

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

**KATMANLI VE GRANÜLER YAPILI FERROİK VE  
MULTİFERROİK MALZEMELERDE MANYETOELEKTRİK  
ETKİLER**

**MAKSUT MAKSUTOĞLU**  
**DOKTORA TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2017**

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

**KATMANLI VE GRANÜLER YAPILI**  
**FERROİK VE MULTİFERROİK**  
**MALZEMELERDE MANYETOELEKTRİK**  
**ETKİLER**

**MAKSUT MAKSUTOĞLU**  
**DOKTORA TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE**

**GEBZE**

**2017**

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

**MAGNETOELECTRIC INTERACTIONS IN  
LAYERED AND GRANULAR STRUCTURE  
FERROIC AND MULTIFERROIC  
MATERIALS**

**MAKSUT MAKSUTOĞLU**

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

**THESIS SUPERVISOR  
PROF. DR. FAIK MIKAILZADE**

**GEBZE**

**2017**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/02/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Maksut Maksutoğlu'nun tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE : ÜYE  
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Faik Mikailzade  
ÜYE : Prof. Dr. Mirhasan Seyitsoy  
ÜYE : Prof. Dr. Yıldırhan Öner  
ÜYE : Prof. Dr. Savaş Berber  
ÜYE : Doç. Dr. Kemal Özdoğan

*[Handwritten signatures in blue ink]*

**ONAY**

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

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Günümüz elektronik teknolojisinin önemli bir bölümünü oluşturan manyetik ve elektriksel kutuplanabilir malzemelerin bir araya gelmesi, gelecek nesil teknolojinin temelini oluşturacaktır. Ferromanyetik ve ferroelektrik özellikleri bir arada barındıran multiferroik malzemeler üzerindeki araştırmalar, manyetoelektrik özellikleri nedeniyle her geçen yıl artmaktadır. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında ferroelektrik tek kristal BaTiO<sub>3</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinin bir yüzüne yüksek enerjili paramanyetik Fe ve Co iyonlarının implantasyonu sonucu oluşturulan multiferroik kompozit malzemelerin manyetik ve manyetoelektrik özellikleri incelenmiştir.

Fe iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinin yüzeyinde oluşturulan kompozit yapıda, implantasyon sonucunda ortalama büyüklükleri 5nm olan nanoparçacıkların olduğu ortaya çıkarılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan manyetik rezonans ölçümleri Elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrumu ile birlikte, Fe implante edilmiş yüzey katmanından kaynaklanan Ferromanyetik rezonans (FMR) spektrumu sergilemektedir. Statik mıknatıslanmanın titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile yapılan ölçümlerinde kompozit Fe:BaTiO<sub>3</sub> sistemi oda sıcaklığında süperparamanyetik davranış ve 100K sıcaklığı altında ferromanyetik davranış sergilemektedir. Elektrik alan altında yapılan FMR incelemelerinde manyetoelektrik katsayı 14 Oe.cm/kV değerine kadar yükselmektedir. Oda sıcaklığında, geniş frekans aralığında yapılan manyetokapasitans ölçümlerinde manyetokapasitans değeri durulma frekansı civarında, %6 değerine kadar yükselmektedir. Fe implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinin yüzeyinde, implantasyon sonucunda düzensiz şekilli yumru ve göçüklerden oluşan granüler yapıli ince film oluşmuştur. Oda sıcaklığı manyetik rezonans ve geniş sıcaklık statik mıknatıslanma ölçümlerinden ferromanyetik davranış sergilediği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca Fe ve Co iyonu implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinin sıcaklığa bağlı dielektrik katsayı ölçümleri yapılmıştır. Kristallerin faz geçiş sıcaklıkları numuneler ısıtılırken yüksek sıcaklık bölgesine doğru kayarak sıcaklık histerezisini genişletmekte ve manyetik alan etkisiyle faz geçiş sıcaklıklarının düşük sıcaklıklara doğru kaydığı ortaya çıkarılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Multiferroik Malzemeler, Manyetoelektrik Etki, Manyodielektrik Etki, FMR, İyon İmplantasyonu, Yapısal Faz Geçişleri.

## SUMMARY

Combining of magnetically and electrically polarizable materials that they are one of the most important part of recent technology, will be the base of next generation technology. The researches on multiferroic materials which include both ferromagnetic and ferroelectric properties, increasing every year due to magnetoelectric interactions. In this point of view, in this thesis magnetic and magnetoelectric properties of composite multiferroic materials which produced by high energy paramagnetic Fe and Co ion implantation to one face of single crystal BaTiO<sub>3</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub> substrates.

It has been revealed that 5 nm in average diameter nanoparticles formed in surface layer of Fe implanted BaTiO<sub>3</sub> crystal. At room temperature Magnetic Resonance (MR) measurements exhibits both Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Ferromagnetic (FMR) Resonance which originating from Fe implanted surface layer. Static magnetization measurements performed with Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Fe:BaTiO<sub>3</sub> composite system shows superparamagnetic behavior at room temperature and ferromagnetic behavior under the temperature of 100K. FMR studies under external electric field shows that magnetoelectric coefficient increasing up to 14 Oe.cm/kV. Room temperature magnetocapacitance measurements shows explicitly frequency dependence and the value of magnetocapacitance increases up to value of %6 near the relaxation frequency. As a result of implantation, irregular shaped bumps and shallows formed in the surface layer of TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub> crystals. MR and VSM measurements of layered structure composites revealed the ferromagnetic behavior of the composite system. As a result of ion implantation the successive phase transition temperatures of the crystals shifts to high temperature region while heating the samples and broadens the temperature hysteresis. Applying an external magnetic field in the direction perpendicular to implanted surface decreases the phase transition temperatures.

**Key Words: Multiferroic Materials, Magnetoelectric Effect, Magnetodielectric Effect, FMR, Ion Implantation, Structural Phase Transitions.**

## TEŞEKKÜR

Tüm lisansüstü çalışmalarım boyunca, her türlü özgürlük ve imkânı sağlayarak, değerli bilgileriyle bana yön veren ve “keşke biraz daha zamanım olsaydı da öğrencisi olarak kalabilseydim” dediğim, değerli hocam Prof. Dr. Faik Mikailzade’ye en içten duygularıyla şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince, teknik ve laboratuvar imkânlarını kullanımına açan ve her konuda desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Bulat Rami, Prof. Dr. Bekir Aktaş ve Yrd. Doç. Dr. Sinan Kazan’a teşekkürlerimi sunarım.

İncelenen kompozitlerin üretildiği Kazan Fizik Teknik Enstitüsü ve Azerbaycan Ulusal Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsünde görev yapmakta olan Doç. Dr. Rüstem Khaibullin ve Prof. Dr. Tefvik Memmedov’a teşekkürü bir borç bilirim.

Her ne kadar Fizik deryasının farklı bölgelerinde kürek çekiyor olsak da söz konusu bilgi paylaşımı ve destek olduğunda elinden geleni ardına koymayan, yolda yürürken bile beraber birçok şey ürettiğimiz arkadaşım M. İ. Törehan Balta’ya ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bütün akademik yaşamım boyunca çeşitli vesilelerle etkileşimde bulunup, muhakkak etkilendiğim arkadaşlarım ve hocalarıma teşekkür ederim.

Öğrenimim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan aileme ve kendimi tanımaya başladığım zamanlardan beri yanımda olan, varlığıyla benliğimi tamamlayan eşim Ferhan Maksutoğlu’na her konuda gösterdiği sonsuz anlayış ve desteklerinden dolayı en kalbi duygularıyla minnettarlığımı sunarım.

Ayrıca TÜBİTAK’a 213M524 kodlu projesi ve BİDEB-2211 programı kapsamında verdiği desteklerden dolayı teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Manyetik Malzemeler	3
2.1.1. Paramanyetik ve Diyamanyetik Malzemeler	4
2.1.2. Ferromanyetik Malzemeler	5
2.1.3. Fe ve Co Manyetik Özellikleri ve Histerezis Eğrisi	7
2.2. Ferroelektrik Malzemeler	9
2.2.1. Ferroelektrik Malzemelerde Yapısal Faz Geçişleri	11
2.2.2. BaTiO <sub>3</sub> Kristalinin Genel Özellikleri	13
2.2.3. TlGaSe <sub>2</sub> ve TlInS <sub>2</sub> Kristallerinin Faz Geçiş Özellikleri	14
2.3. Multiferroik ve Manyetoelektrik Malzemeler	16
2.3.1. Manyetoelektrik Etki	18
2.3.2. Manyetoelektrik Etkileşmelerin Mikroskobik Modelleri	20
2.3.3. Manyetoelektrik Kompozit Malzemeler	21
3. DENEYSEL TEKNİKLER	25
3.1. Katmanlı Yapılı Kristallerin Üretimi	25
3.2. Granüler Yapılı Kompozitlerin Üretimi	26
3.3. Yüzey Yapısı Görüntüleme Teknikleri	27
3.4. Manyetik Rezonans Ölçüm Tekniği	29
3.5. Statik Mıknatıslanma Ölçüm Tekniği	33
3.6. Dielektrik Katsayı Ölçme Teknikleri	35
3.7. Oda Sıcaklığı Manyetokapasitans Ölçüm Sistemi	37



3.8. Sıcaklığa Bağlı Manyetokapasitans Ölçüm Sistemi	38
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
4.1. Fe İyonu İmlante Edilmiş BaTiO <sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Manyetik Özellikleri	44
4.1.1. Fe:BaTiO <sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Yapısal İncelemeleri	44
4.1.2. Fe:BaTiO <sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Manyetik Rezonans İncelemeleri	46
4.1.3. Fe:BaTiO <sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Statik Mıknatıslanma İncelemeleri	52
4.2. Fe:BaTiO <sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Manyetoelektrik İncelemeleri	55
4.2.1. Fe:BaTiO <sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Elektrik Alan Altında FMR İncelemeleri	55
4.2.2. Fe:BaTiO <sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Oda Sıcaklığı Dielektrik Katsayı ve Manyetokapasitans Ölçümleri	58
4.3. Co ve Fe İyonu İmlante Edilmiş TiGaSe <sub>2</sub> ve TlInS <sub>2</sub> Kompozit Kristallerin Manyetik Özellikleri	61
4.3.1. Fe:TiGaSe <sub>2</sub> ve Fe:TlInS <sub>2</sub> Kompozit Kristallerin Manyetik Rezonans İncelemeleri	63
4.3.2. Fe:TiGaSe <sub>2</sub> ve Fe:TlInS <sub>2</sub> Kompozit Kristallerin Statik Mıknatıslanma İncelemeleri	65
4.4. Co ve Fe İyonu İmlante Edilmiş TiGaSe <sub>2</sub> ve TlInS <sub>2</sub> Kompozit Kristallerin Manyetodielektrik İncelemeleri	69
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	80
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	90
EKLER	91

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
$\vec{\mu}_e$	: Çekirdek etrafında dönen elektronun manyetik momenti
$\vec{\mu}_A$	: Atomik manyetik moment
$\mu_B$	: Bohr magnetonu
$\vec{\mu}_s$	: Spin manyetik momenti
$\mu_0$	: Boşluğun manyetik geçirgenliği
$\mu$	: Manyetik geçirgenlik
$\mu_r$	: Bağlı manyetik geçirgenlik
$\chi_m$	: Manyetik duygunluk
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck sabiti
$\alpha_{ij}(T)$	: Manyetoelektrik katsayı
$\epsilon_0$	: Serbest uzayın elektriksel geçirgenliği
$\epsilon_{ij}(T)$	: Bağlı elektriksel geçirgenliğin sıcaklığa bağlı tensör bileşeni
$\mu_{ij}(T)$	: Bağlı manyetik geçirgenliğin sıcaklığa bağlı tensör bileşeni
$\delta$	: Oransızlık parametresi
$\epsilon_{ij}$	: Elektriksel geçirgenliğin i ve j bileşeni
$\hbar_s$	: Spin açısal momentumu
$\hbar$	: Planck sabiti
$\epsilon_s$	: Statik alandaki dielektrik sabiti
$\epsilon_\infty$	: Sonsuz frekansta dalgalı alan dielektrik sabiti
$\omega$	: Açısal frekans
$\tau$	: Kutuplanmanın durulma zamanı
$\epsilon'$	: Dielektrik katsayının reel kısmı
$\epsilon''$	: Dielektrik katsayının sanal kısmı
$\gamma$	: Jiromanyetik oran
$\omega$	: Açısal frekans
$\tau_0$	: Kutuplanma teşebbüs zamanı
$\mathcal{H}$	: Manyetik alan altında elektronun Hmiltoniyeni

$a$	:	Yüzey alanı
$\vec{B}$	:	Manyetik indüksiyon akısı
$BaTiO_3$	:	Baryum Titanat
$BiFeO_3$	:	Bizmut Ferrit
$Bi$	:	Bizmut
$BiMnO_3$	:	Bizmut Manganat
$C$	:	Karbon
$C$	:	Curie sabiti
$C_{2h}^6$	:	Kristal simetri grubu
$Cr$	:	Krom
$Cr_2O_3$	:	Kromiyum Trioksit
$C_m$	:	Numune için ölçülen kapasitans değeri
$^{\circ}C$	:	Santigrat derece
$C_0$	:	Açık devre kapasitans değeri
$Co$	:	Kobalt
$CoFe_2O_3$	:	Kobalt Ferrit
$D$	:	Dielektrik kayıp faktörü
$\vec{E}$	:	Elektrik alan
$e$	:	Piezoelektrik katsayı
$E_a$	:	Kutuplanma aktivasyon enerjisi
$E_b$	:	Külçe anizotropi enerjisi
$e^m$	:	Piezomanyetik katsayı
EFTEM	:	Enerji filtrelenmiş geçirimli elektron mikroskobu
EMR	:	Elektromanyetik rezonans
EPR	:	Elektron paramanyetik rezonans
$E_Z$	:	Zeeman anizotropi enerjisi
$F$	:	Serbest enerji
$Fe$	:	Demir
FC	:	Manyetik alan altında soğutma
FMR	:	Ferromanyetik rezonans
$g_0$	:	Spektroskopik yarıлма faktörü
$\vec{H}$	:	Manyetik alan
$H$	:	Hidrojen

$H_c$	:	Zorlayıcı alan
HRTEM	:	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
$i$	:	Elektronun çekirdek çevresinde dönerken oluşturduğu akım
$k$	:	Kompozit multiferroik malzemelerde etkileşim çarpanı
$K$	:	Potasyum
$k_b$	:	Boltzmann sabiti
$K_{\perp}$	:	Dik anizotropi sabiti
$K_{eff}$	:	Etkin külçe anizotropi sabiti
$\vec{L}$	:	Yörünge manyetik momenti
$\vec{M}$	:	Mıknatıslanma
$M_r$	:	Artık mıknatıslanması
$M_s$	:	Doyum mıknatıslanması
ME	:	Manyetoelektrik etki
$M_{eff}$	:	Etkin mıknatıslanma
Mn	:	Mangan
Na	:	Sodyum
Ni	:	Nikel
$n$	:	Sarım sayısı
$n_s$	:	Soliton sayısı
O	:	Oksijen
$\vec{P}$	:	Kutuplanma
$P_r$	:	Artık kutuplanma
$P_s$	:	Doyum kutuplanması
P	:	Fosfor
Pb	:	Kurşun
$PbZrTiO_3$	:	Kurşun zirkonyum titanat
RF	:	Radyo frekans
S	:	Gerinim
$\vec{S}$	:	Spin manyetik momenti
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
$T$	:	Mutlak sıcaklık
$T_0$	:	Ferroelektriklerde Curie-Weiss sıcaklığı

$T_c$	:	Curie sıcaklığı
$T_{c(1,2,3)}$	:	Baryum Titanat kristalinin ferroelektrik faz geçiş sıcaklıkları
$T_i$	:	Oransız ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı
Tb	:	Terbiyum
TbMnO <sub>3</sub>	:	Terbiyum Manganat
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
Ti	:	Titanyum
TlGaSe <sub>2</sub>	:	Talyum galyum diselenit
TlInS <sub>2</sub>	:	Talyum indiyum disülfür
V	:	Elektromotor kuvveti
VSM	:	Titreşimli örnek manyetometre
Zr	:	Zirkonyum
ZFC	:	Sıfır manyetik alanda soğutma
ZFS	:	Sıfır alan yarılmaması

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerde mıknatıslanmanın manyetik alan bağıllığı.	3
2.2: Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanma ve manyetik duyunluğun tersinin sıcaklık bağıllığı.	4
2.3: Fe, Co ve Ni için oda sıcaklığındaki mıknatıslanma eğrileri ( $H$ eksenini şematik olarak gösterilmiştir).	5
2.4: a) Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanmanın manyetik alan bağıllığı (histerisis eğrisi) b) Ferromanyetik domenler; ortada: Düzensiz; sol/sağ: Doyuma ulaşmış tek domen hali.	6
2.5: Ferroelektrik malzemelerde kutuplanmanın elektrik alan bağıllığı.	8
2.6 Serbest Enerji'nin a) Paraelektrik ve b) ferroelektrik malzemelerde kutuplanmaya göre değişimi.	11
2.7: BaTiO <sub>3</sub> birim hücresi a) İzometrik görünüş b) önden görünüş.	11
2.8: BaTiO <sub>3</sub> kristalinin a ve c eksenleri için dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntısı.	12
2.9: Tl(AB <sub>2</sub> ), (A=In, Ga, B=Se, S) katmanlı yapıli bileşiklerin paraelektrik fazdaki kristal yapısı ve örgü sabitleri.	13
2.10: TlInS <sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık bağıllığı.	14
2.11: TlGaSe <sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık bağıllığı.	14
2.12: Multiferroikler ve Manyetoelektrikler arasındaki ilişki.	15
2.13: Manyetoelektrik etki oluşumunun bileşenleri.	20
2.14: Manyetoelektrik etki üzerine yazılmış makale sayısının yıllara göre dağılımı.	21
3.1: Bridgman metodu ile kristal büyütme sistemi (1. Ana ısıtıcı 2. Ek ısıtıcı 3. Quartz tüp 4. Isı sensörü 5. Sıcaklık kontrol sistemi 6. Elektrometre).	23
3.2: İyon implantasyonu sisteminin şematik gösterimi.	25
3.3: Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.	26
3.4: Elektron enerji düzeylerinin yarılması ve EPR geçişi.	28
3.5: EPR spektrometresinin şematik gösterimi.	29

3.6:	EPR kavitesi içinde oluşan duran dalganın manyetik ve elektrik alan bileşenleri.	29
3.7:	EPR spektresinde elde edilen soğurma piki ve birinci türevi.	30
3.8:	Elektrik alan altında FMR örnek tutucu şematik gösterimi.	31
3.9:	Titreşimli örnek manyetometresi (VSM) şematik gösterimi.	33
3.10:	Radyo frekans (RF) bölgesinde empedans ölçüm teknikleri.	34
3.11:	Oda sıcaklığı manyetokapasitans ölçüm sistemi şematik gösterimi.	35
3.12:	Sıcaklığa bağlı manyetokapasitans ölçüm sistemi şematik gösterimi.	36
3.13:	Manyetik alan kontrol programının akış diyagramı.	39
3.14:	Sıcaklık kontrol programının akış diyagramı.	40
3.15:	Sıcaklık ve manyetik alana bağlı ölçüm kontrol ve veri toplama programı akış diyagramı.	41
4.1:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin HRTEM (a) ve EFTEM (b) kesit görüntüleri.	43
4.2:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin implantasyon yapılmış (a) ve yapılmamış (b) yüzeylerinden ölçülen XRD verileri.	43
4.3:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin a) düzlemsel ve b) düzlem dışı geometride manyetik alanın farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik rezonans spektrileri.	45
4.4:	Fe iyonu implante edilmiş BaTiO <sub>3</sub> kristalinin EPR alanlarının a) düzlemsel ve b) düzlem dışı geometrilerde açığa bağlılığı.	47
4.5:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin FMR alanlarının düzlem dışı geometride ölçülmüş (nokta) ve hesaplanmış (çizgi) açığa bağlılığı.	48
4.6:	Fe implante edilmiş BaTiO <sub>3</sub> kristalinin düzlemsel geometride ölçülmüş manyetik histerezis eğrileri.	50
4.7:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin düzlemsel geometride ölçülmüş manyetik histerezis eğrilerinin zorlayıcı alan büyüklüğünün sıcaklık bağıntısı.	51
4.8:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinde düzlemsel mıknatıslanmanın ZFC ve FC rejimlerinde sıcaklık bağıllığı ve mıknatıslanmanın sıcaklığa göre türevi (noktalı).	52
4.9:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin (a) harici elektrik alan olmadan ve 7,5 kV/cm elektrik alan altında FMR sinyali.	54

4.10:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin harici elektrik alan bağlı olarak FMR alanının kayma miktarı ve manyetoelektrik katsayı A'nın elektrik alan bağlılığı.	55
4.11:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin dielektrik katsayısının reel ve sanal kısmının frekans bağlılığı.	56
4.12:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kristalinin farklı manyetik alanlarda ölçölmüş manyetokapasitansın frekans bağlılığı.	58
4.13:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin farklı frekanslarda ölçölmüş manyetokapasitansın manyetik alan bağlılığı.	58
4.14:	Co iyonu implante edilmiş a) TlInS <sub>2</sub> ve b) TlGaSe <sub>2</sub> kristallerinin M(H) eğrileri ve zorlayıcı alanın sıcaklık bağlılıkları (grafik içinde).	59
4.15:	İmplantasyon yapılmamış (a) ve $1,5 \times 10^{17}$ iyon/cm <sup>2</sup> dozu ile Fe iyonu implante edilmiş (b) TlGaSe <sub>2</sub> kristallerinin SEM görüntüleri.	60
4.16:	Fe iyonu implante edilmiş TlGaSe <sub>2</sub> kristalinin FMR spektreleri.	62
4.17:	Fe iyonu implante edilmiş TlInS <sub>2</sub> kristalinin FMR spektreleri.	62
4.18:	Fe iyonu implante edilmiş TlGaSe <sub>2</sub> ve TlInS <sub>2</sub> kristallerinin FMR alanlarının açısıl bağlılığı.	63
4.19:	Fe:TlGaSe <sub>2</sub> ve Fe:TlInS <sub>2</sub> katmanlı yapılı kompozit kristallerin düzlemsel geometride ölçölmüş manyetik histerezis eğrileri.	64
4.20:	Fe:TlGaSe <sub>2</sub> ve Fe:TlInS <sub>2</sub> katmanlı yapılı kompozit kristallerin düzlemsel geometride ölçölmüş zorlayıcı alanın (H <sub>c</sub> ) sıcaklık bağlılıkları.	65
4.21:	Fe:TlGaSe <sub>2</sub> kristalinde düzlemsel mıknatıslanmanın ZFC ve FC rejimlerinde ölçölmüş sıcaklık bağlılıkları.	66
4.22:	Fe:TlInS <sub>2</sub> kristalinde düzlemsel mıknatıslanmanın ZFC ve FC rejimlerinde ölçölmüş sıcaklık bağlılıkları.	66
4.23:	Saf ve Co iyonu implante edilmiş TlGaSe <sub>2</sub> katmanlı yapılı kompozit kristalinin ısıtılırken ölçölmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağlılıkları.	67
4.24:	Saf ve Co iyonu implante edilmiş TlInS <sub>2</sub> katmanlı yapılı kompozit kristalinin ısıtılırken ölçölmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağlılıkları.	68



4.25:	Saf TlGaSe <sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının 100 kHz frekansında ölçülmüş sıcaklık histerezi.	69
4.26:	Saf TlInS <sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerezi.	69
4.27:	Co iyonu implante edilmiş TlGaSe <sub>2</sub> kompozit kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerezi.	70
4.28:	Co iyonu implante edilmiş TlInS <sub>2</sub> kompozit kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerezi.	70
4.29:	Fe iyonu implante edilmiş TlGaSe <sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerezi.	71
4.30:	Fe iyonu implante edilmiş TlInS <sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerezi.	72
4.31:	Co iyonu implante edilmiş TlGaSe <sub>2</sub> kompozit kristalinin farklı manyetik alan şiddetleri altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.	75
4.32:	Co iyonu implante edilmiş TlInS <sub>2</sub> kompozit kristalinin farklı manyetik alan şiddetleri altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.	76
4.33:	Fe iyonu implante edilmiş TlGaSe <sub>2</sub> kompozit kristalinin farklı manyetik alan şiddetleri altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.	76
4.34:	Fe iyonu implante edilmiş TlInS <sub>2</sub> kompozit kristalinin farklı manyetik alan şiddetleri altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.	77

# TABLÖLAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
4.1:	Fe:BaTiO <sub>3</sub> kompozit kristalinin EPR spektrilerinin açısai bağılığından hesaplanan kristal alan parametreleri	48
4.2:	Farklı yöntemlerle üretilmiş nano kompozit yapıli multiferroik malzemelerin manyetoelektrik katsayı değeri	56

# 1. GİRİŞ

Dev manyetodirenç (GMR) etkisinin temelinde manyetik ortamda hareket eden elektronların, spin yönelimlerine göre farklı elektriksel dirençle karşılaşması yatmaktadır. Bundan dolayı bu konudaki araştırma ve geliştirmeler “spintronik” olarak adlandırılan yeni alanın ortaya çıkmasına yol açmıştır. Günümüzde spintronik cihazların tasarımı ve geliştirilmesi üzerindeki çalışmalar gelecek bilişim teknolojilerinde hafıza ve mantık fonksiyonlarını bir arada barındıran yeni nesil aygıtların ortaya çıkması üzerinde yoğunlaşmaktadır [1]. Bu durumlarda GMR ve TMR (tünellemeli manyetodirenç) yapılarda spin transferi ile cihaza zerkedilen spin akımı, cihazdaki mıknatıslanma yönünün değişimini gerçekleştirebilmektedir [2,3]. Ancak mıknatıslanma vektörünün döndürülebilmesi için gerekli yüksek akım yoğunlukları, teknolojik uygulamalarında problemlere yol açabilecek istenmeyen bölgesel yeni manyetik alanların oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle manyetodirenç tabanlı sistemlerde manyetik yapının elektrik alanla kontrolü gibi yeni fikirler ortaya çıkmaktadır. Yani, bilgi depolama birimlerindeki yüksek yoğunluk talebi mıknatıslanmanın manyetik alan yerine başka yöntemlerle kontrolü problemini ortaya çıkarmıştır. Manyetoelektronik ve spintronik alanlarındaki gelişmeler [4] özellikle manyetik yarıiletkenlerde taşıyıcı etkileri [5] ve devasa manyetodirençli nano yapılarda yüksek etkileşimler manyetik özelliklerin elektrik alanı ile kontrolüne ilginin artmasına neden olmaktadır [6].

Ferroelektrik ve ferromanyetik malzemelerin birleştirilmesiyle oluşturulan Multiferroik malzemeler son yıllarda ilgi çeken fiziksel özellikleri ve bilgi teknolojileri, radyoelektronik, optoelektronik gibi alanlarda sunduğu olası uygulamalardaki çok fonksiyonellikleri açısından ilgi odağıdır [7]. Bu malzemelerdeki ferroelektrik ve ferromanyetik bileşenler arasındaki etkileşim, elektrik alan ile mıknatıslanmanın, manyetik alan ile elektriksel kutuplanmanın değişmesi olarak tanımlanan manyetoelektrik etki üretebilir [8]. Bununla birlikte aynı yapısal faz içinde hem ferroelektrik hem de ferromanyetik özellik gösteren çok az sayıda multiferroik malzeme olup manyetoelektrik özellikleri kullanılmayacak kadar zayıftır [9]. Bu tip malzemelerin az sayıda olmasının nedeni, ferroelektrik özellikler dolu d seviyelerinde ortaya çıkarken ferromanyetik özelliklerin kısmen dolu d seviyelerinde ortaya çıkmasıdır [10]. Bu nedenle ferroelektrik ve ferromanyetik özelliklerin aynı faz içinde

bulunması, oluşum mekanizmaları açısından çelişki oluşturmaktadır. Literatürden bilindiği üzere malzemenin kendine özgü özelliklerini katbekat artıran güçlü manyetoelektrik etki piezoelektrik ve manyetostriktif bileşenlerden oluşan kompozitlerde oluşturulabilir [11]. Özellikle ferroelektrik veya piezoelektrik matris içine dağıtılan ferromanyetik nanoparçacık tabanlı multiferroik kompozitler bunları teknik açıdan elverişli hale getiren dev manyetoelektrik etki ortaya çıkarabilirler [7]. Bunun sonucunda özellikle ferroelektrik perovskit oksit kristal matrisi içine gömülen manyetik nanoparçacıklardan oluşan yeni multiferroik nanokompozit malzemelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu büyük ilgi görmektedir.

Manyetoelektrik kompozitlerin manyetik özellikleri, ortalama parçacık sayısı, dağılım, doldurma oranı, manyetik katkı bileşeni ve çevreleyen ferroelektrik ortamın değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. Aslında kontrollü yapısal ve manyetik karakteristiğe sahip malzemelerin üretimi için birkaç yöntem bulunmaktadır [12-16]. Bunların yanı sıra iyon implantasyonu, metal dağılımı ve konsantrasyonunun kolaylığı, neredeyse her türlü metal-dielektrik bileşimi elde edebilme, metal kirlilik ve hedef malzemenin kimyasal ve termodinamik dengelerinin kısıtladığı çözünebilirlik limitlerinin aşılabilirliği gibi birçok avantaja sahiptir. Bunların yanı sıra iyon implantasyon yöntemi manyeto-sensör elektroniğine ince film manyetik ortam ve yüzeysel cihazların üretimi için son derece elverişlidir.

Bu bağlamda, bu tez çalışmasında yeni kompozit multiferroik malzemelerin üretimi için perovskit yapılı ferroelektrik  $BaTiO_3$  kristali ile katmanlı yapılı Talyum kalkojenleri  $TlGaSe_2$  ve  $TlInS_2$  kristallerinin bir yüzüne yüksek dozlu Co ve Fe iyonu implantasyonu yapılarak, alttaşın yüzeyine yakın bölgelerinde manyetik nanoparçacık oluşumu önerilmiştir. Co iyonu implante edilmiş  $BaTiO_3$ ,  $TlGaSe_2$  ve  $TlInS_2$  kristallerinin ilk bulguları daha önceki çalışmalarda sunulmuştur [17-19]. Bu çalışmada Fe iyonu implante edilmiş  $BaTiO_3$  kristali ile Fe ve Co iyonu  $TlGaSe_2$  ve  $TlInS_2$  kristallerinin manyetik rezonans ve statik mıknatıslanma incelemelerinin yanında manyetoelektrik özellikleri incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Manyetik Malzemeler

Manyetizma elektrik yüklerinin hareketi ile oluşur ve elektronların çekirdek etrafındaki dairesel hareketleri sonucunda en küçük birimi olan manyetik moment oluşur. Klasik olarak, elektronun çekirdek etrafında  $a$  yüzey alanlı dairesel yörüngede hareket ettiği düşünülürse, manyetik moment aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\vec{\mu}_e = i\vec{a} \quad (2.1)$$

Burada  $i$  elektronun çekirdek etrafında dönerken oluşturduğu akımdır. Yarıçapı  $r$  olan bir yörüngede  $v$  çizgisel hızı ile dönen elektronun oluşturduğu akım  $i = ev/2\pi r$  şeklindedir. Yüzey alanı ve akımının denklem 2.1'de yerine yazılmasıyla, manyetik moment aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\mu_e = -\frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = -\frac{evr}{2} \quad (2.2)$$

Yarı klasik yaklaşımda elektronun açısal momentumu,  $l$  yörünge açısal momentumu olmak üzere  $mvr = \hbar l$  olarak tanımlanmaktadır. Bu ifadenin denklem 2.2'de yerine yazılmasıyla yarı klasik yaklaşımda manyetik moment

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e\hbar}{2m}\vec{l} \quad (2.3)$$

olarak elde edilir. Burada  $e/2m$  ifadesi Bohr magnetonu ( $\mu_B$ ) olup, değeri  $9,27 \times 10^{-24} J/T$  dır. Atom başına toplam manyetik moment yörünge açısal momentumu ve elektronun kendi eksenini etrafında dönmesiyle oluşan spin açısal momentumundan ( $\hbar\vec{s}$ ) kaynaklanan manyetik momentlerin toplamından oluşmaktadır. Spin açısal momentumundan kaynaklanan manyetik momentin oluşumu  $\vec{\mu}_s = g_0\mu_B\vec{s}$  olarak ifade edilir. Burada  $g_0$  spektroskopik yarıлма faktörü olup değeri serbest elektron için yaklaşık 2 ve elektronun spini  $s = \pm 1/2$  olduğundan  $\mu_s = \mu_B$  yazılabilir. Buna göre

atom başına toplam manyetik moment, içindeki bütün elektronların yörünge ve spin manyetik momentleri toplamına eşittir.

$$\vec{\mu}_A = -\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.4)$$

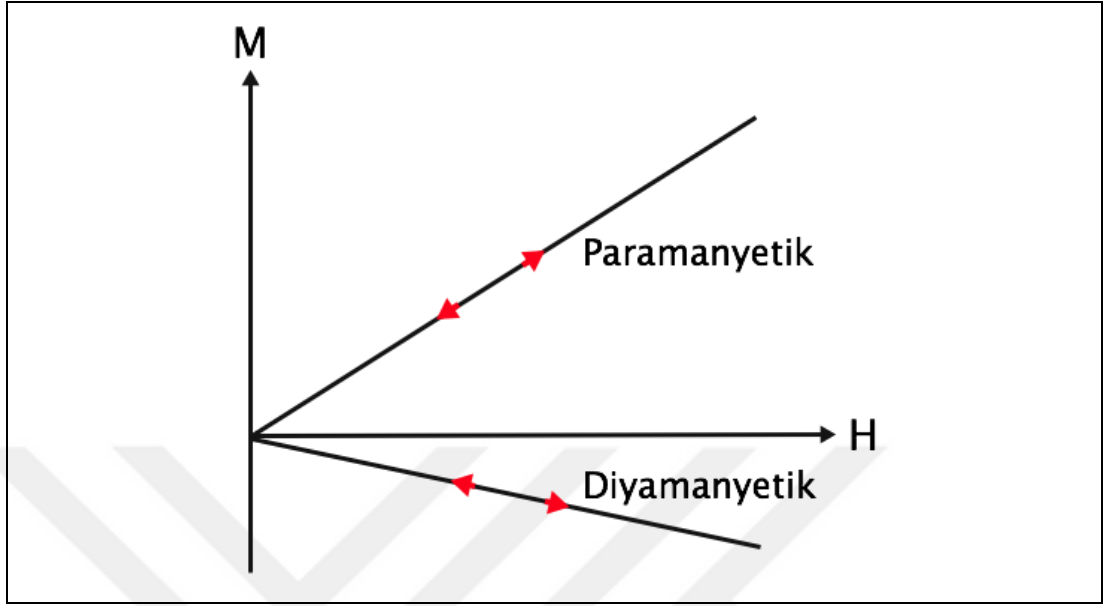
Burada  $\hbar\vec{L} = \hbar\sum\vec{l}$  ve  $\hbar\vec{S} = \hbar\sum\vec{s}$  olup dolu kabuklar için  $S$  ve  $L$  değerleri sıfırdır. Dolayısıyla sıfırdan farklı manyetik momentler sadece dolmamış kabukları ( $3d$  ve  $4f$  gibi) olan geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri gibi atomlarda oluşmaktadır. Miknatıslanma birim hacim başına düşen toplam manyetik moment olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$\vec{M} = \sum \frac{\vec{\mu}_A}{V} \quad (2.5)$$

### 2.1.1. Paramanyetik ve Diyamanyetik Malzemeler

Dışardan uygulanan manyetik alana etkisi ile bütün malzemelerde manyetik moment oluşur. Manyetik özelliklerine göre malzemelerin sınıflandırılması, uygulanan manyetik alana karşı gösterdikleri tepkiler üzerinden yapılır. İçerisinde uygulanan manyetik alana zıt yönde manyetik moment oluşarak manyetik alanı dışlayan malzemeler diyamanyetik malzemeler olarak adlandırılır. Diyamanyetik malzemelerin manyetik duygunlukları sıfırdan küçük olup diyamanyetiklik kuantum mekaniksel bir etki olarak bütün malzemelerde ortaya çıkar. Bunun aksine uygulanan manyetik alan ile aynı yönde manyetik momente sahip olan malzemeler paramanyetik olarak adlandırılır. Paramanyetizma çiftlenmemiş elektronu olan malzemelerde ortaya çıkmaktadır. Paramanyetik malzemelerde manyetik momentler kolaylıkla uygulanan manyetik alanı takip eder ve manyetik alan kaldırıldığında makroskobik olarak toplam moment sıfır olur. Boşluğa göre bağıl manyetik duygunlukları 1 veya daha büyüktür [20]. Şekil 2.1'de paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerin uygulanan harici manyetik alanla oluşan miknatıslanma eğrileri şematik olarak gösterilmektedir.

Manyetik alanın artırılması ve azaltılması sırasında mıknatıslanma değerleri aynı çizgiyi takip eder.

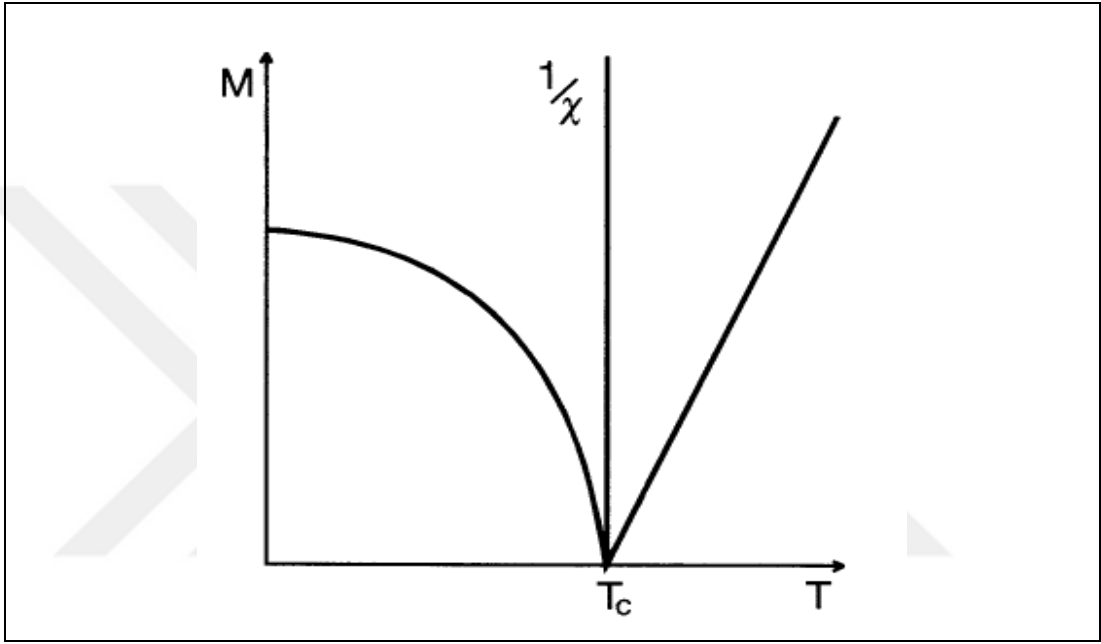


Şekil 2.1: Paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerde mıknatıslanmanın manyetik alan bağılılığı.

### 2.1.2. Ferromanyetik Malzemeler

Manyetik malzemeler ailesinin en eski bilineni ve en çok kullanılanı, manyetik alana karşı son derece duyarlı ve manyetik alan kaldırıldığında bile net mıknatıslanmaya sahip olan ferromanyetik malzemelerdir. Ferromanyetik malzemelerde, komşu atomların elektronlarının birbiriyle ve çekirdekleriyle arasında oluşan değiş-tokuş etkileşmesi sonucunda, manyetik momentler aynı yönde dizilme eğilimindedir. Düşük sıcaklıklara gidildiğinde paramanyetik malzemelerin çoğunun manyetik alan yokluğunda bile net momente sahip oldukları gözlenir. Paramanyetik düzende bulunan malzemenin, kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip olan ferromanyetik düzene geçtiği sıcaklık faz geçiş sıcaklığı olarak adlandırılır. Paramanyetik düzenden ferromanyetik düzene geçişte, manyetik momentlerin aynı yönelimli olduğu birbirinden ayrı kümeler oluşmaktadır. Domen olarak adlandırılan bu kümeleri birbirinden ayıran yüzeylere domen duvarı denir. Faz geçişinin ardından domenler, düşük enerjili durum olan makroskobik toplam mıknatıslanmayı sıfır yapacak şekilde rasgele sıralanır.

$B$  manyetik indüksiyon akısı,  $M$  mıknatıslanma ve  $H$  manyetik alan olmak üzere manyetik geçirgenlik ve duygunluk  $\mu = \frac{dB}{dH}$  ve  $\chi_m = \frac{dM}{dH}$  şeklinde ifade edilir. Bağıl manyetik geçirgenlik bir malzemenin manyetik geçirgenliğinin boşluğun manyetik geçirgenliğine oranı olarak tanımlanır ve  $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$  şeklinde hesaplanır. Burada  $\mu_0$  boşluğun manyetik geçirgenliği olup değeri  $4\pi \times 10^{-7} H.m^{-1}$  dir. Ayrıca bağıl geçirgenlik ile duygunluk arasında  $\mu_r = \chi_m + 1$  bağıntısı bulunmaktadır [21].



Şekil 2.2: Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanma ve manyetik duygunluğun tersinin sıcaklık bağılılığı.

Ferromanyetik malzemelerde faz geçiş sıcaklığı üzerindeki paramanyetik fazda manyetik duygunluk Denklem 2.6'da gösterilen Curie-Weiss yasası ile tanımlanmaktadır. Bu yasa Weiss'in ferromanyetik malzemelerde, iç moleküler alanın manyetik momentleri düzenlediği varsayımı temel alınarak geliştirilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda bahsi geçen moleküler alanın değiş-tokuş etkileşmesinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Faz geçiş sıcaklığı üstünde termal enerji, moleküler alanın izinli enerji seviyesinden büyük olup manyetik momentler rasgele dağılır ve malzeme paramanyetik davranış sergiler.

