



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANGAN KATKILI YARI İLETKENLERDE
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

Fatma ASLAN

20152101007

Ağustos 2019

GİRESUN

**T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANGAN KATKILI YARI İLETKENLERDE
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma ASLAN

Enstitü Anabilim Dalı	:	FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ/FİZİK
Tez Danışmanı	:	Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU

Ağustos 2019

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANGAN KATKILI YARI İLETKENLERDE
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

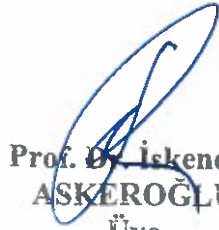
Fatma ASLAN

Enstitü Anabilim Dalı : FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ/
FİZİK

Bu tez 22/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Bahtiyar
MEHMETOĞLU
Jüri Başkanı



Prof. Dr. İskender
ASKEROĞLU
Üye



Doç. Dr. Yelda BİNGÖL
ALPASLAN
Üye

Doç. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Fatma ASLAN

22.08.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam süresince bana her türlü kolaylığı sağlayan, karşılaştığım zorluklarda bana yol gösteren ve bu çalışmamın oluşmasında bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU' na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Karşılaştığım zorluklarda her zaman bana yol gösteren ve desteğini eksik etmeyen değerli arkadaşım, eşim Dr. Öğrencisi Alper ASLAN' a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi olarak hep yanımda olan canım Anneme ve canım Babama sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	IVV
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX

BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Yarı iletkenler.....	3
2.1.1. n-Tipi Yarı iletken.....	7
2.1.2. p-Tipi Yarı iletken.....	7
2.2. Yarı iletkenlerin Taşıyıcı Konsantrasyonu.....	8
2.2.1. Katkısız Yarı iletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu.....	8
2.2.2. Katkılı Yarı iletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu.....	9
BÖLÜM 3. MATERYEL VE YÖNTEM.....	11
3.1. Materyal.....	11
3.2. Yöntem.....	16
3.2.1. ESR Spektroskopisi.....	16
3.2.1.1. ESR Spektroskopisinin İlkeleri.....	31
3.2.1.2. ESR Spektroskopisinin Kullanıldığı Alanlar.....	43
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	45
4.1. Mangane Elementlerinin Özellikleri.....	45
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	47

KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\hbar$:	Planck sabiti
μ :	Manyetik moment
$\mu_{n,p}$:	Elektron ve deşiklerin mobilitesi
n,p :	Elektron ve deşiklerin konsantrasyonu
σ :	Fotoiletkenlik
G :	Fotoiletkenlik kazancı
S :	Yakalama tesir kesiti
g :	Spektroskopik yarıлма çarpanı
Γ :	Yaklaşık genişlik
τ :	Yaşam süresi
β :	Bohr magnetonu
λ :	Dalga boyu
ν :	Frekans

Kısaltmalar:

ESR : Elektron Spin Rezonans

EPR : Elektron Paramanyetik Rezonans

MD : Mikrodalga

XRFA : X-Ray Floresans Analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. P atomu ile Si kristali içinde safsızlık oluşumunun şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. Enerji Düzeyleri	4
Şekil 2.3. Yarı iletkenlerde iletim	5
Şekil 2.4. İletken, yarı iletken ve yalıtkanın enerji düzeyleri: E_g – yasak enerji bant aralığı	5
Şekil 2.5. E_g enerji aralığı aşıldığında iletkenlik bandı ve değerlik bandı	6
Şekil 2.6. Elektronlar atom yörüngelerine yerleşiminin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.7. n ve p tipi yarı iletkenlerde Fermi seviyesi ile elektron, boşluk konsantrasyonu	10
Şekil 3.1. GaAs kristal yapısı (çinko sülfür kristal yapısında)	12
Şekil 3.2. Fotoiletkenlik deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 3.3. Değişik Mangan konsantrasyonları için $Ga_2Se_3 <Mn>$ monokristalinin fotoiletkenliğinin spektral dağılımı	15
Şekil 3.4. $Ga_2Se_3 <0,005 Mn>$ (1. eğri) mono kristali için fotoiletkenliğin spektral dağılım eğrilerinin karşılaştırılması	15
Şekil 3.5. r yarıçaplı yörüngede θ çizgisel hızı ile hareket eden $-e$ yüklü parçacığın $\vec{L}$ açısal momentumunun ve $\vec{\mu}$ yörüngeselmanyetik momentinin gösterimi	18
Şekil 3.6. p-GaA'ların 9.4 GHz'deki ESR spektrumu: Mn örneği ($T = 8 K$) İki baskın sinyal nötr (Ao) Mangan alıcısından ortaya çıkar	21
Şekil 3.7. q yüklü bir parçacığın r yarıçaplı çemberdeki dipol momentini	25
Şekil 3.8. Tek elektronlu bir sistemin manyetik alana yerleştirildiğinde enerji düzeylerindeki yarılma	28
Şekil 3.9. Absorbsiyon (a ve c) ve karşılığı olan türev eğrilerinin (b ve d) spektral görünümünün kıyaslanması	31
Şekil 3.10. H atmonun ESR Spektrumuna ait aşırı ince ayrılma.....	33

Şekil 3.11. Spini $\frac{1}{2}$ olan sistemin doş manyetik alan altında Zeeman yarılması sonucunda oluşan enerji düzeyleri	36
Şekil 3.12. Alan taramalı bir spektrumda	37
Şekil 5.1. Numune çeşitli sıcaklıklarda ESR spektrumları	47
Şekil 5.2. ESR spektrumunun bileşenlerinin nispi manyetrasyonunun, örnek numune için (1) ~ 2.0 ve (2) 4.07 frekansındaki g faktörü ile sıcaklığa bağılılığı	49
Şekil 5.3. 6S durum seviyelerinin $E / 2$ birimlerinde güçlü bir kristal alandaki (Hamiltonian (1)) D ve E parametrelerinin oranının bir fonksiyonu olarak konumlandırılması	51
Şekil 5.4.Şekil 3'te gösterilen durumlar için g tensör bileşenlerinin hesaplanan değerleri, D ve E parametrelerinin oranı ile ilişkilidir	52
Şekil 5.5. Gallium arsenitte(GaAs) 77 ° K Mangande EPR spektrumunun açısal değişimi	55
Şekil 5.6. Bir çinko blende kafesde mangan(Mn) için merkezi bileşenden ince yapı çizgisi ayrımının açısal değişimi	57

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı iletken, yarı iletken ve yalıtkanlara ait öz direnç değerleri	3
Tablo 3.1. Oda sıcaklığında GaAs'a ait bazı fiziksel parametreler.....	11
Tablo 3.2. Mn katkılanmış Ga ₂ Se ₃ tek kristalinin değişik katkı oranlarındaki dağılımının deneysel sonuçlarının mukayesesi.....	14
Tablo 3.3. ESR spektrometresinin çalışma bantları	37

MANGAN KATKILI YARIİLETKENLERDE ELEKTRON SPİN RESONANS (ESR) SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Yarı iletkenler, iletkenlerle yalıtkanlar arasında olan öz dirençleri $10^{-3}-10^{-5}\Omega.m$ arasında değişen element ve bileşiklerdir. Yarı iletkenlerin çok düşük sıcaklıklarda ve çok saf halde sahip oldukları öz direnç değerleri incelendiğinde, bu değerlerin yalıtkan özellik gösteren malzemelerin öz direnç değerleri ile karşılaştırılabilir olduğu gözlenmiştir.

Metallerin aksine, yarı iletkenler sıcak bir ortamda, soğukta olduklarından daha iyi iletkenlerdir. Dolayısıyla yarı iletkenlerin iletkenlikleri sıcaklıkla doğru orantılıdır.

Katıhal fiziğinde yarı iletkenlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi büyük önem taşır. Yarı iletkenlerin özellikle sanayi alanında kullanılmaları noktasında yarı iletkenlere ait verimlerinin maksimum olması önem arz etmektedir. Bu açıdan yarı iletkenlerin verimliliğini artırmak için belli oranlarda katkılandırma yapmak gerekmektedir.

Bir yarı iletkenin mangan katkısının yarı iletkenin kimyasal yapısı ve fiziksel yapısına olan etkilerini incelenmesi için örnek olarak birden fazla yarı iletken bileşiği alabilir ve mangan katkısının bu bileşiklerde meydana getirdiği değişimleri inceleyebiliriz.

ESR ilk defa 1945 yılında Zavoisky tarafından ileri sürülmüştür. Temel olarak, statik manyetik alan içerisine yerleştirilen ve içinde çiftlenmemiş elektronu bulunan numunenin manyetik momentiyle elektromanyetik radyasyonun soğurulma rezonansıdır.

Yapılan çalışmada mangan (Mn) katkı yarı iletkenlerin elektron spin rezonans yöntemiyle incelenmesi teorik olarak ele alınarak sonuçların yorumlanması kısmında manganın bir örnek bileşik üzerindeki etkileri incelenecektir. Elde edilen sonuçlar verimli yarı iletken elde etme konusunda belirleyici olacaktır.

Anahtar kelimeler: Yarı iletken, Mangan Katkılı Yarı iletken, ESR Spektroskopisi

INVESTIGATION OF ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) SPECTRA OF MN(MANGANESE) DOPED SEMICONDUCTORS

SUMMARY

Semiconductors are the elements and compounds whose resistivity's between conductors and insulators vary between 10^{-3} - 10^5 m. When the resistivity values of the semiconductors at very low temperatures and very pure values were examined, it was observed that these values were comparable to the resistivity values of the insulating materials.

Unlike metals, semiconductors are better conductors in a hot environment than they are in the cold. Consequently, the conductivity of the semiconductors is directly proportional to temperature.

In solid state physics, the physical properties of semiconductors are of great importance. It is important for semiconductors to have maximum efficiency in semiconductors especially in industrial field. In this respect, in order to increase the efficiency of the semiconductors, it is necessary to add some proportions.

For examining the effects of the manganese additive of a semiconductor on the chemical structure and physical structure of the semiconductor, we can take more than one semiconductor compound and examine the changes that the manganese additive produced in these compounds.

ESR was first proposed by Zavoisky in 1945. Basically, it is the absorption resonance of the electromagnetic radiation with the magnetic moment of the sample with the electron that is not paired in the static magnetic field.

In this study, the effects of manganese (Mn) doped semiconductors with electron spin resonance method will be examined. The results will be determinant in obtaining efficient semiconductor.

Keywords:Semiconductor, Manganese Semiconductor, ESR Spectroscopy

BÖLÜM 1.GİRİŞ

Yarı iletkenler, iletkenlerle yalıtkanlar arasında olan öz dirençleri 10^{-3} – 10^{-5} $\Omega.m$ arasında değişen element ve bileşiklerdir (Dikici, 1993). Yarı iletkenlerin çok düşük sıcaklıklarda ve çok saf halde sahip oldukları öz direnç değerleri incelendiğinde, bu değerlerin yalıtkan özellik gösteren malzemelerin öz direnç değerleri ile karşılaştırılabilir olduğu gözlenmiştir. Metallerin aksine, yarı iletkenler soğuk ortamların aksine sıcak bir ortamda daha iyi iletken oldukları belirlenmiştir. Bu yarı iletkenlerin öz dirençlerinin, sıcaklık arttıkça azaldığını göstermektedir (Anonim1, 2019). Dolayısıyla yarı iletkenlerin iletkenlikleri sıcaklıkla doğru orantı olarak değişmektedir.

Bilimsel ve teknolojik araştırmalarda yarı iletkenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi önemli bir yere sahiptir (Fedorych ve ark., 2002; Kim ve Kwon, 2019). Yarı iletkenlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi birçok bilimsel çalışmanın ve fabrikasyon uygulamasının temelini oluşturmaktadır. Yarı iletkenlerin optik ve elektriksel özelliklerini incelenerek yarı iletkenlerin temel mekanizmaları hakkında birçok bilgi elde edilir.

Literatürde, katı hal fiziği bünyesinde yarı iletkenlerin fiziksel özellikleri incelenmesi ile ilgili birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır (Almeleh ve Golstein, 1962; Gisberg ve ark., 1990; Fedorych ve ark., 2002; Kim ve Kwon, 2019). Yarı iletkenlerin fiziksel özelliklerinin bilinmesi özellikle sanayi alanında yarı iletkenlerin daha aktif şekilde kullanımına olanak sağlamaktadır (Wu ve ark., 2019). Bilindiği gibi sanayi alanında kullanılan yarı iletkenlerin verimliliğinin maksimum olması önem arz etmektedir. Bu nedenle yarı iletkenlerin verimliliğini artırmak için belli oranlarda katkılandırma yapmak gerekmektedir.

Bir yarı iletkenin Mangan (Mn) katkısının yarı iletkenin kimyasal ve fiziksel yapısına olan etkilerini incelenmesi için birden fazla yarı iletken bileşiği alınabilir ve Mn

katkısının bu bileşiklerde meydana getirdiği değişimleri incelenebilir. Bu değişimleri incelemek için Elektron Spin Razonans (ESR) yöntemi kullanılmaktadır.

ESR ilk defa 1945 yılında Zavoisky tarafından ileri sürülmüştür (Zavoisky, 1945). Temel olarak, statik manyetik alan içerisine yerleştirilen ve içinde çiftlenmemiş elektronu bulunan numunenin manyetik momentiyle elektromanyetik radyasyonun soğurulma rezonansıdır. 1950' lerde paramanyetik özellik gösteren maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak için kimyada uygulama alanı bulmuştur (Atherton, 1973; Ikeya, 1993). 1960' da ise büyük moleküller içeren biyolojik sistemleri örnek olarak inceleme alanını genişleten ESR' de, daha sonraları canlı organellerden alınan örneklerin inceleme yoluna gidilmiştir (Anonim2, 2019)

Bu tez çalışmasında, Mn katkılı yarı iletkenlerin elektron spin rezonans yöntemi ile teorik olarak Mn'nın bir örnek bileşik üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar verimli yarı iletken elde etme konusunda belirleyici olacaktır.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

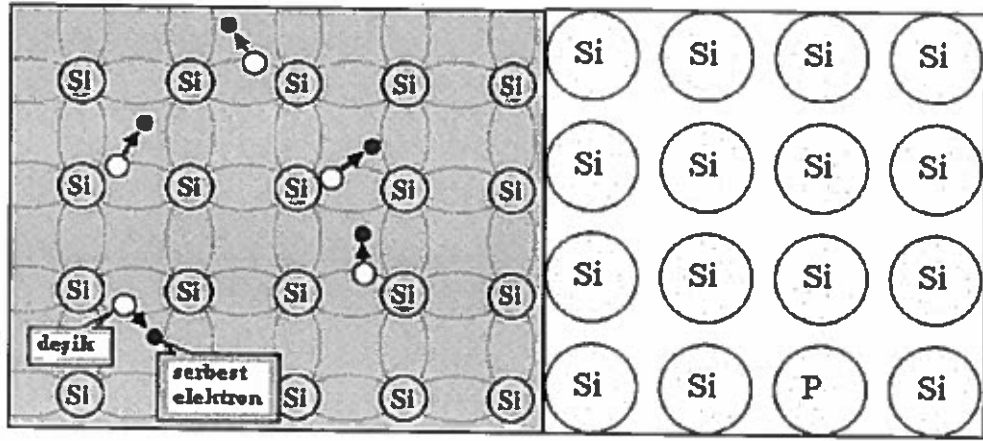
2.1. Yarı İletkenler

Bir elementin yarı iletken olup olmadığı elementin son yörüngesindeki elektron sayısına bakılarak anlaşılmaktadır. Yarı iletkenler son yörüngesinde dört elektron bulunduran ve özdirençleri 10^{-3} – 10^{-5} $\Omega.m$ arasında olan ve çevresel uyarılmalarla iletken hale geçebilen elementlerdir (Dikici, 1993). Bir yarı iletkenin iletkenlik derecesi o yarı iletkeni oluşturan bağıl elektron kat sayısı ile orantılıdır. Aşağıdaki da gösterildiği gibi bazı yarı iletkenlerin ve yalıtkanların özdirenç ve iletkenlik değerleri bağıl elektron katsayılarına bağlı olduğu görülmektedir.

Tablo 2.1. Bazı iletken, yarı iletken ve yalıtkanlara ait özdirenç değerleri

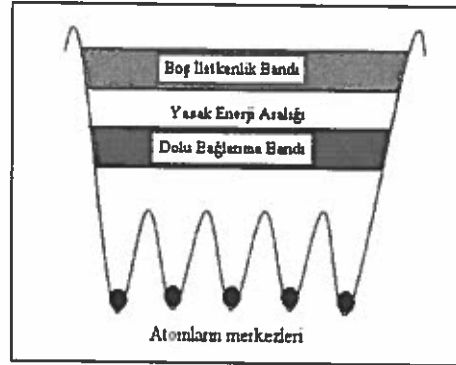
Malzeme	Özdirenç ρ ($\Omega.m$)	İletkenlik $\sigma \times 10^7$ ($\Omega.m$)
Gümüş	$1,59 \times 10^{-8}$	6,29
Bakır	$1,68 \times 10^{-8}$	5,95
Alüminyum	$2,65 \times 10^{-8}$	3,77
Demir	$9,71 \times 10^{-8}$	1,03
Mangan	$48,2 \times 10^{-8}$	0,207
Germanyum	$1 - 500 \times 10^{-3}$	...
Silikon	$0,1 - 60$	...
Cam	$1 - 10000 \times 10^9$	...
Kuartz	$7,5 \times 10^{17}$	...
Sert kauçuk	$1 - 100 \times 10^{13}$	...

Yarı iletkenlerin özdirençlerinin sıcaklık arttıkça azalması karakteristik özelliğidir. Bu durum iletken ve yalıtkanlarda tam tersi şeklindedir. Örneğin Si ve Ge gibi katkısız yarı iletken halinde bulunabildiği gibi farklı oranlarda katkılandırılarak saf olmayan yarı iletkenler halinde de bulunabilir.



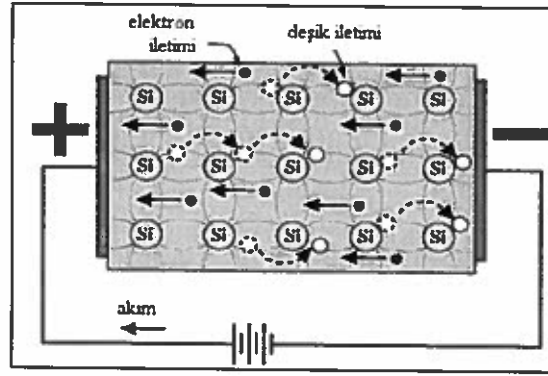
Şekil 2.1. P atomu ile Si kristali içinde safsızlık oluşumunun şematik gösterimi

Kuantum fiziğine göre klasik fizikten ayrı olarak bir atomun elektronları yörüngelerden farklı olarak enerji seviyelerinde bulunmaktadır. Hangi elektronun hangi enerji seviyesinde bulunacağı atomun karakteristik özelliği ile irdelenmektedir.



