

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

Fe İYONU KATKILANDIRILMIŞ TEK
KRİSTAL YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA
(YSZ)(100) ALTTAŞININ MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ADEM PARABAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2011

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

Fe İYONU KATKILANDIRILMIŞ TEK
KRİSTAL YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA
(YSZ)(100) ALTTAŞININ MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ADEM PARABAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. MUSTAFA ÖZDEMİR

GEBZE
2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2011 tarih ve 2011/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/01/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ADEM PARABAŞ'ın tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ. DR. MUSTAFA ÖZDEMİR

M. Özdemir

ÜYE

: DOÇ. DR. SAVAŞ BERBER

S. Berber

ÜYE

: YRD. DOÇ. DR. NUMAN AKDOĞAN

N. Akdoğan

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI : Fe İYONU KATKILANDIRILMIŞ TEK KRİSTAL
YTTRİA-STABİLİZED ZİRCONİUM(YSZ)(100)
ALTTAŞININ MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI.**

TEZİN YAZARI : ADEM PARABAŞ

Nano ölçekte manyetik malzeme sentezlemede iyon ekimi (implantation) metodu oldukça elverişli bir yöntem olduğundan dolayı bu tez çalışması için numunelerin hazırlanmasında iyon ekimi metodu kullanıldı. Fe iyonları tek kristal Yttria-stabilized Zirconia(100) (YSZ) alttaşına 45 keV enerjide 1×10^{16} ve 5×10^{17} iyon/cm² olmak üzere düşük ve yüksek dozlarda katkılandırıldı. Bu işlem oda sıcaklığında gerçekleşti. Hazırlanan numunelerin manyetik özelliklerinin incelenmesi için Elektron Spin Rezonans spektrometresiyle Ferromanyetik Rezonans (FMR) çalışması yapıldı ayrıca örnek titreştirici manyetometre (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) ile mıknatıslanma incelenmesi yapıldı. Numunelerin kristal yapı özellikleri X ışını kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak belirlendi. İyon ekiminin yüzeye etkileri Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yardımıyla gözlemlendi.

Fe iyonu ekilmiş numunelerin FMR spektrumları farklı açılarda uygulanan dış manyetik alanın fonksiyonu olarak kaydedildi. 1×10^{16} iyon/cm² dozlu numunede FMR spektrumu oluşmadı. Dozu 5×10^{17} iyon/cm² olan numunede rezonans soğurma çizgileri elde edildi ve çizgilerin açısal davranışı gözlemlendi. Bu açısal davranış örnek düzlemi geometrisi (in-plane) ve örnek düzlemine dik geometride (out of plane) incelendi. FMR spektrumları, teorik model yardımıyla simülasyonu yapıldı ve nümerik olarak elde edilen veriler yardımıyla yorumlandı. Böylece etkin mıknatıslanma (M_{eff}), tek eksen anizotropi alanı H_u , magneto-kristal anizotropi alanı H_l gibi manyetik özellikleri belirleyen parametreler elde edildi.

VSM ölçümü her iki numune için mıknatıslanma incelenmesi geniş sıcaklık aralığında yapıldı. Mıknatıslanma ölçümünde histeri çevrimlerinde sıcaklığa bağlı

olarak daralma gözlendi ve yüksek dozlu numunenin süperparamanyetik davranış sergilediği görüldü.

Anahtar Kelimeler: FMR, iyon ekim (implantasyon), süperparamanyetizma, ferromanyetizma.

SUMMARY

**TEZİN BAŞLIĞI : INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES
OF Fe IONS DOPED SINGLE CRYSTAL
YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIUM(100) (YSZ)
SUBSTRATE.**

AUTHOR : ADEM PARABAŞ

Fe ions were embedded into Yttria-stabilized Zirconium(100) (YSZ) by means of ion implantation method. Fe ions with energy of 45 keV were implanted to two different fluences of 1×10^{16} and 5×10^{17} ion/cm² at room temperature. Ferromagnetic Resonance (FMR) absorption peaks of iron implanted YSZ were obtained by using Bruker EMX Electron Spin Resonance Spectrometer at 9.5 GHz. Investigation of magnetization was performed by using Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and crystal structure of Fe ions implanted YSZ was examined with X-ray diffraction device(XRD). Effects of ion implantation to surface of samples were observed with using Scanning Electron Microscope (SEM) and Atomic Force Microscope (AFM).

The FMR spectra were recorded at room temperature and for various orientations of the implanted surfaces with respect to the applied dc magnetic field (H). The FMR measurement was performed two different geometries. For the in-plane geometry measurements the dc magnetic field was rotated in the plane of substrate and the sample was rotated from the direction of the easy axis in the film plane towards to the of substrate film normal in the out-of-plane geometry measurements. The angular dependencies of FMR resonance fields both the in-plane and out of plane geometries were observed for Fe implanted YSZ with fluencies of 5×10^{17} ion/cm² only. The experimental FMR results were fitted to obtain magnetic properties such as effective magnetization (M_{eff}), uniaxial anisotropy field (H_u), magneto crystalline anisotropy field (H_l).

Magnetization measurement were carried out at selected various temperatures by using VSM technique. 5×10^{17} ion/cm² Fe ion implanted YSZ(100) sample

exhibits superparamagnetic and ferromagnetic behaviour. The other one has weak ferromagnetic behaviour.

Key Words: FMR, ion implantation, superparamagnetism, ferromagnetism.

TEŞEKKÜR

Hazırlanmış olan bu tez çalışmasının destek ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr Mustafa Özdemir'e ve deneysel çalışma imkânının oluşmasında büyük emeği olan hocam Prof. Dr. Bekir Aktaş'a, deneysel verilerin analizinde, yorumlanmasında ve tez çalışmamın yönlendirilmesinde ki katkılarından dolayı Dr. Resul Yılğın'a, teşekkür ederim. Ayrıca, verimli tartışma ortamının oluşmasındaki yardımlarından dolayı, Dr. Sinan Kazan'a teşekkür ederim.

Ölçümler sırasındaki katkıları için araştırma görevlisi Abdullah Nurettin Koçbay'a, Ramazan Topkaya'ya, Mehmet Kenan Yurtışığı'na ve Mustafa Öztürk'e, dostane laboratuvar çalışma ortamının oluşmasında katkıları olan manyetizma grubun genç üyeleri Mahmut Sami Kavruk ve Erdem Demirci'ye, teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi hayatımın tüm aşamalarında maddi manevi desteklerinden dolayı annem Fatma Parabaş'ın şahsında sevgili aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Manyetik Özellikler	3
2.2 Diamanyetizma	4
2.3 Paramanyetizma	4
2.4 Ferromanyetizma	5
2.4.1 Histeri Çevrimi	6
2.4.2 Curie sıcaklığı	7
2.5 Süperparamanyetizma	8
2.6 Anizotropi	10
2.7 Yttria-stabilised Zirconia (YSZ)	11
3. TEORİK YAKLAŞIMLAR	13
3.1 Ferromanyetik Rezonansın Genel İlkesi	13
3.2 Miknatıslanma İçin Genel Hareket Denklemi	14
3.3 Rezonans Şartının Genel İfadesi	18
3.4 Enerji İfadesinin Yazılması	23
3.4.1 Zeeman Enerjisi	23
3.4.2 Giderici Miknatıslanma (Demanyetizasyon) Enerjisi	24
3.4.3 Magnetokristal Anizotropi Enerjisi	25
3.5 Ferromanyetik Rezonans İçin Durum Deklemi	25
4. DENEYSEL TEKNİKLER	28
4.1 İyon Ekimi Yöntemi	28
4.1.1 Numunelerin Hazırlanması	29

4.2 ESR Spektrometresi ve Genel Yapısı	29
4.2.1 ESR Deneyi ve Kaynak Sistemi	30
4.2.2 Dalga Klavuzu ve Kavite Klavuz Sistemi	32
4.2.3 ESR Deneyinde Mıknatıs Sistemi	35
4.2.4 ESR Deneyinde Modülasyon ve Dedeksiyon	36
5. DENEYSEL SONUÇLAR	38
5.1 FMR Sonuçları	38
5.2 VSM Sonuçları	41
5.3 XRD Sonuçları	47
5.4 SEM ve AFM Görüntüleri	49
6. DEĞERLENDİRME VE YORUM	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER ve KISALTMALAR

Kısaltma

FMR	:	Ferromanyetik Rezonans
ESR	:	Elektron Spin Rezonans
M_s	:	Doyum mıknatıslanması
C	:	Curie sabiti
μ	:	Manyetik moment
μ_B	:	Bohr magneton
H	:	Manyetik alan
YSZ	:	Yttria-stabilized Zirconia
g	:	Lande g faktörü
G	:	Gauss
GHz	:	Giga Hertz
F_u	:	Tek eksen yüzek anizotropi enerji yoğunluğu
F_z	:	Zeeman enerji yoğunluğu
H_{exc}	:	Heisenberg değiş tokuş hamiltoyeni
J_{ij}	:	Değiş tokuş etkileşme katsayısı
K	:	Kelvin ölçeğinde sıcaklık
E_{dem}	:	Demagnetizasyon enerjisi
γ	:	Jiromanyetik oran
T_c	:	Curie sıcaklığı
VSM	:	Vibrating Sample Magnetometer
γ	:	Manyetik Duygunluk
M_{eff}	:	Etkin mıknatıslanma
k_B	:	Boltzman sabiti
K_u	:	Tek eksen anizotropi sabiti
K_{\perp}	:	Dik anizotropi enerji sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		Sayfa
2.1	Ferromanyetik düzene sahip spinlerin temsili österimi	5
2.2	Histerezis çevrimi, M-H grafiği	7
2.3	Nikel nano parçacıklarının alanda ve alansız soğutma mıknatıslanma grafiği	9
2.4	Demir ve Kobalt için magnetokristal anizotropi enerji yüzeyleri	11
2.5	Zirconia ve Yttria'nın karıştırılmasıyla elde edilen Yttria-stabized Zirconia'nın kristal yapısı	12
3.1	Mıknatıslanma vektörü M'nin sönümlü hareketi	16
3.2	H dış manyetik alanı altındaki toplam mıknatıslanması M olan sistem için koordinat eksen takımının gösterimi.	18
4.1	İyon ekimi işlemi	28
4.2	ESR spektrometresinin blok diyagramı	31
4.3	Mikrodalganın dalga kılavuzunda uyumlu hareketinin temsili gösterimi	33
4.4	Standart bir EPR kavitesinde manyetik ve elektrik alan çizimlerinin gösterimi. Bu gösterimde örneğin nereye konulacağıda belirtilmiştir.	33
4.5	TE ₁₀₂ modunda çalışan dikdörtgen mikrodalga kavitesinin temsili görünümü	34
4.6	Bir kristalin eksenlerine göre ESR ölçümlerinin yapılışının temsili gösterimi.	35
5.1	Örnek düzlemine dik geometride (out of plane) rezonans alanının (rezonans field, H _R) açığa (θ_H) bağlı değişimi.	39

- 5.2** Yüksek dozlu numunenin oda sıcaklığında (300K) örnek düzlemi geometrisinde alınan rezonans alanının açığa bağlı değişimi. Şekilde $\langle 110 \rangle$ yönleri zor, $\langle 100 \rangle$ yönleri kolay ekseni belirtir. **39**
- 5.3** 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılanmış YSZ'nin örnek düzlemine dik (a) ve örnek düzlemi(b) geometrilerinde alınan rezonans alanı spektrumunun açığa bağlı grafiği. **40**
- 5.4** 10K, 80 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K, 350 K, 400 K sıcaklıklarında YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe katkılanmış YSZ(100)'nin M-T grafikleri. **42**
- 5.5** YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe katkılanmış YSZ'nin Sıfırlayıcı (Cercive Field) alanının (H_c) sıcaklık grafiği **43**
- 5.6** YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe katkılanmış numunenin 300 K'de alttaş düzlemine paralel ve dik pozisyondaki histeri eğrisi. Grafik içerisindeki şekiller alttaş düzlemine göre dış manyetik alanın paralel ve dik pozisyonda uygulanmasını gösterir. **44**
- 5.7** Yüksek dozlu numunenin 50 Oe alan altında soğutulması ve alan uygulanmadan soğutularak elde edilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanması. **45**
- 5.8** Düşük dozlu numunenin farklı sıcaklıklardaki M-T grafikleri eğişi. **46**
- 5.9** YSZ(100) üzerine (a) 1×10^{16} iyon/cm² (b) 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe katkılanmış numunelerin XRD grafiği **47**

- 5.10** YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılandırılan numunenin SEM görüntüsü (a), EDX ölçümü (b). **49**
- 5.11** YSZ(100) üzerine 1×10^{16} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılandırılan numunenin 20 µm (a) ve 10 µm (b) olmak üzere iki farklı ölçekteki SEM görüntüleri, EDX ölçümü (c). **50**
- 5.12** YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılandırılan numunenin AFM görüntüsü 2 µm (a ve b) ve 10 µm (b ve c) boyutlarındaki görüntüleri. **51**

1. GİRİŞ

Dünya var olduğundan beri insanoğlunun gereksinimleri, beklentileri yüz yıllara göre değişiklik göstermiştir. Bulduğumuz yüzyılda insanlar günlük işlerinde daha az zamanda daha çok iş yapmak ve hızlı sonuç almak istemektedirler. İşte bu talep araştırmacıları nano boyutta malzeme tasarımına ve üretilmesine yönlendirmiştir. Bundan dolayı nano boyutta manyetik parçacıkların elde edilmesi ve karakterizasyonu bilimsel araştırmaların en önemli konularından birisidir. Nanomanyetik malzemeler özellikle teknolojik uygulamaları açısından bilimsel araştırmalarda önemli bir yere sahiptirler ve farklı alanlarda uygulamaları vardır. Bu uygulamalara, manyetik kayıt edicilerde ve bilgi depolamada [1], bilgisayarların hafıza elemanında, telefon ve manyetik banka kartlarında, manyetik algılayıcılarda ve biyosensörlerde [2] karşılaşmaktayız.

Dielektrik bir malzeme içerisine yayılmış manyetik nano parçacıklar, magnetoelektronik veya spintronik alanındaki uygulama potansiyelinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir [3]. Ferromanyetik metal iyonlarının silisyum, alüminyum, silikon, polimer ve polimid gibi dielektrik malzemeler [4-6] üzerine katkılanması güncel bir çalışma olup önemli bir araştırma konusudur. Ferromanyetik metal nano parçacıklarının (Fe/Pt, Co/Pt), SiO₂, Al₂O₃, YSZ gibi yalıtkan matrislerde hazırlanması ile elde edilen malzemeler manyetik bilgi depolama ortamı oluşturmada gelecek vaadedilen malzemeler arasındadır [7]. Dielektrik malzemelerde metal nano parçacıkları hazırlamak için çok değişik metotlar vardır. Bu metotlardan en dikkat çeken iyon ekimi metodudur. Bu metodun avantajları; metal dağılım ve konsantrasyonunun kolay kontrolü, metal-dielektrik kombinasyonunun kolay elde edilebilirliği, metal katkısını ve dielektrik matrisin kimyasal ve termodinamik dengesinin çözünebilirlik sınırlarını zorlaması gibi özellikler sayabiliriz [8].

Bu tez çalışmasında, iyon ekimi yöntemi kullanılarak demir katkılanmış numunelerin manyetik ve yapısal özellikleri incelendi. Attaş olarak tek kristal yapıdaki Yttrium-stabilized Zirconia (YSZ)(100) tercih edildi. Demir katkılanmış YSZ altaşının manyetik özelliklerinin incelenmesi, son on yıldır araştırma konusu olması [9-13] ve bu konuyla ilgili çalışmaların az olması bizi bu

araştırmayı yapmaya teşvik etmiştir. İyon ekimi metoduyla ferromanyetik demir iyonlarının tek kristal YSZ(100) alttaşı üzerine katkılanması ile elde edilen numunelerin nasıl bir ferromanyetik davranış oluşturacağı aynı zamanda bu davranışa YSZ'nin etkisi ve bu etkinin doza bağlılığı bizim için araştırmaya değer bir konu olmuştur. İyon ekimi işleminin manyetik nano yapılarının oluşumuna etkisini incelemek için üretilen numuneler tavlansız manyetik karakterizasyonu yapıldı ayrıca iyon ekimi yöntemiyle üzerine demir katkılanmış YSZ alttaşının Ferromanyetik Rezonans (FMR) incelemesinin olmaması çalışmamızı orijinal kıldı.

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen konuları açıklığa kavuşturmak için, iyon ekimi metoduyla Fe iyonları tek kristal YSZ(100) üzerine 1×10^{16} ve 5×10^{17} iyon/cm² olmak üzere düşük ve yüksek dozda iyon ekildi. Bu işlem oda sıcaklığında ve 45 keV enerji uygulanarak gerçekleştirildi. Malzemelerin Ferromanyetik özellikleri incelemede Ferromanyetik Rezonans (FMR) yöntemi oldukça güvenilir sonuçlar vermesinden dolayı, numunelerin ilk önce Elektron Spin Rezonans spektrometresinde FMR incelemesi yapıldı. Sadece dozu 5×10^{17} iyon/cm² olan yüksek dozlu numuneden FMR sinyali alındı. Elde edilen açığa bağımlı FMR spektrumları teorik modellerle örtüştürülerek manyetik parametreler belirlendi. Bunun yanında daha somut sonuçlara ulaşmak için titreşim yoluyla mıknatıslanmayı ölçme tekniğide (Vibrating Sample Magnetometry, VSM) kullanıldı. Numunelerin kristal yapıları hakkında bilgi sahibi olmak için XRD cihazında kristal yapıları araştırıldı. İyon ekiminin yüzeye etkileri ve yüzeyde oluşabilecek yapılar Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak (SEM, Scanning Electron Microscop) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope) yardımıyla gözlendi.

