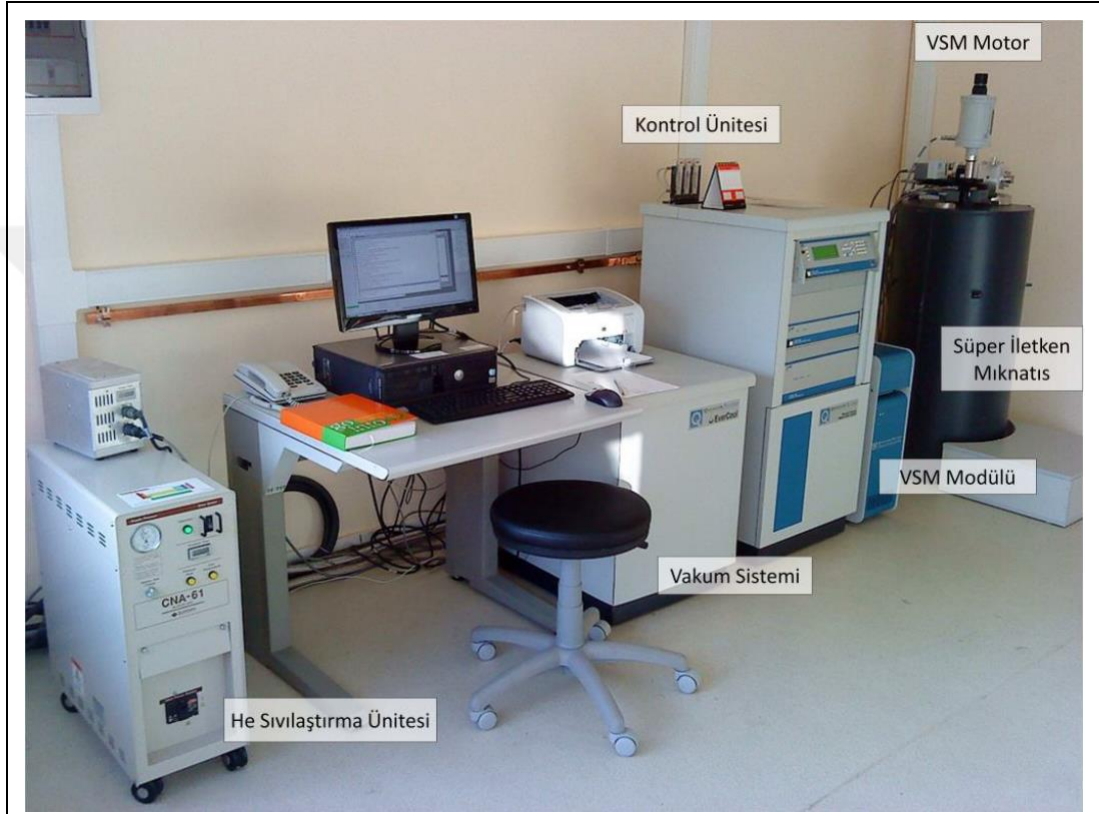
bu denklemde, C çiftlenim sabiti, m numunenin DC manyetik momenti, K salınım genliği ve f salınım frekansıdır [109].



Şekil 3.9: PPMS'in VSM opsiyonunda bulunan a) VSM motor ve algılayıcı başlık b) probun şematik gösterimleri

Bir VSM düzeneği başlıca numuneye titreşim hareketi yaptırmak için lineer VSM motor (başlık), manyetik akı değişimini tespit etmek için: algılama bobini ve prob, VSM motorunu hareket ettirmek ve algılama bobininden gelen akımı tespit etmek için: elektronik devre, otomasyon ve kontrol için: yazılımdan oluşmaktadır. VSM düzenini oluşturan VSM motor ve algılayıcı bobin Şekil 3.9.a)'da, prob ise Şekil 3.9.b)'de gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasındaki numunelerin mıknatıslanma özellikleri, Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi'nin (PPMS) VSM opsiyonu ile incelenmiştir [111]. Şekil 3.10'da gösterilen bu sistem altı ana parçanın birleşiminden meydana gelmektedir. Bu sistemin VSM opsiyonu ile ince film, külçe, toz ve sıvı numunelerin azami 9 T manyetik alan şiddetinde ve 2 - 400 K sıcaklık aralığındaki mıknatıslanma özellikleri incelenebilmektedir.



Şekil 3.10: PPMS sistemi

4. DENEYSEL SONUÇLAR

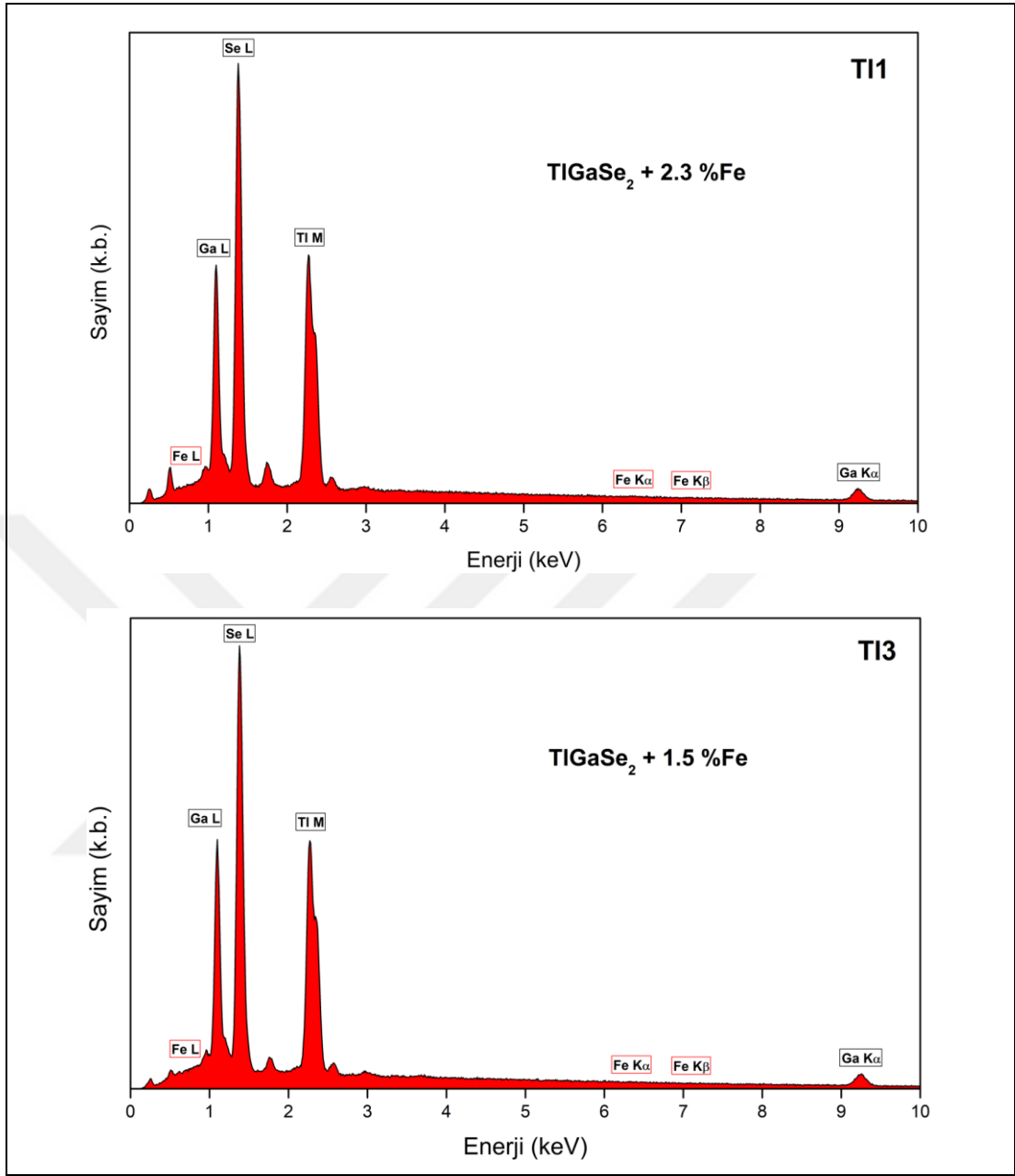
4.1. Fe³⁺ Katkılı TlGaSe₂ Tek Kristalleri Ölçüm Sonuçları

Bu alt bölümde, Bridgman-Stockbarger tekniğiyle büyütülen iki farklı Fe³⁺ katkılama oranlarındaki TlGaSe₂ katmanlı yarıiletkenler incelenecektir. Bu iki kristal kısaca Tl1 ve Tl3 olarak isimlendirilmiştir. Bu kristallerin EDX ve XRD ölçümleriyle yapısal; EPR ve VSM ölçümleriyle manyetik karakterizasyonu yapılmıştır.

4.1.1 Enerji Dağılımlı X-Işını İncelemesi

Tl1 ve Tl3 kristalleri için EDX spektroskopisi ölçüm sonucu Şekil 4.1’de gösterilmiştir. EDX spektrum sonuçları, Fe³⁺ katkılı TlGaSe₂ kristalindeki Tl, Ga, Se ve Fe elementlerinin varlığını doğrulamaktadır ve Tl/Ga/Se sitokiyometrik oranı ~1:1:2 olarak çıkmaktadır. Diğer safsızlıklara karşılık gelen ek pikler spektrumda bulunmamaktadır. Bu ise, hazırlanan nanokristallerin yüksek saflığını doğrulamaktadır.

Tl1 ve Tl3’e ait EDX verileri sırasıyla Tablo 4.1’de listelenmiştir. Tl1 kristalinin element ağırlık oranları: %41.37 Talyum, %22.06 Galyum, %36.17 Selenyum ve %0.41 Demir’dir. Tl3 kristalinin element ağırlık oranları: %40.65 Talyum, %22.6 Galyum, %36.4 Selenyum ve %0.28 Demir’dir. Tl1 kristalini oluşturan elementlerin atomik kompozisyon oranları Tl/Ga/Se/Fe, yüzdelik olarak 20.57:32.14:46.54:0.75 olduğu görülmektedir. Tl3 kristaline ait elementlerin atomik kompozisyon oranları Tl/Ga/Se/Fe, yüzdelik olarak 20.1:32.74:46.65:0.51 olarak verilmiştir. Tl1 kristalinde; %0.75 atomik kompozisyon oranında Ga³⁺ yerine geçen Fe³⁺ iyonları %2.3 Fe³⁺/Ga³⁺ molar oranına karşılık gelmekte ve böylece TlGa_{1-x}Fe_xSe₂ formülünde x=0.023 olmaktadır. Tl3 kristalinde ise; %0.51 atomik kompozisyon oranında Ga³⁺ yerine geçen Fe³⁺ iyonları %1.5 Fe³⁺/Ga³⁺ molar oranına karşılık gelmekte ve böylece TlGa_{1-x}Fe_xSe₂ formülünde x=0.015 olmaktadır. Her iki kristalde de %0.75 ve %0.51 demir atomu katkı konsantrasyonlarının, pratik olarak katkılanan malzemenin atomik kompozisyon oranlarını etkilememesi beklenir. Ayrıca, genellikle katkısız yarıiletken kristallerde karbon, oksijen ve silikon gibi doğal safsızlıkların ihmal edilebilir oranda bulunduğuna dikkat etmek gerekir.



Şekil 4.1: Tl1 ve Tl3 kristali için EDX analiz sonuçları

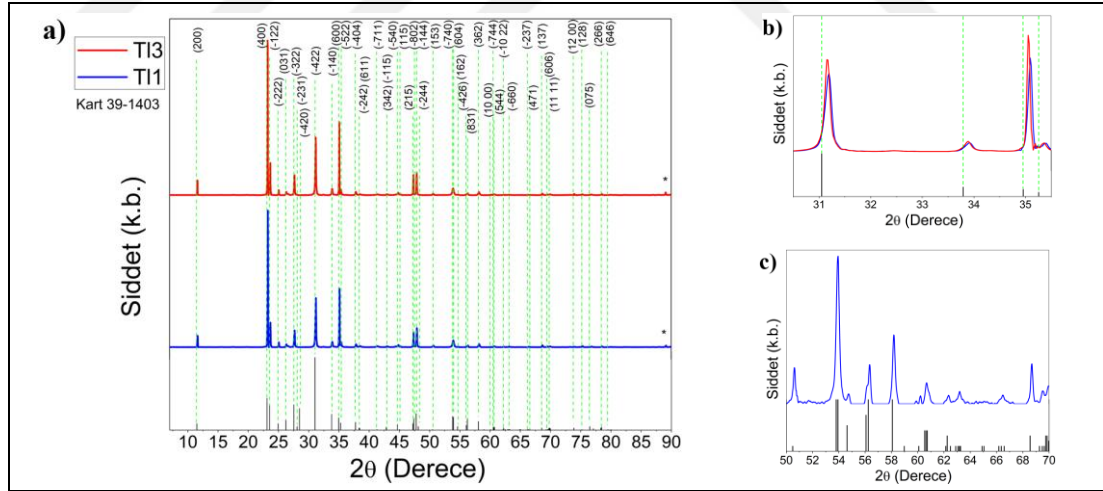
Tablo 4.1 Tl1 ve Tl3 kristalinin EDX verileri

Element	Tl1 Ağırlık %	Tl1 Atomik %	Tl3 Ağırlık %	Tl3 Atomik %
Se	36.17	46.54	36.46	46.65
Ga	22.06	32.14	22.6	32.74
Fe	0.41	0.75	0.28	0.51
Tl	41.37	20.57	40.65	20.1
Toplam	100	100	100	100

Bu EDX çalışlarında, her iki kristal için ‘Tl’ ve ‘Se’ atomlarının sitokiyometrik orana göre az ve ‘Ga’ atomlarının fazla olduğu tesbit edilmiştir. Ayrıca, diğer safsızlıklara (impurity) karşılık gelen ek piklerin gözlemlenmemesi, bu malzemenin yüksek saflığa sahip tek kristal formda olduğuna işaret etmektedir. Fe katkılı TlGaSe₂ numunesi için Fe³⁺/Ga³⁺ molar oranının yaklaşık olarak %2 olduğu bazı EPR çalışmaları literatürde mevcuttur [28],[29].

4.1.2 X-Işını Kırınım Analizi

Tl1 ve Tl3 kristallerinin toz XRD (pXRD) ölçümleri [61] Bragg-Brentano geometride gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Ölçümlerden elde edilen bütün şiddetli pikler, literatürde verilmiş olan C_{2h}⁶ – C2/c monoklinik uzay grubuna sahip ve birim hücre parametreleri: a=15.623 Å, b=10.773 Å, c=10.744 Å, β=100.04° olan, tek kristal TlGaSe₂’in karakteristik yansıma pikleriyle uyumludur (JCPDS Kart 39-1403) [27, 112]. Veritabanından gelen (hkl) yansıma pikleri pXRD desenleri üzerinde indekslenmiştir.



Şekil 4.2: Tl1 ve Tl3 kristali için toz XRD sonuçları. Sağ üst resim: 30.5°-35.5° aralığındaki Tl1 ve Tl3 kristaline ait pikleri, sağ alt resim: 50°-70° aralığındaki Tl1 kristaline ait pikleri yakından göstermektedir.

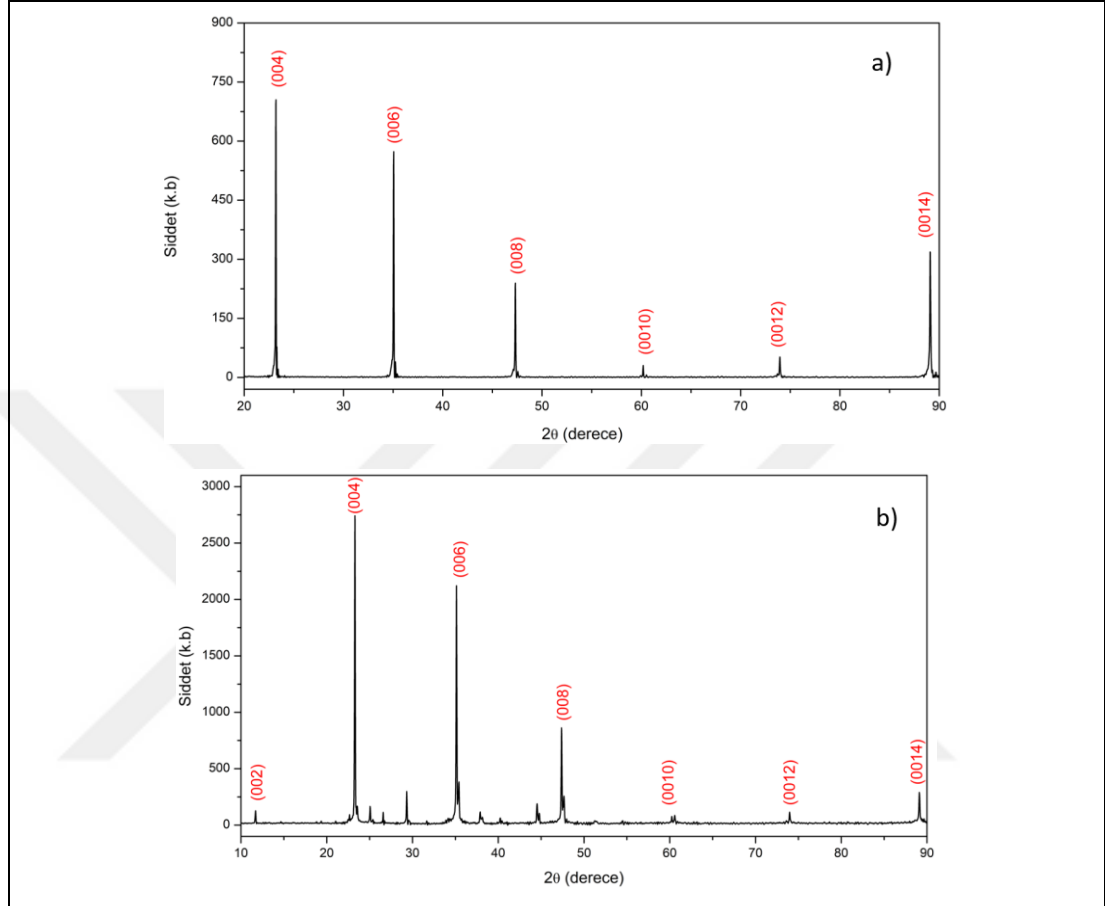
pXRD desenlerinden elde edilen ince ve keskin pikler, kristalin yüksek kaliteli olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Aynı zamanda, diğer fazlara karşılık gelen ekstra piklerin görülmemesi, saf TlGaSe₂ faz oluşumunu göstermektedir. 89° civarında (*) sembolü ile işaretlenen ekstra pik, veritabanı kartı (JCPDS 39-1403) aralığı dışındaki

(1400) Miller düzlemine karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, literatürde daha önce yapılan çalışmalara kıyasla daha dar ve keskin pikler elde edilmiştir [48, 112]. Şekil 4.2.a)'da gösterilen pXRD eğrilerinde, Tl1 kristali için 11.63°, 23.23°, 35.10° ve Tl3 kristali için 11.60°, 23.21°, 35.064° kırınım açıları (2θ), sırasıyla monoklinik kristal simetrideki (002), (004) ve (006) düzlemlerine atfedilir. Bu malzemenin pXRD profilinden; (004) düzleminin dar ve en şiddetli pike, (006) düzleminin ikinci en şiddetli pike neden olduğu anlaşılır. Fakat, (0010) ve (0012) düzlemleri göreceli olarak daha zayıf şiddetli piklere neden olmaktadır. Bu kristalin pXRD piklerinden elde edilen yansıma pozisyonları ile literatürde daha önce sunulan pXRD sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Açıkça görülmektedir ki, uzay grubunun özelliği nedeniyle pXRD desenleri l'nin sadece çift değerlerinde (00l) tipi yansıma sergilerken; l'nin tek değerli olduğu (00l) tipi yansımalar gözlemlenmemiştir. En şiddetli (004) piki, Bragg-koşulu (Eşitlik 3.1) ve β=90° için monoklinik kristal system formüllerine (Eşitlik 4.1) uygulandığında, kristal örgü parametresi a*=15.303 Å (Tl1 için) ve a*=15.316 Å (Tl3 için) olarak bulunur. Burada a*, bc-düzlemine dik kristal birim hücre parametresidir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (4.1)$$

Şekil 4.2.b)'de gösterilen yakınlaştırılmış pXRD piklerinden gözlemlenmektedir ki; demir katkılanmış kristallerin pik pozisyonları referans (kart) piklerine göre yüksek açılara doğru kaymaktadır. Bunun nedeni, Fe atomlarının Ga konumlarına yerleşmesi olabilir. Üstelik demir katkı oranı daha yüksek olan kristalin pikler (Tl1), katkı oranı düşük olan kristalin piklerine (Tl3) göre hafiften sağa doğru kaydığı (Δ2θ açısı = ~0.02°) gözlemlenmektedir. Ayrıca, Tl3 piklerin veritabanındaki piklere göre ~0.1° sağa kaydığı tespit edilmiştir. pXRD piklerinde sağa doğru kayma örgü boyutunun küçüldüğüne işaret etmektedir. Muhtemelen, Fe katkı atomlarına kıyasla daha büyük yarıçaplı Ga atomları nedeniyle olmaktadır. Ayrıca, (400) düzlemine indekslenmiş göreceli şiddetli pikler nedeniyle, Şekil 4.2.a)'da bazı pikler oldukça küçük görünmekte ve tam olarak tespit edilememektedir. Bu nedenle, Şekil 4.2.c)'de, 50°-70° aralığındaki pikler yakınlaştırılarak çizdirilmiştir. Katmanlı yapıdaki TlGaSe₂ yarıiletken kristallerin (400) ve (600) düzlemlerine atfedilen yüksek şiddetli pikleri,

literatürde tarif edilen ve ($h00$) yönündeki “*tercih edilen yönlenme*” (preferred orientation) [113–117] nedeniyle olduğu düşünülmektedir. pXRD sonuçları, tercih edilen yönelimin ($h00$) düzlemi boyunca gerçekleştiğini gösterir.



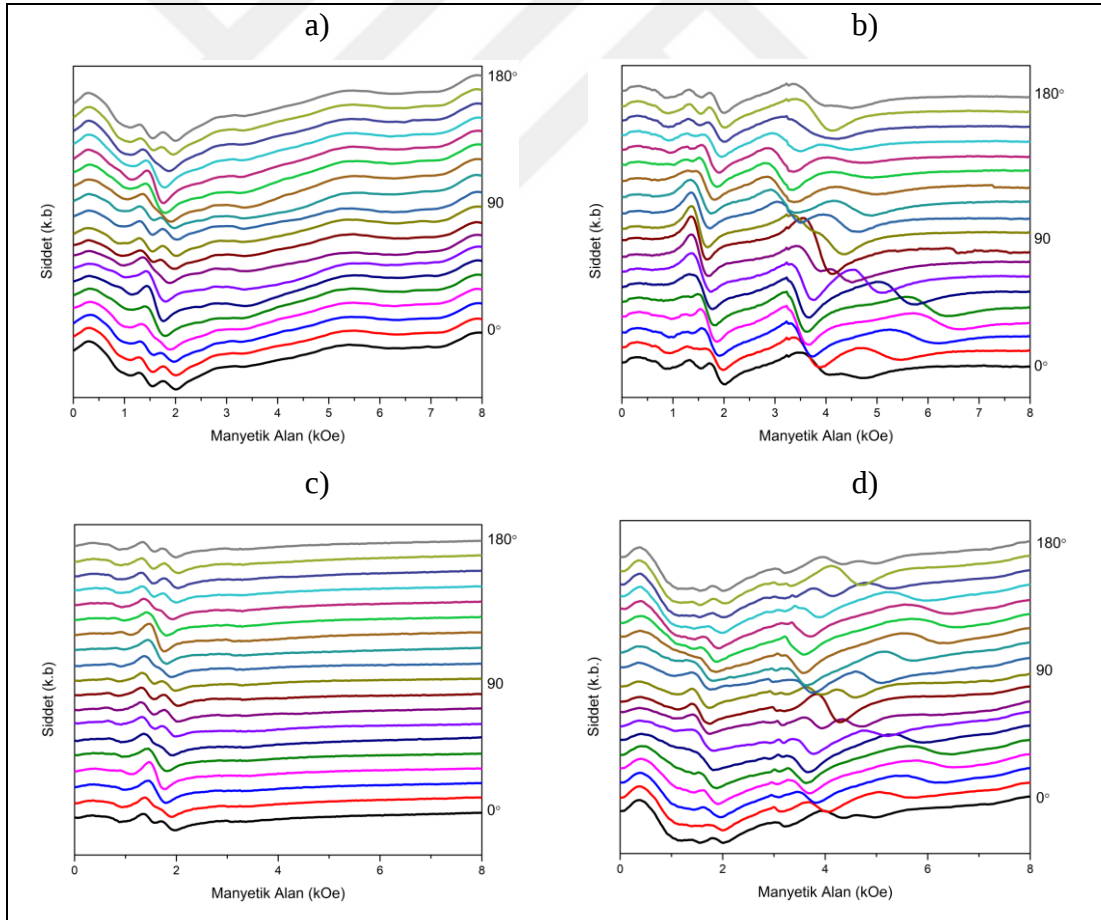
Şekil 4.3: Külçe formdaki a) Tl1 ve b) Tl3 kristali için XRD sonuçları.