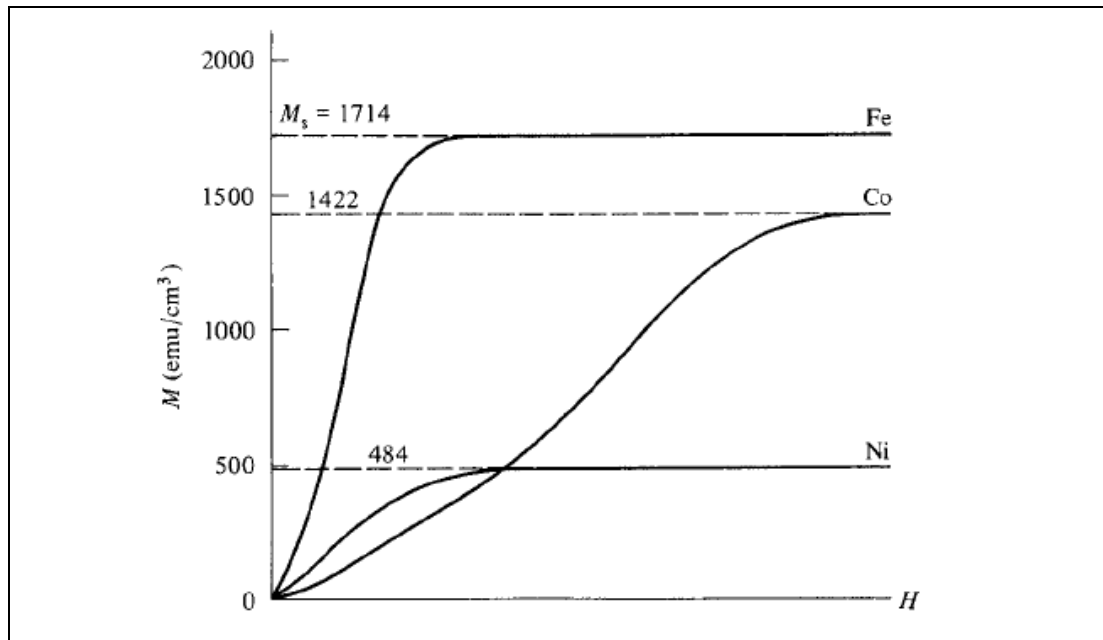
$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.6)$$



Burada  $\chi_m$  manyetik duygunluk,  $C$  malzemeye özgü Curie sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık ve  $T_c$  faz geçiş sıcaklığı olup Curie-sıcaklığı olarak adlandırılır. Bu ifade ferromanyetik ve antiferromanyetik malzemelerin manyetik duygunluğunun, faz geçiş sıcaklığında pik yapmasını başarılı bir şekilde açıklamaktadır [21]. Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanmanın ( $T_c$  sıcaklığı altında) ve manyetik duygunluğun tersinin ( $T_c$  sıcaklığı üstünde) sıcaklık bağılılığı Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

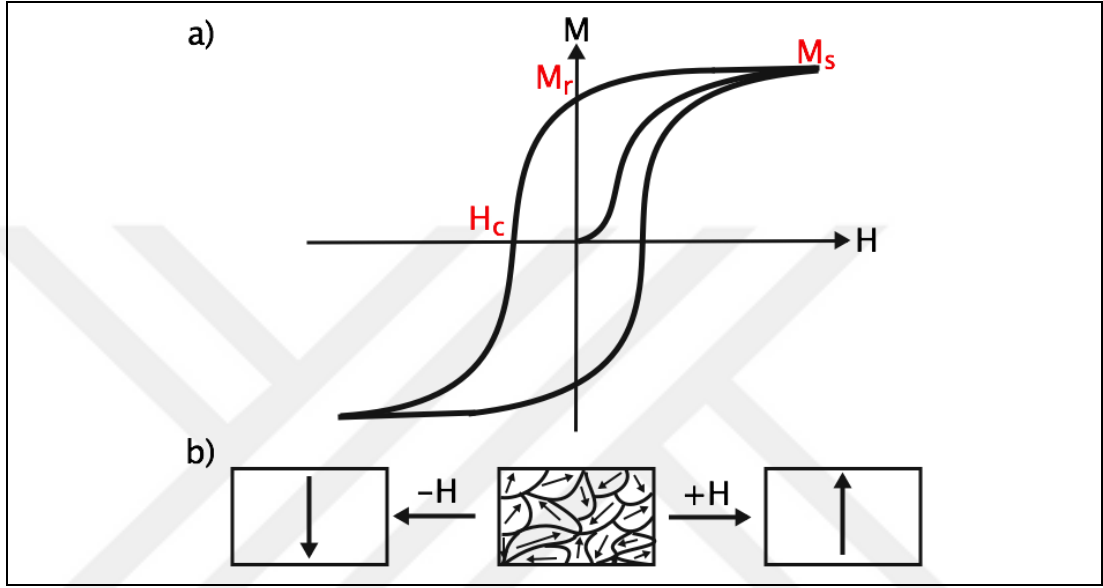
### 2.1.3. Fe ve Co Manyetik Özellikleri ve Histerezis Eğrisi

Ferromanyetik malzemelerin en çok bilenen örnekleri Demir, Kobalt ve Nikel olup bağıl manyetik geçirgenlikleri çok büyüktür. Fe ve Co atomları geçiş metalleri olup periyodik cetvelin 4B grubunda yer almakta ve sırasıyla 8 ve 9 değerlik elektronuna sahiptir. Paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş sıcaklıkları  $T_c$ , Fe için 1043 K iken Co için 1388 K’dir. Ferromanyetik malzemeler genel olarak yüksek mıknatıslanma değerlerine sahiptirler. Fe, Co ve Ni için harici manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrileri Şekil 2.3’te gösterilmektedir. Fe için doyum mıknatıslanması değeri  $1714 \text{ emu/cm}^3$  ve Co için  $1422 \text{ emu/cm}^3$  tür. SI birim sisteminde doyum mıknatıslanması birimi A/m olup CGS birim sistemindeki  $\text{emu/cm}^3$  değerlerinin  $10^3$  katıdır [20].



Şekil 2.3: Fe, Co ve Ni için oda sıcaklığındaki mıknatıslanma eğrileri ( $H$  eksenini şematik olarak gösterilmiştir).

Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanmanın manyetik alan bağılılığı incelendiğinde ortaya çıkan histerezis eğrisi Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Ferromanyetik malzemelerde histerezis eğrisinin çevrelediği alan mıknatıslanmanın yönlendirilmesi için harcanan enerjiye karşılık gelmektedir. Oluşan histerezis eğrisinin genişliğine göre ferromanyetik malzemeler sert ve yumuşak ferromanyetik malzemeler olarak sınıflandırılırlar.



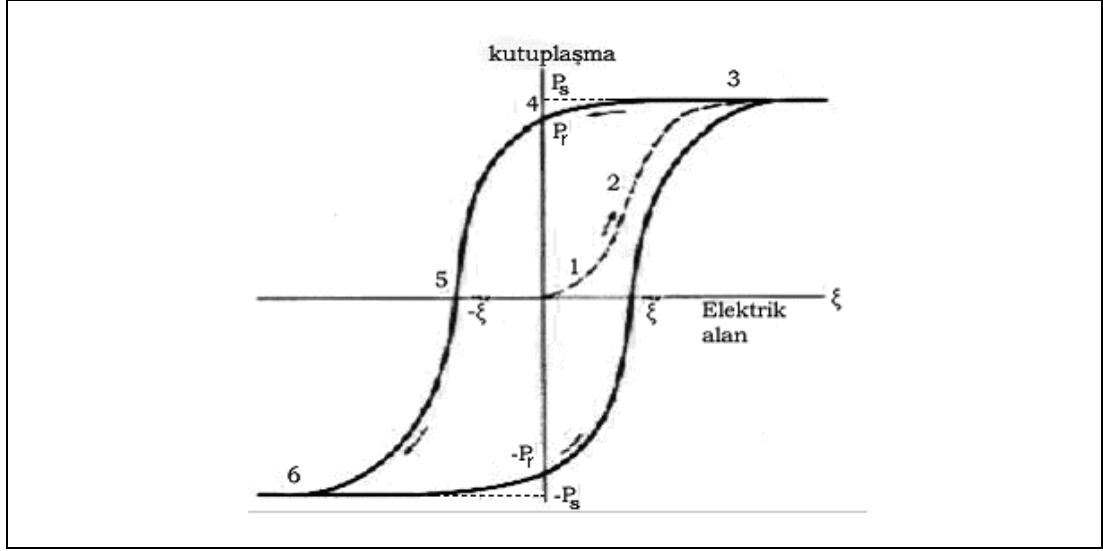
Şekil 2.4: a) Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanmanın manyetik alan bağılılığı (histerisis eğrisi) b) Ferromanyetik domenler; ortada: Düzensiz; sol/sağ: Doyuma ulaşmış tek domen hali.

Dışarıdan herhangi bir manyetik alan uygulanmadığında oluşan domen yapısı Şekil 2.4 b ortada gösterildiği gibidir. Bu durumda toplam mıknatıslanma sıfır (Şekil 2.4 a koordinat merkezi) olup manyetik alanın artmasıyla domenler manyetik alan yönünde yönelir ve net mıknatıslanma oluşur. Yeterince büyük manyetik alan etkisi ile bütün domenler manyetik alan yönünde dizilir ve mıknatıslanma doyuma ( $M_s$ ) ulaşarak malzeme tek domen halini alır (Şekil 2.4 b sağ). Mıknatıslanmanın doyuma ulaşmasının ardından mıknatıslanma manyetik alandan bağımsız hale gelir. Manyetik alan şiddeti azaltıldığında mıknatıslanma bir miktar azalır ve manyetik alan kaldırıldığında manyetik alan yönünde yönelmiş artık mıknatıslanma ( $M_r$ ) kalır. Artık mıknatıslanmanın sıfıra indirilmesi için, mıknatıslanmaya ters yönde uygulanması gereken alan zorlayıcı alan ( $H_c$ ) olarak adlandırılır. [21].

## 2.2. Ferroelektrik Malzemeler

Uygulanan basınç, sıcaklık ve elektrik alan gibi fiziksel etkiler sonucunda elektriksel kutuplanmaya sahip olan malzemeler, günümüz elektronik teknolojisinde büyük yer tutmaktadır. Basınç etkisi ile yüzeylerinde pozitif ve negatif yük merkezleri oluşarak elektriksel kutuplanmaya sahip olan malzemeler piezoelektrik, sıcaklıkla kendiliğinden kutuplanmaya sahip olanlar piroelektrik ve kendiliğinden kutuplanmaları elektrik alan ile ters çevrilebilen, ferroelektrik malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Ferroelektrik malzemeler üzerindeki çalışmalar, ilk olarak 1921 yılında Rochelle tuzu olarak bilinen  $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristalinde  $10^6$  mertebesindeki çok yüksek dielektrik sabitinin tespiti ile başlamıştır ve garip bir özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Sıradan malzemelerin dielektrik sabitleri  $10^1$ 'ler mertebesinde iken, bu kristalin  $10^6$  mertebesinde bir dielektrik sabitine sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu kristal uzun bir süre bilinen tek ferroelektrik malzeme olarak kalmıştır. 1935 yılında  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve birçok izomorfik bileşiklerinde ferroelektriklik keşfedildi. Bu malzeme faz geçiş sıcaklığının üzerinde karışık bir tetragonal yapıya sahiptir. Rochelle tuzu ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  kristallerinin fiziksel özellikleri  $T_c$  Curie sıcaklığı civarında büyük değişiklikler ortaya koyar [22]. Ferroelektrik malzemelerin genel olarak elektriksel duygunlukları çok yüksek olup yüksek dielektrik sabiti ve düşük dielektrik kayıpların ihtiyaç duyulduğu uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kristaller kristalografik simetrilerine göre sınıflandırıldıklarında 32 nokta grubuna ayrılmaktadır. Bu nokta grupları simetri merkezine sahip olanlar ve olmayanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Kristallerde simetrilerin azalması, uygulanan fiziksel etkilere karşı kendine özgü kalıcı tepkilerin oluşmasına karşılık gelmektedir. Simetri merkezine sahip olmayan 21 nokta grubu olup 20 tanesi piezoelektrik ve bunların içinde 10 nokta grup piroelektrik özellik göstermektedir. Ferroelektrik malzemeler piroelektrik malzemelerin bir alt grubunda yer almaktadır. Ferroelektrik kristaller üzerine uygulanan elektrik alan, kristal içerisindeki kutuplanmayı kolayca kendi yönünde yöneltir ve kaldırıldığında kutuplanma tamamen yok olmaz ve durumunu uzun süre korur. Ferroelektrik kristallerde kutuplanmanın elektrik alan bağıllığı histerezis karakteristiğindedir ve Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Ferroelektrik malzemelerde kutuplanmanın elektrik alan bağılılığı.

Elektriksel kutuplanmanın elektrik alan ile döndürülebilmesi ferroelektrik malzemelerin en önemli özelliğidir. Kristallerde ferroelektrik özellikler genellikle sıcaklık veya basınç değişimi ile bir kristal yapısından daha düşük simetrik bir kristal yapısına geçiş yapmaları sonucunda oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda simetrik paraelektrik fazda bulunan kristaller, sıcaklığın azalmasıyla Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) olarak adlandırılan sıcaklıkta, kendiliğinden kutuplanmaya sahip ferroelektrik faza geçerler.

Ferroelektrik malzemelerin ortak özelliği olan domen yapısının oluşumu, paraelektrik fazdan ferroelektrik faza geçişte, domenlerin rasgele dağılımı ile net kutuplanmanın sıfır olmasıyla sonuçlanır. Şekil 2.5'teki histerezis eğrisinde 1 durumunda elektrik alan arttıkça elektrik alan yönündeki toplam kutuplanma artmaktadır. Bu olaya domenler üzerinden bakılırsa, elektrik alan etkisi ile domenleri birbirinden ayıran duvarların hareketi olarak görülür. 1 durumundan 2 ve 3'e giderken elektrik alan ile aynı yönlü domenler büyümekte ve nihayetinde doyuma ulaşarak ( $P_s$ ) tek domen haline almaktadır. 3 durumundan 4 durumuna giderken elektrik alanın azalmasıyla tek domen yapısı bir miktar bozulur ve elektrik alan kaldırıldığında artık kutuplanma ( $P_r$ ) olarak adlandırılan, elektrik alan yönünde yönelmiş net kutuplanma kalır. Elektrik alanın ters yönde artmasıyla, 4 durumundan 5 durumuna giderken artık kutuplanmayı oluşturan domenler küçülerek başlangıç durumundaki rasgele dağılım haline alır. Net kutuplanmayı ortadan kaldıran bu alan zorlayıcı alan olarak adlandırılır. Ters yönde elektrik alan artırıldıkça (5 durumunda 6 durumuna) ters yönlü domenler büyüyerek 3 durumundakinin tersi yönde tek domen haline gelir. Elektrik alanın azaltılmasıyla, ters yönlü artık kutuplanma kalacak şekilde domenler dizilir. Elektrik

alan ile kutuplanmanın bu şekilde döndürülebilmesi, ferroelektrik malzemelerin geçici olmayan hafıza uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasına yol açmıştır. Histerezis eğrisinin kapladığı alan kutuplanmanın ters döndürülmesi için harcanan enerjiye karşılık gelmektedir [27].

### 2.2.1. Ferroelektrik Malzemelerde Yapısal Faz Geçişleri

Yüksek sıcaklıklarda paraelektrik fazda bulunan malzemelerde sıcaklığın düşmesiyle meydana gelen ferroelektrik yapısal faz geçişlerinde, kristal simetrisinde yüksek simetriden düşük simetriye geçiş gerçekleşmektedir. Simetri değişimiyle sonuçlanan bu tür faz geçişleri teorik olarak, kristalin termodinamik potansiyelinin bir düzen parametresine bağlı olarak Taylor serisine açılmasıyla elde edilen Landau teorisi ile incelenmektedir. Paraelektrik fazda olmayıp ferroelektrik fazda ortaya çıkan kendiliğinden kutuplanma, ferroelektrik faz geçişlerinin düzen parametresini oluşturmaktadır. Bu bağlamda Landau teorisi temel olarak serbest enerjinin en düşük olduğu kutuplanma değerini ve dielektrik duygunluğun sıcaklığa bağlılığını belirlemeyi hedeflemektedir. Buna göre serbest enerji aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$F(\vec{P}, T) = \frac{1}{2}\alpha\vec{P}^2 + \frac{1}{4}\beta\vec{P}^4 + \frac{1}{6}\gamma\vec{P}^6 + \dots \quad (2.7)$$

Burada  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sıcaklığa bağlı katsayılarıdır. Kristalin serbest enerjisi  $F(\vec{P}, T)$ 'nin, kutuplanmanın yönelimine göre  $\vec{P} \rightarrow -\vec{P}$  dönüşümü altında değişmez kalması gerektiğinden, tek kuvvetli terimler Taylor serisi açılımında bulunmamaktadır. Bu teorik yaklaşım kristalin paraelektrik ve ferroelektrik durumda bulunduğu bütün sıcaklıklar için uygulanabilir.

Kristale harici bir elektrik alan ( $\vec{E}$ ) uygulandığında serbest enerji aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$F(\vec{P}, T) = \frac{1}{2}\alpha\vec{P}^2 + \frac{1}{4}\beta\vec{P}^4 + \frac{1}{6}\gamma\vec{P}^6 - \vec{E}\vec{P} \quad (2.8)$$

Kristalin denge durumu serbest enerjinin kutuplanmaya göre değişiminin sıfır ve serbest enerjinin en düşük olduğu duruma karşılık gelmektedir.

$$\frac{\partial F(\vec{P}, T)}{\partial \vec{P}} = 0 \quad (2.9)$$

Buna göre kutuplanmanın fonksiyonu olarak elektrik alan aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\vec{E} = \alpha \vec{P} + \beta \vec{P}^3 + \gamma \vec{P}^5 \quad (2.10)$$

Elde edilen elektrik alanın kutuplanmaya göre değişim fonksiyonunda, kutuplanmanın sıfır olduğu nokta dielektrik duygunluğun tersine karşılık gelmektedir.

$$\left( \frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{P}} \right)_{P=0} = \frac{1}{\chi} = \alpha \quad (2.10)$$

$\alpha$  Parametresinin faz geçiş sıcaklığı civarında sıcaklık bağılılığı  $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$  şeklinde olup, dielektrik duygunluk aşağıdaki gibi elde edilir.

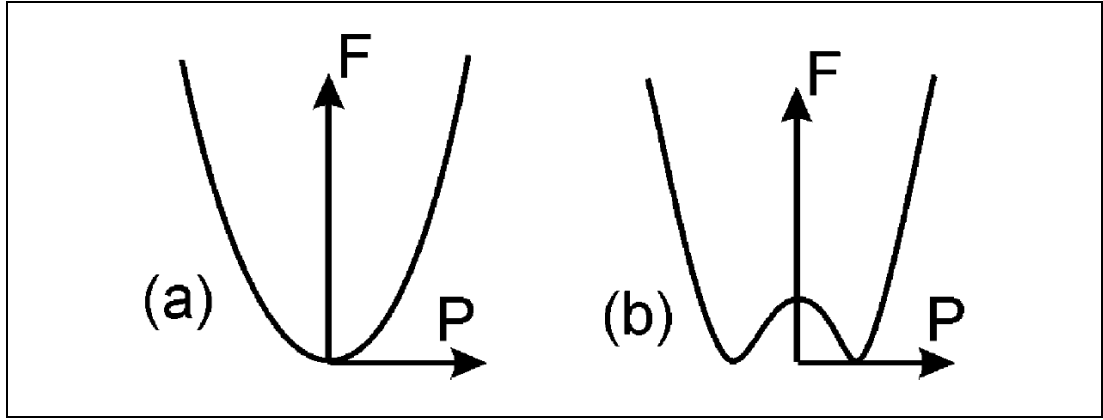
$$\frac{1}{\chi} = \alpha_0(T - T_0) \quad (2.11)$$

Curie-Weiss yasası olarak bilinen bu ifade  $T > T_0$  ( $T_0$  Curie-Weiss sıcaklığı) durumunda, paraelektrik fazda bulunan çoğu ferroelektrik malzeme için geçerlidir.  $\alpha$  Parametresi için doğrusal bir sıcaklık bağıntısı bulunmamakla birlikte, serbest enerji için aşağıdaki gibi genel bir ifade yazılabilir.

$$F(\vec{P}, T) = \frac{1}{2} \alpha_0(T - T_0) \vec{P}^2 + \frac{1}{4} \beta \vec{P}^4 + \frac{1}{6} \gamma \vec{P}^6 - \vec{E} \vec{P} \quad (2.12)$$

Şekil 2.6'da kutuplanmanın fonksiyonu olarak serbest enerjinin grafiği paraelektrik ( $T > T_0$ ) ve ferroelektrik ( $T < T_0$ ) fazlar için gösterilmektedir. Bütün ferroelektrik malzemeler için  $\alpha_0$  ve  $\gamma$  parametreleri pozitiftir. Serbest enerji eğrilerinin bu iki şekil arasındaki geçişinin doğasını  $\beta$  katsayı belirlemektedir.  $\beta$  Katsayısının sıfırdan büyük olduğu durumda, paraelektrik fazdan ferroelektrik faza geçiş sürekli olurken, sıfırdan küçük olduğu durumda süresiz ferroelektrik faz geçişi

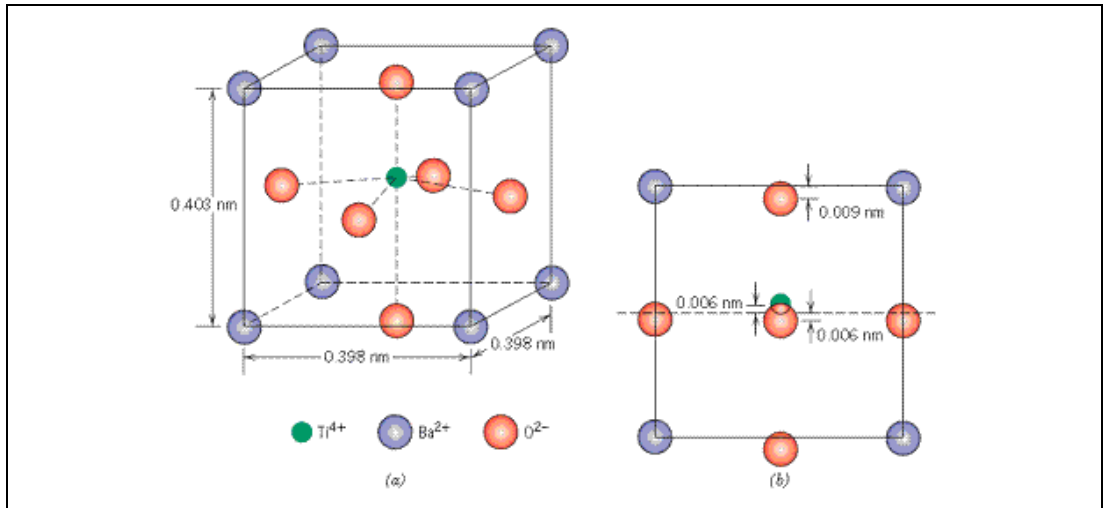
gerçekleşmektedir. Faz geçişleri birinci tür, ikinci tür, oranlı ve oransız faz geçişleri olarak sınıflandırılmaktadır [23].



Şekil 2.6: Serbest Enerji'nin a) Paraelektrik ve b) ferroelektrik malzemelerde kutuplanmaya göre değişimi.

### 2.2.2. BaTiO<sub>3</sub> Kristalinin Genel Özellikleri

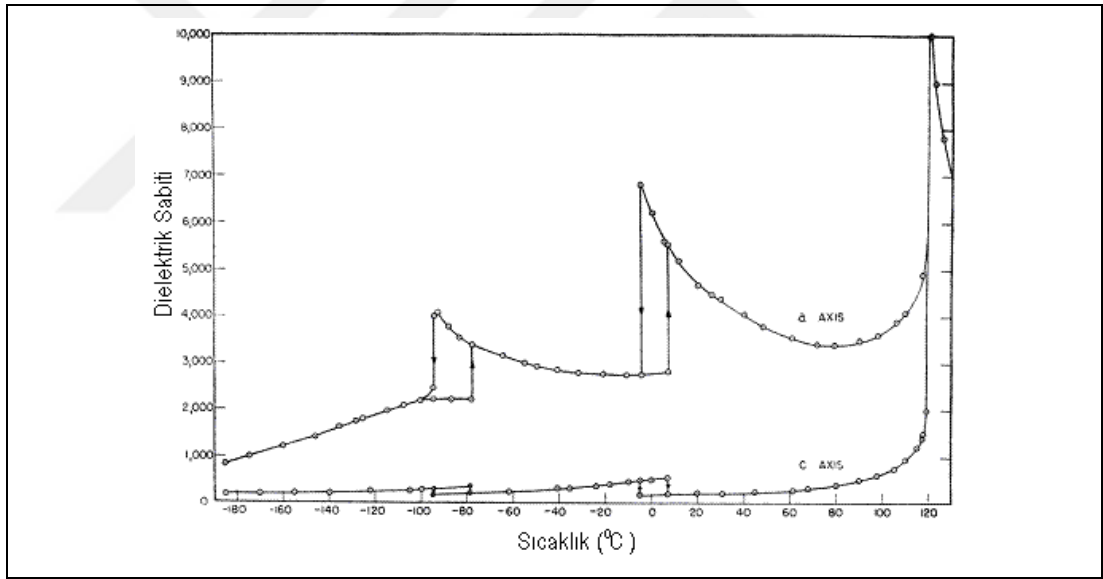
Ferroelektrik malzemeler ailesinin en iyi bilinen üyesi olan BaTiO<sub>3</sub> kristali için kendiliğinden kutuplanma Şekil 2.7'de gösterildiği gibi Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> ve O<sup>2-</sup> iyonlarının birim hücre içerisindeki yerleşimlerinin sonucu olarak ortaya çıkar.



Şekil 2.7: BaTiO<sub>3</sub> birim hücresi a) İzometrik görünüş b) önden görünüş.

Oda sıcaklığında tetragonal simetriden birim hücrenin köşelerine Ba<sup>2+</sup> iyonları yerleşmiştir. Dipol momenti Şekil 2.7 b'de görüldüğü gibi O<sup>2-</sup> ve Ti<sup>4+</sup> iyonlarının birbirine göre bağıl yer değiştirmeleri sonucunda oluşur. O<sup>2-</sup> iyonları birim hücrenin

yüzey merkezlerinden dikey olarak biraz aşağısında yerleşmişken,  $Ti^{4+}$  iyonları birim hücrenin merkezinin biraz yukarısında yer almaktadır. Böylece birim hücrede kalıcı elektriksel dipol oluşmuş olur. Baryum titanat için ferroelektrik Curie sıcaklığı  $T_c$   $120^{\circ}C$ 'dir ve bu sıcaklığın üstüne çıkıldığında birim hücre kübik yapıya geçer.  $Ba^{2+}$  köşelerde,  $O^{2-}$  yüzey merkezlerinde ve  $Ti^{4+}$  kübik hücrenin merkezinde yer alır. Bu durumda malzeme perovskite kristal yapısına sahip olur ve ferroelektrik davranış ortadan kalkarak, malzeme paraelektrik faza geçer [24].  $BaTiO_3$  kristali  $120^{\circ}C$ 'nin altında üç farklı ferroelektrik faza sahiptir. Bunlardan birincisi yukarıda bahsedilen tetragonal yapı, ikincisi  $5^{\circ}C$  civarında geçiş yaptığı ortorombik yapı ve son olarak  $-90^{\circ}C$ 'de geçiş yaptığı trigonal yapıdır. Her bir ferroelektrik faz için kutuplanma eksenleri sırasıyla [001], [011] ve [111] dir [25]. Şekil 2.8'de  $BaTiO_3$  kristalinin a ve c eksenleri için dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntısı gösterilmektedir. Dielektrik sabitinin pik yaptığı noktalar faz geçiş sıcaklıklarına karşılık gelmektedir [26,27].



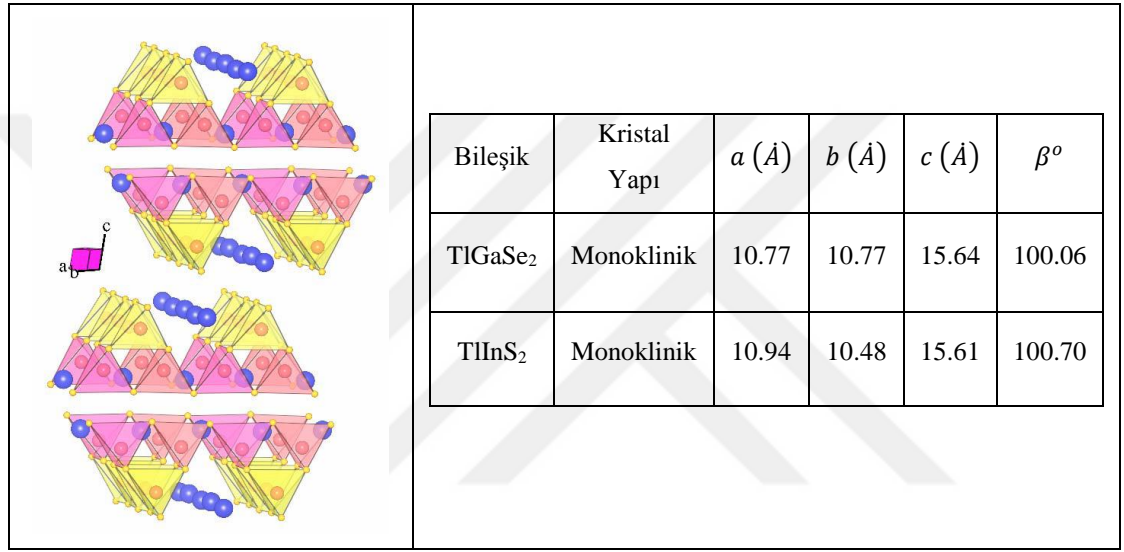
Şekil 2.8:  $BaTiO_3$  kristalinin a ve c eksenleri için dielektrik sabitinin sıcaklık bağıntısı.

### 2.2.3. $TlGaSe_2$ ve $TlInS_2$ Kristallerinin Faz Geçiş Özellikleri

Genel formülü  $Tl(AB_2)$  olarak ifade edilen, katmanlı yapılı  $TlGaSe_2$  ve  $TlInS_2$  bileşikleri ferroelektrik ve yarıiletken özellikleri bir arada barındırmasının yanında ardışık yapısal faz geçişleriyle sürekli bir ilgiye sahip olmuştur. 1963 yılında sentezlenmelerinin ardından 20 yıl boyunca yarıiletken olarak incelenen kristaller,

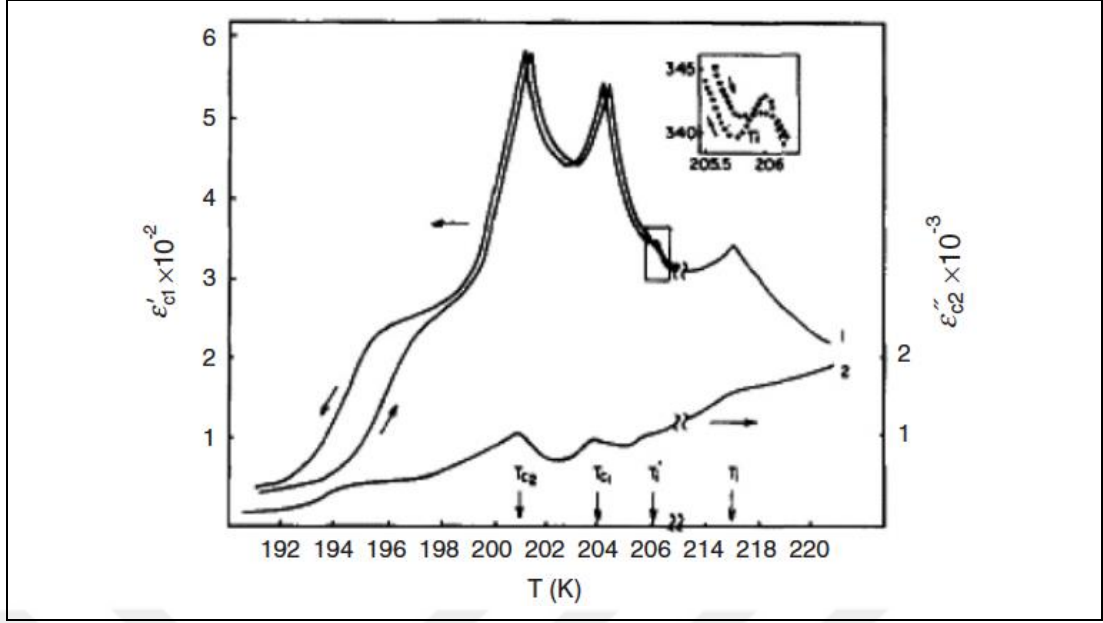


dielektrik özelliklerinin geniş sıcaklık aralığında incelenmesiyle ferroelektrik özellik gösterdikleri ortaya çıkarılmıştır [28]. Kristallerin yapısal faz geçişlerinin doğasının anlaşılması için birçok yöntemle incelenmiş olup soğutulma esnasında TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> kristallerinin oransız (Incommensurate-IC) ve oranlı (Commensurate-C) ferroelektrik fazlara geçişlerini içeren bir dizi ardışık faz geçişine uğradığı ortaya çıkarılmıştır [29-32]. TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> kristalleri ardışık faz geçiş sıcaklıklarının üstünde Şekil 2.9’da gösterildiği gibi monoklinik yapıli paraelektrik fazda olup C<sub>2h</sub><sup>6</sup> grup simetrisine sahiptir [33].

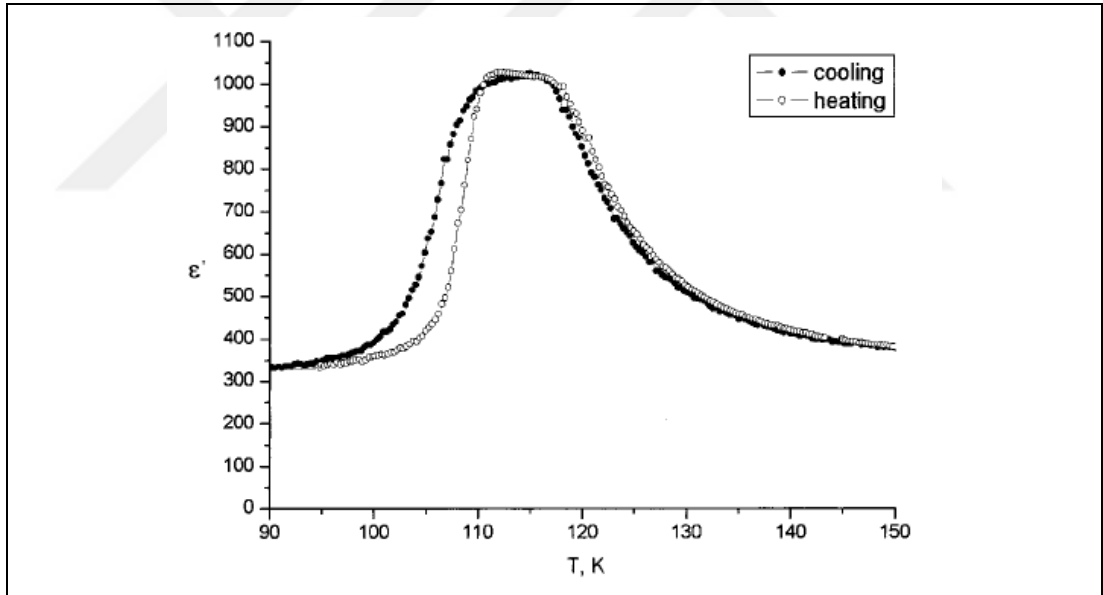


Şekil 2.9: Tl(AB<sub>2</sub>), (A=In, Ga, B=Se, S) katmanlı yapıli bileşiklerin paraelektrik fazdaki kristal yapısı ve örgü sabitleri.

Şekil 2.10 ve 2.11’ da sırasıyla TlInS<sub>2</sub> ([34]) ve TlGaSe<sub>2</sub> ([31]) kristallerinin dielektrik katsayılarının sıcaklık bağılıkları gösterilmektedir. IC faza geçiş sıcaklıkları sırasıyla  $T_i = 216$  K ve 120 K olup,  $\vec{q}_i = (\delta, \delta, 0.25)$  dalga vektörüyle karakterize edilen Brillouin bölgesinde yumuşak mod yoğunlaşması eşliğinde meydana gelir. Burada  $\delta$  oransızlık parametresi olup değeri 0.012’dir. Sırasıyla 201 K ve 107 K sıcaklıklarında  $\delta$ ’nın sıfıra düşmesiyle TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> kristalleri yapısal faz geçişine uğrayarak  $\vec{q}_i = (0, 0, 0.25)$  dalga vektörü ile oranlı ferroelektrik faza geçer [35]. Bunlara ek olarak TlInS<sub>2</sub> kristali 216 K ve 201 K arasında iki farklı faz geçişine uğrar. Bunlardan birincisi 206 K sıcaklığında oransız faza geçiş olup oransızlık parametresi belirlenememiştir. İkincisi ise 204 K sıcaklığındaki kilitlemeli faz geçişi olarak bilinen antipolar fazdaki oransız faz geçişidir [36].



Şekil 2.10: TIInS<sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.



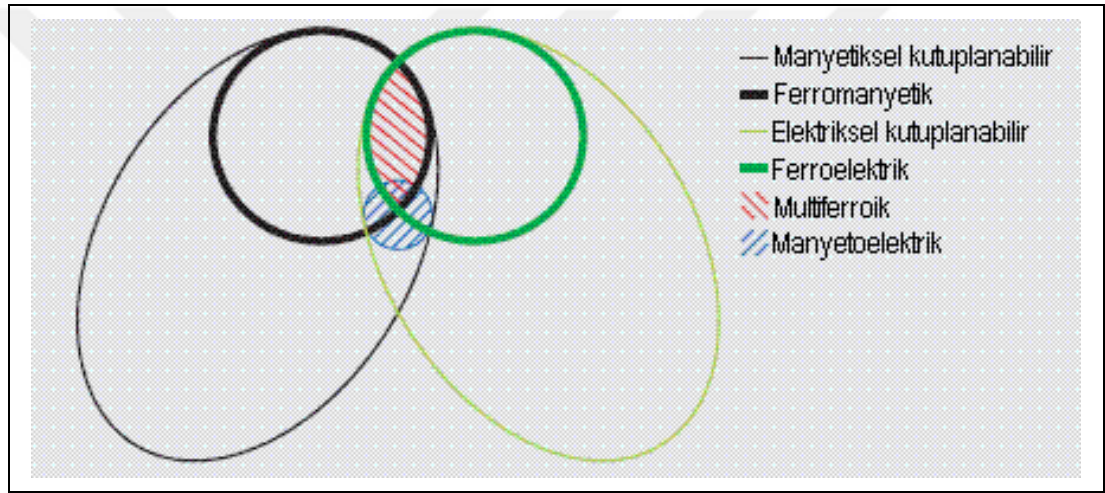
Şekil 2.11: TIGaSe<sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.

### 2.3. Multiferroik ve Manyetoelektrik Malzemeler

Ferromanyetik, ferroelektrik ve ferroelastik gibi temel ferroik düzenlerden en az ikisini bir arada barındıran malzemeler multiferroik olarak adlandırılmaktadır. Multiferroik terimi ilk defa H. Schmid tarafından 1994 yılında öne sürülmüştür. Günümüzde multiferroik malzemeler üzerindeki eğilim yüksek manyetoelektrik

etkileşmeleri ile olası çok fonksiyonlu uygulamaları açısından ferromanyetik ve ferroelektrik özelliklerin birleştirilmesi yönünde ilerlemektedir.

Manyetoelektrik etki, harici bir elektrik alan ile mıknatıslanmanın tahriki veya harici bir manyetik alan ile elektriksel kutuplanmanın tahriki olarak tanımlanmaktadır. Manyetoelektrik etkileşmeler manyetik ve elektriksel düzen parametrelerinin bulunduğu herhangi bir ortamda ortaya çıkabilmektedir. Bu etkileşmeler doğrudan bu iki düzen parametresi arasında ortaya çıkabildiği gibi, malzemelerdeki gerilmeler aracılığıyla dolaylı olarak da oluşabilmektedir. Şekil 2.12’de manyetik ve elektriksel kutuplanabilir malzemeler arasında ortaya çıkan, multiferroik malzemeler ile manyetoelektrik malzemeler arasındaki ilişki gösterilmektedir [27].



Şekil 2.12: Multiferroikler ve Manyetoelektrikler arasındaki ilişki.

Ferromanyetik malzemeler, paramanyetik ve antiferromanyetik malzemeler gibi manyetik olarak kutuplanabilir malzemelerin alt grubudur. Ferroelektrik malzemeler ise elektriksel kutuplanabilir malzemelerin alt grubunda yer almaktadır. Bu iki ferroik malzeme grubunun kesiştiği bölge (kırmızı renkle taralı alan) multiferroik malzemeleri temsil etmektedir. Manyetoelektrik etkileşmeler (mavi taralı) ise manyetik ve elektriksel kutuplanabilir malzemelerin birleşiminin tamamında ortaya çıkabilmektedir. Bu iki grubun kesiştiği bölgedeki malzemeler multiferroik-manyetoelektrik malzemeler olarak adlandırılmaktadır [37].

Multiferroik manyetoelektrik malzemelerin en gözde olası kullanım alanı, her ne kadar henüz ticari olarak kullanımlarına uzak olsak da, akım yerine elektrik alan ile mıknatıslanmanın değiştirildiği çok durumlu manyetik bilgi depolama birimleridir. Günümüz kalıcı manyetik veri depolama aygıtları kabaca, dairesel bir disk üzerindeki

ferromanyetik ince film tabakası yüzeyinde, yönlendirilmiş mıknatıslanma bölgelerinin oluşturulması ve istenildiğinde okunması şeklinde çalışmaktadır. Bilginin yazılması ve okunması, yazıcı kafa olarak adlandırılan çok küçük boyutlu bir elektromıknatıs ve mıknatıslanma yönelimine göre farklı direnç değerine sahip okuyucu kafa ile yapılmaktadır. Mıknatıslanmanın dar bölgelere yazılmasında herhangi bir engel yokken okunması söz konusu olduğunda okuyucu kafalarda kullanılan dev manyetodirenç (GMR) etkili malzemelerin geliştirilmesiyle, bilgi depolama kapasitesi geçtiğimiz 15 yılda yaklaşık 6000 kat artmıştır. Fakat bu gelişmelere rağmen daha küçük boyutlara inildiğinde, komşu manyetik bitlerin (domenlerin) birbirleri arasındaki etkileşimler sonucu bilgi depolama birimlerinde kararsızlıklar oluşmaktadır. Ayrıca mıknatıslanma yönünün değiştirilmesi, yüksek akım yoğunlukları oluşturulan manyetik alan ile yapıldığından enerji tüketiminin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu doğrultuda manyetik bitlerin akım yerine elektrik alan ile yönlendirilebilmesi gelecek nesil bilgi depolama birimlerinin temel elemanları olacaktır. Bir diğer kullanım alanı FMR tabanlı elektronik devre elemanları olup manyetik alan ile rezonans frekansının ayarlanması bu cihazların geniş frekans bölgesinde kullanımlarına olanak sağlamaktadır. Bu tip malzemeler yaygın olarak radar ve hava araçlarında kullanılmaktadır. Rezonans frekansının ayarlanması manyetik alan ile yapıldığından bu cihazlarda boyut faktörü yer kaplayan elektromıknatıslara bağlıdır. Bu tip cihazlarda rezonans frekansının elektrik alan ile kontrolü hem daha hızlı ve küçük, hem de daha az enerji tüketen cihazların üretilmesine imkân sağlamaktadır [38,39].

### 2.3.1. Manyetoelektrik Etki

Manyetoelektrik etki bir kristalde geleneksel olarak, Landau teorisiyle incelenir. Sistemin serbest enerjisi, uygulanan manyetik alan  $\vec{H}$  'nin  $i$  bileşeni  $H_i$  ve uygulanan elektrik alan  $\vec{E}$  'nin  $i$  bileşeni  $E_i$  cinsinden yazılmasıyla elde edilir [37].

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j \\
 - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

Burada  $P_i^S$  ve  $M_i^S$  kendiliğinden kutuplanma ve mıknatıslanmayı ifade etmektedir. Serbest enerjinin elektrik alana göre türevi kutuplanmayı ve manyetik alana göre türevi mıknatıslanmayı verir.

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \beta_{ijk} H_j E_k + \dots \quad (2.14)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} E_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (2.15)$$

Burada  $\varepsilon_{ij}$  elektriksel geçirgenliğin tensör bileşeni,  $\mu_{ij}$  manyetik geçirgenliğin tensör bileşeni ve  $\alpha_{ij}$  doğrusal manyetoelektrik katsayı tensörüdür. Doğrusal manyetoelektrik katsayı manyetik alan ile kutuplanmanın, elektrik alan ile mıknatıslanmanın değişimini karakterize etmektedir. Bunun yanı sıra manyetoelektrik etkileşmelerin nispeten zayıf olarak ortaya çıktığı  $\beta_{ijk}$  ve  $\gamma_{ijk}$  tensörleri doğrusal olmayan manyetoelektrik katsayılarıdır. Manyetoelektrik katsayının belirlenmesi üzerindeki çalışmalar potansiyel uygulamaları açısından doğrusal manyetoelektrik özelliklerin belirlenmesi üzerinde yoğunlaşmakta ve genellikle doğrusal manyetoelektrik etki gösteren malzemeler manyetoelektrikler olarak adlandırılmaktadır [40]. Manyetoelektrik etkinin doğrusal olmayan bileşenleri manyetik düzenin olmadığı herhangi bir malzemede ortaya çıkabilmekte ve bu katsayıların da belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [41]. Doğrusal manyetoelektrik davranış  $\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj}$  ifadesi ile sınırlandırılmış olup geçirgenliklerin yüksek olduğu ferromanyetik ve ferroelektrik malzemelerin birleşiminden oluşan multiferroik malzemelerde yüksek oranlarda oluşabileceği öngörülmektedir [37]. Manyetoelektrik malzemelerin olası teknolojik uygulamaları açısından, ferroelektrik ve ferromanyetik düzenler arasındaki etkileşimi artıran genel mekanizmaların saptanması büyük önem arz etmektedir. Gelişen üretim teknikleri ile yüksek manyetoelektrik etkileşmenin oluşabileceği ferroelektrik ve ferromanyetik faz geçiş sıcaklıklarının birbirine yakın malzemeler üretilebilir. Böylece elektrik alan ile mıknatıslanmanın ve manyetik alan ile kutuplanmanın değişim oranı artırılabilir [42].