Tüm yapılan deneysel çalışmalar bir bütün olarak değerlendirilmesi suretiyle iyon ekimi işlemi sonucunda YSZ alttaşında meydana gelen manyetik ve yapısal değişiklikler hakkında yorumlar ve değerlendirmeler yapıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Manyetik Özellikler

Her madde bir dış manyetik alana konulduğunda uygulanan alana tepki verir. Maddeler uygulanan bu dış alana verilen farklı tepkinin sonucuna yani manyetik alınganlıklarına (χ) göre diamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik yada antiferromanyetik, olarak sınıflandırılırlar. Maddelerin uygulanan dış alana verilen tepkiye göre sınıflandırılmasını ilk yapan Faradaydır [14]. Mıknatıslanma atomların manyetik momentlerinden doğar ve fiziksel niceliklerin kuantumlanmasıyla açıklanır. Serbest bir atomun manyetik momentinin üç kaynağı vardır; birincisi elektronların spin açısai momentii (\vec{s}), ikincisi elektronların çekirdek etrafındaki dönmelerinden kaynaklanan yörünge açısai momentii (\vec{l}) ve sonuncusu da çekirdek spinleridir [15].

Manyetizmadaki temel nicelik manyetik dipol momenttir ve bu moment her bir elektronun spin hareketiyle ilgilidir [15]. Bir maddenin mıknatıslanması madde içerisindeki bu manyetik dipol momentlerin (μ) vektörel toplamı olarak hesaplanır.

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.1)$$

Manyetizmanın makroskopik ölçekte elektronun spininden kaynaklanmasının yanında, bir telden akım geçirilerek de elde edilebilir. Bu bölümde manyetizmanın genel kavramları anlatılıp ve manyetizma türleri yakından incelenerek genel bilgiler üzerinde durulacaktır.

Manyetik malzemeleri sınıflandırmada belirleyici bir terim olarak manyetik duygunluk kullanılır. Kısaca uygulanan dış manyetik alana karşılık malzemenin verdiği tepki olarak tanımlanır. Eğer mıknatıslanmaya M , uygulanan alana da H dersek, manyetik duygunluk denklem 2.2'deki gibi ifade edilir.

$$\chi = \frac{H}{M} \quad (2.2)$$

Mıknatıslanma manyetik alana paralel olmadığı durumda χ tensör olarak ifade edilir. Paralel olduğu durumda ise basit bir sayı olarak ifade edilir. Kristal yapıya sahip bir malzemede manyetik duygunluk, kristal yapıdaki anizotropi etkilerinden dolayı manyetik alanın yönüne bağlıdır.

2.2 Diamanyetizma

Diamanyetizma zayıf manyetizma anlamını taşır [16] ve tüm maddelerin ortak özelliğidir. Bu zayıf manyetizma, net manyetik momente sahip olmayan (tüm yörünge kabukları dolu ve çiftlenmemiş hiçbir elektronun olmadığı durum) atomlardan kaynaklanır ve bir dış alanın varlığında negatif mıknatıslanma oluşturur. Bunun sebebi yörünge hareketi olduğunda dolayı sıcaklıktan bağımsızdır. Çünkü atomik boyutta ki enerji bizim uygulayabileceğiniz ısı enerjiden çok daha yüksektir. Diamanyetik malzemelerin manyetik duygunluğu negatiftir ve bir çubuk mıknatısın yakınına konulduklarında mıknatıs tarafından itilirler. Bu etki 1846 yılında Michael Faraday tarafından bulunmuştur.

2.3 Paramanyetizma

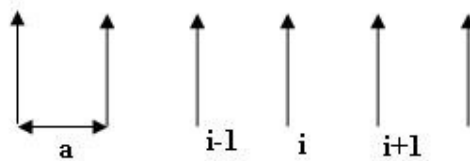
Duygunluğu 10^{-5} - 10^{-3} arasında değişen ve pozitif zayıf mıknatıslanma sergileyen manyetizma çeşididir [17]. Paramanyetik malzemeler içerisindeki atom veya iyonların son yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlarından dolayı net bir manyetik momente sahiptirler fakat bu manyetik atom ve iyonlar birbirleriyle etkileşebilecek bir dağılımda bulunmadıkları için rastgele bir yönelim sergilerler. Bundan dolayı paramanyetik malzemenin net manyetik momentini sıfırdır. Manyetik alan uygulandığında bireysel manyetik momentlerin alan yönünde yönlendiği gözlenir. Bunun sonucunda da net pozitif mıknatıslanmaya ve duygunluğa sahiptirler. Bu malzemelerin en belirgin özellikleri M-H eğrisinde belli olur; deneysel olarak doyum mıknatıslanmasına ulaşmaları çok zordur çok fazla yüksek alana ihtiyaç vardır ayrıca histeri çevrimi gözlenmez.

Paramanyetik malzeme dış manyetik alan yokluğunda manyetik momentler sıcaklığa bağlı olarak yönelim değişimine uğrarlar. Bu sonuç sıcaklığa bağlı Curie duygunluk yasası olarak bilinir (denklem 2.3). Oda sıcaklığında paramanyetik duygunluk düşüktür. Sıcaklık 100 K'den aşağı düşmediği müddetçe paramanyetik duygunluk uygulanan alandan bağımsızdır (Pauli paramanyetizması) [17].

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.3)$$

2.4 Ferromanyetizma

Ferromanyetizma terimi güçlü bir manyetik davranışı karakterize eder[11]. Ferromanyetik maddeler, dış manyetik alan uygulanmadığında bile kendiliğinden var olan net bir mıknatıslanmaya sahip malzemelerdir [18]. Kendiliğinden mıknatıslanmanın oluşumu, elektron spinlerinin düzenli yönelime bağlı olarak manyetik momentlerin uyumlu bir biçimde yerleşmiş olduklarını gösterir. Ferromanyetik maddedeki komşu atomların en dış yörüngelerinde bulunan çiftlenmemiş elektronların aralarındaki değiş-tokuş etkileşmesi nedeniyle spinler aynı yönde düzgün bir yönelime sahiptirler (şekil 2.1). Bu etkileşmeye değiş-tokuş etkileşmesi denir.



Şekil 2.1 Ferromanyetik düzene sahip spinlerin temsili gösterimi

Klasik bir yaklaşımla spinleri aynı yönde yönlendirebilmek için çok düşük sıcaklıklarda bile çok yüksek manyetik alana ihtiyaç vardır. Oysaki dipolar etkileşmeler bu kadar büyük manyetik alan doğurmazlar. Bu nedenden dolayı spinler arası değiş-tokuş etkileşmeler manyetik olmaktan çok elektrostatik kaynaklıdır. N tane spinden oluşan bir sistem için Heisenberg tarafından önerilen değiş-tokuş etkileşme (exchange interaction) enerjisi;

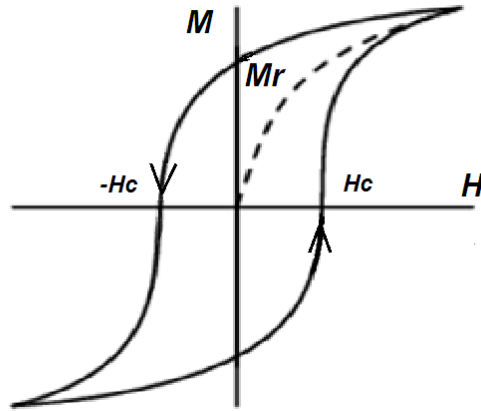
$$E_{ex} = -2J_{ex} \sum_{i=1}^n \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.4)$$

şeklinde. Buradaki enerji ifadesi E_{ex} spinleri S_i ve S_j olan i ve j atomları arasındaki etkileşmeden kaynaklanır. J değiş-tokuş integralidir i ve j atomlarının yük dağılımlarıyla ilgilidir. İki spinli bir sistemde yük dağılımı, Pauli prensibi paralel iki spinin aynı anda ve aynı yerde bulunmasına izin vermediğinden spinlerin paralel veya anti paralel olmasına bağlıdır. Zıt spinli elektronlar için bu kısıtlama söz konusu değildir. O halde sistemin elektrostatik enerjisi spinlerin yöneliş biçimine bağlı olacaktır ve bu enerji farkı değiş-tokuş enerjisini belirler.

Ferromanyetik malzemelerde değiş-tokuş etkileşmesinden dolayı elektronlarının manyetik momentleri birbirlerine paralel olarak yönelirler. Fakat malzemeye dışarıdan bakıldığında net mıknatıslanma yokmuş gibi davranır. Weiss, bunun sebebini domen denilen manyetik bölgeciklerin kendi içlerindeki mıknatıslanmalarının yönelimlerinin aynı olmasına rağmen komşu domenlerle farklılık göstermesi şeklinde açıkladı. Zayıf bir dış manyetik alanın etkisindeki domenlerin, alana paralel yönelimli olanları büyürken paralel olmayan domenler küçülür.

2.4.1 Histeri Çevrimi

Ferromanyetik malzemelerin birçok uygulamada kullanıma uygun olup olmaması histeri çevriminin özelliklerine göre belirlenir. Ferromanyetik malzemelerin en karakteristik özelliği, uygulanan manyetik alana verdiği tersinmez doğrusal olmayan bir mıknatıslanma tepkisidir. Bu tepki Histeri Çevrimi (Hysteresis Loop) olarak ifade edilir. Histeri Çevrimi ilk defa Walburg tarafından demir için bulundu, fakat geride kalan anlamındaki 'Hysteresis' isimlendirilmesi James Ewing tarafından 1881 yılında yapıldı [14].



Şekil 2.2 Histeri çevrimi, M-H grafiği

Tipik bir histeri eğrisi şekil 2.2'deki gibidir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi malzeme başlangıçta mıknatıslanmamış durumdadır (virgin state). Alan uygulandıkça domenler alan yönünde yönlenirler ve doyum noktasında domenler ortadan kalkar tüm momentler alan yönünde yönlenmiş durumdadır diğer bir deyişle çoklu domen durumundan tekli domen durumuna geçerler. H_c 'ye mıknatıslanmayı sıfırladığından dolayı sıfırlayıcı alan (Coercive Field) denir. H_c numunenin şekline, yüzey pürüzlülüğüne, kristal yapısı, mikroskobik kusurları gibi parametrelere bağlıdır. Mıknatıslanma uygulanan H dış manyetik alınının bir değerinden sonra doyum noktası M_s ye ulaşır. Doyum mıknatıslanması sadece atomların manyetik momentleri m ve birim hacimdeki atom sayısı n 'ye bağlıdır ($M_s=nm$). M_s böylece örneğimizdeki maddeye bağlıdır ve şekle duyarlı değildir. Histeri çevrimdeki diğer bir önemli nokta ise kalıcı mıknatıslanmadır. Şekil 2.2'de görülebileceği gibi manyetik alan azalmaya başladığında M de azalmaya başlar fakat eğri kendi üzerinden geriye dönmeyerek başka bir yol izler ve H sıfır olduğunda M sıfır olmaz. Alan sıfırlandığında bir mıknatıslanma kalır buna kalıcı yada artık mıknatıslanma (remanent magnetisation) M_r denir.

2.4.2 Curie Sıcaklığı

Sıcaklığın artmasıyla termal çalkantılar manyetik dipollerin birbirlerine paralel olan yönelimi bozar. Sıcaklık belirli bir noktaya ulaştığında artık

ferromanyetizmadan bahsedemeyiz ve bir faz geçişi gözleriz. Bu faz geçişi birçok malzemede ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş şeklinde olur veya bazen ferromanyetik fazdan antiferromanyetik faza ve daha sonrada paramanyetik faza geçiş biçiminde ortaya çıkabilir. Curie sıcaklığı ferromanyetik malzeme için kendiliğinden mıknatıslamanın yok olduğu sıcaklıktır ve T_c ile gösterilir.

2.5 Süperparamanyetizma

Süperparamanyetizma, ferromanyetik ve ferrimanyetik parçacıkların sergilediği bir manyetizma formudur. Granular ince filmler [19], iyon ekimi sonucunda oluşan nano kümecikli (nano cluster) [20-22] yapılar olmak üzere birçok farklı yapıda gözlenebilir. Ferromanyetik malzeme 1-10 nanometre gibi nano ölçeğe indirgenirse yığın (bulk) yapıda ortaya çıkmayan Süperparamanyetizma gibi farklı bir manyetik davranış sergilerler. Neel 1949 yılında, tekli domen yapıdaki parçacığın boyutunun yeteri kadar küçültüldüğünde, termal çalkantıların anizotropi kuvvetini aştığını ve kendiliğinden mıknatıslanmayı bir kolay eksenden diğer kolay eksene döndürdüğünü söyledi [15]. Yani parçacığın anizotropi enerjisinin (denklem 2.5), termal enerjiye (denklem 2.6) eşit yada küçük olduğu durum ($KV \geq k_B T$).

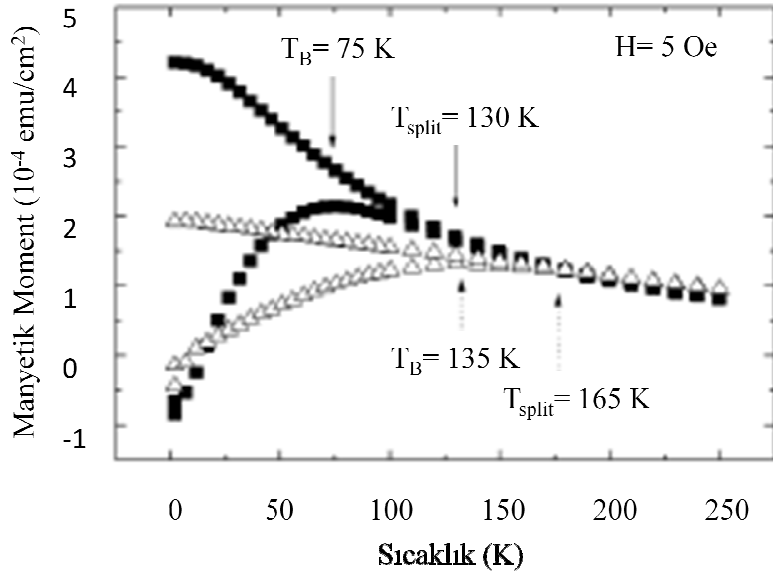
$$E=KV \quad (K \text{ anizotropi sabiti, } V \text{ parçacığın hacmi}) \quad (2.5)$$

$$E=k_B T \quad (k_B \text{ Boltzman sabiti, } T \text{ sıcaklık}) \quad (2.6)$$

Normal bir paramanyetik atom yada iyonun manyetik momenti birkaç Bohr magneton (μ_B) mertebesindedir. 50 nm çapında olan 5560 adet atom bulduran küresel bir demir nanoparçacığının momenti $5560 \times 2.2 = 12000 \mu_B$ olur. Bu sonuç, manyetik momenti birkaç μ_B olan paramanyetik atom yada iyona göre oldukça büyüktür. Parçacıkların dev atom (giant atom) gibi davrandığı söylenebilir. Bean bu olayı süperparamanyetizma olarak isimlendirdi [14].

Süperparamanyetizma alanda soğutma (Field Cooling, FC) ve alansız soğutma (Zero Field Cooling, ZFC) mıknatıslanma grafiği ile incelenir (Şekil 2.3). Alansız soğutmada(FC) numune ilk olarak alan uygulanmadan istenen sıcaklığa kadar soğutulur ve sonrasında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği elde edilir. Alanda soğutma mıknatıslanma ölçümünde numuneye belli bir alan altında manyetik

momentlere yönelim kazandırılarak soğutulur daha sonra sıcaklığa bağlı mıknatıslanma davranışı gözlemlenir. ZFC eğrisinin pik yaptığı noktaya engelleme sıcaklığı T_B (Blocking Temperature) denir. Bu sıcaklığın altında malzeme süperparamanyetik fazdadır. T_B 'nin üzerinde malzemede paramanyetik faz gözlenir.



Şekil 2.3 Nikel nano parçacıklarının alanda ve alansız soğutma mıknatıslanma grafiği [23].

Alanda soğutma ve alansız soğutma mıknatıslanma grafiğinden parçacıkların boyut dağılımı hakkında yorum yapılabilir. Şekil 2.3'e baktığımız zaman T_B engelleme ısısının 75 K olmasına rağmen iki eğri 130 K de birleşiyorlar. İdeal bir ZFC ve FC mıknatıslanma eğrisinde eğrilerin ilk kesiştikleri nokta engelleme sıcaklığının olduğu noktadır. Bu bilgidten hareketle Nikel parçacıklarının homojensiz boyut dağılımı sergiledikleri veya da birbirleriyle ferromanyetik olarak etkileştikleri sonucuna varılabilir.

Süperparamanyetizmanın önemi nano boyutlarda manyetik malzeme üretilirken ortaya çıkmaktadır. Örneğin sabit disklerde veri depolama yoğunluğunu artırmak için veri bitlerinin üzerine kaydedildiği 'grain'lerin boyutlarının

küçültülmesi gerekmektedir. Bu boyut küçültmesi süperparamanyetizma limitine kadar devam ettirilebilir.

2.6 Anizotropi

Manyetik malzemelerde mıknatıslanma belirli doğrultularda kalma eğilimi gösterir. Bu yön tercihinin sebebi malzemenin toplam serbest enerjisinin, mıknatıslanmayı belli bir yönde tutmak istemesidir. Bu etkiye manyetik anizotropi denir. M-H eğrilerinin veya histeri çevrimlerinin şeklini belirleyen en büyük faktörlerden biri manyetik anizotropidir. Kristalde mıknatıslanma vektörünü, kolay mıknatıslanma yönünde tutan anizotropi kuvvetidir. Alan uygulayarak bu kuvvet üzerinde iş yaparsak, mıknatıslanmayı kolay eksenden uzaklaştırmış oluruz. Böylece yapılan bu işle kristal üzerinde bir enerji depolanır. Bu enerjiye manyetokristal anizotropi enerjisi denir. Bu enerji; kristalde mıknatıslanma yönünü kolay mıknatıslanma yönü olarak bilinen kristal eksenleri boyunca yönelten veya tutan enerjidir. Anizotropi enerjisi mıknatıslanmanın kristal eksenleri ile yaptığı açının yön kosinüsüne ve anizotropi sabiti K' 'ya bağlıdır.