Külçe formdaki Tl1 ve Tl3 kristallerine ait Bragg-Brentano geometrideki XRD ölçüm pikleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir. 2θ açısı tarama aralığı, Tl1 kristali için $20 - 90^\circ$ iken, Tl3 kristali için $10-90^\circ$ ’dir. XRD sonuçları, yarılm düzlemleri nedeniyle yüksek yoğunluklu ($00l$) yansıma pikleri içermektedir. Tl1 kristali için 23.192° , 35.054° , 47.315° , 60.182° , 73.943° ve 89.085° 2θ açıları sırasıyla monoklinik kristal simetrisindeki (004), (006), (008), (0010), (0012) ve (0014) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Ölçümden elde edilen kırınım açıları Eşitlik (4.1)’de kullanıldığında, ilgili düzlemlere karşılık c^* değerleri: 15.3285 Å (004), 15.3468 Å (006), 15.3572 Å (008), 15.3636 Å (0010), 15.3695 Å (0012), 15.3743 Å (0014) olarak hesaplanır. Farklı düzlemler için bulunan c^* değerleri birbirlerine oldukça yakındır ve aritmetik ortalaması 15.3566 Å ’dur. Tl3 kristali için 2θ kırınım açıları ele alındığında, 11.699° ,

23.283°, 35.136°, 47.380°, 60.240°, 73.979° ve 89.102° açıları sırasıyla (002), (004), (006), (008), (0010), (0012) ve (0014) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu düzlemlere karşılık gelen c^* değerleri: 15.1163 Å (002), 15.2694 Å (004), 15.3121 Å (006), 15.3373 Å (008), 15.3502 Å (0010), 15.3631 Å (0012), 15.3719 Å (0014) olarak bulunur. Bu değerlerin aritmetik ortalaması 15.3029 Å'dur.

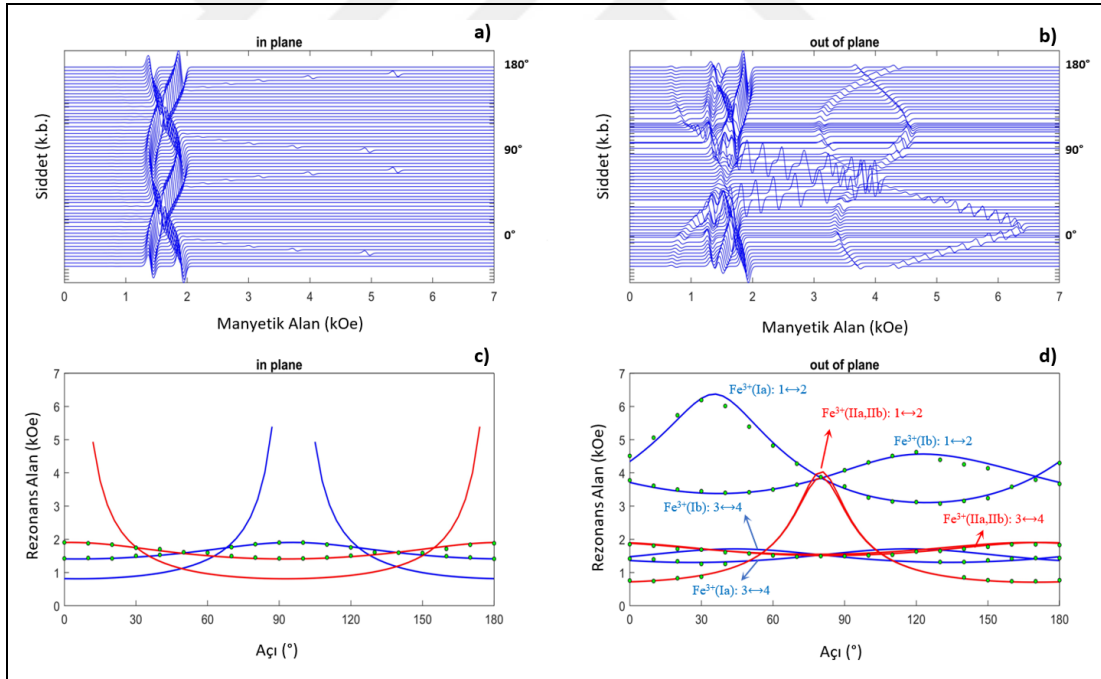
4.1.3 Elektron Paramanyetik Rezonans Analizi

Statik manyetik alanın kristal eksene göre farklı düzlemlerde döndürülmesiyle EPR spektrumun açısal bağımlılığı elde edilmiştir. Statik manyetik alanın numunenin (001) düzleminde (“in-plane” geometri) ve (010) düzleminde (“out-of-plane” geometri) döndürüldüğü, oda sıcaklığında ölçülen Tl1 ve Tl3 kristallerine ait EPR spektrumları Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

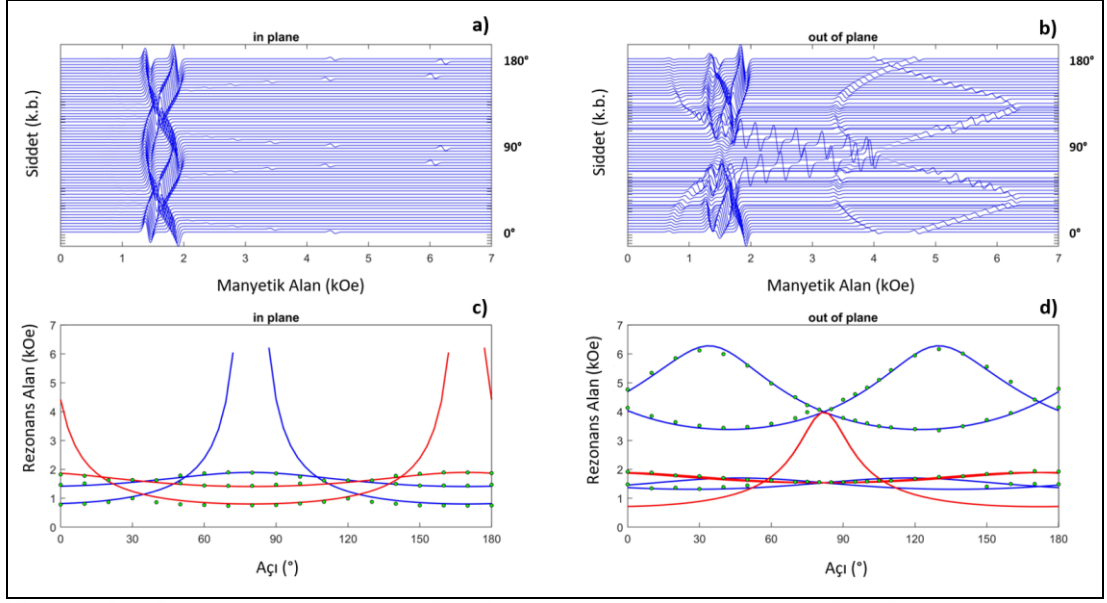


Şekil 4.4: Tl1 ve Tl3 kristallerine ait EPR spektrumları. a) Tl1 ve c) Tl3 kristalleri için in-plane geometride EPR ölçüm yığın grafikleri. b) Tl1 ve d) Tl3 kristalleri için out-of-plane geometride EPR ölçüm yığın grafikleri.

Bu iki ölçümde, farklı açılar için kaydedilen rezonans eğrileri yığın grafiği (stack plot) şeklinde üst üste çizdirilmiştir. Kristal 10° adımlarla $0-180^\circ$ aralığında döndürülürken, her bir açığa karşılık statik manyetik alan şiddeti $0-8$ kOe aralığında taranmıştır. Statik manyetik alanın ab ve ac^* düzlemlerinde döndürüldüğü ölçümlerin her ikisinde de, $0-2$ kOe aralığında rezonans sinyalleri gözlemlenirken, buna ilave olarak $3-6$ kOe aralığında rezonans sinyalleri, statik manyetik alanın ac^* düzleminde döndürüldüğü geometride ortaya çıkmaktadır. Ölçümler neticesinde elde edilen deneysel veriler, matlab tabanlı uyarlanan “Easyspin” (sürüm 5.2.35) simülasyon programı kullanılarak Hamiltonyen matrisleri köşegenleştirilmiş ve fit edilmiştir [118]. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6, Tl1 ve Tl3 kristalleri için X-bant EPR simülasyon yığın grafiği ve açığa bağlı EPR ölçüm sonuçlarını sırasıyla göstermektedir. Bu simülasyonların gerçekleştirilmesi için yazılan ‘Easyspin’ kodlar Ek-D’de ‘Kod IntAng’ ile sunulmaktadır.



Şekil 4.5: a,b) Tl1 kristali için EPR simülasyon yığın grafikleri ve c,d) rezonans çizgi pozisyonların açığa bağlı grafikleri. Yeşil renkteki noktalar ölçüm verilerini; mavi ve kırmızı çizgiler sırasıyla $Fe^{3+}(I)$ ve $Fe^{3+}(II)$ merkezlerine ait simülasyon sonuçlarını belirtmektedir. $1 \leftrightarrow 2$, $3 \leftrightarrow 4$ işaretleri sırasıyla $| -1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle$ ve $| -3/2 \rangle \rightarrow | +3/2 \rangle$ geçişlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.6: Tl3 kristali için EPR simülasyon yığın grafiği (a,b) ve rezonans çizgi pozisyonların açığa bağlı grafikleri (c,d). Yeşil renkteki noktalar ölçüm veri noktaları; mavi ve kırmızı çizgiler $\text{Fe}^{3+}(\text{I})$ ve $\text{Fe}^{3+}(\text{II})$ merkezlerine ait simülasyon sonuçlarını belirtmektedir.

Şekil 4.5.c,d) ve Şekil 4.6.c,d)'daki rezonans sinyallerinin açısal değişime aşırı bağlı olması nedeniyle, bu kristallerin güçlü manyetik anizotropiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Deneysel verileri temsil eden yeşil renkteki noktaların, simülasyon sonuçlarını temsil eden mavi/kırmızı renkteki katı çizgilerle üst üste örtüştüğü görülmektedir. Şekil 4.4.a) ve Şekil 4.4.d)'deki EPR spektrumları değerlendirildiğinde, 1 kOe manyetik alan şiddeti altında gözlemlenmesi beklenen rezonans pikler deneysel verilerde ortaya çıkmamıştır. Halbuki, Şekil 4.4.b) ve Şekil 4.4.c)'deki ölçümlerde bu pikler düşük şiddette de olsa gözlemlenmektedir. Bunun nedeni, EPR ölçüm sisteminin hassasiyeti veya tarama genişliği, genlik ve modülasyon genişliği gibi EPR ölçüm parametrelerinin tam olarak uygun seçilememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

En dıştaki elektron kabuğu yarı dolu olan iyonlara *S-durumu* iyonları denmektedir. Elektronik konfigürasyonu $3d^5$ olan serbest Fe^{3+} iyonları $^6S_{5/2}$ (spin açısal momentum $S=5/2$, yörünge açısal momentum $L=0$, toplam açısal momentum $J=L+S=5/2$) taban durumunda ve dejenere haldedirler [77, 119]. Kristal alan teorisine göre; demir iyonu bir molekül veya kristal içerisine katılandığında; altı-katlı dejenere taban durumu *ligand*'ların oluşturduğu elektrik alanı tarafından ortadan kaldırılır ve enerji yarılmaları gerçekleşir. Kristal alan içinde ve manyetik alan altındaki bir Fe^{3+}

iyonunun spin Hamiltonyeni, Eşdeğer Steven operatörleri kullanılarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} H_{KA} &= H_Z + H_{KA}^{Orto} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum B_k^q \hat{O}_k^q \\ &= \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_2^2 \hat{O}_2^2 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^2 \hat{O}_4^2 + B_4^4 \hat{O}_4^4 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Burada, μ_B Bohr magneton, $\vec{g}$ spektroskopik yarıma tensörü, $\vec{S}$ elektron spin operatörü, B_k^q ($k=2,4$; $q=0,2,4$) ince-yapı yarıma parametreleri, $\hat{O}_k^q$ ($k=2,4$; $q=0,2,4$) ise Steven operatörlerini temsil etmektedir [120]. B_2^0 ve B_2^2 katsayıları, sırasıyla eksensel alan yarıma parametresi ‘D/3’ ve rombik yarıma parametresi ‘E’ ye eşittir [88]. Bu hamiltonyen formülünde, H_Z terimi Elektron Zeeman etkileşmesini, H_{KA}^{Orto} terimi kristal alana ait ortorombik hamiltonyeni ve Fe^{3+} iyonu için kullanılan $S=5/2$ ise elektron spin kuantum sayısını belirtmektedir. Eşitlik (4.2)’deki $\hat{O}_4^0$ ve $\hat{O}_4^4$ operatörleriyle gösterilen dördüncü ve altıncı terim bozulmaya uğramamış kübik simetriyi, İkinci ve üçüncü terimlerdeki $\hat{O}_2^0$ ve $\hat{O}_2^2$ operatörleri sırasıyla eksensel ve rombik simetriyi temsil etmektedir.

Monoklinik kristal simetri için toplam spin Hamiltonyen (H_{KA}^T); Elektron Zeeman Etkileşim (H_Z), ortorombik (H_{KA}^{Orto}) ve ek monoklinik (H_{KA}^{Mono}) ‘sıfır alan yarıması (ZFS, Zero Field Splitting)’ terimlerinin toplamına eşittir [63, 121, 122]:

$$H_{KA}^T = H_Z + H_{KA}^{Orto} + H_{KA}^{Mono} \quad (4.3)$$

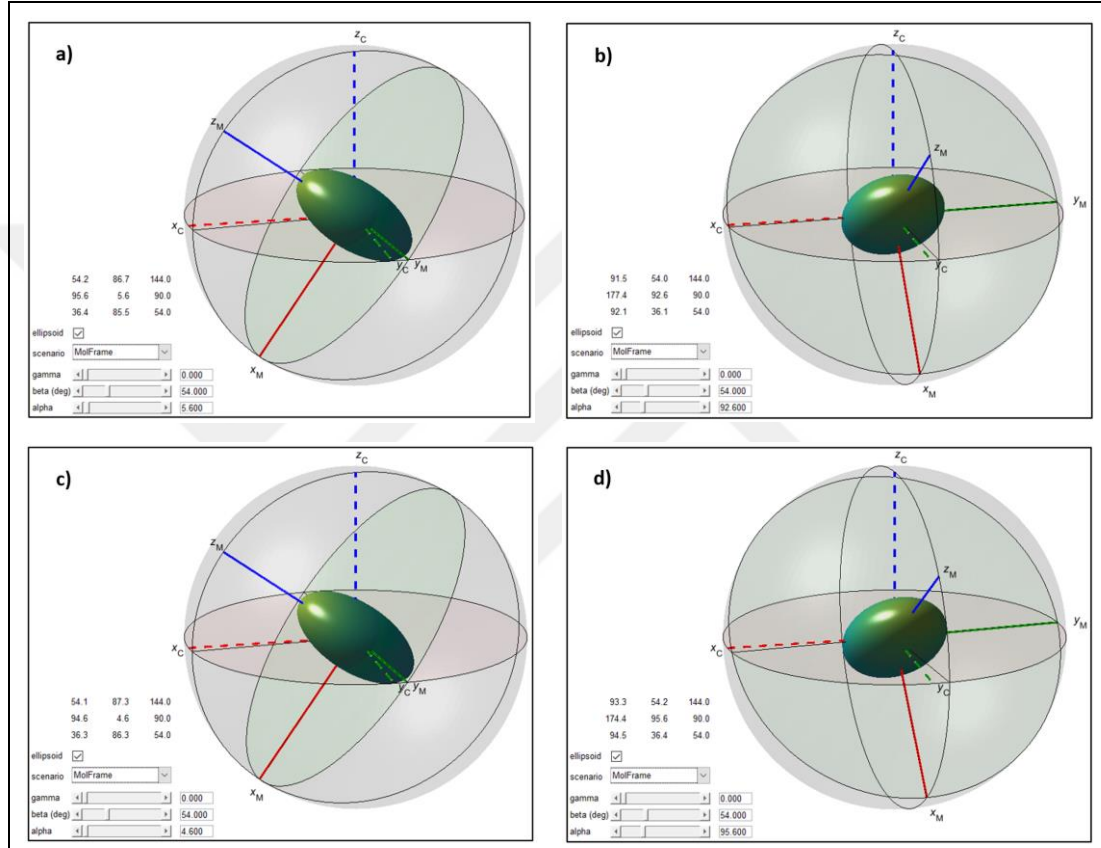
ZFS, spin Hamiltonyen’e monoklinik kristalden gelen katkı, asal eksenin manyetik eksenlere (X, Y, Z) paralel olduğu üç duruma bağlıdır :

$$H_{KA}^{Mono} = B_2^{-2} O_2^{-2} + B_4^{-2} O_4^{-2} + B_4^{-4} O_4^{-4} \quad ; (C_2 \parallel Z) \quad (4.4.a)$$

$$H_{KA}^{Mono} = B_2^1 O_2^1 + B_4^1 O_4^1 + B_4^3 O_4^3 \quad ; (C_2 \parallel Y) \quad (4.4.b)$$

$$H_{KA}^{Mono} = B_2^{-1} O_2^{-1} + B_4^{-1} O_4^{-1} + B_4^{-3} O_4^{-3} \quad ; (C_2 \parallel X) \quad (4.4.c)$$

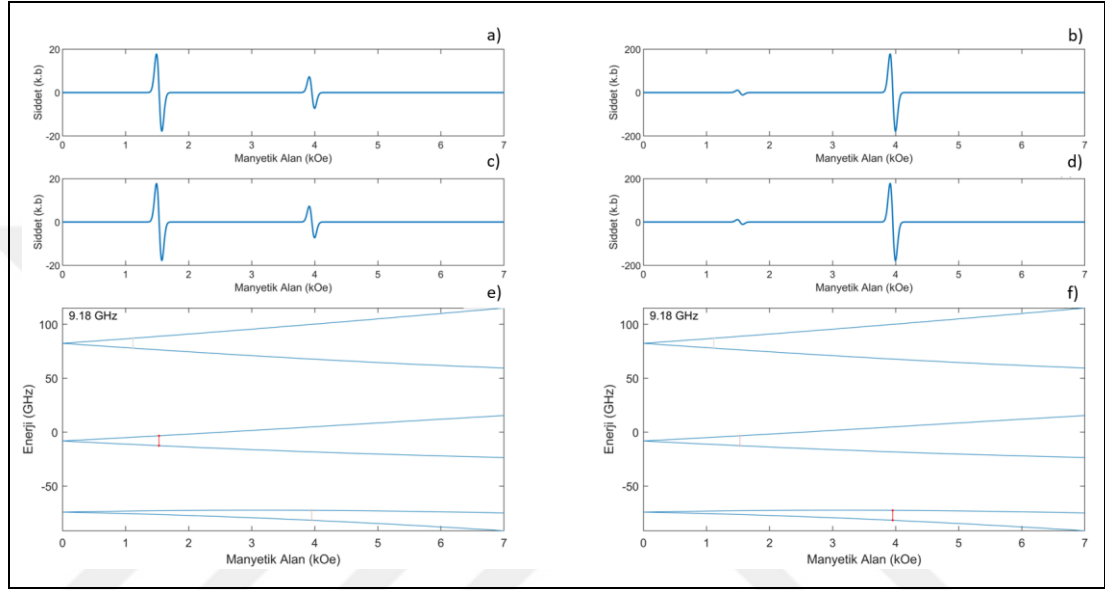
Bu tezdeki EPR simülasyonunda, monoklinik kristalin asal eksenleri (C_2), c^* - eksenleri boyunca seçilmiştir (Hermann-Mauguin sembolü P112, referans [87]'deki 'Crystal Frame' bölümüne bkz.). Açısal bağımlı rezonans çizgileri göstermektedir ki; TlGaSe₂ kristaline katkılanan demir iyonları (Fe^{3+}), Ga(I) ve Ga(II) ile gösterilen ve kristalografik olarak eşdeğer-olmayan iki farklı konumda bulunan Ga^{3+} katyonlarının yerine geçmektedir [61, 63].



Şekil 4.7: Tl1 ve Tl3 kristallerinde sırasıyla a) $Fe^{3+}(Ia)$, b) $Fe^{3+}(IIa)$ ve c) $Fe^{3+}(Ia)$, d) $Fe^{3+}(IIa)$ paramanyetik merkezlerin Euler açılarının EasySpin programıyla gösterimi.

Demir iyonlarının katkılanmasından sonra bu kristalografik konumlar $Fe^{3+}(Ia)$, $Fe^{3+}(Ib)$, $Fe^{3+}(IIa)$ ve $Fe^{3+}(IIb)$ merkezleri olarak adlandırılacaktır. $Fe^{3+}(Ia)$ ve $Fe^{3+}(Ib)$; monoklinik hücreye ait simetrik iki farklı konumdaki birinci tip paramanyetik merkezleri ifade etmektedir. $Fe^{3+}(IIa)$ ve $Fe^{3+}(IIb)$ ise; monoklinik hücreye ait simetrik iki farklı konumdaki ikinci tip paramanyetik merkezleri ifade etmektedir. Tl1 kristalinde merkez $Fe^{3+}(Ia)$ ve $Fe^{3+}(IIa)$ için manyetik eksenleri (X, Y, Z) temsil eden moleküler eksen sistemi (X_M, Y_M, Z_M), kristal eksen sistemine (X_C, Y_C, Z_C) göre

sırasıyla (5.6° , 54° , 0°) ve (92.6° , 54° , 0°) euler açılarıyla döndürülmüştür (Şekil. 4.7.a,b)'de gösterildiği gibi). Tl3 kristalinde ise; merkez $\text{Fe}^{3+}(\text{Ia})$ ve $\text{Fe}^{3+}(\text{IIa})$ moleküler eksen sistemi (X_M , Y_M , Z_M), kristal eksen sistemine (X_C , Y_C , Z_C) göre sırasıyla (4.6° , 54° , 0°) ve (94.6° , 54° , 0°) euler açılarıyla döndürülmüştür (Şekil. 4.7.c,d)'de gösterildiği gibi). Ayrıca, Tl1 kristali için 80° 'deki rezonans sinyaline karşılık gelen Zeeman enerji seviye diyagramı Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Tl1 kristali için 80° 'de (bkz. Şekil 4.4.b) Zeeman enerji seviye diyagramı ve geçişler. Soldaki grafikler a) $\text{Fe}^{3+}(\text{Ia})$, c) $\text{Fe}^{3+}(\text{Ib})$ rezonans sinyallerini ve bunlara karşılık gelen e) Zeeman enerji seviyelerini göstermektedir. Sağdaki grafikler b) $\text{Fe}^{3+}(\text{IIa})$, d) $\text{Fe}^{3+}(\text{IIb})$ rezonans sinyallerini ve bunlara karşılık gelen f) Zeeman enerji seviyelerini göstermektedir. Kırmızı renkli oklar iki enerji seviyesi arasındaki EPR geçişlerini belirtmektedir.