Manyetoelektrik etki uygulanan dış alanlar sonucunda tetiklenebildiği gibi herhangi bir alan uygulanmadan da ortaya çıkabilmektedir. Kendiliğinden ferroelektrik düzen ve manyetik momentin olduğu bu tür malzemeler,

ferroelektromanyetler olarak adlandırılmaktadır. Manyetoelektrikler ile ferroelektromanyetler arasında ME etkileşim enerjisi açısından büyük fark bulunmaktadır [27,41].

Manyetoelektrik etkinin kristal simetrisine bağlı olarak ortaya çıkabileceği ilk olarak 1894 yılında Pierre Curie tarafından önerilmiştir. Antiferromanyetik  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kristalinde manyetoelektrik etkinin oluşabileceğinin teorik olarak açıklanmasının hemen ardından 1961 yılında Astrov tarafından deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bu gelişmeler manyetoelektrikler üzerindeki ilgiyi uyandırsa 40 yıl boyunca bu konuda yapılmış çalışmalar çok kısıtlı sayıda kalmıştır. 2000'li yılların başında keşfedilen  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$  ve  $\text{BiMnO}_3$  gibi bazı antiferromanyetik malzemelerin aynı zamanda elektriksel kutuplanmaya da sahip olduğunun ortaya çıkarılması ile ME malzemeler üzerindeki ilgiyi önemli derecede artırmıştır [9], [37].

### 2.3.2. Manyetoelektrik Etkileşmelerin Mikroskobik Modelleri

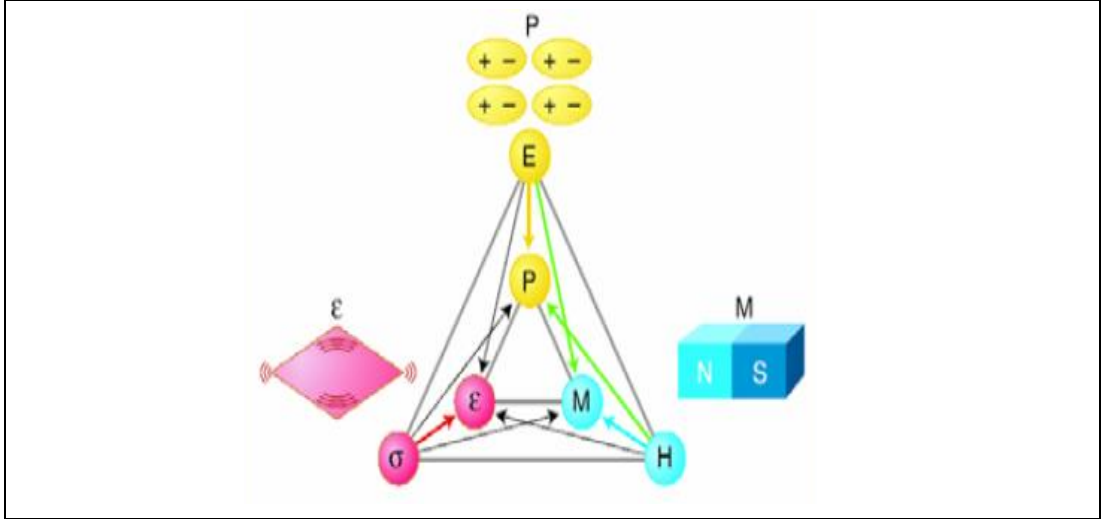
Manyetoelektrik etkileşmelerin büyüklüğünün öngörülebilmesi için ME davranışın mikroskobik boyutlardaki yapısı aşağıda listelenen temel etkileşmeler üzerinden incelenmektedir. İşaret ve şiddet olarak farklılıklar gösteren bu etkileşmelerin iyi anlaşılması, yüksek ME etki gösteren malzemelerin üretiminde ve uygulanmasında son derece önemlidir [43].

- Tek-iyon anizotropi etkileşmesi: İyonların konumunun, elektrik alan etkisi ile ligandlarına göre yer değiştirmesiyle, anizotropi ve bölgesel simetrilerinin değişmesine yol açmaktadır.
- Süper değiş-tokuş: Zıt yüklü iyonların elektrik alan etkisi ile birbirine ters yer değiştirmeleri sonucunda elektron dalga fonksiyonları ve yörünge yapılarının değişmesi, değiş-tokuş integralini ve enerjilerini de değiştirmektedir.
- Manyetik moment etkileşmeleri: Manyetik momente sahip iyonların, piezoelektrik yer değiştirmeler sonucunda birbirinden farklı şekilde yer değiştirmeleri ile oluşan ME etkileşmedir.
- Zeeman enerjisinin değişimi: Uygulanan harici bir elektrik alanın dalga fonksiyonları ve kristal alanlarını değiştiren bölgesel distorsiyonları tetiklemeyle spektroskopik yarıma faktörü  $g_0$ 'ın değeri değişebilir. Dalga

fonksiyonun değişmesi, elektronların çekirdek etrafındaki denge konumlarından farklı bir noktaya geçmesiyle oluşan elektronik kutuplanma olarak düşünülebilir. Bu durum manyetik momentler üzerindeki yörüngesel katkıları değiştirmekte ve dolayısıyla  $g_0$  değeri değişebilmektedir.

### 2.3.3. Manyetoelektrik Kompozit Malzemeler

60'lı yılların başından itibaren multiferroik kristaller yoğun şekilde incelenmiştir. Oda sıcaklığında çok az sayıda malzeme, manyetoelektrik özellik sergilemiş olup pratik uygulamalar için multiferroik tek kristal yapıları malzemelerde manyetoelektrik etki kullanılamayacak kadar küçük kalmıştır [9]. Ancak, daha sonra araştırmalarda ME etkiler gösterecek yapay ferroelektrik ve ferromanyetik heteroyapıların üretilebileceği ortaya koyulmuştur [44]. Bu tip yapılarda en önemli olgu manyetik ve elektriksel özellikleri birbirine bağlayan başka bir aracı etkinin olmasıdır. Güçlü ME etkisinin, güçlü magnetostriksiyon ve piezoelektrik özelliklere sahip ferromanyetik ve ferroelektrik elemanlardan oluşan kompozit yapılarda mevcut olduğu görülmüştür [45]. Şekil 2.13'te manyetik ve elektrik özellikler arasında gerilme etkileri aracılığıyla gerçekleşen manyetoelektrik çiftlenimin oluşum mekanizması şematik olarak gösterilmektedir. Burada elektrik alan etkisiyle kutuplanma (sarı), manyetik alan etkisi ile mıknatıslanma (turkuaz) ve basınç etkisi ile gerilme (pembe) gösterilmektedir. Siyah renkli oklarla çizilen çapraz etkileşimlerden elektrik alan ile gerilme ve basınç etkisi ile kutuplanma oluşan malzemeler sırasıyla elektrostriktif ve piezoelektriklerdir. Benzer şekilde manyetik alan ile gerilme ve basınçla mıknatıslanma oluşan malzemeler manyetostriktif ve piezomanyetik olarak bilinmektedir. Yeşil oklarla gösterilen, manyetik ve elektrik özelliklerin çapraz etkileşiminin ortaya çıktığı malzemeler ise manyetoelektrik olarak adlandırılmaktadır. Keşfedilmelerinin ardından incelen tek fazlı manyetoelektrik malzemelerde çiftlenim katsayısı kullanılamayacak kadar küçük kalmıştır. Bunun nedeni Hill tarafından, ferroelektrik düzenin oluşumu ve kutuplanmayı oluşturan iyonların merkezden kayma özelliğinin, manyetik düzenin oluşumu için şart olan kısmen dolmuş d seviyesine sahip iyonlar için geçersiz olduğu şeklinde açıklanmıştır [10].



Şekil 2.13: Manyetoelektrik etki oluşumunun bileşenleri.

Manyetoelektrik çiftlenimin, piezoelektrik ve manyetostriktif özellikleri bir arada barındıran iki fazlı malzemelerde, gerilme etkileşmeleri aracılığıyla yüksek mertebelerde oluşabileceği, 1972 yılında Van Suchtelen tarafından önerilmiştir. Buna göre bu kompozit malzemelerde manyetoelektrik etki, tensör özelliklerin çarpımı şeklinde mekaniksel olarak ortaya çıkar. Harici manyetik alan altında piezoelektrik ve manyetostriktif fazları içeren kompozit bir malzemede  $S$  gerinim olmak üzere, piezomanyetik katsayı  $e^m$  ve piezoelektrik katsayı  $e$  Denklem 2.16'daki gibi ifade edilir. Buradan hareketle iki fazlı kompozit malzemeler için kutuplanmanın manyetik alan ile değişimini ifade eden Denklem 2.17 türetilir. Bu sonuç kompozit malzemelerde manyetoelektrik etkileşmelerin gerilmeler aracılığıyla aktarılabileceğini göstermektedir.

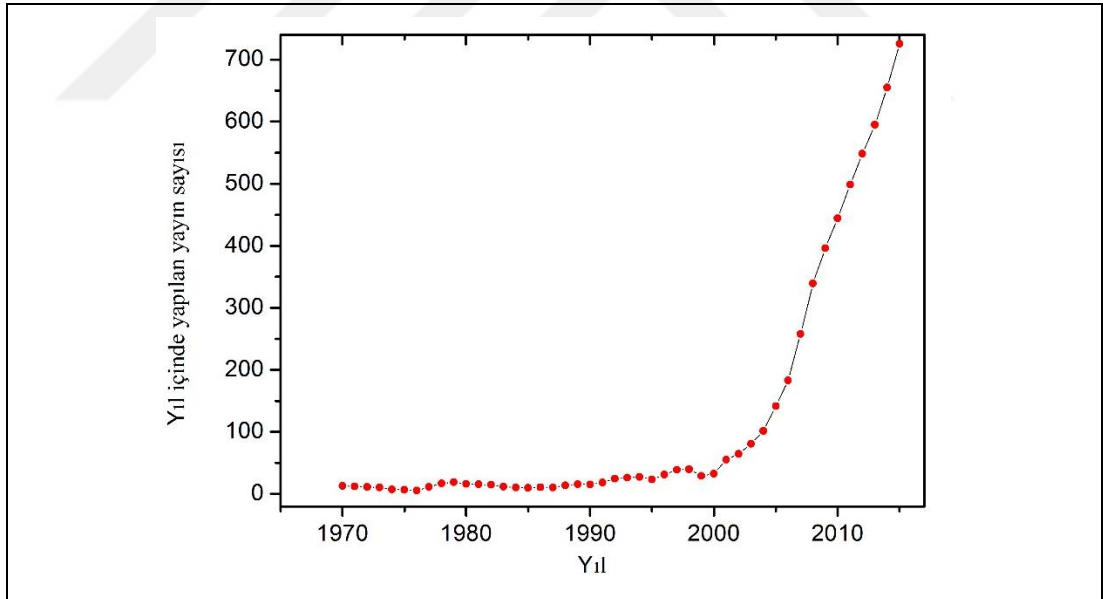
$$\frac{\partial S}{\partial H} = e^m \quad , \quad \frac{\partial P}{\partial S} = e \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \alpha = k \cdot e^m \cdot e \quad (2.17)$$

Burada  $k$ , iki faz arasındaki etkileşim çarpanı olup değeri 0 ile 1 arasındadır.  $\alpha$  kompozit malzemenin manyetoelektrik etkileşme katsayısı olup, doğrudan manyetoelektrik etkileşme olmadan piezoelektrik ve manyetostriktif malzemelerin oluşturduğu kompozit yapılarda yeni bir özellik olarak ortaya çıkar. Manyetik ve elektriksel özellikler arasında çiftlenime sebep olan bu özellik elastik etkileşmeler



aracılığıyla oluşmakta ve yüksek piezoelektrik ve manyetostriktif katsayılı malzemeleri içeren kompozitlerde yüksek oranda gözlenebilmektedir [7]. Böylece, Van Suchtelen ve arkadaşları böyle özelliklere sahip olan ve ferroelektrik (piezoelektrik)  $BaTiO_3$  ile ferromanyetik (piezomagnetik)  $CoFe_2O_4$  (CFO) malzemelerini bir arada bulunduran kompozit yapı geliştirmişlerdir [11,46,47]. Bundan sonraki araştırmalar ferrit- $PbZrTiO_3/BaTiO_3$  kompozitler üzerinde yoğunlaşmıştır [47-50]. Bu malzemelerde elde edilen manyetoelektrik katsayının (0,13 V/cm.Oe), ilk tek fazlı manyeoelektrik malzeme olan  $Cr_2O_3$ 'ün 200 katı olmasına rağmen teoride öngörülen değerin %1-2'si oranında kalmıştır. Bu bulguların ardından her ne kadar bu malzemelere ilgi uyansa da üretim yöntemlerinin zorluğundan dolayı çalışmalar sınırlı sayıda kalmıştır. 90'lı yıllara gelindiğinde, Rusya'da sinterleme yöntemiyle, piezoelektrik ve parçacık yapıli ferritlerden oluşan seramik kompozitlerin üretilmesi düşük maliyetli olmaları sebebiyle manyetoelektrik malzemeler üzerindeki ilgiyi yeniden canlandırmıştır. Manyetoelektrik etki üzerinde yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı Şekil 2.14'te gösterilmektedir.



Şekil 2.14: Manyetoelektrik etki üzerine yazılmış makale sayısının yıllara göre dağılımı.

2000'li yılların başında nadir toprak elementleri ile demir alaşımı olan ( $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ ) Terfenol-D'nin yüksek manyetostriktif etkiye sahip olduğunun keşfi, manyetoelektrik kompozit malzemeler üzerindeki ilgiye ivme kazandırmıştır. Aynı dönemde matematiksel modelleme yöntemlerinin de gelişmesiyle, Terfenol-D ile piezoelektrik

malzemelerin katmanlı ve parçacıklı yapıları kompozit seramiklerinin yüksek manyetoelektrik çiftlenime sahip olacağı açıklanmıştır. Terfenol-D/PZT katmanlı yapıları kompozitlerinde 1V/cm.Oe mertebesinde manyetoelektrik katsayı ölçülmüştür. O güne kadar elde edilen ME katsayı değerlerinden çok büyük olması nedeniyle dev manyetoelektrik etki olarak adlandırılmıştır [7]. Daha sonraki araştırmalar ve geliştirmeler daha yüksek verimli yapıları elde edilmesi ve aynı zamanda mevcut yapıları aynı amaçlar için geliştirilmesi yönünde olmuştur. Genellikle, manyetostriktif-piezoelektrik katmanlı yapıları kompozitlerde ME katsayıları tek-fazlı ve parçacıklı kompozit malzemelerdekenden daha yüksek olduğu görülmüştür, [45,51-59].

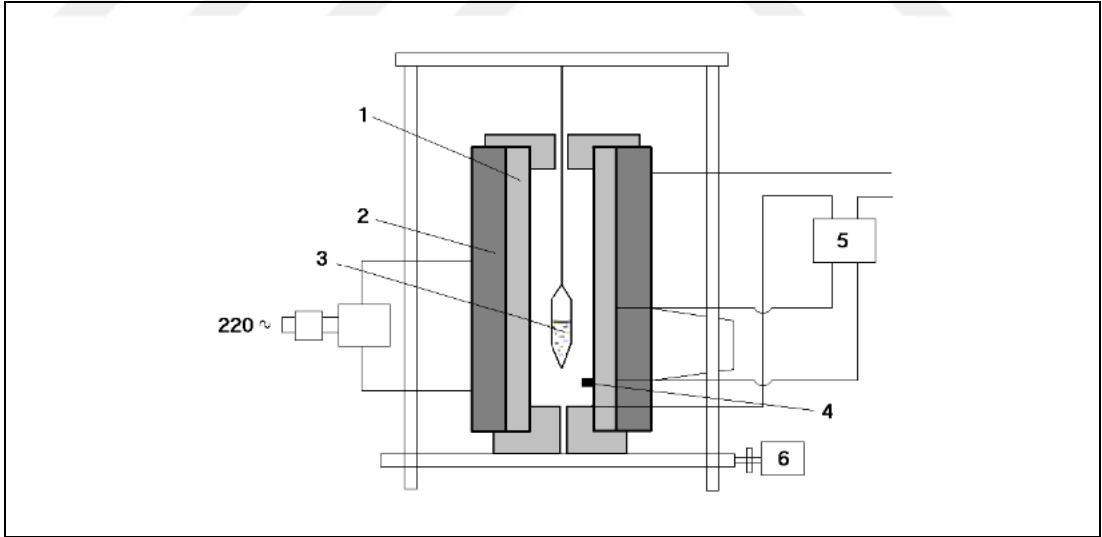
Genellikle manyetoelektrik etki ferroelektrik ve manyetik malzemelerin heteroyapılarının birleştirilmesi ile elde edilmektedir. Belirli özelliklere sahip heteroyapıların gerçekleştirilmesi sadece zor olmakla kalmayıp aynı zamanda uzun süreli ve çok aşamalı işlemler gerektirmektedir. Bu nedenle özellikle son zamanlarda yapay katmanların üretimi ve multiferroik özelliklerinin geliştirilmesi yönünde araştırmalar hızlanmıştır. Bu malzemeler tek kristal, kompozit, süperörgü veya çok katmanlı yapıları şeklinde yapılandırılmaktadır [60-64]. Süperörgü yapıları ferroelektrik ve ferromanyetik tabakalardan oluşmaktadır. Bunların alt örgülerinin herhangi birinde, bağımsız olarak bu özelliklerin birlikteliği gözlenmemektedir.

Katmanlı yapıları aygıtların bu şekilde incelenmesi ve geliştirilmesi sonucunda gelecekte manyetoelektrik etkilerin pratik uygulamaları daha belirgin ve yararlı hale gelecektir. Ancak aynı zamanda şunu da belirtmek gerekir ki, bu şekilde oluşturulan katmanlı yapıları etkinliği, boyut açısından sınırlanmış durumda olup küçük boyutlara indirilmelerinde zorluklar çıkmaktadır. Bu nedenle manyetoelektrik kompozit yapıları incelemelerinde ilerlemelerin devamına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında ferroelektrik tek kristallerin yüzey katmanında iyon implantasyonu yöntemiyle ferromanyetik granüler yapıları ince filmlerin oluşturulabileceği önerilmiştir. Ferroelektrik tek kristallerin bir yüzüne Fe ve Co iyonlarının implante edilmesiyle oluşturulan kompozit malzemelerde, hissedilir düzeyde manyetoelektrik etkileşmelerin olduğu ortaya çıkarılmıştır.

## 3. DENEYSEL TEKNİKLER

### 3.1. Katmanlı Yapılı Kristallerin Üretimi

İncelen katmanlı yapılı Talyum kalkojenleri  $TlInS_2$  ve  $TlGaSe_2$  tek kristalleri Azerbaycan Ulusal Akademisi Fizik Enstitüsü Optoelektronik Laboratuvarında Bridgman metodu ile büyütülmüştür (Şekil 3.1). %99.999 saflıktaki elementler kuvars bir ampul içerisine yerleştirilip oksitlenme olmaması açısından kuvars ampul vakumlanmıştır. Sıcaklık gradyanı olan özel bir fırın ile kristallerin erime sıcaklığına kadar sistem yavaşça ısıtılmıştır. Eriyen kristallerin birbirine karışmasının sağlanması için uygun sıcaklıkta iki gün kadar bekletilmiştir. Büyütme esnasında kuvars ampulün sıcaklık gradyanı içinde çekilme hızı 1.2 mm/saat olup bu işlem yaklaşık 15 günde tamamlanmıştır. Kristallerin büyüme sıcaklığı  $TlInS_2$  için  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  civarında iken  $TlGaSe_2$  için ise 850 K civarındadır. Kristaller katmanlı bir yapıda büyümekte olup katmanlar arası kuvvetler van der Waals bağlarından oluşmaktadır. Katmanlara paralel yönde ayrılmalara sebebiyle çok hassas yapıya sahiptirler [22].



Şekil 3.1: Bridgman metodu ile kristal büyütme sistemi (1. Ana ısıtıcı 2. Ek ısıtıcı 3. Kuvars tüp 4. Isı sensörü 5. Sıcaklık kontrol sistemi 6. Elektrometre).

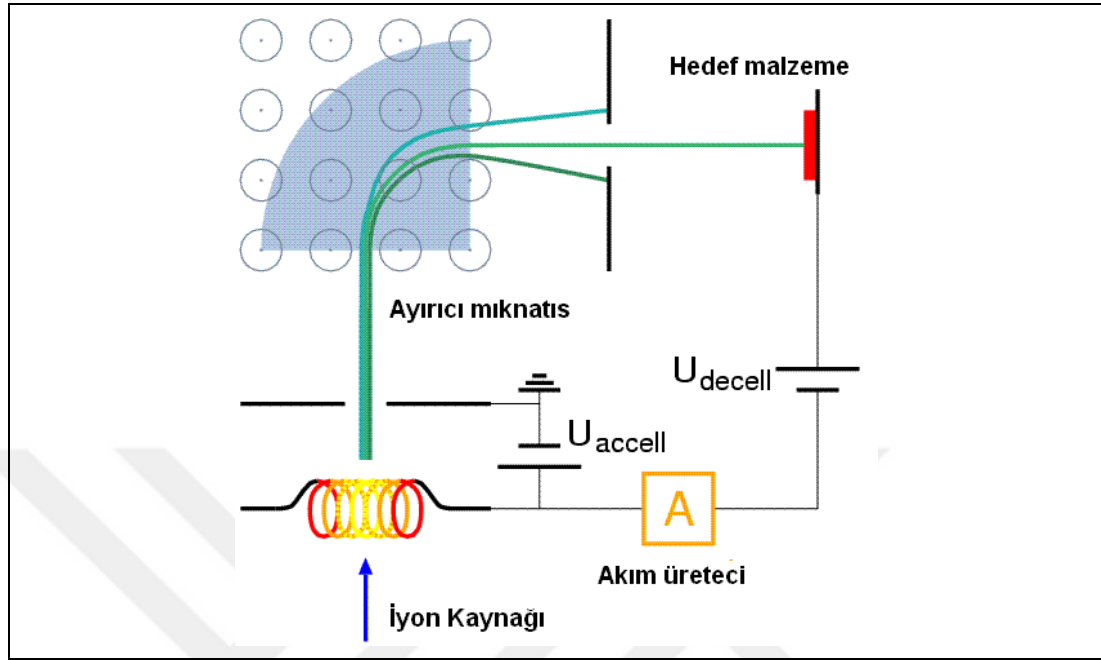
### 3.2. Granüler Yapılı Kompozitlerin Üretimi

Bu tez çalışmasında incelenen kompozit malzemelerin hazırlanması için gereken BaTiO<sub>3</sub> tek kristalleri 10×10×0.4 mm<sup>3</sup> boyutlarında Crystec GmbH firmasından temin edilmiştir. BaTiO<sub>3</sub> kristallerinin kalınlıkları 0,4mm olup yalnızca bir yüzeyine Fe iyonları 0,75×10<sup>17</sup> iyon/cm<sup>2</sup> dozunda implante edilmiştir. Bridgman yöntemi ile büyütülen TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> tek kristallerinin bir yüzeyine 0.5×10<sup>17</sup> iyon/cm<sup>2</sup>, 1.0×10<sup>17</sup> iyon/cm<sup>2</sup> ve 1.5×10<sup>17</sup> iyon/cm<sup>2</sup> dozunda Co iyonları ve 1.5×10<sup>17</sup> iyon/cm<sup>2</sup> dozunda Fe iyonları implante edilmiştir. İmplantasyon işleminde kullanılan iyon demetleri 40 keV enerjili ve 8 µA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuyla implante edilmiştir. İyon implantasyonu işlemi, oda sıcaklığında ve 10<sup>-5</sup> torr vakum seviyesinde iyon-demeti hızlandırıcısı ILU-3 kullanılarak yapılmıştır.

İyon implantasyonu malzemelerin yüzey yapısını değiştirmek için kullanılan yüksek teknolojiye sahip bir yöntemdir. Kaplama işlemlerine benzer bir yöntemdir, fakat malzemelerin yüzeyinde ek bir katman oluşturmaz. Yarıiletken malzemelerde katkıların oluşturulması için geliştirilmiş olup çoğunlukla bu doğrultuda kullanılmaktadır. İyon implantasyonu yönteminde malzemelerin yüzey yapısını ve kimyasını değiştirmek için yüksek enerjili iyon demetleri kullanılmaktadır. Yüzey sertliği, kimyasallara karşı dayanıklılık ve sürtünmenin azalması gibi birçok yüzey özelliği iyon implantasyonu ile sağlanmaktadır.

İyon implantasyon cihazı, implante edilecek element iyonlarının üretildiği iyon kaynağı, iyonlara yüksek enerji kazandırılan hızlandırıcı ve implante edilmek istenen malzemenin yerleştirildiği hedef haznesi bölümlerinden oluşmaktadır (Şekil 3.2). İyon implantasyonu parçacık ışımasının özel bir hali olup her bir iyon aslında tek bir atom veya molekül halindedir. Böylece iyon akımının uygulandığı süre boyunca parçacık hedef malzemeye implante edilir. İmplantasyon süresi boyunca uygulanan bu miktar doz olarak adlandırılır. İmplantate edilen parçacıkların oluşturduğu akım genellikle mikroamper mertebesinde olup doz miktarları 10<sup>16</sup>-10<sup>17</sup> iyon/cm<sup>2</sup> civarındadır. İyonlar 1 ile 10 keV arasındaki enerjilerle implante edildiğinde birkaç nanometre derinliğe nüfuz etmektedir. Genellikle 10 ile 500 keV arasında enerjilere sahip iyonların kullanılmasının yanı sıra 5 MeV gibi yüksek enerjili iyonların kullanılması da mümkündür. Fakat bunlar hedef malzeme büyük hasara yol açmaktadır. 10 ile 50 keV arasındaki enerjiye sahip olan iyonların nüfuz derinliği, iyon ve hedef malzemenin cinsine bağlı olarak 1 nanometre ile 1 mikrometre arasında değişmektedir. Bundan

dolayı iyon implantasyonu hedef malzemenin özellikle yüzey yapısını ve kimyasını değiştirmek için kullanışlı bir yöntemdir [65].



Şekil 3.2: İyon implantasyonu sisteminin şematik gösterimi.

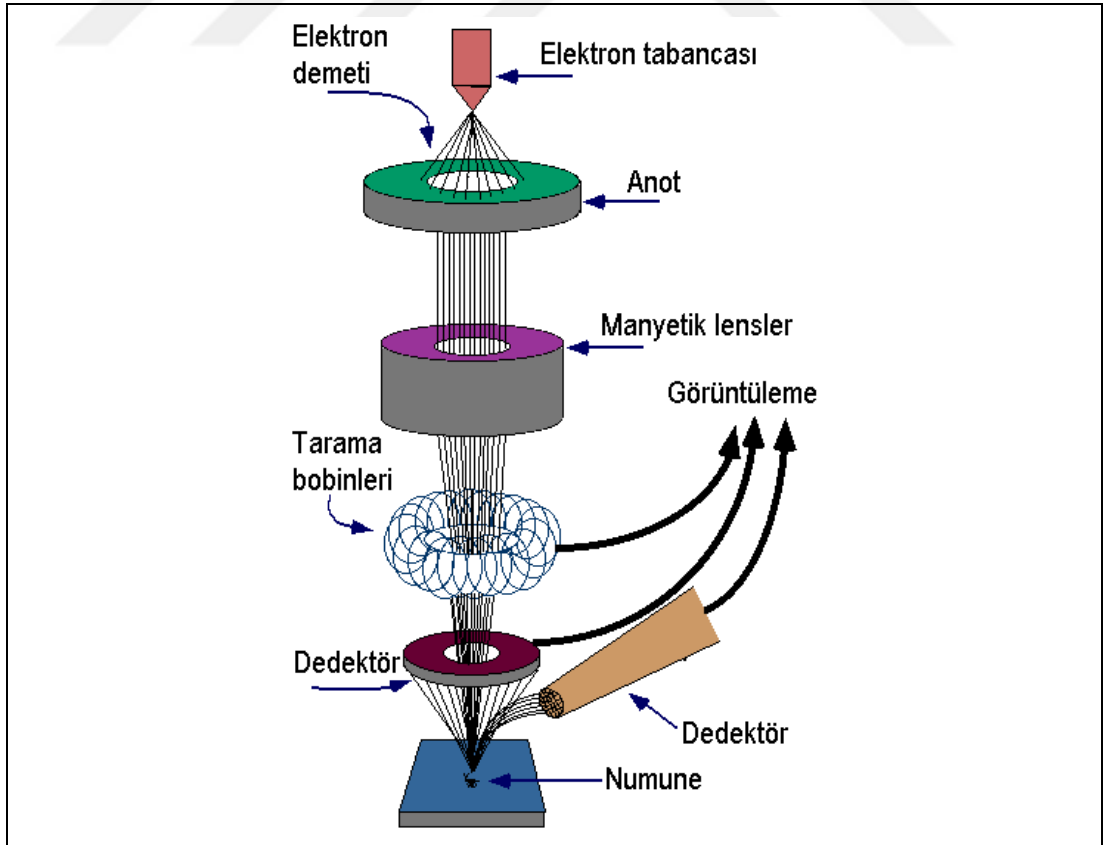
### 3.3. Yüzey Yapısı Görüntüleme Teknikleri

Bir yüzüne Fe iyonları implante edilmiş  $BaTiO_3$  kompozit yapıları kristalinin yüzey faz bileşiminin derinlik dağılımı, örnek kesitinden 300 kV hızlandırma potansiyeli ile çalışan FEI Titan Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak, parlak alan (Enerji Filtrelenmiş Geçirimli Elektron Mikroskobu (EFTEM)) görüntüleme yöntemi ile elde edilmiştir. Ayrıca her iki yüzeyden Rigaku Smartlab XRD cihazı ile x-ışını kırınımı ölçümleri yapılmıştır.

Co ve Fe iyonlarının implante edildiği  $TlGaSe_2$  ve  $TlInS_2$  katmanlı yapıları kristallerinin yüzey morfolojileri ve element bileşimleri Oxford INCA Energy 330 enerji ayırıcı X-ışını (EDX) spektrometrelili Zeiss EVO-50XVP taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek potansiyel fark altında hızlandırılmış elektron demeti ile numune yüzeyindeki atomlar arasında oluşan girişimlerden elde edilmektedir. Elektron demeti, numune yüzeyine odaklanarak yüzey taraması yapılır ve elde edilen girişimler çeşitli işlemlerden geçirilerek bir katot

ışınları tütünün ekranına düşürülür. Taramalı elektron mikroskobunda görüntünün alınması, incelenecek numune iyice kurutulduktan sonra yüksek vakum altında yapılmaktadır. İncelenen numune iletken değilse yüzeyine ince bir iletken tabaka (genellikle altın) kaplanır. Taramalı elektron mikroskobu Şekil 3.3'te gösterildiği gibi, optik kolon, numune haznesi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı manyetik lensler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Manyetik lens sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa vakum altında tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Şekil 3.3'te taramalı elektron mikroskobu şematik olarak gösterilmektedir [27].



Şekil 3.3: Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.

### 3.4. Manyetik Rezonans Ölçüm Tekniği

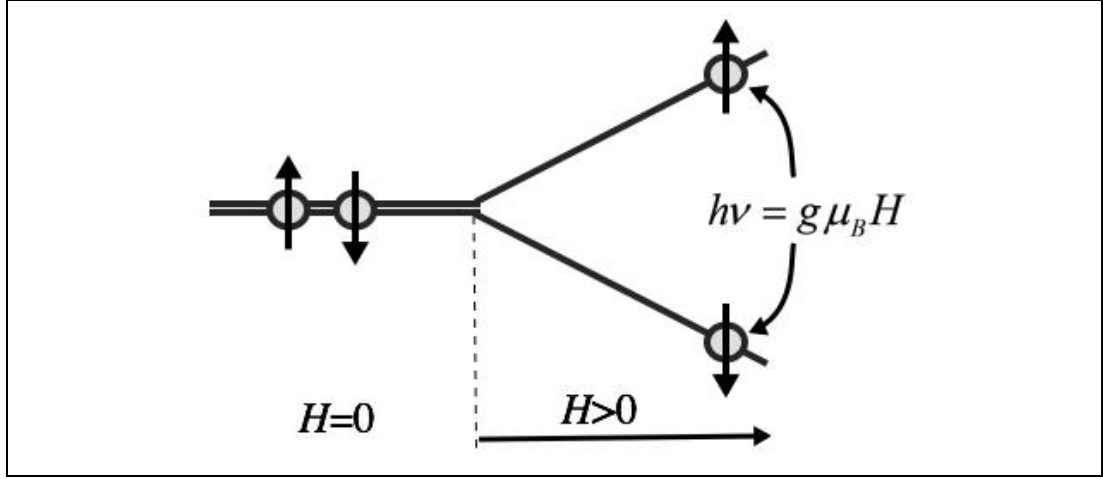
Fe ve Co iyonu implante edilmiş ferroelektrik tek kristallerin yüzey bölgesinde oluşan kompozit yapının Manyetik Rezonans özelliklerinin incelenmesi Bruker EMX Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana çok duyarlı olan paramanyetik atomların manyetik enerji seviyeleri, kendini çevreleyen atomların etkisiyle şekillenmektedir. EPR spektroskopi tekniği, paramanyetik atomları çevreleyen kristal alanlarının simetrisi ile ilgili vermiş olduğu bilgilerle, atomik boyutta yapılan araştırmaların vaz geçilmez tekniği olarak birçok alanda uygulanmaktadır. Dışarıdan uygulana  $H$  manyetik alanı ile elektronun manyetik momenti arasındaki etkileşme aşağıdaki Hamiltoniyen ile temsil edilir.

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = g_0 \mu_B H m_s \quad (3.1)$$

Burada  $g_0$  spektroskopik yarıma faktörü,  $\mu_B$  Bohr magnetonu ve  $m_s$  spin açısıl momentumudur. Homojen bir manyetik alanda serbest elektronun spin açısıl momentumu  $\pm \frac{1}{2}$  değerlerine sahiptir ve bu da spinin alanla aynı veya zıt yönelmesine karşılık gelir. Bu iki yöneliş, değerleri  $\pm \frac{1}{2} g_0 \mu_B H$  olan elektron Zeeman enerji düzeyleridir. Buna göre iki Zeeman düzeyi arasında geçiş olması için rezonans koşulu

$$h\nu = g_0 \mu_B H \quad (3.2)$$

dir. Rezonans durumu  $H$  doğru akım manyetik alanında bu alana dik bir mikrodalga alanı ile sağlanır. Yani iki Zeeman enerji düzeyindeki spinlerin Boltzmann dağılımına mikrodalga alanı geçişler yaptırır ve Şekil 3.4'te gösterildiği gibi enerji soğurulması olur.



Şekil 3.4: Elektron enerji düzeylerinin yarılmaları ve EPR geçişi.

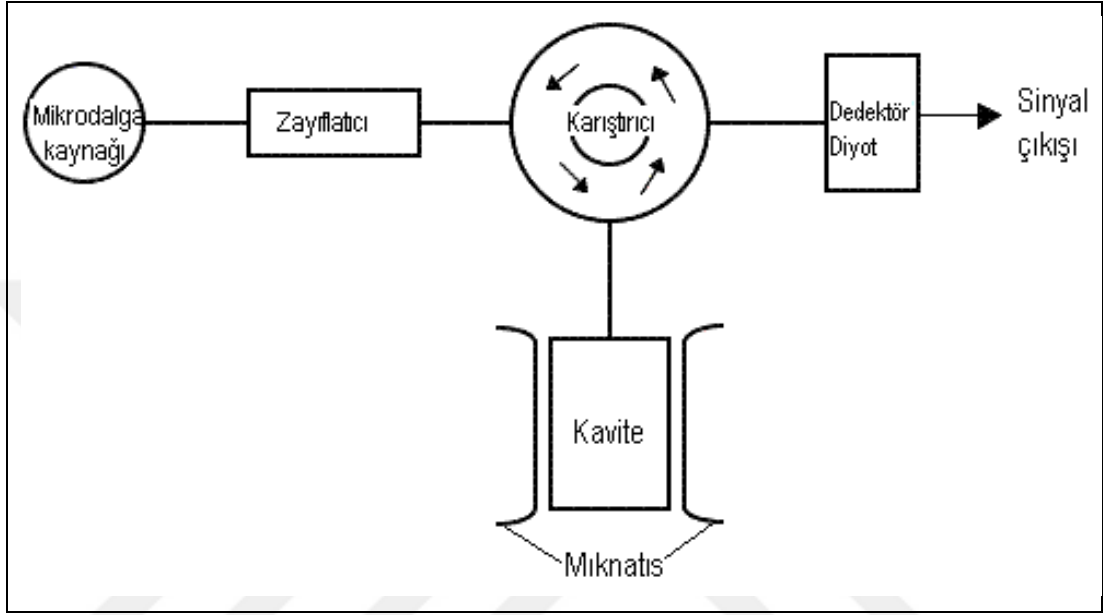
Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrometresi kabaca sabit frekanslı elektromanyetik dalga etkisinde, manyetik alanın değiştirilmesi sırasında soğurma verilerinin kaydedilmesi şeklinde çalışmaktadır. Bunun sebebi, değişken frekans uygulayabilecek sistemlerin maliyetinin yüksek olmasıdır. EPR spektrometrelerinde kullanılan ve kuşak (band) olarak adlandırılan başlıca frekans bölgeleri aşağıda listelendiği gibidir.

- L-Kuşak: 1-2 GHz
- S-Kuşak: 2-4 GHz
- X-Kuşak: 8-10 GHz
- Q-Kuşak: 33-50 GHz
- W-Kuşak: 75-95 GHz

EPR spektrometresinde kullanılan elektromanyetik dalganın, numunenin bulunduğu ortamda duran dalga oluşturulması gerekir ve bu dalga boyuna eşit boyutlardaki bir kavite içinde yapılır. Yukarıda listelenen frekans aralıklarının dalga boyları birbirinden farklı olduğundan her bir frekans bölgesi için kendine özgü kavite boyutları bulunmaktadır. Şekil 3.5'te şematik olarak EPR spektrometresi gösterilmektedir. EPR spektrometresinin temel bileşenleri mikrodalga kaynağı, kavite-ve dalga kılavuz ünitesi, elektromıknatis sistemi ve soğurulmaların tespit edildiği detektör diyot ünitelerinden oluşmaktadır. Mikrodalga kaynak ünitesinde dalgalar, klistron adı verilen dar frekans aralığında mikrodalga üreten elektron tüpünde üretilmektedir. Üretilen dalgalar öncelikle zayıflatıcıdan geçirilerek şiddeti ayarlanır.

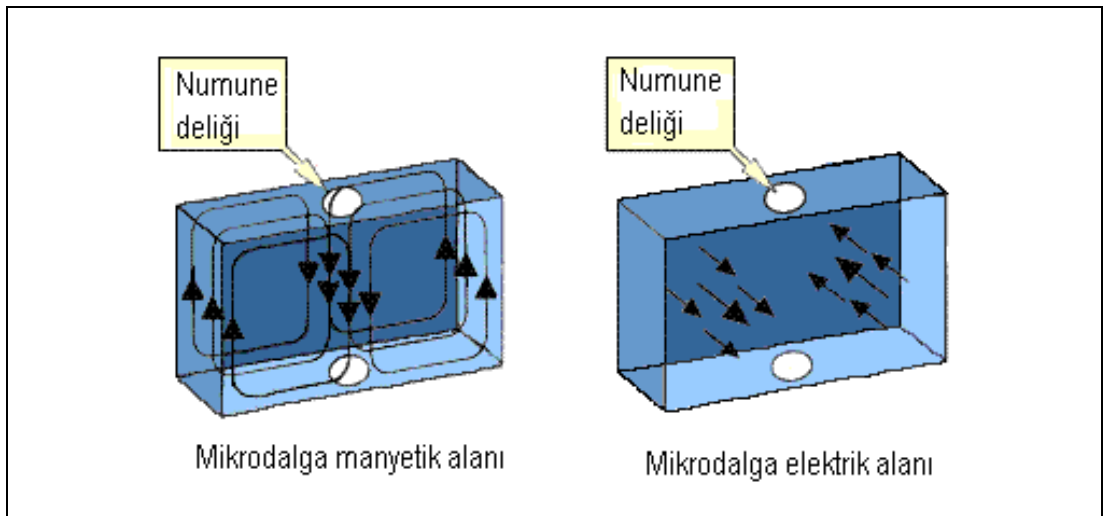


Zayıflatıcıdan çıkan dalgalar karıştırıcıya gönderilerek kaviteye yönlendirilir. EPR kavitesi dikdörtgen prizması şeklinde metal bir kutu olup X-Kuşak kavitesinin boyutları yaklaşık olarak  $1 \times 2 \times 3$  cm'dir. Rezonans durumunun gerçekleşmesi için harici manyetik alan ile mikrodalganın manyetik alan bileşeni birbirine dik olması gerekmektedir.



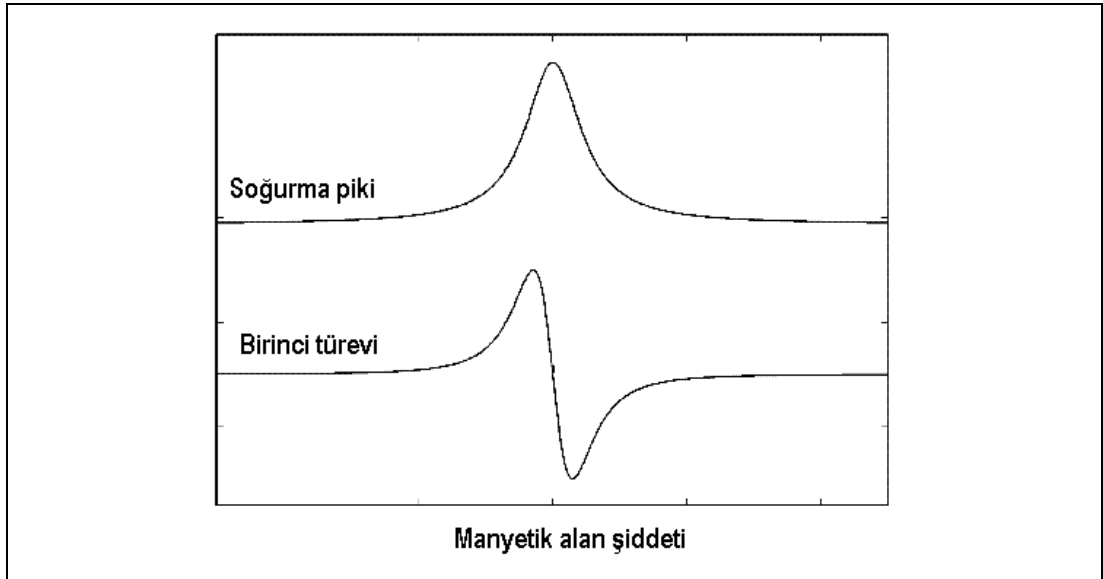
Şekil 3.5: EPR spektrometresinin şematik gösterimi.