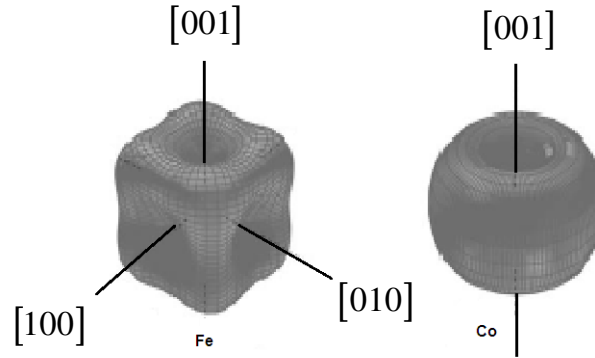
Farklı tiplerde manyetik anizotropiden bahsedebiliriz. Bunlardan birincisi manyetik malzemenin şeklinden kaynaklanan Şekil Anizotropisidir (Shape anisotropy). Bu anizotropi giderici mıknatıslanmadan (demagnetisation) kaynaklanır. Giderici mıknatıslanma alanı H_d serbest enerjiye katkıda bulunur. Malzemenin özgül yapısında kaynaklanmaz. Şekle bağlıdır. Örneğin ince filmde mıknatıslanma film yüzeyinde kalma eğilimi gösterir. Bir diğer anizotropi çeşidi ise Manyetokristal Anizotropisidir. Bu anizotropi malzemenin kristal simetrisi hakkında bilgi verir.

Kristal anizotropisine spin-orbit etkileşmesi sebep olur. Kristal örgü yapısında, anizotropinin başlıca kaynağı yörünge (orbit) hareketidir. Yörünge kristal yapıya sıkı bir şekilde bağlıdır. Her elektronun spin ve yörünge hareketi arasında etkileşme vardır. Elektronun spinini bir başka yöne yöneltmek için alan uygulandığında elektronun yörüngesi de yönelme eğilimi gösterir. Fakat yörünge örgüye çok sıkı bir biçimde bağlı olduğundan spin ekseninin dönme eksenine tepki gösterir. Alan kaldırıldığında yörünge spini tekrar eski yönüne çekmek isteyecektir.

Kübik yapıda olan demir için kolay mıknatıslanma eksenleri kübün kenarları $\langle 100 \rangle$ olurlar zor mıknatıslanma eksenleri ise küp köşegenleridir $\langle 111 \rangle$ (Şeki 2.4). Kübik anizotropi enerjisi denklem 2.8'deki gibi olur. Oda sıcaklığında. Altıgen yapıdaki Kobalt için kolay eksen altıgen eksen [100] olur ve zor eksen kolay eksene dik pozisyondadır. Enerji terimi denklem 2.9'daki gibi olur.

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (2.8)$$

$$E = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta \quad (2.9)$$

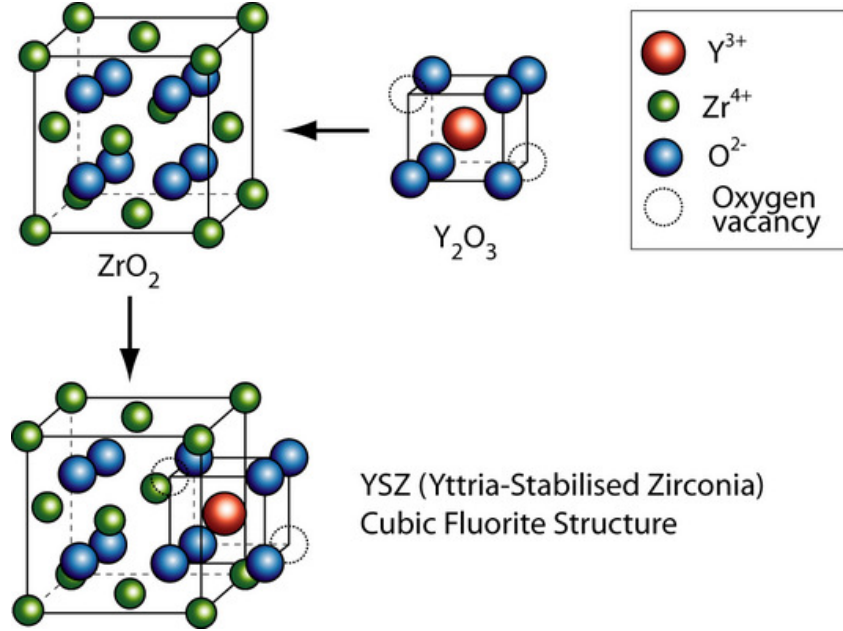


Şekil 2.4 Demir ve Kobalt için magnetokristal anizotropi enerji yüzeyleri [14].

2.6 Yttria-stabilised Zirconia (YSZ)

Yttria-stabilised Zirconia, zirkonyum oksit temelli bir seramiktir. Zirkonya (Zr_2O_3) ve Yitriya (Y_2O_3) bileşiklerinin karıştırılmasıyla elde edilir. Zr_2O_3 oda sıcaklığında monoklinik yapıdadır. Sıcaklık yükseldikçe tetragonal ve kübik yapıya dönüşüm gerçekleşir. Tetragonal faz yarı kararlı bir durumdur. Bu duruma yapısal olarak kararsızdır denir. Zirkonya Yitriyanın katkılanmasıyla şekil 2.5'te anlatıldığı gibi kararlı bir kübik (cubic fluorite structure) yapıya sahip YSZ oluşur. YSZ ısı bariyeri kaplamasında [24], gaz sensörlerinde, oksijen iyonu iletkenliğinden dolayı katı yakıt hücrelerinde elektrot olmak üzere farklı uygulama sahasının olması sebebiyle fazlasıyla ilgi çeken bir malzemedir.

Sırasıyla Y^{+3} ün, Zr^{+4} ün iyon çapları; 1.04, 0.84 Å [25] değerindedir. Yttria-stabilised Zirconia'nın örgü parametresi 5.14 Å [26] değerine karşılık gelir.



Şekil 2.5 Zirkonyaya Yitriyanın katkılاندırılmasıyla oluşan kübik YSZ kristal yapısı

3. TEORİK YAKLAŞIMLAR

3.1 Ferromanyetik Rezonansın Genel İlkesi

Ferromanyetik Rezonans (FMR) ferromanyetik maddelerin mıknatıslanma dinamiğini araştırmamıza yarayan spektroskopik bir tekniktir. Spin dalgalarını ve spin dinamiğini araştırmada kullanılan standart bir yöntemdir. V.K. Arkadyev 1911'de ferromanyetik maddelerin ultra yüksek frekans (UHF) ışınımlarını soğurmasını tesadüfen gözlemlemiş böylece FMR'ı bilmeyerek keşfetmiştir. İlk olarak deneysel Ferromanyetik Rezonans çalışmaları tek bir rezonans çizgisinin dinamiği ile başladı [27]. Bu çalışmalardan sonra Kittel 1948 yılında bir çok rezonans çizgisinden oluşan Ferromanyetik Rezonans spektrumunun gözlenebileceğini ileri sürdü. Yüksek frekanslı elektromanyetik radyasyonun ferromanyetik maddeler tarafından emilmesiyle ferromanyetik rezonans gerçekleşir. Bu frekans FMR yüksek frekans (Ultra High Frequency, UHF) ya da mikrodalga (Micro Wave, MW) aralığıdır.

Ferromanyetik bir örnek statik bir manyetik alan içine yerleştirildiğinde, manyetik momentler malzemeye özgün karakteristik bir ω_l (Larmour Frekansı) frekansıyla yalpalama hareketi yaparak denge durumuna geçerler. Eğer statik alana dik yönde ω frekanslı mikrodalga alanı uygulanırsa, statik alanın artmasıyla ω_l öz titreşim frekansı ile aynı değeri aldığı anda bir güç soğurması olur. Bu güç her iki frekans değerlerinin birbirlerine yaklaşması ile artar ve frekanslar eşitlendiğinde maksimum olur. Bu olaya manyetik rezonans denir. Bu soğrulan güç malzemenin sadece içyapısına bağlı değildir, aynı zamanda dış manyetik alanın büyüklüğüne ve yönelimine bağlıdır. Spinlerin yalpalama frekansı ω_l ile H arasında malzemenin yapısıyla ilişkili olan bağıntı vardır. Bu bağıntı kullanılarak değiş-tokuş etkileşme parametresi, yığmsal (bulk) anizotropi enerji yoğunluğu, yüzey anizotropi enerji yoğunluğu, spektroskopik yarıлма faktörü, durulma zamanları ve benzeri manyetik parametreler elde edilir. Rezonans eğrisinin genişliğine spinler arası manyetik

etkileşmenin yanında manyetik filmlerin kalitesi, manyetik heterojenlik ve düzensizlik gibi başka birçok faktör katkıda bulunur.

Radyo-spektroskopinin temelleri Zeeman yarılmaları dediğimiz; atomun enerji seviyelerinin bir dış manyetik alan tarafından yarılmaya dayanır. Bu enerji seviyeleri elektron hareketinden kaynaklanan manyetik momentlerle ilgilidir. Ferromanyetik rezonans konusunu incelerken manyetizmanın esas kaynağı olarak yarı dolu elektron kabuklarındaki elektronların spin ve yörüngesel momentlerini düşüneceğiz.

3.2 Mıknatıslanma İçin Genel Hareket Denklemi

Klasik olarak toplam açısal momentum değişimi $\frac{d\vec{J}}{dt}$, statik bir H manyetik alanın etkisi altındaki malzemenin manyetik momentlerine etkiyen dönme (tork),

$$\vec{\tau} = -\vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.1)$$

şeklinindedir. Ayrıca, klasik olarak bu tork, $\vec{\mu}$ manyetik momentli elektronun sahip olduğu \vec{J} açısal momentumunun zamana göre değişimine eşittir. Açısal momentum ile manyetik moment arasındaki ilişki,

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (3.2)$$

biçimindedir. Bu koşulda homojen manyetik alan etkisi altındaki ferromanyetik malzemenin hareket denklemi,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.3)$$

şeklinde olur. Ferromanyetik malzemenin makroskobik mıknatıslanması \vec{M} , birim hacimdeki tüm manyetik momentlerin toplamı

$$\vec{M} = \sum \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (3.4)$$

şeklindedir. Böylece, statik manyetik alandan dolayı ferromanyetik malzemenin makroskobik mıknatıslanması için hareket denklemi,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma [\vec{M} \times \vec{H}_{dış}] \quad (3.5)$$

elde edilir. Geometrik olarak bu denklem mıknatıslanma vektörü \vec{M} 'nin, manyetik alan $\vec{H}_{dış}$ etrafında presesyon hareketi yaptığını ifade eder. Denge durumunda

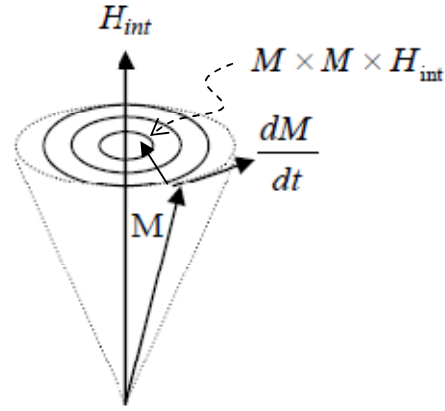
$\frac{d\vec{M}}{dt} = 0$ olur ve mıknatıslanma dış alanla aynı yöndedir. $\vec{M} // \vec{H}$ Denklem 3.5'in her

iki tarafının $2M$ ile skaler çarpılırsa

$$2\vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{dM^2}{dt} = -\gamma \vec{M} [\vec{M} \times \vec{H}_{dış}] = 0 \quad (3.6)$$

olduğu görülür. Bunun anlamı \vec{M} uzunluğunun sabit olduğudur. Salınım hareketinin de yalpalama (presesyon) olduğudur.

Yukarıda elde ettiğimiz sonuç aslında tamamlanmadı. Çünkü bu denklemde enerjinin kaybı veya damping (sönüm) göz önünde bulundurulmadı. Burada sadece dış alanla olan etkileşme dikkate alındı. Ancak gerçek sistemde spinler arası manyetik etkileşmeler ile spin-örgü etkileşmeleri gibi bir çok yerel etkileşmeler söz konusudur ve bunlar denklem 3.5'e eklenmelidir. Bu etkileşmeler kabaca fenomenolojik olarak çeşitli biçimlerde verilen ve sönümü temsil eden terimlerle ifade edilirler ve şekilsel olarak şekil 3.1'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 3.1 Mıknatıslanma vektörü \vec{M} 'in sönümlü hareketi.

Ferromanyetik maddeler için bunların en yaygın olarak kullanılanları aşağıdaki gibidir.

1- Landau-Lifshthitz tipi sönüm terimi

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{H}_{dis}] - \frac{\lambda}{M_0^2} \vec{M} \times \vec{M} \times \vec{H}_{etkin} \quad (3.7)$$

2- Gilbert tipi sönüm terimi

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{H}_{dis}] - \frac{\alpha}{\gamma M_0^2} \vec{M} \times \vec{M} \quad (3.8)$$

3-Bloch-Bloembergen tipi sönüm terimi

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{H}_{dis}] - \frac{\vec{M}_x}{T_1} - \frac{\vec{M}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (3.9)$$

Biçimindedir. Burada $\lambda, \alpha, T_1, T_2$ parametreleri durulma zamanını karakterize ederler ve dolayısıyla rezonans eğrisinin çizgi genişliği üzerinde etkilidirler. Her üç sönüm terimi de soğurma enerjisinde yaklaşık olarak aynı etkiyi gösterirler. Bu nedenden dolayı amaca göre herhangi birisi kullanılabilir. Biz kolaylık olması açısından Landau-Lifshitz-Gilbert tipi hareket denklemi kullandık.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}) + \frac{\alpha}{|\vec{M}|} [\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}], \quad (3.10)$$

3.10 denklemi kullanılarak elde edilen dispersiyon bağıntısı deneysel verilerin fit edilmesinde kullanıldı. Burada \vec{M} mıknatıslanma vektörünü göstermektedir, \vec{H} dışarıdan uygulanan dc manyetik alanı ve $h(t)$ rf-mikrodalganın manyetik alanını da içeren etkin manyetik alanı ve toplam iç anizotropi alanını belirtmektedir. $\gamma = g\mu_B/\hbar$ ise gyro-manyetik oran olarak bilinir, g 'de spektroskopik yarıma faktörüdür (Lande g-factor). α ise Gilbert sönüm terimidir, $\alpha = \frac{G}{\gamma M_s}$ şeklinde ifade edilir. Buradaki G de Gilbert sönüm sabiti olarak bilinir.

Spin-örgü durulma zamanı T_1 (boyuna durulma) uyarılmış düzeydeki elektronların tekrar taban enerji seviyesine geçmeleri için geçen süredir. T_2 ise spin-spin etkileşmesi olup enine durulma zamanına karşılık gelmektedirler. Ferromanyetik malzemelerde spinler birbirlerine çok yakın oldukları için spin-spin etkileşmesi oldukça şiddetlidir. İlk bakışta bu etki soğurma eğrisinde kendisini şiddetli biçimde göstermesi beklenir. Halbuki Ferromanyetik örneklerde soğurma eğrisi oldukça dardır. Bunun nedeni spinler arası değiş-tokuş etkileşmesidir. Bu etkileşme elektriksel karakterli olup manyetik etkileşmelerle kıyaslanamayacak kadar şiddetli olduğundan bu etki soğurma çizgi genişliğinde daralmaya neden olarak spin-spin etkileşmesinden kaynaklanan genişlemeyi bastırır. Bu olaya değiş-tokuş daralması (exchange narrowing) denir [27].

3.3 Rezonans Şartının Genel İfadesi

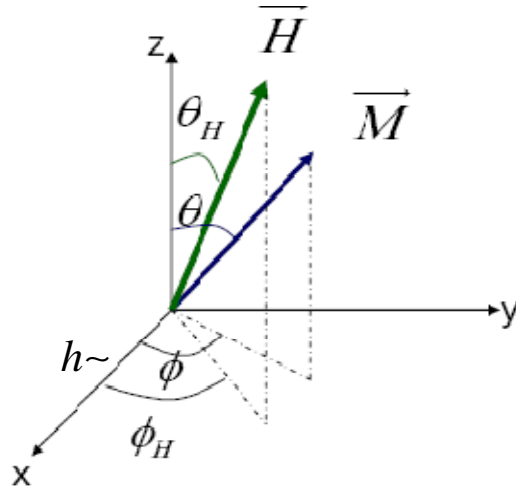
Mıknatıslanma için genel hareket denklemi denklem 3.5'te verildiği gibidir. Şimdilik sönüm terimlerini dikkate almamaktayız. Küresel koordinat sistemini kullanmak daha avantajlı olacaktır. Buna göre mıknatıslanma vektörü,

$$\left. \begin{aligned} M_x &= M \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \\ M_y &= M \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \\ M_z &= M \cdot \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

ve dış manyetik alanın bileşenleri,

$$\left. \begin{aligned} H_{M(\text{radial})} &= H_x \sin \theta \cdot \cos \varphi + H_y \sin \theta \cdot \sin \varphi + H_z \cos \theta \\ H_{\theta(\text{polar})} &= H_x \cos \theta \cdot \cos \varphi + H_y \cos \theta \cdot \sin \varphi + H_z \sin \theta \\ H_{\varphi(\text{azimuthal})} &= -H_x \sin \varphi + H_y \cos \varphi \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

olarak ifade edilir.