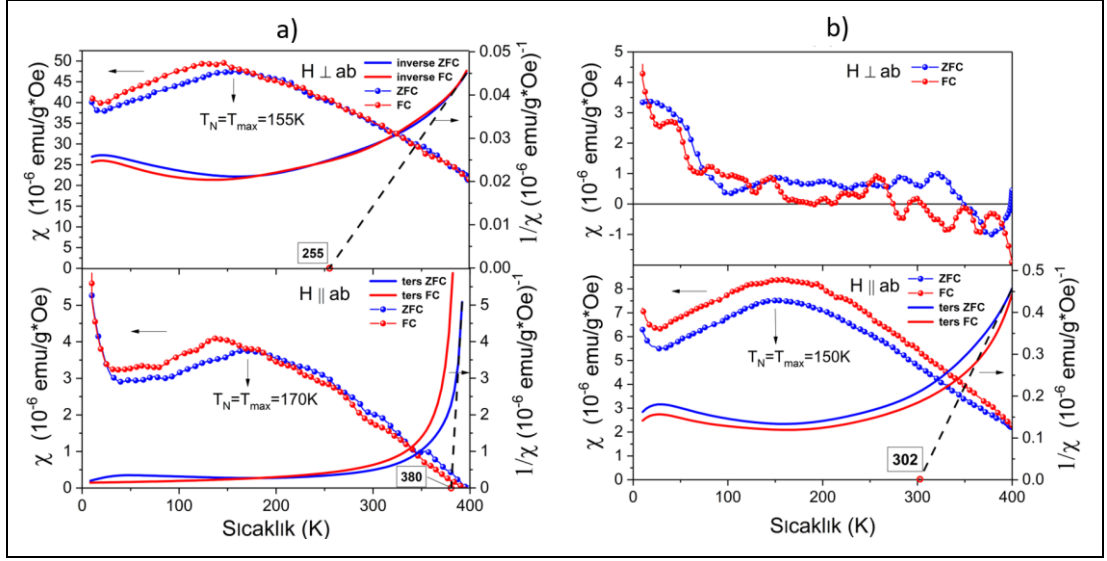
Literatürdeki değerlere göre [123]; bir kristal alan altında deneysel rombiklik oranı $\lambda' = B_2^2/B_2^0 \{-\infty, +\infty\}$ aralığında değerler alabilmesine rağmen 0 ile 1 aralığına sınırlandırılabilir. Bu oran, Fe^{3+} merkezin rombiklik durumunu ve etkin yerel simetrisini anlamak için önemlidir [124]. Tl1 ve Tl3 kristallerine ait EPR sinyallerinin fit işlemi sonucu elde edilen kristal alan parametreleri (B_2^2 , B_2^0) ve λ' , Tablo 4.2'de sunulmuştur. Bu çalışmada bulunan rombiklik oranların literatürde belirtilen oranla yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Tl1 kristalin rombiklik oranı, Tl3 kristali ve önceki çalışmalardan [43] daha düşük değerde bulunmuştur.

Tablo 4.2: Tl1 ve Tl3 için EPR fit işlemi sonucu bulunan kristal alan parametreleri B_2^0, B_2^2 ve rombiklik oranı, $(\lambda'), B_4^0, B_2^{-2}, B_4^2, B_4^4, B_4^{-2}, B_4^{-4}$ katsayıları yaklaşık olarak sıfıra eşittir.

Kristal	B_2^0 (MHz/Oe)	B_2^2 (MHz/Oe)	λ'
Tl1	8050/2847	5100/1804	0.633
Tl3	7300/2582	4700/1662	0.643
TlGaSe ₂ +%2 Fe ³⁺ [43]	7350/2600	4721/1670	0.642

4.1.4 Titreşimli Numune Manyetometre İncelemesi

Tl1 ve Tl3 kristallerin sıcaklığa bağlı kütesel manyetik duyguluk $\chi(T)$ ölçüm sonuçları Şekil 4.9'da gösterildiği gibi ZFC ve FC yöntemleriyle incelenmiştir [125]. Veriler, her iki ölçüm (ZFC, FC) için 10–400K sıcaklık aralığında ve $H = 50$ Oe şiddetindeki manyetik alanın örnek düzlemine paralel ve dik uygulandığı koşullarda kaydedilmiştir. ~250 K'den yüksek sıcaklık değerlerinde, Tl1 kristali için $H \parallel ab$ ($T_N = 170$ K), $H \perp ab$ ($T_N = 155$ K) ve Tl3 kristali için $H \parallel ab$ ($T_N = 150$ K) durumunda Curie-Weiss-benzeri sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygulukları gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerdeki manyetik duyguluk eğrilerin şekli ve $1/\chi - T$ çizimi, paramanyetik ve diyamanyetik katkının yanısıra küçük uzun menzilli ferromanyetik (veya antiferromanyetik) düzenin varlığına işaret etmektedir. Bu özellik Tl1 ve Tl3 kristallerin $T_N = 155, 170$ ve 150 K sıcaklıklarına karşılık gelen $\chi(T)$ eğrisindeki maksimum genişlikten (broad maximum) anlaşılabilir. Şekil 4.9.a)'dan görülmektedir ki; $T \gtrsim 200$ K sıcaklık değerlerinde diyamanyetik katkı pratik olarak sıcaklıktan bağımsızdır. Tl1 numunesinin diyamanyetik duyarlılığının $\sim -2 \times 10^{-6} \text{ emug}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ olduğu gözlemlenmektedir. Katmana dik uygulanan dış bir manyetik alanda Tl1 numunesinin manyetik davranışının büyük olasılıkla çekirdek iyonlardan kaynaklanan diyamanyetik Langevin katkısı ile ilişkili olduğuna inanıyoruz. Şekil 4.9'daki üç grafik için, azalan sıcaklıkla birlikte $\chi(T)$ eğrisi 250 K sıcaklığına kadar hemen hemen lineer artış göstermekte ve bu sıcaklıktan sonra tam olarak çatallanma göstermeyip (no bifurcation) $\chi(T)$ eğrisi tersine dönüp (upturn) yavaş yavaş azalış sergilemektedir [126, 127].



Şekil 4.9: a) Tl1 ve b) Tl3 kristalleri için $H = 50$ Oe şiddetinde manyetik alanın ab-düzlemine dik ve paralel uygulandığı durumdaki sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygunluk eğrileri (ZFC, FC). Néel sıcaklıkları grafikte T_N (T_{Max}) ile belirtilmiştir.

Saf TlGaSe₂ tek kristali valans bant maksimum seviyesinin hemen üstündeki bant aralığında yer alan kesikli doğal derin seviyeli alıcılar (native deep level acceptors) içerdiği bilinmektedir [128]. Diğer bir deyişle, doğal derin alıcılar katkısız TlGaSe₂ kristalin bant aralığında var olan sığ verici (shallow donor) seviyeleri tarafından telafi edilirler [129, 130]. Sonuç olarak TlGaSe₂ bileşiği son derece düşük bulk yük taşıyıcı konsantrasyonu ile telafi edilen zayıf taşıma kinetiğine sahip yarıiletkenlerdir [131]. Mesela, oda sıcaklığında TlGaSe₂ tek kristalin direnci $\sim 10^8$ - $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ aralığındadır [132]. Açıkçası, her iki Tl1 ve Tl2 numuneleri için sıcaklığa bağlı manyetik duygunluklara iletim elektronlarından *Pauli paramanyetik* katkı beklenmemelidir. Tl1 ve Tl2 numunelerin paramanyetizma kaynağının manyetik Fe atomları olduğuna inanıyoruz. Fe atomları her iki numune içinde homojen-olmayan dağılımla lokal zengin-Fe kümeleri (cluster)'yle birlikte paramanyetik yoksul-Fe bölgeleri (istatistiksel olarak konum (site) başına bir Fe³⁺ iyonundan daha az) oluşturduğu düşünülebilir. Düşük oranda manyetik Fe katkısı içeren Tl1 ve Tl2 numunelerin manyetik özelliklerinin Curie-Weiss yasasına titizlikle yaklaşım yapılamayacağı açıktır. Bununla birlikte, bazı manyetik parametreleri değerlendirmek için hem T1 hem de T2 numunelerin deneysel olarak türetilmiş sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılıkları Curie -Weiss yaklaşımına uygulanacaktır.

T_N (T_{Max}) sıcaklığın üstünde, her iki örneğin mıknatıslama eğrileri, Curie -Weiss yasası ile uygun şekilde fit edilebilir [67](sy94):

$$[\chi(T)]^{-1} = \frac{(T - \theta_{CW})}{C} \quad (4.5)$$

Burada, θ_{CW} Curie-Weiss sıcaklığıdır. Şekil 4.9.a) ve Şekil 4.9.b) ($H \parallel ab$)’den açıkça görülmektedir ki; ters duygunluk $1/\chi(T)$, 200-400K gibi yüksek sıcaklık aralıklarında tam olarak olağan (veya lineer) Curie-Weiss yasası sergilememektedir. Bu nedenle, şunu belirtmek gerekir ki; bu faz saf paramanyetik değildir. Fit doğrusunun sıcaklık eksenini kestiği noktadan, T11 numunesi $H \perp ab$ ve $H \parallel ab$ ölçümleri için θ_{CW} değerleri sırasıyla 255 ve 380 K olarak bulunmuştur. T13 numunesi $H \parallel ab$ ölçümü için θ_{CW} değeri 302 K olarak bulunmuştur. Gözlemlenen pozitif θ_{CW} değerleri baskın (dominative) ferromanyetik Fe safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

250 - 400 K sıcaklık aralığında, azalan sıcaklıkla birlikte doğrusal $\chi(T)$ artışında sapma gözlemlenmektedir. Bu davranış ferromanyetik (FM) düzene işaret etmektedir. Ayrıca, düşük boyutlu manyetik sistemlerde [133–136] görülen $\chi(T)$ eğrisindeki geniş maksimum [92, 137–139] ve $1/\chi(T)$ eğrisindeki doğrusal olmayan davranış [140] spin-spin korelasyonlarından veya kısa menzilli düzenden (short-range order) kaynaklanmaktadır.

Hem T1 hem de T2 numunelerinin manyetik davranışının tamamen Fe atomlarından gelmesi, Weiss moleküler alan teorisinin [141], etkileşen manyetik Fe atomlara niteliksel olarak uygulanabileceğini düşündürmektedir. Eşitlik (4.5)’te lineer Curie-Weiss fit eğrisinin eğiminden bulunan C sabiti yardımıyla, Fe^{3+} spin durumlarından kaynaklı $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ yarıiletkenlerin etkin manyetik momenti (eşitlik (2.7)’den hesaplanacağı üzere) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k_B C}{N} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

Yüksek spin $S=5/2$ durumunda Fe^{3+} iyonun teorik manyetik momenti $\mu_{eff} = g_{Fe} \sqrt{S(S+1)} \sim 5.93 \mu_B$ ’dir [66](sy72). Eşitlik (4.6) kullanılarak T13 ($H \parallel ab$)’deki Fe^{3+} iyonların deneysel etkin manyetik momenti Ek-E’deki ‘Kod Moment’ kullanılarak hesaplanmış ve $\mu_{eff} = \sim 0.3 \mu_B$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada deneysel olarak bulunan seyreltik Fe^{3+} katkılı T13 numunesinin deneysel etkin manyetik momenti, teorik etkin manyetik momentten daha küçük değerlerde olduğu

tespit edilmiştir. Tl1 ve Tl3 numuneleri için hesaplanan deneysel etkin manyetik moment sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Tl1 ve Tl3 numunesi için $\chi(T)$ fit sonuçları

	Tl1 (H $\parallel$ ab)	Tl1 (H $\perp$ ab)	Tl3 (H $\parallel$ ab)
Curie Sabiti, C	1.32×10^{-4} emu.K/gOe	1754×10^{-4} emu.K/gOe	120×10^{-4} emu.K/gOe
Ortalama atomik kesir, $\langle x \rangle$	15.2674	15.2674	15.2674
Etkin manyetik moment, μ_{eff}	$0.03 \mu_B$	$1.18 \mu_B$	$0.31 \mu_B$
Değiş-tokuş etkileşim parametresi, J_{ex}/k_B	1.0667 K	0.7158 K	0.8477 K

μ_{eff} değeri ve deneysel fit parametreleri (θ_{CW} , C) kullanılarak aşağıda verilen eşitlik ile etkin hesaplayabiliriz [142]:

$$\frac{J_{ex}}{k_B} = \frac{3\theta_{CW}}{2\langle x \rangle S(S+1)Z_{N-N}} \quad (4.7)$$

Burada $\langle x \rangle$, ferromanyetizmaya katkı sağlayan $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ numunesindeki Fe^{3+} iyonların ortalama atomik kesiri, Z_{N-N} en yakın komşu Fe^{3+} manyetik iyonların minimum sayısı. Eşitlik (4.7)’de paydada bulunan $\langle x \rangle$ aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

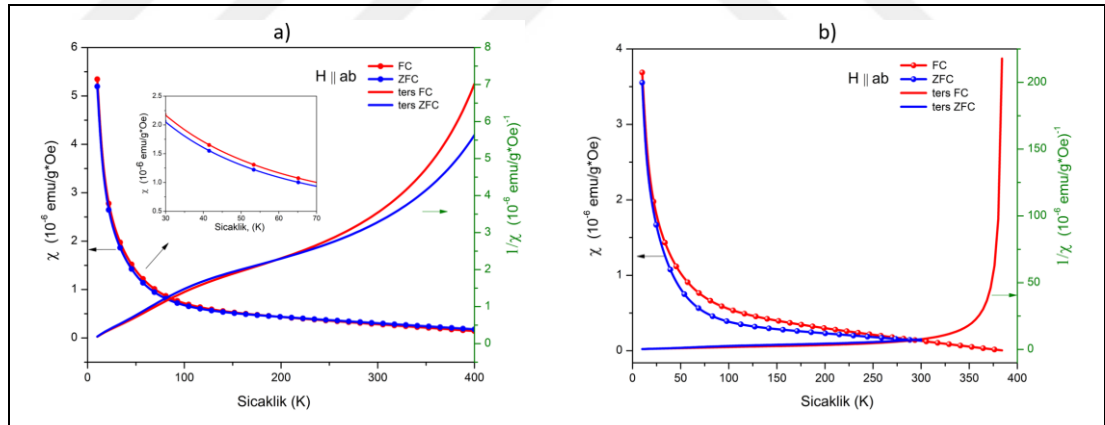
$$\langle x \rangle = \frac{M_{Tl} + M_{Ga} + M_{Se}}{S(S+1)[g_{Fe}\mu_B]^2/(3\theta_{CW}k_B) + M_{Se} - M_{Fe}} \quad (4.8)$$

Burada, M_{Tl} , M_{Ga} , M_{Se} ve M_{Fe} sırasıyla talyum, katyon galyum, anyon selenyum ve manyetik katkı demir atomlarının kütleleridir. $Z_{N-N} = 4$ olarak alınmıştır. Ek-F’deki ‘Kod Exch’ ile hesaplanan $\langle x \rangle$ ve ortalama J_{ex}/k_B Tablo 4.3’te listelenmiş ve pozitif değerlerde bulunmuştur ki; bizim varsayımımıza göre ~ 250 K’den yüksek sıcaklıklarda Tl1 ve Tl3 numunelerinin *zayıf ferromanyetik düzene* sahip olduklarını göstermektedir.

Bu malzemede katmanlar arası antiferromanyetik davranışla birlikte görülen katman içi ferromanyetik etkileşimler, antiferromanyetik olarak birleştirilmiş

ferromanyetik katmanlara atfedilebilir [140, 143–148]. Bununla birlikte, Şekil 4.9.b)’deki Tl3 kristali $\chi(T)$ eğrisi ($H \perp ab$) azalan sıcaklıkla birlikte paramanyetik-benzeri davranış sergilemektedir. Burada, paramanyetik-benzeri eğri ile birleşmiş dalgalı yapı görülmektedir. Demir katkılı TlInS_2 malzemesine $H = 50$ Oe [62] şiddetinde manyetik alan uygulandığı ve demir implante edilmiş $\text{TlInS}_2/\text{TlGaSe}_2$ malzemelerine $H = 100$ Oe [59] şiddetinde manyetik alan uygulandığı benzer sonuçlar literatürde rapor edilmiştir. Bu egride beliren dalgalı yapılar FM safsızlıklardan kaynaklanabilir.

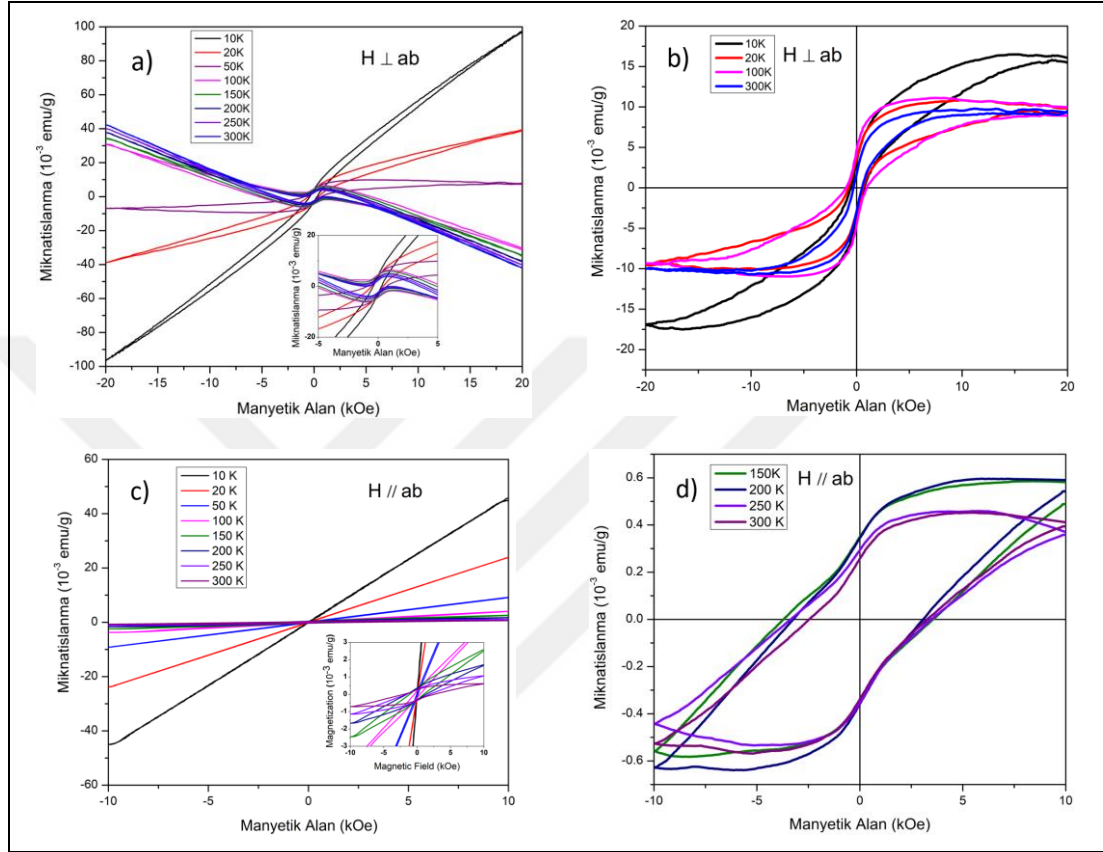
Tl1 ve Tl3 kristallerinin yüksek manyetik alan ($H=5$ kOe) altında sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk sonuçları Şekil 4.10’da gösterilmiştir. $H \parallel ab$ durumunda kristallere yüksek manyetik alanın uygulanması, PM fazdan AFM faza geçişin kaybolup paramanyetik-benzeri davranışın baskın olmasına neden olmaktadır. 10 ve 275 K aralığında, sıcaklık artarken Tl1’den ziyade Tl3’ün ZFC ve FC ölçüm eğrileri arasında ufak fark/boşluk ortaya çıkmaktadır. 300 ve 400 K aralığında, ters manyetik duygunlukların ($1/\chi(T)$), Şekil 4.10’da gösterildiği gibi, tam olarak lineer olmadığı belirtilmelidir.



Şekil 4.10: ab -düzlemine paralel $H = 5$ kOe şiddetindeki manyetik alan altında a) Tl1 ve b) Tl3 kristalinin sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygunluğu χ ve ters duygunluğu $1/\chi$. 30 - 70K sıcaklık aralığındaki duygunluk eğrileri (ZFC, FC) arasındaki fark/boşluk daha iyi görülebilmesi için küçük resimde gösterilmiştir.

Tl1 ve Tl3 kristallerini daha detaylı araştırmak için, sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterildiği gibi çeşitli sıcaklıklarda manyetik alana bağlı mıknatıslanma $M(H)$ eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.11.a) ve Şekil 4.12.a,c), yüksek sıcaklıklarda diyamanyetik bileşen ve düşük sıcaklıklarda PM bileşen üzerine binmiş FM döngüleri göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda karşılaşılan manyetik döngüdeki negatif eğim;

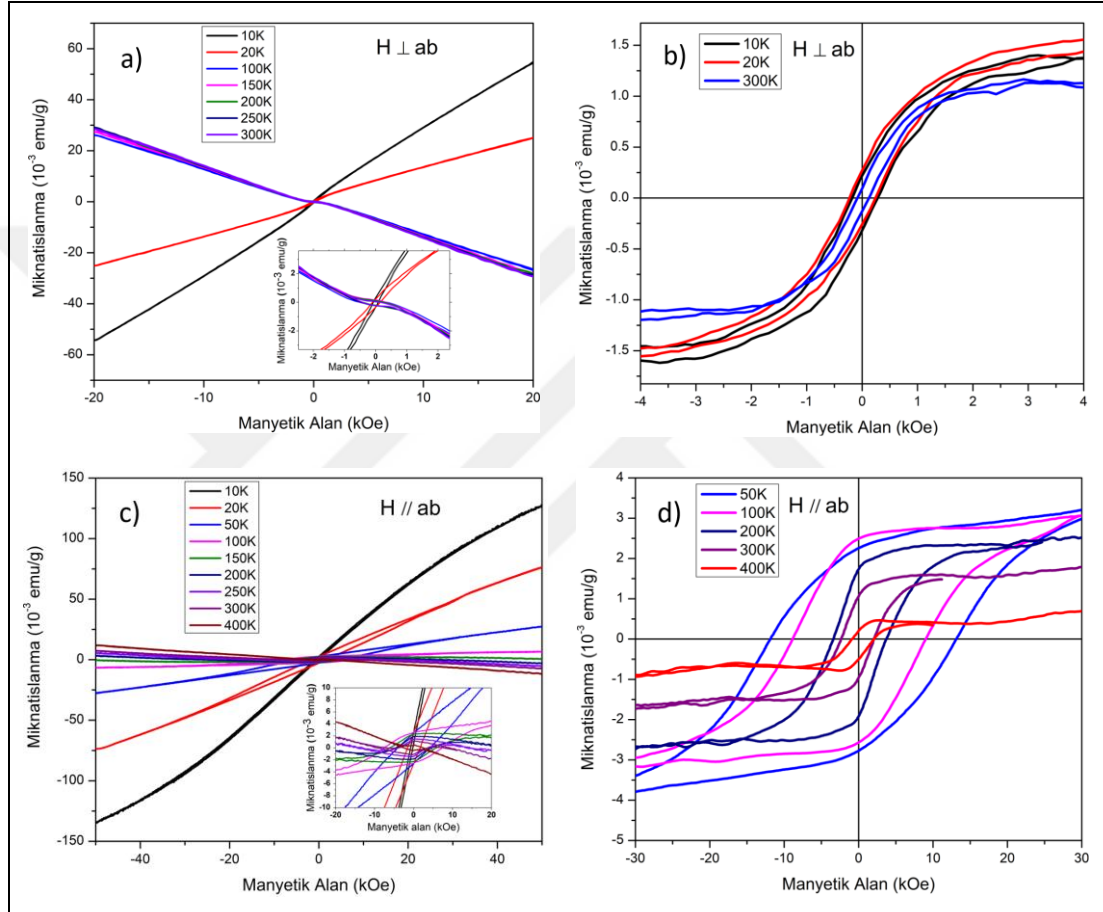
ince teflon bant, kuvars örnek tutucu ve konak yarıiletken katkıların birleşiminden kaynaklanabilir. Sıcaklık düşerken, eğim pozitifleşerek paramanyetik kısım baskın olmaya başlamaktadır. Üstelik, Fe^{3+} manyetik iyonları kaynaklı histerezis döngüleri tüm sıcaklıklarda gözlemlenmektedir.