Şekil 3.6'da EPR kavitesi içinde oluşturulan duran dalganın manyetik alan (sol) ve elektrik alan (sağ) bileşenleri gösterilmektedir.



Şekil 3.6: EPR kavitesi içinde oluşan duran dalganın manyetik ve elektrik alan bileşenleri.

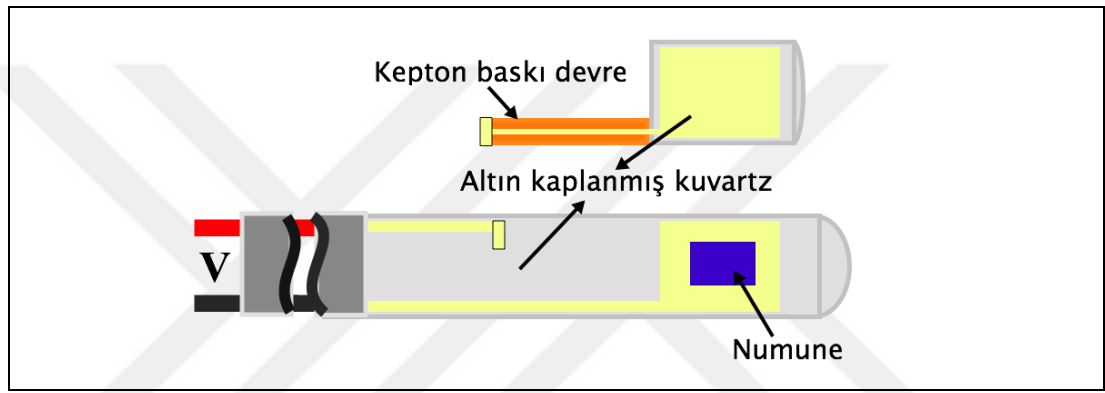
Manyetik rezonans tekniğinde elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni etkin rol oynamaktadır. Bu nedenle numune, manyetik alanın en yüksek ve elektrik alanın en düşük olduğu bölge olan kavitenin merkezine yerleştirilir. Harici manyetik alan şiddeti, elektromıknatıstan geçen akım ile orantılı olduğundan akım kaynağı ile kontrollü olarak manyetik alan uygulanır. Karıştırıcıdan kaviteye yönlendirilen mikrodalganın bir kısmı numune tarafından soğurulurken bir kısmı karıştırıcıya geri yansır. Yansıyan mikro dalganın şiddeti soğurulanla orantılı olduğundan, karıştırıcıya dönen dalga dedektör diyota yönlendirilerek diyottan akım değerleri okunur. Rezonans durumunda kavite içindeki soğurulmalar en yüksek değerlerine ulaşarak dedektör akımının düşmesine neden olur. Manyetik alanın artırıldığı süre boyunca kaydedilen akım değerleri çeşitli işlemlerden geçirilerek manyetik rezonans spektreleri elde edilir. Soğurma eğrileri genellikle Gaussiyen dağılıma sahip olup birinci türevi alınarak rezonans piklerine dönüştürülür. Şekil 3.7’de elde edilen bir soğurma eğrisi ve birinci türevi gösterilmektedir. EPR soğurma eğrisinin tepe noktasına karşılık gelen manyetik alan değeri rezonans alanı olarak adlandırılmaktadır. Soğurma eğrisinin tepe noktasında birinci türevi sıfır olur ve rezonans alanı kolaylıkla belirlenir. EPR spektrometresinde aynı zamanda ferromanyetik rezonans soğurulmaları da tespit edilebilmektedir [27,33,66].



Şekil 3.7: EPR spektresinde elde edilen soğurma piki ve birinci türevi.

Manyetoelektrik katsayı, mikrodalga frekans bölgesinde ferromanyetik rezonans alanının elektrik alan ile değişimi olarak incelenmektedir. Ölçümler Bruker EMX EPR

spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Öncelikle elektrik alan uygulamaya imkân sağlayacak hazır bir örnek tutucu olmadığından, farklı uzunluklarda yüksek saflıkta, 4 mm çapında, yarı silindir şeklindeki kuvars parçalarının düzlemsel yüzeylerine termal buharlaştırma yöntemiyle yaklaşık 10 nm krom ve 100 nm altın kaplanarak örnek tutucu hazırlanmıştır. Kuvars örnek tutucunun cam boru ucuna tutturularak EPR kavitesinin merkezine yerleştirilmesi sağlanmıştır. Güç kaynağı bağlantısı için 0,25 mm çapında bakır tel kullanılmıştır. Şekil 3.8’de elektrik alan altında FMR ölçümleri için hazırlanan örnek tutucu şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.8: Elektrik alan altında FMR örnek tutucu şematik gösterimi.

### 3.5. Statik Miknatislanma Ölçüm Tekniği

Miknatislanma incelemeleri Quantum Design Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi'nin (PPMS) Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) modülü ile gerçekleştirilmiştir. VSM sistemi Faraday yasası olarak bilinen, bir bobinde manyetik akı değişimi sonucunda üretilen elektromotor kuvvetinin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Buna göre yüzey alanı  $a$  olan  $n$  sarımlı bir bobinde indüklenen elektromotor kuvveti aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$V = -na \frac{dB}{dT} \quad (3.3)$$

Burada  $B$  manyetik akı olup, bobin sabit bir  $H$  manyetik alanı içine yerleştirildiğinde manyetik akı

$$B = \mu_0 H \quad (3.4)$$

olarak ifade edilir. Burada  $\mu_0$  boşluğun manyetik geçirgenliği olup, bobin içine  $M$  mıknatıslanmasına sahip bir malzeme yerleştirildiğinde manyetik akı aşağıdaki gibi elde edilir.

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (3.5)$$

Denklem (3.4) ve (3.5) arasındaki fark, akı değişimine karşılık gelmektedir.

$$\Delta B = \mu_0 M \quad (3.6)$$

Bu sonuç denklem (3.3)'te yerine yazıldığında elektro motor kuvveti ile mıknatıslanma arasında aşağıdaki ilişki aşağıdaki gibi elde edilir.

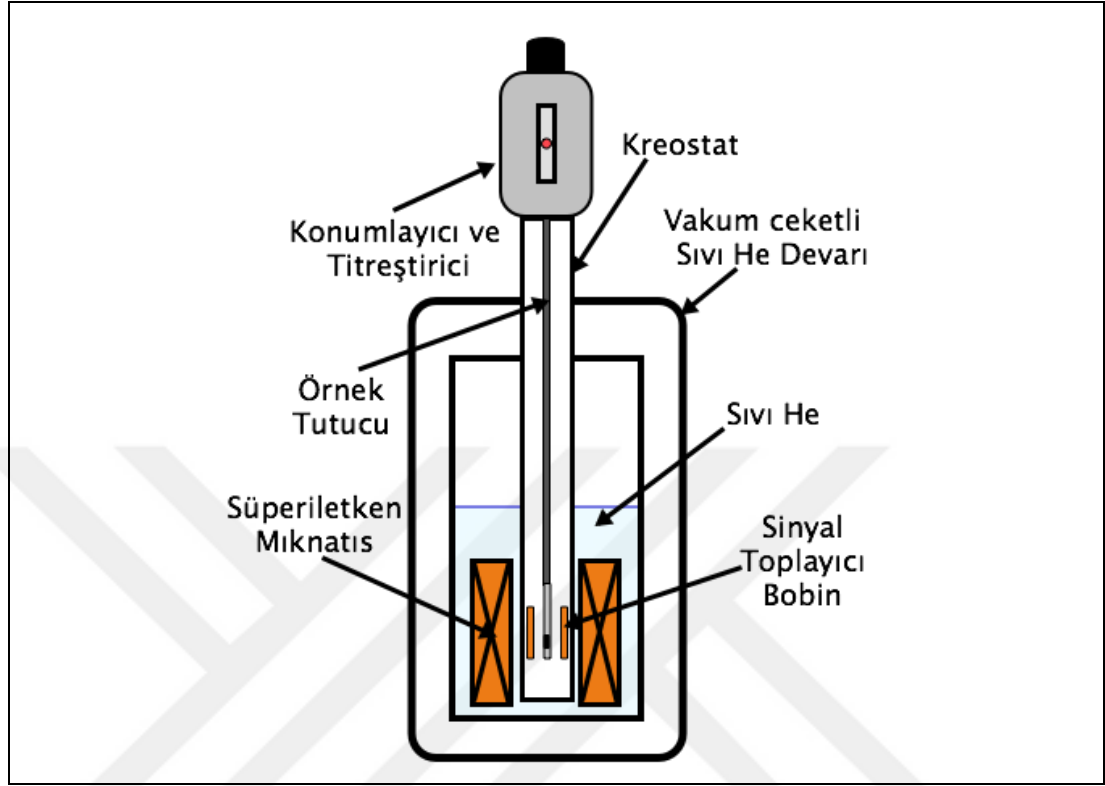
$$V \cdot dt = -na\mu_0 M \quad (3.7)$$

Sonuç olarak bobinin çıkışlarından  $M$  mıknatıslanmasıyla orantılı bir sinyal elde edilir.

VSM'de numuneye  $\vartheta$  frekanslı sinüsoidal hareket yaptırılarak toplayıcı bobinlerde indüklenen aynı frekanstaki elektro motor kuvveti ölçülür. Numunenin manyetik momenti, titreşim genliği ve  $\vartheta$  frekansıyla doğru orantılı olan çıkış sinyali çeşitli işlemlerden geçirilerek manyetik moment değerine dönüştürülür. VSM sisteminin basitleştirilmiş şematik gösterimi Şekil 3.9'da gösterilmektedir.

Sistem bileşenleri temel olarak sıvı He içine yerleştirilmiş süperiletken selenoid mıknatıs, sıcaklık kontrollü kriyostat, sinyal toplayıcı bobin, numune tutucu çubuk, sıcaklık değişiminden kaynaklanan kaymaları düzeltmek için konumlayıcı ve numuneye sabit frekansta salının hareketi yaptıran titreştirici ile bunların ilgili elektronik ünitelerinden oluşmaktadır. Mıknatıslanması ölçülmek istenen numune, manyetik alan şiddetinin ölçülebildiği mıknatısın ve toplayıcı bobinlerin merkezine yerleştirilir. İnce dikey bir çubuğa bağlanan numuneye, manyetik alan içerisinde konumlayıcı ve titreştirici ile titreşim hareketi yaptırılır. Numunenin çevresindeki toplayıcı bobinler, numunenin hareketi sonucu oluşan ve manyetik momentin

büyüklüğü ile orantılı olan sinyali toplar. Mıknatıslanması iyi bilinen bir malzeme ile kalibrasyon yapılarak mıknatıslanma değeri elde edilir [27,67].

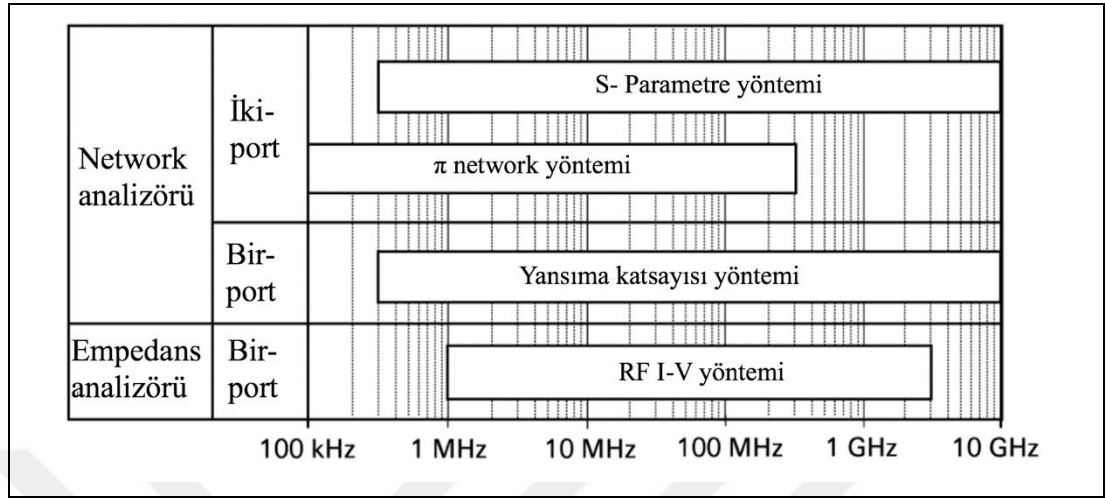


Şekil 3.9: Titreşimli örnek manyetometresi (VSM) şematik gösterimi.

### 3.6. Dielektrik Katsayı Ölçme Teknikleri

Dielektrik katsayı ölçümleri geleneksel olarak kapasitans değerinin ölçülmesi ile elde edilmektedir. MHz mertebesindeki frekanslara kadar 4 ölçüm portu üzerinden ölçüm yapan empedans analizörleri kullanılmaktadır. Yüksek frekans bölgesine gidildiğinde ölçüm cihazlarının teknolojisi ve ölçüm yöntemleri değişmektedir. RF empedans ölçümlerinin gerçekleştirilebilmesi için Şekil 3.10'da görüldüğü gibi çeşitli teknikler bulunmaktadır. Her bir teknik kendi içinde çeşitli avantajlar ve dezavantajlar barındırmaktadır. Yansıma katsayısı, iletim ve S-parametre ölçümleri yaygın olarak MHz ve GHz bölgesinde network analizörleriyle gerçekleştirilmektedir. Kuvars kristal rezonatörlerinin iletim özellikleri genellikle 300 MHz ve altındaki frekans bandında pi network yöntemi kullanılarak incelenir. RF empedans analizörleri kullanılarak tek port üzerinden hassas empedans ölçümlerini gerçekleştirebilmek için hassas ekipmanlar ve azami dikkat gerektiren RF I-V yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem ile 3 GHzz

mertebesine kadar ölçüm alınabilirken en önemli avantajı yüksek hassasiyeti ve diğer yöntemlere nazaran daha geniş empedans ölçüm aralığını desteklemesidir [68].



Şekil 3.10: Radyo frekans (RF) bölgesinde empedans ölçüm teknikleri.

Bu çalışmada incelenen Fe iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinin dielektrik özelliklerinin incelenmesi için dielektrik spektroskopi yöntemi kullanılmış ve incelenen numuneler yüzeylerine altın kaplanarak paralel yüzlü kondansatör haline getirilmiştir. Dielektrik sabitinin elde edilmesi için Agilent A4287 LCR metre kullanılarak 1 MHz ile 3 GHz frekans aralığında kapasitans ve kayıp faktörü ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde elde edilen verilerin içinde kablo ve test hücresinin katkıları da bulunduğu için açık devre düzeltmesi yapılmalıdır. Yapılan ölçümler sırasında dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımları, detayları kaynak [27] Bölüm 3.4'te açıklandığı gibi aşağıdaki denklemler kullanılarak elde edilmiştir.

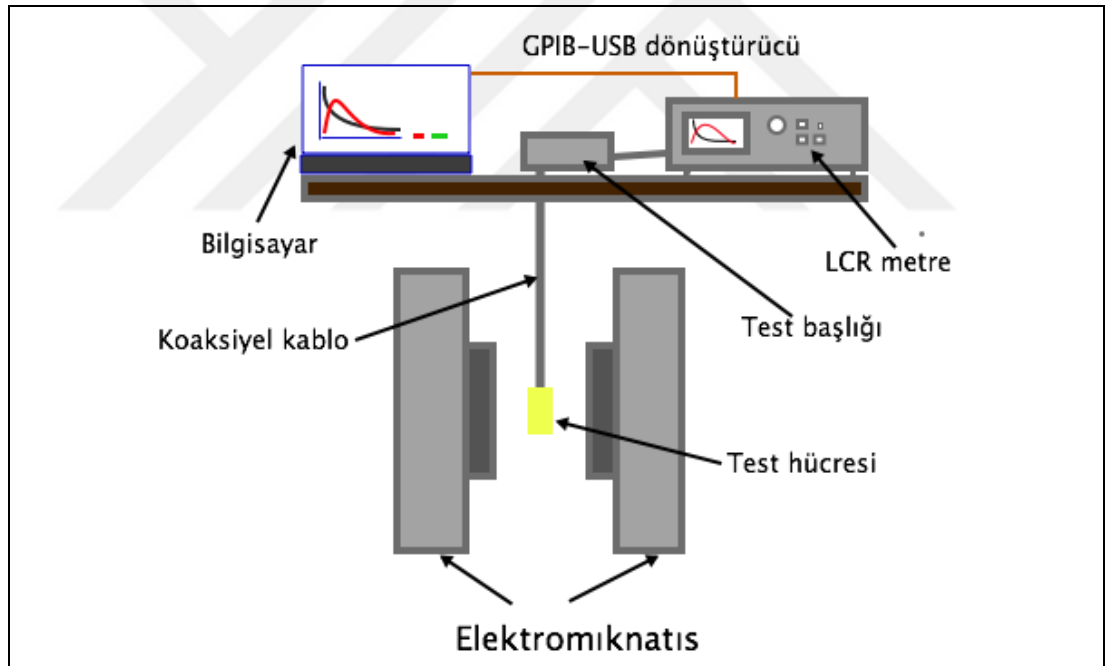
$$\varepsilon' = \frac{d}{\varepsilon_0 A} (C_m - C_0) \quad (3.8)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 A} (D_m C_m - D_0 C_0) \quad (3.9)$$

Burada  $d$  paralel plakalar arasındaki mesafe,  $A$  plakaların yüzey alanı,  $C_m$  ve  $D_m$  sırasıyla numune bağlı olduğunda ölçülen kapasitans ve kayıp faktörü ve  $C_0$  ve  $D_0$  açık devre kapasitans ve kayıp faktörüdür.

### 3.7. Oda Sıcaklığı Manyetokapasitans Ölçüm Sistemi

Oda sıcaklığı manyetokapasitans ölçüm sistemi Agilent A4287 LCR metre ile Bruker EMX EPR spektrometresinin elektromıknatısının birlikte kullanılmasıyla oluşturulmuştur. Verilerin toplanması ve ölçüm koşullarının ayarlanması bilgisayar kontrollü olarak yapılmıştır. bilgisayar kontrollü olarak verilerin toplanması Manyetokapasitans etki, sabit frekansta manyetik alan etkisi ile kapasitansın değişimi olarak tanımlanmaktadır. Bölüm 3.6’da belirtilen dielektrik sabiti ölçümleri manyetik alan olmadan ve 20 kOe değerine kadar farklı manyetik alanlar altında frekans taramasının yapılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerden bazı frekanslar seçilerek, dielektrik sabitinin reel kısmının manyetik alana bağlı değişimleri de incelenmiştir. Şekil 3.11’de şematik olarak oda sıcaklığı manyetokapasitans ölçüm sistemini gösterilmektedir.



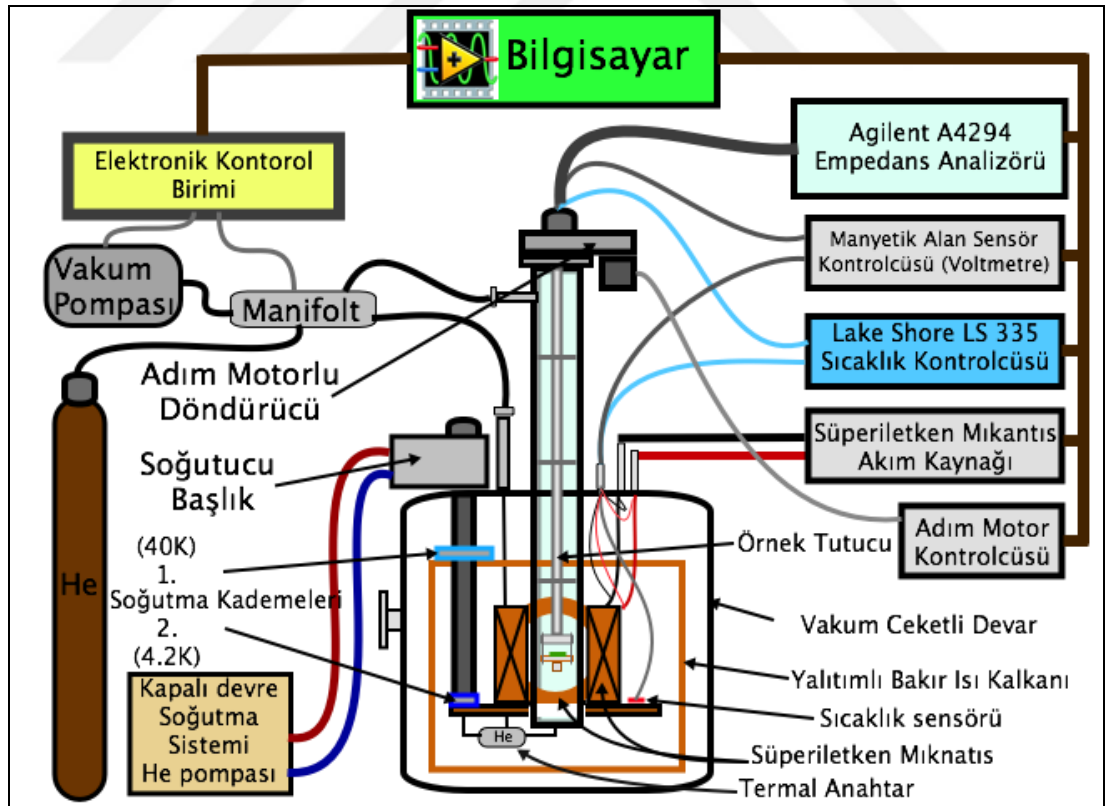
Şekil 3.11: Oda sıcaklığı manyetokapasitans ölçüm sistemi şematik gösterimi.

Sistem kabaca, PVC boru içine yerleştirilen 1 m uzunluğundaki koaksiyel kablunun mıknatıs kutupları arasında sarkıtılarak sabitlenmesi, mıknatıs kutupları arasında sığacak ölçüm haznesi ve test başlığının tutucularının yapılmasıyla oluşturulmuştur. Manyetik alan implantasyon yapılan yüzeye paralel olacak şekilde uygulanmaktadır. Manyetokapasitans değerlerinin hesaplanması için öncelikle

düzeltilmiş dielektrik sabiti değerleri hesaplanmış ve manyetik alan etkisi ile oluşan yüzdelik değişim oranları  $\left(\frac{\epsilon'(H)-\epsilon'(0)}{\epsilon'(0)}\right) \times 100$  şeklinde hesaplanmıştır [27]. Burada  $\epsilon'(H)$  manyetik alan altında dielektrik sabitinin değeri ve  $\epsilon'(0)$  manyetik alan olmadığı durumda dielektrik sabitinin değeridir.

### 3.8. Sıcaklığa Bağlı Manyetokapasitans Ölçüm Sistemi

Bu tez çalışmasında incelenen paramanyetik Co ve Fe iyonu implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kompozit kristallerin dielektrik özellikleri, geniş sıcaklık aralığında ve manyetik alan altında incelenmiştir. Ölçüm sistemi bir süperiletken vektör miknatis sistemi ile düşük frekans bölgesinde çalışan Agilent A4294 empedans analizörünün birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Vektör miknatis sistemi ve ihtiyaçlarımız doğrultusunda tasarlanan örnek tutucu, Rusya menşeiili RTI Cryogenics firmasına yaptırılmıştır. Şekil 3.12'de sistemin şematik çizimi gösterilmektedir.



Şekil 3.12: Sıcaklığa bağlı manyetokapasitans ölçüm sistemi şematik gösterimi.



Vektör mıknatıs sistemi kabaca, koordinat ekseninin z doğrultusunda 5 T manyetik alan uygulayabilen selenoid süperiletken mıknatıs ve x doğrultusunda 2 T manyetik alan uygulayabilen birbirinden ayrılmış süperiletken mıknatıstan oluşmaktadır. Her ne kadar süperiletken mıknatıslar sıvı helyum içinde çalıştırılıyor olsa da bu sistemde kuru tip süperiletken mıknatıs kullanılmış olup sistem kapalı devre kriyojenik soğutucu ile soğutulmaktadır. Süperiletken mıknatıslar ile akım kaynağı girişi arasında yüksek sıcaklık süperiletken hatlar bulunmakta olup uçlarında oluşan potansiyel farklar sürekli kontrol altındadır. Mıknatısların sıcaklığı Cernox™ sıcaklık sensörü ile kontrol edilmektedir. Örnek odası selenoid mıknatıs eksenini boyunca uzanmakta olup en alt noktasıyla kriyojenik soğutucu arasına, termal iletkenlik sağlamak adına çok ince borularla küçük hacimli bir tüp (termal anahtar) bağlanmıştır. Bu tüp içerisine He gazı doldurulması durumunda ısı taşıma kapasitesi yüksek olan gaz, örnek odasındaki ısıyı kriyojenik soğutucuya taşımaktadır. Örnek tutucu kabaca, 3 ekseninde manyetik alan ölçen bir hall sensörü, Cernox™ sıcaklık sensörü, indüklenmeyen ısıtıcı ve çeşitli elektriksel özelliklerin ölçülebileceği, numuneye yakın bir noktaya konumlandırılmış 10 tane kontak noktalarından oluşmaktadır. Örnek tutucu, vektörel manyetik alan uygulanabilmesi için simetri ekseninde 400° dönebilmektedir. Bu sebeple örnek tutucu örnek odasına yerleştirildiğinde, tutucu ile oda duvarları arasında mekanik kontak olmayacak şekilde yapılmıştır. Dolayısıyla örneğin sıcaklık değişimi, tamamen He gazının ısı taşıma özelliği ile sağlanmaktadır.

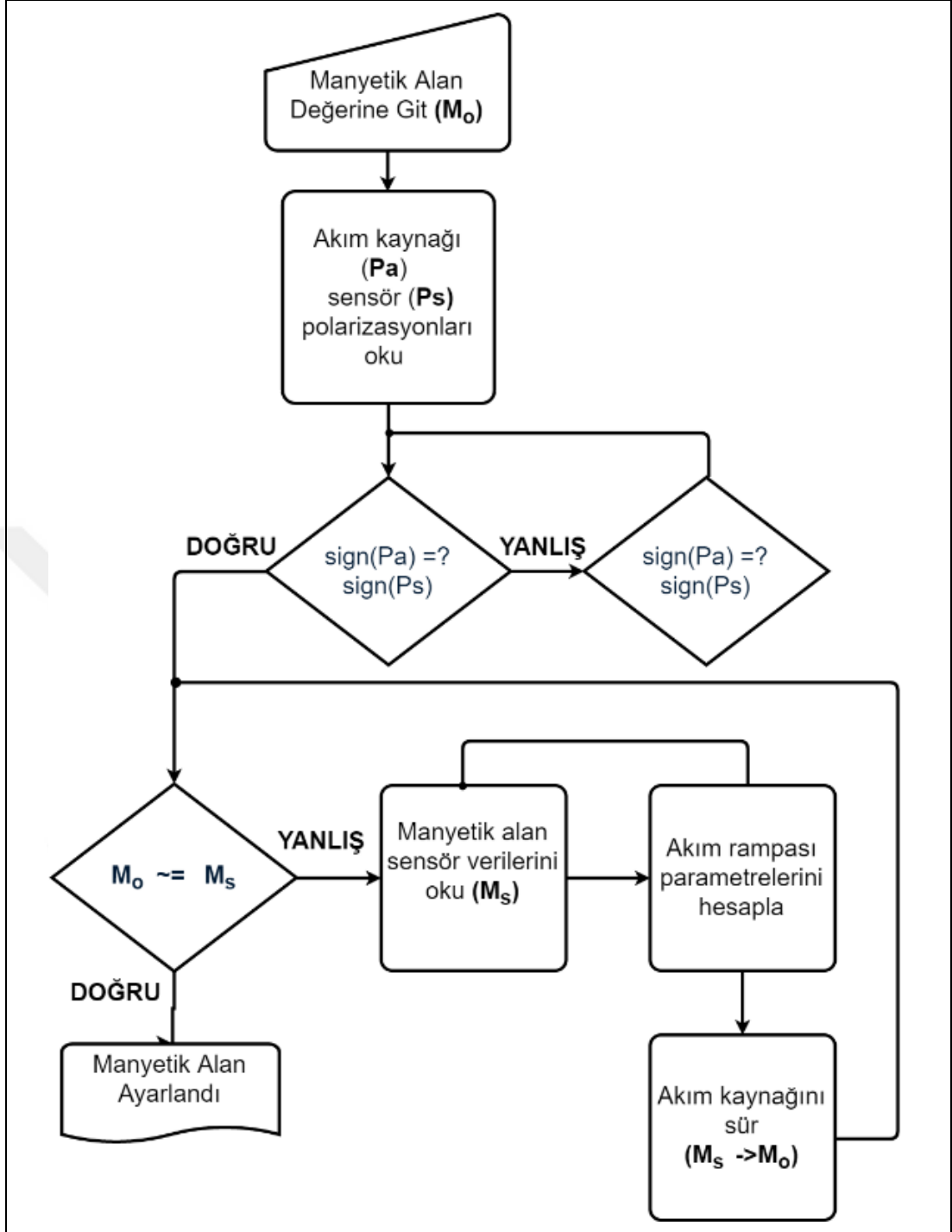
Örnek sıcaklığı olarak 7 K-315 K arasında çalışan sistem, sıcaklık aralığını iki parçaya ayırarak çalışmaktadır. Düşük sıcaklıklara (150 K altı) inmek ancak termal anahtara ve örnek odasına He doldurulmasıyla gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise mıknatısların ısınmaması için örnek odası ve termal anahtarın vakumlanması gerekmektedir. Bu durumda hem örnek odasına hem de termal anahtar içine He gazının kontrollü bir şekilde verilmesi veya vakumlanması gerekmektedir. Sistem bu işlemlerin tamamen el yordamıyla yapılacağı üzerinden üretilmiş olup bu haliyle sürdürülebilir olmadığından, He gazının bilgisayar kontrollü olarak tahliyesinin yapılabileceği vakum pompalı gaz manifoldu tasarlanıp üretilmiştir.

Sistemin temel elektronik kontrol üniteleri ise 100 A akım uygulayabilen Cryotel 100SC süperiletken akım kaynağı, LakeShore LS335 sıcaklık kontrolcüsü, manyetik alan sensörleri ve süperiletken mıknatısın durumunu takip için 100 mA akım sürebilen, 8 kanallı voltmetre ve gaz manifoldu kontrolcüsünden oluşmaktadır. Agilent A4294 empedans analizörünün sisteme eklenmesi ile yüksek manyetik alanda ve geniş

sıcaklık aralığında AC elektriksel karakterizasyon yapılabilen bir sistem haline gelmiştir.

Sistemin çalışır hale gelmesi, kuşkusuz ki yukarıda sayılan elektronik cihazların bilgisayar kontrollü hale gelmeleriyle sağlanmıştır. Bunun için görsel tabanlı programlama ortamı olan LabVIEW ile her bir cihaz için ayrı ayrı kontrol programları geliştirilmiştir. Sistemde değiştirilebilen parametreler sıcaklık, manyetik ve He gazı basıncı olduğundan sıcaklık kontrolcüsü, akım kaynağı ve gaz manifoldu kontrolcüsü programları, hem elle verilen komutları hem de harici bir programdan aldığı komutları otomatik olarak yapabilecek şekilde tasarlanmıştır. Ölçümlerin kontrollü bir şekilde yapılabilmesi için bir dizi halinde yapılmak istenen ölçümlerin oluşturulduğu ayrı bir program yazılarak ölçümlerin yapılması sağlanmıştır.

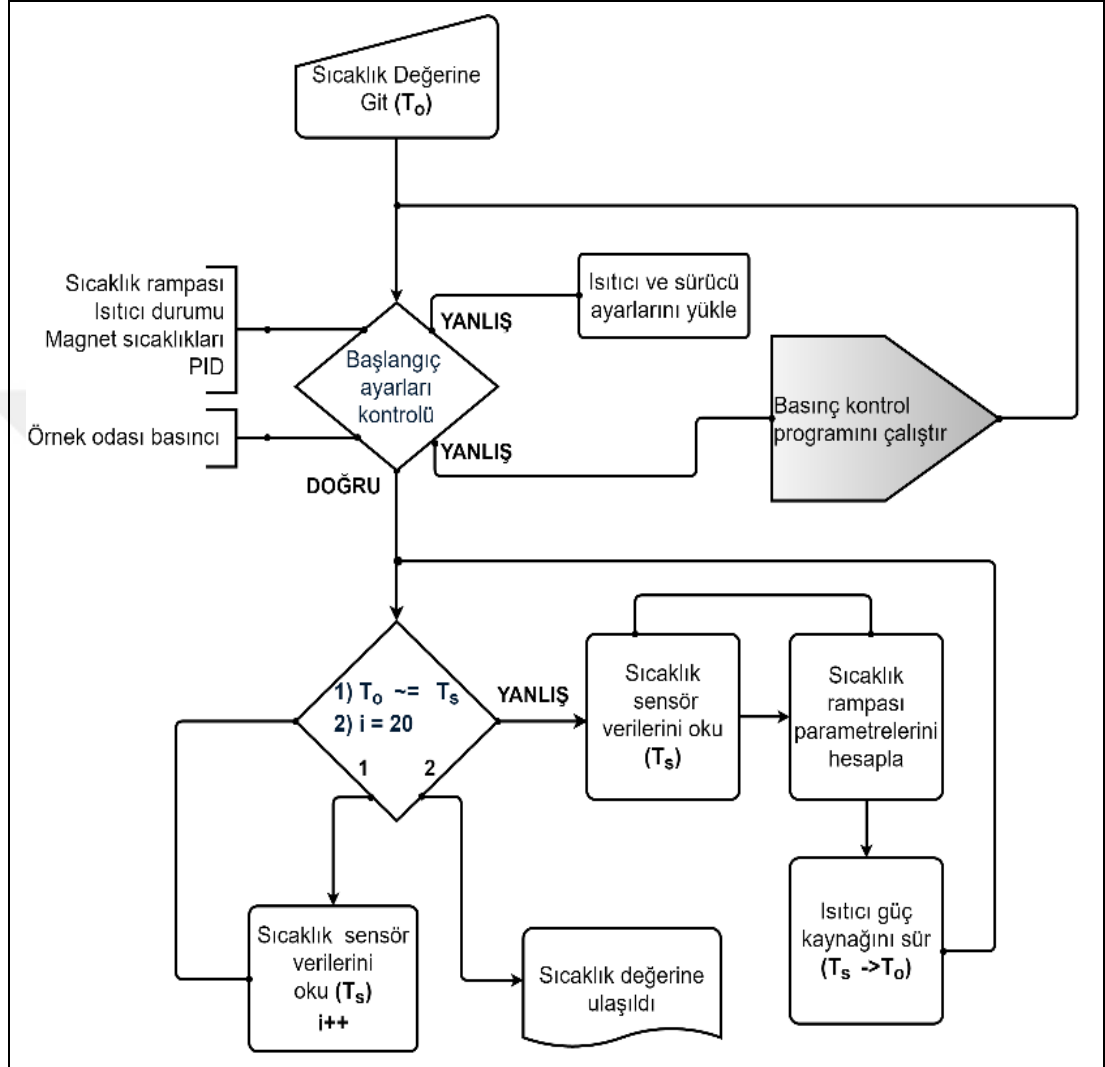
Şekil 3.13'te manyetik alan kontrol programının akış diyagramı gösterilmektedir. Kullanılan akım kaynağı çift kutuplu olup manyetik alan sensörlerinden alınan verilerle birlikte işlendikten sonra manyetik alan değeri ayarlanmaktadır. Süperiletken mıknatıslardan akım geçerken sıcaklık, manyetik alan veya akım etkisiyle süperiletken fazdan çıkması sönme (quench) olarak adlandırılmaktadır. Mıknatıs içerisinden akan yüksek akım birden direnç ile karşılaştığında depolanan enerji mıknatıs üzerinde ısıya dönüşerek hasara neden olabilmektedir. İstenilen manyetik alanın ayarlanması öncesinde mıknatıs sıcaklığı kontrol edilerek manyetik alan sensörlerinden alınan veriler doğrultusunda akım kaynağından sürülmesi gereken akım değeri ve yönü ayarlanmaktadır.



Şekil 3.13: Manyetik alan kontrol programının akış diyagramı.

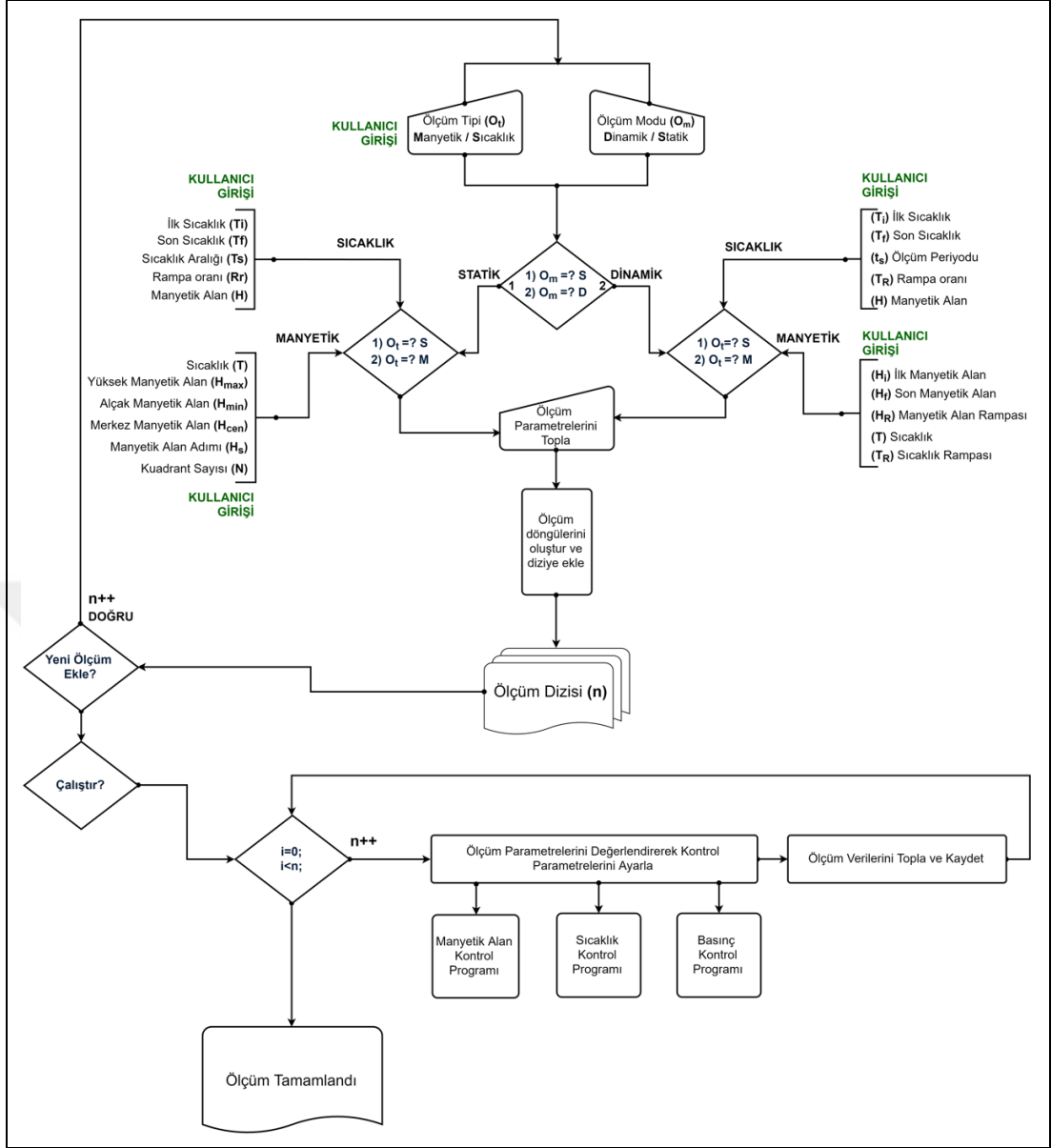
Şekil 3.14'te sıcaklık kontrol programının akış diyagramı gösterilmektedir. Örnek sıcaklığının yüksek sıcaklıklara çıkarılması süperiletken mıknatısların sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır. Sistemde kullanılan mıknatıslar 6.5 K üzerindeki sıcaklıklarda çalışmadığından olası yanma durumunun engellenmesi açısından mıknatıs sıcaklığının kontrolü önem arz etmektedir. Örnek sıcaklığının istenilen sıcaklığa ayarlanmasından önce sıcaklık kontrolcüsü ve örnek odası basınç

parametrelerinin kontrolü yapılarak doğruluğu sağlandıktan sonra belirlenen değişim oranıyla sıcaklık ayarlanmakta ve sıcaklığın durulması beklenerek işlem tamamlanmaktadır.



Şekil 3.14: Sıcaklık kontrol programının akış diyagramı.

Şekil 3.15'te ölçüm programının akış diyagramı gösterilmektedir. Ölçümlerin yapılması için öncelikle manyetik alan ve sıcaklık değişimlerinin statik ve dinamik modları için belirlenmiş ölçüm tipleri arasından istenilen ölçümlerin art arda sıralandığı ölçüm dizisi oluşturulmaktadır. Ölçüm başlatıldığında oluşturulan dizi parametreleri, sırayla ilişkili olduğu manyetik alan, sıcaklık ve basınç kontrol programları aracılığıyla ayarlanarak verilerin kaydedilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.15: Sıcaklık ve manyetik alana bağlı ölçüm kontrol ve veri toplama programı akış diyagramı.

Ayrıca uzun süreli ölçümler sonucunda elde edilen verilerinin izlenmesi ve işlenmesi için veri analiz programı da geliştirilmiştir.