Şekil 3.2. H etkin manyetik alanı altındaki toplam mıknatıslanması M olan sistem için koordinat eksen takımının gösterimi. h mikrodalga alanını gösterir. \vec{M} toplam mıknatıslanma vektörünün zamanla değişimi kendi bileşenleri cinsinden

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{\partial M_x}{\partial t} \hat{i} + \frac{\partial M_y}{\partial t} \hat{j} + \frac{\partial M_z}{\partial t} \hat{k} \quad (3.13)$$

dir ve aslında denklem 3.5 ten $\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma [\vec{M} \times \vec{H}_{etkin}]$ olduğu bilinmektedir. Burada dış manyetik alan H_{etkin} olarak göstererek diğer anizotropi alanları bu terimin içerisine eklendiği anlatılmak istenmiştir. Denklem (3.5) sağ tarafındaki vektörel çarpım işlemi yapılırsa;

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{M}}{dt} &= -\gamma [\vec{M} \times \vec{H}_{dış}] = \gamma \begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ M_x & M_y & M_z \\ H_x & H_y & H_z \end{pmatrix} \\ &= -\gamma [\hat{i}(M_y H_z - M_z H_y) - \hat{j}(M_x H_z - M_z H_x) + \hat{k}(M_x H_y - M_y H_x)] \end{aligned} \quad (3.14)$$

denklem (3.14) elde edilir. O halde mıknatıslanmanın z yönündeki bileşeni için denklem 3.14 ten

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = -\gamma(M_x H_y - M_y H_x) \quad (3.15)$$

Olur. Diğer yandan denklem 3.11'den

$$M_z = M \cos \theta \rightarrow \frac{dM_z}{dt} = -M \dot{\theta} \sin \theta$$

(3.16)

olur. Burada $\dot{\theta}$ ile θ nın zamana göre türevi anlatılmak istenmiştir. Denklem 3.15 ve 3.16'daki toplam mıknatıslanmanın z yönündeki bileşeninin zamana göre türevleri birbirine eşit olmalıdır.

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = -\gamma(M_x H_y - M_y H_x) = -M \dot{\theta} \sin \theta \quad (3.17)$$

Denklem 3.11 deki M_x ve M_y değerleri denklem 3.17 de yerine yazılırsa,

$$-M \dot{\theta} \sin \theta = -\gamma(M \sin \theta \cos \varphi H_y - M \sin \theta \sin \varphi H_x) \quad (3.18)$$

Elde edilir. θ nın zamana göre türevi için

$$\dot{\theta} = \gamma(\cos \varphi H_y - \sin \varphi H_x) \quad (3.19)$$

Parantez içerisindeki ifade H_φ ye eşittir (denklem 3.12). Öyleyse;

$$\dot{\theta} = \gamma H_\varphi \quad (3.20)$$

Elde edilir. Benzer şekilde φ nin zamana göre değişimi;

$$\dot{\varphi} \sin \theta = -\gamma H_\theta \quad (3.21)$$

Bulunur. θ ve φ açılarının zamana göre türevleri oldukça önemlidir. Hareket denklemleri için

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= \gamma H_\varphi \\ \frac{d\varphi}{dt} \sin \theta &= -\gamma H_\theta \end{aligned} \quad (3.22)$$

Elde edilir. Termodinamik denge durumunda mıknatıslanma vektörü \vec{M} , toplam etkin alan yönünü tercih eder. Toplam etkin manyetik alan serbest enerji yoğunluğunun (F) türevidir.

$$\vec{H}_{eff} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{M}} \quad \left\{ \text{veya } \vec{H}_{eff} = -\nabla_M F \right\} \quad (3.23)$$

Denge durumunda mıknatıslanma \vec{H}_{eff} 'e paralel olur ve H 'ın θ ve φ bileşenleri olmaz. Öyleyse denge durumu serbest enerjinin minimum koşullarından bulunur;

$$\begin{aligned} F_{\theta} &\equiv \frac{\partial F}{\partial \theta} = 0 \\ F_{\varphi} &\equiv \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Hareket denklemlerini analitik olarak çözebilmek için bazı ön kabuller yapmalıyız. Öncelikle sistem tam olarak denge durumunda değil de, denge durumu etrafında çok küçük salınımlar yapsın. Bu durumda H_{θ} ve H_{φ} bileşenleri artık 0 değildir;

$$\begin{aligned} H_{\theta} &= -\frac{F_{\theta}}{M} \\ H_{\varphi} &= -\frac{F_{\varphi}}{M \sin \theta} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Denge durumundan küçük ötelemeler için

$$\begin{aligned} \delta\theta(t) &= \theta(t) - \theta_0 \\ \delta\varphi(t) &= \varphi(t) - \varphi_0 \end{aligned} \quad (3.26)$$

yazarak serbest enerji türevleri Taylor açılımı yardımıyla

$$\begin{aligned} F_{\theta} &= F_{\theta\theta}\delta\theta + F_{\theta\varphi}\delta\varphi \\ F_{\varphi} &= F_{\varphi\theta}\delta\theta + F_{\varphi\varphi}\delta\varphi \end{aligned} \quad (3.27)$$

olur. Burada $F_{\theta\theta}$, $F_{\varphi\varphi}$ ve $F_{\theta\varphi}$ ifadeleri sırasıyla θ 'ya göre iki kere türev, φ 'ye göre iki kere türev ve önce θ sonra da φ ye göre türev anlamına geliyor. Diğer taraftan bu

türevlerin $F_{\theta\theta} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=\theta_0}$ da olduğu gibi (θ_0, φ_0) denge durumunda hesaplandığı ve

yazım kolaylığı açısından kısaltılmış olduğu unutulmamalıdır.

$$\begin{aligned}
F_{\theta} &= \frac{M \sin \theta_0}{\gamma} \dot{\varphi} = F_{\theta\theta} \delta\theta + F_{\theta\varphi} \delta\varphi \\
F_{\varphi} &= -\frac{M \sin \theta_0}{\gamma} \dot{\theta} = F_{\varphi\theta} \delta\theta + F_{\varphi\varphi} \delta\varphi
\end{aligned} \tag{3.28}$$

ve sapmalar denge durumu etrafında olduğundan $\begin{pmatrix} \dot{\varphi} = \delta\dot{\varphi} \\ \dot{\theta} = \delta\dot{\theta} \end{pmatrix}$ alınabilir çünkü

$$\left(\frac{d\delta\theta}{dt} = \frac{d(\theta - \theta_0)}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \right) \tag{3.29}$$

Böylece;

$$\begin{aligned}
\frac{M \sin \theta_0}{\gamma} \delta\dot{\varphi} &= F_{\theta\theta} \delta\theta + F_{\theta\varphi} \delta\varphi \\
-\frac{M \sin \theta_0}{\gamma} \delta\dot{\theta} &= F_{\varphi\theta} \delta\theta + F_{\varphi\varphi} \delta\varphi
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Yukarıda verilen diferansiyel denklemlerin çözümünün harmonik bir fonksiyon olacağı bilinmektedir ve ω frekans olmak üzere $\delta\theta, \delta\varphi = e^{i\omega t}$ şeklinde arandığında denklem 3.30 lineer denklemlere dönüşür.

Bu denklem sisteminin çözümü için katsayılar determinantı sıfır olmalıdır.

$$F_{\varphi\theta}^2 - F_{\theta\theta} F_{\varphi\varphi} + \frac{\omega^2}{\gamma^2} M^2 \sin^2 \theta_0 = 0 \tag{3.31}$$

Buradan rezonans koşulu elde edilmiş olur.

$$\left. \begin{aligned}
\omega_0 &= \gamma H_{eff} = \frac{\gamma}{M \sin \theta} \{ F_{\theta\theta} F_{\varphi\varphi} - F_{\varphi\theta}^2 \}^{1/2} \\
\text{veya} \\
\left(\frac{\omega_0}{\gamma} \right)^2 &= \frac{1}{M^2 \sin^2 \theta} \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \frac{\partial F}{\partial \varphi} \right)^2 \right\}
\end{aligned} \right\} \tag{3.32}$$

Böylece rezonans ifadesinin genel halini elde etmiş oluruz. dc alana dik olarak uygulanan ufak bir ac manyetik alanın varlığında, mıknatıslanma vektörü etkin mıknatıslanma M_{etkin} ac alan etrafında yalpalama hareketi yapar ve bu yalpalamanın genliği bir rezonans belirtir.

3.4 Enerji İfadesinin Yazılması

Kullanılan ferromanyetik malzemenin yapısal özelliklerine göre serbest enerji yoğunluğunun içeriği değişir. En genel olarak manyetik sistemlerde görülen bazı anizotropi enerjileri aşağıda verilmiştir. Bu enerji türlerinin her birisi kendine özgü ağırlıkta toplam enerjiye katkı sağlar. Sistemi tarif ederken eklenecek her bir enerji terimi toplam enerji ifadesine bozucu (pertürbe) bir katkı sağlar.

$$F = F_z + F_{de} + F_{me} \quad (3.33)$$

F_z = Zeeman enerjisi yoğunluğu

F_d = Demanyetizasyon enerji yoğunluğu

F_{mc} = Magneto kristal anizotropi enerji yoğunluğu

3.4.1 Zeeman Enerjisi

Zeeman enerjisi manyetik alan içine yerleştirilen malzemenin, bu manyetik alanla etkileşmesinden kaynaklanır. Dışarıdan uygulanan sabit manyetik alan H vektörünün mıknatıslanma vektörü ile skaler çarpımı şeklinde tanımlanır. Şekil 3.2 yardımıyla manyetik alanın x,y,z bileşenleri denklem 3.34 deki gibi yazılır.

$$\begin{aligned} H_x &= H \sin \theta_H \cos \varphi_H \\ H_y &= H \sin \theta_H \sin \varphi_H \\ H_z &= H \cos \theta_H \end{aligned} \quad (3.34)$$

Denklem 3.11 ve 3.34 yardımıyla, malzemenin mıknatıslanması M ve bu mıknatıslanmaya etkiyen manyetik alan H

$$\vec{M} = M (\sin \theta \cos \varphi \hat{i} + \sin \theta \sin \varphi \hat{j} + \cos \theta \hat{k}) \quad (3.35)$$

$$\vec{H} = H (\sin \theta_H \cos \varphi_H \hat{i} + \sin \theta_H \sin \varphi_H \hat{j} + \cos \theta_H \hat{k}) \quad (3.36)$$

Şeklinde yazılırsa.

$$E_z = -\vec{M} \cdot \vec{H} = -MH [\sin \theta_H \sin \theta \cos(\varphi_H - \varphi) + \cos \theta_H \cos \theta] \quad (3.37)$$

Zeeman enerjisi denklem 3.37 deki gibi elde edilir.

3.4.2 Giderici Mıknatıslanma (Demanyetizasyon) Enerjisi

Ferromanyetik bir malzemenin geometrisinden kaynaklanan ve mıknatıslanmaya ters yönde ortaya çıkan mıknatıslanmaya azaltıcı etki yapan bir demanyetizasyon alanı (H_d) oluşur ve büyüklüğü.

$$H = -N_d M_d \quad (3.38)$$

bağıntısı ile verilir ve çoğu kez uygulanan alanla karşılaştırılabilecek büyüklüktedir. Burada N, uygulanan alan doğrultusuna karşı gelen ve örneğin geometrisine göre değişen Demanyetizasyon faktörü olup x, y, z doğrultusundaki bileşenleri;

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi \quad (3.39)$$

şartını sağlar. Şekil 3.2 ye göre x ve y düzlemine yerleştirilen bir ince film için Demanyetizasyon faktörleri $N_x = N_y = 0, N_z = 4\pi$ değerlerini alırlar. Demanyetizasyon alanı ise $H_z = -4\pi M$ şeklindedir. Dolayısıyla bu alanı verecek enerji yoğunluğu,

$$F_{de} = -\frac{1}{2} \vec{M} \vec{H}_{de} = -\frac{1}{2} \vec{M} (-\tilde{N} \vec{M}) = \frac{1}{2} \vec{M} \tilde{N} \vec{M} \quad (3.40)$$

$$F_{de} = \frac{1}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (3.41)$$

$$F_{de} = \frac{1}{2} (N_z M_z^2) = 2\pi M_z^2 \quad (3.42)$$

M_z değeri denklem 3.11'den denklem 3.42'de yerine yazılırsa

$$F_{de} = 2\pi M^2 \cos^2 \theta \quad (3.43)$$

Giderici mıknatıslanma enerji yoğunluğu denklem 3.43 teki gibi elde edilir ve bu denklemde azimut açısının yer almadığı ve dolayısıyla bu enerji azimut açısından bağımsız olduğu açıkça görülür.

3.4.3 Manyetokristal Anizotropi Enerjisi

Birçok etki kristal anizotropisinin oluşmasına neden olabilmektedir. Manyetik alan altında numune hazırlanması bunların başında gelmektedir. Örnek verecek olursak çoklu kristal yapıdaki ferromanyetik metaller izotropik özellik sergilemelerinin aksine alan altında hazırlanan demir, nikel ve bunların alaşımları kübik simetriye sahiptirler. Aynı şekilde ince film hazırlanırken altına paralel uygulanan manyetik alan ince filmlerde tek eksen anizotropisine sebebiyet verebilmektedir. Tek eksen anizotropi enerjisi ve kübik anizotropi enerji sırasıyla aşağıdaki gibidir. Denklem 3.44 teki $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ yönlemin kosinüsleri θ ve ϕ polar açılarıdır. K_u anizotropi alanını gösterir.

$$\begin{aligned} F_a &= K_u \sin^2 \theta \sin^2(\phi - \phi) \\ F_{kubik} &= K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 - \alpha_2^2 \alpha_3^2 - \alpha_3^2 \alpha_1^2) \end{aligned} \quad (3.44)$$

3.5 Ferromanyetik Rezonans İçin Durum Denklemi

Kübik anizotropi dikkate alınarak Ferromanyetik rezonans için toplam serbest enerji ifadesi denklem 3.45'deki gibi ifade edilir.

$$\begin{aligned}
F = & -M_s H [\sin \theta_H \sin \theta \cos(\varphi_H - \varphi) + \cos \theta_H \cos \theta] \\
& + (2\pi M_s^2 - K_\perp) \cos^2 \theta + \frac{K_\perp}{4} [\sin^4 \theta \sin^2 \varphi + \sin^2 2\theta] \\
& + K_u \sin^2(\varphi - \varphi_u)
\end{aligned} \tag{3.45}$$

$$4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - \frac{2K_\perp}{M_s} \tag{3.46}$$

Etkin mıknatıslanma doyum mıknatıslanması M_s ve dik anizotropi K_\perp cinsinden denklem 3.46'daki gibi yazılır. φ_u açısı ise mıknatıslanmanın kolay eksenenden sapma miktarını ifade eder. Denklem 3.45 örnek düzlemi geometrisi (in-plane) ve örnek düzlemine dik geometrilere (out-of-plane) yapılan ölçümlere göre düzenlenmesi gerekmektedir. Örnek düzlemi geometrisinde FMR denklemi için $\theta = \theta_H = \pi/2$ alınır ve serbest enerji yoğunluğunun φ ve φ_H azimut açılarına göre türevi alınıp denklem 3.32'de yerine koyularak elde edilir. Gerekli düzenlemeler yapıldığında örnek düzlemi rezonans durum denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = & \left[H_R \cos(\varphi - \varphi_H) + 4\pi M_{eff} + \frac{H_{K1}}{2} (2 - \sin^2 2\varphi) - H_U \sin^2 \varphi \right] \\
& \times [H_R \cos(\varphi - \varphi_H) + H_{K1} \cos 4\varphi + H_U \cos 2\varphi]
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Denklem 3.47'de manyeto kristal anizotropi alanı $H_{K1} = (2K_1)/M_s$ ve tek eksen anizotropi alanı $H_{K_u} = (2K_u)/M_s$ olarak tanımlanır. Aynı yöntemi kullanarak $\varphi = \varphi_H = 0$ yada $\pi/2$ ve θ, θ_H değişken olarak alındığında örnek düzlemine dik (out-of-plane) geometrinin teorik çözümünü aşağıdaki gibi elde edilir [28].

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = & \left[H_R \cos(\theta - \theta_H) + (4\pi M_{eff} - H_{K1} \cos 2\theta - H_U) \cos 2\theta + H_U - H_{K1} \sin^2 2\theta \right] \\
& \times [H_R \cos(\theta - \theta_H) - (4\pi M_{eff} - H_{K1} \cos 2\theta - H_u) \cos^2 \theta - H_{K1} \sin^2 \theta]
\end{aligned} \tag{3.48}$$

Ve $\varphi = \varphi_H = \pi/4$ olduğu durumda,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= \left[\begin{array}{l} H_R \cos(\theta - \theta_H) - \left(4\pi M_{eff} - \frac{H_{K1}}{2}(2 \cos 2\theta + \sin^2 \theta)\right) \cos 2\theta \\ -\frac{5}{4}H_{K1} \sin^2 2\theta + \frac{H_u}{2} \cos^2 \theta \end{array} \right] \\
&\times \left[\begin{array}{l} H_R \cos(\theta - \theta_H) - \left(4\pi M_{eff} - \frac{H_{K1}}{2}(2 \cos 2\theta + \sin^2 \theta)\right) \cos^2 \theta \\ -H_{K1} \sin^2 2\theta + \frac{H_u}{2} \cos 2\theta \end{array} \right] \quad (3.49)
\end{aligned}$$

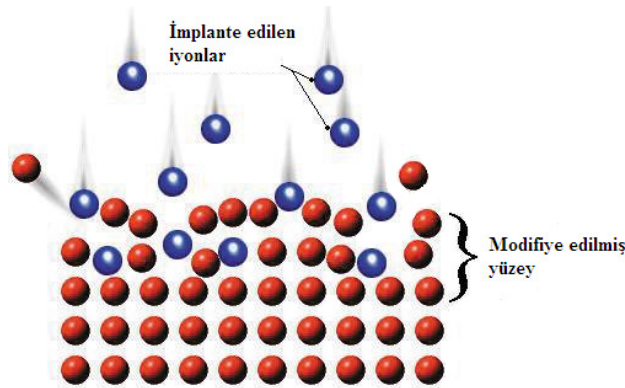
Denklemleri elde edilir [28]. Böylece deneysel verilerin simülasyonunda kullanılacak denklemler elde edilmiş oldu.