Şekil 4.11: Tl1 kristali için 10 K ve 400 K sıcaklık aralığında M-H eğrileri. Manyetik alanın malzeme yüzeyine a) dik ve c) paralel yönlenimi için M-H eğrileri. a) ve c) eğrilerinden diyamanyetik/paramanyetik katkılar çıkartılarak sırasıyla elde edilen b) dik ve d) paralel yönlenimlere ait FM bileşenler. Küçük resimler diyamanyetik/paramanyetik katkılı histerezis döngülerin yakınlştırılmış görüntüsüdür.

Şekil 4.11.b,d) ve Şekil 4.12.b,d)'de sunulduğu gibi, mıknatıslanma eğrilerden lineer katkıların çıkartılmasıyla ferromanyetik döngüler ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığın azalmasıyla birlikte doyum mıknatıslanması (M_s) ve zorlayıcı alan (H_c) genel olarak artan bir eğilim göstermektedir. Ayrıca, her iki numune için aynı T sıcaklığında manyetik alanın dik olduğu durumdaki zorlayıcı alanın, paralel olduğu durumdakine göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen ferromanyetik döngülerin tahmini zorlayıcı alan ve doyum mıknatıslanma değerleri Tablo 4.4'de listelenmiştir. 10 K 'deki M-H döngüleri diğer sıcaklıklarda meydana

gelen döngülerle karşılaştırıldığında daha zor doyuma ulaştığı Şekil 4.11.b)'de gösterilmiştir. Ayrıca bu histerezis döngülerde ilginç fenomen gözlemlenmiştir. M-H histerezis eğrileri Fe^{3+} iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşimle ilişkili olabilecek ‘yaban arısı beli döngüsü’ (wasp waisted loop) karaktere sahiptir. Şekil 4.11.d)'deki döngülerde ise, doyum mıknatıslanması oldukça küçük değerlere sahip olmasına rağmen zorlayıcı alanın göreceli olarak yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12: Tl3 kristali için 10 K ve 400 K sıcaklık aralığında M-H eğrileri. Tl3 kristali için manyetik alanın ab-düzlemine a) dik ve c) paralel uygulandığı durumlar için 10 K ve 400 K sıcaklık aralıklarında M-H eğrileri. a) ve c) eğrilerinden diyamanyetik/paramanyetik katkıları çıkarılıp sırasıyla b) dik ve d) paralel yönlenimlere ait FM bileşenler bulunmuştur. Küçük resimler DM/PM katkıli histerezis döngülerin yakınlaştırılmış görüntüsüdür.

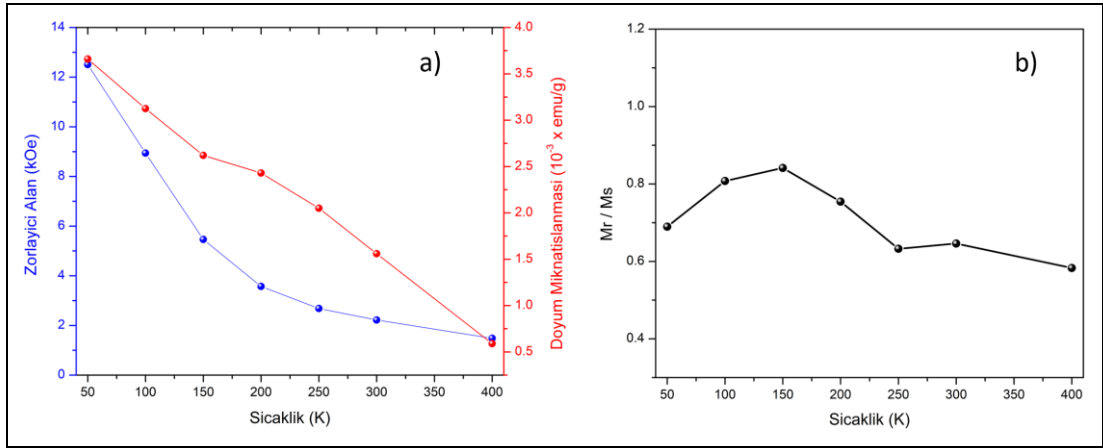
Şekil 4.12.a)'da, sıcaklık 100 K ‘den 10 K ‘e doğru azalırken diyamanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu sonuç Şekil 4.9.b)'deki M-T ($H \perp ab$) eğrisiyle de uyumludur: sıcaklığın fonksiyonu olan mıknatıslanma 100 K civarında pozitif değer almaya başlamaktadır. Benzer sonuçlar,

Fe^{3+} ve Mn iyonları katkılı TlInS_2 kristali için literatürde, sırasıyla $T < 84$ [62] ve $T \sim 10$ K [91] sıcaklıklarda rapor edilmiştir. Buna ek olarak, 300 K ‘den 100K ‘e kadar doyum mıknatıslanması neredeyse değişmeden kalmasına rağmen 100 K ‘den sonra hızla artmaya başlamaktadır.

Tablo 4.4: Tl1 ve Tl3 kristalleri için çeşitli sıcaklıklardaki doyum mıknatıslanması (M_s) ve zorlayıcı alan (H_c) değerleri

Malzeme	Sıcaklık (K)	H_c (Oe)	M_s (10^{-3} emu/g)
Tl1, $H \perp ab$	10	625	16.4
	20	700	10.6
	100	995	11.1
	300	406	9.5
Tl1, $H \parallel ab$	150	3,640	0.58
	200	3,160	0.61
	250	3,406	0.49
	300	2,870	0.50
Tl3, $H \perp ab$	10	230	1.46
	20	233	1.47
	300	104	1.14
Tl3, $H \parallel ab$	50	12,506	3.66
	100	8,942	2.88
	200	3,574	2.43
	300	2,221	1.56
	400	1,482	0.59

Şekil 4.12.b) ve 4.12.d)’nin karşılaştırılması, manyetik alanın paralel yönelim durumunda ($H \parallel ab$) zorlayıcı alanın büyük ölçüde arttığına işaret etmektedir. Paralel yönelimle ilişkili olarak, Tl3 numunesi için sıcaklığa bağlı doyum mıknatıslanması, zorlayıcı alan ve karelik (squareness) oranı Şekil 4.13’de sunulmuştur. Açıkça ki, sıcaklığa bağlı zorlayıcı alan ve doyum mıknatıslanması değerleri sırasıyla eksponansiyel ve lineer-benzeri davranış sergilemektedir. Şekil 4.12.c)’de 10 K ve 20 K ‘de M-H eğrileri doyum eğilimi olan S - tip manyetik davranış göstermektedir. Halbuki, aynı sıcaklık için Şekil 4.11.a,c) ve Şekil 4.12.a)’daki M-H eğrileri lineer ve doyuma ulaşmayan manyetik davranış sergilemektedirler. Bu durum ferromanyetik ve paramanyetik fazların birarada bulunmasından kaynaklanabilir. Fakat, Şekil 4.12.c)’de, 10 K ve 20 K sıcaklıklarındaki M-H eğrilerinde ferromanyetik fazın baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13: Tl3 (H || *ab*) kristali için sıcaklığa bağlı a) zorlayıcı alan, doymuş miknatıslanması b) karelik (M_r/M_s) oranı.

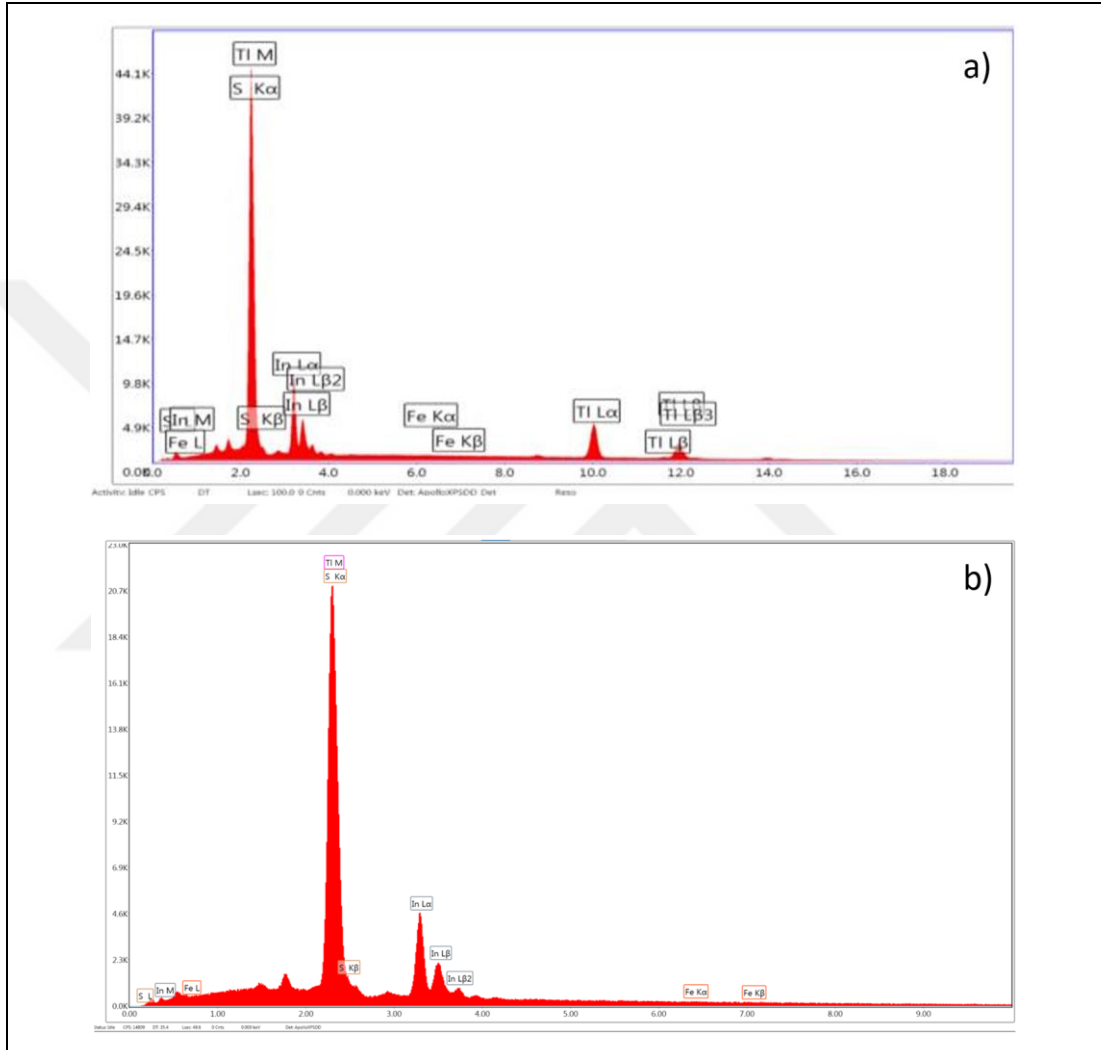
4.2. Fe³⁺ Katkılı TlInS₂ Tek Kristalleri Ölçüm Sonuçları

Bu alt bölümde, Bridgman-Stockbarger tekniğiyle büyütülen iki farklı Fe³⁺ katkılama oranlarındaki TlInS₂ katmanlı yarıiletkenler incelenecektir. Bu iki kristal kısaca Tl2 ve Tl4 olarak isimlendirilmiştir. Bu kristallerin EDX ve XRD ölçümleriyle yapısal; EPR ve VSM ölçümleriyle manyetik karakterizasyonu yapılmıştır.

4.2.1 Enerji Dağılımlı X-Işını İncelemesi

Fe³⁺ iyonu katkılanmış Tl2 ve Tl4 kristallerindeki Tl, In, S ve Fe elementlerinin varlığı, Şekil 4.14'de gösterildiği gibi EDX spektrumu ile doğrulanmıştır. Tl2 ve Tl4 kristallerine ait EDX verileri Tablo 4.5'de listelenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, Tl2 kristalini oluşturan Tl/In/S/Fe elementlerinin atomik kompozisyon oranları sırasıyla %23.74:24.44:51.43:0.39 olarak tespit edilmiştir. Tl4 kristaline ait Tl/In/S/Fe elementlerinin atomik kompozisyon oranları ise sırasıyla %22.17: 22.48:54.92:0.43 olarak bulunmuştur. Bu kristallerin atomik kompozisyon oranlarından, Tl/In/S sitokiyometrik oranının ~1:1:2 olduğu sonucuna varılır. Sitokiyometrik orana göre, Tl2/Tl4 numunesindeki Tl atom miktarının biraz eksik ve S atom miktarının biraz fazla olduğu, Tablo 4.5'deki atomik kompozisyon oranlarından anlaşılmaktadır. Tl2 kristalinde, %0.39 atomik kompozisyon oranında In³⁺ konumlarına yerleştikleri kabul edilen geçen Fe³⁺ iyonları, %1.6 Fe³⁺/In³⁺ molar oranına karşılık gelmekte ve

$TlIn_{1-x}Fe_xS_2$ formülünde $x=0.016$ olmaktadır. Tl4 kristalinde ise, %0.43 atomik kompozisyon oranında In^{3+} yerine geçtikleri kabul edilen Fe^{3+} iyonları, %1.9 Fe^{3+}/In^{3+} molar oranına karşılık gelmekte ve $TlIn_{1-x}Fe_xS_2$ formülünde $x=0.019$ olmaktadır. Yaklaşık olarak % 0.7 Fe^{3+}/In^{3+} molar oranına sahip Fe katkılı $TlInS_2$ kristali için, EPR çalışmaları literatürde mevcuttur [40–42, 149].



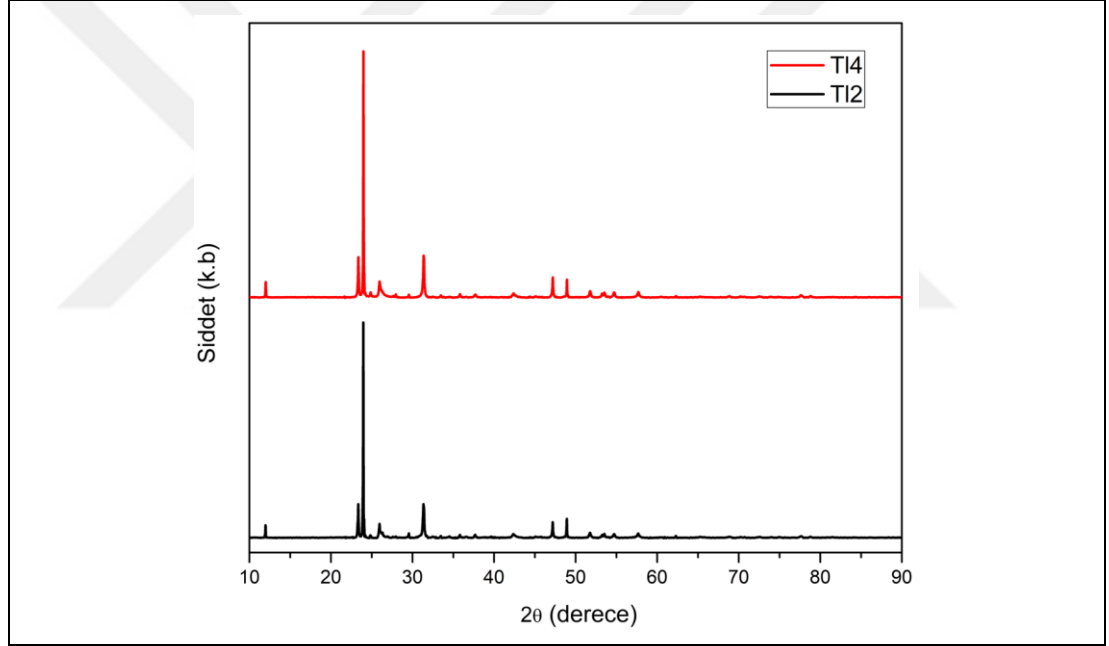
Şekil 4.14: a) Tl2 ve b) Tl4 kristali için EDX analiz sonuçları.

Tablo 4.5: Tl2 ve Tl4 kristali için EDX verileri

Element	Tl2 Ağırlık %	Tl2 Atomik %	Tl4 Ağırlık %	Tl4 Atomik %
S	17.68	51.43	19.79	54.92
In	30.08	24.44	29.01	22.48
Fe	0.23	0.39	0.27	0.43
Tl	52	23.74	50.92	22.17
Toplam	100	100	100	100

4.2.2 X-Işını Kırınım Analizi

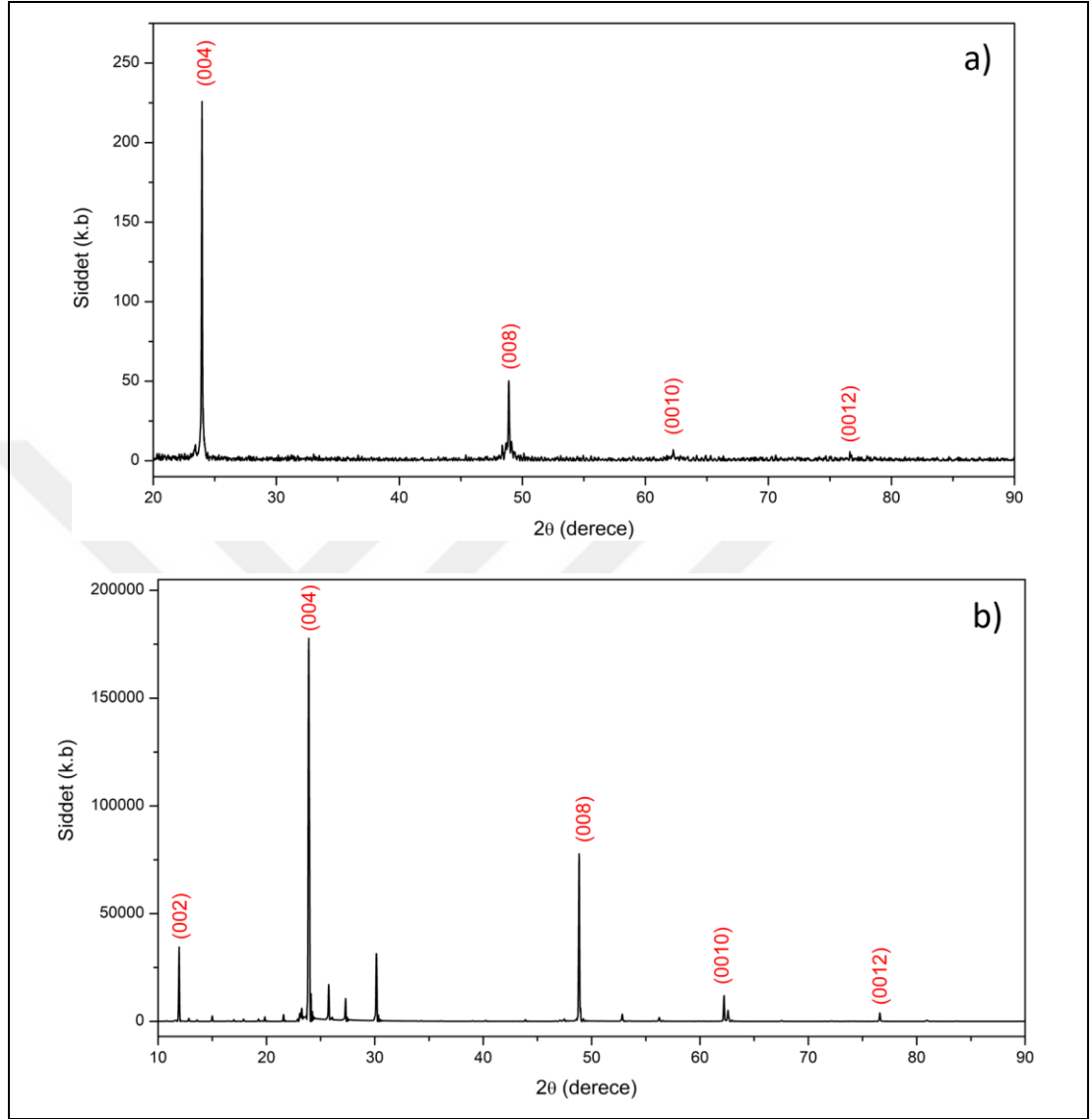
Bragg-Brentano geometride gerçekleştirilen Tl2 ve Tl4 kristallerine ait toz XRD ölçüm sonuçları Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Ölçümlerin gerçekleştirildiği GTÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ndeki X-ışını kırınım laboratuvarının veritabanında ve açık kaynak COD (Crystallography Open Database) [150] sitesinde monoklinik simetrideli TlInS₂ kristallerinin yansıma pikleri bulunmadığı için indeksleme yapılamamıştır. Fakat, bu çalışmada bulunan piklerle literatürde yayınlanan TlInS₂ pikleri [151] birbirleriyle oldukça uyumludur. Şekil 4.15'deki pikler karşılaştırıldığında, Tl4 piklerinin Tl2 piklerine göre $\sim 0.02^\circ$ (2θ cinsinden) sağa kaydığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.15: Tl2 ve Tl4 kristali için toz XRD sonuçları.

Şekil 4.16.a)'da külçe formdaki Tl2 ve Tl4 kristalleri için Bragg-Brentano geometride ölçülen XRD pikleri gösterilmiştir. 2θ açısı tarama aralığı, Tl2 kristali için $20^\circ - 90^\circ$ iken, Tl4 kristali için $10^\circ - 90^\circ$ 'dir. Yüksek şiddetli (00l) düzlemlerinden kaynaklı pikler grafik üzerinde indekslenmiştir. Tl2 kristali için 23.959° , 48.902° , 62.263° ve 76.623° kırınım açıları sırasıyla monoklinik simetrideki (004), (008), (0010) ve (0012) yansıma düzlemlerine karşılık gelmektedir. Eşitlik (4.1) yardımıyla, bu düzlemlere karşılık gelen c^* sahte (pseudo) kristal parametresi $14.8446 \text{ \AA}$ (004),

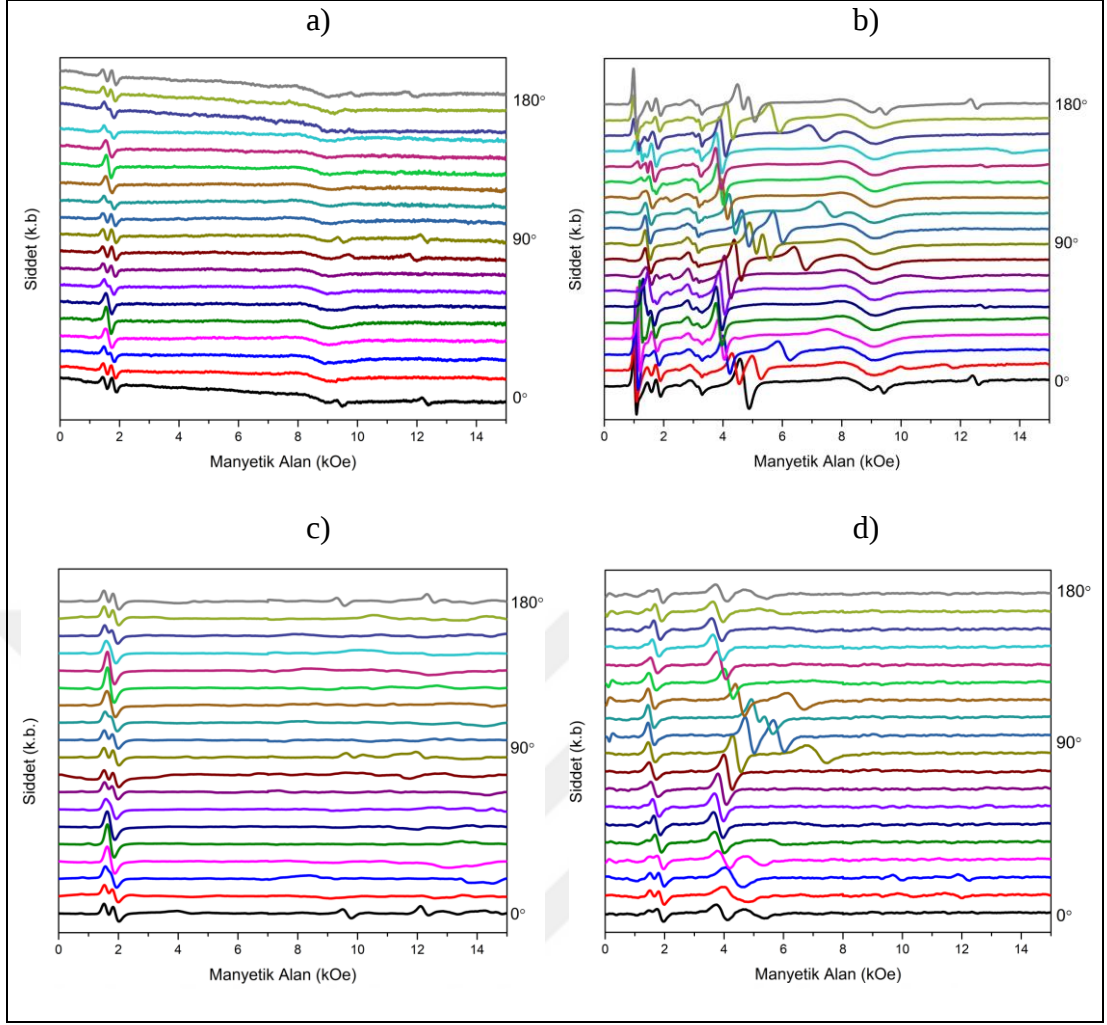
14.8879 Å (008), 14.8992 Å (0010) ve 14.9104 Å (0012) olarak hesaplanır. Bu değerlerin aritmetik ortalaması 14.8855 Å olarak bulunur.