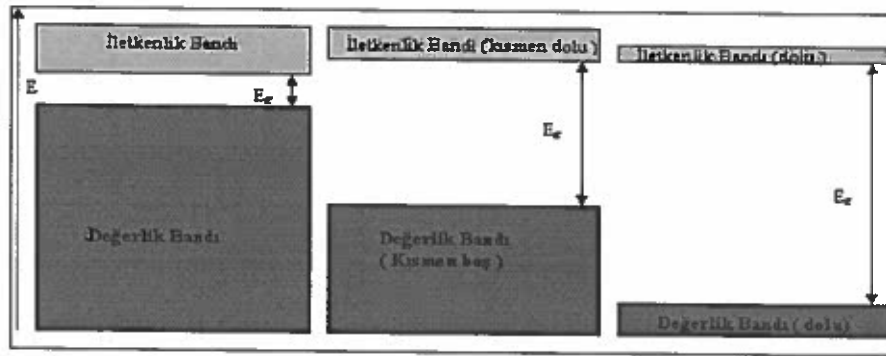
Şekil 2.2. Enerji Düzeyleri

Şekil 2.2 'den görüleceği gibi atom merkezlerine göre daha enerjik olan bantlara geçiş bir dış uyarma ile olmaktadır. Bu uyarma ısı, ışık, elektromanyetik alan v.b. olabilir. Atom yörüngesinde bulunan elektronlar dolu bağlanma bandında ya da boş iletim bandında bulunabilir. İki enerji seviyesi arasında bulunan yasak enerji bandında ise bulunamazlar. Bu durum zaten kuantum mekaniğinde de açıkça ifade edilmektedir ve bu duruma kesiklilik ilkesi adı verilmektedir. Yani bu ilkeye göre elektron kendisine izin verilen enerji bandında bulunabilir.

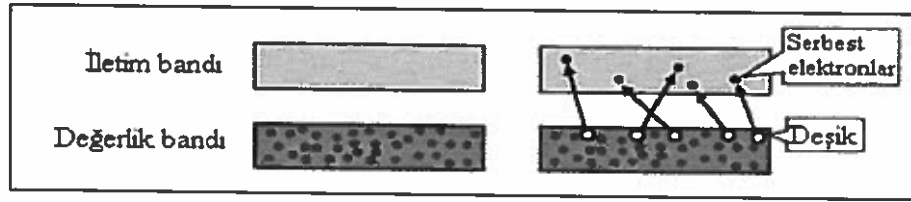


Şekil 2.3. Yarı iletkenlerde iletim

İleride bahsedeceğimiz katkılandırılmış yarı iletkenlerde Şekil 2.3'te görülen iletim mekanizmaları mevcuttur. İletim madde içinde elektronlarla ya da elektronların bir üst enerjiseviyesine geçmesi ile geride bıraktığı deşiklerle iletilir. Bir elementin iletken, yalıtkan ya da yarı iletken olacağına karar vermenin elementin son yörüngesinde bulunan elektron sayısına bağlı olduğundan bahsetmiştik. Bu durumda son yörüngesinde 1,2,3 elektron bulunduran elementlere yalıtkan 5,6,7 elektron bulunduran iletken 4 elektron bulunduranlara yarı iletken denir. Son yörüngede bulunan elektronlar belli çevresel uyarılarla uyarılarak bulunduğu enerji seviyelerinden bir alt veya bir üst enerji seviyesine geçirilebilir. Bu geçişler sırasında dikkat edilmesi gereken husus değerlik elektron bandının yasak genişliğinin bilinmesidir. Bu durumda aşağıdaki şekil göz önünde bulundurularak iletkenlerin yasak bant genişliğinin yarı iletken ve yalıtkanlardan daha küçük olduğu dolayısı ile bir iletkenin son yörüngesinde bulunan elektronun bulunduğu enerji seviyesinden bir üst enerji seviyesine geçmesi için yarı iletken ve yalıtkanlara göre daha az enerjiyle uyarılması gerektiği görülebilir.



Şekil 2.4. İletken, yarı iletken ve yalıtkanın enerji düzeyleri: E_g – yasak enerji bant aralığı



Şekil 2.5. Eg enerji aralığı aşıldığında iletkenlik bandı ve değerlik bandı

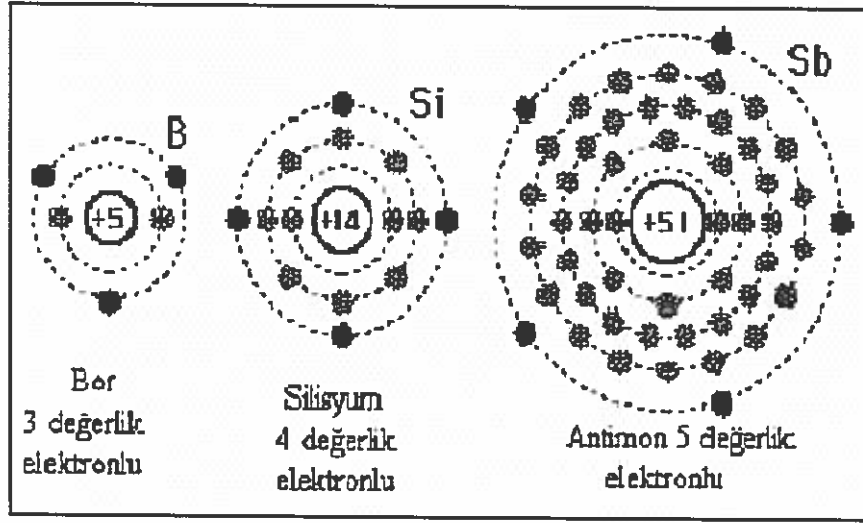
Bir dış uyarmı durumunda değerlik bantta bulunan eletronun, onun iletkenlik bandına geçişi saf yarı iletkenlerde sıcaklıkla birlikte hızla artar. Fakat değerlik ve iletkenlik bant arasındaki enerji farkı büyük olduğunda elektriksel iletkenlik azalır. Metallerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında bir enerji farkı olmadığından metaller çok iyi iletkenlerdir. Elektronlar yörüngelerde Pauli dışarlama ilkesine göre dağılmışlardır. Mutlak sıfır sıcaklığında bütün metaller en kararlı halde bulunmak isterler. Bu sebeple en alt enerji seviyesini doldururlar. Dolu olan en üst enerji seviyesine Fermi Seviyesi denir. Artan sıcaklıkla birlikte elektronlar Fermi Enerji Seviyesi' nin üstüne geçecek şekilde uyarılmış olur. Böylece Fermi Seviyesi' nin altındaki ve üstündeki seviyelerde doluluklar ve boşluklar olur. Fermi Seviyesi' nin konumu $E=0$ ile belirtilir. Fermi dağılım fonksiyonu $f(E)$ elektronun istenilen bir enerji seviyesinde bulunma olasılığını verir (Dikici, 1993).

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{kT}}} \quad (2.1)$$

Yalıtkanların yasak bant aralıkları iletken ve yarı iletkenlere göre daha geniştir. Bu durumda bir elektronun değerlik bandından iletim bandına geçebilmesi için verilmesi gereken enerjinin çoktan aza doğru sıralanması şu şekildedir. Yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler. Isısal uyarma ya da farklı dış uyarımların etkisi altında değerlik bandından iletkenlik bandına geçen elektronlar yerlerinde delikler bırakır. Elektronların yerine gelen bu delikler iletkenliğe katılırlar.

Bilindiği gibi yarı iletkenler düşük sıcaklıklarda yalıtkan olurlar. Bu sebeple yasak bant aralığında daha geniş olan yarı iletkenler tercih etmek önemlidir.

İletken ve yarı iletkenlerde değerklik bandında bulunan elektron bir dış uyarılmayla bulunduğu enerji seviyesinden daha enerjik bir enerji seviyesine geçtiğinde bu elektronun ilk bulunduğu enerji seviyesinde sanki bir elektron boşluğu (deşik) varmış gibi algılanır. Bu tip yarı iletkenler pozitif bir iyon gibi değerklendirilir. Deşiklerin yoğunluğu ilerde bahsedeceğimiz katkılandırılmış yarı iletkenleri anlama konusunda bizlere yardımcı olacaktır.



Şekil 2.6. Elektronlar atom yörüngelerine yerleşiminin şematik gösterimi

2.1.1. n-Tipi Yarı İletken

Son yörüngesinde dört elektron bulunan bir yarı iletken son yörüngesinde beş elektron bulunduran bir element ile katkılandırıldığında kararlı hale yani son yörüngesinde sekiz elektron bulunduran bir yapıya sahip olabilmek için bulunduğu ortama bir elektron verir. Ortamda fazlaca bulunan bu bir elektron katkılandırılmış yarı iletkenin n-tipi yarı iletken olmasını sağlar. n-tipi yarı iletkenlerde enerji taşıyıcıları negatif yüke sahip elektronlardır (Kittel, 2005).

2.1.2. p-Tipi Yarı İletken

Son yörüngesinde dört elektron bulunan bir yarı iletken son yörüngesinde üç elektron bulunduran bir element ile katkılandırıldığında kararlı hale yani son yörüngesinde sekiz elektron bulunduran bir yapıya sahip olabilmesi için bulunduğu

ortama bir elektron boşluğunu sanki bir elektronmuş gibi kullanır ve kararlı hale geçer. Bu şekilde katkılanmış yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler denir (Kittel, 2005). Bu yarı iletkenlerde enerji taşıyıcılar elektron boşluklarıdır.

2.2. Yarı İletkenlerin Taşıyıcı Konsantrasyonu

2.2.1. Katkısız Yarı iletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

Yarı iletkenlerde elektriksel iletkenliği serbest yükler ve elektronlar sağlar. Katkılanmamış bir yarı iletkende elektron ile boşluk sayısı eşittir.

İletkenlik bandındaki elektronların konsantrasyonu,

$$n = \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-(E_c - E_f)kT} \quad (2.2)$$

Değerlik bandında bulunan boşlukların sayısı;

$$p = \left(\frac{2\pi m^* h kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-(E_f - E_v)kT} \quad (2.3)$$

eşitlikleri ile verilir (Anonim 3, 2019).

E_f , Fermi seviyesi, E_v , değerlik bandının üst sınırı, E_c , iletkenlik bandının alt sınırı, m_e^* , elektronların etkin kütlesi, m_h^* , boşlukların etkin kütlesi'dir (Anonim 3, 2019).

Katkısız bir yarı iletkende $p=n$ olduğundan dolayı yukarıdaki iki bağıntı eşitlenirse Fermi Seviyesi enerjisi,

$$E_f = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.4)$$

şeklindedir. Görüleceği gibi E_F , T ve etkin kütle değerlerine bağlıdır. $m_e^*=m_h^*$ olduğunda $E_F=E_g/2$ olur. Yani katkısız bir yarı iletkende Fermi Seviyesi yasak enerji aralığının ortasında bulunur. Katkısız yarı iletkende taşıyıcı Konsantrasyonu n_i olmak üzere,

$$n_i = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\eta} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Elektronların ve boşlukların yoğunlukları katkısız bir yarı iletken için,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_e^*}{\eta^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}}, E > E_c \quad (2.6)$$

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_h^*}{\eta^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_\theta - E)^{\frac{1}{2}}, E > E_\theta \quad (2.7)$$

eşitlikleri verilir.

2.2.2. Katkılı Yarı İletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

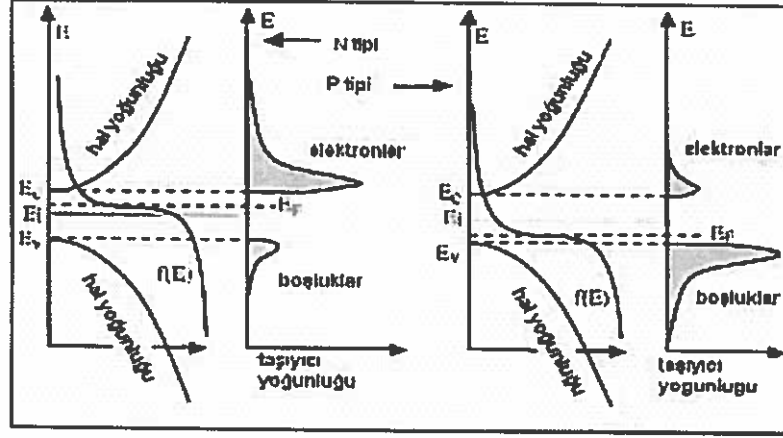
n tipi yarı iletkenlerde elektron konsantrasyonları deşik konsantrasyonlarından daha çoktur. n tipi yarı iletkenlerde elektronlar çoğunluk taşıyıcılarıdır. Verici atomların iyonlaşma enerjisi düşüktür. Tüm verici atomlar iyonlaştığında elektronlar iletkenlik bandına geçer ve $n=N_d$ olur. Taşıyıcı konsantrasyonu;

$$n = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\eta^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^*)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_F - E_g}{kT}} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir (Anonim 3, 2019). p tipi yarı iletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları boşluklardır. Taşıyıcı konsantrasyonu;

$$p = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\eta^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_p}{kT}} \quad (2.9)$$

bağıntısı ile verilir.



Şekil 2.7. n ve p tipi yarı iletkenlerde Fermi Seviyesi ile elektron, boşluk konsantrasyonu

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Mn katkılı yarı iletkenlerin Elektron Spin Rezonans yöntemi ile teorik olarak Mn'nın bir örnek bileşikler üzerindeki etkilerini inceleyelim.

Tablo 3.1. Oda sıcaklığında GaAs'a ait bazı fiziksel parametreler (Look, 1989; Levistein, 2000; Sze, 2002).

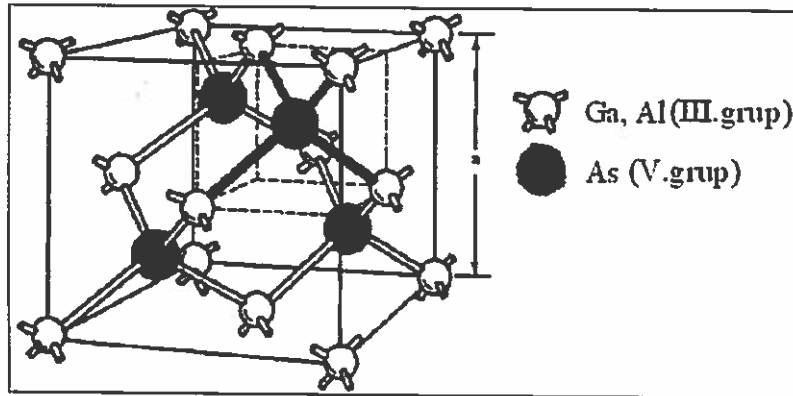
GaAs (T=300K)		
Kristal yapısı		Çinko sülfür
Yasak bant aralığı (eV)		1.424
Örgü sabiti (Å)		5.65325
Atom/cm ³		4.42x10 ²²
Dielektrik sabiti	Statik	12.4
	Yüksek frekans	10.89
İletkenlik bandı efektif DOS (cm ⁻³)		4.7x10 ¹⁷
Valans bandı efektif DOS (cm ⁻³)		7x10 ¹⁸
Elektron etkin kütlesi(m _e /m _o)		0.063
Deşik etkin kütlesi (m _h /m _o)	Ağır m _{hh}	0.51
	Hafif m _{hh}	0.082
Erime noktası (K)		1513
Termal genleşme katsayısı(10 ⁻⁶ K ⁻¹)		6.03
Elektron ilgisi(eV)		4.07
De Broglie elektron dalga boyu(Å)		240

Tanımlanan çinko blende yarı iletken Ga₂Se₃ kristalleri, A^{III}₂B^{VI}₃ tanımlı bileşiklerinin kristalleri arasındadır ve sfalerit tipi bir kafes içinde kristalleşirler (Abragam ve Blenay, 1970; Askerov ve ark., 1989). Galyum kation sitesinin üçte biri, galyum ve selenyum atomları arasındaki çift değerlilik nedeniyle boş kalır. Ga₂Se₃'te , dört çeşit kristalli modifikasyonun α,β,γ ve ortofobik modifikasyonun

olduğu bilinmektedir (Askerov ve ark., 1954). Ortofobik Ga_2Se_3 zikzak ve düz çizgi şeklinde düzenlenmiştir (Hasan ve ark., 1998). Ga_2Se_3 tek kristali gibi bir kusur bileşiği umut verici bir sonuç vermesine rağmen, optik ve elektriksel özellikleri üzerine sadece birkaç çalışma yayınlanmıştır (Masterov ve ark., 1983; Tagiev ve ark., 1983).

Örnek olarak alınan Ga_2Se_3 monokristali, sfalerit tipi örgü içinde kristalleşmiş kübik ZnS yapısına sahip ve kusurlu yarı iletken olan $A^{III}_2B^{VI}_3$ tipi bileşiklerin temsilcisi olarak bilinmektedir. Bu tip kusurlu yarı iletkenlere katkı atomlarının etkisinin az olduğu ve bu türe katkı atomlarının nötr durumda oldukları belirlenmiştir. Ga_2Se_3 kristali, α - Ga_2Se_3 , β - Ga_2Se_3 , γ - Ga_2Se_3 ve ortorombik- Ga_2Se_3 şeklinde dört farklı fazda incelenebilir. β - Ga_2Se_3 tek kristali, Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüştür. Kullanılan materyal, Ga %99,9999 ve Se %99,9999 saflığındadır. Ga_2Se_3 kristaline Mn katkısı, vakum tekniği metoduyla kuvarz tüplerde 1400 K sıcaklığında sekiz saat boyunca düzenli karıştırma ile katkılanmıştır.

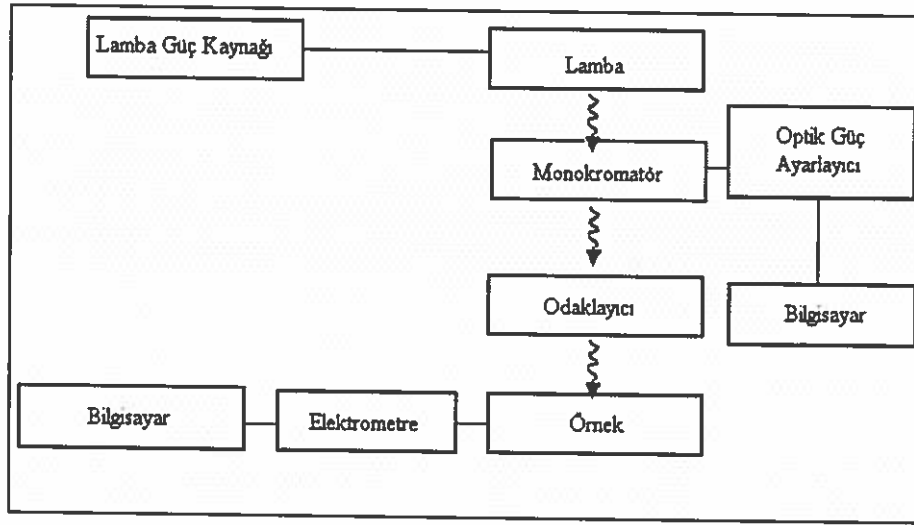
Bridgman metodu kullanılarak saf Ga_2Se_3 tekli kristal elde edildi. Kullanılan Ga ve Se malzemelerinin saflıkları % 99.9999'du. Mn ile katkılı Ga_2Se_3 kristali, 1250 K'de kuvars tüplerde vakum tekniği yöntemleri kullanılarak elde edildi.