4. DENEYSEL TEKNİKLER

4.1 İyon Ekimi Yöntemi

İyon ekimi tekniği farklı malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmede kullanılan oldukça önemli bir tekniktir. Bu teknik seçilen herhangi bir sıcaklıkta, malzemenin yüzeyi üzerine, herhangi bir iyon dozu ve enerjisinde iyonların ekilmesi şeklinde özetlenebilir. Aslında yarı iletken malzemelerin özelliklerinin değiştirilmesi uygulamaları için geliştirilmiş ve çoğunlukla bu doğrultuda kullanılır. Yalıtkan malzemelerde metal nano parçacık hazırlamak için oldukça iyi sonuç alınan bir yöntemdir.

Dielektrik malzemelerin yüzeyinde ve içerisinde metal nanoparçacıkları hazırlamak için çeşitli metotlar vardır. Bu metotlardan en ilgi çekici ve en verimli özel avantajlarından dolayı iyon ekimi metodudur. Bu metodun avantajlarını sayacak olursak; metal dağılım konsantrasyonunun kolay kontrolü, metal-dielektrik kombinasyonun elde edilebilirliğindeki kolaylık, birden fazla iyonu aynı malzemeye katkılabilme, metal katkısını ve dielektrik matrisin kimyasal ve termodinamik dengesinin çözünebilirlik sınırlarını zorlaması gibi özellikleri sayabiliriz



Şekil 4.1 İyon ekimi işlemi

İyon ekimi tekniği ile numunelerin elde edilmesi kullanılan alttaşın yapısında bazı değişiklikler meydana getirebilir [29]. Bu değişikliklerin başında mekanik özelliklerin değişmesi gelir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi iyon ekimi cihazından hızlandırılmış iyonlar hedef malzemenin yüzeyindeki elektronları uyararak o bölgede bir yumuşama, gevşeme meydana getirerek iyonların hedef malzemenin yüzeyinden derin kısımlarına doğru girmesini ve yayılmasını sağlar. Böylece yüzeyin altında bir katman oluşur. Yüzeyin iç kısımlarından kopan küçük parçacıklar ise malzemenin yıpranmasına neden olurlar. İyon ekimi, kullanılan malzemenin yüzeyde bir stres meydana getirerek atomlar arası uzaklıkların değişmesi ve atomların yerlerinin kaymasına ve bağ yapılarının değişmesine neden olur.

4.1.1 Numunelerin Hazırlanması

Numuneler, tek kristal Yttrium-stabilzed Zirconia(100) (YSZ) üzerine 45 keV enerji uygulanarak hızlandırılan Fe iyonları 1×10^{16} ve 5×10^{17} iyon/cm² olmak üzere yüksek ve düşük dozlarda oda sıcaklığında ekildi. Numuneler Almanyada, Materyel Araştırma Enstitüsünde Prof. Dr Andreas Kolitsch’in yardımıyla hazırlandı.

4.2 Elektron Spin Rezonans Spektrometresi ve Genel Yapısı

EPR spektrometreleri genel olarak dört temel kısımdan oluşur.

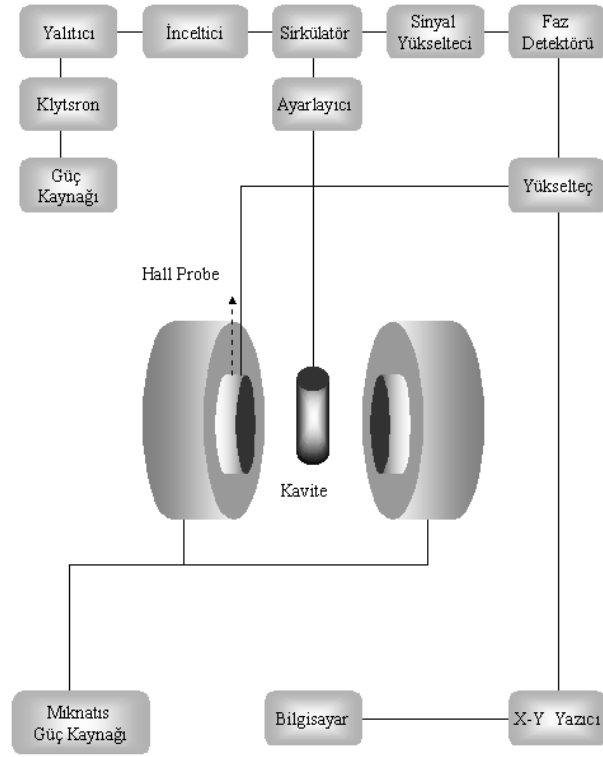
1. Gerekli frekansta (genel olarak 1-100 GHz arası kullanılan mikrodalga) güç üreten “kaynak sistem”.
2. Üretilen mikrodalgayı araştırılacak örnek üzerine ve örnekten yansıtacak dalgayı da kristal dedektöre taşıyan dalga kılavuzu ve numunenin içinde bulunduğu kaviteden oluşan “kavite-kılavuz” sistemi.
3. Kutuplar arasında homojen ve değeri doğrusal olarak değişen manyetik alan oluşturan “mıknatıs sistemi”
4. Resonans sinyalini algılayan “dedektör ve modülasyon sistemi”

Bu sistemlerde meydana gelen ESR spektrometresinin ana blok diyagramı Şekil 4.2’de görülmektedir. Bu sistem aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

4.2.1 Elektron Spin Rezonans Deneyi Kaynak Sistemi

Mikrodalga kaynak sisteminin temel elemanı katıhal diyodu yada yansımali bir klytrondur. Bir vakum tüpüne yerleştirilen iki rezonans kaviteleri ile bunları birleştiren elek yapısındaki iki iletken levha, $1/\sqrt{LC}$ rezonans frekansı ile salınımını LC olan bir hareket yapar. Bu düzenek rezonans halinde iken mikrodalga üretirken, elektrik alan levhalar arasında sinüzoidal olarak değişir. Devrenin devamlı olarak salınması için dışarıdan beslenmesi gerekir. Bu tür beslenme aşağıda ifade edildiği gibi olmaktadır.

Bir flaman tarafından ısıtılarak termoiyonik yolla katotta üretilen elektron demeti, bir V gerilimi altında hızlandırılarak levhalar arasına yollanır. Bu hızlandırılan elektronlar, kavite civarında ki elektrik alanın fazına göre bir kısmı hızlanırken bir kısmı da yavaşlar. Geçen elektronlar, levhaya göre negatif gerilimde olan bir yansıtıcı tarafından geri gönderilirler. Hızlarına göre modüle edilmiş olan elektronların büyük bir kısmı, elektrik alanın fazı uygun ise enerjilerini elektromanyetik dalgaya aktarırlar. Bu durumda devre sürekli olarak beslenir. Devrenin sürekli olarak salınabilmesi için, elektromanyetik yansıma bölgesinde periyodunun $(n+3/4)$ 'ü $-n$ bir tam sayıdır- kadar zaman harcamaları gerekir.



Şekil 4.2 ESR spektrometresinin blok diyagramı

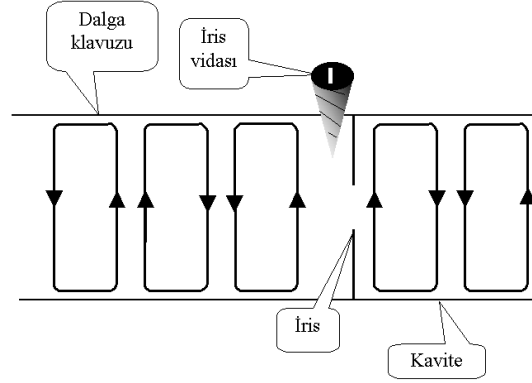
Bunlardan sonra, yansıtıcı ve hızlandırıcı gerilimlerinin değerleri birbirlerine göre ayarlanarak sürekli bir salınım oluşmuş olur. Diğer bir ifade ile klystronun içinde değişik bölgelerde yine hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilimlerinin birbirlerine göre ayarlanarak salınımlar oluşturulabilir. Bu farklı gerilim bölgelerinden her birine klystronun modu denir. Fakat bu modlar salının frekansının harmonikleri değildir, sadece salınım şartını sağlayan gerilim bölgelerini gösterirler. Bununla beraber, herhangi bir hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilim bölgesinde bu gerilimlerden biri veya birkaçı değişiklik gösterirse salınım frekansı da değişir. Bundan sonra yansıtıcı gerilim ile frekans kontrolü sağlanmış olur. Ek olarak salımı sağlayan kavite boyutları mekanik olarak değiştirilerek de salınım frekansının değişmesi sağlanabilir.

Örneğin, deneylerini yaptığımız X-bant Bruker EMX model ESR spektrometresinin frekansı ($\nu = 9.5 - 9.85 \text{ GHz}$) arası ayarlanabilir. Salınım frekansı tek bir f_0 değerinde değil de bu değer etrafında ki dar bir bant aralığına sahiptir.

Sıcaklığın frekansa olan değiştirici etkisine engel olabilmek için genelde, klystron su ile soğutulur ya da yağ banyosuna tutulur. Bunlara ilaveten değişik nedenlerden kaynaklanabilecek frekans kaymalarına karşı sisteme otomatik frekans kontrol birimi eklenmiştir. Yalıtıcıdan sonra gelen g¼¼c d¼ř¼r¼c¼ ise g¼¼c soğurucu bir eleman olup, kaviteyi besleyen g¼¼c¼n kontrol edilmesinde kullanılır. Yine deneylerin yapıldığı spektrometrede bu g¼¼c 0-200mW arasında ayarlanabilir.

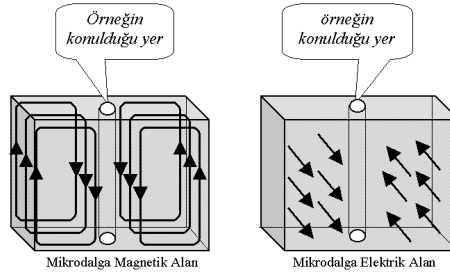
4.2.2 Dalga Klavuzu ve Kavite Klavuz Sistemi

ESR deneylerinde TE_{102} modunda titreşen dikdörtgen prizma biçiminde bir kavite EPR (ESR) deneyleri için kullanılmaktadır. EPR deneylerindeki etkileşmeler manyetik etkileşmelerdir. Dolayısıyla, bulunduğu yerde mikrodalğanın elektrik alan bileşeni minimum ve manyetik alan bileşeninin maksimum olması gerekir. Bu durum, dielektrik katsayısı yüksek olan örnekler için daha büyük önem teşkil eder. O halde TE_{102} modunda titreşen bir kavite kullanıldığında spektrumu çekilecek örnek, hacim bakımından mümkün olduğu küçük ve silindirik alınarak kavitenin tam orta yerine yerleştirilmelidir. Ölç¼lecek numuneler genel olarak kavite içerisine üst ve alt d¼zeylerinin tam ortasında bulunan boşluklar kullanılarak yerleştirilirler. Bu boşluklar aynı zamanda numunenin soğutma veya ısıtma amacı ile kavite içerisinde bir cam boru yerleştirilerek örnek üzerinden soğutulmuş veya ısıtılmış azot ya da hidrojen gazlarından birinin geğirilmesine imkan sağlar. Kaviteye giden mikrodalğanın yansımalarını minimuma indirmek için mikrodalga klavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlamak üzere kavitenin mikrodalga girişinde iris bulunur (şekil 4.3). İris aralığının ağıklığı ayarlanarak empedans uyumu yapılır ve kaviteye maksimum g¼¼c akışı sağlanmış olur. Kavite içindeki mikrodalğanın bir kısmı örnek tarafından soğurulurken diğer bir kısmı da kavite ęeperleri tarafından soğurulur. Bir kavitenin kalite faktörü (Q) ęeperlerin mikrodalgayı soğurma derecesi ile ters orantılıdır. Q-faktörünün yüksek olmasının amacı ile genelde kavitenin iç ęeperleri iletkenliği yüksek bir metalle kaplanır.



Şekil 4.3 Mikrodalganın dalga kılavuzunda uyumlu hareketinin temsili gösterimi.

Mikrodalga kaynağından elektromanyetik dalga bir sirkülatör aracılığı içinde örnek bulunan kaviteye gönderilir. T biçimindeki sirkülatörün görevi, kaviteden yansıyan dalgayı kristal dedektöre göndermek ve yine dedektörden gelen yansımaları da başka bir kolla geri göndererek tümünden soğurulmasını sağlamaktır.

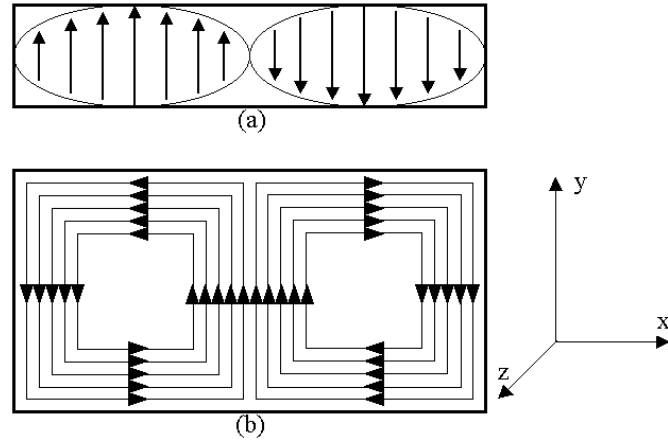


Şekil 4.4 Standart bir EPR kavitesinde manyetik ve elektrik alan çizimlerinin gösterimi. Bu gösterimde örneğin nereye konulacağı da belirtilmiştir.

Şekil 4.4’de Standart bir EPR kavitesinde manyetik ve elektrik alan modelini üç-boyutlu olarak göstermektedir. Ancak daha kolay izah etmek için iki boyutta Şekil 4.5’te görüldüğü gibi TE_{102} modunda titreşen bir mikrodalga kavitesinin elektrik alan (E) ve manyetik alan (B) vektörlerinin kavitenin içindeki dalga biçimleri çizilmiştir.

EPR ölçümleri alınacak kristal numune ya da ince filmler kavite içine yerleştirilmesi için gonyometre olarak adlandırılan ve kendi eksenini etrafında

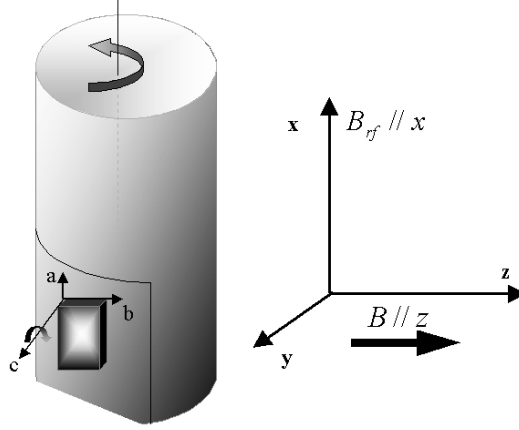
dönebilen bir sistem kullanılır. Özellikle de bazı tür örneklerde örneğin kristal yapısı bilinse bile DC manyetik alana olan bağımlılığın araştırılabilmesi için manyetik iyonun örgüde nereye oturduğu ve dolayısıyla kristal eksen takımına göre z-ekseni hangi doğrultuda olduğunu kestirmek zordur. Bunun için 4π katı açının taranması gerekmektedir. Bazı spektrometreler de bu iş bir miktar kolaydır. Bir taraftan manyetik alanın kristale göre olan yönelmesi yatay bir düzlem içinde değiştirilirken, diğer tarafta incelenen numune adı geçen düzleme dik olan bir başka düzlem içerisinde döndürülmektedir. Dolayısıyla, manyetik alan laboratuvar eksen takımında x-ekseni etrafında ve kristalde z-ekseni etrafında 180 derece döndürülürse, kristalin manyetik alan göre olan tüm katı açı yönelimleri taranmış olur. Bunun uygun olmadığı spektrometrelerde ise gonyometre sistemi kullanmak yararlı olur.



Şekil 4.5 TE₁₀₂ modunda çalışan dikdörtgen mikrodalga kavitesinin temsili görünümü. a) Elektrik alan bileşeninin xz-düzlemindeki görünümü. b) Manyetik alan bileşeninin xy-düzlemindeki görünümü.

Aşağıda şekil 4.6'da görüldüğü gibi, ölçüm yapılacak örnek numunenin konulacağı yere vakum gres yağı ile tutturularak numunenin kristal eksen takımında c-ekseni etrafında kolay bir şekilde dönmesi sağlanır. Gonyometrenin dönme eksenini manyetik alan diktir. Her iki eksen takımına göre dönme işleminin otomatik olarak çalışan bir düzeneyle sağlanması idealdir. Ancak içine girdiği kavitenin Q-faktörünü

negatif olarak etkilemeyen ve yatak üzerinde kristalin sürekli olarak çevrilebilmesini sağlayan bir gonyometre sistemi üretmek kolay değildir. Özellikle düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerde kryosta'nın da işin içine girmesinden dolayı ortaya çıkan hacim sıkıntısını aşmak zor olabilir.



Şekil 4.6 Bir kristalin eksenlerine göre ESR ölçümlerinin yapıışının temsili gösterimi. Gonyometre (x,y,z) laboratuvar eksen takımında x-ekseni etrafında çevirirken, numune (a,b,c) kristal eksen takımında c-ekseni etrafında döndürmek suretiyle ölçümler yapılır ve spektrumlar alınır.

4.2.3 ESR Deneyinde Mıknatıs Sistemi

Enerji seviyelerinin ayrılması ve rezonans olayının gerçekleşebilmesi için gerekli olan durgun manyetik alan, mıknatıs sistemi tarafından üretilir. Bu sistemin temel elemanları bir çift elektromıknatıs ve bunları besleyen doğru akım güç kaynağıdır. Deneylerde kullanılan spektrometrede 0-20kG aralığında değişen değerlerde durgun manyetik alan üretebilmektedir. Elektromıknatısın oluşturduğu manyetik alan mıknatısın kutuplarından biri üzerine konmuş olan ve Hall etkisine göre işleyen bir kristalin kullandığı hall probe olarak adlandırılan sistemle kontrol edilir. Özellikle yüksek manyetik alan değerlerinde ki ısınmayı önleyebilmek için sistem devamlı olarak su dolaşımı ile soğutulmaktadır. Mikrodalga kavitesi mıknatısın kutupları arasındaki tam orta kısma yerleştirilerek B_0 durgun alanı ile mikrodalga manyetik bileşeninin dik olması sağlanır.