Şekil 4.16: Külçe formdaki a) Tl2 ve b) Tl4 kristali için XRD sonuçları.

4.2.3 Elektron Paramanyetik Rezonans Analizi

Fe katkılanmış TlInS_2 kristalleri için (Tl2 ve Tl4), statik manyetik alanın (001) düzleminde (“in-plane” geometri) ve (010) düzleminde (“out-of-plane” geometri) döndürülerek oda sıcaklığında ölçülen EPR rezonans pikleri Şekil 4.17’de yığın grafiği şeklinde gösterilmiştir. Kristaller 0-180° aralığında döndürülürken her bir ölçüm eğrisi 10° adım aralıklarıyla ve manyetik alan 15 kOe şiddetine kadar kaydedilmiştir.

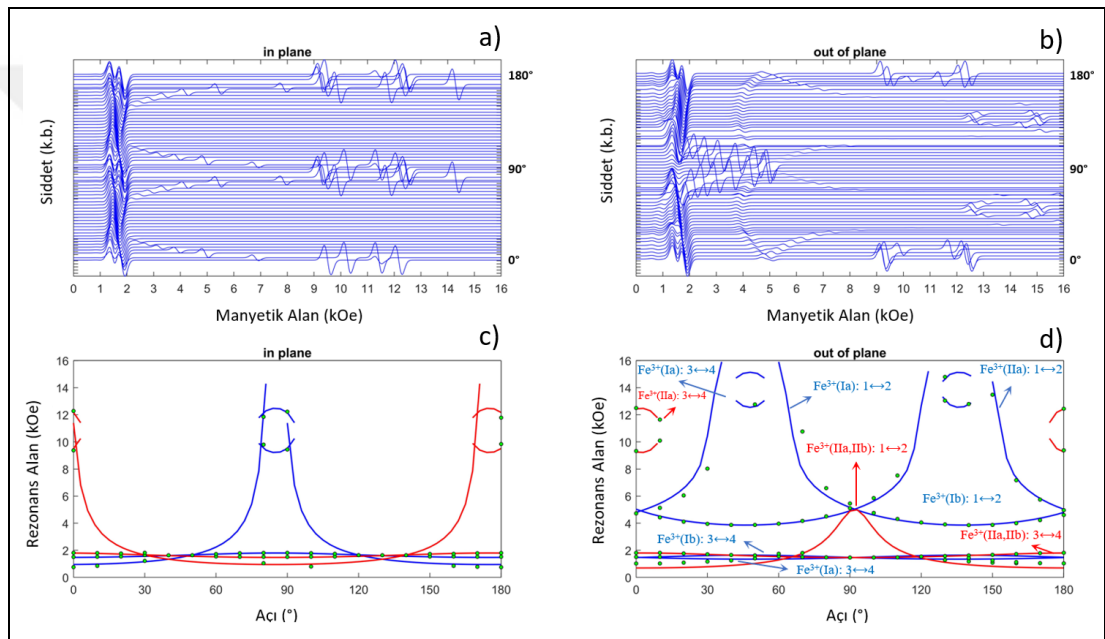


Şekil 4.17: Tl2 ve Tl4 kristallerine ait EPR spektrumları. Tl2 kristali için, statik manyetik alanın a) ab - düzleminde ve b) ac^* - düzleminde; Tl4 kristali için, c) ab - düzleminde ve d) ac^* - düzleminde taranarak elde edilen oda sıcaklığında ölçülen EPR spektrum yığın grafikleri.

TlInS₂ + Fe fit modelinde, InS₄ tetrahedronun merkezinde bulunan ve negatif yüklü ligand iyonlarıyla (sülfür) çevrili olan Fe³⁺ iyonun ZFS parametreleri hesaplanmıştır. Kristal alan teorisine göre, 3d⁵ (S=5/2, L=0, g-faktörü 2'ye yakın olmalıdır) elektronik konfigürasyonuna sahip serbest Fe³⁺ iyonu için temel durum S durumudur (⁶S_{5/2}) [77]. Yarı-dolu 3d⁵ elektron kabuğu en dıştaki kabuktur, bu nedenle kristal alandan yoğun olarak etkilenir. S-durumu iyonu bir moleküle veya kristale yerleştirildiğinde metal iyonunu çevreleyen ligand kaynaklı elektrik alanı tarafından altı-katlı spin dejenerasyonu kaldırılabilir ve uygun statik manyetik alanda enerji geçişleri meydana gelir.

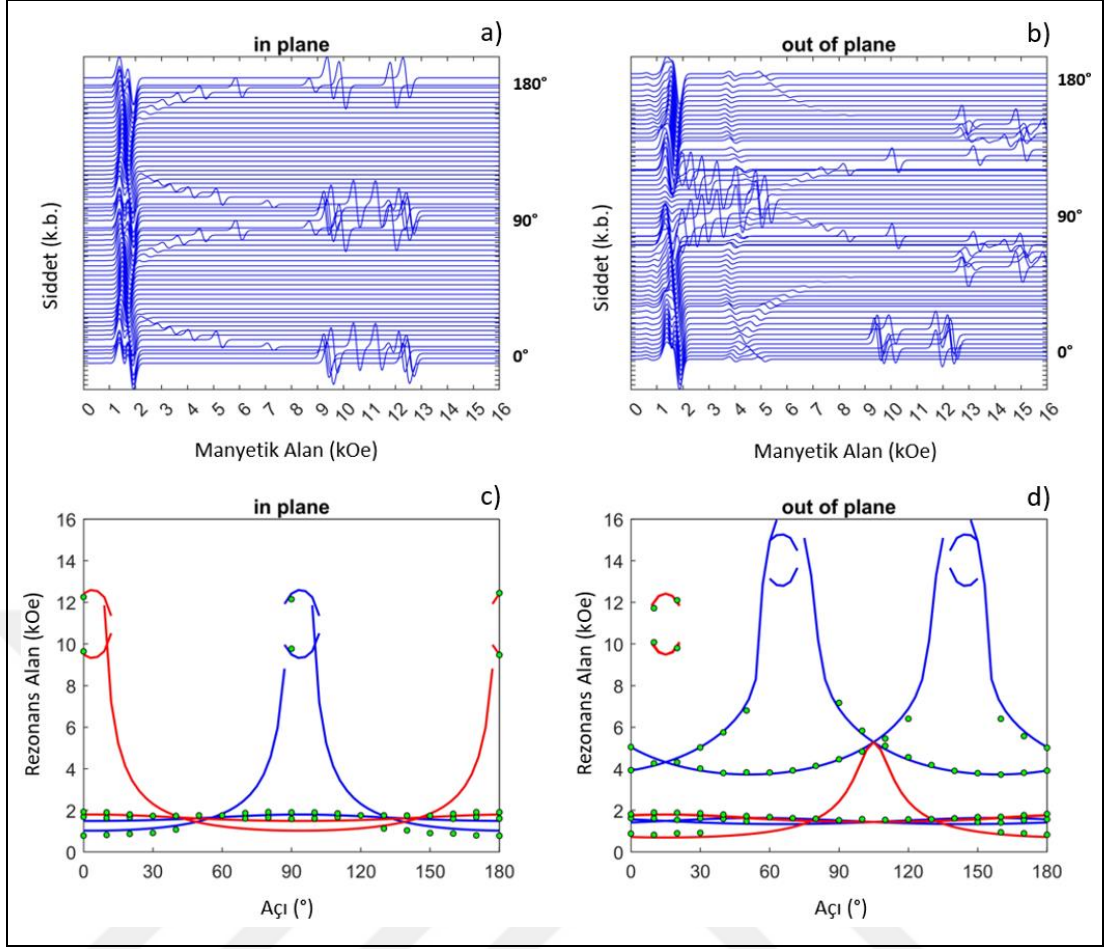
TlInS₂ içinde kristal alana maruz kalan Fe³⁺ iyonunun deneysel spektrumu, eşitlik (4.2)'de bahsedilen spin Hamiltoniyeni kullanılarak analiz edilebilir [120].

Eşitlik (4.2) kullanılarak; Tl2 ve Tl4 numuneleri için EPR spektrumu ve rezonans alanının açığa bağlı dönüş deseni simülasyonları ‘EasySpin’ yazılımıyla yapıldı. Şekil 4.18.a,b) ve Şekil 4.19.a,b) sırasıyla Tl2 ve Tl4 kristalleri için EPR spektrum simülasyonlarını göstermektedir. Şekil 4.18.c,d) ve Şekil 4.19.c,d)’de sunulan grafiklerde, statik manyetik alanın *ab* (in-plane geometri) ve *ac** (out-of-plane geometri) düzlemlerinde döndürülerek elde edilen deneysel noktalar ve simülasyon eğrileri arasındaki uyum gözlenmektedir. Bu ise, paramanyetik prob görevi gören Fe^{3+} iyonun, InS_4 tetrahedronun merkezinde bulunan bazı In^{3+} atomlarının yerine geçtiğini göstermektedir.



Şekil 4.18: a,b) Tl2 kristali için EPR simülasyon yığın grafiği ve c,d) rezonans çizgi pozisyonların açığa bağlı grafikleri. Yeşil renkteki noktalar ölçüm veri noktaları; mavi ve kırmızı çizgiler sırasıyla Fe^{3+} (I) ve Fe^{3+} (II) merkezlerine ait simülasyon sonuçlarını belirtmektedir. $1 \leftrightarrow 2$, $3 \leftrightarrow 4$ işaretleri sırasıyla $|-1/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$ ve $|-3/2\rangle \rightarrow |3/2\rangle$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

Açısal bağımlılık desenlerinden, kristallerin güçlü manyetik anizotropiye sahip oldukları anlaşılmaktadır. Eksensel alan yarıma parametresi $D=0$ (veya $B_2^0=0$) durumunda, InS_4 tetrahedronların merkezde kübik kristal alan sergilemesi beklenir. Dolayısıyla, gözlenen rombik bozulma In_4S_{10} tetrahedral kompleksleri arasına yerleşen Tl atomların neden olduğu elektrik alandan kaynaklanabilir.



Şekil 4.19: a,b) Tl4 kristali için EPR simülasyon yığın grafiği ve c,d) rezonans çizgi pozisyonların açığa bağlı grafikleri. Yeşil renkteki noktalar ölçüm veri noktaları; mavi ve kırmızı çizgiler sırasıyla $\text{Fe}^{3+}(\text{I})$ ve $\text{Fe}^{3+}(\text{II})$ merkezlerine ait simülasyon sonuçlarını belirtmektedir.

TlGaSe₂ kristali ile isomorfik olan TlInS₂, kristalografik olarak eşdeğer-olmayan iki farklı konuma (site) sahiptir. TlInS₂ kristaline katılan Fe^{3+} iyonlarının bu iki konuma yerleştiği anlaşılmaktadır. Tetrahedronun merkezindeki In^{3+} atomları yerine yerleşen Fe^{3+} paramanyetik merkezleri $\text{Fe}^{3+}(\text{Ia})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Ib})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{IIa})$ ve $\text{Fe}^{3+}(\text{IIb})$ kodlarıyla tanımlanmıştır. Bu notasyonda, monoklinik hücreye ait simetrik iki farklı simetrik merkezler ‘a’ ve ‘b’ kodlarıyla belirtilmektedir. Simülasyon sonucunda: Tl2 kristalinin $\text{Fe}^{3+}(\text{Ia})$ ve $\text{Fe}^{3+}(\text{IIa})$ merkezleri için, D-tensör eksen sistemi ile laboratuvar eksen sistemi arasındaki Euler dönüşüm açıları (α , β , γ), sırasıyla (0° , 44° , 0°) ve (90° , 44° , 0°) olarak bulunmuştur.

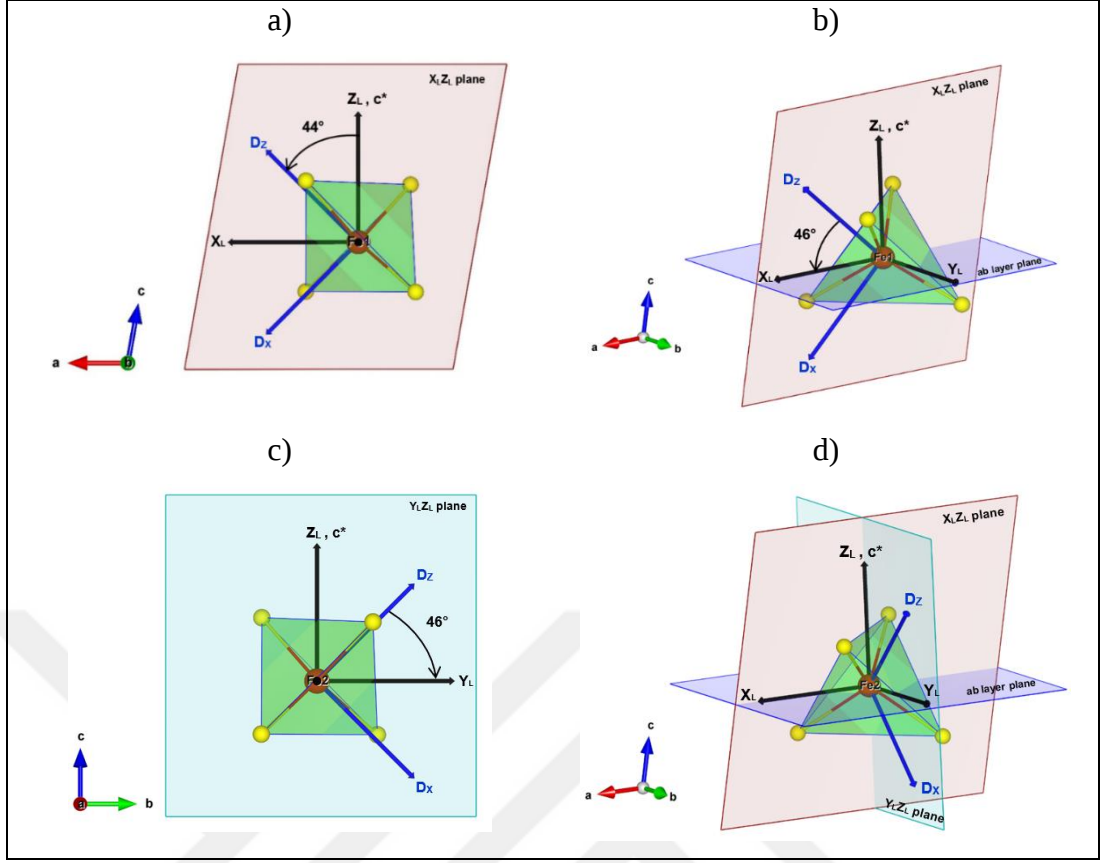
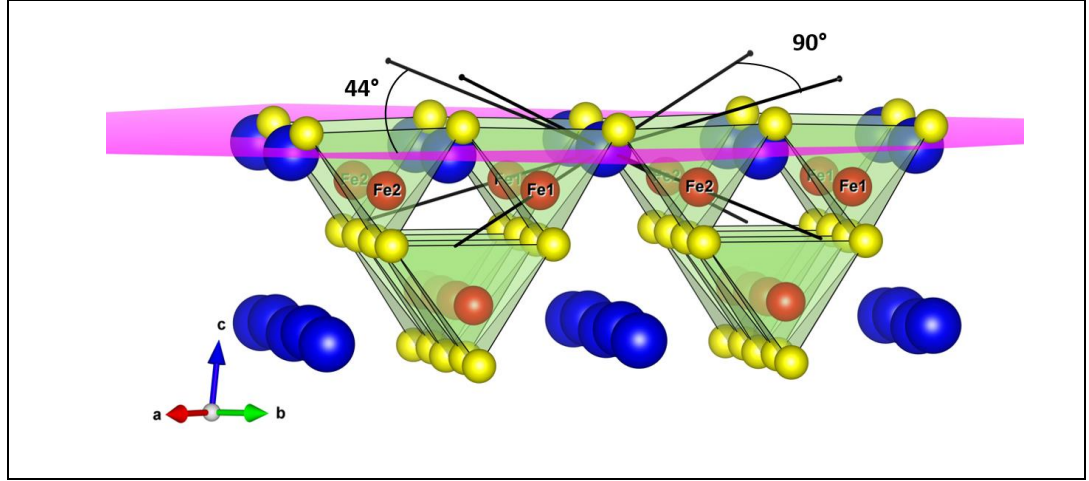
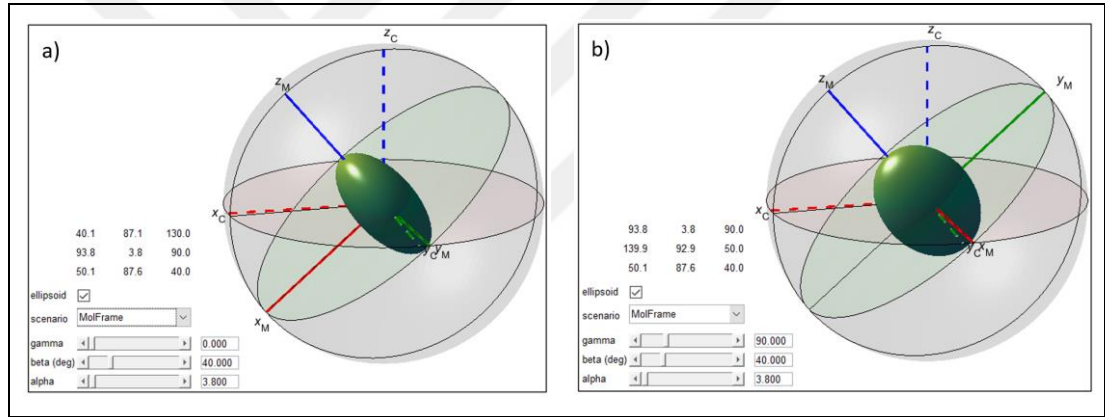


Fig. 4.20: FeS_4 tetrahedronun merkezindeki (a,b) birinci paramanyetik merkez $[\text{Fe}^{3+}(\text{Ia})]$ ve (c,d) ikinci paramanyetik merkezin $[\text{Fe}^{3+}(\text{IIa})]$ D-asal eksenlerinin farklı perspektiflerden gösterimi. Mavi renkli eksenler, D-tensör eksen sistemini; siyah renkli eksenler ise, laboratuvar koordinat sistemini göstermektedir.

Manyetik eksenler (X, Y, Z), Şekil 4.20’de gösterildiği gibi, D-tensör eksenleri (D_X , D_Y , D_Z) ile temsil edilmiştir. Şekil 4.21’deki fit modelinde dört adet Fe^{3+} merkezinin simetri eksenleri gösterilmiştir. Bu merkezlerin simetri eksenleri ab -düzlemi ile 44° açı yaparken, kendi aralarında 90° açı yapmaktadırlar. Tl4 kristalinin merkez $\text{Fe}^{3+}(\text{Ia})$ ve $\text{Fe}^{3+}(\text{IIa})$ için manyetik eksenleri (X, Y, Z) temsil eden moleküler eksen sisteminin (X_M , Y_M , Z_M) kristal eksen sistemi (X_C , Y_C , Z_C) ile yaptığı euler açıları Şekil. 4.22’de gösterilmiştir. Burada, euler dönüşüm açıları (α , β , γ), $\text{Fe}^{3+}(\text{Ia})$ ve $\text{Fe}^{3+}(\text{IIa})$ için sırasıyla (3.8° , 40° , 0°) ve (93.8° , 40° , 0°) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.21: Fe³⁺ iyonu katkılanmış TlInS₂ tek kristali için dört paramanyetik merkezin simetri eksenlerini açılarıyla birlikte gösteren fit modeli. Birbirlerine dik simetri eksenleri kristalin (001) düzlemi ile 44° açı yapmaktadır. Mavi, sarı ve kırmızı küreler sırasıyla Tl, S ve Fe atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 4.22: Tl4 kristalinde sırasıyla a) Fe³⁺(Ia) ve b) Fe³⁺(IIa) paramanyetik merkezlerin Euler açılarının EasySpin programıyla gösterimi.

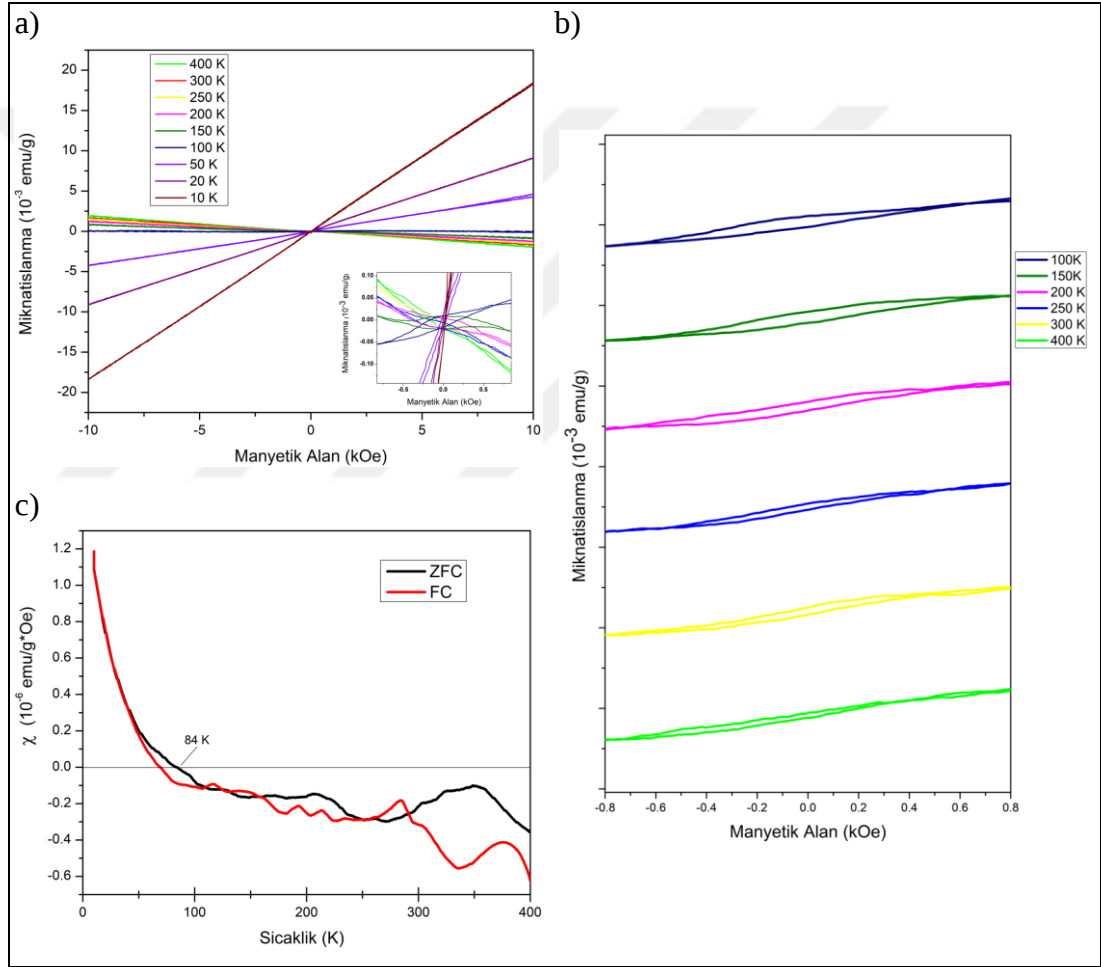
Tl2 ve Tl4 numunesinin EasySpin programı ile yapılan EPR fit işlemiyle bulunan kristal alan parametreleri (B_2^2 , B_2^0) ve λ' Tablo 4.6'da listelenmiştir. Sonuç olarak, her iki numunenin rombiklik katsayıları birbirine çok yakın bulunmuştur.