Şekil 3.1. GaAs kristal yapısı (çinko sülfür kristal yapısında)

Safsızlık Mn Konsantrasyonu, atomik absorpsiyon ve X-ışını floresans analizi kullanılarak belirlendi. Hem saf hem de katkılı numunelerde p-tipi iletkenlik vardı.

Çalışmada ilk olarak, Mn atomları ile katkılanmış Ga_2Se_3 monokristallerin fotoiletkenlik spektrumlarının, 300 K' de ve 10^2 - 10^4 V/cm Elektrik alan aralıklarındaki ve değişik katkı oranlarındaki dağılımı incelenmiştir. Fotoiletkenlik ölçümleri aydınlıkta ve karanlıkta yapılan akım-gerilim ölçümlerini içerir. Fotoiletkenlik ölçümlerinin yapıldığı deneysel düzeneğin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.2. Fotoiletkenlik deney düzeneğinin şematik gösterimi

İkinci olarak, kusurlu Ga_2Se_3 tek kristalindeki Mn^{2+} merkezlerinin ESR spektrumlarının düşük sıcaklık bağımlılıkları üzerinde durulacaktır. Ga_2Se_3 : ESR spektrumlarına göre Mn paramanyetik merkezlerinin sayısı ve konsantrasyonunu belirlemek mümkündür.

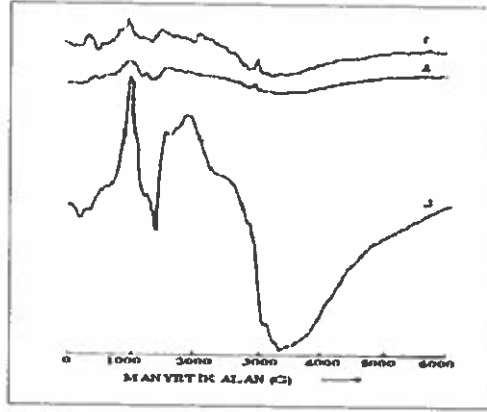
$$N = \frac{AI(\Delta H)T}{H_M \sqrt{P}} \quad (3.1)$$

Burada, N, paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu, H_M , ESR spektrumunun maksimum genliği, H, ESR spektrumunun genliği, T, sıcaklık, P, elektromanyetik kaynağın gücü, A, sabit parametre, I, ESR spektrumunun şiddetidir.

Fotoiletkenlik ve ESR analizlerine ait grafik ve tablolar aşağıda sunulmuştur.

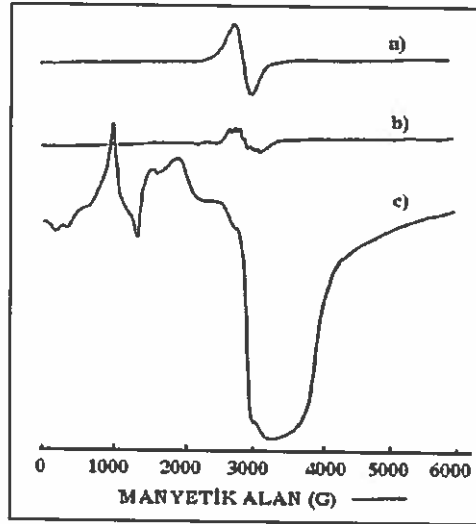
Tablo 3.2. Mn katkılanmış Ga_2Se_3 tek kristalinin değişik katkı oranlarındaki dağılımının deneysel sonuçlarının mukayesesi

Kristal Bileşim Parametreler	Ga_2Se_3 %0,0025 Mn	Ga_2Se_3 %0,005 Mn	Ga_2Se_3 %0,01 Mn
Spektral çalışma bölgesi, μm	0,4-1,2	0,4-1,2	0,4-1,2
Maksimum foto duyarlığın dalga boyu, μm	0,68	0,68	0,68
Aydınlatmadan sonraki direncin değişim oranı 40-90 Lux	10^4	10^5	$2,5 \cdot 10^4$
Karanlıktaki öz direnç, $\Omega \cdot \text{cm}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$5,0 \cdot 10^{12}$
Işıktaki öz direnç, $\Omega \cdot \text{cm}$	$4,0 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$
Uygulanan voltaj, V	1 - 1200	1 - 1200	1 - 1200



Şekil 3.3. $\text{Ga}_2\text{Se}_3:\text{Mn}$ kristalinin 3,7 K'deki ESR Spektrumları (Anonim18, 2019)

- 1) %0,005 Mn katkılı Ga_2Se_3
- 2) %0,05 Mn katkılı Ga_2Se_3
- 3) %0,5 Mn katkılı Ga_2Se_3



Şekil 3.4. $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Mn}$ ve $\text{Ga}_2\text{Se}_3:\text{Mn}$ kristallerinin 3,7 K'deki ESR Spektrumları (Anonim 18, 2019)

- a) %0,01 Mn katkılı Ga_2S_3
- b) %0,01 Mn katkılı Ga_2S_3
- c) %0,5 Mn katkılı Ga_2S_3

Mn katkılı GaAs'ların ESR'si incelenmiştir. ESR spektrumlarının sıcaklık değişimlerinin analizi ve g faktörünün değerleri merkezi değişimler Mangan'ın d^5 elektron konfigürasyonuna sahip olduğunu göstermektedir. Mn, merkezi Mn iyonunda güçlü bir kristal alanı yaratır. Sonuçlar, Mn'nın nötr durumunda sıfır olmayan bir dipol momentinin varolduğu varsayılarak açıklanabilir.

Mn katkılı galyum arsenitin manyetizması, yaklaşık 10^{20} cm^{-3} Mn konsantrasyonundan ziyade Curie sıcaklığının yüksek değerleri ile karakterize edilir (Abragam ve Blenay, 1970). Bazı doping seviyelerinde, galyum arsenit, yarı-kanal olmaya devam eder; bu, polarize yük taşıyıcılarının manyetik alan ile manyetik alan atomları ile etkileşimlerini kullanan elektronik cihazların üretimi konusunda belirleyici bir rol oynar.

Mn-katkılı GaAs'ların (Abragam ve Blenay, 1970) safsızlık değerini tanımlayan mevcut teoriler mevcut merkezleri arasında değişim etkileşiminin varlığını ortaya koymaktadır. Ga'un yayılma bölgelerine tanıtılan Mn'nin iki şarj durumu oluşturduğu uzun zamandır bilinmektedir (Apaydın, 1996). Kimyasal bir bağ elektronlarla tamamen doldurulmadığında oluşan kristalize göre sıfır (nötr) yüke sahip ilk durumdur. Bağda oluşturulan bir delik, Mn'nin d elektronları ile etkileşim içindedir, bu da $S = 1$ (Tagiev ve ark., 1983) dönüşüyle toprak durumunun oluşmasına neden olur. Bundan böyle, Mn 0 gibi bir merkez belirtiriz. Ek olarak, yüksek oranda dengelenmiş örneklerde veya n tipi iletkenliği olan örneklerde, her zaman neredeyse kübik bir çevreye sahip olan ve d^5 elektron konfigürasyonuna sahip bir dönüş durumunda $S = 5/2$ değerini alır. Yaygın olarak kabul edilen terminoloji ile uyumsuzluk, bu tür durumları “iyonize” olarak adlandırır ve bunları Mn olarak belirtir. Son olarak, son zamanlarda nötron ışınlanmış GaAs' lerde Mn ile gösterilen ENDOR metodu tarafından başka bir durum bulunmuştur. Bu durum, dn elektron konfigürasyonuna sahip uluslararası Mangan merkezleri Mn_{int} 'e tekabül eder (Askerov ve ark., 1991) . ENDOR spektrumu, 2.0006'ya eşit g değerleri ve $A = 266 \text{ MHz} \equiv 88.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ n yapı sabitiyle karakterize edilir. Mn ile yüksek oranda dengelenmiş GaAs örneklerinde, bireysel merkezlerin ESR spektrumları dışında, sinyal yoğunluğunun anormal sıcaklık davranışı ve olağandışı g değeri ($g = 4.18 \pm 0.03$ (Aakerov ve ark., 1990)) ile karakterize edilen bir geçiş gözlenmiştir. Bu özellikler, Mn merkezleri arasında güçlü bir değişim etkileşimine bağlandı. Aslında, böyle bir spektrum, GaAs: Mn numunelerinde, n-tipi iletkenlik (Askerov ve Okuducu, 2003) ya da neredeyse aynı Mn Konsantrasyonuna rağmen, p-tipi iletkenlikli (Hasan ve ark., 1998) ya da Zn-kompanse edilmiş numunelerde Zn-kompanse edilmiş numunelerde gözlenmemiştir. Bu, yalnızca farklı durumlara sahip

paramanyetik merkezlerin etkileşime girdiği anlamına gelir. Çeşitli iyonlar arasındaki güçlü değişim etkileşimi, g' nin sonuç değerlerinin izolatlı durumlar için değerler arasında orta olması gerektiği anlamına gelir (Masterov ve ark., 1983). Bizim düşüncemizde $g_{neu} = 2.81$ ve $g_{iyonu} = 2.002$ (Askerov ve ark., 1990; Hasan ve ark., 1998) ki bu gözlemlenen $g \approx 4$ ile çelişmektedir.

3.2. Yöntem

3.2.1. ESR Spektroskopisi

GaA'lerdeki Manganın paramanyetik spin rezonans spektrumları $77^\circ K$ ' de çalışılmıştır. Spektroskopik ayırma faktörü g ve aşırı ince etkileşim sabiti A için izotropik değerler sırasıyla 2.004 ve 56 G olarak ölçülmüştür. İnce yapı çizgileri, $4^\circ K$ 'de bile bulunamamıştır. Rezonans spektrumunu tanımlayan bir spin Hamiltoniyeni verilir. Kübik bölünme sabiti a 'nın bir tahmini, spektrumun açısal varyasyonundan çıkarılır. Klasik fizik incelenen değerlerin belli aralıklarda sürekli değerler alması gerektiği temeline dayanır. Bu sebeple V hızında dönen m kütleli bir parçacığın açısal momentumunun dönme düzlemine her zaman dik olacağını söyler (Anonim 4, 2019). Bu durumdan farklı olarak ise kuantum fiziği temel dayanaklarından biri olan kesiklilik ilkesine dayanarak bu açısal momentumun belirli kesikli değerler alabileceğini ifade eder.

Galyum arsenitte (GaA'larda), Mangan anormal davranır. Bu, nötr mangan alıcısının elektronun ilk yapısının bir $3d^5 +$ delik alanı durumuna karşılık geldiği ve elektron spin rezonansından (ESR) çıkardığı tespit edilmiştir.

İki boyutlu koordinat sisteminde V hızı ile dönen m kütleli parçacığın r yarıçaplı yörüngede klasik olarak elde edilecek olan açısal momentumu;

$$|\vec{L}_z| = |(m\vec{r} \times \vec{\theta})| = m\theta r \quad (3.2)$$

şeklindedir.

Bahse konu parçacık eğer e yüküne sahipse, parçacığın yörünge hareketine bağlı olarak meydana gelecek olan akım;

$$I = -\frac{e}{T} = \frac{-e\dot{\theta}}{2\pi r} \quad (3.3)$$

olarak yazılır. Bu akım ise dönme düzlemine dik bir manyetik alan meydana getirir. Meydana gelen bu akım manyetik dipol momentine eşittir (Şekil 3.4) (Anonim 3, 2019).

Parçacığın yörünge düzlemi ile arasında kalan alana eğer A alanı dersek; parçacığın manyetik dipol momentini,

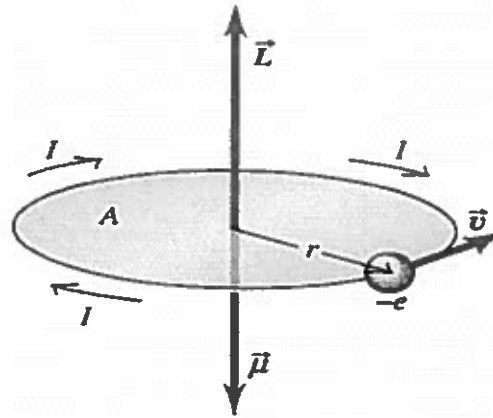
$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{A} \quad (3.4)$$

$$\mu_z = \frac{-e\dot{\theta}}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{-e\dot{\theta}r}{2} \quad (3.5)$$

olur. Eğer bu denklem m ile genişletilirse,

$$\mu_z = \frac{-em\dot{\theta}r}{2m} \quad (3.6)$$

şekinde ifade edilir.



Şekil 3.5. r yarıçaplı yörüngede $\dot{\theta}$ çizgisel hızı ile hareket eden $-e$ yüklü parçacığın $\vec{L}$ açısal momentumunun ve $\vec{\mu}$ yörüngesel manyetik momentinin gösterimi (Anonim 4, 2019)

Eğer bu bağıntı ile Eşitlik 3.2 ortak çözülürse,

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2m} \vec{L}_z \quad (3.7)$$

şekinde ifade edilir. Bohr manyetonunun bağıntısı olan $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = \beta$ değer yerine yazılırsa,

$$\vec{\mu}_z = -g_l \beta \frac{\vec{L}_z}{\hbar} \quad (3.8)$$

elde edilir. Yörünge açısal momentumunun z bileşeni kuantumsal olup L_z değeri,

$$|\vec{L}_z| = m_l \hbar \quad (3.9)$$

olur. Burada m_l yörünge açısal momentum kuantum sayısı olup, $-l$ ile $+l$ arasında $(2l + 1)$ değer alır. Eşitlik 3.9 ve Eşitlik 3.8 değerleri birlikte çözülürse,

$$\mu_z = -g_l \beta m_l \quad (3.10)$$

olarak ifade edilir. Elektronun sahip olduğu spin dipol momenti sahip olduğu yük dağılımından kaynaklanır. Burada spin kuantum sayısı $s=1/2$ alınarak yerine yazılırsa spin açısal momentumunun büyüklüğü,

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s + 1)} \hbar \quad (3.11)$$

şekinde ifade edilir (Anonim 5, 2019). Spin açısal momentumun z bileşeni de,

$$|\vec{S}_z| = m_s \hbar \quad (3.12)$$

elde edilir. Eğer spin açısal momentumu ile spin momentumu birlikte ele alınırsa,

$$\vec{\mu}_z = -g_l \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g_l \beta \vec{S} \quad (3.13)$$

olur. Spin manyetik momentin z bileşeni ise,

$$\mu_s = -g_s \beta m_s \quad (3.14)$$

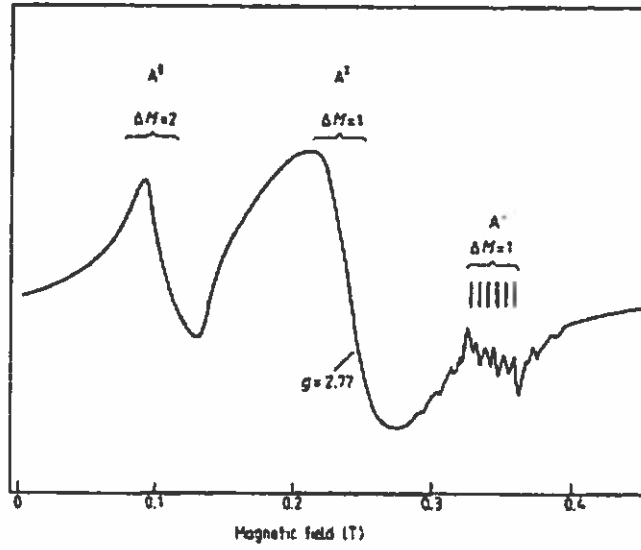
biçinde olur. Buradan m_s spin kuantum sayısı olup $+s$ den $-s$ ye kadar $(2s+1)$ tane değer alır. Yörüngesel hareket içermeyen; elektron spin açısal momentum durumunda $g_s = g_z = 2$ olup, boyutsuzdur. Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açısal momentumundan katkı gelir. Lande g faktörü veya spektroskopik yarıma faktörü olarak isimlendirilen g , bu katkıları içerir ve elektronun dolandığı elektron ik yörünge hakkında bilgi verir (Anonim 2, 2019).

Elektronun ve çekirdeğin manyetik momentleri için Eşitlik 3.3 elektronun yükü $-e$ ve çekirdeğin yükü $+e$ olmak üzere,

$$\vec{\mu}_z = \vec{\mu}_e = -g_e \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g\beta \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (3.15.a)$$

$$\vec{\mu}_N = +g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \frac{\vec{I}}{\hbar} = g_N \beta_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (3.15.b)$$

atomik birim sisteminde $\hbar=1$ olduğu gözönüne alınırsa yukarıdaki ifadeler $\vec{\mu}_e = -g\beta \vec{S}$ ve $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$ haline gelir. Eşitlik 3.15.a ve Eşitlik 3.15.b bağıntılarında $\vec{S}$ ve $\vec{I}$ elektron ve çekirdeğin spin açısal momentum vektörleri, m_e ve m_p elektron ve protonun kütleleri, β ve β_N sırasıyla Bohr manyeton ve nükleer manyeton olup değerleri $\beta = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/G ve $\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/G'tur. Elektronlar ve çekirdek zıt elektron yüküne sahip olduğu için bunların manyetik momentlerinin işaretleri de zıt olmalıdır (Anonim 4, 2019).



Şekil 3.6. p-GaA'ların 9.4 GHz'deki ESR spektrumu: Mn örneği ($T = 8$ K) iki baskın sinyal nötr (Ao) Mangan alıcısından ortaya çıkar

Mangan içeren GaA' lerde kusur ve safsızlık etkileşimlerinin incelenmesinde spin-rezonans tekniklerinin kullanılıp kullanılamayacağını anlamak için çalışma yürütülmüştür. Rezonans spektrumlarının bu gibi etkileşim çalışmaları için uygun olmadığı bulunmuştur. Paramanyetik atomun yük durumunu belirlemek için normalde kullanılabilecek ince yapı çizgileri, 4° K'da bile çözülmemişken, sadece çok geniş aşırı ince çizgiler gözlenmiştir.