4.2.4 ESR Deneyinde Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Spektrumu alınan numunenin mikrodalgadan soğurduğu enerjinin kaybedilmesi bu sistemle yapılmaktadır. Durgun manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışındayken, mikrodalga enerjisi kaviteden yansiyarak kristal dedektörüne gider. Dedektör üzerine gelen mikrodalganın gücünün kareköküyle orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans olayı gerçekleştiği an ise yansiyarak dedektöre gelen güç azaldığından çıkış akımı değişir. Klystron ışın frekansını taraması durgun manyetik alanın değişimine göre daha zor olduğundan, pratikte genel olarak ikinci yol izlenerek rezonans elde edilir. Bu da yavaş bir şekilde doğrusal olarak taranan durgun manyetik alan üzerine, genliği, örneğin rezonans yarı eğri genişliğine göre çok küçük olan, sinüzoidal bir modülasyon alanı bindirilerek sağlanır. Bu alan, numunenin içinde bulunduğu kavitenin, genelde iç yüzeylerine düzlemleri elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak biçimde yerleştirilen iki bobin tarafından üretilir. Kullanılan spektrometrede bu modülasyon alanı 50mG'dan 32G' a kadar değişebilmektedir.

Araştırılacak numunenin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan durgun alanın tam manada homojen olmaması ve klytron tarafından üretilen mikrodalganın tek frekansta olmaması gibi birçok sebepten dolayı, rezonans geçici sabit tek bir B_0 değerinde olamaz. Bunun yerine rezonans soğurması B_0 'ın etrafında ΔB karakteristik aralığında bir bölgede gerçekleşir. Soğurma eğrisinin şekli, manyetik alana göre incelenen numunenin özelliklerine bağlı olarak ya Gaussian ya Lorentzian veya her ikisinin karışımı olabilir. O halde durgun manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüzoidal alan bindirilirse, yani, rezonans sinyali modüle edilirse, kristal dedektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüzoidal bir sinyal olur.

Kristal dedektörden gelen bu sinyal dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, faz duyarlı bir dedektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkış şiddeti rezonans eğrisinin bulunan noktadaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Bir filtreden geçtikten sonra bu doğru gerilim iki eksenli kaydedicinin düşey eksenine uygulanır. Kaydedicinin yatay eksenine ise, durgun

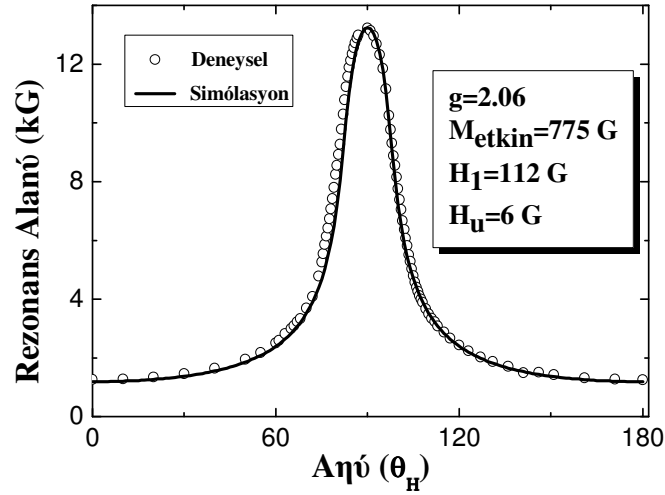
manyetik alanın doğrusal değişimine imkân veren sistem, mekanik olarak bağlanmıştır. Böylece kaydedicinin çizgi eğri soğurma eğrisinin alana göre birinci türevi olmuş olur. Kaydedilen spektrumdaki gürültüyü azaltmak için modülasyon alanının frekans değeri yüksek tutulabilir. Ancak kavite içinde yüksek frekanslı modülasyon alanları oluşturmak çok kolay değildir. Bunun benzeri teknik problemlerden dolayı genelde 100 kHz'lik bir modülasyon frekansı uygun değer olarak birçok spektrometrede kullanılır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 FMR sonuçları

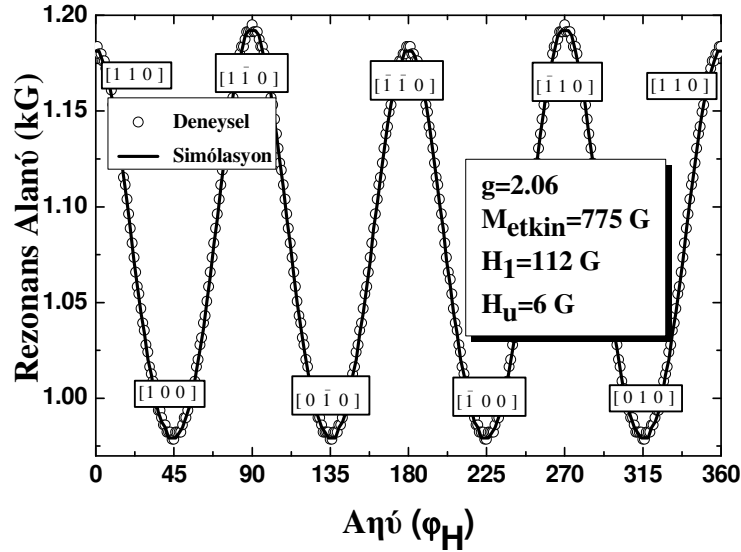
45 keV enerjide Fe iyonları 1×10^{16} ve 5×10^{17} iyon/cm² olmak üzere düşük ve yüksek dozlarda tek kristal YSZ(100)'ye oda sıcaklığında katkılılandırılarak elde edilen numunelerin FMR incelemesi X-band (9.8 GHz) frekans bandında ölçüldü. İki numuneden yüksek dozlu olanından (5×10^{17} iyon/cm²) FMR sinyali görüldü. Diğer numunede herhangi bir FMR sinyali görülmedi. Yüksek dozlu numuneden elde edilen FMR spektrumunda açığa bağlılık örnek düzlemi ve örnek düzlemine dik geometriler olmak üzere her iki geometride de gözlemlendi. Elde edilen deneysel veriler geliştirdiğimiz modelle örtüştürüldü ve örneğe ait etkin mıknatıslanma M_{eff} , kübik anizotropi alanı H_I , tek eksen anizotropi alanı H_u değerleri elde edildi.

Örnek düzlemine dik geometride yapılan ölçümde dc manyetik alan, alttaş düzlemindeki kolay eksenden alttaş normaline doğru döndürüldü. Şekil 5.1 de görüldüğü üzere örnek düzlemine dik geometride uygulanan manyetik alan örneğin yüzeyine paralel ($\theta = 0$ paralel pozisyon) iken rezonans manyetik alan değeri düşük, uygulanan manyetik alan örneğe dik iken ($\theta = 90$ dik pozisyon) rezonans manyetik alan değerleri yükselmektedir. Bunun nedeni mıknatıslanmanın alttaş düzlemine paralel olmak istemesidir. Şekil 5.2'de sürekli çizgi teorik rezonans alanı değişimini içi boş daireler ise deneysel değerleri göstermektedir. Grafik içerisindeki değerler; etkin mıknatıslanma (M_{etkin}), tek eksen anizotropisi (H_u) ve kübik anizotropi (H_I) parametrelerini belirtmektedir.

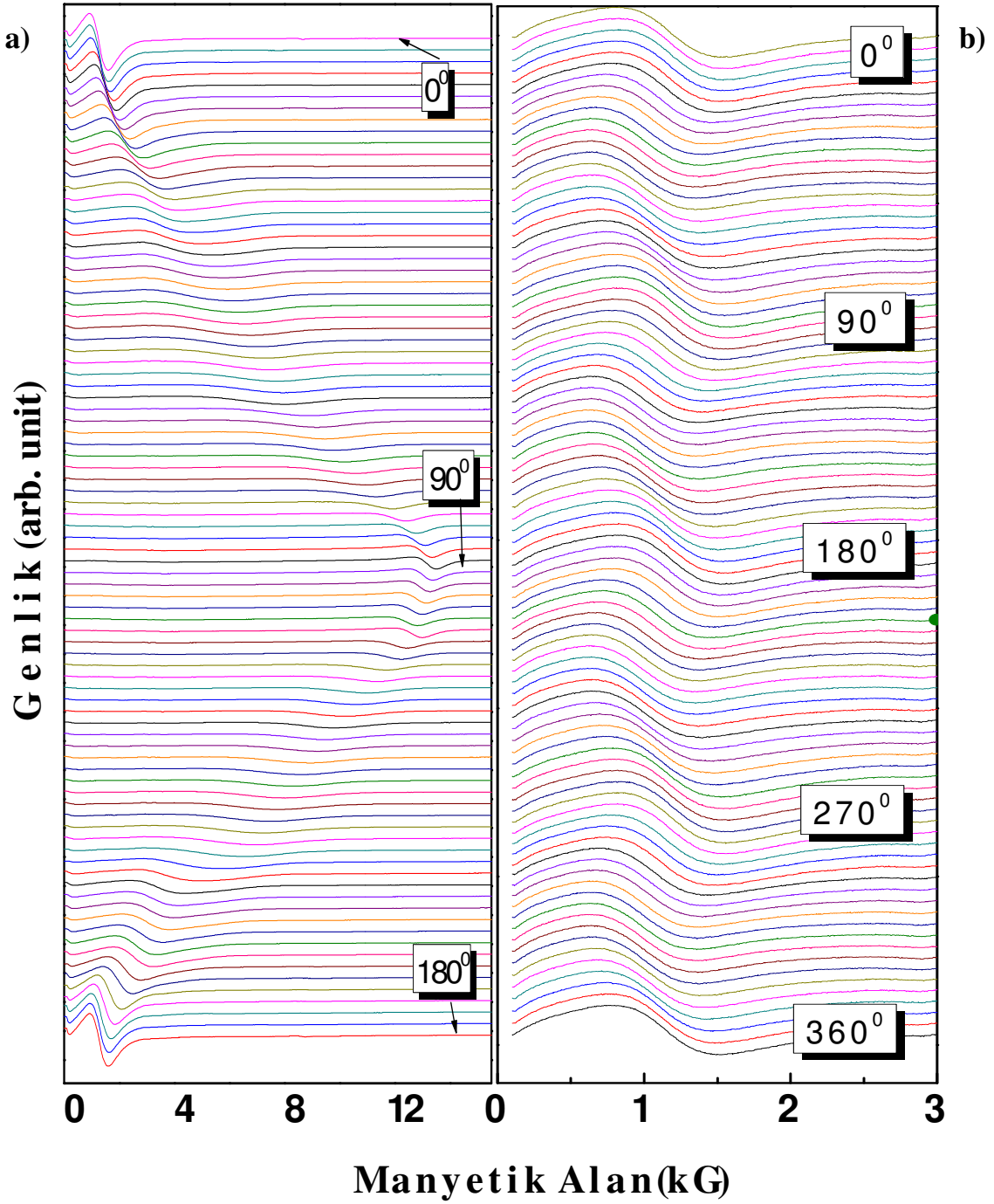


Şekil 5.1 Örnek düzlemine dik geometride (out of plane) rezonsans alanının (rezonsans field, H_R) açığa (θ_H) bağlı değişimi.

Dc Manyetik alanın örnek düzlemine paralel olduğu geometride, manyetik alanı kolay ve zor eksenleri belirlemek için alttaş düzleminde döndürdük. FMR rezonsans alanının minimum olduğu yerdeki eksen kolay mıknatıslanma eksenini ve maksimum olduğu yerdeki eksen ise zor mıknatıslanma eksenini gösterir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Yüksek dozlu numunenin oda sıcaklığında (300K) örnek düzlemi geometrisinde alınan rezonsans alanının açığa bağlı değişimi. Şekilde $\langle 110 \rangle$ yönleri zor, $\langle 100 \rangle$ yönleri kolay eksenini belirtir.



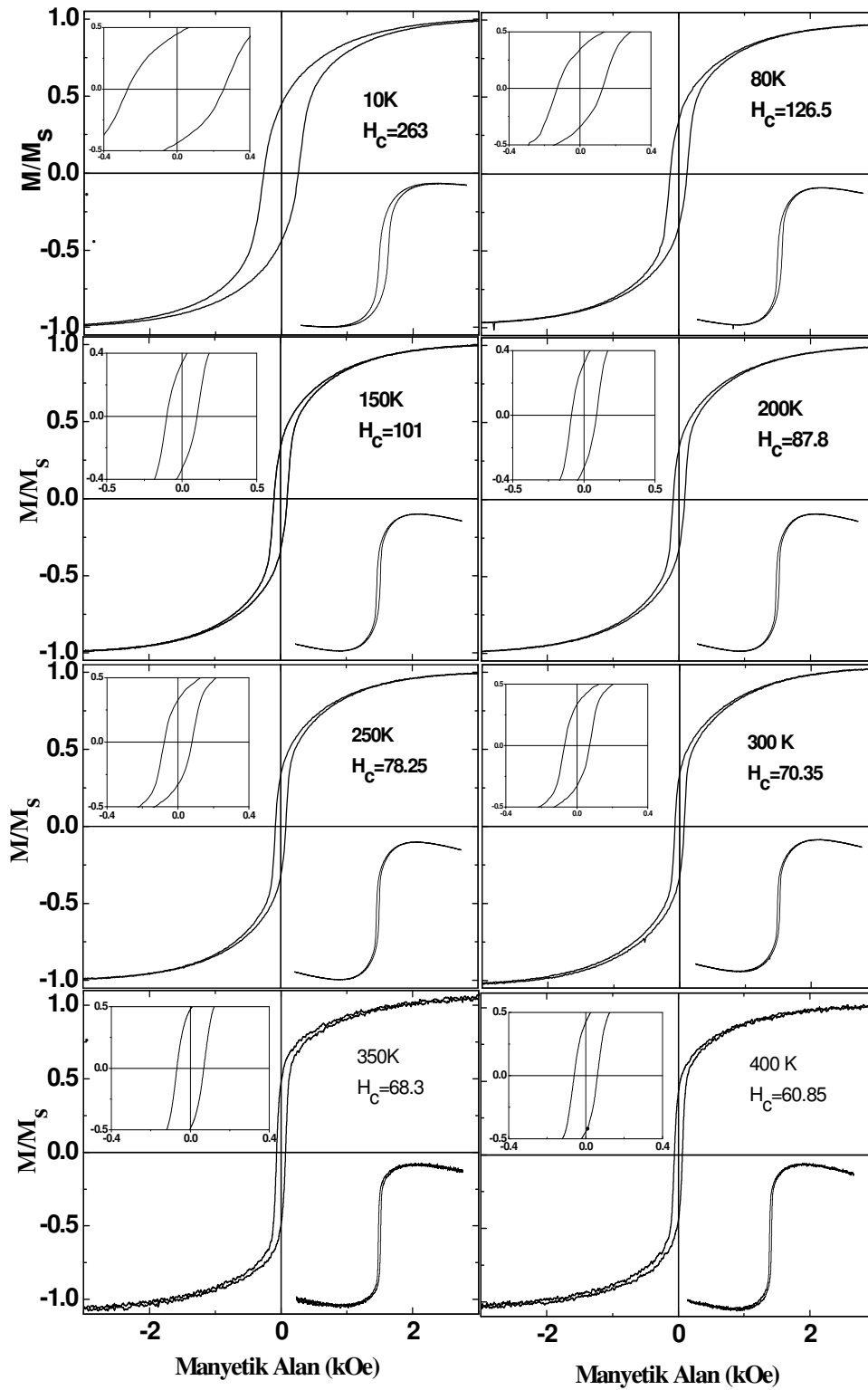
Şekil 5.3 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılanmış YSZ'nin örnek düzlemine dik (a) ve örnek düzlemi(b) geometrilerinde alınan rezonans alanı spektrumunun açıya bağlı grafiği.

Rezonans alanlarının örnek düzleminde ve örnek düzlemine dik geometrilere olmak üzere eş zamanlı olarak simülasyonunun yapılması daha doğru parametrelerin elde edilmesini sağladı. Şekil 5.2 ve 5.3b'te görüldüğü gibi yüksek dozda Fe iyonu katkılandırılmış YSZ(100)'nin oda sıcaklığında, manyetik alanın örnek düzleminde uygulanmasıyla elde edilen rezonans alanlarının açığa bağlı davranışının maksimum ve minimum değerlerinin dört kere tekrar etmesi, kübik anizotropinin varlığını gösterir. Kübik anizotropi davranışı, demirin kübik kristal yapı oluşturduğu sonucuna varmamızı sağladı. Bu davranış serbest enerji yoğunlu denkleminde (denklem 4.45) kübik anizotropi terimi olarak eklendi. Ayrıca şekil 5.2 de rezonans alanlarının en yüksek değerlerinin aynı noktada olmadıkları görülmektedir. Burada tek eksen anizotropisinden söz edilebilir. Tek eksen anizotropisi rezonans alanına 6 G'luk bir etkiye sebep olmuştur. Spektroskopik yarıma faktörü $g=2.06$, diğer anizotropi alanlarını içeren etkin mıknatıslanma değeri $M_{eff} = M_s - (K_{\perp} / 2\pi M_s) = 775$ G, kübik anizotropi alanı $H_1 = 2K_1 / M_s = 112$ G, tek eksen anizotropi alanı $H_U = 2K_U / M_s = 6$ G olarak bulundu.

FMR ölçümleri, mıknatıslanmanın alttaş düzlemine paralel yönlendiğini gösterir çünkü uygulanan alan örnek düzlemine dik olduğu geometride rezonans alanının, numune 90 derece döndürüldüğünde maksimum değere ulaşmıştır. Genel olarak anizotropi görebilmek için hazırlanmış örneklerin tek kristal yapıda olması beklenir.