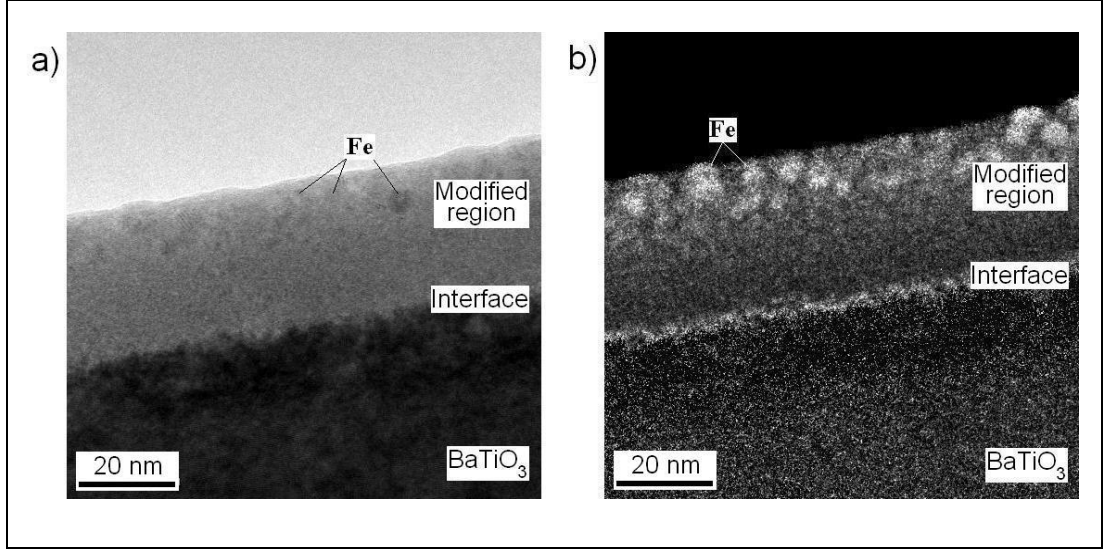
## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Fe İyonu İmlante Edilmiş BaTiO<sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Manyetik Özellikleri

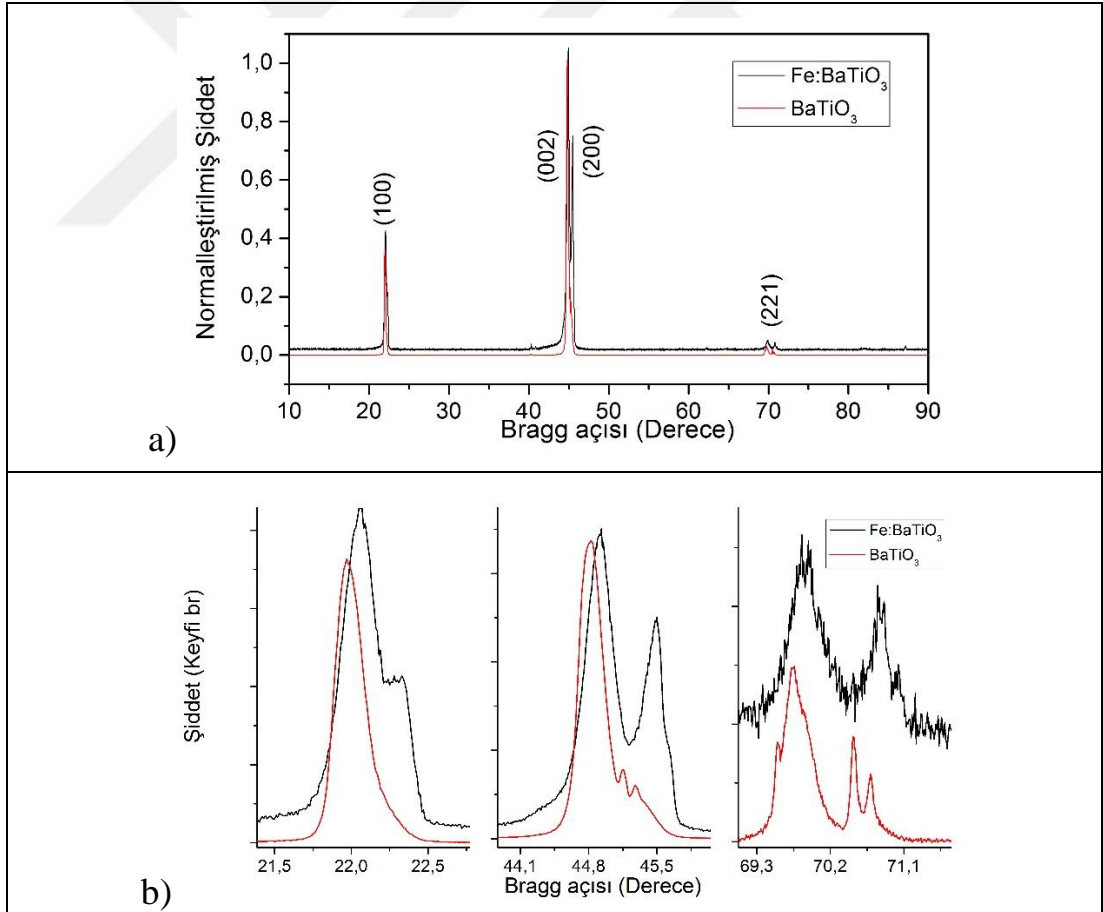
Bu bölümde  $0,75 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozu ile 40 keV enerjili Fe iyonu implante edilmiş perovskit BaTiO<sub>3</sub> (Fe:BaTiO<sub>3</sub>) kristalinin manyetik ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Fe iyonlarının tek kristal BaTiO<sub>3</sub> alttaşın bir yüzeyine implantasyonu sonucu ortalama büyüklükleri 5nm olan nanoparçacıkların oluştuğu ortaya çıkarılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan manyetik rezonans ölçümleri BaTiO<sub>3</sub> kristalinin içindeki Fe<sup>+3</sup> iyonlarından kaynaklanan Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrumu ile birlikte Fe implante edilmiş yüzey katmanından kaynaklanan ve düzlem dışı tek eksenli manyetik anizotropi sergileyen Ferromanyetik Rezonans (FMR) spektrumu sergilemektedir. Düzlem dışı geometride yüzeye dik uygulanan elektrik alan sonucu FMR alanında düşük manyetik alan değerlerine doğru kaymalar gözlenmiştir. Diğer taraftan statik mıknatıslanmanın titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ölçümleri, kompozit Fe:BaTiO<sub>3</sub> kristalinin oda sıcaklığında süperparamanyetik davranış ve 100 K sıcaklığı altında kolay-eksen anizotropiye sahip ferromanyetik davranış sergilediğini göstermektedir. Gözlemlenen manyetik anizotropi, yüksek akılı iyon implantasyonu sonucu oluşturulan granüler kompozit filmin içindeki demir süperparamanyetik nanoparçacıkların arasındaki güçlü manyetik dipolar etkileşim modeli üzerinden tartışılmıştır [70].

#### 4.1.1. Fe:BaTiO<sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Yapısal İncelemeleri

Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin yapısal incelemeleri X ışını kırınımı (XRD) ve TEM görüntüleme yöntemleri ile incelenmiştir. Yüksek akılı Fe<sup>+</sup> iyonlarıyla implantasyon işlemi Baryum Titanat matrisindeki demir katkıların çözünebilirlik limitlerinin aşılmasına yol açmaktadır. Katkıların aşırı doygunluğunun sonucu olarak Fe implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinin implante edilmiş yüzey katmanının oluşumu yüksek çözünürlüklü TEM ile incelenmiştir. Şekil 4.1'de örneğin kesitinden alınan Parlak-Alan (Bright-Field, HRTEM) (a) ve Enerji Filtrelenmiş (EFTEM) (b) görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin HRTEM (a) ve EFTEM (b) kesit görüntüleri.



Şekil 4.2: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin implantasyon yapılmış (a) ve yapılmamış (b) yüzeylerinden ölçülen XRD verileri.

Parlak alan görüntüsündeki karanlık noktalar ile EFTEM görüntüsündeki aydınlık noktalar yüzey katmanında, kalınlığı 10-15 nm olan ve boyutları 2-8 nm arasında değişen demir nanoparçacıklarını göstermektedir. Yüksek çözünürlüklü EFTEM görüntüsünde 15 nm altındaki derinliklerde yalnızca dağınık demir atomları veya iyonları görülmektedir.

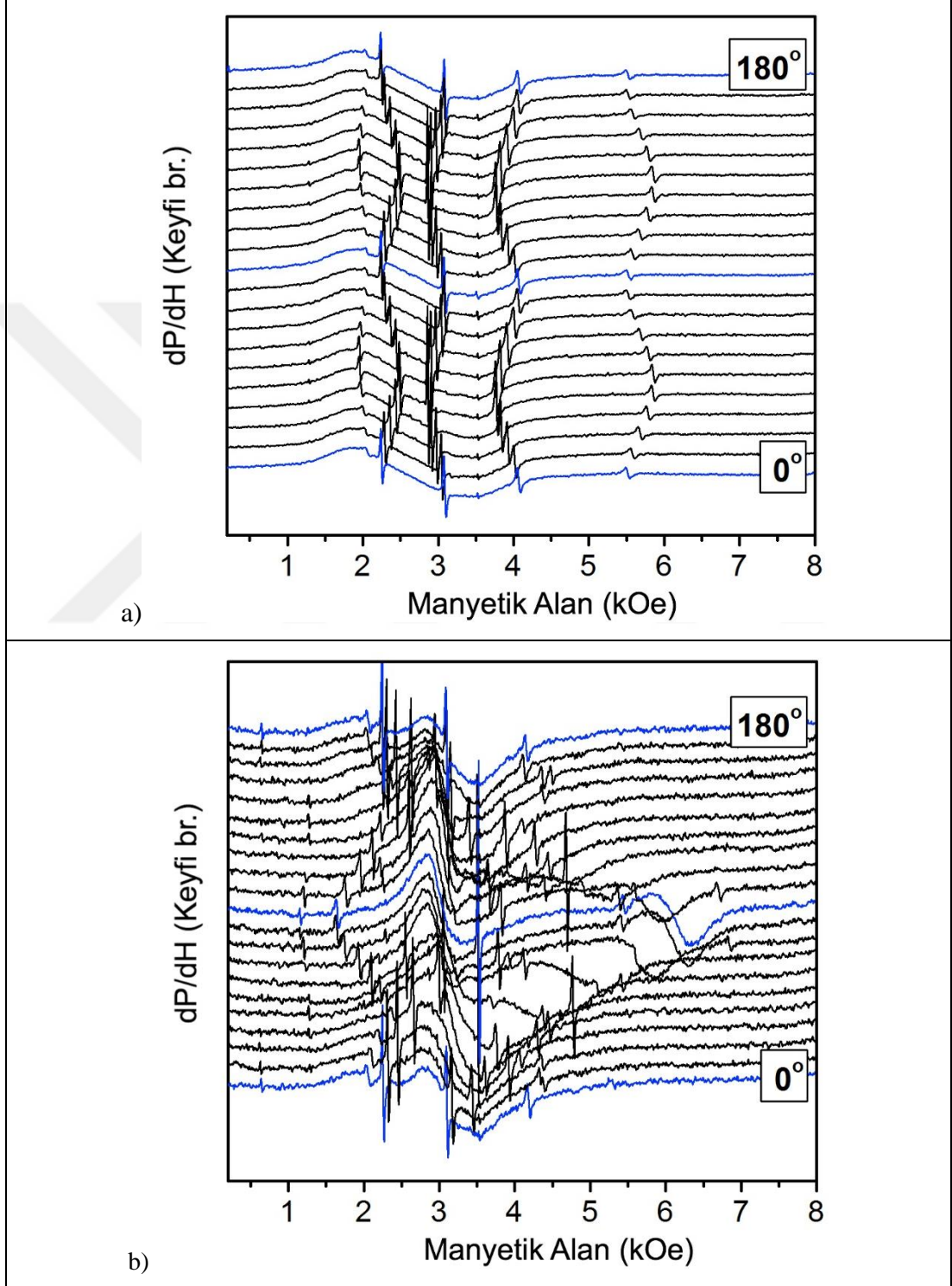
Şekil 4.2’de Fe: BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin iyon implantasyonu yapılmış yüzeyi ile yapılmamış yüzeylerinden alınan XRD ölçümleri ve Şekil 4.2 b’de literatürden [71] iyi bilinen belirgin piklerin yakın görüntüleri gösterilmektedir. İmplantasyon yapılmış yüzeyden alınan ölçümler ile yapılmamış yüzeyden alınan ölçümler arasında belirgin farklar görülmektedir. İmplantasyon etkisi ile piklerin yüksek açı değerlerine doğru kaydığı ve yeni piklerin ortaya çıktığı görülmektedir.

#### **4.1.2. Fe:BaTiO<sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Manyetik Rezonans İncelemeleri**

Fe iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin manyetik rezonans ölçümleri Şekil 4.3’te gösterilmektedir. Ölçümler oda sıcaklığında, harici manyetik alanın düzlemsel (in-plane) ve düzlem dışı (out-of-plane) geometrilerinde yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi manyetik rezonans spektrileri Ti<sup>4+</sup> iyon merkezlerine yerleşmiş izole paramanyetik Fe<sup>3+</sup> iyonlarından kaynaklanan dar EPR çizgileri ile birlikte iyon implante edilmiş yüzey katmanındaki ferromanyetik Fe nanoparçacıklarının geniş FMR sinyalini de içermektedir. FMR sinyali harici manyetik alanın düzlem içinde (0° ve 180° açılarında) olduğu durumlarda düşük alan bölgesinde ortaya çıkmakta ve manyetik alanın düzlem dışına çıkmasıyla yüksek alan bölgelerine doğru kaymaktadır. Açıya bağlı manyetik rezonans spektrilerinde elde edilen EPR çizgilerinin rezonans alanlarının belirlenmesi için Scilab ortamında küçük bir kod geliştirilmiş olup program kodları Ek B’de sunulmuştur. EPR çizgilerinin açısız gelişimi hem düzlemsel hem de düzlem dışı geometride Co iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristali üzerinde yapılan çalışmadaki ile aynı şekilde modellenmiştir [19]. Buna göre spektre, alttaş gövdesindeki yerleşik titanyum (Ti<sup>4+</sup>) merkezlerinin yerine geçen Fe<sup>3+</sup> (S=5/2 L=0) iyon kirliliklerinden gelmekte ve kristal alanı eksensel bozulmuş ligand kristal alanı edinmiştir. İyon implantasyonu yapılmamış BaTiO<sub>3</sub> kristalinin manyetik rezonans ölçümleri de bu görüşü desteklemektedir. BaTiO<sub>3</sub> kristali içerisindeki paramanyetik Fe merkezlerinin EMR incelemeleri üzerine birçok



çalışma yapılmıştır [72-76]. Pek çok durumda, yazarlar, EMR çizgilerinin  $Ti^{4+}$  konumlarında bulunan  $Fe^{3+}$  iyonlarından kaynaklandığını değerlendirmiş, dolayısıyla, yük dengelemesine bağlı  $Fe^{3+}-V_0$  boşluğundan dolayı oluşan, kristal alanların tek eksenli bozulmalarının varlığını işaret etmişlerdir [77].



Şekil 4.3: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin a) düzlemsel ve b) düzlem dışı geometride manyetik alanın farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik rezonans spektrileri.

$Fe^{3+}$  iyonunun S-durumunun ( $S=5/2$ ,  $L=0$ ) çoklu yapılu spinlerinin dejenerasyonu, spin-yörünge eşleşmesi ve çevreleyen ligandların kristal alanlarından dolayı ortadan kalkmıştır [78]. Eşdeğer Stevens operatörlerini kullanarak,  $Fe^{3+}$  iyonunun enerji düzeylerindeki yarılmalar, aşağıdaki Spin-Hamiltoniyen ile ifade edilir.

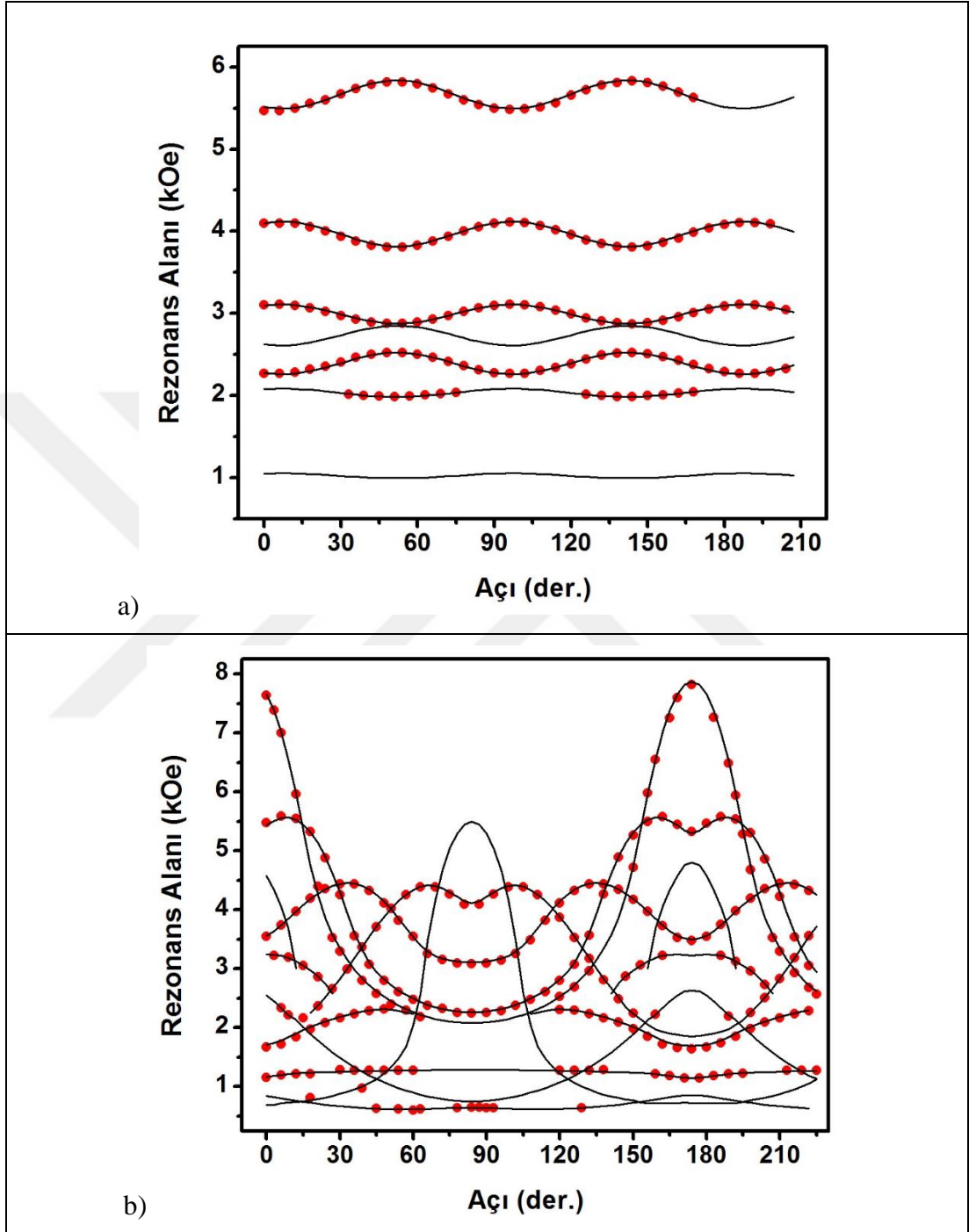
$$H = H_Z + H_{ZFS} = \mu_B \vec{B} \vec{g} \vec{S} + \sum_{m=0}^2 B_2^m O_2^m + \sum_{m=0}^4 B_4^m O_4^m \quad (4.1)$$

Burada  $S=5/2$  elektronik spin ve  $\mu_B$ , Bohr magnetonudur. İlk terim olan  $H_Z$  Zeeman etkileşimini, ikinci terim olan  $H_{ZFS}$  Hamiltoniyenin sıfır-alan yarılmalarını (ZFS – zero-field splitting) temsil eder. Stevens operatörleri  $O_4^m$ , Abragam ve Bleaney'e [79] göre ortorombik ve daha üst düzey simetri için tanımlanmışlardır. Monoklinik ve triklinik simetriler için Geliştirilmiş Stevens operatörleri olan  $O_k^q$  ( $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$ ) [80] ve [81] numaralı referanslarda açıklanmıştır.  $Fe^{3+}$  iyonları için tetragonal bükülmeli kübik kümeler için ZFS Hamiltoniyeni aşağıdaki gibidir [75,77,78].

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

Denklem (4.1) ve (4.2)'deki eşitliklerde spin ve ZFS Hamiltoniyeni kullanılarak,  $BaTiO_3$  kristalindeki  $Fe^{3+}$  merkezlerinin EPR spektrelerinin bilgisayar simülasyonları yapılmış ve spin Hamiltoniyen parametreleri Tablo 4.1'de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Şekil 4.4'te gösterilen EPR spektrelerinin ölçülen (nokta) ve fit edilmiş (çizgi) açısız bağılılığı, 5 °C ve 120 °C sıcaklıkları aralığında  $BaTiO_3$  kristalinin tetragonal ferroelektrik fazının varlığına dayanan tetragonal bükülme yoluyla,  $Fe^{3+}$  konumlarındaki ZFS'nin, kübik simetriden az bir miktar saptığını göstermektedir [74]. Kübik simetri için izotropik olan g faktörü değerlendirildiğinde; g faktörünün iki ( $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ) veya üç ( $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ ) bileşeni, tetragonal ve ortorombik simetriler için ortaya çıkmaktadır. g faktörünün anizotropisi, serbest elektron spininin g faktöründen bir miktar değişmiş olarak ortaya çıkabilir.  $BaTiO_3$ 'ün ferroelektrik tetragonal fazındaki paramanyetik  $Fe^{3+}$  iyonları için g faktörü çoğunlukla izotropik ve serbest elektron spini değerine çok yakın olarak tespit edilmiştir [75]. Anizotropinin küçük olmasına bağlı olarak,  $Fe^{3+}$ :  $BaTiO_3$ 'ün için izotropik g faktörü, hesaplama işlemi ve olası deneysel hataların göz önünde bulundurulmasıyla, iyi bir yaklaşım olarak değerlendirilebilir. g

faktörünün değeri, oda sıcaklığında, EPR çizgilerindeki açısal değişimin hesaplanmasıyla 2,0036 bulunmuştur.

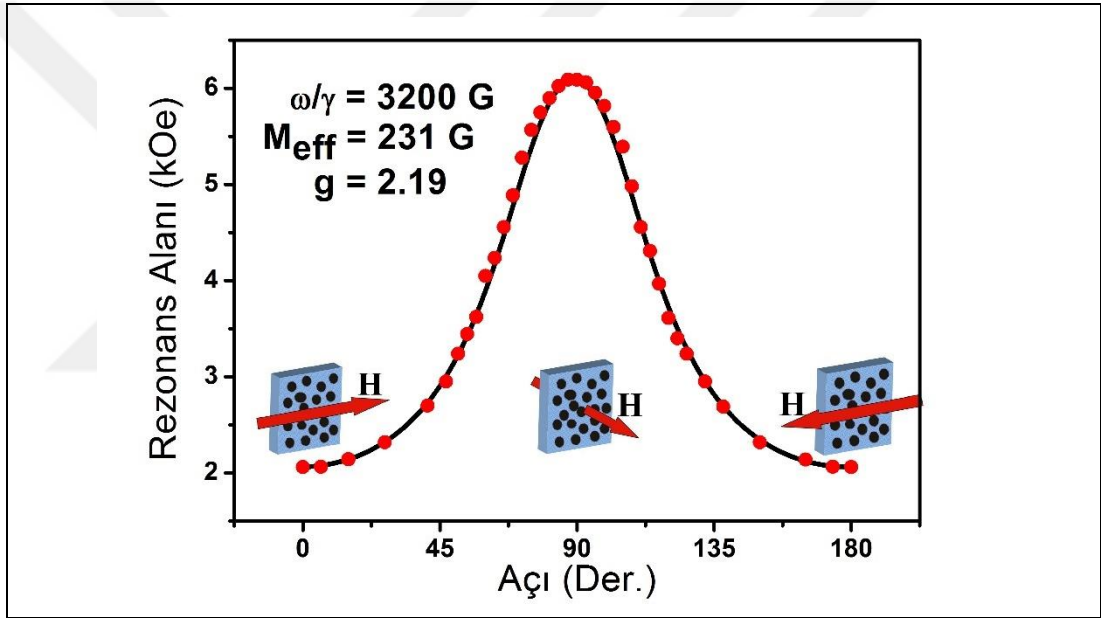


Şekil 4.4: Fe iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinin EPR alanlarının a) düzlemsel ve b) düzlem dışı geometrilerde açığa bağlılığı.

Fe iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinin FMR alanlarının düzlem dışı geometride ölçülmüş (nokta) ve hesaplanmış (çizgi) açığa bağlılığı Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

Tablo 4.1: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin EPR spektrelerinin açisal bağlılığından hesaplanan kristal alan parametreleri.

$g$	$B_4^0$	$B_2^0$
$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ 2.0036	0.92 G $0.858 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	346 G $323 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$



Şekil 4.5: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin FMR alanlarının düzlem dışı geometride ölçülmüş (nokta) ve hesaplanmış (çizgi) açığa bağlılığı.

FMR ölçümlerinin sonuçları tartışılırken FMR alanının örnek yönelimine bağlılığının daha önce yapılmış Co iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinde gözlenen FMR deseni ile genel yapısı itibariyle benzer olduğu göz önünde bulundurulmalıdır [19]. Bu durumda zerrecikli manyetik katmanın rezonans sinyali parçacıkların manyetik momentlerinin toplu hareketi olarak düşünülebilir ve bütün sistem için granüler katmanın makroskopik mıknatıslanmasıyla yaklaşık olarak tanımlanabilir. Bu bağlamda FMR sinyalini etkin mıknatıslanma ve g-faktörü değeriyle manyetik ince filmde geliyormuş gibi değerlendirmek mümkündür. Böylece granüler film için herhangi bir yönelimdeki serbest enerji sürekli ince

filmdeki ile aynı şekli almaktadır. Denklem 4.3'te gösterildiği gibi böyle bir sistem için toplam enerji, Zeeman enerjisi ( $E_Z$ ) ve külçe (bulk) anizotropi enerjisi ( $E_b$ ) toplamı olarak ifade edilmektedir.

$$E = E_Z + E_b$$

$$E_Z = -M_S H (\sin \theta \sin \theta_H \cos(\phi_H - \phi) + \cos \theta \cos \theta_H) \quad (4.3)$$

$$E_b = K_{eff} \cos^2 \theta, K_{eff} = 2\pi M_S - K_{\perp}$$

Burada,  $M_S$  doyum mıknatıslanması olup  $\theta$  ve  $\phi$ ,  $M$  mıknatıslanması için küresel koordinatlardaki açılar,  $\phi_H$  ve  $\theta_H$  uygulanan  $H$  manyetik alanı için küresel koordinatlardaki açılardır.  $K_{\perp}$  dik anizotropi sabiti,  $K_{eff}$  etkin külçe anizotropi sabitidir ve  $M_{eff}$  etkin mıknatıslanmasına  $4\pi M_{eff} = 2K_{eff}/M_S$  ifadesi ile bağlıdır. Ferromanyetik rezonans durumu için rezonans ifadesi Denklem 4.4 gösterildiği gibidir.

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = \frac{1}{M \sin \theta} (E_{\theta\theta} E_{\phi\phi} - E_{\theta\phi}^2)^{1/2} \quad (4.4)$$

Burada  $\omega_0$  rezonans frekansı,  $\gamma$  jiromanyetik oran,  $E_{\theta\theta}$  ve  $E_{\phi\phi}$  sırasıyla  $E$ 'nin  $\theta$  ve  $\phi$ 'ye göre ikinci türevleridir. Denklem (4.3) ve (4.4) kullanılarak rezonans ifadesi

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = [H \cos(\theta_H - \theta) - 4\pi M_{eff} \cos^2 \theta] \times [H \cos(\theta_H - \theta) - 4\pi M_{eff} \cos 2\theta] \quad (4.5)$$

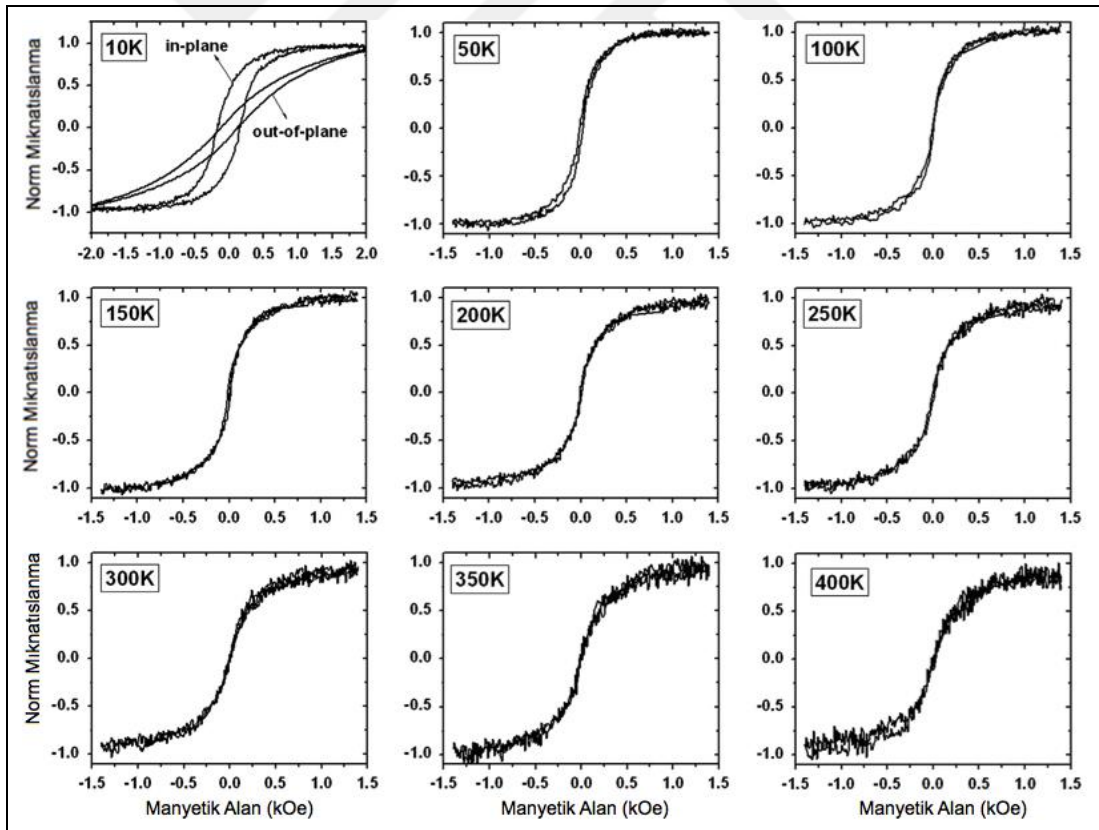
olarak elde edilmektedir [27]. Etkin mıknatıslanma ve g-faktörü düzlem dışı geometride rezonans alanının dönüş açısına göre değişiminden 231 G ve 2,19 olarak hesaplanmıştır.

Gözlenen FMR sinyali davranışının özellikleri yüksek dozlu implantasyon sonucu oluşan manyetik demir nanoparçacıklarının dipol-dipol etkileşmesine dayandırılmaktadır. Ferromanyetik nanoparçacıklar birbirinden boyutlarıyla kıyaslanabilecek kadar ayrıldığında, dipol-dipol etkileşmesi manyetik momentleri eşleştirir. Bu durum manyetik sızıntı (magnetic percolation) olarak adlandırılır [82-84]. Bu tip sistemlerde FMR spektresinin açısal bağıllığı niteliksel olarak manyetik

ince filmlerin davranışına benzer olmaktadır. Düzlemsel geometride anizotropisi görülmeyen, aynı zamanda düzlem dışı bölgede tek eksenli anizotropik davranış sergileyen FMR sinyalinin ortaya çıkması, implantasyon bölgesinde mıknatıslanma vektörü yüzey düzlemine paralel yönelik mıknatıslanmanın oluştuğunu kanıtlamaktadır. Sonuç olarak granüler fazdaki zerrecikler arasında doğrudan temas bulunmamasına rağmen sürekli ferromanyetik ortam gibi davranmaktadır.

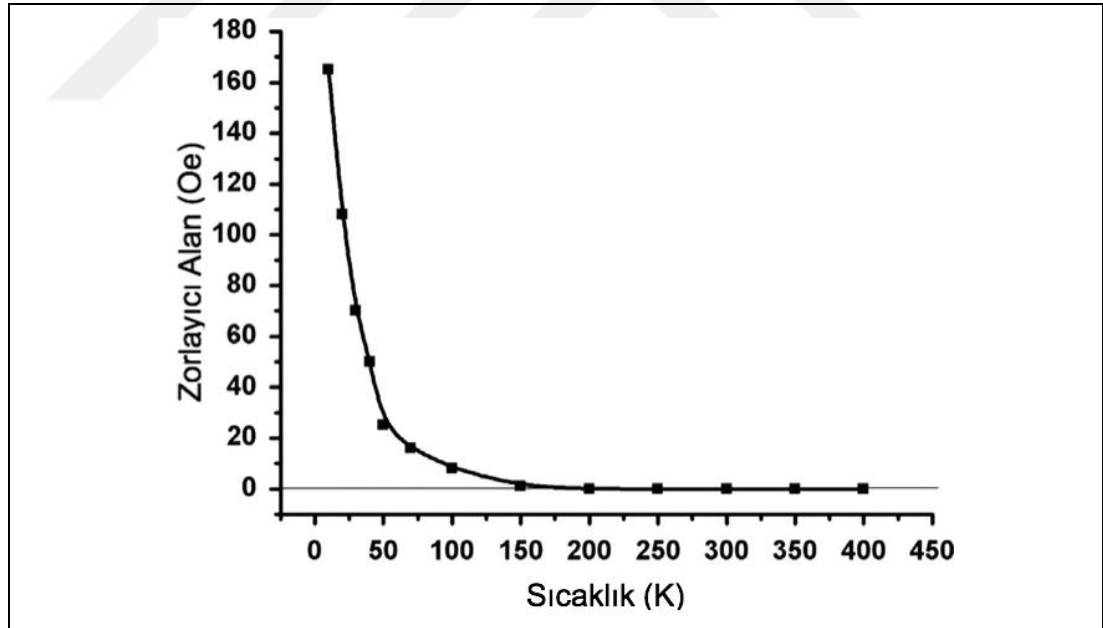
### 4.1.3. Fe:BaTiO<sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Statik Mıknatıslanma İncelemeleri

Fe implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kompozit yapıların statik manyetik özelliklerinin incelenmesi için VSM ile düzlemsel ve düzlem dışı geometride mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Mıknatıslanmanın manyetik alan bağılılığı, Şekil 4.6'da gösterildiği gibi 10 K-400 K sıcaklıkları arasında farklı sabit sıcaklıklarda ölçülmüştür.



Şekil 4.6: Fe implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinin düzlemsel geometride ölçülmüş manyetik histeresis eğrileri.

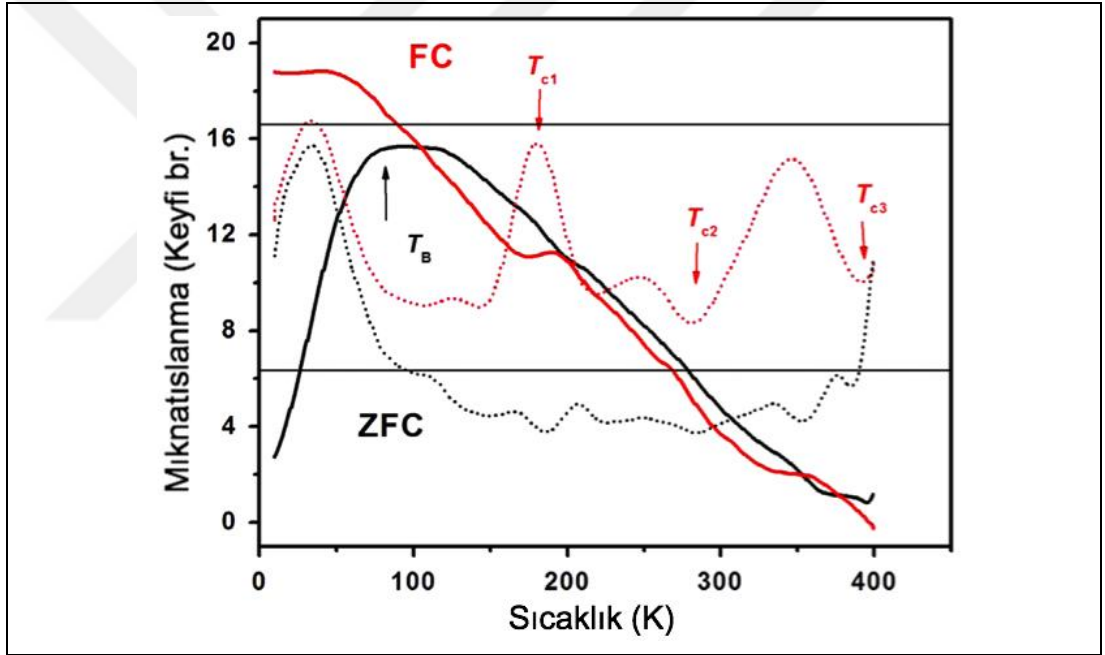
Kaydedilen  $M(H)$  eğrileri, oda sıcaklığında Fe nanoparçacıkların bileşiminin açıkça süperparamanyetik davranış sergilediğini göstermektedir. Bununla birlikte granüler sistemde zayıf ferromanyetizma 100 K altındaki sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Demir parçacıkları ile implante edilen yüzey katmanı 10 K gibi düşük sıcaklıkta ferromanyetik davranışı gösteren manyetik histerezisin geniş eğrilerini sergilemektedir. Bunun yanı sıra yüzeydeki kompozit katman kolay eksen manyetik anizotropi sergilemekte olup, Şekil 4.6 sol üst köşede görüldüğü gibi miknatislanma düzlemsel geometride kolayca miknatislanmakta iken düzlem dışı geometride 2 kOe sabit manyetik alanda bile doyuma ulaşmamaktadır. Bunlara ek olarak zorlayıcı alan ( $H_z$ ), sıcaklığın 150 K'den 10 K'e düşmesiyle sıfırdan  $H_z=165$  Oe değerine önemli ölçüde yükselmektedir (Şekil 4.7). Böylece statik miknatislanma ölçümlerinden varılan sonuç yoğun olarak Fe implante edilmiş  $BaTiO_3$  kompozit yapısında FMR ölçümlerinden varılan sonuçları desteklemektedir. Gözlenen ferromanyetik davranış yüksek dozlu ve enerjili Fe iyonlarıyla implante edilmiş  $BaTiO_3$  tek kristalinin yüzey katmanında oluşturulan granüler ferromanyetik tabakadan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin düzlemsel geometride ölçülmüş manyetik histerezis eğrilerinin zorlayıcı alan büyüklüğünün sıcaklık bağıntısı.

Miknatislanmanın sıcaklık bağıntısı Şekil 4.8'de gösterilmekte olup ölçümler ısıtılma esnasında 50 Oe statik manyetik alan altında kaydedilmiştir. Ölçümler 400 K'den 10 K'e sıfır alanda soğutma (ZFC) ve alanda soğutma (FC) sıralamasına göre yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi ZFC ve FC eğrileri 150 K sıcaklığı civarında

birbirinde önemli derecede ayrılmakta ve bu sıcaklığın üstünde ZFC ve FC eğrilerinin çakışmaları yer almaktadır. Yaklaşık  $T_B \sim 80$  K sıcaklığındaki geniş pik ZFC eğrisinin kalıplanma (blocking) sıcaklığını göstermektedir.  $T_B$  sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda demir nanoparçacıkları gelişmiş güzel bir doğrultuda donmaktadır. Buna ek olarak mıknatıslanmanın FC eğrisinde 50 K altındaki sıcaklıklarda, sıcaklıktan bağımsız ferromanyetik benzeri davranış görülmektedir. Demir parçacıklarının boyutlarının üst limitini tahmin etmek için kübik anizotropi sabiti  $K_{kas}=5.5 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$  olarak alınmış [85] ve iyi bilinen  $K_{kas}V=25K_bT_B$  [86] eşitliğinin kullanılmasıyla ( $K_b$  Boltzman sabiti ve  $V$  parçacıkların hacmi) parçacıkların yarıçapının limit değeri yaklaşık 10 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer TEM incelemelerinde elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.8: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinde düzlemsel mıknatıslanmanın ZFC ve FC rejimlerinde sıcaklık bağımlılığı ve mıknatıslanmanın sıcaklığa göre türevi (noktalı).

Mıknatıslanmanın elde edilen ZFC ve FC eğrilerinin geniş parçacık boyutu dağılımına sahip ve parçacıklar arasında güçlü etkileşmelerin olduğu granüler manyetik sistemlerin tipik bir örneği olduğuna dikkat çekmek gerekir [86]. Bununla beraber mıknatıslanmanın sıcaklık eğrilerinde görülen ve Şekil 4.8'de oklarla gösterilen üç bükülme noktası bulunmaktadır. ZFC ve FC eğrilerinde açıkça görülen ve  $T_{c3} \sim 390$  K ve  $T_{c1} \sim 190$  K sıcaklıkları BaTiO<sub>3</sub> kristalinin sırasıyla kübik paraelektrik fazdan tetragonal kutuplu ferroelektrik ( $T_{c3}$ ) ve ortorombik kutuplu



ferroelektrikten rombohedral kutuplu ferroelektrik faza geçiş ( $T_{C1}$ ) sıcaklıklarıdır. Üçüncü faz geçişi tetragonal kutuplu ferroelektrik fazdan ortorombik kutuplu ferroelektrik faza geçiş olup  $T_{C2} \sim 280$  K civarında gerçekleşmekte ve manyetik momentler üzerinde diğeri iki faz geçişine göre daha zayıf etkisi olduğu görülmektedir. Şekil 4.8’de mıknatıslanmanın sıcaklığa göre birinci türevinin sıcaklık bağıllığı eğrilerinde  $BaTiO_3$  kristalinin yapısal faz geçişleri açıkça görülmektedir. Bu incelemeler açıkça gösteriyor ki; demir nanoparçacıklarıyla ferroelektrik  $BaTiO_3$  matrisi arasında yaklaşık 390 K’deki paraelektrik fazdan ferroelektrik faza ve 180 K’deki düşük sıcaklık ferroelektrik faza geçişte kayda değer manyetoelektrik etkileşme bulunmaktadır.

## **4.2. Fe:BaTiO<sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Manyetoelektrik İncelemeleri**

Ferroelektrik  $BaTiO_3$  kristalinin bir yüzeyinde paramanyetik demir iyonu implantasyonu yoluyla oluşturulan granüler yapıllı kompozit yapının manyetoelektrik özellikleri oda sıcaklığında elektrik alan altında FMR ve manyetik alan altında dielektrik katsayı ölçümlerinin yapılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Dielektrik özelliklerin incelenmesi Bölüm 3.7’de kısaca tarif edilen oda sıcaklığı manyetokapasitans ölçüm sistemi kullanılarak yapılmıştır. A4287 LCR metre kullanılan sistemde manyetokapasitans ölçümleri, 0.5 T adımlarla 2 T değerine kadar manyetik alan uygulanarak 1 MHz-3 GHz frekans aralığında kapasitansın ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

### **4.2.1. Fe:BaTiO<sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Elektrik Alan Altında FMR İncelemeleri**

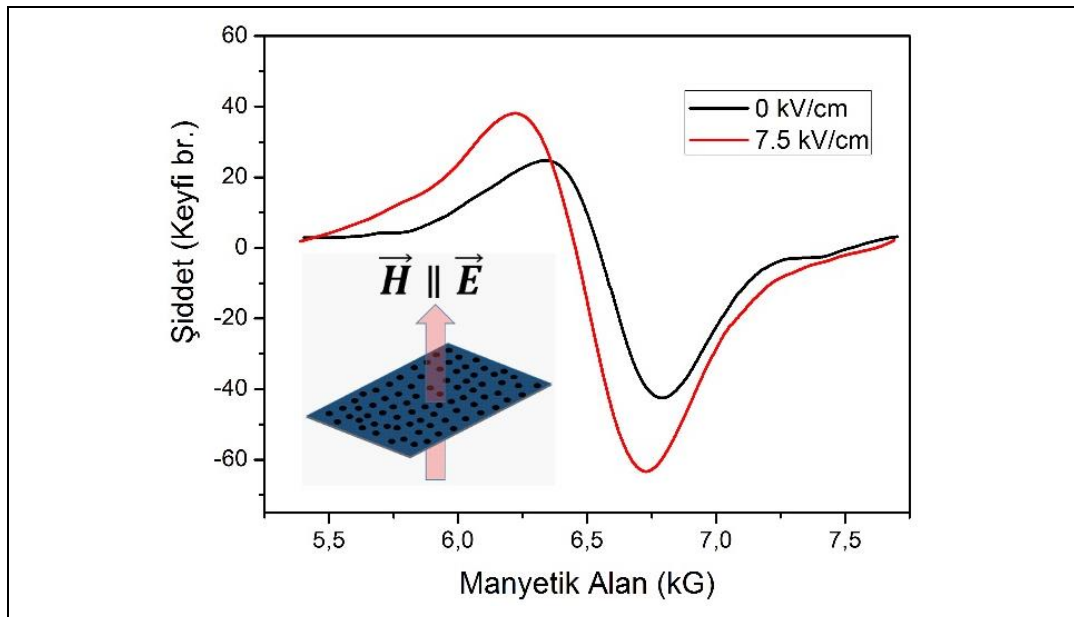
Bu bölümde Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit yapıllı kristalinde, harici elektrik alanın ferromanyetik rezonans sinyali üzerindeki etkileri sunulmaktadır. Ölçümler düzlem dışı geometride, manyetik alanın implantasyon yüzeyine dik uygulandığı açıda yapılmıştır. Şekil 4.9’da elektrik alan olmadan ve yüzeye dik 7,5 kV/cm elektrik alan altında ölçülmüş FMR sinyali gösterilmektedir.