Geçiş metali safsızlıkları en yaygın olarak elektron paramanyetik rezonans ile incelenir. Spektrumları, tamamen kovalentten tamamen iyonik olana kadar tüm kristal yelpazesinde gözlenmiştir. Bir bileşik durumunda, tek geçişli metal safsızlıkları genellikle katyonun yerini alan ek yerleşik bölgelerinde bulunur. Ayrıca bir bölge yerinde kalırken, sıra atomlu kompleksler de oluşturabilirler. IV elementel yarı iletkenler grubunda durum farklıdır. Bu kristallerde, normal difüzyon koşulları altında, geçiş metali safsızlıkları, bazen ikame yerlerinde gözlenir de, interstisyel pozisyonları tercih eder. Bugüne kadar, bir interstisyel bölgedeki izole edilmiş bir geçiş metali safsızlığı sadece grup-IV yarı iletkenlerde rapor edilmiştir. Bu yazıda, GaP-NL1 olarak etiketlediğimiz nötron ışınlanmış GaP'daki bir EPR spektrumunun ve GaAs'larda, GaAs-NL1 olarak etiketlediğimiz bir EPR spektrumunun gözlemini rapor ediyoruz. Her iki spektrum da neredeyse aynıdır ve interstisyel bir Mn iyonu

ile tanımlanabileceklerini söyleyebiliriz. Bunun bir III-V bileşik yarı iletkeninde geçişler arası geçiş metali safsızlığının bir gözlemi olduğunu elde edebiliriz. Bolluğu ve genellikle yüksek yayılma gücü nedeniyle, Mn çok yaygın bir katkılandırıcıdır. İyonik kristalde, $3d^5$ elektron konfigürasyonu ile tercihen +2 şarj durumunda bulunur. III-V yarı iletkenlerde, izole edilmiş Mn'nin grup III atomlarının yerine geçtiği ve derin bir kabul edici karakter seviyesine yol açtığı gözlenmiştir. Olası şarj durumları daha sonra elektron konfigürasyonu $3d^4$ ile nötr Mn³⁺ veya elektron konfigürasyonu $3d^5$ ile tek başına iyonize şarj durumu Mn²⁺ olacaktır. III-V yarı iletkenlerde, ikame edici Mn de diğer safsızlıklar ile kompleksler oluşturan gözlemlendi. Şimdiye kadar interstisyel Mangan sadece silikonda gözlemlendi. Geçiş ek olarak, silikondaki ikame Manganın EPR tarafından gözlemlendiği, $3d^5$ ve $3d^2$ elektron konfigürasyonlarına karşılık gelen iki şarj durumu tespit edildi. Deneysel olarak ölçülen frekanslardan yararlanarak, atomlar, moleküller ya da çekirdekler arasındaki kuvvetleri, etkileşimleri ve hatta bunların yapılarını ortaya koyabilecek bilgiler edinilebilir.

$2 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ lük bir örnek, Mn ile kasıtlı olarak katlanmayan bir GaP kristalinden kesilerek, en büyük yüzeye dik termal nötronlarla ısımlandı. Nötronların akıcılığı $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ve termal ve hızlı nötronlar arasındaki oran 1000: 1 idi. Bu ışınlamalardan sonra, yeni EPR spektrumu GaP-NL1 gözlemlendi. X (yaklaşık 9 GHz) bandında ve K (yaklaşık 23 GHz) bandında elektron paramanyetik rezonans ölçümleri yapıldı. Spektrometreler, manyetik alanın ses-frekans modülasyonu ile ses üstü yinelenimli alıcı tipindeydi. Manyetik duyarlılığın dağılımının bir kısmı mikrodalga güçlerinde gözlenmiştir. Örnek, mikrodalga boşluğunun silindirik eksen boyunca kristalografik bir yön ile ve manyetik alanın dönme düzlemine dik olarak monte edildi. K bandında elektron-nükleer çift rezonans (ENDOR) deneyleri yapıldı. ENDOR ölçümleri için, oran frekans alanı, sinyalin çift faza duyarlı algılanmasını sağlamak için 3.3 Hz'de modüle edilmiş kare dalga idi. GaP-NL1 spektrumunun altı ana bileşeninden, aşağıdaki parametreler, $I = 5/2$ $g = 2.0006 \pm 0.0003$ ve $A = (266.4 \pm 0.5) \text{ MHz}$ olarak belirlenmiştir. Etkili spin S ve nükleer g_N değeri, spektrumun diğer detaylarından, yani altı ana rezonans arasındaki küçük çizgiler çiftlerinden belirlenebilir. Bu ayrılma çoğu zaman en dıştaki hatlarla genişleyen satır olarak, en

içteki olaydan daha fazla yüklüdür. Ancak biz böyle bir model gözlemlemiyoruz. Bunun, rastlantısal olarak hem yönde hem de büyüklükte dağılmış olan numunedeki iç gerilimlerden kaynaklandığına inanıyoruz. Gerilimin etkisi, Hamiltonyen Denkleminde dahil edilebilecek bir eksenel kristal alanı ile tanımlanabilir. Gerilim için rastgele dağıldığından tüm yön ve büyüklüklerin ortalaması alınmalıdır. Bunun toplam etkinliği, $m_s = + 1/2$ ila $-1/2$ geçişleri hariç tüm EPR hatlarının taranmasıdır ve yeterince büyük D değerleri için arka plan sinyaline yayılır. Aşağıda, ortalama değerin, D yaklaşık 250 MHz olduğunu göstereceğiz, bunun için $m_s = \mp 3/2$ ila $\mp 1/2$ satırlarının genişlemesinin yaklaşık 25 mT olduğunu tespit edebiliriz. Bir $S = 5/2$ ve $I = 5/2$ sistemi için, yasak $\Delta m_I = \mp 1$ geçişlerinin gözlemlenmesi, ya bir eksenel kristal alanıyla ya da çeşitli kristallerde Mn^{2+} için yapıldığı gibi bir kübik kristal alanıyla açıklanabilir. Bu açıklamaların her ikisi de, gözlenmeyen yasaklı hatların yoğunluğunun açısal bir bağımlılığına yol açmaktadır. Ancak yukarıda açıklanan iç gerilmeler nedeniyle rastgele dağıtılan bir eksenel kristal alanı, ancak yasak geçişlerin gözlemlenmesini sağlayabilir ve herhangi bir açısal bağımlılığa neden olmamalıdır.

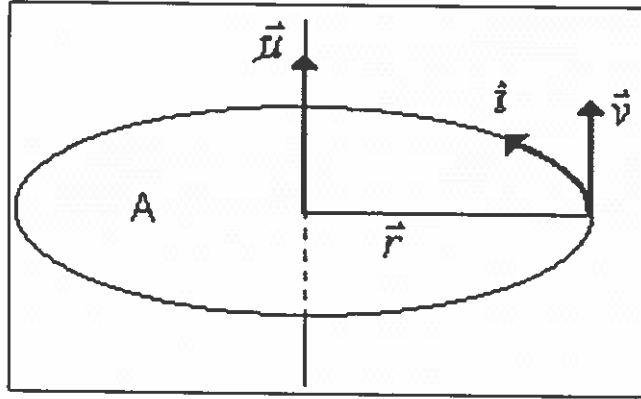
Burada D, ortalama değeri olarak alınabilir. D yaklaşık 250 MHz alıyorsak, bu ilişki deneyle iyi bir uyum içinde olmalıdır. Rasgele dağılmış bir stres için D için bu değer makuldür. X bandında kaydedilen spektrum Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Ayrıca, aralarında yasak olan $m_I = \mp 1$ geçişlerine ait altı ana hat grubundan oluşur. Bu spektrumda ana çizgiler üç bileşene ayrılır. Rastgele dağıtılmış eksenel kristal alanlarından dolayı tüm bu çizgiler $m_s = + 1/2$ ila $-1/2$ geçişlerine aittir. Bölünme daha sonra muhtemelen numunenin bir kısmına mikrodalga boşluğunun silindirik eksenini yönünde uygulanan ilave bir gerilimden kaynaklanmaktadır. Bu stres, atomların normal yerlerinden küçük bir şekilde kaymasına ve dolayısıyla g ve A değerlerinde küçük yüklere yol açabilir. Ancak merkezi çizgilerden gelen g ve A değerleri, K-bant değerleri ile aynıdır. ENDOR ölçümleri, 100-160 MHz bölgesindeki K bandında gerçekleştirilmiştir, burada $m_s = + 1/2$ ila $-1/2$ geçişlerinde ENDOR çizgileri hariç tutuldu. EPR ölçümlerine benzer şekilde ENDOR ölçümleri açısal bir bağımlılık göstermedi.

Genelde bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların, üzerlerine uygulanan manyetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi, Elektron Spin Rezonans (ESR) adını alır. Buradaki rezonans ifadesi, bir dış etkinin manyetik sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olduğunu belirtmek için kullanılır. Günümüze kadar birçok ESR spektrometreleri üretilmiştir. Bu gelişim, çalışma amacına yönelik yapılan veya geliştirilen ESR donanım ve modellerini oluşturma yönünde olmuştur. ESR, 1944 yılında Kazan Üniversitesi'nde Evgeny K. Zavoisky tarafından (Zavoisky, 1945), tuz bileşikleri içerisindeki geçiş metali iyonlarının gözlenmesi ile keşfedilmiş ve II. Dünya Savaşından sonra MD teknolojileri ve katıhal elektron iğindeki ilerlemelerle birlikte geliştirilmiştir. Purcell ve Bloch, 1946 yılında radyo dalgalarının çekirdek spinleri tarafından soğurulduğunu keşfetmiş ve benzer bir yöntem olan Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yöntemini geliştirmiştir (Poole, 1983). NMR, şimdilerde, kimya ve tıp alanlarında geniş çaplı olarak kullanılmaktadır. Bilgisayarlı Tomografi NMR (CT-NMR) ya da manyetik rezonans görüntüleme (MRG), X-ışınları kullanılarak yapılan bilgisayarlı tomografiye göre daha az zararlı olduğundan, görüntüleme merkezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hasan ve ark., 1998). Bir örneği, maddenin manyetik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yeri olan ESR Spektroskopisi ile inceleyebilmek için, o örneğin manyetik momente ya da serbest kökçelere, diğer bir deyişle paramanyetik merkezlere sahip olması gerekir. Serbest kökçe ise moleküler veya atomik orbitallerinde bir ya da daha çok çiftlenimsiz elektrona sahip yapılar olarak tanımlanmaktadır. Organik ve inorganik kökçeler, yarı iletkenler, iletkenlik elektronları, bazı geçiş elementi iyonları ve nadir toprak elementleri ESR tekniği ile incelenebilmektedir. Bu teknik, incelenen maddenin yapısında herhangi bir bozulmaya neden olmaması, duyarlılığının yüksek olması, az miktarda örneğin analiz için yeterli olması, algılama zamanının kısa olması ve sinyal şiddetinin örnek içerisindeki serbest kökçe sayısı ile doğru orantılı olması gibi üstünlükleri nedeniyle kimya, biyokimya, katıhal fiziği ve tıp vb. alanlarda geniş uygulama alanları bulmaktadır. Net manyetik momente sahip yapı taşları arasındaki manyetik etkileşmelerin zayıf olduğu örnekler paramanyetik özellik gösterir. Bir dış manyetik alan yokken, paramanyetik bir örnekte bulunan manyetik momentler aynı enerjiye sahiptir ve gelişigüzel yönelim gösterirler. Dışarıdan bir manyetik alan

uygulandığında ise bu manyetik momentler manyetik alanla aynı ya da ESR teknolojisi paramanyetik maddelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini görebilmek için uygulanmıştır. Manyetik momentleri sıfırdan farklı olan ve manyetik alana göre yönelebilen maddelere paramanyetik madde denir.

Bir maddenin manyetik özellikleri maddenin atomlarının manyetizmasına ve atomların kendi aralarında etkileşmesine bağlıdır. Atomların manyetik momentleri ya açısal momentlerinden ya da nükleer spininden kaynaklanır. ESR teknolojisinin temelini anlamak için manyetik moment kavramını incelemek gerekir. Şekil 3.6 daki gibi xy düzleminde r yarı çaplı v sabit hızıyla dolanan m kütleli q yüklü parçacık i akımı oluşturur. Bu parçacığa ait açısal momentum z yönündedir ve büyüklüğü,

$$L_z = (x)z = m.v.r \quad (3.16)$$



Şekil 3.7. q yüklü bir parçacığın r yarıçaplı çemberdeki dipol momentini

Parçacığın manyetik momentini ise;

$$\mu = i.A \quad (3.17)$$

ile verilir. Parçacığın kapalı alanda oluşturduğu akım,

$$i = \frac{q}{t} \quad (3.18)$$

ve dolandığı kapalı yörüngenin alanı $A=\pi r^2$ dir.

Bir parçacığın açısal momentumu ile dipol momentleri birbirine paralel olduklarından, manyetik momentin büyüklüğü;

$$\mu_z = IA = \frac{q}{2m} mvr = \frac{q}{2m} L_z \quad (3.19)$$

bağıntısı ile verilebilir. Eşitlik 3.19' u ($q=-e$, $m=mc$) elektron spinini için yeniden oluşturduğumuzda;

$$\mu_z = g \frac{q}{2m} S_z \quad \text{ve} \quad \mu_z = g\beta S_z \quad (3.20)$$

elde edilir. Manyetik moment ifadesi, elektron ve çekirdek spinleri için vektörel olarak;

$$\mu_e = -g \frac{eh}{2m_e} \vec{S} = -g_e \beta_e \vec{S} \quad (3.21.a)$$

$$\mu_N = g \frac{eh}{2m_p} I = g_N \beta_N I \quad (3.21.b)$$

şeklinde yazılabilir. Bilindiği gibi elektronun ve çekirdeğin zıt işaretli olmasından manyetik momentleri de zıt işaretli olacaktır. Burada elektronun spin açısal momentum vektörünü, ise çekirdeğin spin açısal momentum vektörü temsil eder. g_e ve g_N sırasıyla elektron ve çekirdek için g - çarpanıdır. β_e ve β_N ise;

$$\beta_e = \frac{eh}{2m_e} = 9,2741 \times 10^{-21} \text{erg. G}^{-1} = 9,2741 \times 10^{-24} \text{joule. T}^{-1} \quad (3.22.a)$$

$$\beta_N = \frac{eh}{2m_p} = 5,0509 \times 10^{-24} \text{erg. G}^{-1} = 5,0509 \times 10^{-27} \text{joule. T}^{-1} \quad (3.22.b)$$

olup elektron ve çekirdeğin Bohr Manyetonlarını ifade etmektedir. Burada ki g değeri spektroskopik yarıma çarpanıdır. Bu çarpan serbest elektron için $g=2,0023$ değerini alır. Bu değer sadece spin açısal momentum söz konusu ise 1 olur.

H_0 alanına konmuş ve μ manyetik momentine sahip bir dipolün enerjisi;

$$H = -\mu \cdot H_0 \quad (3.23)$$

şeklinde bir Hamiltonyen ile ifade edilebilir. H_0 durgun manyetik alan içine konmuş bir serbest elektron için z kuantumlanma doğrultusu olarak alındığında,

$$H = g\beta H_0 S_z \quad (3.24)$$

şekline dönüşür. Serbest elektron için $S_z = \pm 1/2$ değerini alır ve özvektörleri de $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ dir. $g\beta H_0$ skaler bir nicelik olduğundan S_z 'nin özvektörleri aynı zamanda H Hamiltonyeninin de özvektörleri olurlar.

Elektronun $(2S+1)$ tane açısal momentum bileşenine karşı gelen eş enerjili enerji düzeyleri, dıştan uygulanan bir H_0 manyetik alanının etkisi ile $(2 \cdot 1/2 + 1) = 2$ enerji düzeyine ayrılır ve bu enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = \mu H_0 - (-\mu H_0) = 2\mu H_0 \quad (3.25)$$

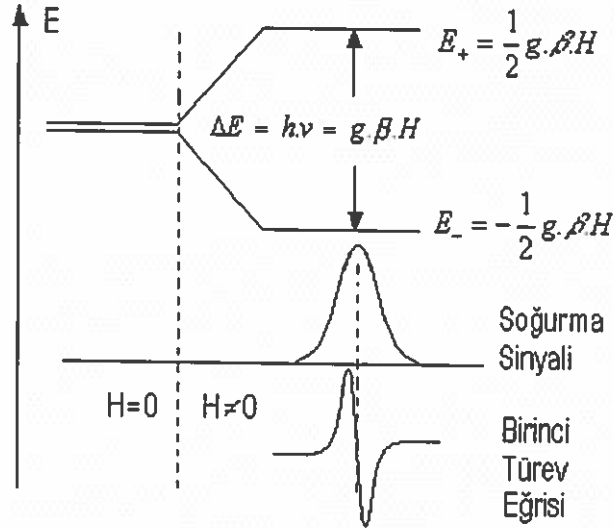
eşitliğiyle belirlenir. Bu eşitliğe göre, iki spin enerji düzeyi arasındaki enerji farkı, uygulanan dış manyetik alan şiddetine bağlı olarak değişmektedir.

Spini $1/2$ olan bir elektron üzerine uygulanan dış manyetik alan, Şekil 3.7'deki gibi aralarında ΔE kadar enerji farkı olan enerji düzeylerine ayrılır.

Rezonans olayı sabit frekans altında bir ışıma bulunan numuneye uygulanan dış manyetik alanın belli miktarda değişmesi ile gerçekleşir. Elektronun spin

rezonansının gerçekleşmesi için gerekli olan elektromanyetik alanın frekans değeri önemlidir.

Rezonans olayı bir numunenin sabit frekansta bir ışıma gönderip dıştan uygulanan manyetik alan şiddeti değerini bir miktar değişmesi ile gerçekleşir. Elektron spininin rezonansa gelmesi için hangi frekansta manyetik ışımanın gerektiği dıştan uygulanan manyetik alan değerine bağlıdır. 3300 Gauss'luk bir dış manyetik alan uygulandığında ve ayrıca serbest elektron için $g=2$ alındığında rezonansın gerçekleşmesi için,



Şekil 3.8. Tek elektron lu bir sistemin manyetik alana yerleştirildiğinde enerji düzeylerindeki yarıлма

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2.9,273.10^{-24} \cdot 0,33}{6,623.10^{-34}} \approx 9000.10^6 \text{ Hz} = 9 \text{ GHz} \quad (3.26)$$

frekanslı bir ışın gereklidir. Elde edilen bu frekans değerleri elektromanyetik tayfin mikrodalga bölgesine denk gelmektedir. Mikrodalga bölgesindeki fotonlar ve manyetik alanın etkisi altında elektron a ait spinin rezonansa gelmesi olayına ESR denilmektedir.