Tablo 4.6: Tl2 ve Tl4 için EPR Fit işlemiyle bulunan kristal alan parametreleri B_2^0 , B_2^2 ve (λ'). B_4^0 , B_4^2 , B_4^4 , B_2^{-2} , B_4^{-2} , B_4^{-4} katsayıları yaklaşık olarak sıfıra eşittir.

Kristal	B_2^0 (MHz/Oe)	B_2^2 (MHz/Oe)	λ'
Tl2	6650/2375	4700/1680	0.707
Tl4	6800/2430	4800/1710	0.706

4.2.4 Titreşimli Numune Manyetometre İncelemesi

Saf-katkısız TlInS_2 yarıiletken kristallerin, diğer yarıiletkenler kristallerde olduğu gibi diyamanyetik mıknatıslanma sergiledikleri iyi bilinmektedir [91]. Diyamanyetik özelliğe sahip yarıiletken TlInS_2 malzemesi, manyetik Fe^{3+} iyonları katkılanarak ferromanyetik davranış göstermesi beklenebilir. Şekil 4.23.a), 10K - 400K sıcaklık aralığında Tl2 kristali için uygulanan manyetik alana karşılık mıknatıslanma $M(H)$ ölçümünü göstermektedir.



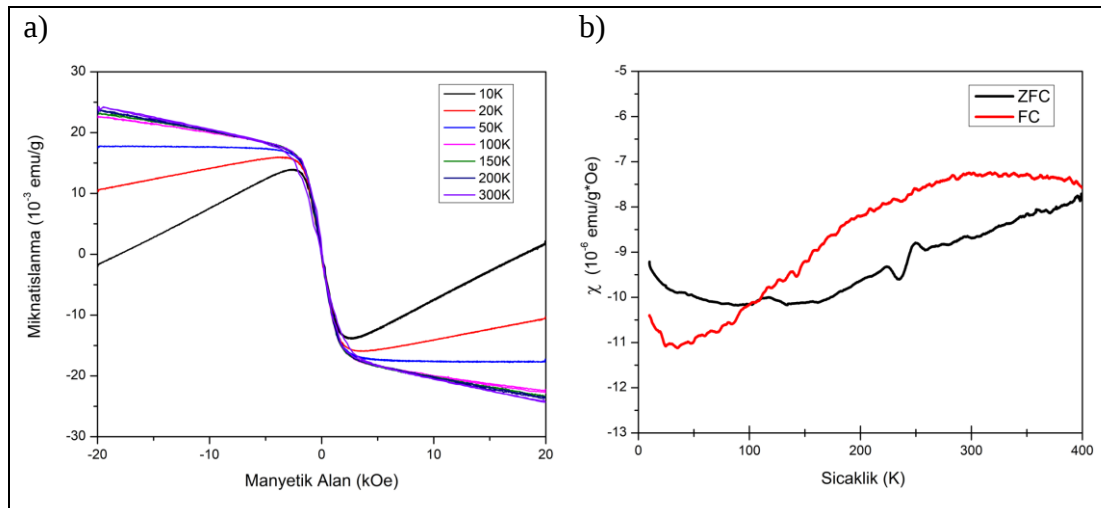
Şekil. 4.23: a) Çeşitli sıcaklıklarda %1.6 Fe^{3+} katkılı TlInS_2 kristalin (Tl2) manyetik alana karşı mıknatıslanma (M - H) eğrisi ($H \parallel ab$). İlave küçük resim diyamanyetik katkılı küçük histerezis döngülerini göstermektedir. b) Prüzsüzleştirme (smoothing) ve diyamanyetik katkı çıkarıldıktan sonra 100 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K ve 400 K sıcaklıkları için manyetik histerezis döngüleri c) 50 Oe sabit manyetik alanın ab -düzlemine paralel uygulandığı ($H \parallel ab$) durumdaki sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygunluk eğrileri (ZFC, FC).

Lineer diyamanyetik bileşenin çıkarılmadığı -0.75 ve 0.75 kOe manyetik alan aralığındaki histerezis döngüleri Şekil 4.23.a)’daki ek küçük resimde gösterilmektedir. 100K’den düşük sıcaklıklarda, PM mıknatıslanmanın baskın olduğu gözlemlenmiştir. Malzemeler külçe yapıda olduğu ve mıknatıslanma ölçümü esnasında herhangi bir alttaş kullanılmadığı için DM bileşenin örnek tutucudan veya katkılı TlInS₂ yarıiletken kristalin kendisinden geldiği anlaşılmaktadır. 150 – 400K arasındaki sıcaklıklarda DM mıknatıslanma bileşenin baskın olması nedeniyle, uygulanan manyetik alan (H) pozitif yöndeyken mıknatıslanma $M(H)$ negatif değerler alır. 10K - 100K arasındaki sıcaklıklarda karakteristik paramanyetik davranış sergiler ve uygulanan manyetik alan (H) pozitif yöndeyken $M(H)$ değeri pozitif olur. Böylece, sıcaklık azaldıkça mıknatıslanmanın arttığı gözlemlenmiş ve 5 kOe manyetik alan için 50K, 20K ve 10K sıcaklıklarında sırasıyla 2.2, 4.6 and 9.27×10^{-3} (emu/g) değerleri Şekil 4.23.a)’daki eğrilerden elde edilmiştir. Ayrıca, manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümün pozitiften negatife değişimi veya diğer bir deyişle, diyamanyetikten paramanyetik duruma faz geçişi 100K civarında gerçekleşir. 100K sıcaklığının üzerinde Tl₂ numunesinin mıknatıslanması, DM ve FM bileşenlerin toplamından oluşur. Sadece diyamanyetik ve paramanyetik mıknatıslanmaların lineer eğri sergiledikleri bilinmektedir. Bu nedenle, lineer bileşenler toplam mıknatıslanma eğrilerinden çıkarıldığında, Şekil 4.23.b)’deki gibi zayıf FM histerezis döngüleri elde edilir. İlginç bir şekilde, süperparamanyetik ince parçacıklarda olduğu gibi, sıcaklık arttıkça zorlayıcı alanın azaldığı görülmektedir [59, 66, 67, 152]. Şekil 4.23.b)’den 100K, 150K, 200K ve 250K sıcaklıklarında zorlayıcı alan ve doyum mıknatıslanması değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 152 Oe, 143 Oe, 105 Oe, 77 Oe ve 1.01×10^{-4} , 0.84×10^{-4} , 0.83×10^{-4} , 0.95×10^{-4} emu/g olarak bulunur. Bu nedenle denilebilir ki; Tl₂ kristalinde yüksek manyetik alan değerlerinde paramanyetik mıknatıslanma baskınken, düşük manyetik alan değerlerinde ferromanyetik mıknatıslanma baskındır. Tl₂ kristalindeki ferromanyetizmanın kökenini tartışmak için, Şekil 4.14.a)’da sunulan EDX spektrumunda, demir atomu (Fe) hariç herhangi bir safsızlık atomunun izi bulunmadığını belirtmek isteriz. Bu nedenle, Tl₂’deki zayıf ferromanyetizma, kristal üretim işlemi esnasında TlInS₂ konak yarıiletkenine dahil edilebilecek bazı istenmeyen safsızlık iyonlarının varlığıyla pek yorumlanamaz. Bununla birlikte, Fe - iyon kümeleri (clusters) modelinde, Fe içeriğinin artmasıyla TlInS₂ + Fe kristalinin mıknatıslanma değerinde azalmalar beklenmelidir. Fe içeriğinin artması ile birlikte Fe³⁺ iyonları arasındaki super değiş-tokuş etkileşimi nedeniyle oluşan AFM davranış,

Fe iyonları eşleşme (pairing) etkisini tetikler [153]. Fe iyonlarının eşleşme etkisi, $x \gg 0.016$ içeren $\text{TlIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ numunesi üzerinde deneysel olarak kolayca test edilebilir.

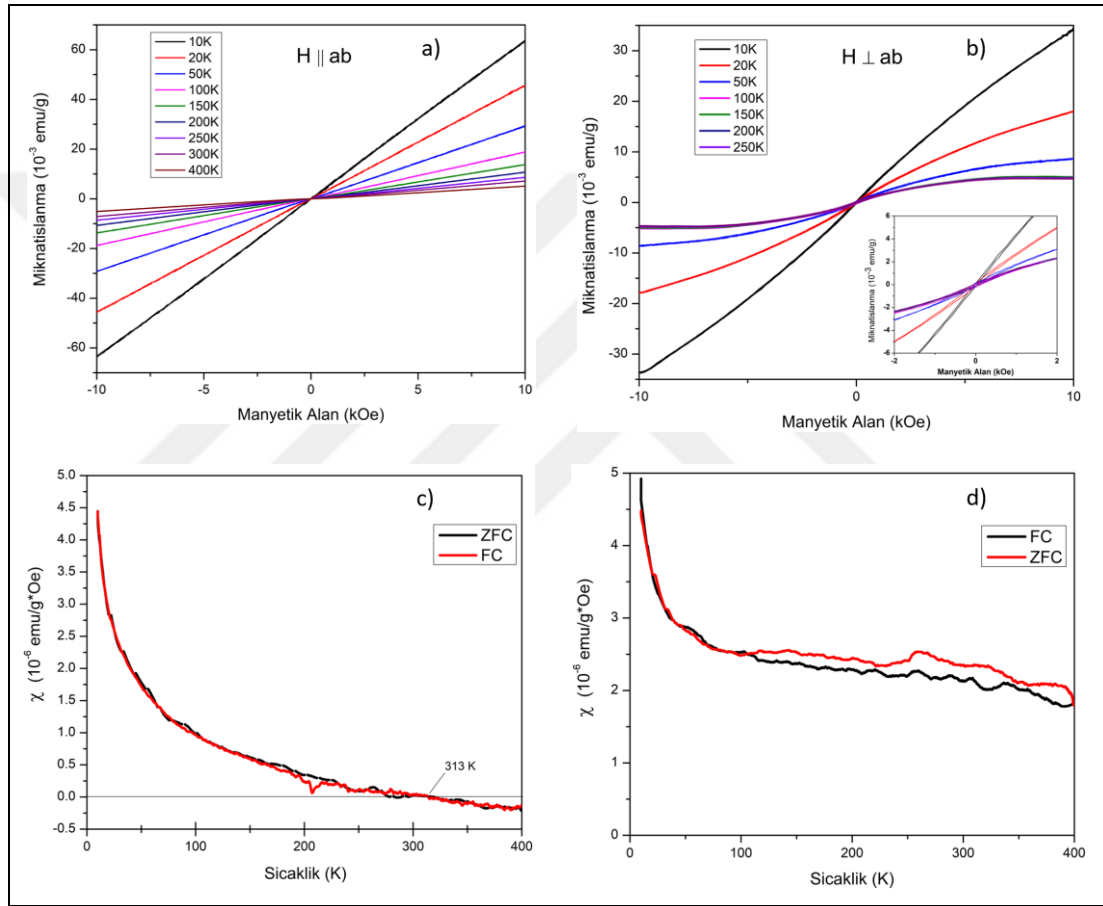
Şekil 4.23.c) Tl_2 kristalin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk $\chi(T)$ ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Veriler, ZFC ve FC ölçümlerinin her ikisi için sabit manyetik alan numune yüzeyine paralelken alınmıştır. Şekil üzerinde görüldüğü gibi, Tl_2 kristalin $\chi(T)$ işareti 84 K civarında pozitif olur ve paramanyetik davranış sergiler. Bu açıdan değerlendirildiğinde, sıcaklığa bağlı ölçüm sonuçları, Şekil 4.23.a)'daki manyetik alana bağlı ölçüm sonuçlarıyla tutarlıdır ki; mıknatıslanma değerinin 100 K sıcaklığında pozitif olduğu görülmektedir. ZFC ve FC eğrileri, 10 K ile 100 K arasındaki sıcaklıklarda büyük ölçüde örtüşür. Düşük sıcaklıklarda $\chi(T)$, Curie yasasına karşılık gelmektedir. 100 K 'den daha düşük sıcaklıklardaki mıknatıslanma davranışı daha ziyade DM karakteristik ile uyumludur. Ancak, ~ 300 K ile ~ 400 K sıcaklıkları arasındaki FC rejimi $\chi(T)$ eğrisi aşırı dalgalı yapı sergiler.

Tl_2 ($H \perp ab$) kristali için çeşitli sıcaklıklardaki $M(H)$ eğrileri Şekil 4.24.a)'da gösterilmiştir. Bu eğrilerde Fe^{3+} iyonları kaynaklı FM histerezis döngüleri gözlenmemekte ve DM davranış sergilenmektedir. Şekil 4.24.b) Tl_2 ($H \perp ab$) kristali için sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk ölçüm sonuçlarını göstermektedir. ZFC ve FC ölçümlerinin her ikisi için de manyetik duygunluk değerleri negatif olarak bulunmuştur.



Şekil 4.24: Tl_2 kristali M-H ve χ -T eğrileri. a) 10 K, 20 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K ve 300 K sıcaklıklarında manyetik alana bağlı mıknatıslanma ve b) $H = 50$ Oe şiddetinde manyetik alanın ab -düzlemine dik uygulandığı ($H \perp ab$) durumdaki sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygunluk eğrileri (ZFC, FC).

Şekil 4.25.a,b), Tl4 kristali için çeşitli sıcaklıklarda sırasıyla paralel ve dik yönelimde manyetik alana bağlı mıknatıslanma $M(H)$ eğrilerini göstermektedir. Şekil 4.25.a)'daki $M(H)$ eğrileri PM karakteristik sergilemekle birlikte Tl2 (Şekil 4.23.a) numunesindeki gibi küçük FM döngüler gözlemlenmemiştir. Tl4 kristali için manyetik alanın ab - düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar karşılaştırılırsa, mıknatıslanma $M(H)$ değerinin $H \parallel ab$ durumunda daha büyük değerlerde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25: Tl4 kristali M - H ve χ - T eğrileri. Manyetik alanın malzeme yüzeyine a) paralel ve b) dik uygulandığı durumda çeşitli sıcaklıklardaki M - H eğrileri. $H = 50$ Oe şiddetindeki manyetik alanın malzeme yüzeyine c) paralel ve d) dik uygulandığı durumdaki sıcaklığa bağlı kütle manyetik duygunluk eğrileri (ZFC, FC).

$H=50$ Oe şiddetindeki manyetik alanın Tl4 kristaline paralel ve dik uygulandığı durumdaki sıcaklığa bağlı kütesel manyetik duygunluk ölçümleri Şekil 4.25.c,d)'de gösterildiği gibi, paramanyetik karakteristik sergilemekte ve azalan sıcaklıkla birlikte manyetik duygunluk değerinde artış göstermektedir. Manyetik alanın (H) numune

yüzeyine paralel uygulandığı durumda (Şekil 4.25.c), ZFC ve FC eğrileri neredeyse tüm sıcaklık değerlerinde (195 K - 206 K hariç) örtüşmektedir. Negatif mıknatıslanma değerinden pozitif mıknatıslanma değerine geçiş sıcaklığı Şekil 4.25.c)'de 313 K olarak belirtilmiştir. Manyetik alanın numune yüzeyine dik uygulandığı durumda (Şekil 4.25.d) ise sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk değeri $\chi(T)$ tüm sıcaklık aralığında pozitifdir. Ayrıca, 105 K'den daha düşük sıcaklıklarda ZFC ve FC eğrilerinin örtüşükleri görülmektedir.



5. SONUÇ ve YORUMLAR

3d demir safsızlık katkı oranları $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ için %2.3 (Tl1) ve %1.5 (Tl3) olan ve $\text{TlIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ için %1.6 (Tl2) ve %1.9 (Tl4) olan dört farklı yeni tip katmanlı manyetik yarıiletkenler Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütüldü ve EDX-XRD teknikleri ile yapısal olarak analiz edildi.

$\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ numunelerinde Tl, Ga, Se, Fe atomlarının varlığı; $\text{TlIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ numunelerinde Tl, In, S, Fe atomlarının varlığı ve molar oranları EDX ölçümleriyle doğrulanmıştır. Her iki tip katmanlı numune için toz ve külçe formdaki XRD analizleri yapılarak yansıma pikleri indekslendi. Toz formdaki XRD analizlerden, katkılı numune piklerin katkısız numune piklerine göre $\sim 0.1^\circ$ sağa kaydığı ve katkı oranı arttıkça piklerin $\sim 0.02^\circ$ daha sağa kaydığı tespit edilmiştir. Külçe formdaki XRD analizlerden, yarılama düzlemlerine karşılık gelen (00l) yansıma pikleri tespit edilmiş ve kristal parametreleri c^* hesaplanmıştır.

$\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ numuneleri için gerçekleştirilen EPR çalışmaları, Fe^{3+} iyonların GaSe tetrahedral yapının merkezinde bulunan Ga atomları yerine yerleştiği ve lokal simetrisinin ortorombik olduğunu ortaya koymaktadır. $\text{TlIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ numuneleri için gerçekleştirilen EPR çalışmaları ise, Fe^{3+} iyonların InS tetrahedral yapının merkezinde bulunan In atomları yerine yerleştiğini ortaya koymuştur. Tl1, Tl2, Tl3, Tl4 numunelerin EPR spektrumları ve açığa bağlı manyetik rezonans eğrilerin simülasyonları, her bir paramanyetik merkez ve geçişler ayrı ayrı gösterilerek EasySpin programı ile gerçekleştirilmiştir. EPR simülasyonlarında, kristal alanlar ortorombik spin parametreleri kullanılarak hesaplanıp fit sonucunda her bir numune için paramanyetik merkezlerin Euler açıları ve kristal alan parametreleri (B_2^2 , B_2^0 ve λ') bulunmuştur. Katkı oranı daha büyük olan Tl1 numunesinin kristal alan parametresi Tl3'e göre daha büyük fakat rombiklik oranının daha küçük olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, katkı oranı büyük olan Tl4 numunesi Tl2 numunesiyle karşılaştırıldığında, kristal alan parametresinin büyük ve rombiklik oranının çok az daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

Her iki tip katmanlı numunenin manyetik özellikleri; genel olarak 10K - 400 K aralığında sıcaklığa bağlı ve 0 - 10 kOe aralığında manyetik alana bağlı mıknatıslanma davranışı dik ($H \perp ab$) ve paralel ($H \parallel ab$) geometri de incelenmiştir. $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ numunelerinde manyetik duygunluk $\chi(T)$ eğrilerinin antiferromanyetik davranış

sergilediği gözlemlenmiştir. Her bir $\chi(T)$ eğrisi için pozitif θ_{CW} ve T_N sıcaklıkları elde edilmiştir. Aynı zamanda, Tl1 ve Tl3 için manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinde beliren histerezis döngüleri ferromanyetik yapının varlığını kanıtlar. Özellikle, Tl3 kristalin M-H eğrisi ($H \parallel ab$) belirgin S-tipi ferromanyetik davranış göstermektedir. Ayrıca, $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ numunelerinde muhtemelen yoksul-Fe bölgelerinden kaynaklı paramanyetik bileşen de vardır. Bu nedenle, Fe-Fe bağ uzunluklarının $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ kristallerin manyetik düzeninde önemli rol oynayacağı düşünülmektedir.

Curie-Weiss fit sonucu elde edilen parametrelerle etkin manyetik moment ve değiş-tokuş etkileşim değerleri hesaplanmıştır. Beklendiği gibi, küçük ve pozitif değerlerde bulunmuştur ki; bu sonuç, bizim varsayımımıza göre ~ 250 K'den yüksek sıcaklıklarda $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ numunelerin *zayıf ferromanyetik düzene* sahip olduklarını göstermektedir.

Tl1 numunesinin doyum mıknatıslanması Tl3 numunesinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Ayrıca, Tl3 ($H \parallel ab$) numunesinin zorlayıcı alan ve doyum mıknatıslanması sıcaklık azalırken sırasıyla eksponansiyel ve lineer-benzeri değişim sergilemektedir.

ZFC ve FC rejimlerinde gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri $TlIn_{1-x}Fe_xS_2$ numunelerin düşük sıcaklıkta paramanyetik tip mıknatıslanma davranışı sergilediklerini ortaya çıkarmaktadır. Tl2 numunesinin manyetik alana bağlı ($H \parallel ab$) mıknatıslanma ölçümlerinde görülen küçük histerezis döngülerinin varlığı nedeniyle ferromanyetik tipi davranış sergilediği sonucuna varılabilir.