Şekilden görüldüğü gibi harici elektrik alan,  $0,75 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozunda Fe iyonlarının implante edildiği yüzeye dik bir şekilde uygulandığında, FMR eğrisinde

düşük manyetik alan bölgesine doğru belirgin bir kaymaya neden olmaktadır. Benzer davranış geçmişte yapılan Co iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristali için de gözlenmiştir. FMR alanındaki kayma miktarı, 7,5 kV/cm elektrik alan altında 100 G olarak ölçülmüş olup, bu değer Co:BaTiO<sub>3</sub> kristali için 45 G elde edilmiştir. İnce manyetik filmlerde FMR sinyalinin rezonans alanı için klasik Kittel modeline göre, gözlenen kayma sadece numunenin mıknatıslanmasının değişiminden kaynaklanabilmektedir. Manyetik alan numune düzlemine dik olarak uygulandığında rezonans alanı  $H_{res}$  aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır [85].

$$H_{res} = \frac{\omega_{res}}{\gamma} + 4\pi M(E) \quad (4.7)$$

Burada  $\omega_{res}$  rezonans frekansı (9,8 GHz),  $\gamma$  jiromanyetik oran,  $M$  numunenin mıknatıslanması ve  $E$  harici elektrik alan. Denklem 4.3'e göre, FMR sinyalinin rezonans alanındaki zayıf manyetik alanlara doğru kayma, harici elektrik alan altında mıknatıslanmanın azalmasına karşılık gelmektedir. FMR alanındaki kayma miktarı uygulanan elektrik alanın fonksiyonu olarak incelendiğinde, harici elektrik alan etkisiyle mıknatıslanmadaki değişimin doğrusal olmayan yapıda olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bilhassa Fe implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinde elektrik alana eşik bağıllığı gözlenmiştir.

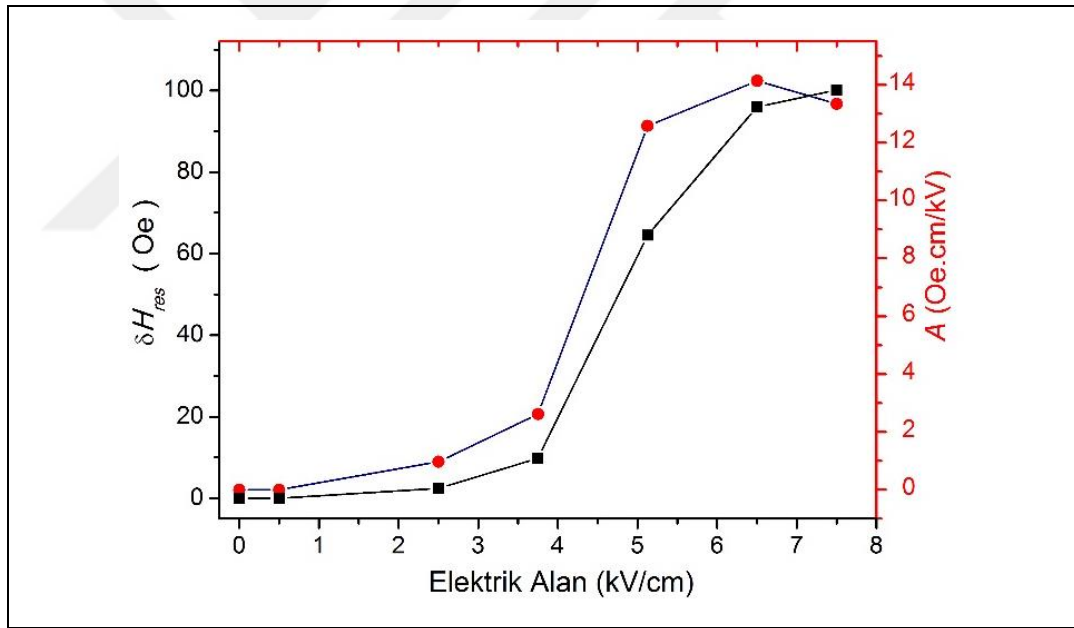


Şekil 4.9: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin (a) harici elektrik alan olmadan ve 7,5 kV/cm elektrik alan altında FMR sinyali.

Fe iyonlarıyla sentezlenmiş nano kompozit Fe:BaTiO<sub>3</sub> sistemini için yapılan manyetoelektrik etki incelemeleri, manyetik Fe nanoparçacıkları ile ferroelektrik BaTiO<sub>3</sub> matrisi arasındaki manyetoelektrik çiftlenimin mertebesinin belirlenmesine olanak sağlamıştır. Yukarıda da bahsedildiği gibi manyetoelektrik katsayı  $A$ , aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir.

$$A = \frac{\delta H_{res}}{E} \quad (4.8)$$

Burada  $\delta H_{res}$  FMR alanında kayma miktarı ve  $E$  uygulanan elektrik alan şiddetidir. Şekil 4.10'da Fe iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kristalinin, implantasyon yüzeyine dik uygulanan harici elektrik alan bağlı olarak FMR rezonans alanının kayma miktarı ve manyetoelektrik katsayısı  $A$ 'nın elektrik alan bağıllığı gösterilmektedir.



Şekil 4.10: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin harici elektrik alan bağlı olarak FMR alanının kayma miktarı ve manyetoelektrik katsayısı  $A$ 'nın elektrik alan bağıllığı.

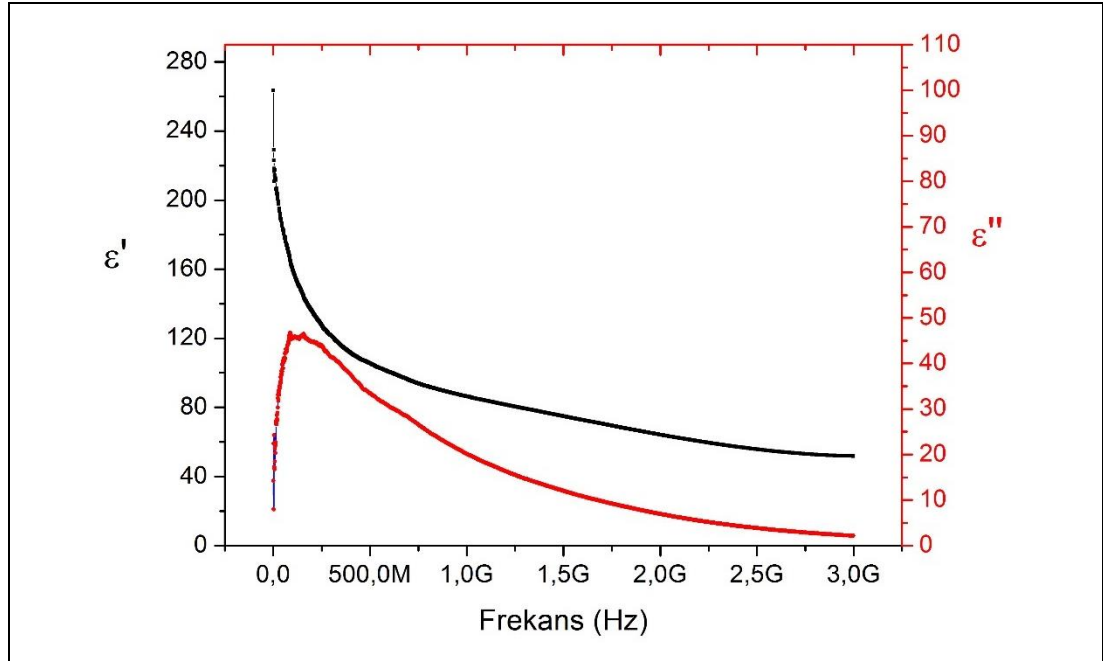
Literatürden edinilen bazı manyetoelektrik katsayı değerleri Tablo 4.2'de gösterilmektedir. Fe iyonu implantasyonu yoluyla oluşturulan kompozit Fe:BaTiO<sub>3</sub> kristalinde manyetoelektrik çiftlenim sabiti, başka yöntemlerle oluşturulmuş malzemelerle kıyaslanabilir büyüklüktedir. Fe:BaTiO<sub>3</sub> kristalinin manyetoelektrik çiftlenim katsayısı, aynı yöntemle oluşturulmuş Co nano parçacıkları içeren Co:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin 2.5 katı kadardır [19,90].

Tablo 4.2: Farklı yöntemlerle üretilmiş nano kompozit yapıli multiferroik malzemelerin manyetoelektrik katsayı değeri.

Altaş: Manyetik Katkı	Sentezlenme yöntemi	A Oe.cm/kV	Kaynak
PZT*: $\text{LiFe}_5\text{O}_8$	Öğütme ve sinterleme (Seramikler)	0,4	[87]
PZN-PT*: $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Bölgesel eritme yöntemi	5,3	[88]
PMN-PT*: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Nano ölçekli katmanların birleşimi	5,4	[89]
$\text{BaTiO}_3$ : Co	İyon implantasyonu	6,0	[19,90]
PNM-PT: $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	Vakum ortamında birlikte çöktürme	23,0	[91]
* PZT – Pb ( $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}$ ) $\text{O}_3$ ; PZN-PT – Pb ( $\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ ) $\text{O}_3$ -PbTiO <sub>3</sub> ; PNM-PT – Pb( $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ ) $\text{O}_3$ -PbTiO <sub>3</sub> .			

#### 4.2.2. Fe:BaTiO<sub>3</sub> Kompozit Kristalinin Oda Sıcaklığı Dielektrik Katsayı ve Manyetokapasitans Ölçümleri

Oda sıcaklığında 1 Mhz-3 GHz frekans aralığında ölçülen, dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının frekans bağıllığı Şekil 4.11’de gösterilmektedir.



Şekil 4.11: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin dielektrik katsayısının reel ve sanal kısmının frekans bağıllığı.

Dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının frekansa bağılı değişimi değişimi durulma karakteristiğinde olup, kutuplanabilir dielektrik malzemelerin frekans bağılılığını ifade eden ve Denklem 4.6'da gösterilen Debye eşitliklerine uygun şekilde gerçekleşmektedir.

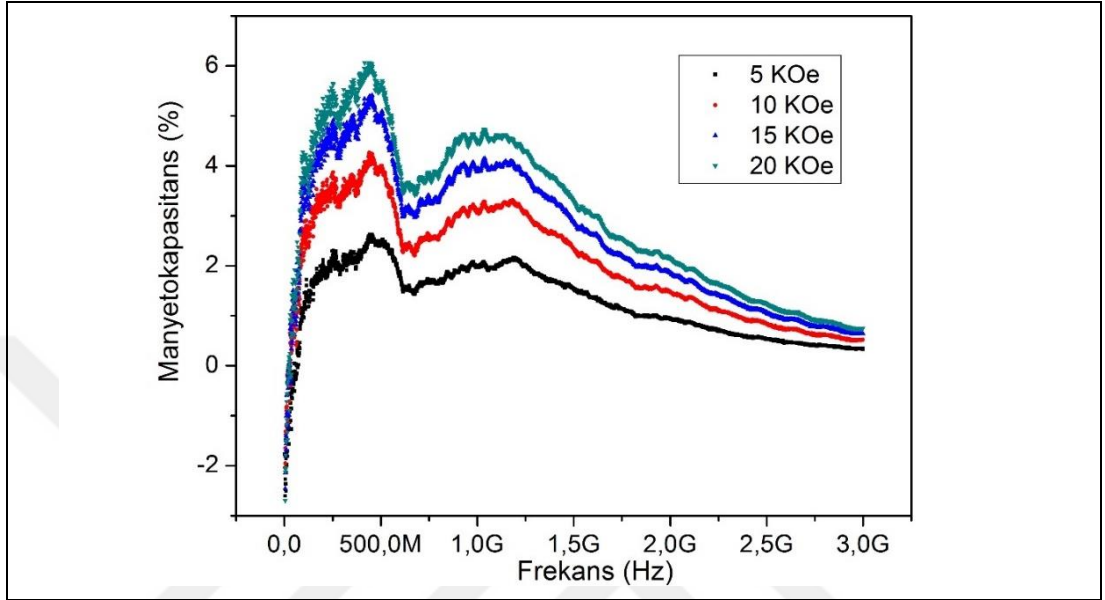
$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.6)$$

Burada  $\varepsilon_s$  ve  $\varepsilon_{\infty}$  sırasıyla statik alanda ve sonsuz frekans dalgalı alan altında dielektrik sabiti değeri,  $\omega$  uygulanan elektrik alan dalgasının açısal frekansı ve  $\tau$  moleküllerin hareketinin bir ölçüsü olan kutuplanmanın durulma zamanıdır. Eşitliklerde  $\omega \cdot \tau = 1$  koşulunun sağlandığı durum rezonans olarak adlandırılmaktadır. Dielektrik sabitinin sanal kısmı, dielektrik kayıpları temsil etmekte olup en yüksek değere ulaştığı frekans rezonans frekansına karşılık gelmekte ve durulma zamanı  $\tau = \tau_0 \exp[E_a/k_b T]$  olarak ifade edilir. Burada  $E_a$  kutuplanma aktivasyon enerjisi,  $k_b$  Boltzman sabiti,  $T$  sıcaklık ve  $\tau_0$  kutuplanmaya teşebbüs zamanıdır [27].

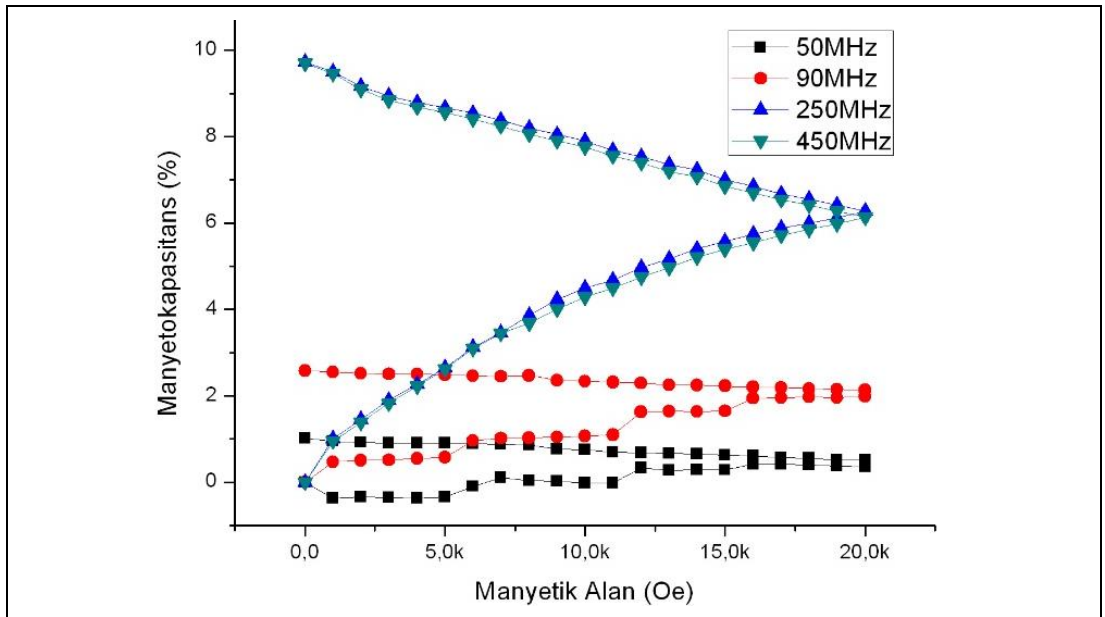
Ölçülen dielektrik spektrumuna (Şekil 4.11) bakıldığında uygulanan elektrik alanın frekansının artmasıyla dielektrik sabitinin reel kısmının hızlıca azaldığı ve yüksek frekanslara doğru frekans bağılılığının azaldığı ve dielektrik sabitinin sanal kısmının bir tepeye sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni uygulanan elektrik alanın frekansının, rezonans frekansından düşük olduğu durumda kutuplanma kolaylıkla gerçekleşebilmekte ve kayıplar ihmal edilebilecek kadar düşük olmaktadır. Elektrik alanın frekansı, rezonans frekansına yaklaştıkça elektrik alan ile kutuplanma arasında faz farkı ve kayıplar artmaktadır. Elektrik alanın frekansı, rezonans frekansına eşit olduğunda kayıplar en yüksek değerine ulaşır, yüksek frekanslara gidildikçe kutuplanmanın frekans tepkisi azalmakta ve nihayetinde oluşamayıp frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Bu durumda kutuplanma oluşmadığından kayıplarda oluşmamaktadır.

Uygulanan manyetik alan ile kapasitansın değişim oranı manyetokapasitans olarak tanımlanmaktadır. Şekil 4.12'de 20 kOe manyetik alana kadar, sabit farklı manyetik alanlar altında ölçülmüş dielektrik spektrumlarından elde edilen manyetokapasitansın frekans bağılılığı gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi manyeokapasitans etki açıkça frekans bağılılığı göstermektedir. Düşük frekanslarda kapasitansın manyetik alan etkisi ile değişimi düşük olup dielektrik kayıpların tepe

oluşturduğu frekans bölgesinde en yüksek değerlerine ulaşmaktadır. Yüksek frekans bölgesine gidildiğinde manyeokapasitans azalarak yok olmaktadır. Şekil 4.13'te manyetik alanın 20 kOe değerine kadar artırılması ve azaltılması sırasında farklı frekanslarda ölçülmüş manyetokapasitansın manyetik alan bağıllığı gösterilmektedir.



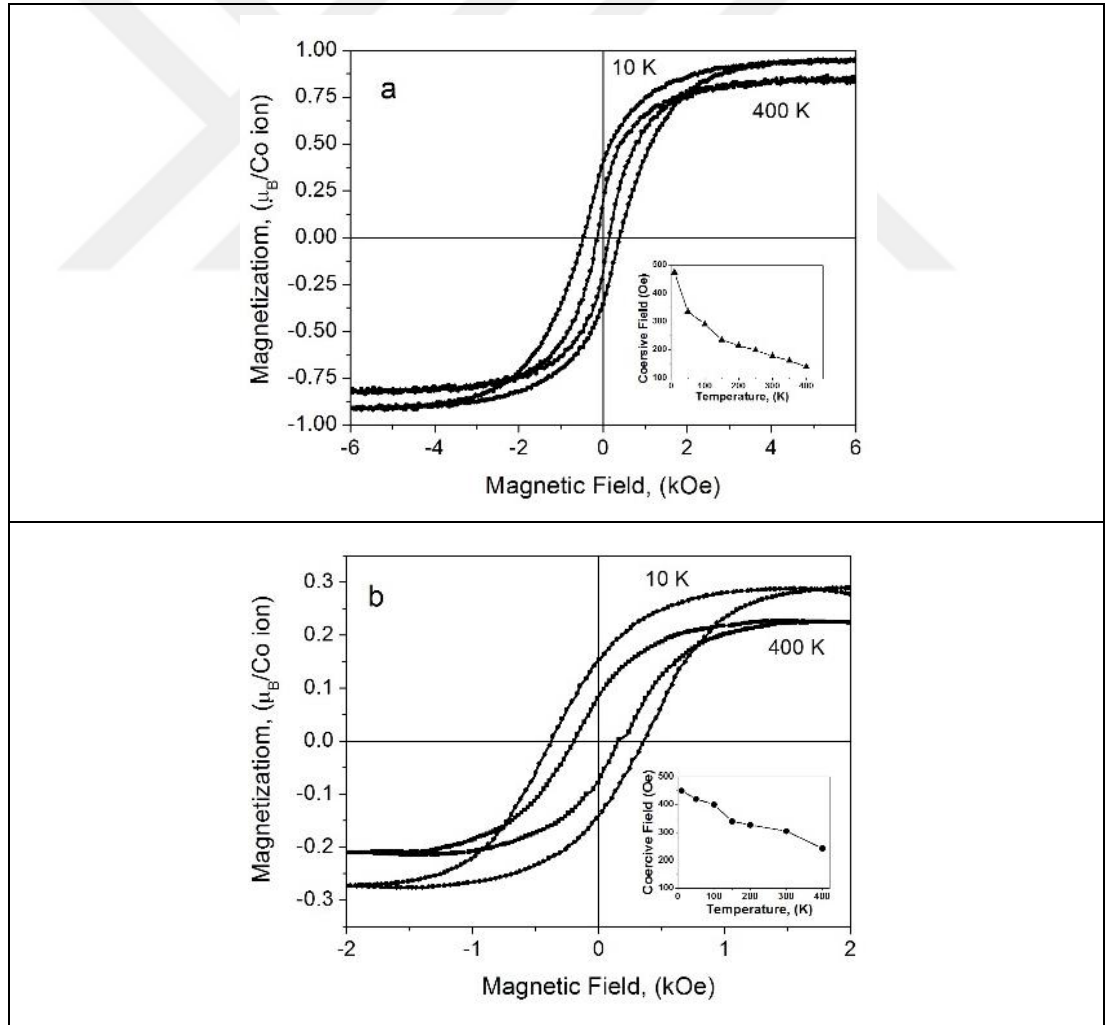
Şekil 4.12: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kristalinin farklı manyetik alanlarda ölçülmüş manyetokapasitansın frekans bağıllığı.



Şekil 4.13: Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin farklı frekanslarda ölçülmüş manyetokapasitansın manyetik alan bağıllığı.

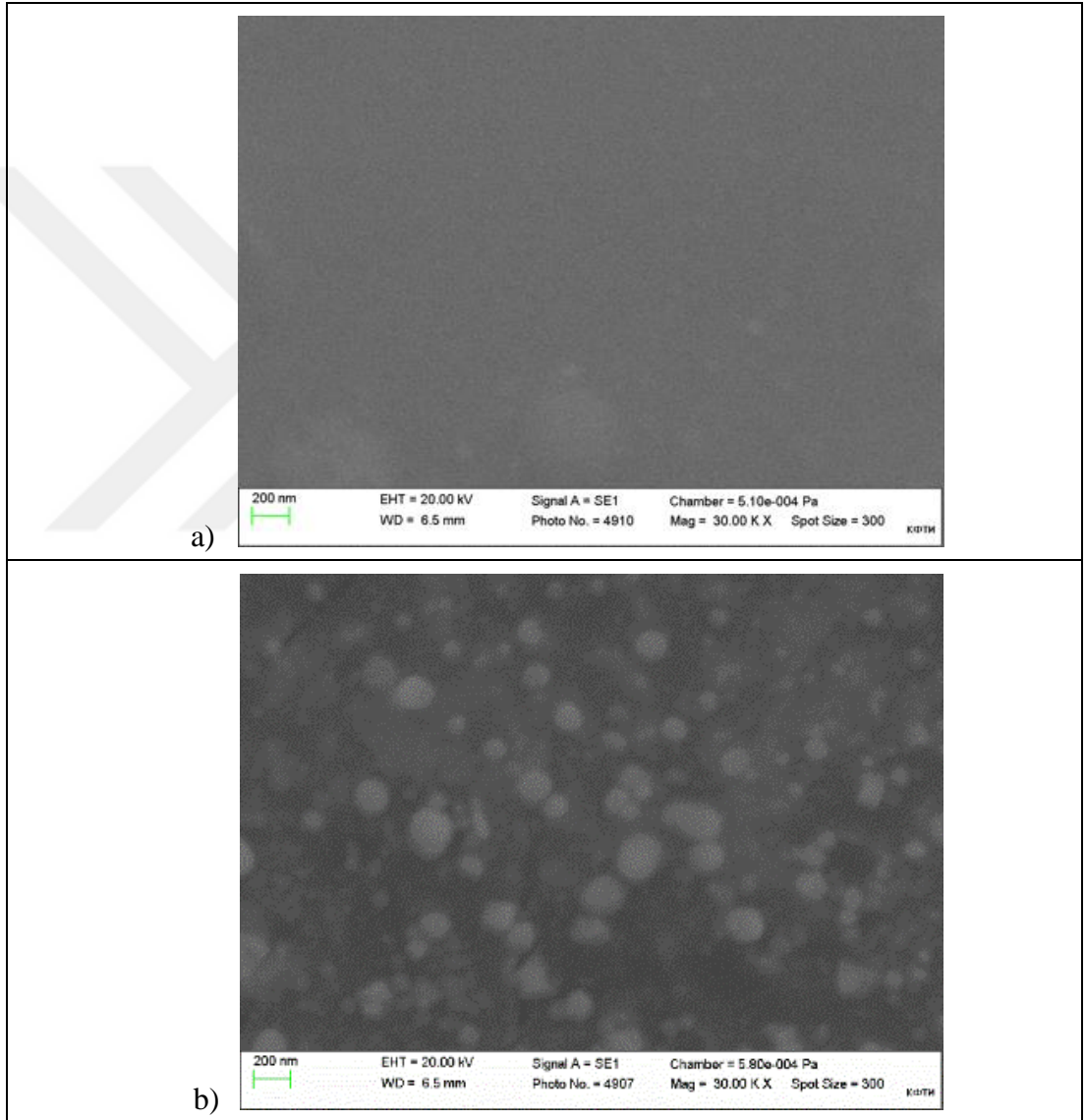
### 4.3. Co ve Fe İyonu İmlante Edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> Kompozit Kristallerin Manyetik Özellikleri

Katmanlı yapılı talyum kalkojen bileşiklerinde manyetoelektrik etkileşmelerin olabileceği, paramanyetik Co katkılanmış TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> kristallerinde manyetoelektriklik ve multiferroiklik üzerindeki ilk çalışmanın sonuçları kaynak [92]'te sunulmuştur. Bu çalışma temel olarak TlIn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ve TlGa<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> bileşiklerinin fiili kimyasal bileşimlerinin, makul çeşitliliğinin olanağını ve manyetoelektrik katmanlı yapılı tek kristaller için faz ilişkilerini ortaya çıkarmayı hedeflemektedir. Bunun ardında Co iyonu implante edilmiş TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> ferroelektrik kristallerinin manyetik özellikleri üzerindeki ilk çalışmalar kaynak [17] ve [66]'de sunulmuştur.



Şekil 4.14: Co iyonu implante edilmiş a) TlInS<sub>2</sub> ve b) TlGaSe<sub>2</sub> kristallerinin M(H) eğrileri ve zorlayıcı alanın sıcaklık bağılıkları (grafik içinde).

Şekil 4.14'te Co iyonu implante edilmiş  $\text{TlInS}_2$  (a) ve  $\text{TlGaSe}_2$  (b) kristallerinin 10 ve 400 K sıcaklıklarında ölçülmüş  $M(H)$  eğrileri gösterilmektedir. Buna göre Co iyon implantasyonu işleminin  $\text{TlInS}_2$  ve  $\text{TlGaSe}_2$  alttaşlarının yüzey katmanında kayda değer ferromanyetik davranış sergileyen kompozit granüler ince film oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra bu katmanın oluşumu Co iyon ekilmiş  $\text{TlGaSe}_2$  ve  $\text{TlInS}_2$  bileşiklerini ardışık faz geçiş sıcaklıkları civarında ilginç manyetoelektrik etkiler sergileyen yeni bir tür multiferroik kompozit yapılar olarak arz etmektedir [17].



Şekil 4.15: İmplantasyon yapılmamış (a) ve  $1,5 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozu ile Fe iyonu implante edilmiş (b)  $\text{TlGaSe}_2$  kristallerinin SEM görüntüleri.

Bu bölümde  $1,5 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozu ile 40 keV enerjili Fe iyonu implante edilmiş katmanlı yapıly Talyum kalkojen bileşikleri,  $\text{TlGaSe}_2$  ve  $\text{TlInS}_2$  kristallerinin

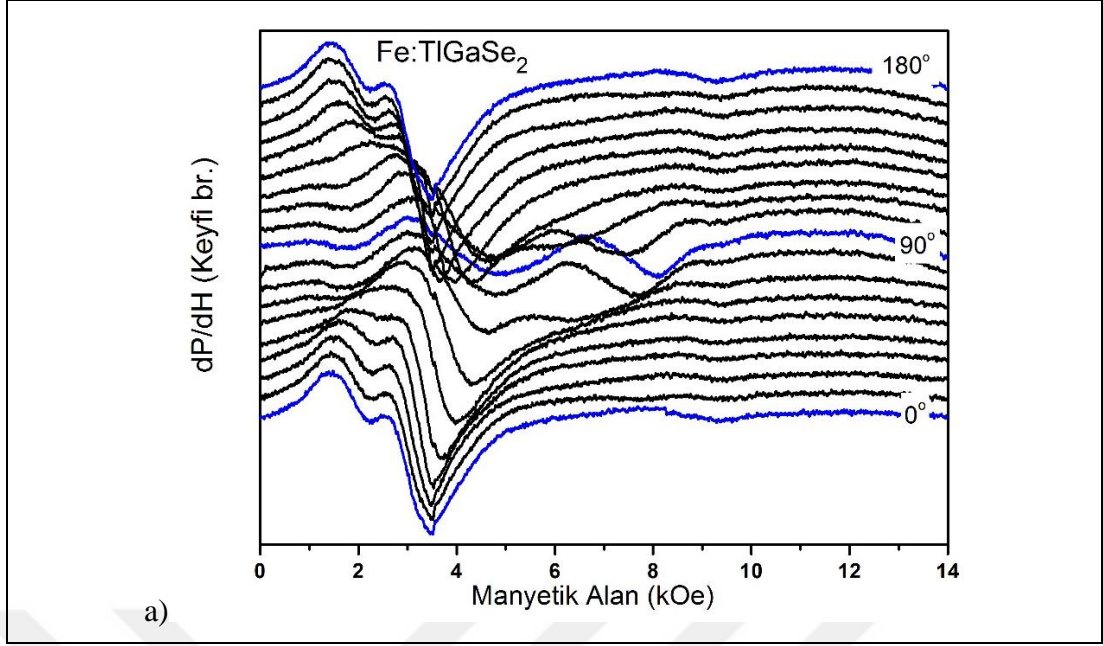


yapısal ve manyetik özellikleri sunulmaktadır. Yapısal görüntüleme çalışmaları, ışınlanmış yüzeyde demir nanoparçacıkları oluştuğunu göstermektedir. Saf ve Fe iyonlarının  $1,5 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozu ile TlGaSe<sub>2</sub> katmanlı yapılı kristalinin bir yüzüne implantasyonu sonucu oluşan yüzey morfolojileri Şekil 4.15'te gösterilmektedir. Fe iyonlarının implantasyonu sonucu TlGaSe<sub>2</sub> kristalinin atomik boyutta pürüzlülüğe sahip yüzeyinde, düzensiz şekillere sahip yumruların ve granüler yapılı ince film oluştuğu görülmektedir. Kristallerin her ikisinde de oluşan demir nanoparçacıkları, oda sıcaklığında Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinde olduğu gibi, düzlem dışı tek eksenli FMR spektrumu sergilemektedir. Bununla birlikte VSM ile yapılan statik mıknatıslanma ölçümleri sonucunda, Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> kompozit kristallerinin 10 K - 400 K sıcaklıkları arasında tipik granüler yapılı ferromanyetik ince film özelliklerini gösterdiği tespit edilmiştir.

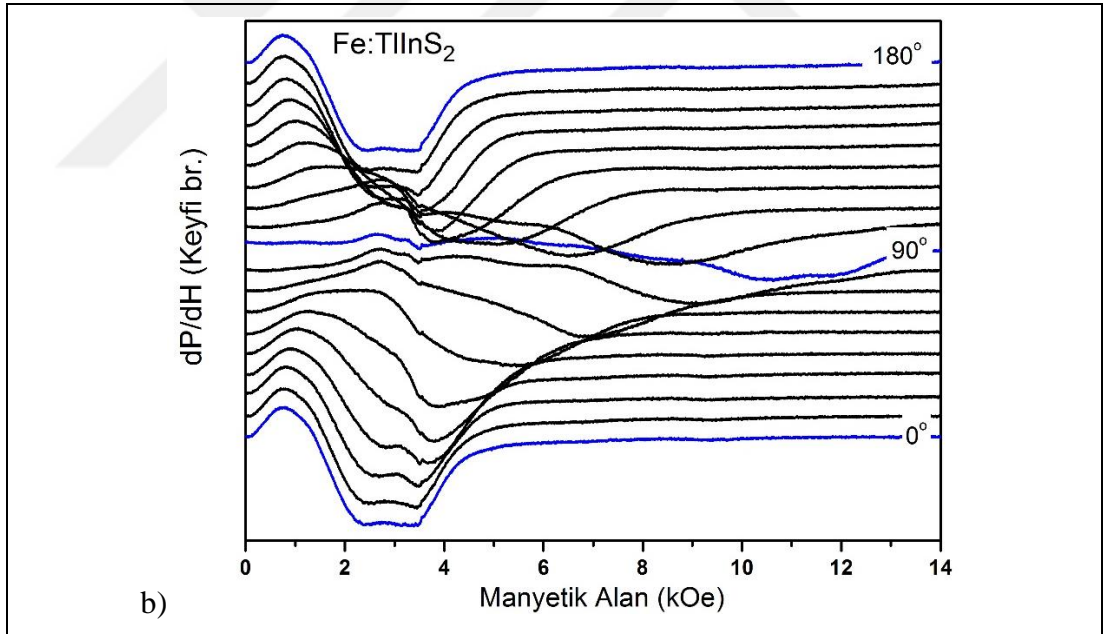
#### **4.3.1. Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> Kompozit Kristallerin Manyetik Rezonans İncelemeleri**

TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapılı kristallerin bir yüzüne, 40 keV enerjili Fe iyonlarının  $1,5 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozu ile implantasyonu sonucu oluşan granüler yapının oda sıcaklığında, düzlem dışı geometride yapılan manyetik rezonans incelemeleri Şekil 4.16 ve 4.17'de gösterilmektedir.

Manyetik rezonans spektrelerine bakıldığında, manyetik alanın düzlem içinde olduğu 0° ve 180° açılarında FMR sinyali düşük manyetik alan bölgesinde ortaya çıkmaktadır. Harici manyetik alan düzlem dışına çıktıkça FMR sinyali yüksek manyetik alan bölgelerine doğru kaymaktadır. Fe:TlInS<sub>2</sub> kristali için elde edilen FMR sinyalinin çizgi genişliği, Fe:TlGaSe<sub>2</sub> kristalininkinden daha büyük olup açısız değişimle daha yüksek manyetik alan bölgelerine çıkmaktadır. Her iki kristal için de FMR sinyalinin açığa bağlı genel görünümü, daha önce yapmış olduğumuz manyetik iyon implantasyonlu multiferroik kompozit kristallerde elde ettiğimiz FMR karakteristikleri ile nitelik olarak büyük benzerlik göstermektedir [35,92-94].



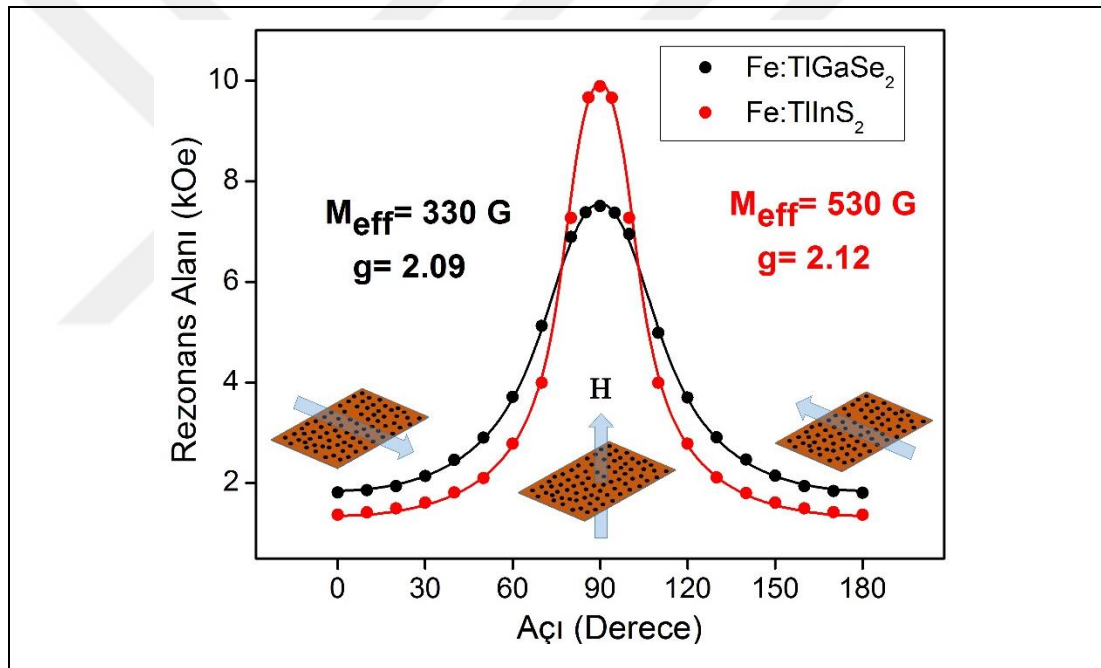
Şekil 4.16: Fe iyonu implante edilmiş TiGaSe<sub>2</sub> kristalinin FMR spektrileri.



Şekil 4.17: Fe iyonu implante edilmiş TIInS<sub>2</sub> kristalinin FMR spektrileri.

Bu bağlamda Fe:TiGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TIInS<sub>2</sub> katmanlı yapılı kompozit kristallerin FMR alanlarının açısız bağılıkları, Bölüm 4.1.2’de Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristali için ifade edilen olgusal temel üzerinden değerlendirilmiştir. Buna göre elde edilen FMR sinyali, yoğun ve yüksek enerjili demir iyonu implantasyonu sonucu oluşan manyetik nanoparçacıkların, manyetik momentlerinin toplu hareketi sonucunda oluşmaktadır.

Manyetik momentlerin bu toplu hareketi, manyetik nanoparçacıklar arasındaki güçlü manyetik dipol-dipol etkileşimlerden kaynaklanmakta olup, parçacıklar arası doğrudan temas olmadığı durumlarda bile ortaya çıkabilmektedir. Her ne kadar manyetik nanoparçacıklar arasında temas olmasa da, oluşan manyetik düzene eşlik eden bir etkin mıknatıslanma  $g$  faktörü değeriyle, sürekli manyetik ince film karakteristiğindedir. Böylece FMR sinyali bütün sistem için granüler yapının makroskobik mıknatıslanmasıyla tanımlanabilir. Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıları kompozit kristallerin FMR alanlarının açısal bağılıkları Şekil 4.18'de gösterilmektedir. FMR alanlarının açığa bağlı değişiminden etkin mıknatıslanma ( $M_{\text{eff}}$ ) ve  $g$ -faktörü değerleri, Fe:TlGaSe<sub>2</sub> kristali için 330 G ve 2.09, Fe:TlInS<sub>2</sub> kristali için 530 G ve 2,12 olarak hesaplanmıştır.

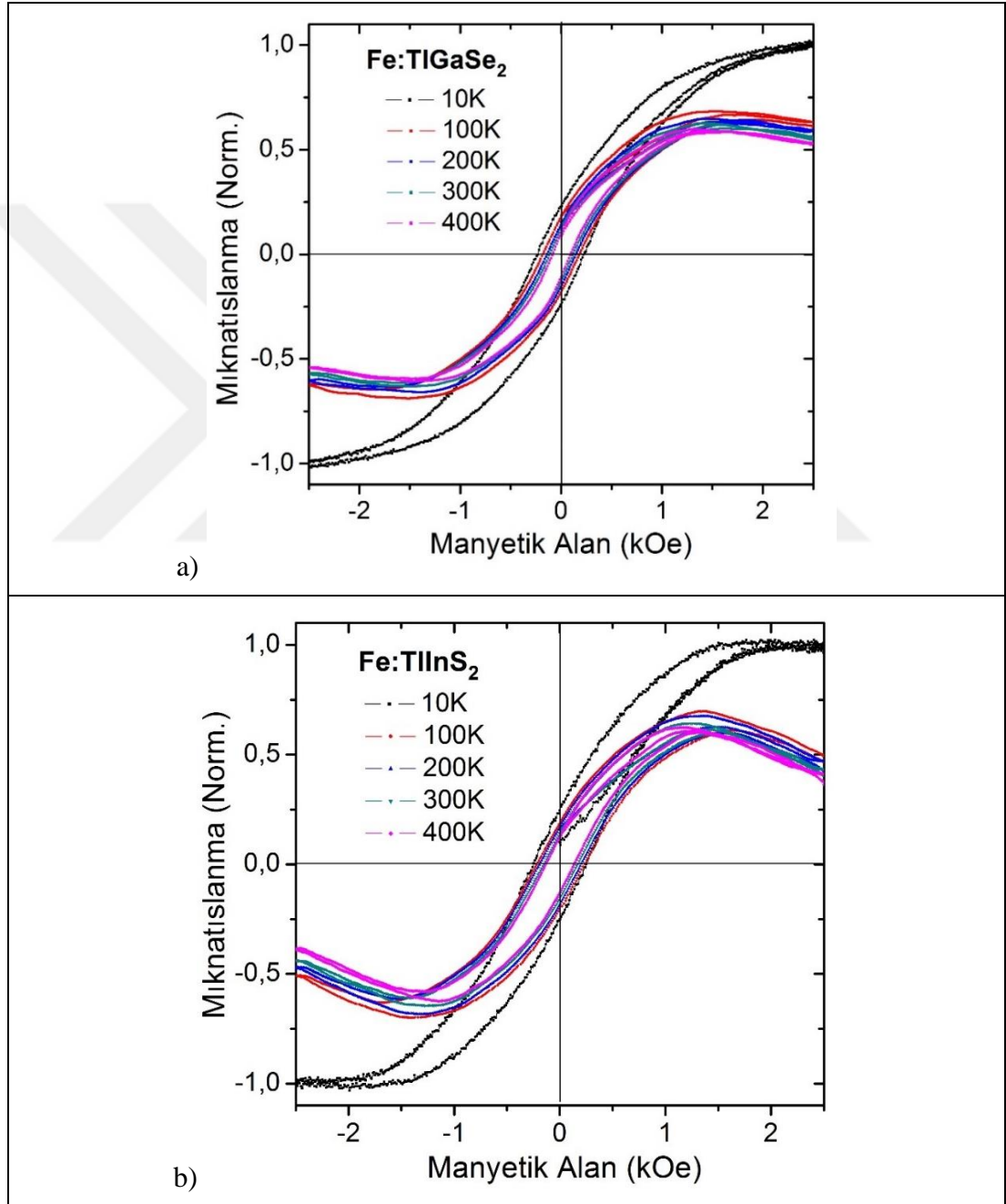


Şekil 4.18: Fe iyonu implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinin FMR alanlarının açısal bağılılığı.