Manyetik alan sabit bir H_0 değerinde iken düzeyler arasındaki enerji farkı;

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = g\beta H_0 \quad (3.27)$$

olur. Rezonans koşulu ise,

$$h\nu_0 = g\beta H_0 \quad (3.28)$$

haline dönüşür. H_0 rezonans alanı, ν_0 da rezonans frekansı olarak adlandırılır.

Eşitlik 3.28'den görüleceği gibi rezonans bağıntısı H_0 değeri ve h_0 değerini çizgisel olarak birbirine bağlar. Rezonansta meydana gelen değişimleri görebilmek amacıyla bu iki parametreden biri sabit tutulup diğeri değiştirilebilir. Mikrodalga frekansının düşürülmesi elbette ki ESR tayfında çözünürlüğü artıracaktır. Bu durumda manyetik alanda meydana gelen değişimler soğurma enerjisinin birinci türevi olarak çizilirler. Özelliklerini görmek maksadıyla ele alınan maddenin elektriksel, manyetik ve yapısal özellikleri hakkında bilgi veren spektroskopik yarılma çarpanı da standart örneğe göre;

$$g_0 = g_s \frac{H_s}{H_0} \quad (3.29)$$

bağıntısı ile hesaplanır. g_0 ve H_0 incelenen örneğe ait spektroskopik yarılma çarpanı ve rezonans alan değerleri, g_s ve H_s ise standart için spektroskopik yarılma çarpanı ve rezonans alan değerleridir.

ESR Spektroskopisi çiftlenimsiz elektron u bulunan paramanyetik maddelere uygulanabilir. Paramanyetik maddeler, herhangi bir mıknatısın manyetik alanı içerisindeyken o mıknatısın manyetik alan çizgileri ile aynı yönde mıknatıslanabilen Alüminyum, Kalsiyum, Krom, Magnezyum, Platin, Tungsten, bakır gibi maddelerdir (Anonim 13, 2019). Paramanyetik maddeler, kendisini mıknatıslastıran cisim tarafından çekilirler. Bağlı manyetik geçirgenlikleri $\mu_r > 1$ olan bu tür maddeler, güçlü bir manyetik alana paralel şekilde kendilerini yönlendirirler. Paramanyetizma çift sayıda elektronlara sahip maddelerde görülür (Anonim14, 2019). Hava, alüminyum ve silisyum paramanyetik gruba girer. Serbest halde bulunan elektronlar

Pauli dışarlama ilkesine göre bir orbitalde eş büyüklükte fakat zıt yönelimli iki spin değerine sahip olabilir. Bu spin değerleri birbirlerine zıt yönde olduklarından dolayı orbitalde net bir spin değeri mevcut değildir. ESR Spektroskopisi elektron spinin net olan sistemlere uygulanabilir.

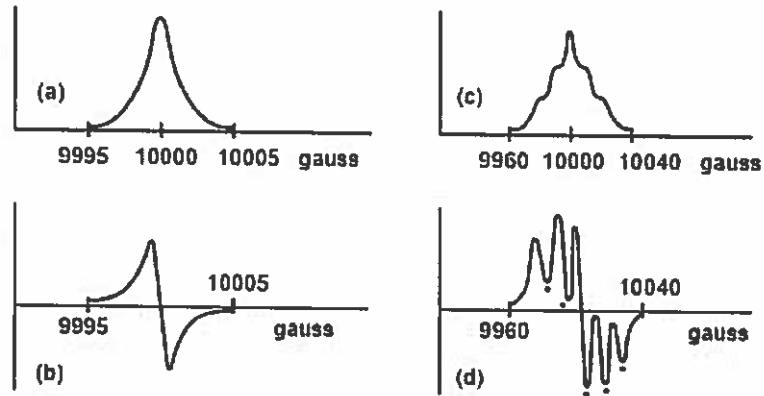
Çiftlenimsiz elektrona sahip olan sistemlerde ESR Spektroskopisinin değerinin değişmesine çekirdek neden olmaktadır. Çünkü çekirdek dış manyetik alanın değişmesine neden olan mıknatıs gibi davranır.

Eğer bir sistemde spinin I olan bir eşdeğer çekirdekten n tane varsa elektronun spin rezonans sinyali $(2nI+1)$ bileşene ayrılır. Bu bileşenlerin birbirinden ayrılma miktarı 10^{-3} ve 10^{-4} T kadardır. Spin enerji değerinde meydana gelen değişmeler çekirdek spininin oluşturduğu manyetik dipolün yönünün dış manyetik alan yönüne göre çeşitli biçimlerde yönelmesi sonucu ortaya çıkar. İki eşdeğer protonun oluşturduğu manyetik dipollerin yönlerini dış manyetik alan ile karşılaştırırsak, eğer iki dipol her ikisi de yukarı aynı yönde yönelmiş ve eğer bu yönelme dış manyetik alana paralel ise elektronun hissettiği manyetik alan şiddeti ve dolayısıyla enerji düzeyleri arasındaki fark artar. Tam tersi durumda ise yani spinlerin her ikisi de aşağı aynı yönlü yönelmiş ise enerji düzeyleir arasındaki fark azalır. Eğer iki proton zıt şekillerde yönelmiş ise dipollerden her biri diğerinin etkisini azaltacağından dolayı elektron üzerine etkiyen dış manyetik alan değeri değişmez.

Elde edilen bir ESR spektrumunda n ; spektroskopik yarıılma çarpanı veya diğer adı ile g -değeri, spektrumun çizgi genişliği, aşırı ince yapı sabiti, rezonansa geldiği manyetik alan değeri deneysel olarak hesaplanabilir. ESR Spektroskopisi numunenlerde “yapı analizi” yapamaz ancak numunenin paramanyetikliği ve manyetik bazı özellikleri hakkında bilgi verebilir.

Elektron spin rezonans spektroskopisi-ESR (veya elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi-EPR), kuvvetli bir magnetik alana tutulan çiftleşmemiş bir elektronun mikrodalga ışını soğurmasına dayanır. Çiftleşmemiş elektron içeren: serbest radikaller, tek elektronlu moleküller, geçiş metalleri kompleksleri, toprak alkali

iyonlar ve üçlü-hal molekülleri, ESR ile tayin edilebilen taneciklerdir. ESR spektra, hassasiyeti ve rezolusyonu yükseltmek amacıyla, çoğunlukla türev şeklinde çizilir. Şekil 3.9' da normal iki absorpsiyon spektraya karşılık olan iki türev spektra verilmiştir. Şekildeki (c) eğrisinde görülen çıkıntılar hiçbir zaman birer maksimum şeklini almazlar, bu nedenle karşılığı olan türev pikleri apsis eksenini kesmezler; piklerin sayısı maksimum veya minimum sayısı kadardır.



Şekil 3.9. Absorpsiyon (a ve c) ve karşılığı olan türev eğrilerinin (b ve d) spektral görünümünün kıyaslanması

3.2.1.1. ESR Spektroskopisinin İlkeleri

ESR Spektroskopisinin ilkeleri NMR spektroskopisine benzer. Proton gibi Elektronun da 1/2 kuantum sayısı vardır ve kuvvetli bir magnetik alan uygulandığında enerjileri birbirinden biraz farklı iki enerji seviyesine sahip olur. Protonun tersine, düşük enerji seviyesinde $m = -1/2$, yüksek enerji seviyesinde $m = +1/2$ dir; bu farklılık elektronun negatif yükünden dolayıdır.

Çiftleşmemiş bir elektrona gerekli eşitlikleri uygulanarak,

$$E = h\nu = \mu\beta_N \frac{H_0}{I} = g\beta_N H_0 \quad (3.30)$$

eşitliği çıkarılır. g "bölünme faktörü" ve β_N "Bohr magnetonu" dur ($\beta_N = 9.27 \times 10^{-21}$ erg G⁻¹ dir). g 'nin değeri elektronun bulunduğu çevreye göre değişir.

Serbest bir elektron için $g = 2.0023$ tür; bir molekül veya iyondaki çiftleşmemiş elektronun g 'si biraz farklıdır.

ESR spektrometrelerde, çoğunlukla, 3400 G'lık bir alan kullanılır. Bu değer eşitlik 3.30'da yerine konularak β_N hesaplanır.

$$\nu = \frac{g\beta H_0}{h} = \frac{2.0 \times 9.27 \times 10^{-21} \times 3400}{6.63 \times 10^{-27}} \quad (3.31)$$

$$\nu = 9.51 \times 10^9 \text{ Hz} \sim 9500 \text{ MHz 'dir.}$$

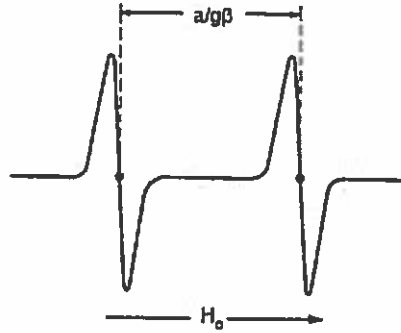
Çiftleşmemiş bir Elektronun rezonans frekansı 9500 MHz dolayındadır ve bu değer de mikrodalga aralığına girer.

Mikrodalga ışının kaynağı, yaklaşık 9500 MHz frekanslı monokromatik ışın, üretebilen bir klystron tüpüdür.

Pek çok molekül, çift sayıda elektron içerdiğinden ve iki spin halinin sayısı birbirine eşit olduğundan (yani, spinler çiftleştiğinden) ESR spektrumu vermezler; çünkü, elektron spininin magnetik etkileri birbirini yok ederler. Bu tip maddeler, elektronların çekirdekler etrafındaki elektronların "orbital hareketi"nden oluşan küçük alanlar nedeniyle diamagnetiktirler; bu alanlar, uygulanan alana zıt yönde etki yaparlar. Tersine çiftleşmemiş bir Elektronun spini, uygulanan alanı kuvvetlendirecek yönde bir alan oluşturur. Bu paramagnetik etki diamagnetik davranıştan çok daha fazladır. Bir Elektronun enerji seviyelerine ayrılması bir magnetik alanda gerçekleşir; bu bölünme, mikrodalga absorbsiyon çalışmaları ile gözlenebilir.

Çiftleşmemiş bir elektronun spini taneciklerin çekirdek spini ile, nükleer spin-spin bağlanmasında gözlenen ayrılma şekline benzer şekilde bağlanır. Bir elektron n tane eşdeğer çekirdekle etkileştiğinde rezonans piki $(2nI + 1)$ pike bölünür; burada, I çekirdeklerinin spin kuantum sayısını, n eşdeğer çekirdeklerin sayısını gösterir. Şekil 3.10'da tüm serbest radikallerin en basiti olan hidrojen atomunun aşırı ince ayrılmış

ESR spektrumu görülmektedir. Burada, hidrojen çekirdeğinin spini çiftleşmemiş elektronunki ile birleşerek ($2 \times 1/2 \times 1+1$) veya 2 pik üretir.



Şekil 3.10. H atomunun ESR Spektrumuna ait aşırı ince ayrılma

Bir kimyasal işlemdeki serbest radikal ara ürünleri ESR yöntemi ile tayin edilebilir.

Elektron spin, serbest radikal mekanizması ile yürüyen özellikle, ara radikallerin kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları çalışmalarında çok kullanılır.

ESR çalışmaları geçiş metalleri ve bunların komplekslerinin incelenmesinde de kullanılır. Ayrıca, biyolojik sistemlerdeki paramagnetik iyonların saptanmasına da olanak verir.

Diğer önemli bir biyolojik uygulamada "spin-işaretli maddeler" kullanılır. Bu bileşikler tek elektron içeren kararlı moleküllerdir ve ayrıca biyolojik bir sistemdeki bazı amino asitler veya fonksiyonel gruplarla seçici olarak reaksiyona girerler. Elde edilen ESR spektrumu, yapısal durum, polarite, viskozite, faz değişiklikleri ve kimyasal aktiflik gibi özellikler hakkında bilgiler verir.

Spektroskopi, elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesi sonucu atom, molekül, iyon vb yapılar tarafından soğurulan ya da salınan enerjiyi inceleyerek madde hakkında bilgi elde etme yöntemidir. Soğurulan veya salınan enerjinin frekansı enerji düzeylerinin ölçüsü olduğundan frekansın ölçülmesi ile çalışılacak olan

spektroskopik teknik belirlenebilir (Tagiev ve ark., 1983). Çoğu spektroskopik teknikte radyasyonun elektrik alan bileşeni ile parçacıkların etkileşmesi çalışılırken, radyasyonun manyetik alan bileşeni ile manyetik dipol içeren parçacıkların etkileşme girme beklentisi manyetik rezonansın temelini biçimlendirmektedir (Tagiev ve ark., 1983). Sistem üzerine uygulanan manyetik alan etkileşmelerini inceleyen teknikler sırasıyla, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) diğer adıyla Elektron Spin Rezonans (ESR) dır. NMR yöntemi ile çekirdek spininden kaynaklanan manyetik dipoller ile manyetik alanın etkileşimi incelenmekteyken, ESR yöntemi ile elektronun spin ve yörünge hareketinden kaynaklanan manyetik dipolün manyetik alan ile etkileşmesi incelenmektedir (Masterov ve ark., 1983).

ESR tekniği ile ; geçiş iyonları içeren aktinid iyonlar: genel olarak beş veya yedi çiftlenimsiz elektron içeren sistemler, katılardaki noktasal kusurlar: kristallerde negatif iyon boşluğunda elektron tuzaklanması, iletim elektronu bulunduran sistemler: yarı iletkenler ve metaller, bir veya daha fazla sayıda çiftlenimsiz elektronu olan sistemler, katı, sıvı veya gaz fazındaki serbest radikaller incelenebilir (Tagiev ve ark., 1983).

Elektron doğal olarak spin ve yörünge hareketleri sayesinde manyetik dipol momente sahiptir. Bu dipol momentler çeşitli şekillerde bağlaşım kurarak elektrona toplam bir S açısai momentumu kazandırır (Tagiev ve ark., 1983). Manyetik alana doğru yönelen açısai momentum ile manyetik moment arasındaki ilişki,

$$\vec{\mu} = -g \frac{\beta}{\hbar} \vec{S} \quad (3.31)$$

ifadesi ile verilir. Burada g spektroskopik yarılma çarpanı, $\hbar$ Planck sabiti (1.0545×10^{-34} J/s), β Bohr manyetonudur (9.274×10^{-24} J/T). Durgun H manyetik alanında bulunan çiftlenimsiz elektronun enerjisi $\mathcal{H}$ Hamiltonyen operatörü ile eşitlik 3.32' deki gibi ifade edilir.

$$\mathcal{H} = -\mu H \quad (3.32)$$

Manyetik momentin enerji özdeğeri ifadesi, $\mathcal{H}$ hamiltonyenine yerleştirerek elektron ik Zeeman etkileşmesi eşitlik 3.33'deki gibi elde edilir.

$$\mathcal{H} = g \frac{\beta}{h} \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (3.33)$$

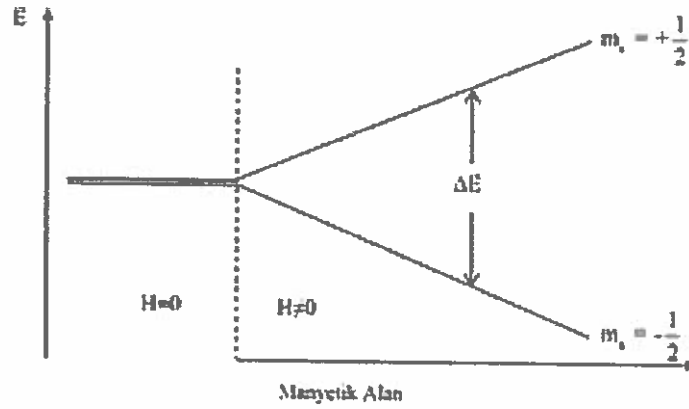
Sistem üzerine uygulanan manyetik alanın doğrultusunun z eksenine boyunca olması durumunda $\mathcal{H}$ hamiltonyeni,

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z \quad (3.34)$$

şeklinde ifade edilir. S_z elektron spin operatörüne bağlı eşitlik 3.34, operatörün $\pm \frac{1}{2}$ değerleri ile sistemin sahip olduğu enerji özdeğerlerinin hesaplanmasını sağlar ve

$$E_\alpha = +\frac{1}{2}g\beta H \quad E_\beta = -\frac{1}{2}g\beta H \quad (3.35)$$

iki düzeye ayrılan enerji, E_α ve E_β olarak eşitlik 3.35'deki gibi ifade edilir. Yani çiftlenimsiz elektron içeren bir sistem üzerine manyetik alan uygulanması durumunda, çakışık bir biçimde bulunan enerji düzeyleri, aralarında ΔE kadar enerji farkı olacak şekilde ikiye ayrılır (Masterov ve ark., 1983). Manyetik alanın varlığı durumunda oluşan enerji düzeyleri Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.11. Spini $\frac{1}{2}$ olan sistemin dış manyetik alan altında Zeeman yarılması sonucunda oluşan enerji düzeyleri

Sisteme elektromanyetik (EM) dalga uygulanırsa sistem EM dalgadan enerji soğurur. Sistem tarafından sağurulan enerjinin düzeyler arasındaki enerji farkına eşit olması durumu rezonans olarak ifade edilir. Rezonans durumundaki sistemi tanımlayan eşitlik 2.6'da görülmektedir (Masterov ve ark., 1983).

$$h\nu_0 = \Delta E \quad (3.36)$$

burada ν_0 elektromanyetik dalganın frekansıdır ve rezonans koşulu

$$h\nu_0 = g\beta H_R \text{ 'dur.} \quad (3.37)$$

Manyetik alan sabit tutulup frekans taranarak ya da frekans sabit tutulup manyetik alan taranarak bu iki yöntemden ikincisi pratikte çözünürlüğün artırılması ve manyetik alanın değiştirilmesinin daha kolay olması bakımından tercih edilmektedir (Tagiev ve ark., 1983). Modern ESR çalışmalarında kullanılan frekans aralıkları Tablo 3.2'de olduğu gibi sıralanmaktadır. X bandı ESR dozimetri uygulamalarında, örnekteki su içeriği ve örnek büyüklüğüne hassasiyet konusunda iyi uyum gösterdiği için çalışmalarda en çok tercih edilen banttır. Yüksek frekanslı Q ve W yüksek hassasiyet sağlamakla birlikte numunedeki su içeriği tarafından oldukça

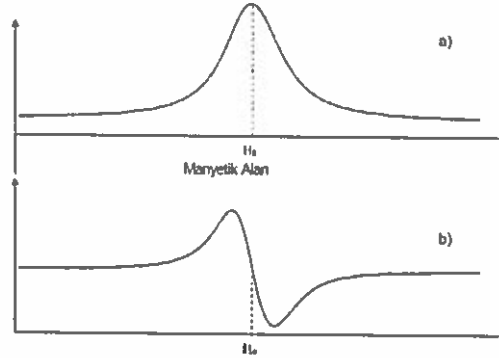
etkilenmektedir. Su miktarının fazla olması durumunda çalışılması en uygun olan L ve S bantları hassasiyet konusunda X banttan daha zayıf kalmaktadırlar.