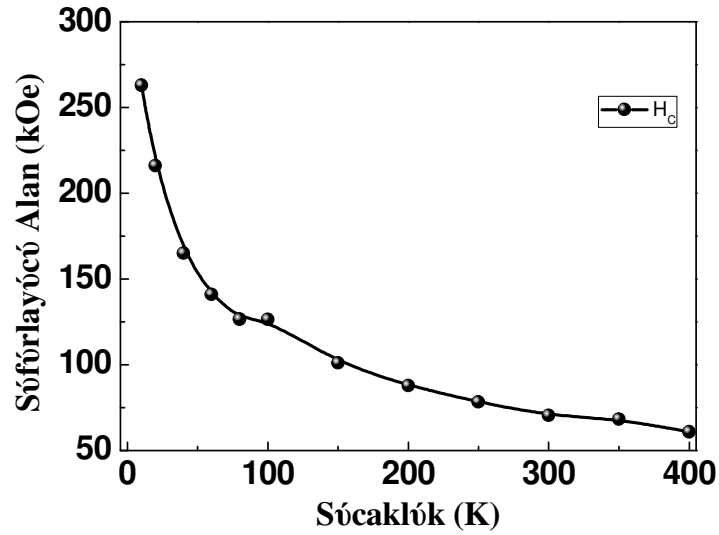
5.2 VSM Sonuçları

Dc mıknatıslanma ölçümleri, Quantum Design firmasının ürettiği Physical Property Measurement System (PPMS) cihazında yapıldı. Geniş sıcaklık aralığında uygulanan alana karşı mıknatıslanma M-H eğrisi yani histeri çevrimi alındı. Alan uygulayıp soğutma ve alansız soğutma yapılarak mıknatıslanma ölçümü yapıldı. Bunların analizi yapılarak iyon ekimi metodu ile yapılan numunelerde bu işlem sonrasında oluşan yapılar hakkında yorumlar yapıldı. Yüksek ve düşük dozlu numunelerde ferromanyetik davranış gözlemlendi. Yüksek dozlu numunenin M-H ölçümü 10 K, 80 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K, 350K, 400 K olmak üzere sekiz farklı sıcaklıkta yapıldı (şekil 5.4).

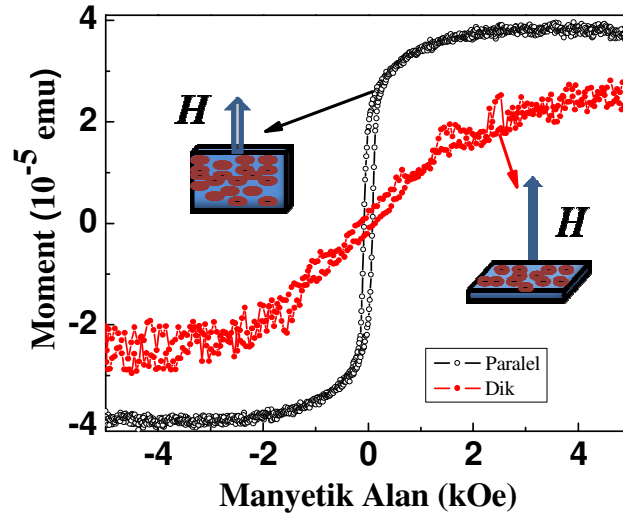


Şekil 5.4 10K, 80 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K, 350 K, 400 K sıcaklıklarında YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılandırılmış YSZ(100)'nin M-T grafikleri.

M-T grafiklerine bakıldığında sıcaklığın ferromanyetik malzemenin mıknatıslanma düzenini bozduğu anlaşılmaktadır. Şekillerde diamanyetik katkıyı çıkarmadan elde edilen M-T grafiği ek olarak şekiller içerisinde gösterildi. Buradan sıcaklık artırıldıkça mıknatıslamanın azaldığı görülmektedir. Mıknatıslanma azalmasıyla diamanyetik davranış yavaş yavaş kendini hissettirmeye başlıyor. Mıknatıslanmayı sıfırlayıcı alan (Coercive Field) sıcaklıkla azalmakta (Şekil 5.5). Sıcaklık arttıkça termal çalkantılar numunenin belli bir yönde olan mıknatıslanmasının yönelimini bozmak isteyecektir ve termal enerji anizotropi ile rekabet içerisinde diyebiliriz.



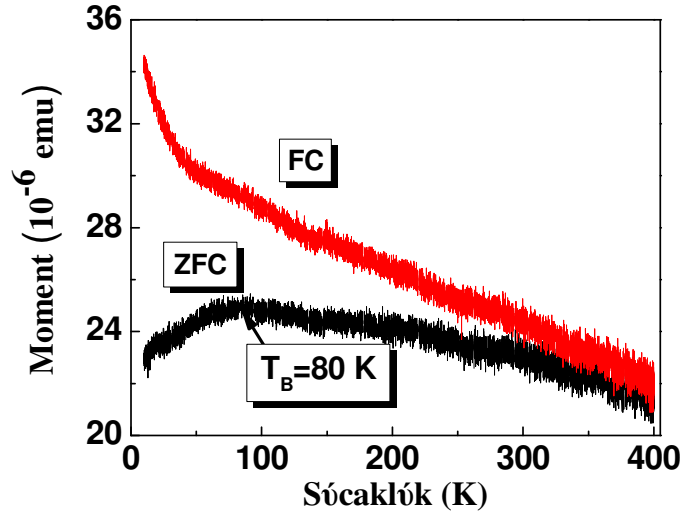
Şekil 5.5 YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılanmış YSZ'nin Sıfırlayıcı (Cercive Field) alanının (H_c) sıcaklık grafiği.



Şekil 5.6 YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılandırılmış numunenin 300 K'de alttaş düzlemine paralel ve dik pozisyonundaki histeri eğrisi. Grafik içerisindeki şekiller alttaş düzlemine göre dış manyetik alanın paralel ve dik pozisyonda uygulanmasını gösterir.

Şekil 5.6'da örnek düzlemine dik ve paralel pozisyonda elde edilen histeri eğrilerinin her ikisinin de doyum mıknatıslanması değeri aynı noktada olması beklenirdi fakat görüldüğü üzere farklı noktalarda doyum değerleri mevcut. Bunun sebebi uygulanan dış manyetik alanın örnek normaline paralel olduğu durumda, numuneyi tam olarak sistemin merkezine yerleştirilememesinden kaynaklanmaktadır.

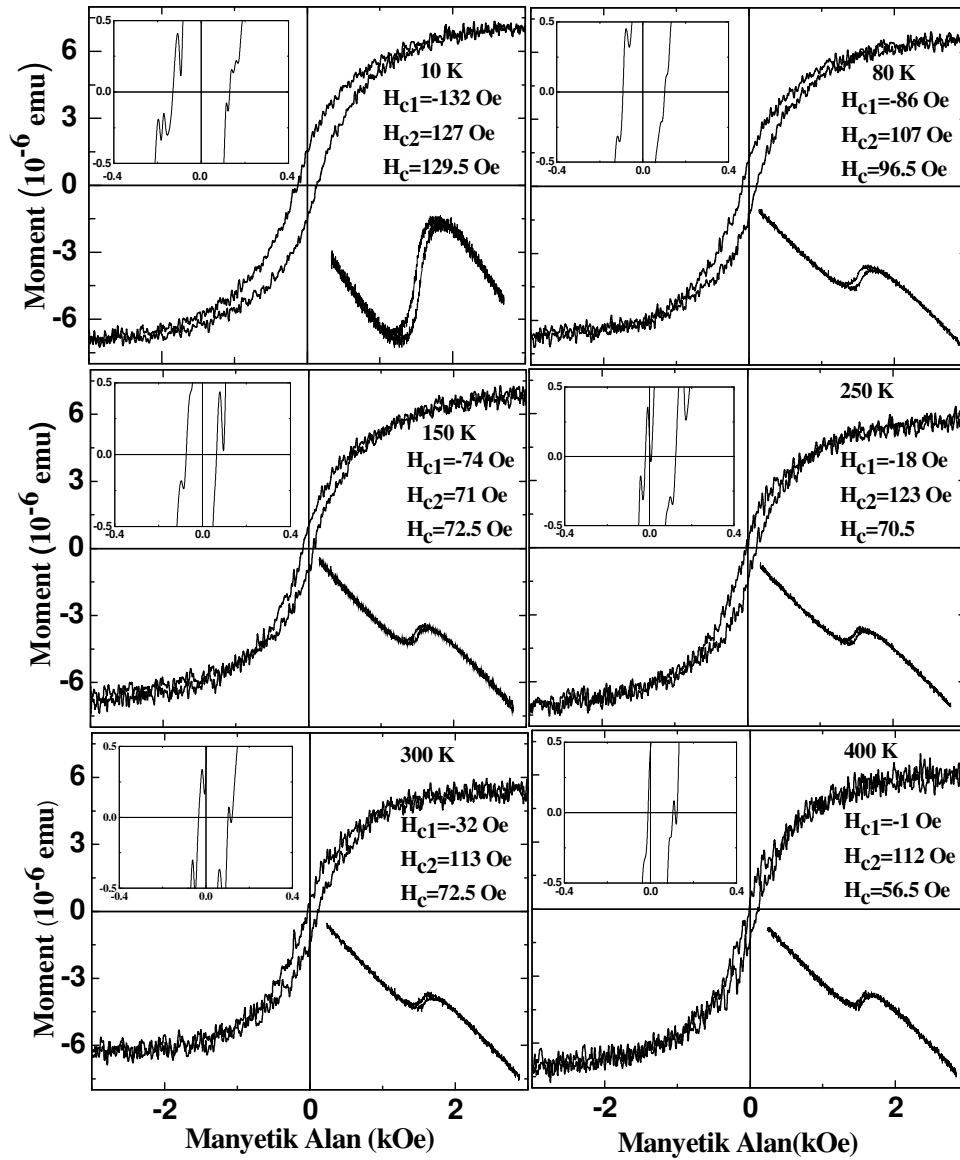
Şekil 5.7'de görüldüğü gibi numuneye dış manyetik alan uygulanmadan 400 K'den 10 K'e kadar soğutulduğunda, manyetik momentler buldukları konumda kalırlar. Daha sonra 10 K'den başlanarak sıcaklık artırıldığında manyetik momentler uygulanan alan yönünde yönlenmeye başlarlar. Bu yönleniş engelleme ısısına kadar devam eder T_B 'den sonra mıknatıslanmada sıcaklık artırıldıkça azalma görülür. Alan altında 400 K'den 10 K'e soğutulularak yapılan mıknatıslanma ölçümünde 50 Oe'ilk alan uygulandı. 50 Oe manyetik momentlerin yönlenmesine yeterli olmuştur ve manyetik momentlere net bir yönelim kazandırılmıştır. Daha sonra sıcaklık artırıldığında bu düzen bozulacağından mıknatıslanma sıcaklık arttıkça azalır. Bu numune için engelleme sıcaklığı (T_B) yaklaşık olarak 80K değerine eşittir



Şekil 5.7 Yüksek dozlu numunenin 50 Oe alan altında soğutulması ve alan uygulanmadan soğutulmuş elde edilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanması.

ZFC ve FC ölçümünde, ZFC eğrisinin 80 K sıcaklık değerinde pik yapması ve FC eğrisinin sıcaklık artırıldıkça azalması daha sonrada 400 K civarında ZFC ile birleşmesi yüksek dozlu numunede manyetik kümeciklerin (cluster) varlığını gösterir. İdeal bir ZFC FC eğrisi grafiğinde, ZFC pik yaptığı noktada FC eğrisi birleşmesi gerekir. Şekil 5.7’de ZFC ve FC eğrileri 400 K civarında birleşmeye başlıyorlar. Bunun sebebi nano yapıların farklı boyut dağılımına sahip olması ve bu yapıların zayıfta olsa ferromanyetik olarak etkileşmeleridir.

Mıknatıslanma ölçümleri yüksek dozlu numunedeki gibi farklı sıcaklık aralığında düşük dozlu numune içinde yapıldı. M-H eğrilerindeki mıknatıslanmayı sıfır yapan sıfırlayıcı alanın çok zayıf olduğu görülmektedir.

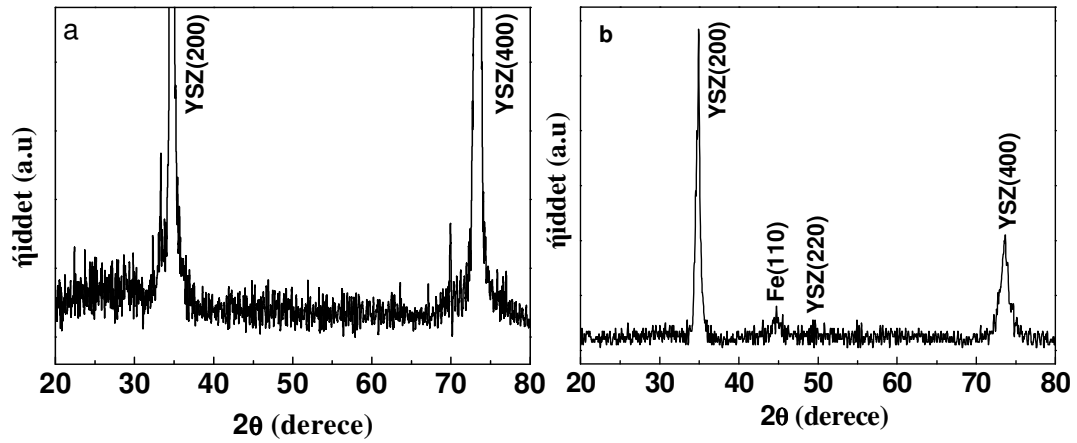


Şekil 5.8 Düşük dozlu numunenin farklı sıcaklıklardaki deki M-T grafikleri.

Düşük dozlu numunenin yüksek dozlu numuneye kıyasla çok daha zayıf bir ferromanyetik davranışla sergilemektedir. Bunun sebebi Fe iyon miktarının düşük dozda az olmasından dolayı yeteri kadar ferromanyetik etkileşememesidir.

5.4 XRD Sonuçları

YSZ (100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılanırılan numunenin XRD grafiği, Fe iyonlarının ZnO üzerine ekilmesi çalışmasındaki XRD grafiğiyle örtüşmektedir. Demirden (110) piki gözlendiği belirtilmektedir [31]. Bu çalışmada da aşağıdaki analizler yapıldığında, YSZ ataşındaki demirin bcc kristal yapıda olduğu sonucuna varıldı. Ancak tek eksen yönünde çok azda olsa bir örgü distorsiyonu oluşmaktadır. şekil 5.9b'de görüldüğu düşük dozda hazırlanan numunede demir piki gözlenmedi.



şekil 5.9 YSZ(100) üzerine (a) 1×10^{16} iyon/cm² (b) 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe katkılanırılan numunelerin XRD grafiği.

Bragg Yasası belirli kübik kristal yapıların örgü parametresini elde etmede kullanılabilir. Kristal yapıda olan maddenin düzlemleri arasındaki mesafe denklem 5.1'de verildiği gibidir. Denklemdede ki a örgü parametresini, d_{hkl} ise hkl düzlemleri arasındaki mesafeyi gösterir.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.1)$$

5.1 denklemini ve Bragg kırınım yasası kullanılarak, XRD grafiğinde pik veren demirin yapısı belirlenebilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.2)$$

Denklem 5.2 de d yerine $\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ yazılırsa 5.3 denklemini elde edilir.