#### 4.3.2. Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> Kompozit Kristallerin Statik Mıknatıslanma İncelemeleri

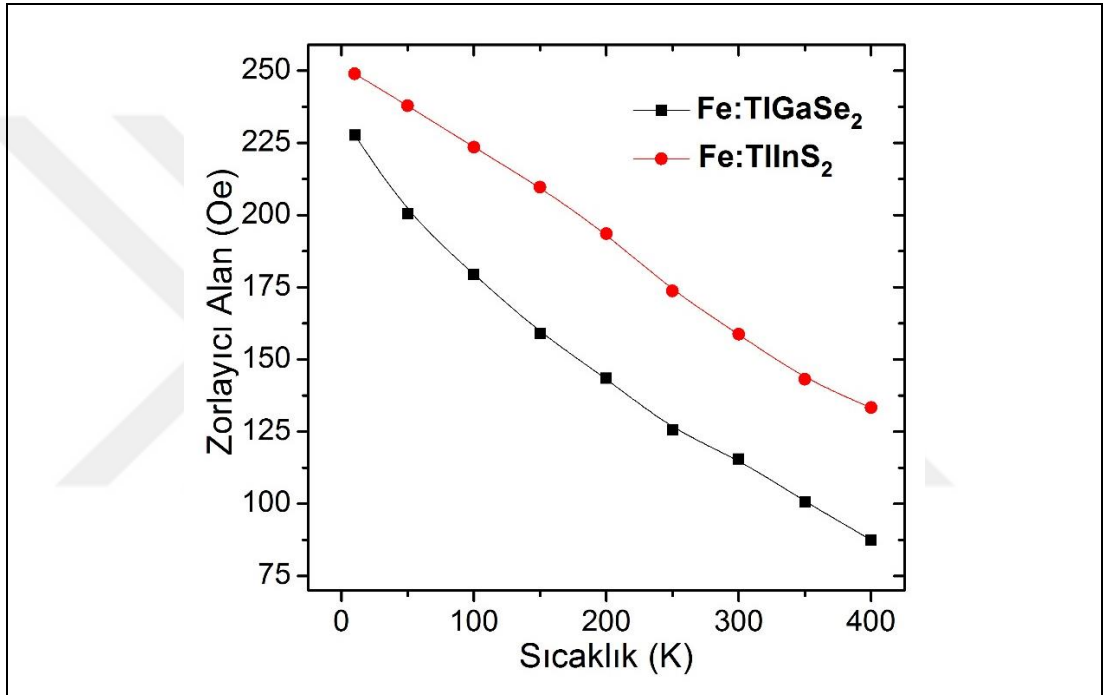
Demir implante edilmiş Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıları kompozit kristallerin statik mıknatıslanma ölçümleri VSM kullanılarak yapılmıştır. Düzlemsel geometride yapılan ölçümler, farklı sabit sıcaklıklarda mıknatıslanmanın manyetik alan bağılıkları ( $M(H)$ ) ile ZFC-FC rejimlerinde sıcaklık bağılıklarından

oluşmaktadır. Miknatıslanmanın 10 K – 400 K sıcaklıkları arasında ölçülmüş, manyetik alan bağılıkları Şekil 4.19’da gösterilmektedir. Kaydedilen  $M(H)$  eğrileri, Fe nanoparçacıkların bileşiminin ölçülen sıcaklıklar arasında zayıf ferromanyetik davranış sergilediğini göstermektedir. Her iki kristal için elde edilen  $M(H)$  eğrileri 100 K ve üstündeki sıcaklıklarda diyamanyetik etkilerle, yüksek manyetik alanlarda ters yönlü bükülmelere uğramıştır.



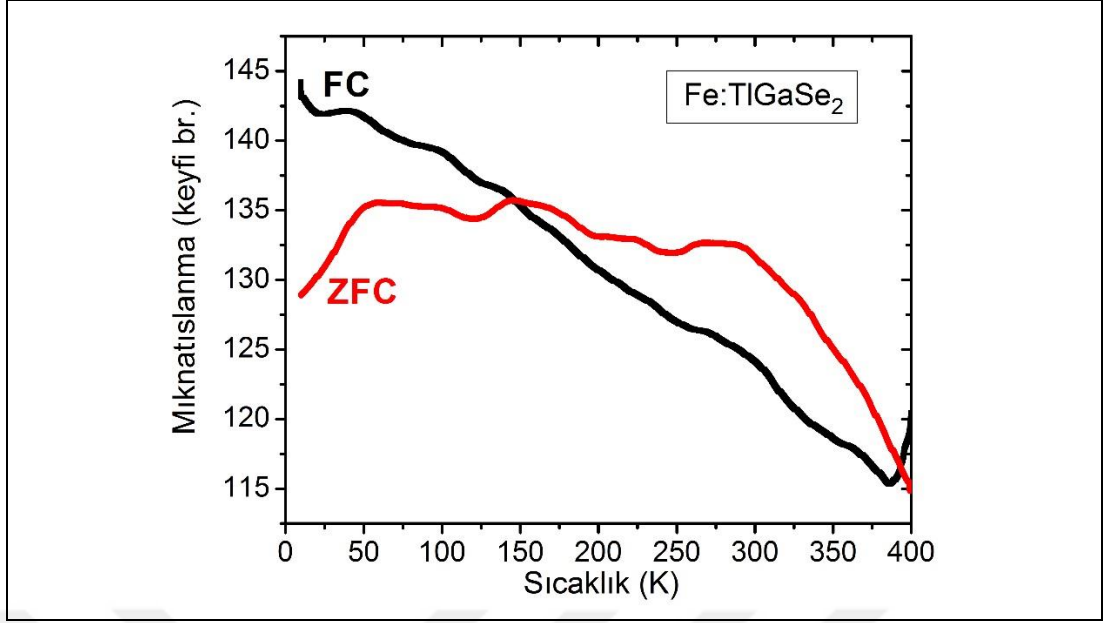
Şekil 4.19: Fe:TiGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TiInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kompozit kristallerin düzlemsel geometride ölçülmüş manyetik histerezis eğrileri.

10 K sıcaklığında ölçülen  $M(H)$  eğrilerinde Fe:TlInS<sub>2</sub> kompozit kristalinin mıknatıslanması, yaklaşık 2 kOe manyetik alanda doyuma ulaşırken, Fe:TlGaSe<sub>2</sub> kompozit kristalinin 2.5 kOe alanlarda bile doyuma ulaşmadığı görülmektedir. Şekil 4.20'de Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kompozit kristallerin histerezis eğrilerinden elde edilen zorlayıcı alanların ( $H_z$ ) sıcaklık bağılılıkları gösterilmektedir. Zorlayıcı alan değerleri her iki kristalde de birbirine yakın olup sıcaklığın artmasıyla doğrusal olarak azalmaktadır. Bunların yanı sıra yüzeydeki kompozit katman kolay eksen manyetik anizotropi sergilemektedir.

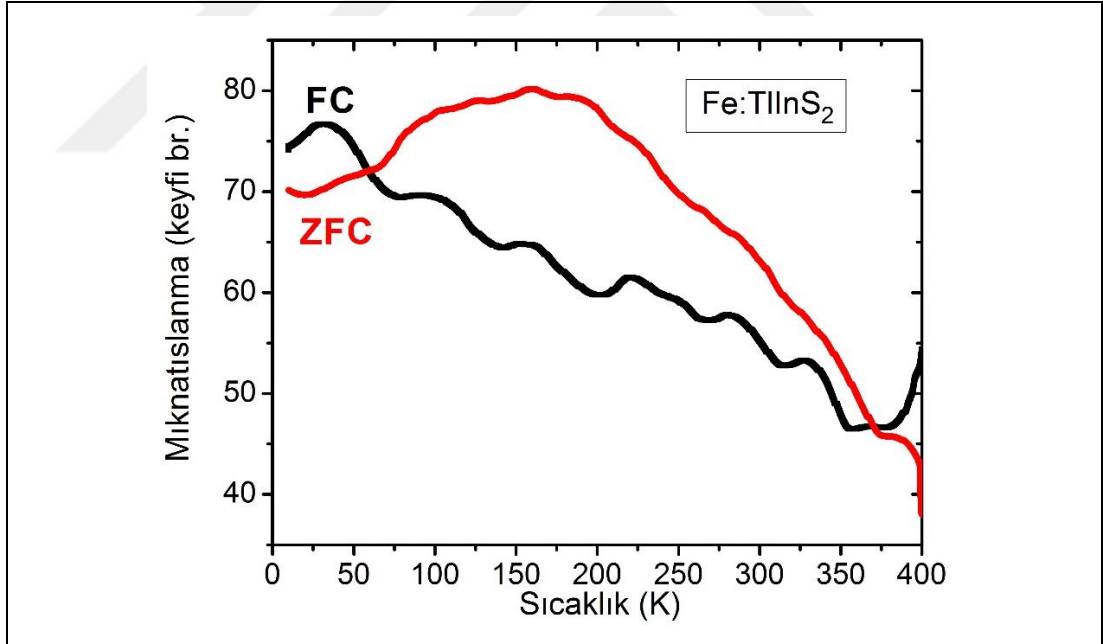


Şekil 4.20: Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kompozit kristallerin düzlemsel geometride ölçülmüş zorlayıcı alanın ( $H_c$ ) sıcaklık bağılılıkları.

Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kompozit kristallerin, mıknatıslanmalarının ZFC ve 50 Oe FC rejimlerinde ölçülen sıcaklık bağılılıkları sırasıyla Şekil 4.21 ve 4.22'de gösterilmektedir. Ölçümler numuneler ısıtılırken 50 Oe statik manyetik alan altında kaydedilmiştir. Statik mıknatıslanma ölçümleri, manyetik rezonans ölçümlerini destekler nitelikte olup Fe:TlGaSe<sub>2</sub> ve Fe:TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kompozit kristallerinde geniş sıcaklık aralığında ferromanyetik düzenin oluştuğunu ortaya koymaktadır.



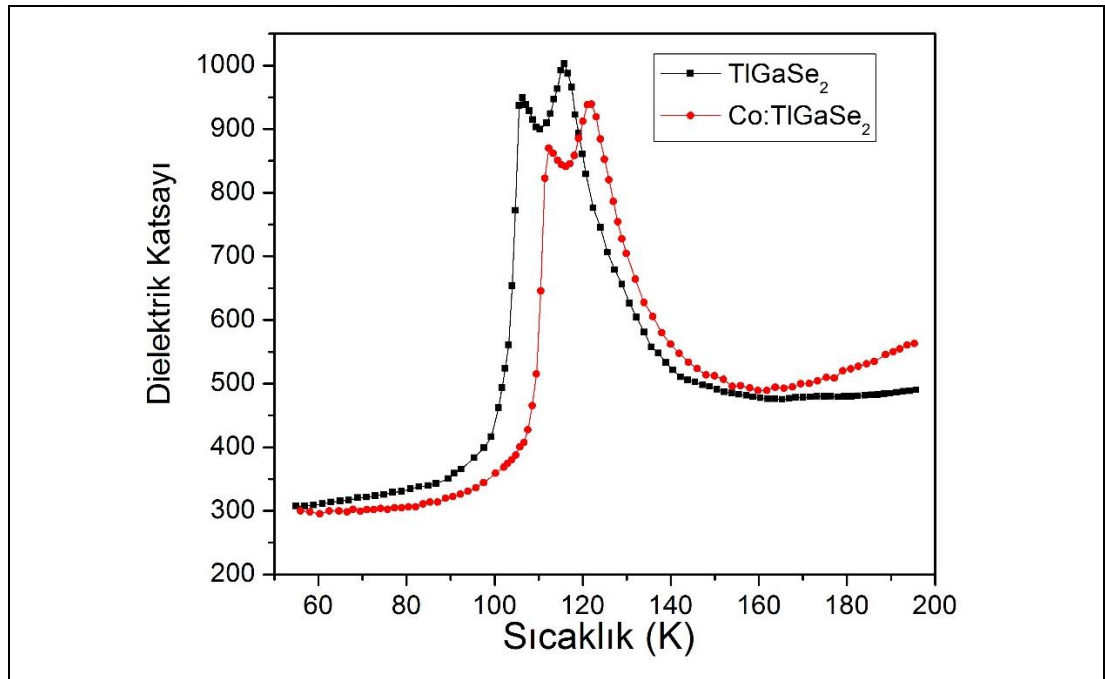
Şekil 4.21: Fe:TiGaSe<sub>2</sub> kristalinde düzlemsel mıknatıslanmanın ZFC ve FC rejimlerinde ölçülmüş sıcaklık bağılıkları.



Şekil 4.22: Fe:TiInS<sub>2</sub> kristalinde düzlemsel mıknatıslanmanın ZFC ve FC rejimlerinde ölçülmüş sıcaklık bağılıkları.

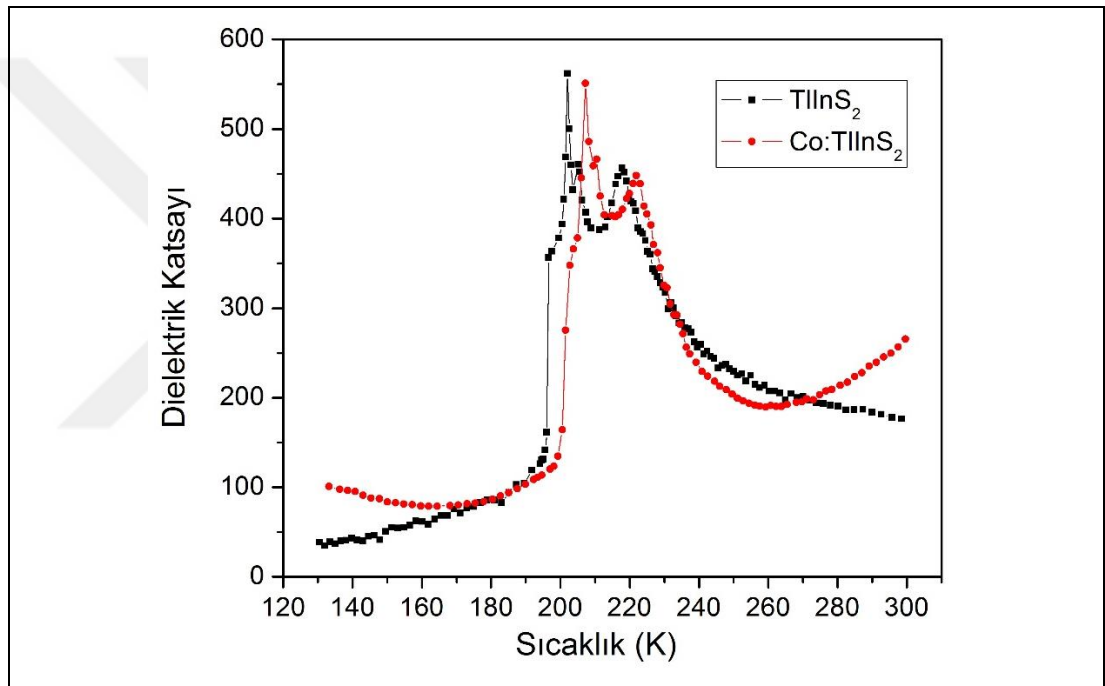
#### 4.4. Co ve Fe İyonu İmlante Edilmiş TIGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> Kompozit Kristallerin Manyetodielektrik İncelemeleri

Öncelikle Bridgman yöntemiyle üretilen TlInS<sub>2</sub> ve TIGaSe<sub>2</sub> tek kristalleri, yarılma düzlemleri boyunca uzanan polar eksenleri boyunca yönlendirilmiş dikdörtgenler şeklinde kesilmiştir. Kristallerin morfolojik yapısı, kristal yapı katmanlarının düzlemi boyunca ayna gibi yüzeylere yarılmasına olanak sağlamaktadır. Kapasitans ölçümlerinde kullanılan numuneler 0.3 mm kalınlığında polar eksen boyunca yönelmiş 3mm uzunluğunda parçalardan elektrotlar arası 1mm olacak şekilde kesilmiştir. Kesilen yüzeyler parlatılıp gümüş pasta ile kaplanmıştır. Numunelerin kapasitansları farklı frekanslarda (100 kHz' den 1 MHz'e kadar), 50 ve 300K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Manyetik alan ve sıcaklık değişimi için 5 T'ya kadar manyetik alan üretebilen bir süperiletken vektör mıknatıs sistemi kullanılmıştır. Ölçümler dinamik sıcaklık modunda ve sıcaklığın 0.1 K/dak sabit hızla değiştirilmesi esnasında alınmıştır. Sıcaklık kontrolü ve ölçümleri, 0.005 K hassasiyetle Lake Shore LS335 sıcaklık kontrolcüsü ve numunenin yakınına yerleştirilmiş Cernox™ sıcaklık sensörü ile yapılmıştır.



Şekil 4.23: Saf ve Co iyonu implante edilmiş TIGaSe<sub>2</sub> katmanlı yapıli kompozit kristalinin ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayının sıcaklık bağılılıkları.

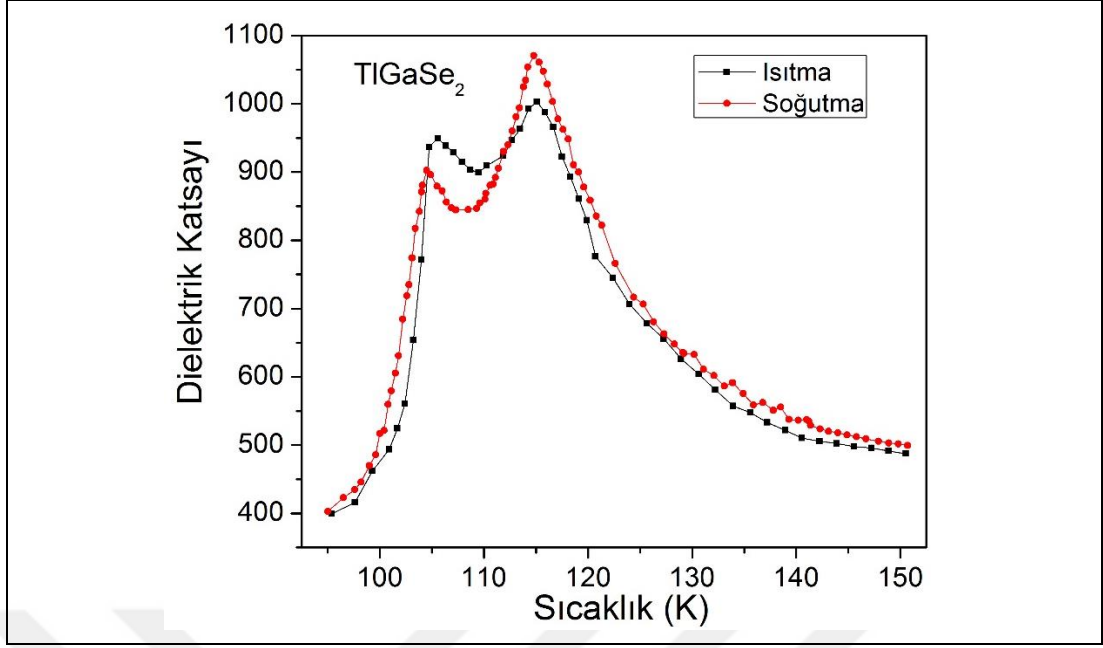
TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kristallerin bir yüzüne 40 keV enerjili 0,5, 1,0 ve  $1,5 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozu ile Co iyonu ve  $1,5 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozu ile Fe iyonu implante edilmesiyle elde edilen kompozit yapıli kristallerin dielektrik duygunluklarının sıcaklığa bağıllıkları incelenmiştir. Kapasitans ölçümleri 100 kHz frekansında manyetik alan olmadan ve farklı manyetik alanlar altında geniş sıcaklık aralığında yapılmıştır. İmplantasyon yapılmamış ve  $1,0 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozu ile Co iyonu implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kristallerin, numunelerin ısıtılması esnasında ölçülmüş dielektrik katsayılarının sıcaklık bağıllıkları sırasıyla Şekil 4.23 ve 4.24'te gösterilmektedir.



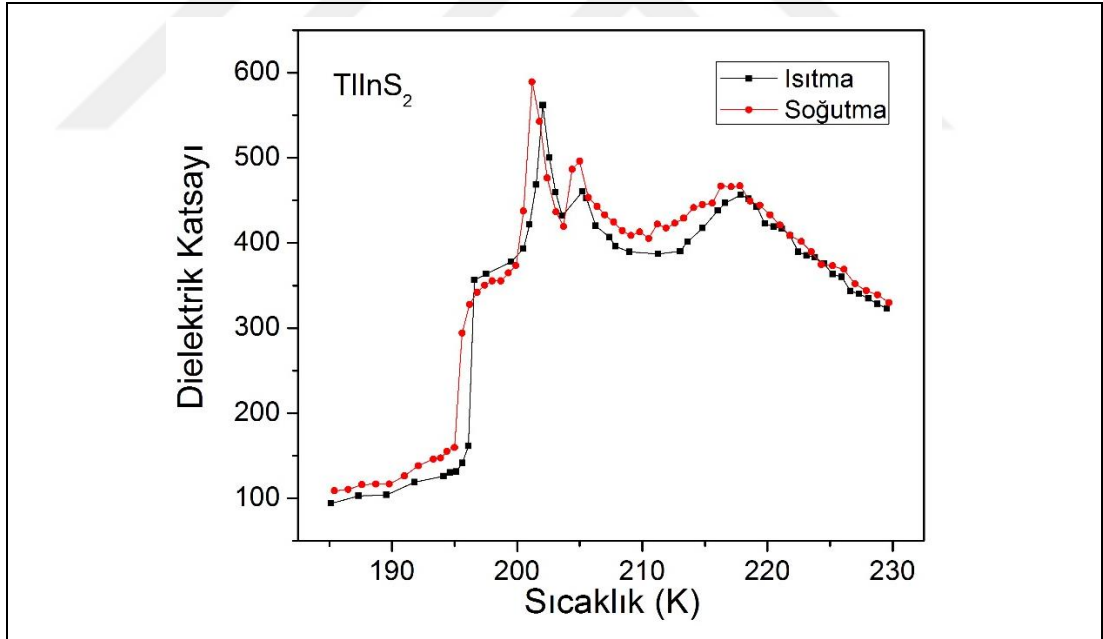
Şekil 4.24: Saf ve Co iyonu implante edilmiş TlInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kompozit kristalinin ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağıllıkları.

Şekil 4.25 ve 4.26'da sırasıyla implantasyon yapılmamış TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinin sıcaklık histerezisleri gösterilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi kristaller, literatürden iyi bilinen faz geçiş sıcaklıklarında kendilerine özgü anomalilerini açıkça sergilemektedirler [29-32,95]. Bununla birlikte ısıtılırken yapılan ölçümlerde iyon implantasyonu işleminin, faz geçiş sıcaklıklarını yüksek sıcaklıklara doğru kaydırđığı görülmektedir. Diğer taraftan soğutulurken yapılan ölçümlerde faz geçişi anomalilerinin sıcaklıklarında herhangi bir değışim gözlenmemiştir.



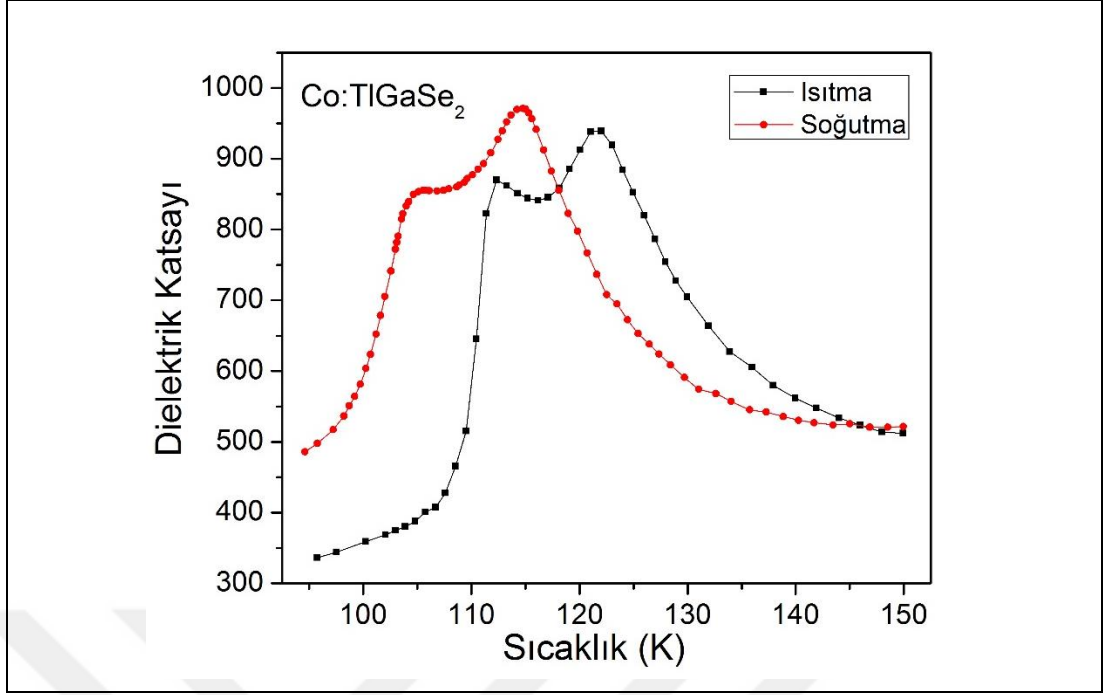


Şekil 4.25: Saf TlGaSe<sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının 100 kHz frekansında ölçülmüş sıcaklık histerezi.

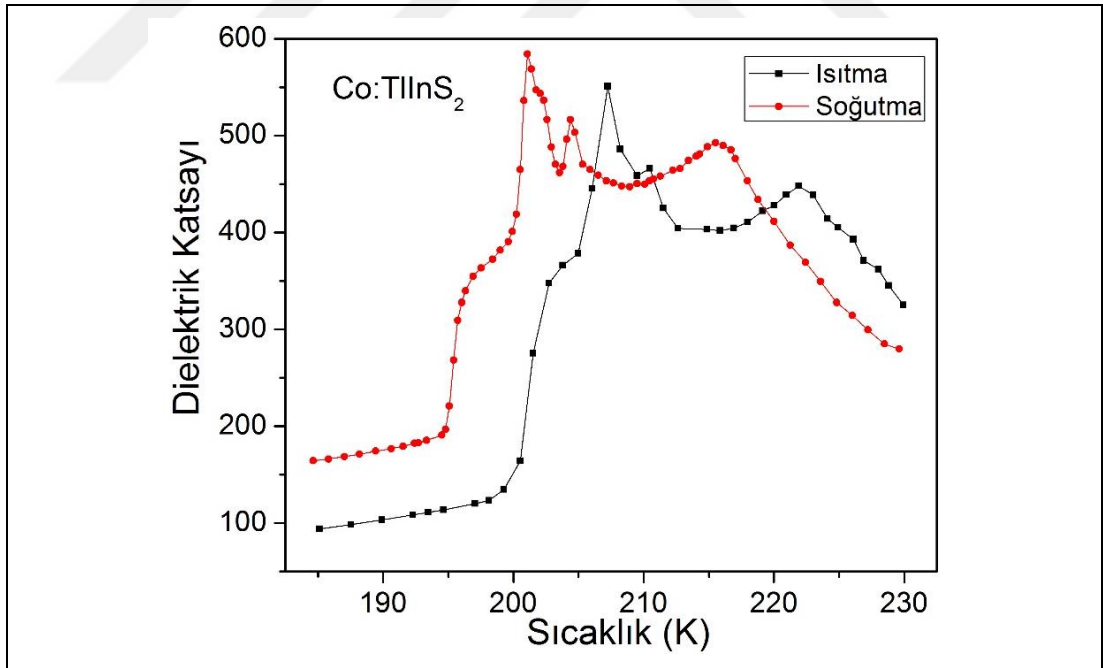


Şekil 4.26: Saf TlInS<sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerezi.

Şekil 4.27 ve 4.28'de sırasıyla  $1.0 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozunda Co iyonu implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kompozit kristallerinin 100 kHz frekansında ölçülmüş dielektrik katsayılarının sıcaklık histerezisleri gösterilmektedir.



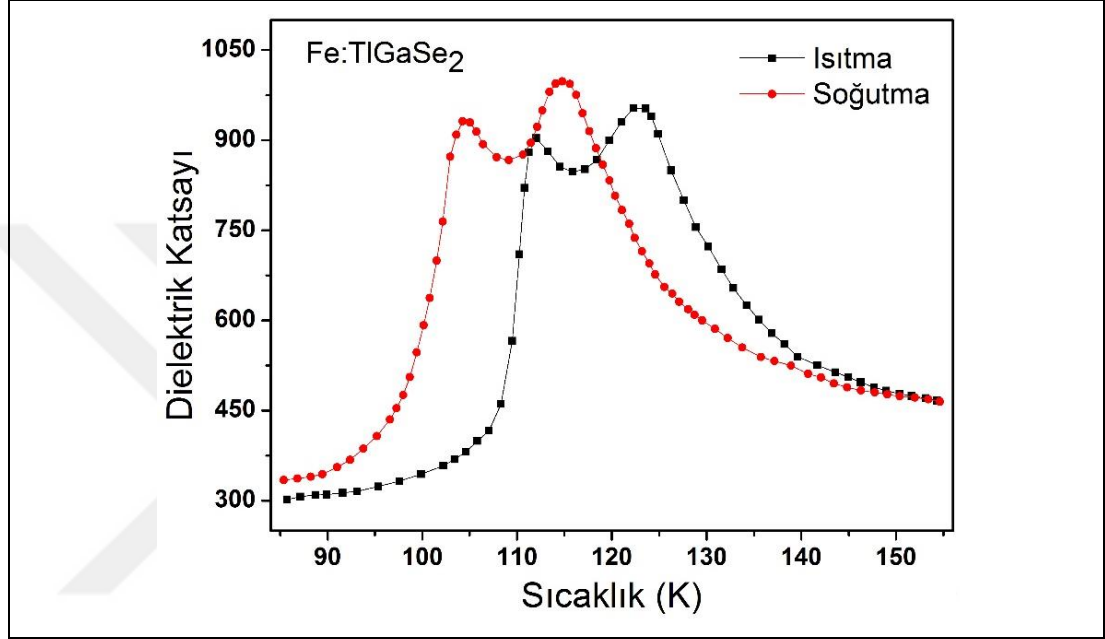
Şekil 4.27: Co iyonu implante edilmiş TiGaSe<sub>2</sub> kompozit kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerезisi.



Şekil 4.28: Co iyonu implante edilmiş TiInS<sub>2</sub> kompozit kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerезisi.

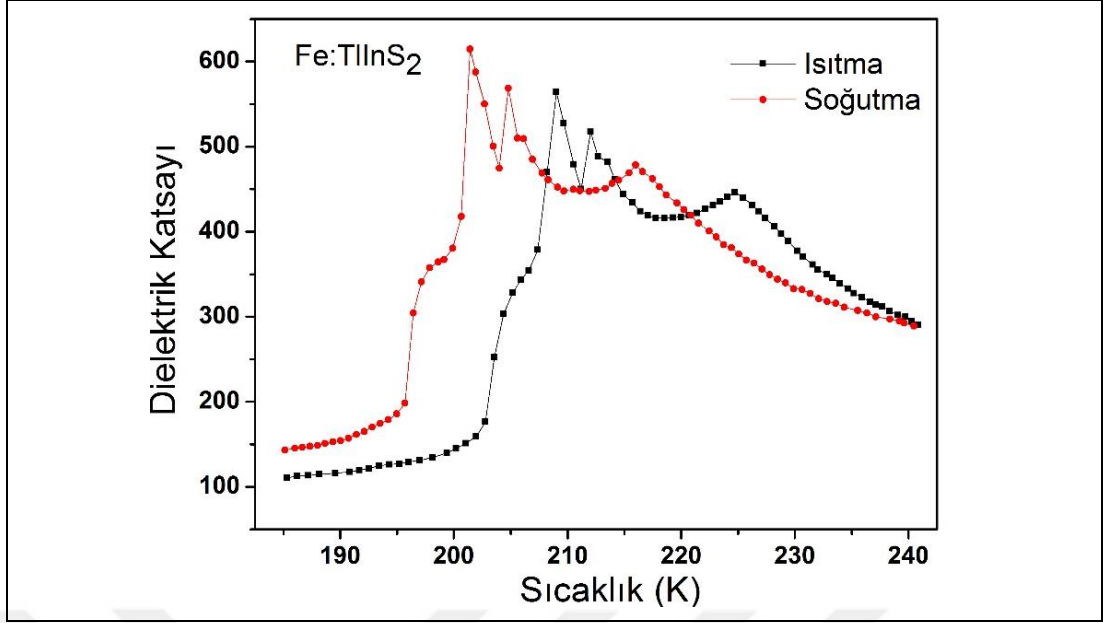
Şekil 4.29. ve 4.30'da sırasıyla  $1.5 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozunda Fe iyonu implante edilmiş TiGaSe<sub>2</sub> ve TiInS<sub>2</sub> kompozit kristallerinin 100 kHz frekansında ölçülmüş

dielektrik katsayılarının sıcaklık histerezisleri gösterilmektedir. Bu ölçümler sonucunda iyon implantasyonu işleminin her iki kristal için de faz geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi ortaya çıkarılmıştır. Gözlenen faz geçiş sıcaklıkları üzerinde paramanyetik iyon implantasyonunun, numuneler soğutulurken herhangi bir etkisinin olmadığı, sadece ısıtılırken faz geçiş sıcaklıklarının yükseldiği ve  $\epsilon(T)$  histerezisinin arttığı ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 4.29: Fe iyonu implante edilmiş TiGaSe<sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerezisi.

Kristallerde oransız olarak kiplenmiş yapının olması, ardışık oransız ve oranlı faz geçiş sıcaklıkları aralığında uzun ömürlü yarı kararlı durumun oluşumuna öncülük ettiği literatürden bilinmektedir. TiGaSe<sub>2</sub> ve TIInS<sub>2</sub> katmanlı yapıli kristallerinde gözlenen dielektrik katsayısının termal histerezisleri bunun sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [30-32]. Birçok oransız sistemde oransız-oranlı faz geçiş noktasının hemen üstünde yerel olarak oranlı bölgeler ve bu bölgelerin birbirinden ayrıldığı, faz ve kiplenim genliğinin aniden deđiştđđi solitonlar olarak adlandırılan dar duvarlar bulunmaktadır. Termal histerezis oluşumu genellikle ferroelektrik fazdaki domen benzeri yapıda olduğu gibi, solitonların kusur kaynaklı olarak sabitlenmelerine bağlanmaktadır ve sabitlenmeler sıcaklığın düşürülmesiyle oransız-oranlı faz geçişinden sonra kristalin ısıli dengeye ulaşmasını engellemektedir.



Şekil 4.30: Fe iyonu implante edilmiş TIInS<sub>2</sub> kristalinin dielektrik katsayısının sıcaklık histerezi.

Kaynak [96]'da gösterildiği üzere oransız ve oranlı fazlara sahip olan kristallerin dielektrik duygulukları normal ve aykırı bölümlerden oluşmaktadır. Dielektrik duyguluğun aykırı bölümü oransız ve oranlı faza geçiş sıcaklıkları aralığında dielektrik duyguluğun büyüklüğünü belirler ve elektrik alanın etkisi ile solitonların yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkar. Kristal oransız-oranlı faz geçiş sıcaklığına doğru soğutulduğunda solitonlar arasındaki mesafeler artar ve birbirleri arasındaki etkileşimler zayıflar. Sonuç olarak uygulanan elektrik alan kendisi ile aynı doğrultuda yerleşmiş büyük domenleri kolaylıkla tahrik edebilir. Bu toplam kutuplanmayı artırır ve artmış kutuplanma dielektrik duyguluğun aykırı bölümünün büyüklüğünü artırır. Fenomenolojik teoriye göre [97] sıcaklık  $T_c$  faz geçiş sıcaklığına gittiğinde dielektrik sabiti sonsuza doğru artar bu durum  $T_c$  üstünde belirli bir sıcaklık aralığında Curie Weiss davranışı olarak açıklanır ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$\chi - \chi_0 = \left[ \frac{c' n_s}{4\pi(T - T_c)} \right] \exp\left(\frac{\pi}{n_s}\right) \quad (4.7)$$

Burada  $c'$  sabit sayı,  $n_s$  solitonların yoğunluğu,  $\chi_0$  oranlı fazdaki dielektrik duyguluk. Oranlı faz geçişinden sonra dielektrik duyguluk sıcaklığın  $T_c$  sıcaklığının altına azalmasıyla yavaşça azalır. Bu durum kristal içerisindeki hareketli kusurların

solitonlarının sabitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Oranlı ferroelektrik fazda  $\chi-\chi_0$  ifadesi kaynak [98]'te ortaya konmuş olup Denklem 4.8'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\chi-\chi_0 = \left(\frac{P}{\pi\sigma_E}\right)n_s \quad (4.8)$$

Burada  $P$ ,  $T_c$  sıcaklığı altındaki kendiliğinden kutuplanma ve  $\sigma_E$  kusurların oluşturduğu alanların Gaussyen dağılımının yarı genişliğidir.

Yukarıda bahsedilen hususlardan görüldüğü gibi, IC fazları olan kristallerdeki dielektrik geçirgenliğin aykırı bölümü kristal içerisindeki solitonların yoğunluğuna bağlıdır. Dolayısıyla, dielektrik geçirgenliğin sıcaklık bağımlılığında gözlenen özelliklerin çekirdeklenme (yok olma) süreçleri, solitonların evrimi ve yeniden yapılanmasıyla ilgili olduğu varsayılabilir.

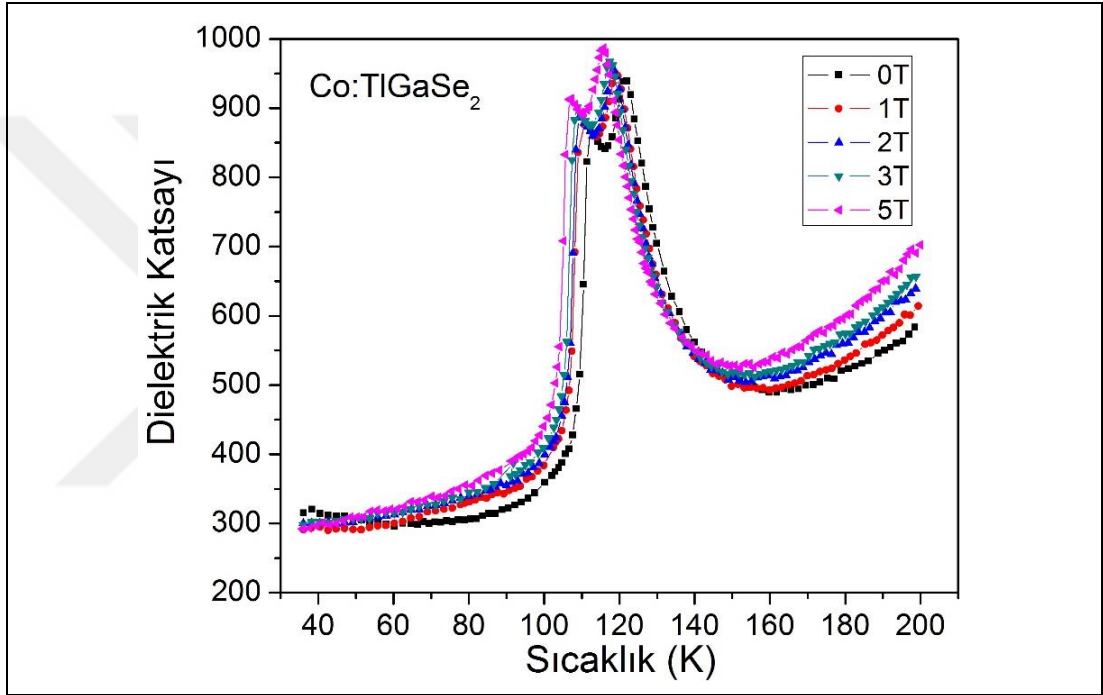
Benzer bir olgu ferroelektrik kristallerin düşük sıcaklıklardan itibaren ısıtılmasıyla dielektrik geçirgenlik değerinin artmasında yer almakta ve oransız sistemlerin fenomenolojik teorisiyle nitel olarak açıklanabilmektedir. Kristaller düşük sıcaklıklarda ferroelektrik faza geçtikten sonra solitonların sayısı en aza iner. Bu durumda domen duvarları sertleşir ve uygulanan elektrik alan ile domenleri yeniden düzenlemek zorlaşır. Düşük değerli tahrik edilmiş kutuplanma dielektrik uygunluğun düşük değerleriyle sonuçlanır. Kristalin ısıtılması solitonların oluşmasına ve evrilmesine yol açar. Fakat bu süreç, kirlilik veya diğer kristal yapı kusurları ile etkileşime girdiğinden yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir ve bu yüzden nispeten engellenmiştir. Bu etkileşimdeki herhangi bir artış, kristalin düzensiz faza dönüşmesinin gecikmesine yol açmakta ve  $\varepsilon(T)$  tepelerinin daha yüksek sıcaklıklara kaymalarına yol açmaktadır. Bu bağlamda, Co ve Fe iyonu implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinin ısıtılırken faz geçiş sıcaklıklarındaki kaymaların oluşup, dielektrik geçirgenliğin sıcaklık histerezisinin açılmasında aynı mekanizma rol oynamaktadır. Gözlenen davranış, ferroelektrik durumdaki TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> altaşların domen yapıları ile kompozit yüzey tabakasındaki ferromanyetik Co kümeleri arasındaki etkileşimi hesaba katarak yorumlanabilir ve bu bir tür manyetoelektrik çiftlenimle ilişkilendirilebilir. Yüksek manyetoelektrik çiftlenimin ferroelektrik-ferromanyetik kompozit yapılarında oluşabileceği literatürden iyi bilinmekte ve manyetodielektrik etki, manyetostriktif ve piezoelektrik alt sistemin arasındaki elastik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu yoruma göre,

manyetostriktif fazdaki manyetik genişlemeler mekanik gerilmelerin yükselmesine sebep olmaktadır ve gerilmelerin piezoelektrik faza aktarılması ile ferroelektrik-piezoelektrik fazın dielektrik özelliklerinde değişimler oluşmaktadır [37,43]. Aslında, bu güçlü manyetoelektrik çiftlenim domen duvarlarını kısıtlayarak, sıcaklık artırılırken oransız faza dönüşmelerini önlemekte ve iyon implantasyonu yapılmış örneklerin faz geçiş sıcaklıklarını ısıtılırken yüksek sıcaklıklara doğru kaydırmaktadır. Soğutulurken faz geçiş sıcaklıklarında kaymaların olmayışı, TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinde manyetik alt sistemle kayda değer bir etkileşime girebilecek ferroelektrik domen ve domen duvarları olmayan paraelektrik ve oransız fazlardan geçmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum iyon implantasyonu yapıldıktan sonra TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinin faz geçişlerinin sadece ısıtılırken kaymasına ve bunun sonucu olarak dielektrik histerezislerinin artmasına neden olmaktadır.

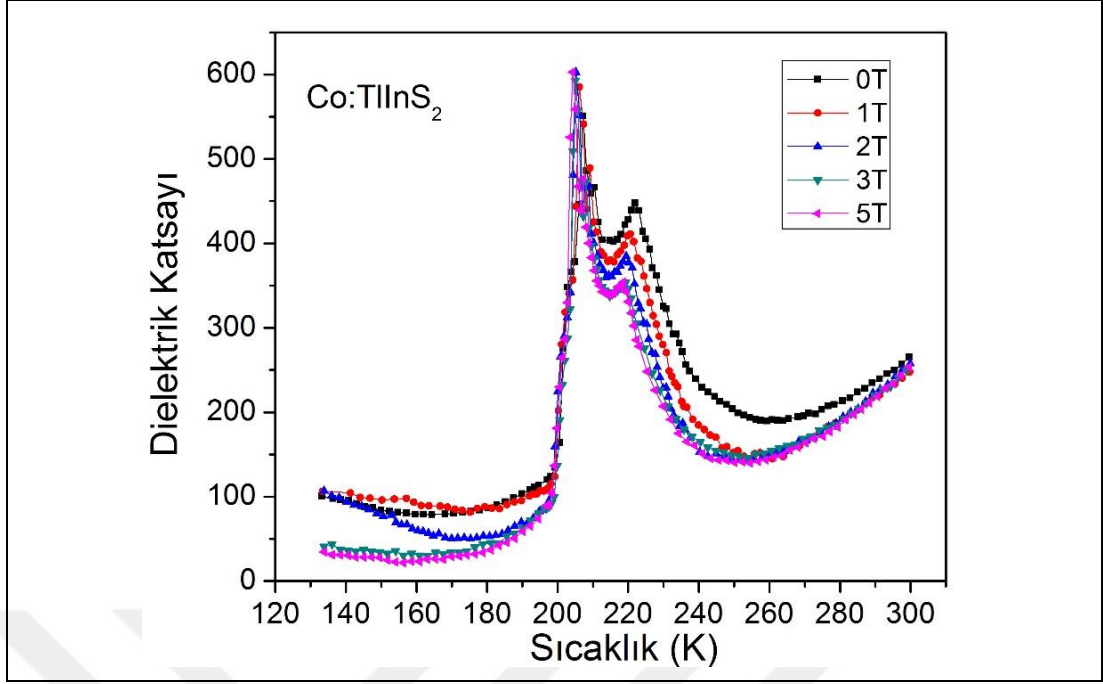
Olası manyetodielektrik etkiler üzerindeki araştırmaların detaylandırılması için Co ve Fe iyonu implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kristallerinin dielektrik katsayılarının gerçel kısmının sıcaklığa olan bağılıkları farklı şiddetlerde manyetik alan uygulanarak ölçülmüştür. Şekil 4.31 ve 4.32.'de sırasıyla  $1.0 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozunda Co iyonu implante edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> ve TlInS<sub>2</sub> kompozit kristallerinin, 100 kHz frekansında ve farklı manyetik alanlar altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayılarının sıcaklık bağılıkları gösterilmektedir. Benzer şekilde  $1.5 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozunda Fe iyonu implante edilmiş kristalleri için yapılan ölçüm sonuçları Şekil 4.33 ve 4.34'te gösterilmektedir.