Tablo 3.3. ESR spektrometresinin çalışma bantları

Mikrodalga Bant	Frekans (GHz)
L	1
S	3
X	9.75
Q	34
W	94

Sistem üzerine uygulanan manyetik alanın soğurma enerjisine göre değişimi ve onun birinci türevi olan eğriler Şekil 3.12’de görülmektedir.

Bir ESR spektrumunun tanımlanabilmesi için bazı parametre değerlerine, bu parametrelerin nasıl oluştuğuna ve yorumuna ihtiyaç duyulmaktadır. Çiftlenimsiz elektronu bulunan yapıları inceleyen ESR yöntemi için spektroskopik yarıma çarpanı g , aşırı ince yapı sabiti A ve spin hamiltonyeni parametreleri belirlenmelidir.



Şekil 3.12. Alan taramalı bir spektrumda, a) Soğurma eğrisi
b) Soğurma eğrisinin birinci türevi

Bir sistemde bahse konu çiftlenimsiz elektronun etkileşeceği çekirdek manyetik momentleri varsa aşırı ince yapı etkileşimleri ortaya çıkar. Aşırı ince yapı, spektroskopide, bir tayf çizgisinin birkaç bileşene yarılmasıdır. Çekirdek olaylarından kaynaklanan bu yarıma, girişim ölçeği adı verilen özel bir optik aygıt kullanmaksızın, sıradan bir spektroskopla gözlenemez. Tayf çizgisi yarılmaları ince

yapıda, elektronların spin (kendi eksenleri çevresindeki dönme) ve yörünge hareketlerinden doğan kuvvetlerin etkileşmesinin yarattığı enerji değişimlerinin sonucudur; aşırı ince yapıda ise bu olgu, elektronların yanı sıra çekirdeğin de kendi eksenini çevresinde dönmekte oluşuyla açıklanmaktadır. Atomun enerji durumları, aralarında çok küçük farklar bulunan enerjilere karşılık gelen düzeylere ayrılır. Her birine bir kuantum sayısı verilen bu enerji düzeyleri kuvantalaşmış düzeyler olarak adlandırılır. Bir elementin atomları enerji yaydığı anda, bu kuvantalaşmış enerji düzeyleri arasında, aşırı ince yapıyı ortaya çıkaran geçişler olur.

Atom ve kütle sayıları çift olan çekirdeklerin spin kuantum sayısı sıfırdır, bu nedenle tayf çizgilerinde aşırı ince yapıya rastlanmaz. Diğer çekirdeklerin tayfında ise, aşırı ince yapının ölçülmesiyle çekirdek spini hesaplanabilir.

Bir elementin atomlarının (izotoplarının) kütleleri arasındaki farklılıklar da benzer bir çizgi yarılmaya neden olur. Bu yarılmaya izotop yapısı ya da izotop kayması adı verilir. Bu tayf çizgileri de kimi zaman aşırı ince yapı olarak anılır, ama izotopları sıfır spinli (atom ve kütle sayıları çift) olan elementlerde de bu çizgiler görülebilir. Gerçek aşırı ince yapı göstermeyen izotop yapılarına ender rastlanır.

Aşırı ince yapının meydana gelebilmesi için bilindiğini gibi dipol momentleri üzerinde harici bir manyetik alan etkisiyle dipol yörüngelerinde bir yarıma meydana gelmelidir. Sonuçta meydana gelen yeni yönelmeler nedeniyle Hamiltonyen değerine uygun terimler eklenir. Artan çizgi sayıları sebebiyle enerji seviyeleri de artar. Çizgi sayıları hakkında gerekli incelemeler yapılarak çekirdek ve çekirdek spinlerinin yapı ve değerleri hakkında gerekli veriler elde edilebilir. Çizgilerde meydana gelen yarımlar elektron ve çekirdek spinlerinin etkileşmesine ve harici manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır. Çizgi ayrılımları çekirdek spini ve elektron spini arasındaki etkileşmeye ve çekirdeğin manyetik momentine bağlıdır. ESR spektrumunda ki aşırı ince yapı çizgilerinin sayısı ve birbirlerine karşı sahip oldukları şiddet oranlarından, bir molekül içindeki eşdeğer veya eşdeğer olmayan çekirdekleri belirlemek ve yapıyı tanımlamak mümkün olur.

Eğer bir çiftlenimsiz elektron yörüngesinde dolandığı çekirdek ile etkileşirse bu etkileşme elektronun manyetik momentinin çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde kalması şeklinde tanımlanır. Çekirdeğin oluşturduğu bu manyetik alana H_c dersek, çiftlenimsiz elektronun etkisi altında kaldığı toplam alan;

$$H_t = H_o + H_c \quad (3.38)$$

olacaktır. Çekirdeğin manyetik kuantum sayısı $-I$ 'dan $+I$ 'ya kadar $(2I+1)$ tane değer aldığı için yerel manyetik alan da $(2I+1)$ tane değer alacaktır. Böylece rezonans koşuluna göre dışmanyetik alanın bir tek H_o değeri için elde edilen rezonans, bu kez dış manyetik alanın $(2I+1)$ tane değerinde elde edilecektir (Anonim16, 2019). Sonuç olarak ESR spektrumu $(2I+1)$ adet çizgi şeklinde yarılacaktır. Bu çizgilerin her birine aşırı ince yapı çizgisi adı verilir. Buna göre toplam enerji Hamiltonyeni;

$$H_t = H_c + H_c + H_a \quad (3.39)$$

$$H_t = g_c \beta_c H_o M_s + g_c \beta_c H_o M_i + a M_s M_i \quad (3.40)$$

eşitliği ile tanımlanır, a , yerel manyetik alanın büyüklüğünü belirleyen bir katsayıdır ve H_o ' da $a=0$ olduğu zamanla rezonans alan değeridir. a değeri, tesla biriminde olup, rezonans çizgileri arasındaki uzaklığın ölçüsüdür. Elektronun sahip olduğu manyetik moment μ_e , çekirdeğin manyetik momentinin yaklaşık bin katı kadardır. Dolayısı ile aşırı ince yapı yarılmaları incelenirken, toplam Hamiltonyeni;

$$H_t = H_c + H_a \quad (3.41)$$

$$H_t = g_c \beta_c H_o M_s + a M_s M_i \quad (3.42)$$

$$H_t = g_c \beta_c H_o S_z + h_a S_z I_z \quad (3.43)$$

olarak verilir. I_z , çekirdek spin işlemcisidir ve özdeğerleri de M_i 'lerle belirlenmiştir.

Çekirdeğe ait olan açısal momentum kuantum sayısı olan I elementin proton ve nötron sayısına bağlı olarak değişir. Eğer atomun sahip olduğu kütle numarası ve atom numarası çift ise bu tür çekirdekler için I değeri 0'dır. Bu halde enerji düzeyleri arasındaki izinli ESR geçişleri $\Delta M_s = \pm 1$ ve $\Delta M_I = 0$ şartını sağlar. Spini $I=1/2$ olan n adet özdeş protonla çiftlenimsiz elektronun etkileşmesi durumunda $(2nI+1)$ adet aşırı ince yapı rezonans çizgisi gözlenecektir. Eğer bir sistem eşit dağılımlı bir manyetik alan içerisinde ise yani tüm çiftlenimsiz elektronlar ile etkileşen manyetik momentlerin büyüklükleri eşit ise alan etkili bir spektroskopi de görülebilecek olan rezonansların tamamı;

$$H_r = \frac{h\nu}{g\beta} \quad (3.44)$$

bağıntısı ile verilir.

Yukarıda ayrıntılı olarak ele alınan paramanyetik maddeler deneysel olarak elde edilen ESR spektrumları bu sonucun doğru olmadığını gösterir.

Eğer bir ESR spektrumunda farklı maddeler için farklı değerler elde ediliyorsa bu durum elektron manyetik momentlerinin paramanyetik maddelerin manyetik momentlerine eşit olmamasından kaynaklanır.

Manyetik iyonlardan manyetik momentlere her zaman bir katkı geldiği açıktır. İçinde bulunduğu harici manyetik alandan etkilenmezken serbest bir atom ele alındığında bu atomun yörünge açısal momentumu ile spin açısal momentumu, toplam açısal momentum olarak adlandırılırlar. En çok görülen toplam biçimi Russel-Saunders yani, LS bağlaşımıdır. Buna göre atomun toplam açısal momentumu,

$$J = L+S \quad (3.45)$$

olacaktır.

Serbest uzaydaki bir atomun L ve S vektörleri yerine, onların toplamı olan, J vektörü z-ekseni çevresinde bir dönü hareketi yapar. Bu durumda spektroskopik ayrılma çarpanı;

$$g = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.46)$$

formülü ile verilir. Bir atomun enerji düzeyleri, I 'nin alacağı 0, 1, 2, 3, ... değerlerine karşı gelen P, D, F, S, ... gibi harflerle gösterilir. Bu harflerin sol üst köşesine yazılan sayılar (2s+1) değerini ve sağ alt köşesine yazılan sayılarda j'nin değerini belirler. Bir atom için yazılan elektron ilk gösterimdeki son kabuk, yarı veya yarı doludan fazla ise;

$$J = | L + S | \quad (3.47)$$

yarı doludan az ise;

$$J = | L - S | \quad (3.48)$$

ifadeleri ile belirlenir. Yukarıdaki durumun tersine, molekülse ya da bir kristal örgü içinde bulunan atom veya paramanyetik iyonlarda toplam açısal momentumun dolayısı ile etkin manyetik momentin oluşumu, örgü tarafından oluşturulan iç alanlarca kontrol edilir. Bu nedenle ESR spektrometresinde rezonans alanı ile rezonans frekansı arasındaki ilişki önceden bilinmez. Ancak genel rezonans koşulu olarak bilinen ifadedeki g, incelenen sistemin etkin spektroskopik ayrılma çarpanıdır.

Spin sisteminin bir şekilde kristal yapıdaki örgü sistemine enerji aktarması olayına spin-örgü etkileşmesi denir. Eğer bir kristaldeki örgü yapıları ile kristaldeki atomların spin değerlerinin etkileşmeleri incelenirse molekül ve kristal yapıları hakkında bilgi elde edilebilir.

Çiftlenimsiz elektron çekirdeğinin yakın çekirdeklerle olan etkileşmeleri sebebiyle meydana gelen yukarıda ayrıntılı şekilde bahsedilen aşırı ince yapılar, yakın

çekirdeklerin spin kuantum sayısı sıfırdan farklı ise elektronun manyetik momentinin çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde kalması sonucu, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasında bir etkileşme meydana gelecektir. Meydana gelen bu etkileşme, enerji seviyelerinde yarılmalara neden olur. Bu yarılmalara, daha öncede bahsedildiği gibi aşırı ince yapı yarılmaları denir.

Manyetik alan sebebiyle elektronun enerji seviyelerinde iki tür aşırı ince yapı yarılması meydana gelmektedir. Bu etkileşmelerden bir tanesi Fermi etkileşmesidir. Bu etkileşme bir çekirdek etrafında elektronun bulunma olasılığı olarak bilinir. Fermi etkileşmesinde parçacıkların herhangi bir yönelme eğilimi olmadığından dolayı yönelimsiz aşırı ince yarıma da denilmektedir.

Bir diğer aşırı ince yapı yarılması ise, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durumda çekirdeğin elektronun bulunduğu noktada oluşturduğu manyetik alan, dış manyetik alan ile çekirdek-elektron yer vektörü arasındaki açığa bağlı olduğu için yön bağımlı (yönser) aşırı ince yapı yarılması olarak adlandırılmaktadır.

Daha önce belirtildiği gibi, ölçümler açıkça kusurun % 100, $I = 5/2$ izotoptan oluştuğunu göstermektedir. Üstelik, basit aşırı ince bölünmesi, bize tanımlı bir bölgeye dahil olan sadece tek bir atomik türün olduğunu gösterir. $I = 5/2$ olan muhtemel adaylar Al, Mn, I, Pr, Eu veya Re' dir. Bunlardan sadece Al ve Mn, deneyle yaklaşık uyum içinde g_N değeri ile % 100 izotopa sahiptir. Alüminyum, $[Ne] 3s^2 3p$ elektron konfigürasyonuna sahip olduğundan, g yaklaşık 2 ile bir $S = 5/2$ durumu oluşturamaz. Manganın $[Ar] 4s^2 3d^5$ elektron yapılandırması vardır. Yarım doldurulmuş d kabuğu, $S = 5/2$ dönüşüyle bir S durumu oluşturur. Bir kristalde, sırasıyla $S = 5/2$ $[Ar] 4s^2 3d^5$ 'e ve $[Ar] 3d^5$ 'i in nötr ve iki kat iyonize edilmiş manganlara ait olmasına yol açan iki olası elektron konfigürasyonu vardır. Nötr mangan için 4s elektronları Si ' de olduğu gibi muhtemelen 3d kabuğa taşınacaktır. Bu, sistemin etkin dönüşünü $S = 3/2$ ' ye düşürür ve bu şarj durumunu deneyle tutarsız hale getirir. 4s elektronları 3d kabuğa hareket etmemiş olsalar bile, bir nötr şarj durumunun olasılığı, deneysel verilerle tutarlı olmayacaktır, çünkü gözlemlenen

aşırı ince sabit, daha sonra tartışılacağı gibi nötr mangan tarafından hesaplanamayacak kadar büyüktür. Bu nedenle, merkezin iki kat iyonize 2+ şarj durumunda bir Mn atomu içerdiği sonucuna varıyoruz. Hiper çizgi sabitinin işaretinin belirlendiği $3d^5$ konfigürasyonunda izole edilmiş bir Mn iyonu içeren tüm merkezler için, negatif işareti, hiper çizgi parametresinin işaretinin GaP-NL1 merkezi için negatif olduğunu varsayabiliriz.

3.2.1.2. ESR Spektroskopisinin Kullanıldığı Alanlar

ESR, radikal tespitinde kullanılan tek yöntemdir. Neredeyse tüm doğa bilimlerinde, uygulamalı bilimlerde, tıpta ve özellikle biyoteknolojide kullanılmaktadır.

Fizikte: İletkenlik, yarı iletkenler, kuantum noktalar, kusur merkezleri, tuzaklanmış radikaller, süperiletkenler, ışınlama hasarları gibi birçok alanda kullanılabilir.

Kimyada: Reaksiyon kinetikleri, elektron transferi, organometalik yapılar, katalizler, moleküler magnetlerin araştırılması, paramanyetik metal iyonları ve komplekslerin analizleri çalışmalarında kullanılabilir.

Materyal Araştırmalarında: Polimerler, camı maddeler, süperiletkenler, korozyon üzerinde yapılan çalışmalarda kullanılabilir.

Biyolojide: Enzim reaksiyonları, spin tuzaklama ve spin etiketleme teknikleriyle biyomoleküllerde, DNA ve RNA gibi yapılarda, hücre zarlarında araştırma yapılır. Ayrıca bu yapılarda bulunan serbest radikaller incelenebilir.

Tıpta: Vücuttaki iç veya dış kaynaklı radikallerin tespiti, spin etiketleme veya spin tuzaklama teknikleriyle dokuların belirlenmesi, çeşitli hastalıklı dokular, dokularda oluşan hasarlar, özellikle kanserli dokuların tespiti ve bu dokulardaki oksijen

eksikliği tayini yapılabilir. Antioksidan maddelerin radikal söndürme etkinliği ve manyetik özellikleri incelenebilir.

İlaçların korunması ve tıpta kullanılan çeşitli malzemelerin dezenfektasyonu amacıyla ışınlanmasında ortaya çıkan radikallerin varlığını ve miktarını belirlemekte ESR kullanılmaktadır. Ayrıca radyasyona maruz kalınan durumlarda dozimetrik amaçlı kullanılabilir.

Arkeoloji ve Jeolojide: Çeşitli madenler ya da zeolitler içerisine giren paramanyetik maddelerin özelliklerinden yararlanarak yapılar hakkında bilgi edinilebilir. Yaş tayininde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Ziraatte: Gıdaların raf ömrünü uzatmak amacıyla ışınlaması esnasında oluşan istenmeyen radikallerin tespitinde, gıda kaynaklı antioksidanların tespitinde ve hangi radikali söndürme etkisi olduğunun araştırılmasında, ışınlanmış tohumların DNA yapılarının incelenmesinde kullanılabilir.

Biyoteknoloji ve ileri teknoloji malzemelerde; serbest radikallerin varlığı istenmeyen bir durumdur. Özellikle uzun ömürlü nitroksit radikallerinin manyetik özelliklerinin tespiti üzerine çok önemli çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda malzemelerin manyetik özelliklerinden faydalanarak, sıcaklık, basınç vs. gibi parametrelerin değişimine bağlı olarak değişik malzemeler üretilmesi teknolojide ilerlemiş ülkelerin temel hedefidir (Anonim 16, 2019).

Hava kirliliği ve çevresel biyogenik ürünlerin ayrıca toprak içerisindeki paramanyetik maddelerin ESR ile tespiti ve incelenmesi mümkündür.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1.Mangan Elementlerinin Özellikleri

Mangan elementi kimyasal olarak Mn sembolü ile simgelenmektedir. Atom numarası 25'tir. Doğada serbest element olarak bulunurken bazı minerallerin içerisinde de bulunabilmektedir.