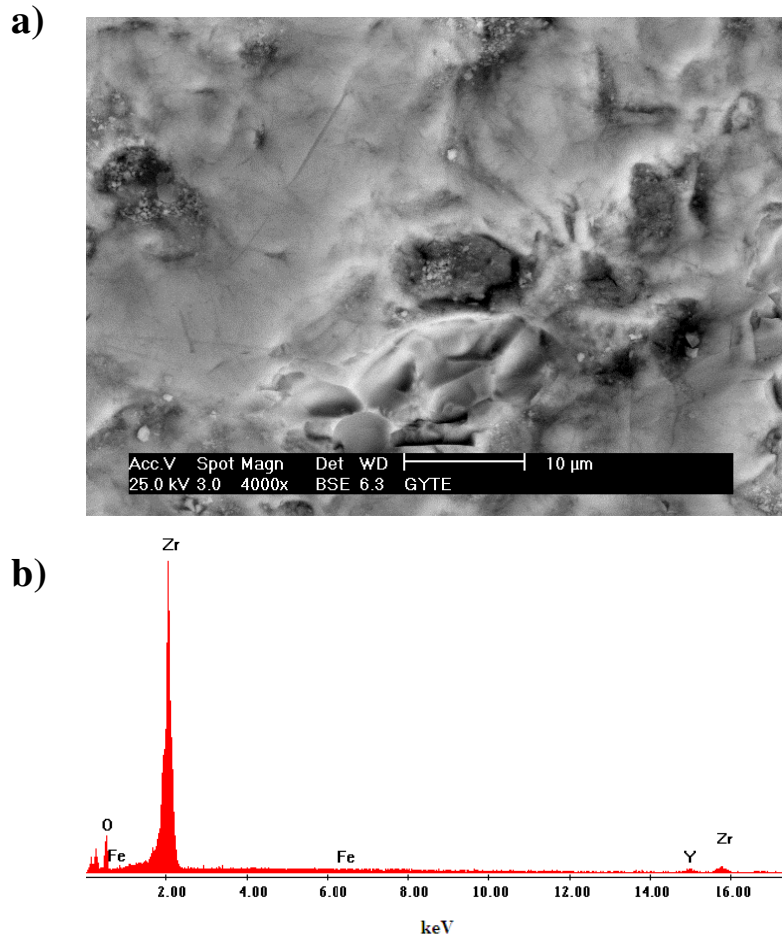
$$a = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

(5.3)

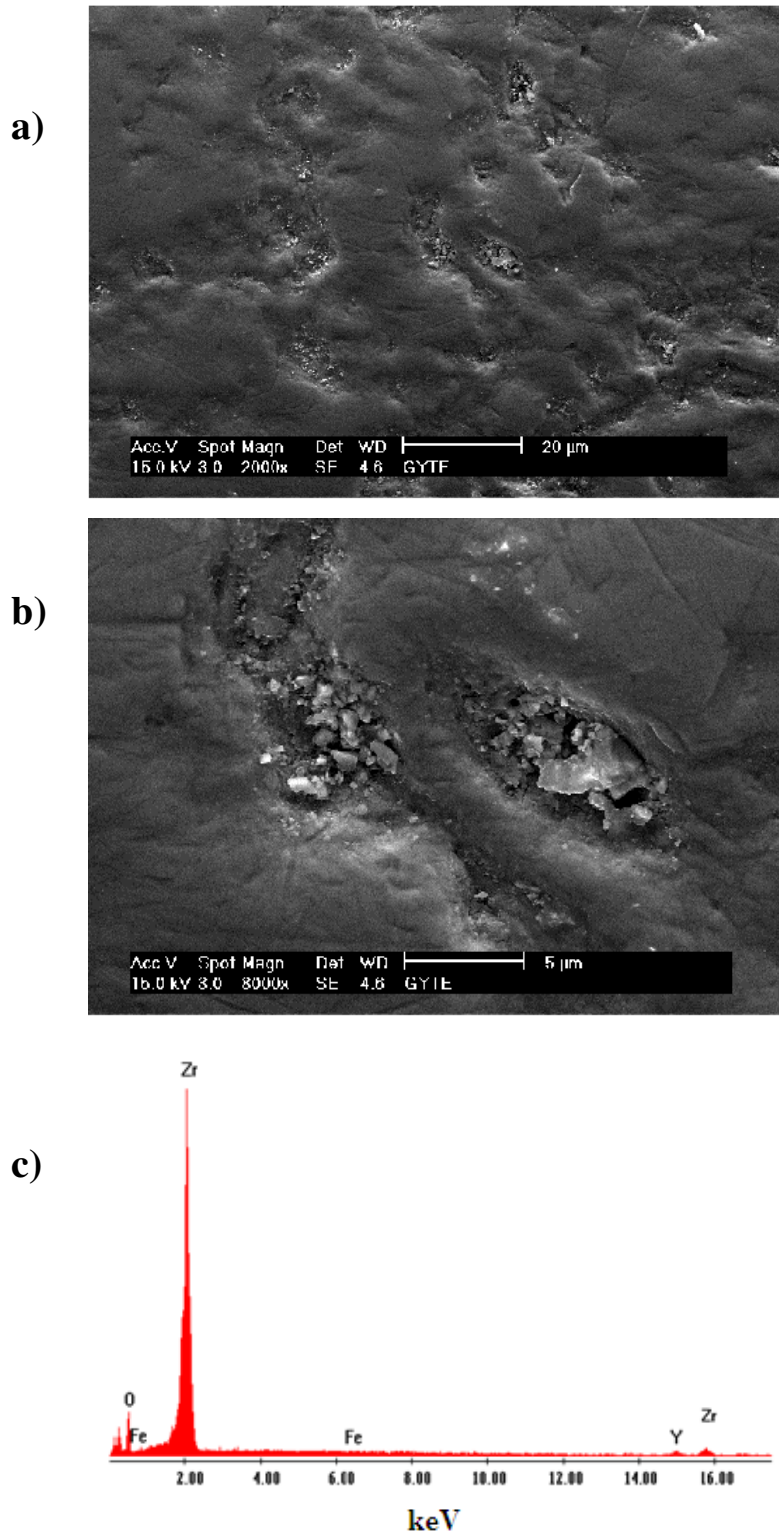
Denklem 5.3'e bcc (body centered cubic) yapı kristalin yapı faktörü uygulandığı takdirde, yansıma sadece $h+k+l$ toplamının çift olduğu durumda gerçekleşir [30]. Düzlem olarak (110) düzlemini seçilirse deneysel olarak elde ettiğimiz demirin örgü parametresi 2.77 Å olur ve bu değer bulk yapıdaki demirin örgü parametresine (2.86 Å) oldukça yakındır.

5.5 SEM ve AFM görüntüleri

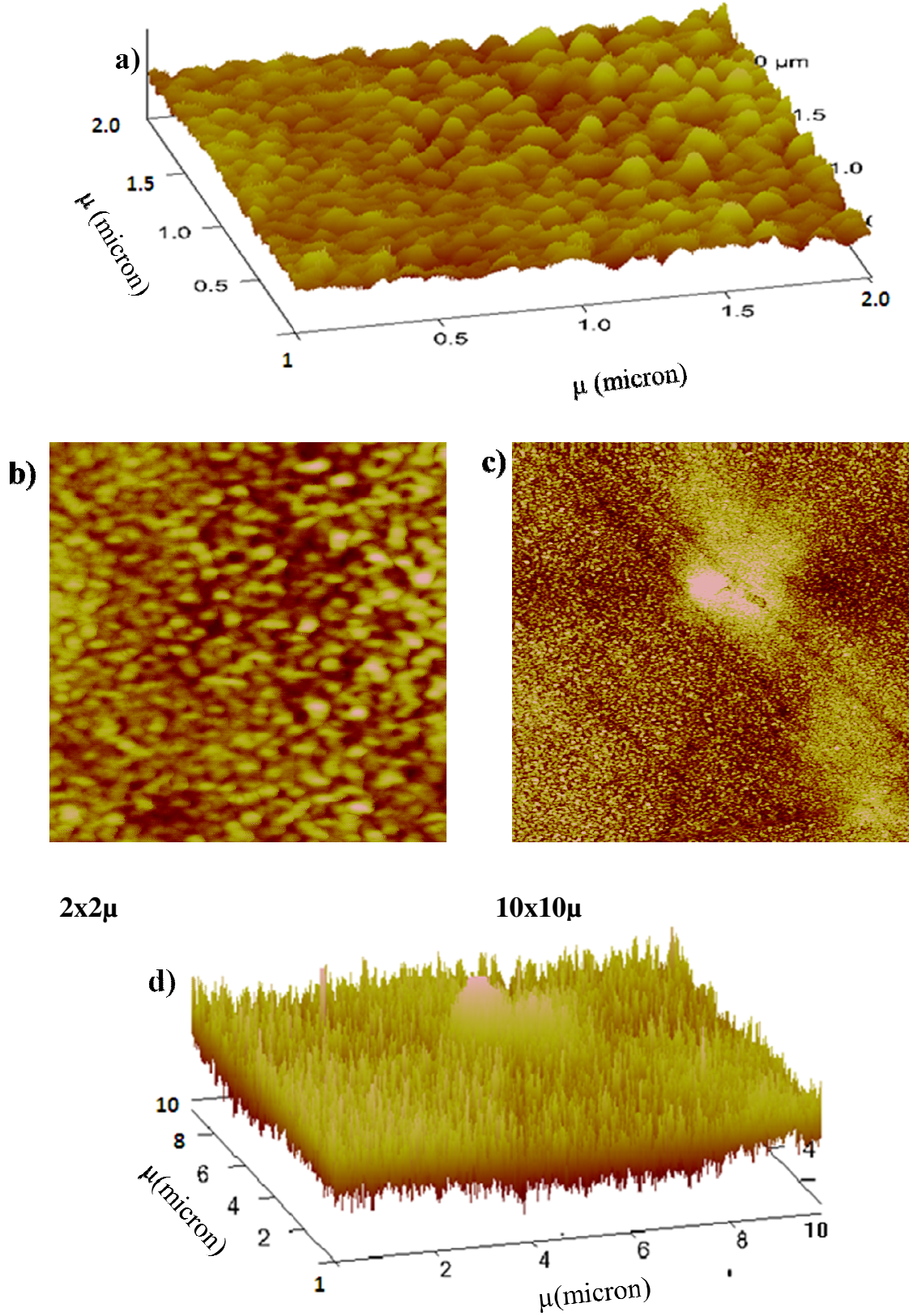
İyon ekiminin yüzeye etkilerini ve yüzeydeki oluşan yapıları incelemek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Philips XL 309/FEG serisi Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak yüzey görüntüleri elde edildi. SEM görüntülerinden iyon ekimimim YSZ ataşının yüzeyini tahriş ve deforme ettiği görüldü. Bu etki AFM görüntülerinde çukurlukların ve tepeliklerin oluşması şeklinde görülür. EDX (şekil 5.13b, 5.14c) analizinde demire rastlanmamıştır. Bunun sebebi iyon ekimi işleminden sonra 'cluster' benzeri nano yapıların oluşması ve cihaz bu yapıları dedekte edememesidir.



Şekil 5.10 YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılanırılan numunenin SEM görüntüsü (a), EDX ölçümü (b).



Şekil 5.11 YSZ(100) üzerine 1×10^{16} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılandırılan numunenin 20 μm (a) ve 10 μm (b) olmak üzere iki farklı ölçekteki SEM görüntüleri, EDX ölçümü (c).



Şekil 5.12 YSZ(100) üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda Fe iyonu katkılanmış numunenin AFM görüntüsü 2μ (a ve b) ve 10μ (b ve c) boyutlarındaki görüntüleri.

6. DEĞERLENDİRME VE YORUM

İyon ekimi tekniği kullanılarak tek kristal yapıda YSZ(100) üzerine oda sıcaklığında ve 45 keV enerjide, 1×10^{16} ve 5×10^{17} iyon/cm² olmak üzere düşük ve yüksek dozlarda Fe iyonları katkılıdırıldı. Yüksek dozlu numunenin örnek düzlemi ve örnek düzlemine dik geometrilerde yapılan FMR analizinde her iki geometrilerde de rezonans alanının açığa bağlı davranışı gözlemlendi ve bunun kaynağının kübik anizotropi olduğu anlaşıldı. Bu davranış simülasyon yardımıyla analiz edilerek etkin mıknatıslanma $M_{eff}=775$ G, kübik anizotropi alanı $H_I=112$ G, tek eksen anizotropisi $H_u=6$ G parametreleri elde edildi. Bizim elde ettiğimiz etkin mıknatıslanma değeri ince film demirin etkin mıknatıslanma (1430 G) değerinin yaklaşık olarak yarısı olmasından dolayı YSZ alttaşında ince film oluşmadığı sonucuna varabiliriz [32]. FMR spektrumlarındaki çizgi genişliğinin büyük olması ince film yada bulk yapıdaki kadar ferromanyetik olarak etkileşmediğini gösterir.

Kübik anizotropinin sebebi demir atomlarının kübik yapı oluşturmasıdır. Fe⁺³ ve Zr⁺⁴ iyon çapları (Zr⁺⁴ iyon çapı 0.84 Å, Fe iyon çapı 0.63 Å) karşılaştırıldığında YSZ'nin kristal yapısında Fe iyonları Zr⁺⁴ ün örgüdeki yerine ve Zr⁺⁴ iyonlarının arasına (110) kübik kristal yapısında yerleşmiştir. Böylece demir iyonları ferromanyetik olarak etkileşebilecek şekilde YSZ'nin kristal yapısına oturmuştur. Ayrıca 5×10^{17} iyon/cm² dozu, demirin kübik kristal yapı oluşturmasında ve ferromanyetik etkileşmesinde yeterli bir dozdur. İyon ekimi yönteminde katkılanması istenilen iyonun kristal yapıya oturması olası bir durumdur [21,33,34]. Demirin örgü parametresinin deneysel ve yığın (bulk) yapıdaki değerleri arasındaki fark örgü bozukluğunun oluştuğunu gösterir. Bu durum iyon çapları arasındaki 0.21 Å fark olmasından ve yük kararlılıklarının farklı olması şeklinde düşünülebilir. +3 değerlikteki demirin +4 değerlikteki zirkonyumun örgüdeki yerine oturmasından dolayı, demir +4 değerliğe ulaşmak için oksijen boşluklarıyla bağ yapması, örgü bozukluğuna sebep olduğu düşünülmektedir. Bu durum FMR ölçümlerinde tek eksen anizotropisi olarak karşımıza çıkar. İyon ekimi metoduyla elde edilen numunelerin FMR spektrumları alttaş ile sıkı bir ilişkisi vardır. Alttaşın yapısına göre yüzeyde granular ince film, kristal yapıya oturma, manyetik kümecikler oluşturma (cluster) gibi durumlar söz konusudur [34].

Yüksek dozda iyon ekilen numunenin ZFC ve FC mıknatıslanma ölçümünden, iyon ekimi işleminde ferromanyetik demir iyonlarının YSZ alttaşıda cluster ve benzeri nano yapıları oluşturduğuna sağlam bir kanıttır. Mıknatıslanmaya esas katkı kristal yapıya oturmuş demir atomlarından gelmektedir ve süperparamanyetizmaya 'cluster'lar sebep olmaktadır.

Yüksek dozun YSZ için ve FMR sinyali almada ideal olduğu sonucuna varabiliriz çünkü bu dozda kübik anizotropi oluşabiliyor. Dozu artırırsak tek eksen anizotropinin etkisi doz artışına bağlı olarak artması beklenir [32] ve tam tersi olarak dozun azaltılması da ferromanyetik etkileşmeleri azaltacağından doz azaldıkça ferromanyetik davranış azalacaktır. Kısaca ferromanyetik davranış doza bağlıdır sonucuna varabiliriz. VSM ve FMR analizleri sonucunda; YSZ alttaşı, üzerine ekilen demire anizotropik bir davranış kattığı söylenebilir.

YSZ üzerine 5×10^{17} iyon/cm² dozunda iyon ekimi yapılarak elde edilen numunenin sergilediği manyetik davranışı göz önüne alındığında, demir atomları homojensiz dağılımları sonucunda bu numunede seyreltilmiş manyetik özellik oluşturmuş yorumunu yapabiliriz.

KAYNAKLAR

1. M. Albrecht et al., Appl. Phys. Lett. 81, 2875 (2002).
2. Y. R. Chemla et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 97, 14268 (2000).
3. J.L. Dormann, D.Fiorani (Eds), Magnetic Properties of Fine Particles, North-Holland, Amsterdam, (1992)
4. S. Honda et al, Appl. Phys. Lett. 77, 711 (2000)
5. A. Meldrum, L.A. Boatner, C.W. White; Nuclear Instr. and Meth. B 178 (2001)
6. R. I. Khaibullin ve diğ erleri, Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Resear. B 166-167 897-902 (2000)
7. B. Rameev et al. Journ. of Magnet. and Magn. Materials 278 164-171 (2004)
8. G. Dearnaley, J. H Freeman, R.S. Nelson, J. Stephen,: "Ion implantation" North-Holland, London, 25 (1973)
9. A. Meldrum, L. A. Boatner, C. W. White, Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Resear. B 178, 7-16 (2001)
10. K. Potzger, H. Reuther, Shenggiang Zhou, A. Mücklich, R. Grötzschel, F. Eichhorn, M. O. Liedke and J. Fassbender, Journal of Appl. Phys. 99 08n701 (2006)
11. A. Shalimov, S. Zhou, O. Roshchupkina, N. Jeutter, C. Baetz. G.Talut, H. Reuther and K. Potzger, Journal of Appl. Phys. 108 024907 (2010)
12. X. Zhu, C. Blois, K. S. Buchanan, Z. Liu, A. Meldrum, M. R. Freeman Journal of Appl. Phys 97 10A720 (2010)
13. Korey D. Sorge et al. IEEE Transactions on Magnetics 37 4 (2001)
14. J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press.Dublin 2010
15. B. D Cullity, C. D. Braham, Introduction to Magn. Materials, 2 th edition,Jonh Wiley Sons, Inc Hoboken,New Jersey (2009)
16. J. H. Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Clarendan Press, Oxford (1972)
17. S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, first edition, Oxford University Press, New York, (1994)
18. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed., John Wiley & Sons Inc.,New York (2005).
19. M.Özdemir, Y. Öner, B. Aktaş Physica B, 252 148 (1998)

20. Numan Akdogan et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 42 115005 (11pp) (2009)
21. S. Kazan, F. A. Mikailzade, A. G. Şale, M. Maksutoğlu, M. Acikgöz, R. I. Khaibullin, N. I. Khalitov, J. I. Gatiatova and Valeev, Physical Review B 82, 054402 (2010)
22. Numan Akdogan et al. J. Phys. D: Appl. Phys 105, 043907 (2007)
23. P. Granitzer et al, Nanoscale Res Lett 5:374–378 (2010)
24. R. A. Miller, Surf. Coat. Technol. 30, 1, (1987)
25. www.chemicool.com
26. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>
27. Mustafa Özdemir , Doktora Tezi , İstanbul Teknik Üniversitesi (1998)
28. R. Yilgin, B. Aktaş, Anisotropy of Ferromagnetic Heusler Alloy Thin Films, Springer Proceeding in physic, vol. 122 2009.
29. P. H. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang, “Optical Effect of Ion Implantation”, Cambridge University (1994)
30. K. Potzger et al., Appl. Phys. Lett. 88 052508 (2006)
31. Numan Akdogan et al., Appl. Phys. Lett. 95, 102502 (2009)
32. S. M. Rezende, J. A. Moura, and F. M. de Aguiar, Physical Review B, 49, 21 (1994)
33. S. Kazan et al. Solid State Communication 150 219-222 (2010)
34. R. I. Khaibullin et al, Nuclear Inst. And Meth. in Phys. Res. B 166-167 897-902 (2000)

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Ardahan'da dünyaya geldi. İlkokulu Kadıköy'de Kemal Berktañ İlkokul'unda, ortaokulu Kanuni Sultan Süleyman İlköğretim okulunda, liseyi Nuri Cıngıllıoğlu Lise'sinde tamamladı. 2004 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi İngilizce Fizik bölümünü kazandı. Bir yıl İngilizce hazırlık okudu. 2009 yılında üniversiteden mezun oldu aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde Fizik Anabilim dalında yüksek lisansa başladı ve 2011'de Doktora Programına kabul edildi.