Deneysel sonuçlar göstermektedir ki; ferromanyetik histeresiz döngüleri ve paramanyetik-antiferromanyetik malzemelere özgü sıcaklığa bağlı mıknatıslanma sergileyen seyreltik oranlarda Fe^{3+} iyonları katkılı katman yapılı $TlGaSe_2$ ve $TlInS_2$ yarıiletkenler, spintronik uygulamalarda umut verici bir bileşik olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ziavras SG, (2002) , "History of computation.", Retrieved July 21: 2011
- [2] El-Aawar H, (2015) , "Increasing the transistor count by constructing a two-layer crystal square on a single chip.", AIRCC's Int J Comput Sci Inf Technol, 7: 97–105
- [3] "Web 1", (2022), <https://www.intel.com/content/www/us/en/history/museum-transistors-to-transformations-brochure.html>, (Erişim Tarihi: 22/05/2022).
- [4] Moore GE, (1965), "Cramming More Components onto Integrated Circuits", Proceedings of the IEEE, 86(1).
- [5] Vidor FF, Wirth GI, Hilleringmann U, (2018), "ZnO thin-film transistors for cost-efficient flexible electronics", Germany: Springer International Publishing
- [6] Hirohata A, Yamada K, Nakatani Y, Prejbeanu I-L, Diény B, Pirro P, Hillebrands B, (2020), "Review on spintronics: Principles and device applications.", J Magn Magn Mater 509: 166711
- [7] Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, Ohno H, Fukami S, Piramanayagam SN, (2017), "Spintronics based random access memory: a review.", Mater Today 20: 530–548
- [8] Chuang P, Ho S-C, Smith LW, Sfigakis F, Pepper M, Chen C-H, Fan J-C, Griffiths JP, Farrer I, Beere HE, (2015), "All-electric all-semiconductor spin field-effect transistors", Nat Nanotechnol 10: 35–39
- [9] Li X, Yang J, (2016), "First-principles design of spintronics materials", Natl Sci Rev 3: 365–381
- [10] Tsymbal EY, Zutic I, (2012), "Spin transport and magnetism", 1st Edition, CRC press
- [11] Lashkarev G V, Sichkovskiy VI, Radchenko M V, Karpina VA, Butorin PE, Dmitriev OI, Lazorenko VI, Slyn'ko EI, Lytvyn PM, Jakiela R, (2009), "Diluted magnetic semiconductors based on II–VI, III–VI, and IV–VI compounds", Low Temp Phys 35: 62–70
- [12] Gaj JA, Kossut J, (2011), "Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors", 1st Edition, Springer Science and Business Media
- [13] Quilty JW, Shibata A, Son J-Y, Takubo K, Mizokawa T, Toyosaki H, Fukumura T, Kawasaki M, (2006), "Signature of Carrier-Induced Ferromagnetism in $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$: Exchange Interaction between High-Spin Co^{2+} and the Ti 3d Conduction Band", Phys Rev Lett 96: 27202

- [14] Jiang Y, Yan W, Sun Z, Liu Q, Pan Z, Yao T, Li Y, Qi Z, Zhang G, Xu P, (2009), "Experimental and theoretical investigations on ferromagnetic nature of Mn-doped dilute magnetic semiconductors", In Journal of Physics: Conference Series, 190, 012100
- [15] Kataoka T, Kobayashi M, Sakamoto Y, Song GS, Fujimori A, Chang F-H, Lin H-J, Huang DJ, Chen CT, Ohkuchi T, (2010) , "Electronic structure and magnetism of the diluted magnetic semiconductor Fe-doped ZnO nanoparticles.", J Appl Phys 107: 33718
- [16] De Jonge WJM, Swagten HJM, (1991), "Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors.", J Magn Magn Mater, 100, 322–345
- [17] Verma KC, Kotnala RK, (2017), "Understanding lattice defects to influence ferromagnetic order of ZnO nanoparticles by Ni, Cu, Ce ions", J Solid State Chem, 246, 150–159
- [18] Ohno H, (1998) , "Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic", Science, 281, 951–956
- [19] Panich AM, (2008) , "Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors", J Phys Condens Matter, 20, 293202
- [20] Banys J, Wondre FR, Guseinov G, (1990), "Powder diffraction study of TlGaTe₂, TlInTe₂ and TlInSe₂", Mater Lett, 9, 269–274
- [21] Attia AA, Seyam MAM, Nemr SS, (2018), "AC conductivity and dielectric relaxation properties of bulk TlInSe₂ prepared from single crystal", J Mater Sci Mater Electron, 29, 7325–7332
- [22] Jana MK, Pal K, Warankar A, Mandal P, Waghmare U V, Biswas K, (2017), "Intrinsic rattler-induced low thermal conductivity in Zintl type TlInTe₂", J Am Chem Soc, 139, 4350–4353
- [23] Müller D, Eulenberger G, Hahn H, (1973), "Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur", Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie, 398, 207–220
- [24] Sardarly R, Samedov O, Abdullayev A, Salmanov F, Urbanovic A, Garet F, Coutaz J-L, (2011), "Superionic conductivity in one-dimensional nanofibrous TlGaTe₂ crystals", Jpn J Appl Phys, 50, 05FC09
- [25] Hantias MP, Anagnostopoulos AN, Kambas K, Spyridelis J, (1992), "Electrical and optical properties of as-grown TlInS₂, TlGaSe₂ and TlGaS₂ single crystals", Mater Res Bull, 27, 25–38
- [26] Woods-Robinson R, Han Y, Zhang H, Ablekim T, Khan I, Persson KA, Zakutayev A, (2020), "Wide band gap chalcogenide semiconductors", Chem Rev, 120, 4007–4055

- [27] Yang S, Wu M, Wang H, Cai H, Huang L, Jiang C, Tongay S, (2017), "Ultrathin ternary semiconductor TlGaSe₂ phototransistors with broad-spectral response", 2D Mater, 4, 35021
- [28] Gürbulak B, (2001), "The optical investigation of TlGa_{0.999}Pr_{0.001}Se₂ and TlGaSe₂ single crystals", Phys B Condens Matter, 293, 289–296
- [29] Şentürk E, Tümbek L, Salehli F, Mikailov FA, (2005), "Incommensurate phase properties of TlGaSe₂ layered crystals", Cryst Res Technol J Exp Ind Crystallogr, 40, 248–252
- [30] El-Nahass MM, Sallam MM, Rahman SA, Ibrahim EM, (2006), "Optical, electrical conduction and dielectric properties of TlGaSe₂ layered single crystal", Solid state Sci, 8, 488–499
- [31] Mustafaeva SN, Aliev VA, Asadov MM, (1998), "Anisotropy of the hopping conductivity in TlGaSe₂ single crystals", Phys Solid State, 40, 41-44
- [32] Henkel W, Hochheimer HD, Carlone C, Werner A, Ves S, Schnering HG, (1982), "High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS₂, TlGaSe₂, TlInS₂, and TlInSe₂", Phys Rev B, 26, 3211
- [33] Allakhverdiev KR, Akhmed-Zade ND, Mamedov TG, Mamedov TS, Seidov M-GY, (2000), "Behavior of the layered crystals TlInS₂ and TlGaSe₂ near phase transitions in a static electric field", Low Temp Phys, 26, 56-61
- [34] Mikailov FA, Başaran E, Tümbek L, Şentürk E, Mammadov TG, (2005), "Thermal history and dielectric behavior in the incommensurate phase of TlGaSe₂", J Non Cryst Solids, 351, 2809–2812
- [35] Abdullaev NA, Mamedov TG, Suleimanov RA, (2001), "Thermal expansion of single crystals of the layered compounds TlGaSe₂ and TlInS₂", Low Temp Phys, 27, 676-680
- [36] Grivickas V, Bikbajevs V, Gulbinas K, Gavryushin V, Linnros J, (2007), "Strong photoacoustic oscillations in layered TlGaSe₂ semiconductor", Phys status solid, 244, 4624-4628
- [37] Grivickas V, Bikbajevs V, Gavryushin V, Linnros J, (2008), "Strong photoacoustic pulses generated in TlGaSe₂ layered crystals", In. J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing, 100, 42007
- [38] Müller D, Hahn H, (1978), "Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe₂", Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie, 438, 258–272
- [39] Kashida S, Kobayashi Y, (1998), "Neutron Scattering Study of the Structural Phase Transitions in TlGaSe₂", Journal-Korean Phys Soc, 32, S40–S43

- [40] Mikailov FA, Kazan S, Rameev BZ, Acikgoz M, Aktaş B, (2006), "EPR study of the structural phase transitions in Fe^{3+} doped TlInS_2 .", *Phys status solid*, 203, 1580–1585
- [41] Mikailov FA, Rameev BZ, Kazan S, Yıldız F, Aktaş B, (2005), "Electron paramagnetic resonance investigation of Fe^{3+} doped TlInS_2 single crystal", *Solid State Commun*, 135, 114-118
- [42] Açıkgöz M, Kazan S, Mikailov FA, (2009), "Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Investigations of Iron-Doped Ferroelectric Ternary Thallium Chalcogenides", *Appl Spectrosc Rev*, 44, 181-209
- [43] Mikailov FA, Rameev BZ, Kazan S, Yıldız F, Mammadov TG, Aktaş B, (2005), "EPR spectra of Fe^{3+} centers in layered TlGaSe_2 single crystal", *Solid State Commun*, 133, 389-392
- [44] Aliev RA, Allakhverdiev KR, Baranov AI, Ivanov NR, Sardarly RM, (1984), "Ferroelectric and structural phase transitions in crystals of TlInS_2 .", *Fiz Tverd Tela*, 26, 1271-1276
- [45] McMorro DF, Cowley RA, Hatton PD, Banys J, (1990), "The structure of the paraelectric and incommensurate phases of TlGaSe_2 ", *J Phys Condens Matter*, 2, 3699
- [46] Vakhrushev SB, Zhdanova V V, Kvyatkovskii BE, Okuneva NM, Allakhverdiev KR, Aliev RA, Sardarly RM, (1984), "Incommensurate phase transition in a TlInS_2 crystal", *JETP Lett*, 39(6)
- [47] Kashida S, Kobayashi Y, (1999), "X-ray study of the incommensurate phase of TlInS_2 ", *J Phys Condens Matter*, 11, 1027
- [48] Johnsen S, Liu Z, Peters JA, Song J-H, Peter SC, Malliakas CD, Cho NK, Jin H, Freeman AJ, Wessels BW, Kanatzidis MG, (2011), "Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe_2 for Radiation Detectors", *Chem Mater*, 23, 3120-3128
- [49] Bridgman PW, (2013), "Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin", In. *Collect. Exp.*, 32-58, 1851-1932
- [50] Wei J, Wang C, Zhang T, Dai C-M, Chen S, (2019), "High-throughput screening and classification of layered di-metal chalcogenides", *Nanoscale*, 11, 13924-13933
- [51] Liu Y, Duan X, Huang Y, Duan X, (2018), "Two-dimensional transistors beyond graphene and TMDCs", *Chem Soc Rev*, 47, 6388-6409
- [52] Gao T, Zhang Q, Li L, Zhou X, Li L, Li H, Zhai T, (2018), "2D ternary chalcogenides", *Adv Opt Mater*, 6, 1800058

- [53] Yao JD, Zheng ZQ, Yang GW, (2019), "Production of large-area 2D materials for high-performance photodetectors by pulsed-laser deposition", *Prog Mater Sci*, 106, 100573
- [54] Xin X, Liu F, Yan X-Q, Hui W, Zhao X, Gao X, Liu Z-B, Tian J-G, (2018), "Two-photon absorption and non-resonant electronic nonlinearities of layered semiconductor TlGaS_2 ", *Opt Express*, 26, 33895-33905
- [55] Okumuş E, Öztürk ST, Chumakov YM, Nadjafov AI, Mamedov NT, Mammadov TG, Wakita K, Shim Y-G, Mikailzade FA, Seyidov MY, (2019), "Identification of Mn dopant in the structure of TlInS_2 layered semiconductor", *Mater Res Express*, 6, 56110
- [56] Mikailov FA, Rameev BZ, Kulibekov AM, Şentürk E, Aktaş B, (2003), "EPR study of the structural phase transitions in chromium doped thallium indium disulphide", *J. Magn Magn Mater*, 258, 419-422
- [57] Dearnaley G, Freeman JH, Nelson RS, Stephen J, (1973), "Ion Implantation", Co. Amsterdam
- [58] Mandal A, Chakrabarti S, (2017), "Impact of Ion Implantation on Quantum Dot Heterostructures and Devices", Springer
- [59] Maksutoglu M, Mikailzade FA, Seyidov MY, Mammadov TG, Sukhanov AA, Lyadov NM, Valeev VF, Khaibullin RI, (2019), "Magnetic resonance and magnetization studies of Fe implanted TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals", *Mater Res Express*, 6, 76109
- [60] Mikailzade F, Şale AG, Kazan S, Khaibullin RI, Khalitov NI, Nuzhdin VI, Mammadov TG, (2012), "Magnetic properties of Co implanted TlInS_2 and TlGaSe_2 crystals", *Solid State Commun*, 152, 407-409
- [61] Delgado GE, Mora AJ, Perez F V, Gonzalez J, (2007), "Growth and crystal structure of the layered compound TlGaSe_2 ", *Cryst Res Technol J Exp Ind Crystallogr*, 42, 663-666
- [62] Gökçe S, Mammadov TG, Najafov AI, Mikailzade F, Seyidov MY, (2022), "Synthesis and magnetic characterizations of $\text{TlIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ solid solution with $x=0.016$ as a new low-dimensional dilute magnetic-semiconductor material", *J. Magn Magn Mater*, 550, 169068
- [63] Gnutek P, Açıkgöz M, Rudowicz C, (2010), "Superposition model analysis of the zero-field splitting parameters of Fe^{3+} doped in TlInS_2 crystal - Low symmetry aspects.", *Opt Mater (Amst)*, 32, 1161-1169
- [64] Delgado GE, Mora AJ, Perez F V, Gonzalez J, (2007), "Crystal structure of the ternary semiconductor compound thallium gallium sulfide, TlGaS_2 ", *Phys B Condens Matter*, 391, 385-388

- [65] Momma K, Izumi F, (2011), "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", J. Appl Crystallogr, 44, 1272-1276
- [66] Krishnan KM,(2016), "Fundamentals and applications of magnetic materials", Oxford University Press
- [67] Cullity BD, Graham CD, (2009), "Introduction to Magnetic Materials", 2nd Edition, A John Wiley and Sons.
- [68] Kittel C, (2005), "Introduction to Solid State Physics", 8th Edition, John Wiley and Sons, Inc.
- [69] Coey JMD, (2010), "Magnetism and magnetic materials", Cambridge university press
- [70] Wolf SA, Awschalom DD, Buhrman RA, Daughton JM, von Molnár von S, Roukes ML, Chtchelkanova AY, Treger DM, (2001), "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future", Science, 294, 1488-1495
- [71] Park J-H, Vescovo E, Kim H-J, Kwon C, Ramesh R, Venkatesan T, (1998), "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet", Nature, 392, 794-796
- [72] Dietl T, Bonanni A, Ohno H, (2019), "Families of magnetic semiconductors - an overview", J Semicond, 40, 80301
- [73] Gurmessa CG, (2017), "Diluted Magnetic Semiconductors (DMSs) and Their Applications", PhD Thesis, Addis Ababa University
- [74] Patel T, (2014), "Diluted Magnetic Semiconductors", ResearchGate, Technical Report
- [75] Bertrand P, (2020), "Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy", Springer
- [76] "Web 3", (2023), https://en.wikipedia.org/wiki/Stern-Gerlach_experiment, (Erişim Tarihi: 01/07/2023)
- [77] Weil JA, Bolton JR, (2007), "Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications", 2nd Edition, John Wiley and Sons
- [78] Zavoisky E, (1945), "Spin - magnetic resonance in paramagnetics", J Phys Ussr, 9, 211-245
- [79] Baranov PG, Von Bardeleben HJ, Jelezko F, Wrachtrup J, (2017), "Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures", Springer
- [80] Odom B, Hanneke D, d'Urso B, Gabrielse G, (2006), "New measurement of the electron magnetic moment using a one-electron quantum cyclotron", Phys Rev Lett, 97, 30801

- [81] Xu Y, Yao J, (2019), "Electron Magnetic Resonance Principles", De Gruyter
- [82] Brustolon M, Giamello E, (2009), "Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioners Toolkit", John Wiley and Sons
- [83] Känzig W, Cohen MH, (1959), "Paramagnetic resonance of oxygen in alkali halides", Phys Rev Lett, 3, 509
- [84] Buschow KHJ, Boer FR, (2003), "Physics of magnetism and magnetic materials", Springer
- [85] Zettili N, (2009), "Quantum Mechanics Concepts and Applications", 2nd Edition, John Wiley and Sons Ltd UK
- [86] Hagen WR, (2008), "Biomolecular EPR spectroscopy", CRC press
- [87] "Web 4", (2023), "<https://easyspin.org/easyspin/documentation/frames.html>", (Erişim Tarihi: 01/07/2023)
- [88] Stoll S, (2003), "Spectral simulations in solid-state electron paramagnetic resonance", PhD Thesis, ETH Zurich
- [89] Stoll S, Schweiger A, (2007), "EasySpin: Simulating cw ESR spectra", ESR Spectrosc Membr Biophys, 27, 299-321
- [90] Euler L, (1776), "Formulae generales pro translatione quacunque corporum rigidorum.", Novi Comment Acad Sci Petropolitanae, 189-207
- [91] Okumuş E, Öztürk ST, Seyidov MHY, (2019), "Magnetic properties of manganese doped TlInS₂ layered semiconductor: Diamagnetic to paramagnetic transitions at low temperatures", In. AIP Conf. Proc. AIP Publishing LLC, 2178, 30028
- [92] Veliyev RG, Seyidov MY, Gasanov NZ, Seyidov FM, (2010), "The magneto-dielectric properties of compounds and alloys in the systems of TlInS₂-TlFeSe₂, TlInS₂-TlFeSe₂.", J Alloys Compd, 506, 800-803
- [93] Açıkgöz M, (2007), "Fe³⁺ Katkılı Katmanlı Üçlü Talyum Kalkojenlerde Yapısal Faz Geçişlerinin Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği (EPR) ile İncelenmesi.", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi
- [94] Maksutoğlu M, (2017), "Katmanlı ve Granüler Yapılı Ferroik ve Multiferroik Malzemelerde Manyetoelektrik Etkile", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi
- [95] Kazan S, (2008), "TlInS₂, TlGaS₂ ve TlGaSe₂ Bileşiklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans Yöntemi ile İncelenmesi", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi

- [96] Şentürk E, (2004), "Katmanlı Ferroelektrik Kristallerinde Faz Geçişleri ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi
- [97] Kasap S, Capper P, (2017), "Springer handbook of electronic and photonic materials", 2nd Edition, Springer
- [98] Shah FA, Ruscsák K, Palmquist A, (2019), "50 Years of Scanning Electron Microscopy of Bone - a Comprehensive Overview of the Important Discoveries Made and Insights Gained Into Bone Material Properties in Health, Disease, and Taphonomy", Bone Res, 7, 1-15
- [99] Severin KP, (2004), "Energy dispersive spectrometry of common rock forming minerals", Kluwer Academic
- [100] Mapa M, (2009), "Synthesis, characterization and catalytic studies of heteroatoms incorporated ZnO", PhD thesis, University of Pune
- [101] Madou MJ, (2011), "From MEMS to Bio-MEMS and Bio-NEMS: Manufacturing techniques and applications", 3rd Edition, CRC Press
- [102] Vickerman JC, Gilmore IS, (2009), "Surface Analysis - The Principal Techniques", 2nd Edition, Surf Anal - Princ Tech
- [103] Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L, Michael J, (2003), "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", 4th Edition, Springer
- [104] Lee M, (2017), "X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications", CRC Press
- [105] Als-Nielsen J, McMorrow D, (2011), "Elements of modern X-ray physics", 2nd Edition, John Wiley and Sons
- [106] B. D. Cullity SRS, (2014), "Elements of X-Ray Diffraction", 3rd Edition, Pearson Education Limited
- [107] Krishnan KM, (2021), "Principles of Materials Characterization and Metrology", Oxford University Press
- [108] Goldfarb D, Stoll S, (2018), "EPR spectroscopy: fundamentals and methods", John Wiley and Sons
- [109] Design Q, (2011), "Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual", 1096, 122
- [110] Garcia MA, Fernandez Pinel E, De la Venta J, Quesada A, Bouzas V, Fernández JF, Romero JJ, Martín González MS, Costa-Krämer JL, (2009), "Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism", J Appl Phys, 105, 13925

- [111] Öztürk M, (2011), "Manyetik Malzemelerde Kaydırma (Exchange Bias) Etkisi", yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi
- [112] Ozdemir S, Bucurgat M, (2014) , "Photoelectrical properties of TlGaSe₂ single crystals", Solid State Sci, 33, 25-31
- [113] Holder CF, Schaak RE, (2019), "Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials", ACS Nano, 13, 7359-7365
- [114] Nakamura M, Nakamura H, Shimamura K, Ohashi N, (2021), "Growth and characterization of a gallium monosulfide (GaS) single crystal using the Bridgman method", J Cryst Growth, 573, 126303
- [115] Guo J, Jian J, Liu J, Cao B, Lei R, Zhang Z, Song B, Zhao H, (2017) , "Synthesis of SnSe nanobelts and the enhanced thermoelectric performance in its hot-pressed bulk composite", Nano Energy, 38, 569-575
- [116] Li Y, Shi X, Ren D, Chen J, Chen L, (2015), "Investigation of the Anisotropic Thermoelectric Properties of Oriented Polycrystalline SnSe", Energies 8, 6275-6285
- [117] Jin M, Lin S, Li W, Chen Z, Li R, Wang X, Chen Y, Pei Y, (2019), "Fabrication and Thermoelectric Properties of Single - Crystal Argpyrodite Ag₈SnSe₆", Chem Mater, 31, 2603-2610
- [118] "Web 4" (2022), <https://easyspin.org/easyspin/documentation>, (Erişim Tarihi: 03/07/2023)
- [119] Yeom TH, Choh SH, Du ML, Jang MS, (1996), "EPR study of Fe³⁺ impurities in crystalline BiVO₄", Phys Rev B, 53, 3415
- [120] Abragam A, Bleaney B, (2012), "Electron paramagnetic resonance of transition ions", Oxford University Press
- [121] Misra SK, Rudowicz C, (1988), "Effect of Monoclinic Symmetry on the EPR Spectra of Gd³⁺ - Doped Hydrated Single Crystals of Rare-Earth Trichlorides", Phys status solid, 147, 677-684
- [122] Yeom TH, Rudowicz C, Choh SH, McGavin DG, (1996) , "Monoclinic spin hamiltonian analysis of EPR spectra of Mn²⁺ in BiVO₄ single crystals", Phys status solid, 198, 839-851
- [123] Rudowicz C, Bramley R, (1985), "On standardization of the spin Hamiltonian and the ligand field Hamiltonian for orthorhombic symmetry", J Chem Phys, 83, 5192-5197
- [124] Açığöz M, (2012), "Analysis of Zero-Field Splitting Parameters of Fe³⁺ Doped TlGaS₂ Crystal Using Spin Hamiltonian Separation (SHS) Method", J Supercond Nov Magn, 25, 2697-2700

- [125] Gökçe S, Mammadov TG, Najafov AI, Berber S, Mikailzade F, Seyidov MY, (2023), "Magnetic ordering in $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ dilute magnetic semiconductors with various Fe dilution ratios", *Appl Magn Reson*, 54, 535-559
- [126] Djieutedjeu H, Makongo JPA, Rotaru A, Palasyuk A, Takas NJ, Zhou X, Ranmohotti KGS, Spinu L, Uher C, Poudeu PFP, (2011), "Crystal structure, charge transport, and magnetic properties of MnSb_2Se_4 ", *Wiley-VCH Verlag*, 3969-3977
- [127] Zhang G, Cao J, Zhao C, Han B, Ma C, Gao Z, Zeng T, (2018), "Facile synthesis and magnetic and electrical properties of layered chalcogenides $\text{K}_2\text{CoCu}_3\text{Q}_4$ (Q for S and Se)", *Dalt Trans*, 47, 14968-14974
- [128] Seyidov MY, Sahin Y, Aslan MH, Suleymanov RA, (2006), "Mechanisms of current flow in p- TlGaSe_2 single crystals", *Semicond Sci Technol*, 21, 1633
- [129] Seyidov MY, Mikailzade FA, Uzun T, Odrinsky AP, Yakar E, Aliyeva VB, Babayev SS, Mammadov TG, (2016), "Identification of intrinsic deep level defects responsible for electret behavior in TlGaSe_2 layered semiconductor", *Phys B Condens Matter*, 483, 82-89
- [130] Seyidov MY, Suleymanov RA, Balaban E, Şale Y, (2013), "Imprint electric field controlled electronic transport in TlGaSe_2 crystals", *J Appl Phys*, 114, 93706
- [131] Seyidov MY, Sahin Y, Erbahar D, Suleymanov RA, (2006), "Electret states and current oscillations in the ferroelectric semiconductor TlGaSe_2 ", *Phys status solid*, 203, 3781-3787
- [132] Fedotov AK, Tarasik MI, Svito IA, Zhukowski P, Koltunowicz TN, Mammadov TG, Seyidov MY, Suleymanov RA, Grivickas V, Bicbaevas V, (2012), "Electrical properties of the layered single crystals TlGaSe_2 and TlInS_2 ", *Electrical Review*, 88, 301-304
- [133] Jeevanandam P, Vasudevan S, (1999), "Magnetism in MnPSe_3 : a layered $3d^5$ antiferromagnet with unusually large XY anisotropy", *J Phys Condens Matter*, 11, 3563
- [134] Singh Y, Gegenwart P, (2010), "Antiferromagnetic Mott insulating state in single crystals of the honeycomb lattice material Na_2IrO_3 ", *Phys Rev B*, 82, 64412
- [135] Buschow KHJ, (1997), "Magnetism and processing of permanent magnet materials", *Handb Magn Mater*, 10, 463-593
- [136] Joy PA, Vasudevan S, (1992), "Magnetism in the layered transition-metal thiophosphates MPS_3 (M= Mn, Fe, and Ni)", *Phys Rev B*, 46, 5425