Doğal olarak oksit, karbonat ve silikat halinde dağılmış olarak bulunan metalik bir elementtir. En önemli bileşiği MnO_2 ; 1774'e kadar demir olarak biliniyordu. Ancak bu tarihte K.W.Scheele tarafından yeni bir element ihtiva ettiği keşfedildi. 1856 yılına kadar manganın ticari bir önemi yokken, Sir Henry Bessemer tarafından serbest element olarak Mn çeliğe bir katkı maddesi olarak katılarak endüstride önem kazanmıştır. Mangan, demire benzer şekilde gümüşümsü gri renklidir. Oldukça sert ve kırılgandır. Toz haline getirilebilir. Eritmesi zor fakat kolay oksitlenen bir malzemedir. Mangan metali ve bileşikleri paramanyetiktir. Erime noktası 1245 °C, kaynama noktası 2150 °C'dir. Kütle numarası 54,938'dir. Oksidasyon durumu -3'ten +7'ye gözlemlenmesine rağmen manganın en yaygın oksidasyon durumları +2, +3, +4, +6 ve +7'dir. Mangan +7 durumunda oksidasyona uğradığında mangan bileşikleri kararsız Mn_2O_7 oksit durumuna sınırlanır. Manganın en kararlı oksidasyon durumu +2'dir. Bu durumda rengi pembesidir. Mangan (II) sülfat ($MnSO_4$) ve mangan (II) klorit ($MnCl_2$) gibi mangan (II) bileşikleri bu durumu gösterir. Mangan tabiatta proluzit (MnO_2), manganit ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), hausmannit (Mn_3O_4) gibi oksit mineralleri şeklinde ve mangan silikat ($MnSiO_3$), mangan spat ($MnCO_3$), mangan sülfür (MnS) şeklinde bulunur (Anonim 17, 2019)

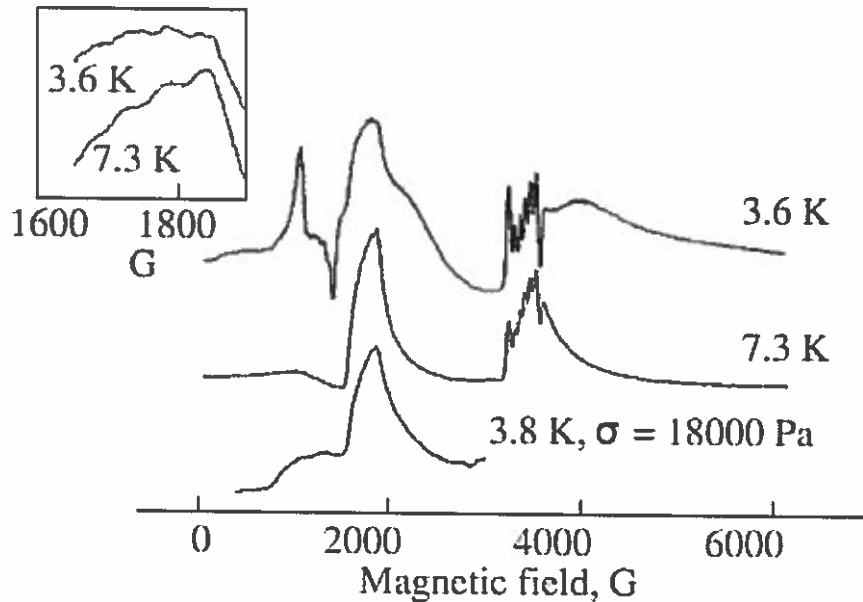
Yapılan çalışma sırasında incelenecek olan Ga_2Se_3 ve GaAs bileşiklerinin özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için bu elementlerin ayrı ayrı özellikleri bilinmektedir. Teorik olan bu çalışma sırasında aslında yapılmak istenen şey yarı

iletkenlerde katkılanma yaparak daha verimli bir yarı iletken elde etmeye çalışmaktır.

Gerekli literatür çalışmalarının yapılmasıyla elde edilen ve bir sonraki bölümde verilen grafikler incelendiğinde yukarıda bahsedilen amaç doğrultusunda yarı iletkenlerin öz dirençleri, sıcaklık artıkça azaldığını görülmektedir. Dolayısıyla yarı iletkenlerin iletkenlikleri sıcaklıkla doğru orantı olarak değişmektedir bilgisi katkılanmış yarı iletkenler için de doğrulanmış olmaktadır.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Geçiş 3d elemanlar impulsları ile $A^{III}_2B^{VI}_3$ bileşiklerinin katılması, bu yarı iletkenlerin optik ve fotoelektrik özelliklerinde köklü farklılıklar ile sonuçlanmaktadır. Perspektif $A^{III}_2B^{VI}_3$ bileşiklerinin pratik uygulamalarından biri, Mn tarafından katkılı Ga_2Se_3 'tür. Mn yarı iletkendir, Mn atomlarının hem bir çevre ile hem de kendi aralarında aktif olarak etkileşime girmesi anlamında dikkat çekici bir özelliktir. Aynı zamanda şimdiye kadar bileşiklerde düğüm merkezinin kesin bir temel durumu belirlenmemiştir. Şekil 5. 1'de, $Ga_2Se_3<Mn>$ monokristaller için çeşitli kirlilik konsantrasyonunda foto iletkenlik eğrilerinin spektral dağılımı gösterilmektedir. Az miktarda Mn (0,05-0,01) mol miktarının, 0,5 ila 1,1 mikrometre aralığında $Ga_2Se_3<Mn>$ kristallerinin ışığa duyarlılığını arttırdığı ve R_d / R_e oranının ulaştığı görülmektedir.



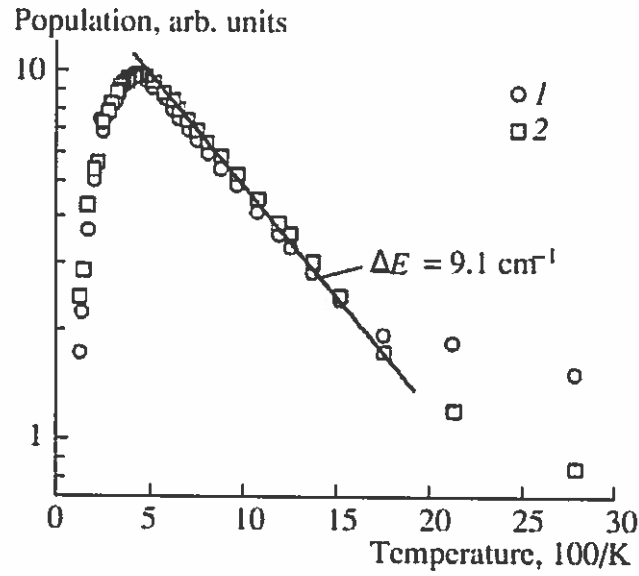
Şekil 5.1. Numune çeşitli sıcaklıklarda ESR spektrumları. Düşük spektrum, tek eksenli basıncın etkisi altında $T = 3.8$ K'da ölçülür.

Foto iletkenlik spektrumunda safsızlık foto iletkenliği ve 0,76-0,94 mikrometre aralığında bir dayanak noktası vardır. Yoğunluğa bağlı olarak enerji korunur (Abragam ve Blenay, 1970).

Ayrıca çeşitli bileşimler için Ga_2Se_3 Mn monokristallerinin koyu ve açık akım-voltaj karakteristikleri (CVC) kaydedilmiştir. Ga_2Se_3 <0,05 mol Mn> (1) ve Ga_2Se_3 <0,01 mol% Mn> (2) için CVC koyu ve açık karakteristik (sırasıyla 1,2) gösterilmiştir.

Gerilimin geniş aralığında CVC'nin doğrusal bağımlılık gösterdiği görülmüştür. Ga_2Se_3 'ün foto iletkenliğinin daha yüksek değeri <0,05 mol Mn>, Ga_2Se_3 'ün saf olmayan foto iletkenliğine neden olan yapısal kusurlarla bağlanır; özellikle, bir kristal kafes içinde boş yerler olabilir. Mn safsızlığının içeriğindeki artış, yapısal kusurların miktarının azaltılmasına ve kristallerin ışığa duyarlılığından sorumlu olan şarj taşıyıcılarının ömründeki artışa neden olur. Mn içeriğinin daha da büyümesi, % 0,5 mol' ün üzerinde, fotoiletkenliğin azalmasıyla sonuçlanan ilave engelleme kusurları yaratır. Bu ışığa duyarlı materyaller, 300 K' da 0,4-1,2 mikrometre dalga boylarında çalışan termo ve radyasyon proff fotodedektörlerinin üretiminde ve termoelektrik transdüserlerinin bir giriş sinyalinin kontrol edilmesi için cihazlarda aktif ortam olarak kullanılabilir.

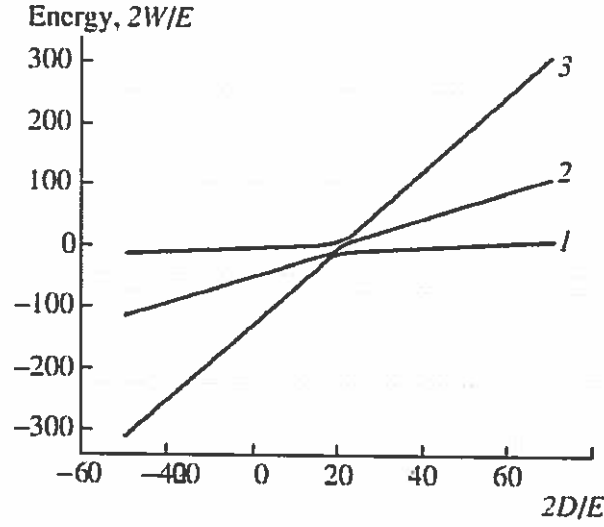
Spektrumun gözlenen özellikleri, büyüklüğü ve Z eksenlerinin oryantasyonundaki güçlü eksenel ve ortorombik kristal alanların birleşik hareketi fikri kullanılarak açıklanabilir. Bu durumda, yan yana geçişlerin izotropisi, olağandışı çizgi şekli ve çözülmemiş ince yapı, Z ekseninin tüm olası dönme açıları üzerinden ortalama alınarak belirlenirken, monotonik olmayan sıcaklık bağımlılığı, popülasyonun monoton olmayan sıcaklığına bağıllığı ile açıklanabilir.



Şekil 5.2. ESR spektrumunun bileşenlerinin nispi manyetrasyonunun, örnek numune için (1) ~ 2.0 ve (2) 4.07 sekansındaki g faktörü ile sıcaklığa bağlılığı

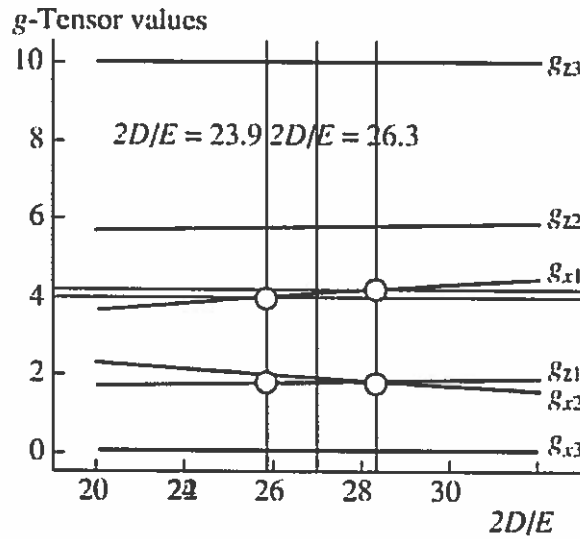
İncelenen kristalde, en yaygın şekilde kodlanmış kirlilik Mn; bu nedenle, rastgele kristaller, düşük saflık konsantrasyonları, nötr Mn durumları ve kristal matrisine bakılmaksızın aşırı negatif yüke sahip olan Mn merkezleri tarafından çoğaltılmalıdır. Bir kristalde toplam Mn konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bu merkezlerin konsantrasyonlarının oranı (Askerov ve ark., 1990) verilmiştir. Bir eksenel kristal alan, Mn dahil herhangi bir yüklü yoğunluk merkezi tarafından yaratılabilir. Bu varsayım, (Masterov, 1984) elde edilen ve Mn 0' in manyetik rezonans spektrumunun elektrik dipol yapısını belirten verilerle desteklenmektedir. Elektrik dipol ekseninin stabilizasyonu, şarjlı merkezler tarafından oluşturulan Coulomb potansiyelinin nötr bir merkeze etkisi olan etkisine bağlanabilir; Mn_{int} merkezinin pozitif potansiyeli özellikle önemlidir. Bu potansiyel, bir dipolün yönünü, pozitif yükünün Mn_{int} 'den negatif olandan daha uzağa yerleştirileceği şekilde değiştirebilir (Apaydın, 1996). Dipol yüklerini birleştiren eksenin, Mn_0 ve MN_{int} merkezlerini birleştiren eksene denk gelmediği şartıyla teotofobik elektriksel alanın yaratılabileceği anlaşılmaktadır. Operatör eşdeğerleri için yaygın olarak kullanılan notasyonu (Masterov ve ark., 1983) kullanarak, bu alan ($D \times -D y$) (-) olarak yazılabilir. Yukarıda etkileşime giren büyüklükler hakkında tartışılan fikirler, interstisyel Mn merkezinde potansiyel etki gösterenlerin işaretlerini belirlemeyi mümkün kılar. Mn tarafından oluşturulan potansiyel, kristal matrisine göre kendi

yüküne karşılık gelen negatif bir değerdir. Yukarıda tartışılan bir Mn_0 merkezinin elektrik dipolunun uzamsal birleşimi üzerine tartışılan mekanizmayı kabul edersek, o zaman bir dipolün bileşenlerinin oluşturduğu potansiyel fark da negatif çıkmaktadır. Ancak, ESR çizgi şeklindeki sıcaklık 3.8-8 K aralığında olan sıcaklık, kristal kaynaklarındaki dinamiklerin göstergesidir. Bir analog olarak, partiküllerin hareketini sıvı içinde kullanabiliriz; bu, NMR (veya ESR) çizgisinin daralmasıyla sonuçlanır; bu oran, bir manyetik merkezde hareket eden yerel bir alanın hızlı salınımlarından kaynaklanır. Bu alanın kaynağının spin kafes gevşemesi yüksektir (Masterov ve ark., 1983). Burada, $T \leq 8$ K sıcaklıklarında Mn_0 ' ın ESR spektrumunun tamamen kaybolana kadar artan sıcaklıkla genişlediğini belirtmekte fayda vardır (Askerov ve ark., 1989; Hasan ve ark., 1998). g_y ve g_x bileşenlerinin hesaplanmasının sonuçları, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4' ten sonra, bu seviyelerden sadece bir tanesinin Zeeman bölünmesini karakterize eden $g \sim 4.00-4.18$ ve ~ 2.0 değerlerinin $24 < 2D / E < 26$ koşullarında elde edilebildiği görülmektedir. $D < 0$ ve $E < 0$ ' daki üst seviyeye ait g_x değeri 4.00 ile 4.18 arasında değişmektedir. Karşılık gelen g_z değerleri 1.8-1.88'e eşittir. G tensörlerinin bileşenlerinin değerleri düşük seviye için $g_z \sim 10$ ve $g_x \sim 0$, orta seviye için $g_z \sim 6$ ve $g_x \sim 2$ 'dir. Hesaplamaların doğrulaması, geçişlerin en azından $g_z \sim 10$ ve $g_z \sim 6$ karakteristik değerleri ile gözlemlendiğini varsayılır. Nötr bir Mn merkezinin ESR spektrumunun kaybolmasıyla sonuçlanır. Bu bölgede, kendine özgü bir ESR çizgisi şekline sahip bir geçiş gözlenmektedir (Şekil 5.1). Karşılık gelen değer $g = 8.3 \pm 0.5$, hattın yüksekliğinde belirlenir; yani hesaplama sonuçları, gözlemlenen ESR spektrumu ile iyi bir şekilde ilişkilidir. Dolayısıyla, ESR spektrumlarının özelliklerinin analizi, interstisyel Mn merkezlerinin sadece nötron ışınlanmış numunelerde değil, aynı zamanda yüksek oranda telafi edilmiş numunelerde de bulunabileceğini gösterir. Bu tür merkezlerin elektron konfigürasyonu d^5 tir; güçlü bir kristal alan isteğe bağlı yönelimi yaşarlar. Bu durumun göreceli yoğunluğu, özel olarak tanımlanmaktadır (Şekil 5.2). Üstel fonksiyonunun indeksi $indexE$, açıkça Şekil 5.3'te gösterilen seviyelerin enerjilendirilmesi ile ilgili olmalıdır. Bu değerlerin kaba bir tahmini aşağıdaki hususlardan elde edilebilir. Yaklaşık 10^{17} cm^{-3} lük bir katkılandırma konsantrasyonuna sahip olan GaAs kristalindeki safsızlıklar arasındaki ortalama mesafe yaklaşık 34 kafes tutucuya eşittir (Askerov ve ark., 1991).



Şekil 5.3. 6S durum seviyelerinin $E/2$ birimlerin de güçlü bir kristal alandaki (Hamiltonyen (1)) D ve E parametrelerinin oranının bir fonksiyonu olarak konumlandırılması.

Bir kristali, izin verilebilirlik ϵ ($\epsilon_{\text{GaAs}} = 12$) olan bir ortam olarak ele alarak, Mn^{0} iyonunun işgal ettiği bir alanda, klasik yaklaşımı kullanarak Mn^{0} tarafından oluşturulan potansiyel W_{dipol} potansiyelini tahmin edebiliriz. Potansiyel $W_{\text{dipole}} \leq q_2 l / \epsilon r^2$ olarak yazılabilir, burada l dipolün karakteristik uzunluğudur. ESR çizgisinin nispi yoğunluğunun $g_x = 4.07$ ve $g_z = 2.0$ olan sıcaklığa bağlılığı, bu durumun $D < 0$ ve $E < 0$ 'daki hesaplanmış spektrumdaki en yüksek olduğu sonucuna varmasına izin verir. ΔE_1 ve ΔE_2 gibi seviyeler arasındaki farklar (enerji endeksleri aşağıdan hesaplanır), E 'nin tahmini değerine göre hesaplama aşağıdaki sonuçları verir: $\Delta E_1 = 8,3-8,9 \text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta E_2 = 15,1$. Kullanılan karşılık bulanıklığı göz önüne alındığında, $16,7 \text{ cm}^{-1}$, büyüklüklerin popülasyonlarının sıcaklık bağımlılığından elde edilen $-E = 9,1 \text{ cm}^{-1}$ değerine oldukça yakındır (Şekil 5.2). Etkileşen Mn merkezlerinin GaAs 'in ESR özellikleri, düşük sıcaklıklarda ESR spektrumunun, internisyonel Mangan Mn_{int} 'ten kaynaklandığını göstermektedir. Mn_{int} iyonları, Mn 'nin nötr ve iyonlaşmış durumları ile etkileşime girer. Mn_{int} , Mn^0 ve Mn^- arasındaki etkileşim Coulomb doğasına sahiptir. Sonuçlar, nötr Mn^0 durumunun ($d^5 + \text{delik}$) sıfır elektriksiz bir Elektrik direğine sahip olduğu varsayılarak yorumlanabilir; yani, d^5 konfigürasyonu ile elektron çekirdeğine bakılmaksızın mekansal olarak bir delik kaydırılır.



Şekil 5.4. Gösterilen durumlar için g tensör bileşenlerinin hesaplanan değerleri, D ve E parametrelerinin oranı ile ilişkilidir. Dikey çizgiler, $2D / E$ (açık daireler) sınır değerlerini ve $g_x = 4.07$ (orta çizgi) değerini belirtir.