Manyetik alan kristallerin katmanlarına ve iyon implantasyonu yapılmış yüzeyine dik yönde uygulanmıştır. Şekillerden de görüldüğü gibi manyetik alanın uygulanmasıyla faz geçiş sıcaklıklarında bariz bir şekilde saf TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> kristalleri için elde edilen sıcaklıklara doğru azalmalar meydana gelmektedir. Bununla birlikte soğutma esnasında kaydedilen ölçümlerde faz geçiş sıcaklıklarında manyetik alan etkisi ile herhangi bir değişim olmamıştır. Böylece manyetik alanın iyon implantasyonu yapılmış düzleme dik yönde uygulanmasıyla ardışık faz geçişleri bölgesinde Co iyonu implante edilmiş TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> kristallerinin dielektrik uygunluklarının sıcaklık histerezislerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç yukarıda belirtilen ferroelektrik ve ferromanyetik bileşenlerin domen yapıları arasındaki manyetoelektrik çiftlenim tartışmaları ile uyusmaktadır. Kaynak [93]'de belirtildiği üzere Co iyon implantasyonu TlInS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> kristallerinde ferromanyetik yüzey katmanının oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bu yüzey

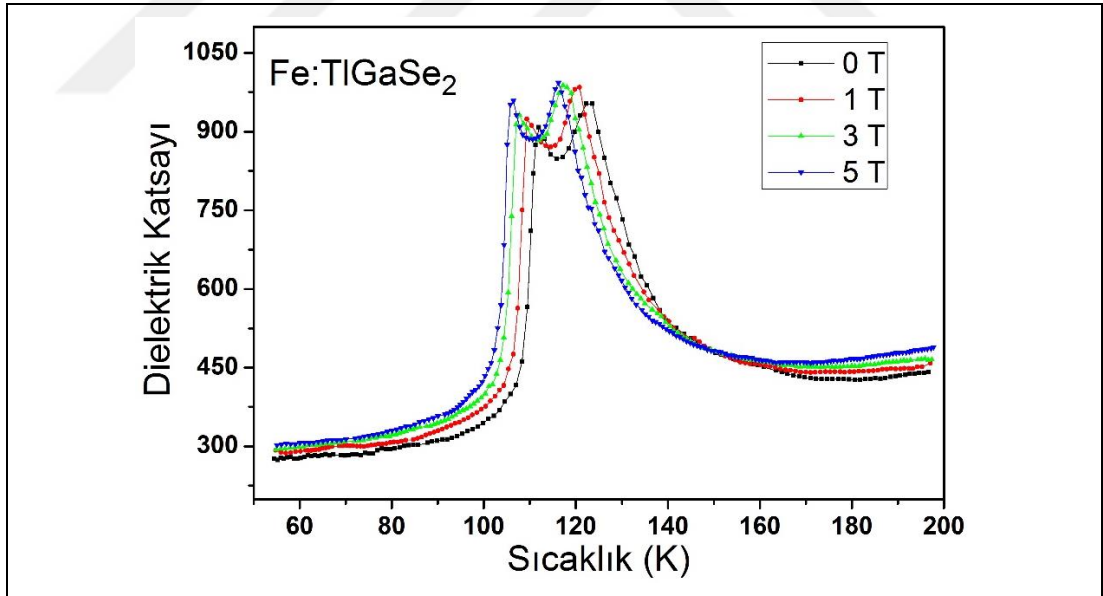
katmanı mıknatıslanmanın yüzey katmanı boyunca yayıldığı karakteristik şekil anizotropisi ile ferromanyetik granüler ince film gibi davranmaktadır. Bu çerçevede yukarıda gözlenen faz geçiş sıcaklıklarındaki kaymaların aynı doğrultuda hizalanmış ferroelektrik ve ferromanyetik domen duvarları arasındaki boyuna manyetoelektrik çiftlenim sonucu oluştuğu şeklinde yorumlanabilir. Manyetik alanın bu doğrultuya dik yönde uygulanması bahsedilen şekil anizotropisini dağıtır, mıknatıslanmanın yönünün değişmesi boyuna manyetoelektrik etkinin zayıflamasına yol açar ve faz geçiş sıcaklıklarını saf kristaller için elde edilen değerlere doğru çekmektedir.



Şekil 4.31: Co iyonu implante edilmiş TiGaSe<sub>2</sub> kompozit kristalinin farklı manyetik alan şiddetleri altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.

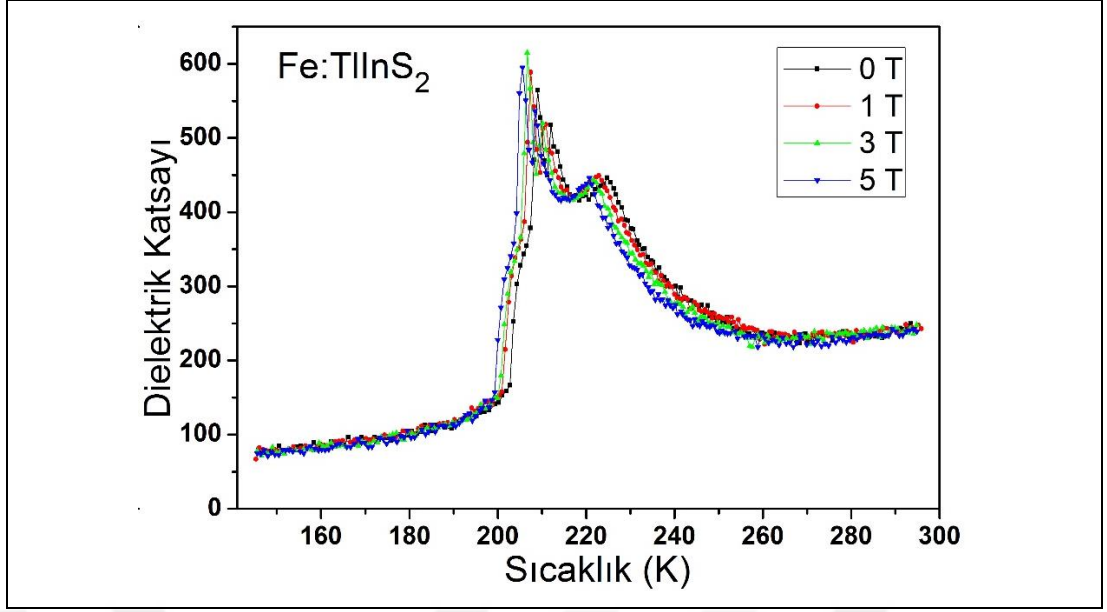


Şekil 4.32: Co iyonu implante edilmiş TIInS<sub>2</sub> kompozit kristalinin farklı manyetik alan şiddetleri altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.



Şekil 4.33: Fe iyonu implante edilmiş TIGaSe<sub>2</sub> kompozit kristalinin farklı manyetik alan şiddetleri altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.





Şekil 4.34: Fe iyonu implante edilmiş TIInS<sub>2</sub> kompozit kristalinin farklı manyetik alan şiddetleri altında ısıtılırken ölçülmüş dielektrik katsayısının sıcaklık bağılılığı.

## 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

- 40 keV enerjili Fe iyonlarıyla  $0,75 \times 10^{17}$  iyon/cm<sup>2</sup> dozunda implantasyon yapılan BaTiO<sub>3</sub> kristalinin, yüzey katmanının kesitinden alınan Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile granüler yapıli kompozit yapının oluştuğu görüntülenmiştir. Fe iyonlarının BaTiO<sub>3</sub> tek kristalin yüzeyinde, 15 nm derinliğe kadar nüfuz ettiği ve çapları 2 ile 8 nm arasında değişen nanoparçacıklar oluşturduğu ortaya çıkarılmıştır.
- Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin manyetik rezonans çalışmalarında, EPR ve FMR sinyalleri gözlenmiştir. EPR çizgileri BaTiO<sub>3</sub> kristal örgüsündeki Ti<sup>4+</sup> katyonlarının yerine yerleşen paramanyetik Fe<sup>3+</sup> iyonlarına bağlanmıştır. Statik mıknatıslanma ölçümlerinde, demir nanoparçacıklarının manyetik düzeni süperparamanyetik uyum ile ilişkilendirilirken, ferromanyetik sinyal ince filmlerin ferromanyetik çizgisine benzemektedir. Farklılığın düzlemsel FMR sinyalinin 2.5 kOe gibi yüksek bir manyetik alanda elde edilmiş olmasından dolayı, ölçüm koşullarından kaynaklandığı söylenebilir. Şekil 4.5'teki 300 K olarak etiketlenmiş olan pencere ile kıyaslandığında bu manyetik alan seviyelerinde, kompozit yapının tamamen manyetik doyuma ulaşmış olduğu ve sürekli ince film davranışı sergilediği sonucuna varılmıştır. Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit yapıli kristalin, manyetik momentinin sıcaklıkla bağlılığı incelemelerinde Şekil 4.7'de T<sub>C1</sub> ve T<sub>C3</sub> olarak işaretlenmiş etkiler bu tip yapılarda manyetoelektrik etkileşmelerin varlığına işaret etmektedir.
- Manyetoelektrik etkilerin ortaya çıkarılması için yapılan elektrik alan altında ve düzlem dışı geometride FMR çalışmaları yapılmıştır. Elektrik alan etkisi ile FMR sinyalinin düşük alanlara doğru kaydığı ve kayma miktarının elektrik alan bağlılığı doğrusal olmayıp eşik karakteristiğine sahiptir. 7.5 kV/cm değerine kadar uygulanan elektrik alan etkisiyle manyetoelektrik katsayısının 14 Oe.cm/kV değerine kadar yükseldiği ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen bu değer literatürde farklı yöntemlerle oluşturulan birçok kompozit yapıli malzemeden yüksektir.
- Fe:BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin dielektrik sabitinin 1 MHz-3 GHz arasındaki frekans bağlılığı, durulma karakteristiğine sahip olup 250 MHz civarında dielektrik kayıplar en yüksek değerine ulaşmaktadır. Manyetokapasitans'ın

frekans bağıllığı incelendiğinde, 2 T manyetik alan etkisi ile durulma frekansı civarında en yüksek değeri olan %6 ya kadar yükseldiği ve frekansın artmasıyla azalarak açıkça frekans bağıllığına sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır. Manyetik alan etkisiyle dielektrik sabitindeki değişim, granüler yapılu ferromanyetik fazda manyetik alan etkisi ile oluşan gerilmelerin, ferroelektrik faza aktarılarak bu iki faz arasında manyetoelektrik çiftlenimin oluşmasından kaynaklanmaktadır.

- Co ve Fe iyonu implantasyonu  $\text{TlInS}_2$  ve  $\text{TlGaSe}_2$  kristallerinin ışınlanmış yüzey bölgesinde düzensiz şekilli yumrular ve göçükler oluşturarak, kristallerin atomik boyutta düzgün yüzeyinde nanoparçacık yapılu kompozit tabaka oluşturmaktadır.
- Fe iyonu implante edilen  $\text{TlInS}_2$  ve  $\text{TlGaSe}_2$  kristallerinin MR incelemeleri sonucunda, oluşan nanoparçacıkların oda sıcaklığında ferromanyetik rezonans sinyalleri elde edilmiştir. Elde edilen FMR davranışı, nanoparçacıklar arasında mesafenin parçacık boyutlarıyla orantılı olduğu durumlarda, güçlü manyetik dipol etkileşmeleri sonucunda ortaya çıkan manyetik sızıntı (magnetic percolation) olarak değerlendirilmiştir. Bu etki, her ne kadar yüzeyde oluşan nanoparçacıkların arasında doğrudan temas olmasa da, sürekli ince film gibi davranmalarına yol açmaktadır. Ayrıca 10 K - 400 K sıcaklıkları arasında yapılan statik manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinde, her iki kompozit yapının da zayıf ferromanyetik malzemelerin histerezis eğrileri elde edilmiştir.
- Dielektrik duyunluğun sıcaklığa bağıllığında, numunelerin ısıtılması esnasında iyi bilinen ardışık faz geçişi noktalarının yüksek dozlu Co ve Fe iyonu implantasyonu sonucunda, yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı gözlenmiştir. Soğutulurken yapılan ölçümlerde faz geçiş sıcaklıklarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Isıtılırken yapılan ölçümlerde manyetik alanın iyon implante edilen yüzeye dik doğrultuda uygulanması faz geçiş noktalarının düşük sıcaklık bölgelerine doğru kaymasıyla sonuçlanmaktadır. Gözlemlenen özellikler kompozit yapıdaki ferroelektrik ve ferromanyetik bileşenlerin domen yapıları arasındaki kısıtlama etkileşmelerinin sonucu olarak ortaya çıkan manyetodielektrik etkiler olarak değerlendirilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Ney A., Pampuch C., Koch R., Ploog K., (2003), "Programmable Computing With a Single Magnetoresistive Element", *Nature*, 425 (6957), 485-487.
- [2] Berger L., (1996), "Emission of Spin Waves by a Magnetic Multilayer Traversed By a Current", *Physical Review B*, 54 (13), 9353.
- [3] Slonczewski J.C., (1996), "Current-Driven Excitation of Magnetic Multilayers", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 159 (1-2), L1-L7.
- [4] Prinz G.A., (1999), "Magnetoelectronics Applications", *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 200 (1), 57-68.
- [5] Ohno H., Chiba D., Matsukura F., Omiya T., Abe E., Dietl T., Ohno Y., Ohtani K., (2000), "Electric-field control of ferromagnetism", *Nature*, 408 (6815), 944-946.
- [6] Asamitsu A., Tomioka Y., Kuwahara H., Tokura Y., (1997), "Current Switching of Resistive States in Magnetoresistive Manganites", *Nature*, 388 (6637), 50-52.
- [7] Nan C.-W., Bichurin M., Dong S., Viehland D., Srinivasan G., (2008), "Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions", *Journal of Applied Physics*, 103 (3), 031101.
- [8] Landau L., Lifshitz E., (1984), "Electrodynamics of Continuous Media", 2nd Edition, Pergamon Press.
- [9] Wang J., Neaton J., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D., Waghmare U., (2003), "Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures", *Science*, 299 (5613), 1719-1722.
- [10] Hill N.A., (2000), "Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?", *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (29), 6694-6709.
- [11] Suchtelen J. V., (1972), "Product Properties: A New Application of Composite Materials", *Philips Research Reports*, 27 (1), 28-37.
- [12] Dai Y., Dai J., Tang X., Zhang K., Zhu X., Yang J., Sun Y., (2014), "Thickness Effect On The Properties Of BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Multilayer Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition", *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 681-687.
- [13] Ge F., Bai L., Wu W., Cao L., Wang X., Ma Y., Han S., Wang H., An X., Wang H., (2010), "The Controllable Growth of Co-BaTiO<sub>3</sub> Nanocomposite Epitaxial Film by Laser Molecular Beam Epitaxy", *Journal of Crystal Growth*. 312 (16), 2489-2493.

- [14] Kim K. S., Han S. H., Kim J. S., Kim H. G., Cheon C. I., (2010), “Effect of Working Pressure on The Properties of BaTiO<sub>3</sub>–CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Films Deposited on STO (100) by PLD”, *Materials Letters*, 64 (15), 1738-1741.
- [15] Park J.H., Jang H.M., Kim H.S., Park C.G., Lee S.G., (2008), “Strain-Mediated Magnetoelectric Coupling in BaTiO<sub>3</sub>-Co Nanocomposite Thin Films”, *Applied Physics Letters*. 92 (6), 062908.
- [16] Yu M., Hu J., Liu J., Li S., (2013), “Electromagnetic Properties of Multiferroic Magnetoelectric BaTiO<sub>3</sub>-Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Core-Shell Particles Obtained by Homogeneous Coprecipitation”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 326, 31-34.
- [17] Mikailzade F., Şale A., Kazan S., Khaibullin R., Khalitov N., Nuzhdin V., Mammadov T., (2012), “Magnetic Properties of Co Implanted TlInS<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub> Crystals”, *Solid State Communications*, 152 (5), 407-409.
- [18] Khalitov N.I., Khaibullin R.I., Valeev V.F., Dulov E.N., Ivoilov N.G., Tagirov L.R., Kazan S., Şale A.G., Mikailzade F.A., (2012), “Structural and Magnetic Studies of Co and Fe Implanted BaTiO<sub>3</sub> Crystals”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 272, 104-107.
- [19] Kazan S., Mikailzade F. A., Şale A. G., Maksutoğlu M., Acikgoz M., Khaibullin R. I., Khalitov N. I., Gatiyatova J. I., Valeev V. F., (2010), “Magnetic Properties of Co-Implanted BaTiO<sub>3</sub> Perovskite Crystal”. *Physical Review B*. 82 (5), 054402.
- [20] Cullity B. D., Graham C. D., (2011), “Introduction to magnetic materials”, 2nd Edition, John Wiley and Sons.
- [21] Marjana L., (2009), “Spintronics–From, GMR to Quantum Information - Lecture Notes”, Volume 10, Julich.
- [22] Şentürk E., (2004), “Katmanlı Ferroelektrik Kristallerinde Faz Geçişleri ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi ”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [23] Uchino K., (2009), “Ferroelectric Devices”, 2nd Edition, CRC Press.
- [24] Callister W.D., Rethwisch D.G., (2007), “Materials Science and Engineering: an Introduction”, 7th Edition, Wiley New York.
- [25] Lines M. E., Glass A. M., (1977), “Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials” 1st Edition, Oxford University Press.
- [26] Hippel A. V., (1950), “Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate ”. *Reviews of Modern Physics*. 22(3), 221.
- [27] Maksutoğlu M., (2010), “Perovskit Yapılı Manyetoelektrik Fe:SrTiO<sub>3</sub> ve Co:BaTiO<sub>3</sub> Kompozit Malzemelerin Manyetik ve Dielektrik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

- [28] Volkov A., Goncharov Y. G., Kozlov G., Allakhverdiev K., Sardarly R., (1983), "Structure Phase-Transitions in TlInS<sub>2</sub> Crystal", *Fizika Tverdogo Tela*, 25 (12), 3583-3585.
- [29] Mikailov F., Basaran E., Şentürk E., (2001), "Improper and Proper Ferroelectric Phase Transitions in TlInS<sub>2</sub> Layered Crystal with Incommensurate Structure", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (4), 727.
- [30] Mikailov F., Başaran E., Şentürk E., (2002), "Time Relaxation of Metastable Chaotic State in TlInS<sub>2</sub>", *Solid State Communications*, 122 (3), 161-164.
- [31] Mikailov F., Başaran E., Şentürk E., Tümbek L., Mammadov T., Aliev V., (2003), "Phase Transitions and Metastable States in TlGaSe<sub>2</sub>", *Phase Transitions*, 76 (12), 1057-1064.
- [32] Mikailov F., Başaran E., Şentürk E., Tümbek L., Mammadov T., Aliev V., (2004), "Time Relaxation of Dielectric Constant in the Commensurate Phase of TlGaSe<sub>2</sub>", *Solid State Communications*, 129 (12), 761-764.
- [33] Kazan S., (2008), "TlInS<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> Bileşiklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans Yöntemi ile İncelenmesi", *Doktora Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [34] Allakhverdiev K., Türetken N., Salaev F., Mikailov F., (1995), "Succession of the Low Temperature Phase Transitions in TlInS<sub>2</sub> crystals", *Solid State Communications*, 96 (11), 827-831.
- [35] Mikailov F., Kazan S., Rameev B., Acikgoz M., Aktaş B., (2006), "EPR Study of the Structural Phase Transitions in Fe<sup>3+</sup> Doped TlInS<sub>2</sub>", *Physica Status Solidi (a)*, 203 (7), 1580-1585.
- [36] Müller D., Hahn H., (1978), "Untersuchungen Über Ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe<sub>2</sub>", *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 438 (1), 258-272.
- [37] Eerenstein W., Mathur N., Scott J.F., (2006), "Multiferroic and Magnetoelectric Materials", *Nature*, 442 (7104), 759-765.
- [38] Fetisov Y. K., Petrov V. M., Srinivasan G., (2007), "Inverse magnetoelectric Effects in a Ferromagnetic–Piezoelectric Layered Structure", *Journal of Materials Research*, 22 (8), 2074-2080.
- [39] Fetisov Y., Srinivasan G., (2006), "Electric Field Tuning Characteristics of a Ferrite-Piezoelectric Microwave Resonator", *Applied Physics Letters*, 88 (14), 143503.
- [40] Martin L., Crane S., Chu Y., Holcomb M., Gajek M., Huijben M., Yang C., Balke N., Ramesh R., (2008), "Multiferroics and Magnetoelectrics: Thin Films and Nanostructures". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20 (43), 434220.

- [41] Smolenskii G., Chupis I., (1982), "Ferroelectromagnets", Soviet Physics Uspekhi, 25 (7), 475.
- [42] Betouras J. J., Giovannetti G., Brink J. D., (2007), "Multiferroicity Induced by Dislocated Spin-Density Waves". Physical Review Letters, 98 (25), 257602.
- [43] Fiebig M., (2005), "Revival of the Magnetoelectric Effect". Journal of Physics D: Applied Physics, 38 (8), 132-152.
- [44] Ueda K., Tabata H., Kawai T., (1999), "Coexistence of Ferroelectricity and Ferromagnetism in BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Thin Films at Room Temperature", Applied Physics Letters, 75, 555.
- [45] Ryu J., Priya S., Carazo A. V., Uchino K., Kim H. E., (2001), "Effect of the Magnetostrictive Layer on Magnetoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate/Terfenol-D Laminate Composites", Journal of the American Ceramic Society, 84 (12), 2905-2908.
- [46] Boomgaard J. V. D., Terrell D., Born R., Giller H., (1974), "An in Situ Grown Eutectic Magnetoelectric Composite Material", Journal of Materials Science, 9 (10), 1705-1709.
- [47] Boomgaard J. V. D., Run A. V., Suchtelen J. V., (1976), "Magnetoelectricity in Piezoelectric-Magnetostrictive Composites", Ferroelectrics, 10 (1), 295-298.
- [48] Boomgaard J. V. D., Run A. V., Suchtelen J. V., (1976), "Piezoelectric-Piezomagnetic Composites with Magnetoelectric Effect", Ferroelectrics, 14 (1), 727-728.
- [49] Harshe G., Dougherty J., (1993), "Newnham RE, Theoretical Modeling of 3-0/0-3 Magnetoelectric Composites", International Journal of Applied Electromagnetics in Materials, 4 (2), 161-171.
- [50] Boomgaard J. V. D., Born R., (1978), "A Sintered Magnetoelectric Composite Material BaTiO<sub>3</sub>-Ni(Co,Mn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", Journal of Materials Science, 13 (7), 1538-1548.
- [51] Srinivasan G., Rasmussen E., Levin B., Hayes R., (2002), "Magnetoelectric Effects in Bilayers and Multilayers of Magnetostrictive and Piezoelectric Perovskite Oxides", Physical Review B, 65 (13), 134402.
- [52] Srinivasan G., Rasmussen E., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Y.I., Laletin V., (2001), "Magnetoelectric Bilayer and Multilayer Structures of Magnetostrictive and Piezoelectric Oxides", Physical Review B. 64 (21), 214408.
- [53] Srinivasan G., Laletsin V., Hayes R., Puddubnaya N., Rasmussen E., Fekel D., (2002), "Giant Magnetoelectric Effects in Layered Composites of Mickle Zinc Ferrite and Lead Zirconate Titanate", Solid State Communications, 124 (10), 373-378.

- [54] Ryu J., Priya S., Uchino K., Kim H. E., Viehland D., (2002), “High Magnetoelectric Properties in  $0.68\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.32\text{PbTiO}_3$  Single Crystal and Terfenol-D Laminate Composites”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 39 (9), 813-817.
- [55] Ryu J., Carazo A. V., Uchino K., Kim H. E., (2001), “Magnetoelectric Properties in Piezoelectric and Magnetostrictive Laminate Composites”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (8R), 4948.
- [56] Mori K., Wuttig M., (2002), “Magnetoelectric Coupling in Terfenol-D/Polyvinylidenedifluoride Composites”, *Applied Physics Letters*, 81 (1), 100-101.
- [57] Dong S., Li J.-F., Viehland D., (2003), “Ultrahigh Magnetic Field Sensitivity in Laminates of Terfenol-D and  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  crystals”, *Applied Physics Letters*, 83, 2265.
- [58] Dong S., Cheng J., Li J., Viehland D., (2003), “Enhanced Magnetoelectric Effects in Laminate Composites of Terfenol-D/ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Under Resonant Drive”, *Applied physics letters*. 83, 4812.
- [59] Bichurin M., Petrov V., Srinivasan G., (2002), “Theory of Low-Frequency Magnetoelectric Effects in Ferromagnetic-Ferroelectric Layered Composites”, *Journal of applied physics*, 92(12), 7681-7683.
- [60] Zheng H., Wang J., Lofland S., Ma Z., Ardabili L. M., Zhao T., Riba L. S., Shinde S., Ogale S., Bai F., (2004), “Multiferroic  $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  nanostructures”, *Science*, 303 (5658), 661-663.
- [61] Nan C.W., Cai N., Liu L., Zhai J., Ye Y., Lin Y., (2003), “Coupled Magnetic–Electric Properties and Critical Behavior in Multiferroic Particulate Composites”, *Journal of Applied Physics*, 94 (9), 5930-5936.
- [62] Murugavel P., Saurel D., Prellier W., Simon C., Raveau B., (2004), “Tailoring of Ferromagnetic  $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ /ferroelectric  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  Superlattices for Multiferroic Properties”, *Applied Physics Letters*, 85,4424.
- [63] Chang K.-S., Aronova M., Lin C.-L., Murakami M., Yu M.-H., Simpers J. R. H., Famodu O., Lee S., Ramesh R., Wuttig M., (2004), “Exploration of Artificial Multiferroic Thin-film Heterostructures Using Composition Spreads”, *Applied Physics Letters*, 84(16), 3091.
- [64] Liu G., Nan C.-W., Cai N., Lin Y., (2004), “Dependence of giant Magnetoelectric Effect on Interfacial Bonding for Multiferroic Laminated Composites of Rare-Earth-Iron Alloys and Lead–Zirconate–Titanate”, *Journal of applied physics*, 95(5), 2660-2664.
- [65] Web 1 (2017), [https://en.wikipedia.org/wiki/Ion\\_implantation](https://en.wikipedia.org/wiki/Ion_implantation), (Erişim Tarihi: 12/01/2017).



- [66] Şale A.G., (2012), “Ferroelektrik Kristallere Fe ve Co İyonu İmplantasyonu İle Üretilen Magnetoelektrik Kompozit Yapıların Manyetik Özellikleri”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [67] Buschow K.H.J., Boer F.R., (2003), “Physics of magnetism and magnetic materials”, 1st Edition, Springer.
- [68] Web 2 (2016), <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5988-0728EN.pdf>, (Erişim tarihi: 12/01/2017).
- [69] Web 3 (2016), <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf>, (Erişim Tarihi: 12/01/2017).
- [70] Maksutoğlu M., Kazan S., Khalitov N., Nuzhdin V., Khaibullin R., Tagirov L., Roddatis V., Prikhodko K., Mikailzade F., (2015), “Magnetic Resonance and Magnetization in Fe implanted BaTiO<sub>3</sub> Crystal”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 373, 103-107.
- [71] Shah J., Kotnala R. K., (2013), “Induced Magnetism and Magnetolectric Coupling in Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> by Cr-Doping Synthesized by a Facile Chemical Route”, Journal of Materials Chemistry A. 1 (30), 8601-8608.
- [72] Müller K., (1981), “Paramagnetic Point and Pair Defects in Oxide Perovskites”, Journal de Physique, 42 (4), 551-557.
- [73] Müller K.A., Fayet J., (1991), “Structural Phase Transitions Studied by Electron Paramagnetic Resonance”, Topics in Current Physics, 85, 1-82.
- [74] Possenriede E., Jacobs P., Schirmer O., (1992), “Paramagnetic Defects in BaTiO<sub>3</sub> and Their Role in Light-Induced Charge Transport. I. ESR studies”. Journal of Physics: Condensed Matter. 4 (19), 4719.
- [75] Rudowicz C., Budzyński P., (2006), “Electron magnetic resonance studies of Fe<sup>3+</sup> ions in BaTiO<sub>3</sub>: Implications of the Misinterpretation of Zero-Field Splitting Terms and Comparative Data Analysis”, Physical Review B, 74 (5), 054415.
- [76] Schwartz R.N., Wechsler B.A., (1993), “Electron-Paramagnetic-Resonance Study of Transition-Metal-Doped BaTiO<sub>3</sub>: Effect of Material Processing on Fermi-Level Position”, Physical Review B. 48 (10), 7057.
- [77] Maguire H., Rees L., (1972), “The Investigation of The Ferroelectric Phase Change in BaTiO<sub>3</sub> Using Electron Spin Resonance and The Mössbauer Effect”, Journal de Physique Colloques, 33, C2-173.
- [78] Rudowicz C., (1988), “Concept of Spin Hamiltonian, Forms of Zero Field Splitting and Electronic Zeeman Hamiltonians and Relations Between Parameters Used in EPR: A Critical Review”, ChemInform, 19 (22).
- [79] Abragam A. B.B., (1970), “Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions”, 1st Edition, Clarendon Press.

- [80] Rudowicz C., (1985), "Transformation Relations for the Conventional O'kq and Normalised O'kq Stevens Operator Equivalents With  $k= 1$  to 6 and  $k \leq q \leq k$ ", Journal of Physics C: Solid State Physics, 18 (7), 1415.
- [81] Rudowicz C., Chung C., (2004), "The Generalization of the Extended Stevens Operators to Higher Ranks and Spins, and a Systematic Review of the Tables of the Tensor Operators and Their Matrix Elements", Journal of Physics: Condensed Matter, 16 (32), 5825.
- [82] Kakazei G., Kravets A., Lesnik N., De Azevedo M.P., Pogorelov Y.G., Sousa J., (1999), "Ferromagnetic Resonance in Rranular Thin Films", Journal of Applied Physics, 85 (8), 5654.
- [83] Stepanov A., Khaibullin R., Rameev B., Reinholdt A., Kreibig U., (2004), "Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanoparticles in Magnesium Fluoride Matrix", Technical Physics Letters. 30 (2), 151-153.
- [84] Tomita S., Akamatsu K., Shinkai H., Ikeda S., Nawafune H., Mitsumata C., Kashiwagi T., Hagiwara M., (2005), "Tuning Magnetic Interactions in Ferromagnetic-Metal Nanoparticle Systems", Physical Review B. 71 (18), 180414.
- [85] C.Kittel,(1976),"Introduction to Solid State Physics ". 6<sup>th</sup> Edition, John Wiley and Sons.
- [86] Dormann J., Fiorani D.,Tronc E., Prigoginey I. Stuart A. R. (1997), "Advances in Chemical Physics", Vol. 98, John Wiley and Sons, 283.
- [87] Bichurin M., Petrov V., Kiliba Y.V., Srinivasan G., (2002), "Magnetic and Magnetoelectric Susceptibilities of a Ferroelectric/Ferromagnetic Composite at Microwave Frequencies", Physical Review B. 66 (13), 134404.
- [88] Tatarenko A., Ustinov A., Srinivasan G., Petrov V., Bichurin M., (2010), "Microwave Magnetoelectric Effects in Bilayers of Piezoelectrics and Ferrites with Cubic Magnetocrystalline Anisotropy", Journal of Applied Physics, 108 (6), 063923.
- [89] Shastry S., Srinivasan G., Bichurin M., Petrov V., Tatarenko A., (2004), "Microwave Magnetoelectric Effects in Single Crystal Bilayers of Yttrium Iron Garnet and Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate", Physical Review B. 70 (6), 064416.
- [90] Khalitov N., Lyadov N., Valeev V., Khaibullin R., Faizrakhmanov I., Dulov E., Tagirov L., Ibragimov S.Z., Prikhodko K., Roddatis V., (2013), "Ion Beam Synthesis and Investigation of Nanocomposite Multiferroics Based on Barium Titanate With 3d Metal Nanoparticles", Physics of the Solid State, 55 (6), 1279-1288.
- [91] Liu M., Obi O., Lou J., Stoute S., Cai Z., Ziemer K., Sun N.X., (2009), "Strong Magnetoelectric Coupling in Ferrite/Ferroelectric Multiferroic Heterostructures Derived by Low Temperature Spin-Spray Deposition", Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (4), 045007.

- [92] Seyidov M.Y., Kerimova E., Veliyev R., Kerimov R., Mikailov F., (2008), "Phase Relations in Ferroelectric/Ferromagnetic TlInS<sub>2</sub>-TlCoS<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub>-TlCoSe<sub>2</sub> Systems", Journal of Alloys and Compounds. 453 (1), 503-507.
- [93] Mikailov F., Rameev B., Kazan S., Yıldız F., Mammadov T., Aktaş B., (2005), "EPR Spectra of Fe<sup>3+</sup> Centers in Layered TlGaSe<sub>2</sub> Single Crystal", Solid State Communications, 133 (6), 389-392.
- [94] Açıkgöz M., Kazan S., Mikailov F., Mammadov T., Aktaş B., (2008), "Structural Phase Transitions in Fe<sup>3+</sup>-Doped Ferroelectric TlGaSe<sub>2</sub> Crystal", Solid State Communications, 145 (11), 539-544.
- [95] Mikailzade F., Maksutoglu M., Khaibullin R., Valeev V., Nuzhdin V., Aliyeva V., Mammadov T., (2016), "Magnetodielectric Effects in Co-Implanted TlInS<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub> Crystals", Phase Transitions, 89(6), 568-577.
- [96] Mashiyama H., Unruh H.-G., (1983), "Dielectric Susceptibility and Thermal Hysteresis in K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> and Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>", Journal of Physics C: Solid State Physics, 16 (25), 5009.
- [97] Blinc R., Prelovšek P., Levstik A., Filipič C., (1984), "Metastable Chaotic State and the Soliton Density in Incommensurate Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>", Physical Review B, 29 (3), 1508.
- [98] Prelovsek P., Blinc R., (1984), "Defect and fluctuation effects at the Incommensurate-Commensurate Phase Transition in Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>", Journal of Physics C: Solid State Physics, 17 (4), 577.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Bulgaristan'da doğdu. İlkokulu İstanbul Küçükçekmece Yeşilyuva İlkokulu ve ortaokulu Remzi Yurtsever İlköğretim okulunda tamamladı. 1999 yılında Avcılar Endüstri Meslek Lisesi Tesviye bölümünden mezun oldu. 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden mezun olduktan sonra 2 yıl fizik öğretmeni olarak çalıştı. 2008-2010 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2010 - 2017 yılları arasında doktora eğitimini Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında tamamladı. 2010 yılından beri Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

## EKLER

### Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Mikailzade F. Maksutoglu M. Khaibullin R. I., Valeev V. F., Nuzhdin V. I., Aliyeva V. B., ve Mammadov T. G., (2016). Magnetodielectric effects in Co-implanted TlInS<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub> crystals. *Phase Transitions*, 89(6), 568-577.

Maksutoğlu M., Kazan S., Khalitov N. I., Nuzhdin V. I., Khaibullin R. I., Tagirov L. R., ve Mikailzade F. A. (2015). Magnetic resonance and magnetization in Fe implanted BaTiO<sub>3</sub> crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 373, 103-107.

Khalitov N. I., Valeev V. F., Faizrahmanov I. A., Khaibullin R. I., Gorbatova P. A., Parfenov V. V., Maksutoğlu M. ve Mikailzade F. A. (2014). Structural, magnetic and magnetoelectric studies of BaTiO<sub>3</sub>: Co nanocomposite films formed by ion-beam methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 331, 163-167.

Khalitov N. I., Lyadov N. M., Valeev V. F., Khaibullin R. I., Faizrahmanov I. A., Dulov E. N., Tagirov L. R., Ibragimov Sh. Z., Prikhod'ko K.E., Roddatis V.V., Maksutoglu M., Kazan S. Ve Mikailzade F. A. (2013). Ion beam synthesis and investigation of nanocomposite multiferroics based on barium titanate with 3d metal nanoparticles. *Physics of the Solid State*, 55(6), 1279-1288.

## Ek B: Açıya Bağlı Manyetik Rezonans Spektrumlarındaki EPR Alanlarını Belirleme Programı

Fe iyonu implante edilmiş BaTiO<sub>3</sub> kompozit kristalinin, farklı açılarda kaydedilmiş manyetik rezonans spektrumlarındaki EPR piklerinin yerini belirleyerek, açıya bağlı rezonans alanları matrisi oluşturan Scilab program kodları Tablo EkB1’de verilmiştir. Manyetik rezonans ölçümlerinde alınan veri dosyaları 2 sütun (Manyetik Alan – Şiddet) ve ölçüm çözünürlüğüne göre 1024 veya 2048 satırdan oluşmaktadır. Program kısaca farklı açılarda alınmış ölçüm verilerinin, aralarında 2 satır boşluk olacak şekilde alt alta dizilmesiyle oluşturulan dosyayı inceleyerek açıya bağlı rezonans alanı verilerinden oluşan bir dosya oluşturmaktadır.

Tablo EkB1: Açıya bağlı EPR alanlarını belirleme programının Scilab kodları.

```
clear;
// integrator function
function F_int=Basic_Integral(F)
    F_int(1)=0;
    for i=2:max(size(F))
        F_int(i)=(F_int(i-1)+F(i))
    end
endfunction
// smoother function
function F_smt=Basic_Smoothing(F, step)
    offset=max(size(F))
    for i=1:offset
        if i <= step then
            F_smt(i)=mean(F(1:i+step))
        elseif i > step & i < offset-step
            F_smt(i)=mean(F(i-step:i+step))
        elseif i >= offset-step
            F_smt(i)=mean(F(i-step:offset))
        end
    end
endfunction
// find resonance peaks and corresponding resonance field values
function [B_res, I_res, Theta_res]=Find_Peaks(B, I, PeakLvl, maxB)
    B_res=[]; I_res=[]
    offset=max(size(I));
    j=0; k=0;
    for i=2:offset-1
        if I(i) >= PeakLvl then
            if I(i-1) < I(i) & I(i+1) < I(i) & B(i) < maxB then
                k=k+1;
                B_res(k)=B(i);
            end
        end
    end
endfunction
```

Tablo EkB1 Devam

```

    I_res(k)=I(i);
    end
    end
    end
endfunction
datafile='D:\Documents and Settings\maksut\Desktop\İsTiFleV1.asc'
B_res_vs_Theta_outfile='D:\Documents and Settings\maksut\Desktop\İsTiFleV1
shifted_RF.asc'
B_vs_I_outfile='D:\Documents and
Settings\maksut\Desktop\İsTiFleV1shifted_spectra.asc'
I_res_vs_Theta_outfile='D:\Documents and
Settings\maksut\Desktop\İsTiFleV1shifted_RFI.asc'
stacksize('max')
m=mopen(datafile,'r');
mat=mfscanf(-1,m,'%f %f %f');
mclose(m)
size_of_datafile=size(mat,1)
step=20 //Smoothing width
offsetI=3000;
offsetTheta=1;
offset=1024;
number_of_dataset=floor(size_of_datafile/offset);
exclude=[];
l=0;B=[]; I=[];
MatB_res=[];
MatI_res=[];
for i=1:number_of_dataset
    if find(i==exclude)==[] then
        if i==1 then
            B=mat(1:offset,1);
            I(:,i)=mat(1:offset,3);
            //I_smt(:,i)=Basic_Smoothing(I(:,i),step);
            I_bas(:,i)=(I(offset,i)-I(1,i))/(B(offset)-B(1))*B-B(1);
            I_int(:,i)=Basic_Integral(I(:,i)-I_bas(:,i));
            I_int_bas(:,i)=(I_int(offset,i)-I_int(1,i))/(B(offset)-B(1))*B-B(1);
            I_int(:,i)=I_int(:,i)-I_int_bas(:,i);
            //plot2d(B,I(:,i),0);
            plot2d(B,I(:,i)-I_bas(:,i),1);
            plot2d(B,I_int(:,i),2);
            // plot2d(B,I_smt(:,i),5);
            xsave('plot_ini',0);
            GoOn='N'
            while GoOn == 'N',
                xdel(0)
                txt=['PeakLvl';'maxB'];
                sig=evstr(x_mdialog('Enter minimum intensity and maximum magnetic
field',txt,[string(100);string(10000)]));
                PeakLvl=sig(1);

```

Tablo EkB1 Devam

```

        maxB=sig(2);
        [B_res,I_res]=Find_Peaks(B,I_int(:,i),PeakLvl,maxB);
        xload('plot_ini',0)
        plot2d(B_res,I_res,-9);
        GoOn=x_mdialog('Check graph for peaks?','Y for yes, N for no','Y');
    end
else
    I(:,i)=mat((i-1)*offset+1:i*offset,3);
    I_bas(:,i)=(I(offset,i)-I(1,i))/(B(offset)-B(1))*B-B(1);
    I_int(:,i)=Basic_Integral(I(:,i)-I_bas(:,i));
    I_int_bas(:,i)=(I_int(offset,i)-I_int(1,i))/(B(offset)-B(1))*B-B(1);
    I_int(:,i)=I_int(:,i)-I_int_bas(:,i);
end
// find resonance peaks and corresponding resonance field values!
// I_int_smt(:,i)=Basic_Smoothing(I_int(:,i),20);
// I_int(:,i)=I_int(:,i)-I_int_smt(:,i);
[B_res,I_res]=Find_Peaks(B,I_int(:,i),PeakLvl,maxB);
Theta(i)=(i-1)*offsetTheta;
if B_res ~= [] & I_res ~= [] then
    MatB_res([1:size(B_res,1)],i)=[B_res];
    MatI_res([1:size(I_res,1)],i)=[I_res];
    MatTheta_res([1:size(I_res,1)],i)=i
else
    MatB_res(:,i)=[0];
    MatI_res(:,i)=[0];
end
else
// I(:,i)=zeros(offset,1);
    I(:,i)=[];
end
end
xset('window',1)
gf=gcf();gf.figure_size=[1350,450];

HOR=MatB_res;
VER=MatI_res+ones(size(MatI_res,1),1)*[[1:size(MatI_res,2)]-1]*(offsetI);
subplot(1,4,1);plot2d(HOR,VER,ones(size(VER,2),1)*-9);
clear HOR; clear VER;
HOR=B*ones(size(I_bas,2),1)';
VER=I-I_bas+ones(size(I_bas,1),1)*[[1:size(I_bas,2)]-1]*(offsetI);
subplot(1,4,2);plot2d(HOR,[VER],ones(size(VER,2),1));
clear HOR; clear VER;
HOR=ones(size(MatB_res,1),1)*Theta';
VER=MatB_res;
subplot(1,4,3);plot2d(HOR,VER,ones(size(VER,2),1)*-9);
clear HOR; clear VER;
HOR=ones(size(MatI_res,1),1)*Theta';
VER=MatI_res;

```



Tablo EkB1 Devam

```
subplot(1,4,4);plot2d(HOR,VER,ones(size(VER,2),1)*-9);
clear HOR; clear VER;
    fprintfMat(B_res_vs_Theta_outfile,[Theta';MatB_res]', "% 12.6f")
    fprintfMat(I_res_vs_Theta_outfile,[Theta';MatI_res]', "% 12.6f")
    fprintfMat(B_vs_I_outfile,[B I-I_bas+ones(size(I_bas,1),1)*[[1:size(I_bas,2)]-
1]*(offsetI)], "% 12.6f")
disp("Operation completed!")
//o=mopen(outfile,'w')
//for i=1:offset
//    fprintf(o,'% 15.6f % 15.6f\n',B(i),I(i))
//end
```