- [137] Lu H, Yamamoto T, Yoshimune W, Hayashi N, Kobayashi Y, Ajiro Y, Kageyama H, (2015), "A nearly ideal one-dimensional $S=5/2$ antiferromagnet $\text{FeF}_3(4, 4'\text{-bpy})(4, 4'\text{-bpy} = 4, 4'\text{-bipyridyl})$ with strong intrachain interactions", *J Am Chem Soc*, 137, 9804-9807
- [138] Tang Y, Peng C, Guo W, Wang J, Su G, He Z, (2017), "Octa-Kagomé lattice compounds showing quantum critical behaviors: spin gap ground state versus antiferromagnetic ordering", *J Am Chem Soc*, 139, 14057-14060
- [139] Bhutani A, Zuo JL, McAuliffe RD, dela Cruz CR, Shoemaker DP, (2020), "Strong anisotropy in the mixed antiferromagnetic system $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PSe}_3$ ", *Phys Rev Mater*, 4, 34411
- [140] Song X, Schneider SN, Cheng G, Khoury JF, Jovanovic M, Yao N, Schoop LM, (2021), "Kinetics and Evolution of Magnetism in Soft-Chemical Synthesis of CrSe_2 from KCrSe_2 ", *Chem Mater*, 33, 8070-8078
- [141] Mattis DC, (2006), "Theory Of Magnetism Made Simple, The: An Introduction To Physical Concepts And To Some Useful Mathematical Methods", World Scientific Publishing Company
- [142] Furdyna JK, Kossut J, (1988), "Semiconductors and Semimetals", Boston: Academic
- [143] Sadykhov RZ, Kerimova EM, Asadov YG, Veliev RK, (2000), "Magnetic properties of TlCoS_2 and TlCoSe_2 layered compounds.", *Phys Solid State*, 42, 1492-1493
- [144] Blazey KW, Rohrer H, (1969), "Antiferromagnetic Phase Diagram and Magnetic Band Gap Shift of NaCrS_2 ", *Phys Rev*, 185, 712
- [145] Ronneteg S, Lumey M-W, Dronskowski R, Berger R, (2005), "The magnetic structure of TlCrTe_2 ", *J Alloys Compd*, 403, 71-75
- [146] Kobayashi S, Ueda H, Michioka C, Yoshimura K, (2016), "Competition between the direct exchange interaction and superexchange interaction in layered compounds LiCrSe_2 , LiCrTe_2 and NaCrTe_2 with a triangular lattice", *Inorg Chem*, 55, 7407-7413
- [147] Baenitz M, Piva MM, Luther S, Sichelschmidt J, Ranjith KM, Dawczak-Dębicki H, Ajeesh MO, Kim S-J, Siemann G, Bigi C, (2021), "Planar triangular $S=3/2$ magnet AgCrSe_2 : Magnetic frustration, short range correlations, and field-tuned anisotropic cycloidal magnetic order", *Phys Rev B*, 104, 134410
- [148] Bongers PF, Van Bruggen CF, Koopstra J, Omlow W, Wiegers GA, Jellinek F, (1968), "Structures and magnetic properties of some metal (I) chromium (III) sulfides and selenides", *J Phys Chem Solids*, 29, 977-984

- [149] Mikailov FA, Rameev BZ, Kazan S, Yıldız F, Mammadov TG, Aktaş B, (2004), "EPR study of Fe^{3+} centers in ternary layered TlInS_2 single crystal", Phys status solid, 1, 3567-3570
- [150] "Web 5", (2022), <http://www.crystallography.net/cod>, (Erişim Tarihi: 05/07/2023)
- [151] Ashraf IM, Salem A, Al-Salah MJ, (2019), "AC Photoconductivity Measurements of TlInS_2 Single Crystals.", Acta Phys Pol A., 135(3)
- [152] Bean CP, Livingston UD, (1959) , "Superparamagnetism.", J Appl Phys, 30, S120-S129
- [153] Ogale SB, Venkatesan TV, Blamire M, (2013), "Functional metal oxides: new science and novel applications", John Wiley and Sons



ÖZGEÇMİŞ

Serdar Gökçe. İlkokul, Lise (Kartal Anadolu Lisesi) ve Üniversite öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2011 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü’nden mezun oldu. 2013-2017 yılları arasında Marmara Üniversitesi Fizik Bölümünde yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2013-2016 yılları arasında Tübitak tarafından desteklenen 113F158 numaralı “Mikrodalga soğurucu nanomalzemelerin (MISONAM) geliştirilmesi” projesinde asistan olarak yer aldı. Ulaştırma, Sanayi ve Ticaret Bakanlığı tarafından desteklenen 1611.TGSD.2015 numaralı “Yakıt Tankı Doluluk Seviyesi için Cihaz Üretimi ve Sistem Tasarımı, (2015-2016)” teknogirişim projesini tamamladı. 2017-2018 yılları arasında kısa dönem askerlik vazifesini Jandarma Er olarak tamamladı. 2018-2023 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimini tamamladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Gökçe S, Mammadov TG, Najafov AI, Mikailzade F, Seyidov MY (2022) Synthesis and magnetic characterizations of $\text{TlIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ solid solution with $x= 0.016$ as a new low-dimensional dilute magnetic-semiconductor material. J Magn Magn Mater 169068

Gökçe S, Mammadov TG, Najafov AI, Berber S, Mikailzade F, Seyidov MY (2023) Magnetic ordering in $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ dilute magnetic semiconductors with various Fe dilution ratios. Appl Magn Reson 54:535–559

Ek B: Serbest Elektron EPR Spektrumu için EasySpin Kodları

Serbest elektron ($S=1/2$) için enerji seviyeleri, soğurma ve birinci derece türev EPR spektrumunu hesaplamak ve çizdirmek için gerekli EasySpin yazılım kodları aşağıda verilmiştir.

```
%--- Serbest Elektron Enerji Seviyesi ---%
clear all; clc;
g=2.002;          % İzotropik g değeri.
lw=10;           % Çizgi genişliği.
S=1/2;           % Serbest elektron için spin kuantum sayısı
FieldRange=[0 700];          % Manyetik alan aralığı,birim mT, (700mT = 7kOe)
Freq=9.8;         % Frekans, birim GHz
%--- Tüm sistemin tanımlanması ---%
Sys=struct('S',S,'g',g,'lw',lw);
Exp0=struct('Range',FieldRange,'mwFreq',Freq, 'Harmonic',0); % Deneysel
parametrelerin tanımlanması, absorpsiyon için "0" değeri atanır
Exp1=struct('Range',FieldRange,'mwFreq',Freq, 'Harmonic',1); % Deneysel
parametrelerin tanımlanması, 1nci türev için "1" değeri atanır
Exp.Mode='perpendicular';% deneysel düzenek dik mod, mikrodalga manyetik alan
bileşeni statik manyetik alana diktir
Opt.Output = 'separate';
%---- Spektraların hesaplanması----%
I0=[];I1=[];
```

```

[B,I0]= pepper(Sys,Exp0,Opt);          % Absorpsiyon için EPR spektrasının hesabı
[B,I1]= pepper(Sys,Exp1,Opt);          % 1nci türev için EPR spektrasının hesabı
figure(1)
clf
set(gca,'Loose',get(gca,'TightInset'));
%--- Enerji Geçiş Seviyeleri ---%
Ori=[0 0];          % yöne bağımlılık yok
Par.Units='GHz';
Par.ColorThreshold=0;
Par.PlotThreshold=0.11;
subplot(3,1,1)
levelsplot(Sys,Ori,FieldRange,Freq,Par)          % Enerji seviyelerinin çizimi
hold on;
xlabel('Manyetik Alan (kOe)')
ylabel('Enerji (GHz)');
set(gca,'XTick',0:100:FieldRange(2))
set(gca,'XTickLabel',0:1:FieldRange(2)/100)
xlim([0 FieldRange(2)])
title('(a)')
hold off
%--- Alana bağlı EPR spektraları ---%
subplot(3,1,2)
plot(B/100,I0);   % 1nci türev EPR spektranın çizimi , mT'yı kOe birimine çevirmek için
                  100'e bölünür
set(gca,'XTick',0:1:FieldRange(2)/100)
xlabel('Manyetik Alan (kOe)');
xlim([0 FieldRange(2)/100])
set(gca,'YAxisLocation', 'left')
ylabel('Şiddet');
title('(b)')
subplot(3,1,3)
plot(B/100,I1);   % Soğurma EPR spektranın çizimi , mT'yı kOe birimine çevirmek için
                  100'e bölünür
set(gca,'XTick',0:1:FieldRange(2)/100)
xlabel('Manyetik Alan (kOe)');
xlim([0 FieldRange(2)/100])

```

```
set(gca,'YAxisLocation','left')
ylabel('Şiddet');
title('(c)')
```

Ek C: Hidrojen Atomu EPR Spektrumu için EasySpin Kodları

Hidrojen atomu için ($S=1/2$ ve $I=1/2$) EPR enerji seviyeleri ve geçişleri hesaplamak ve çizdirmek için gerekli EasySpin yazılım kodları aşağıda verilmiştir.

```
clear all;clc;
Freq = 9.8;           % X-bant frekans 9.8GHz
FieldRange = [0 500]; % Manyetik alan aralığı (birim mT)
%--- Spin parametreleri ---%
Sys.g = [2.002];      % İzotropik g matrisi
Sys.S = [1/2];        % Elektron spin değeri
Sys.Nucs = '1H';      % Etkin nükleer spin değeri
Sys.A = 5000;         % Aşırı ince yarıma sabiti (matris)

Ori = [0 0]*pi/180;   % Euler açıları eşliğinde kristal yönelimi
levelsplot(Sys,Ori,FieldRange,Freq) % Enerji seviyelerinin çizdirilmesi
```

Ek D: Manyetik Element Katkılı Katman Yapılı Yarıiletken Kristallerin Spektrum ve Açığa Bağlı Simülasyonları (Kod *IntAng*)

Fe^{3+} manyetik elementi bulunduran monoklinik kristalin in-plane ve out-of-plane geometride spektrum ve açısal bağımlı simülasyonları için EasySpin kodları aşağıda verilmiştir:

```
%--- Başlangıç parametreleri ---%
clear all;clc;
g=2.02;           %  $Fe^{3+}$  için izotropik g değeri
lw=10;           % Çizgi genişliği
S=5/2;           %  $Fe^{3+}$  için spin kuantum sayısı
FieldRange=[0 700]; % Manyetik alan aralığı mT cinsinden
Freq=9.18;       % GHz cinsinden mikrodalga frekansı
```

```

talfa=5.6; tbeta=54; tgama=0;
Center1=[talfa tbeta tgama]*pi/180;    % Paramanyetik merkez-1 için Euler açıları
Center2=[talfa+87 tbeta tgama]*pi/180; % Paramanyetik merkez-2 için Euler açıları
Center=[Center1; Center2];
%--- Tüm sistemin tanımlanması ---%
Sys=struct('S','S','g','g','lw','lw');
Sys.B2=[5100 0 8050 0 0]; % Eşdeğer Steven Operatörü B(k,q) katsayıları,
B(2,0)=8050 MHz, B(2,2)= 5100 MHz
Sys.B4=[0 0 0 0 0 0 0 0];
Exp=struct('Range',FieldRange,'mwFreq',Freq, 'Harmonic',1); % Deneysel
parametrelerin tanımlanması, 1nci türev için "1" değeri atanır
Exp.Mode='perpendicular'; % deneysel düzenek dik mod, mikrodalga manyetik alan
bileşeni statik manyetik alana diktir
Exp.CrystalSymmetry='P112';            % monoklinik kristal
Opt1.Output = 'separate';               % spektra üstüste eklenmez
Opt2.Output = 'separate';
Opt1.Method='matrix';                   %Matris köşegenleştirme metodu, matrix: yüksek
doğruluklu fakat yavaş
Opt2.Method='matrix';
Opt1.Threshold=0.0003;                   % Bu eşikdeğerden küçük geçişler dahil
edilmez,maks=0.99, min=1e-4
Opt2.Threshold=0.0003;
Opt1.Transitions=[3 4;5 6];              % in-plane için mümkün geçişler
Opt2.Transitions=[1,2;3 4];              % out-of-plane için mümkün geçişler,
Opt1.Sites = [1 2];                     % Paramanyetik merkez-1 için konumlar
Opt2.Sites = [1 2];                     % Paramanyetik merkez-2 için konumlar
%--- Kristal döndürme---%
I1_ip=[];I2_ip=[];I1_op=[];I2_op=[];
CrystalOri=[];
Fangle=180;                             % Taranan en son açı
step=3;
ang = 0:step:Fangle;
%--- in -plane ---%
rotL1 = [1 0 0];                         % Lab eksen sisteminde döndürme eksen
CrystalOriStart1 = [0 90 0]*pi/180; % Kristal eksen sisteminde başlangıç koşulu
CrystalOri1 = rotatecrystal(CrystalOriStart1,rotL1,ang*pi/180);

```

```

Exp.CrystalOrientation = CrystalOri1; % Kristal'den Lab sistemine döndürme
Exp.MolFrame=Center(1,:);% Paramanyetik merkez-1 için, kristal eksen sisteminden
moleküler eksen sistemine döndürme
[B,I1_ip]= pepper(Sys,Exp,Opt1); % Paramanyetik merkez-1'e ait 1nci türev için EPR
spektrasının hesabı
Bres1_ip = resfields(Sys,Exp,Opt1); % Paramanyetik merkez-1 için rezonans alanın
hesabı
Exp.MolFrame=Center(2,:);
[B,I2_ip]= pepper(Sys,Exp,Opt1);
Bres2_ip = resfields(Sys,Exp,Opt1);
%--- out of plane ---%
rotL2 = [0 1 0];
CrystalOriStart2 = [0 80 -2.6]*pi/180;
CrystalOri2 = rotatecrystal(CrystalOriStart2,rotL2,ang*pi/180);
Exp.CrystalOrientation = CrystalOri2;
Exp.MolFrame=Center(1,:);
[B,I1_op]= pepper(Sys,Exp,Opt2);
Bres1_op = resfields(Sys,Exp,Opt2);
Exp.MolFrame=Center(2,:);
[B,I2_op]= pepper(Sys,Exp,Opt2);
Bres2_op = resfields(Sys,Exp,Opt2);
%L=string(0:step:Fangle);          %L, yığın grafiğinde etiketlemeyi sağlar
stepA=20;
r=0;
for m=1:length(ang)
    if step*(m-1)==stepA*(r+1)
        r=r+1;
        L(m)=string(step*(m-1));
    else
        L(m)='';
    end
end

figure(1)
clf
set(gcf, 'Color', 'w');

```

```

set(gca,'LooseInset',get(gca,'TightInset'));
%--- Manyetik Alana Bağlılık ---%
%--- in plane ---%
subplot(2,2,1)
stackplot(B/100,(I1_ip+I2_ip)/2,10,1,L); % yığın grafiği
xlabel('Magnetic Field (kOe)');
ylabel('Intensity');
set(gca,'XTick',0:1:FieldRange(2)/100)
xlim([0 FieldRange(2)/100])
set(gca,'YAxisLocation', 'right')
ylabel(''); % 'Açı'
title('in plane')
%--- out of plane ---%
subplot(2,2,2)
stackplot(B/100,(I1_op+I2_op)/2,10,1,L)
xlabel('Magnetic Field (kOe)');
ylabel('Intensity');
set(gca,'XTick',0:1:FieldRange(2)/100)
xlim([0 FieldRange(2)/100])
set(gca,'YAxisLocation', 'right')
ylabel('');
title('out of plane')
%--- Açısal Bağlılık ---%
%--- in plane ---%
subplot(2,2,3)
plot(ang,Bres1_ip/100,'b-',"linewidth",1.2)
hold on
plot(ang,Bres2_ip/100,'r-',"linewidth",1.2)
xlabel('Angle(°)');
ylabel('Resonance Field (kOe)');
set(gca,'XTick',0:30:180)
xlim([0 Fangle])
ylim([0 FieldRange(2)/100])
title('in plane')

box off

```

```

plot([180,180],[0,7],'k')
plot([0,180],[7,7],'k')

Data_Exp=load('Data_Tl1inp','-ascii');
N_Exp=size(Data_Exp,2);
X_Exp=Data_Exp(:,1);
Y_Exp=Data_Exp(:,2:N_Exp);
plot(X_Exp,Y_Exp,'o','MarkerFaceColor','g','MarkerEdgeColor','k','Linewidth',0.5,'MarkerSize',3);
%--- out of plane ---%
subplot(2,2,4)
plot(ang,Bres1_op/100,'b-',"linewidth",1.2)
hold on
plot(ang,Bres2_op/100,'r-',"linewidth",1.2)
xlabel('Angle(°)');
ylabel('Resonance Field (kOe)');
set(gca,'XTick',0:30:180)
xlim([0 Fangle])
ylim([0 FieldRange(2)/100])
title('out of plane')

box off
plot([180,180],[0,7],'k')
plot([0,180],[7,7],'k')

Data_Exp=load('Data_Tl1outp','-ascii');
N_Exp=size(Data_Exp,2);
X_Exp=Data_Exp(:,1);
Y_Exp=Data_Exp(:,2:N_Exp);
plot(X_Exp,Y_Exp,'o','MarkerFaceColor','g','MarkerEdgeColor','k','Linewidth',0.5,'MarkerSize',3);

```

Ek-E: Etkin Manyetik Moment Hesaplama (*Kod Moment*)

Eşitlik (4.6)'ya göre etkin manyetik momenti hesaplayan kod aşağıda verilmiştir:

```
clear all;clc;
k=1.38e-16;          % Boltzman sabiti
C=[1.32 1754 120]*1e-4;      % Curie sabitleri
N_A=6.02e23;          % Avogadro sayısı

for i=1:3
u_eff(i)=sqrt((3*k*C(i))/N_A);
u_bohr=0.927e-20;          % Bohr magnetonu
u_effB(i)=u_eff(i)/u_bohr;      % Etkin manyetik moment
end
u_effB
```

Ek F: Değiş Tokuş Etkileşim Parametresi ve İyonların Ortalama Atomik Kesitini Hesaplama (*Kod Exchg*)

Eşitlik (4.7) ve (4.8)'e göre etkin değiş-tokuş etkileşim parametresini J_{ex}/k_B ve iyonların ortalama kesitini $\langle x \rangle$ hesaplayan kod aşağıda verilmiştir:

```
clear all;clc;
CW_t=[380 255 302];          % Curie-Weiss sıcaklıkları
S=5/2;
g_Fe=2.0023;
m_Tl=204.38;          % Talyum atom kütlesi
m_Ga=69.723;          % Galyum atom kütlesi
m_Se=78.971;          % Selenyum atom kütlesi
m_Fe=55.845;          % Demir iyon kütlesi

k=1.38e-16;          % Boltzman sabiti
u_bohr=0.927e-20;          % Bohr magnetonu
Z_nn=4;          % en yakın komşu Fe3+ manyetik iyonların minimum sayısı
for i=1:3
```

```

x(i)=(m_Tl+m_Ga+m_Se)/( (S*(S+1)*((g_Fe*u_bohr)^2)/(3*CW_t(i)*k))+m_Se-m_Fe);
Jex_k(i)=(3*CW_t(i))/(2*x(i)*S*(S+1)*Z_nn);
end
x          % iyonların ortalama atomik kesri
Jex_k      % etkin değiş-tokuş etkileşim parametresi

```

Ek G: g^2 (gg) Matrisin Hesaplanması

Bölüm (2.3.4.3)'deki eşitlik (2.43)'ler matris çarpımıyla çözülerek köşegen olmayan (non-diagonal) g^2 matrisi aşağıdaki gibi çözülür:

$$g^2 = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} gg_{xx} & gg_{xy} & gg_{xz} \\ gg_{yx} & gg_{yy} & gg_{yz} \\ gg_{zx} & gg_{zy} & gg_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{bmatrix}$$

$$g^2 = [(gg_{xx} \sin \theta \cos \phi + gg_{yx} \sin \theta \sin \phi + gg_{zx} \cos \theta) \quad (gg_{xy} \sin \theta \cos \phi + gg_{yy} \sin \theta \sin \phi + gg_{yz} \cos \theta) \\ = (gg_{xz} \sin \theta \cos \phi + gg_{yz} \sin \theta \sin \phi + gg_{zz} \cos \theta)] \cdot \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{bmatrix}$$

$$g^2 = gg_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + gg_{yx} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi + gg_{zx} \sin \theta \cos \theta \cos \phi + gg_{xy} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi + \\ gg_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + gg_{zy} \sin \theta \cos \theta \sin \phi + gg_{xz} \sin \theta \cos \theta \cos \phi + gg_{yz} \sin \theta \cos \theta \sin \phi + gg_{zz} \cos^2 \theta$$

$gg_{xy} = gg_{yx}$; $gg_{xz} = gg_{zx}$; $gg_{yz} = gg_{zy}$ eşitlikleri yerine yazılırsa:

$$g^2 = gg_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2gg_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi + gg_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \\ 2gg_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi + 2gg_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \phi + gg_{zz} \cos^2 \theta$$

bulunur.

Ek H: Kartezyan ve Küresel Koordinatlarda kullanılan Tesseral Harmonikler

Tablo D.1 Tesseral Harmonikler

Tesseral Harmonik	Kartezyan Gösterim	Küresel Gösterim
Z_{20}	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left[\frac{3z^2 - r^2}{r^2} \right]$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} [3 \cos^2 \theta - 1]$
Z_{22}^c	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \left[\frac{x^2 - y^2}{r^2} \right]$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} [\sin^2 \theta \cos 2\phi]$
Z_{40}	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \left[\frac{35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4}{r^4} \right]$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} [35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3]$
Z_{42}^c	$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left[\frac{(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)}{r^4} \right]$	$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} [\sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) \cos 2\phi]$
Z_{43}^c	$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{70}{4\pi}} \left[\frac{xz(x^2 - 3y^2)}{r^4} \right]$	$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{70}{4\pi}} [\sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\phi]$
Z_{43}^s	$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{70}{4\pi}} \left[\frac{yz(3x^2 - y^2)}{r^4} \right]$	$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{70}{4\pi}} [\sin^3 \theta \cos \theta \sin 3\phi]$
Z_{44}^c	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \left[\frac{x^4 - 6x^2y^2 + y^4}{r^4} \right]$	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} [\sin^4 \theta \cos 4\phi]$
Z_{44}^s	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \left[\frac{4xy(x^2 - y^2)}{r^4} \right]$	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} [\sin^4 \theta \sin 4\phi]$
Z_{60}	$\frac{1}{16} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \left[\frac{231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6}{r^6} \right]$	$\frac{1}{16} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} [231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5]$
Z_{62}^c	$\frac{1}{32} \sqrt{\frac{2730}{4\pi}} \left[\frac{[16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2](x^2 - y^2)}{r^6} \right]$	$\frac{1}{32} \sqrt{\frac{2730}{4\pi}} [\sin^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) \cos 2\phi]$
Z_{63}^c	$\frac{1}{16} \sqrt{\frac{2730}{4\pi}} \left[\frac{xz(11z^2 - 3r^2)(x^2 - 3y^2)}{r^6} \right]$	$\frac{1}{16} \sqrt{\frac{2730}{4\pi}} [\sin^3 \theta (11 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \cos 3\phi]$
Z_{64}^c	$\frac{21}{16} \sqrt{\frac{13}{28\pi}} \left[\frac{(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)}{r^6} \right]$	$\frac{21}{16} \sqrt{\frac{13}{28\pi}} [\sin^4 \theta (11 \cos^2 \theta - 1) \cos 4\phi]$
Z_{66}^c	$\frac{1}{32} \sqrt{\frac{6006}{4\pi}} \left[\frac{x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6}{r^6} \right]$	$\frac{1}{32} \sqrt{\frac{6006}{4\pi}} [\sin^6 \theta \cos 6\phi]$