ESR spektrumları, 3.8-100 K sıcaklık aralığında bir Bruker ER220D spektrometresi kullanılarak ölçüldüğünde (Askerov ve ark., 1990) çalışılanlara benzer şekilde dengelenmiş numuneler ölçümlerde kullanılabilir. İlgilenilen geçişi içeren ESR spektrumunun tamamı Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Spektrum, $g \approx 4.07 \pm 0.03$ ve $g \approx 2.0$ olan neredeyse iki izotropik çizgiden oluşur. (Askerov ve ark., 1990)'e göre, g'nin değeri, merkezin konumundan, $A = (99 \pm 4) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} (\text{T})$ ile sabit olarak kötü çözölmüş bir hiper yapısında belirlendi. Düşük sıcaklıkta ($T < 7,3 \text{ K}$) manyetik bir alanda numunenin döndürülmesi, hiper yapısının belirli yönlerde kaybolmasına yol açar. Bu spektrumun yoğunluğu aynı kristalden kesilmiş çeşitli örnekler için büyük ölçüde farklılık gösterir (Askerov ve ark., 1990). Bu özellik, iyonize edilmiş Mn merkezin bireysel durumlarının sınırlarında $g \approx 2$ ile geçişin üst üste gelmesini olumlu karşıladığından, $g \approx 2.0$ ile geçişin neden (Askerov ve ark., 1990)'de belirtilmediğini ve ayrıca neden g faktör düşük doğrulukla belirlenir. Numunelerin 10^{16} ila 10^{18} cm^{-3} Mn konsantrasyonlu ölçümleri, bir hiper ince yapı yokluğunda ilk spektral bileşen için g değerlerinin 4.00 ila 4.2 arasında değişebildiğini, diğer tüm faktörlerin ise değişebileceğini göstermektedir. Bu nedenle, geçişin yoğunluğunun ve g'nin değerlerinin sıcaklık değişimleri (Masterov, 1984)'da $g = 4.07$ ($g = 4.0$, (Masterov, 1984)' a göre) çizgisinin yasaklanmış ESR geçişine karşılık geldiği sonucuna aykırıdır (Askerov ve Okuducu, 2003). Kafes bölgesinin kübik bir

koordinasyonunda Mn'nin (Mn-) iyonlaştırılmış durumudur. Tüm geçişler, artan sıcaklıkla daha belirgin hale gelen bir yapıya sahip sıradışı bir çizgi şekli ile karakterize edilir (Masterov ve ark., 1983). Popülasyonu orantılı olan forboth geçişlerinin nispi yoğunluk bağımlılıklarının sıcaklık bağımlılıkları, Şekil 5.2 de görüldüğü gibi neredeyse aynıdır (Askerov ve ark., 1990). Bu gözlem, yukarıda belirtilen g faktörleriyle yapılan geçişlerin bir hata hali durumunun ESR spektrumuna karşılık geldiği sonucuna varılmasını sağlar. Spesifik hiper yapısı, bu durumun bir Mn durumu olduğunu gösterir. ESR'yi yaklaşık 100 K sıcaklığa kadar gözlemlene olasılığı, iğne-kafes gevşeme oranının düşük olduğunu ifade eder; yani biz dejenere olmayan bir yörünge durumuyla uğraşıyoruz anlamına gelir. Hiper yapı yapısının sabit değerleri, ağırlıklı olarak iyonik bağlarla, yani kadmiyum ve baryum örnekleri ile, örneğin $A \leq 93 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Tagiev ve ark., 1983) içindeki kristallerde Mn için elde edilen değerden sadece biraz daha büyüktür. Başka bir deyişle, d fonksiyonlarının değerlik bandının fonksiyonlarıyla hibridizasyonu neredeyse sıfıra eşittir. Yukarıda belirtilen özelliklerin tümü, Mn' ın kristali bir $3d^5$ elektron konfigürasyonu ile bir merkezi iyon (Mn_{int}) olarak verdiğini göstermektedir. Spektrum parametrelerinin değerlerinin (Askerov ve ark., 1991)' te verilen değerlerden farklı olduğuna dikkat edilmelidir (Hasan ve ark., 1998).

Mangan, kristal içerisinde ya difüzyonla ya da büyüme işlemi sırasında eriyiğin doğrudan katılmasıyla sokuldu. Mangan içeren kristaller dikey olarak veya 10^{17} ila 10^{18} atom / cm^3 arasındaki konsantrasyonlarda yatay Bridgeman tekniği ile büyütüldü. GaA'larda Mangan bir etken olarak davranır ve elektron konfigürasyonuna dayanarak galyum yerine ikame edici bir safsızlık olduğu varsayılır. Bu, GaA'lardaki (2.75 eV) mangan difüzyonu için aktivasyon enerjisinin, galyumun yerini alan diğer safsızlıklar için bulunana çok yakın olduğunu bulmamızla da doğrulanmaktadır (Masterov ve ark., 1983).

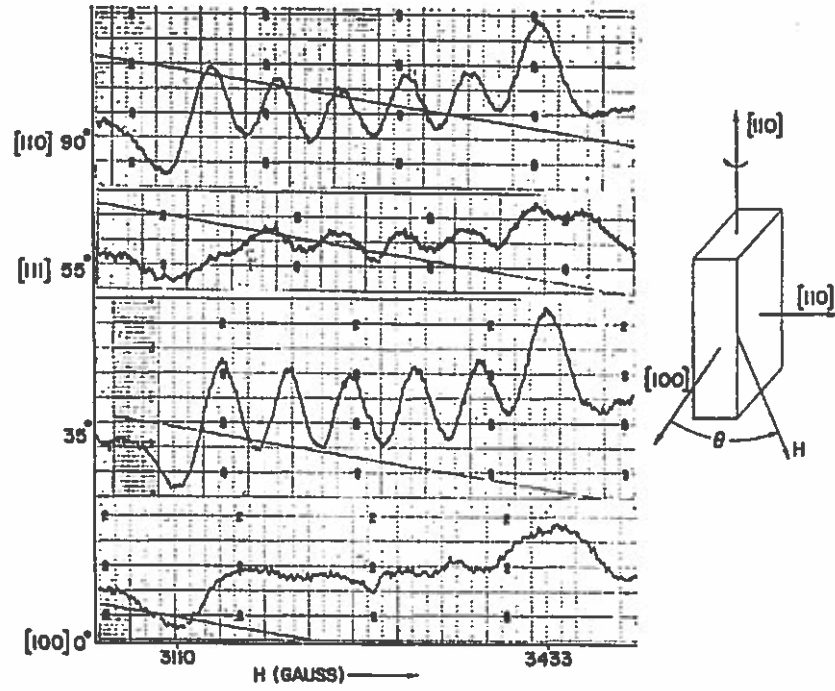
Hall ve optik soğurma ölçümlerinden elde edilen alıcı kirlilik seviyesinin değerlik bandının yaklaşık 0.09 eV üzerinde olduğu bulundu. Sonuç olarak, spin-rezonans verilerinin elde edildiği sıvı azot sıcaklığında, neredeyse tüm Mangan atomları iyonlaşmaz ve bir bağlı delik içerir. Yukarıda tarif edilen Mangan modeli, temel

durumun 5 durum olduğunu ve rezonans davranışının $3d^5$ elektrondan kaynaklanacağını beklemesini sağlayacaktır. Burada rapor edilen deneylerde, yaklaşık 9.1 kMc / sn'de çalışan bir paramanyetik rezonans spektrometresi kullanılmıştır. 77°K 'deki spektrum, yarı genişlikte yaklaşık 28 G olan Mangan nükleer spin $I = 5/2$ 'nin karakteristiği altı aşırı ince çizgiden oluşmuştur. (Şekil 5.5), Bu varyasyon beklenmeyen bir durumdur. Her ne kadar desen açısı sürekli olarak değişse de, her gözlemlenebilir aşırı ince çizginin merkezi sabit kalır. Bu nedenle, aşırı ince eylemler arası sabit A, izotropiktir. Bu davranış gözlemle tutarlıdır. Van Wierengen tarafından yapılan bağ ne kadar iyonik olursa, aşırı ince etkileşimi de o kadar fazla olur. G değeri 2.004 ± 0.003 'tür, serbest elektron için S-durumlu bir iyon için beklenenden daha yakındır. 4°K 'da, 77°K 'da spektrumda hiçbir değişiklik gözlenmedi. Bu, spin-lattice etkileşimlerinin kuvvetle sıcaklığa bağlı olması gereken çizgilerin genişliği üzerindeki etkilerinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Mangan için spin-rezonans spektrumları birçok farklı kübik kristalde rapor edilmiştir. Genel olarak, spektrumlar altı aşırı ince çizginin her birinin etrafına ortalanmış beş ince yapı çizgisinden oluşur. Bu durumda Mangan tanımlayan spin Hamiltoniyeni denklem (5.1)'dir.

$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot S + AS \cdot I + \frac{1}{6} \alpha \left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \quad (5.1)$$

Burada birinci terim Zeeman terimidir, ikincisi ise elektron spininin Manganın nükleer spini ile etkileşimini, sonuncusu elektron spininin kübik kristal alanı ile etkileşimidir. Matarrese ve Kikuchi tarafından hesaplanan ince yapı çizgileri için aşırı ince terimlerle ikinci dereceye geçiş enerjileri eşitlik 5.2 ile verilmektedir.

$$\Delta E = g\beta H_0 - Am - \frac{A^2}{2g\beta H_0} \left[\frac{35}{4} - m^2 + m(2M - 1) \right] + \frac{\alpha}{64} [(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\psi) X (56M^3 - 84M^2 - 134M + 81)] \quad (5.2)$$

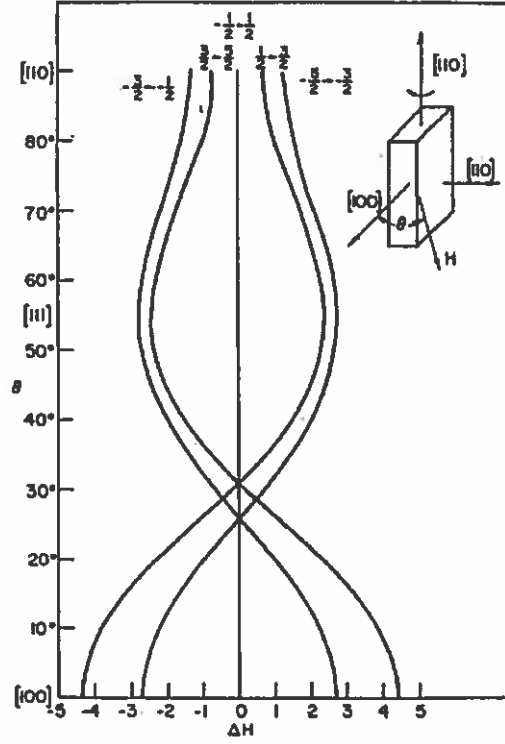


Şekil 5.5. Gallium arsenitte (GaAs) 77 K Mangande EPR spektrumunun açılal değışimi

Galyum arsenitte Mangan için elde ettiğimiz deneysel sonuçlar (Şekil 5.5), geniş hiperfin yapı çizgilerinin gerçekte ince yapı modelinin zarfları olduğu varsayılırsa, ince yapı çizgilerinin açılal çeşitliliği ile açıklanabilir. Gözlemlemiş olduğumuz spektrumda, dört merkezi çizgi $0 = 0^\circ$ 'de kaybolur, aynı açı ince çizgilerin en büyük şekilde ayrılmasını sağlar. Aşırı ince çizgilerin en iyi çözünürlüğü, ince çizgilerin minimum ayrılma açısına yakın olan 35° 'dir. Bu, çözölme derecesinin temel olarak çözölmemiş ince yapı çizgilerinin bitişik gruplarının üst üste binmesinden kaynaklandığını kuvvetle ortaya koymaktadır. Kristal rezonans boşluğuna monte edildiğinde bunun için ilave kanıtlar elde edilir, böylece alan (111) düzleminde döndürölür. Desen, eşitlik'ten bekleneyeği gibi açıdan bağımsızdır (Anonim 3, 2019). Bu açıklama kapsamında kübik bölme sabiti a için üst sınır tahmin edebiliriz.

Bu, aşırı ince çizgilerin kaybolmasını sağlamak için gereken değerdır. Bu değır kullanarak, ince çizgiler için yaklaşık 20 G'lik bir yarım genişlik, minimum ayırma açısında, $0 = 31^\circ$, spektrumdan çıkarılabilir. Bu çizgi genişliğı, efektlerden kaynaklanamaz.

Daha önce de belirtildiği gibi, spin-kafes etkileşimleri, hat genişliğine önemsiz bir şekilde katkıda bulunduğundan, çizgilerin olağandışı genişliğinin, en yakın komşu ile aşırı ince etkileşimlerinden kaynaklandığı, atomların ve en yakın komşu Ga atomlarının, tüm izotoplarının ortaya çıktığı ileri sürülmektedir.



Şekil 5.6. Bir çinko blende kafesde mangan (Mn) için merkezi bileşenden ince yapı çizgisi ayrımının açısal değişimi (Anonim 6, 2019).

Mangan paramanyetik rezonans spektrumları GaA'larda 77 K'da gözlemlenmiştir. Ölçülen g ve A, 2.004 ve 56 G değerlerinde sırasıyla izotropiktir. Son olarak, maksimum değer Kübik anizotropi sabiti için 3,5 G tahmin edilmektedir. Açıkça, eşit yoğunlukta altı eşit derecede eşit ana hattan ve ana hatlar arasındaki daha küçük hat çiftlerinden oluşur. Spektrum izotropiktir. Cr-doped GaA'larda Wartewing tarafından bildirilen spektruma ve Schneider tarafından Cr-doped InP'de gözlemlenen spektruma oldukça benzer. Özelliklerinden derhal gözlenen ayrılmanın nükleer spin $I = 5/2$ olan % 100 miktarda manyetik çekirdek ile aşırı ince etkileşimi nedeniyle olduğunu ispat eder.

KAYNAKLAR

- Abraham, A., Blenay, B. 1970. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford.
- Almeleh, N., Golstein, B. 1962. Electron paramagnetic resonances of Manganese in Gallium Arsenide. Physical Review, 128, 1568-1570.
- Apaydın, F. 1991. Manyetik Rezonans. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 16, 600 s Ankara.
- Apaydın, F. 1996. Magnetik Rezonans. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları: 3, Ankara.
- Askerov, I.M., Masterov, V.F., Kondratiev, V.N., Binnatov, K. G., Aslanov, G.K., Mekhrabov, A. O., Hajiev, H.F. 1991. Sov. Phys. Solid State, 33, 1954.
- Askerov, I.M., Kobelev, V.F., Masterov, V.F., Tagiev, O.B., Shtelmakh, K. F., Likholt, L.F. 1989. Sov. Phys. Semicond., 23, 814.
- Askerov, I.M., Aslanov, G.K., Mekhrabov, A.O., Hajiev, H.F. 1990. Hyperfine Interaction, 60, 699.
- Askerov, I. M., Okuducu, Ş. 2003. Electron spin resonance and luminescence in Ga_{2-x}Eu_xS₃ single crystals, J. Phys. Chem. Solids, 64, 1929-1993.
- Atherton, N.M. 1973. Electron Spin Resonance Theory and Applications. John Wiley and Sons Inc., U. S. A.
- Dikici, M. 1993. Katıhal Fizikine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Feorych, O. M., ve ark. 2002. Single ion anisotropy of Mn-doped GaAs measured by electron paramagnetic resonance. Phys. Rev. B, 66 045201.
- Gisbergen, S. J. C. H. M., Godlewski, M., Gregorkiewicz, T., Ammerlaan, C. A. J. 1990. Magnetic-resonance studies of interstitial Mn in GaP and GaAs. Physical Review B, 44 , 3012-3019.
- Hasan, Z., Solonenko, M., Macfarlane, M., Biyikli, L. 1998. Persistent high density spectral holeburning in CaS: Eu and CaS: Eu, Sm phosphors Appl. Phys. Lett., 72, 2373.
- Ikeya, M. 1993. New Applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy. World Scientific.
- Kim, J. ve Kwon, E. E. 2019. Photoconversion of carbon dioxide into fuels using semiconductors. Journal of CO₂ Utilization, 33, 72-82.
- Kittel, C. 2005. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons.
- Levistein, M., Rumyantsev, S., Shur M., 2000. Handbook Series On Semiconductor Parameters. World Scientific Publishing Company, vol.1&2, 2nd edition, Singapore, 77-84.
- Look, D.C., 1989. Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices. John-Wiley&Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1-57.
- Masterov, V. F., Romanov, V., Shtel'makh, K. F. 1983. Yb³⁺ electron spin resonance and relaxation in indium phosphide. Sov. Phys. Solid State, 25, 824.
- Masterov, V.F. 1984. Deep centers in semiconductors. sov. phys. semicond 18, 1.
- Poole, C. P. 1983. Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. Dover Publications, New York.

- Sze, S. M., 2002. Semiconductor Devices: Physics and Technology, John Wiley & Sons, 85-127.
- Tagiev, B. G., Nıftiev, G. M., Aslanov, G. K., Askerov, I. M., Sultanov, F. N. 1983. Phys. Status Sol. (a) 78, K189.
- Wu, H. Y. Chen, I. S., Chen, J. K., Chien, C. F., 2019. The R&D efficiency of the Taiwanese semiconductor industry. Measurement, 137, 203-213.
- Zavoisky, E. 1945. Spin-magnetic resonance in paramagnetics. J Phys USSR, 9, 211-245.
- Anonim 1, 2019. Elektriksel özdirenç ve iletkenlik, <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvRWxla3RyaWtzZWxfw7Z6ZGlyZW7Dp192ZV9pbGV0a2VubGlr>.
- Anonim 2, acikerisim.dicle.edu.tr., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 3, earsiv.atauni.edu.tr., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 4, kutuphane.pamukkale.edu.tr., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 5, kutup.dicle.edu.tr., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 6, www.selcuk.edu.tr., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 7, www.dersindir.net., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 8, acikarsiv.ankara.edu.tr., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 9, Submitted to Gaziantep Aniversitesi Öğrenci Ödevi. Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 10, Submitted to Ankara University Öğrenci Ödevi. Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 11, Submitted to Ondokuz Mayıs Üniversitesi Öğrenci Ödevi. Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 12, Submitted to Omer Halisdemir University Öğrenci Ödevi. Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 13, wikipedia.org., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 14, www.frmtr.com., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 15, www.taek.gov.tr., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 16, ulkusayin.wordpress.com., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 17, www.scribd.com., Erişim Tarihi: 16.07.2019.
- Anonim 18, Submitted to University of Brighton Öğrenci Ödevi. Erişim Tarihi: 16.07.2019.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma ASLAN 1990 yılında İzmir’de doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İzmir’de tamamladım. 2010 yılında girdiğim Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümünde 3 yıl eğitimimi başarı ile tamamlayıp son yılımı Farabi Değişim Programı ile Ege Üniversitesine geçiş yaparak orada tamamladım. 2014 yılında mezun oldum. 2014 yılında girdiği Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Yüksek Lisans programından başarılı olarak 3 yarıyıl ders dönemini tamamlayıp 2016 yılı bahar döneminde Giresun Üniversitesine yatay geçişle kabul edildim.