

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**$R_{1-x}R'_xFe_{10}Si_2$ İNTERMETALİK ALAŞIMININ YAPISAL VE MAGNETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

RUZİYE ÇAKIR

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2006**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Yalçın ELERMAN danışmanlığında, Ruziye ÇAKIR tarafından hazırlanan bu çalışma 20/02/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Tahsin Nuri DURLU

Üye : Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

Üye : Doç. Dr. Mehmet KABAK

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$R_{1-x}R'_xFe_{10}Si_2$ İNTERMETALİK ALAŞIMININ YAPISAL VE MAGNETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ruziye ÇAKIR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ intermetalik alaşımının $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 1.0$ değerleri için örnekler üretilip, x-ışını toz kırınım desenleri ve manyetik ölçümleri alınarak, kristal yapı ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bütün örneklerin x-ışını toz kırınım desenleri, CuK_{α} hedefli Rigaku D-Max 2200 model toz kırınım metresi kullanılarak, manyetik özellikleri ise düşük sıcaklıklar için Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi, yüksek sıcaklıklar için ise Vibrating Sample Magnetometry (VSM) kullanılarak alınmıştır.

X-ışını kırınım desenlerine göre, bütün örneklerin $I/4 mmm$ uzay grubunda ve tetragonal $ThMn_{12}$ yapıda kristallendiği görülmüştür. $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarında Sm miktarının artması ile kristal yapıda bir değişiklik olmamaktadır ancak, c örgü parametresi sabit kalırken a örgü parametresi ve birim hücre hacmi V'de artış gözlenmektedir.

$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarında $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ değerleri için spin yeniden düzenlenme sıcaklığı gözlenmiştir. Spin yeniden düzenlenme sıcaklığı, Sm miktarının artması ile azalmakta, $x > 0.4$ için gözlenmemektedir. Alaşımda Sm miktarının artması ile Curie sıcaklığının arttığı gözlenmektedir. Miknatıslanmanın sıcaklığa bağlı grafiklerinden Sm miktarının artması ile alaşımın ferrimanyetik yapıdan ferromanyetik yapıya geçtiği gözlenmiştir.

2006, 101 sayfa

Anahtar Kelimeler: Manyetik faz geçişleri, Manyetik malzemeler, $ThMn_{12}$, Spin yeniden düzenlenme sıcaklığı, Curie sıcaklığı, x-ışını toz kırınım deseni, Rietveld arıtımı, Miknatıslanma ölçümleri.

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $R_{1-x}R'_xFe_{10}Si_2$ INTERMETALIC ALLOY

Ruziye ÇAKIR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Engineering Physics

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

The crystal structure and the magnetic properties of $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ intermetallic compounds with $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 1.0$ have been investigated by x-ray powder diffraction method and magnetic measurements. X-ray powder diffraction patterns of compounds were taken by a Rigaku D-Max 2200 Model powder diffractometer equipped with CuK_{α} radiation and magnetic measurements were made by using Physical Properties Measurement System for low temperature, Vibrating Sample Magnetometry (VSM) for high temperature.

The X-ray patterns of the $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ compounds show that they crystallize in the $ThMn_{12}$ – type tetragonal structure in space group $I/4 mmm$. Crystal structure doesn't change with increasing Sm amount but leads to an increase in the lattice parameter a and the unit cell volume V while the lattice parameter c , remains constant in $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alloys.

The spin reorientation temperatures were observed in $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ intermetallic compounds for $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. The spin reorientation temperature was decreased and was not observed for $x > 0.4$ with increasing Sm amount. The Curie temperature with the increase of Sm amount was increased in $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ compounds. Transition was observed which from ferrimagnetic structure to ferromagnetic structure with increasing Sm amount from the temperature dependence of magnetization curves.

2006, 101 pages

Key Words: Magnetic phase transitions, Magnetic materials, $ThMn_{12}$, Spin reorientation temperature, Curie temperature, x-ray powder diffraction pattern, Rietveld refinement, Magnetization measurement.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Yalçın ELERMAN'a, çalışmalarım esnasında hiçbir zaman bilgisini ve yardımını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet KABAK'a ve Sayın Prof. Dr. Ayhan ELMALI'ya, verdikleri bilgiler ve laboratuvar çalışmalarında göstermiş oldukları yardımlar için Sayın İlker DİNÇER'e ve Ebru SAĞIROĞLU'na, gösterdikleri arkadaşlık, sevgi ve hoşgörü için oda arkadaşlarım Didem ÇAKMAK ve Zuhal ÖZDEMİR'e, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen arkadaşım Pınar SEVGİ'ye çok teşekkür ederim.

Ruziye ÇAKIR

Ankara, Şubat 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 X-Işını Kırınımı.....	5
2.1.1 X-ışını Toz Kırınım Yöntemi	6
2.2 Rietveld Arıtım Yöntemi.....	9
2.3 Manyetik Moment.....	15
2.4 Mıknatıslanma ve Manyetik Alınganlık.....	20
2.5 Diamanyetizma.....	22
2.6 Paramanyetizma	28
2.6.1 Metallerde Paramanyetizma.....	44
2.7 Ferromanyetizma	47
2.8 Antiferromanyetizma.....	60
2.9 Ferrimanyetizma.....	73
3. MATERYAL VE YÖNTEM	83
3.1 Örneklerin Elde Edilmesi	83
3.2 X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri	84
3.3 Mıknatıslanma Ölçümleri.....	85
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE ARAŞTIRMA	89
4.1 $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ Alaşımlarının Yapısal Özellikleri	89
4.2 $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ Alaşımlarının Manyetik Özellikleri	94
5. SONUÇ.....	98
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER DİZİNİ

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Birim hücre parametreleri
A_K	Soğurma katsayısı
$B_J(x)$	Brillouin fonksiyonu
C	Curie-Weiss
D	Düzlemler arası uzaklık
$D(E)$	Durum yoğunluk fonksiyonu
e	Elektronun yükü
E	Enerji
$f(E)$	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
F	Yapı faktörü
g	Landé faktörü
H	Manyetik alan
H_m	Moleküler alan
H_T	Toplam manyetik alan
I_K	x-ışını şiddeti
J	Toplam açısal momentum
K	Miller indisleri
k_B	Boltzman sabiti
L	Yörüngesel açısal momentum
L_K	Lorentz, kutuplanma, çok katlılık faktörleri
M	Mıknatıslanma
M_S	Kendiliğinden mıknatıslanma
n_k	Planck dağılımı
N	Avogadro sayısı
P_K	Tercihli yönelim fonksiyonu
S	Skala faktörü
S	Spin açısal momentumu
S_y	Güvenirlilik fonksiyonu
T	Sıcaklık
T_{den}	Dengelenme sıcaklığı

T_C	Curie sıcaklığı
T_F	Fermi sıcaklığı
U, V, W	Pik yarı genişlik parametreleri
V	Birim hücre hacmi
y_{hi}	i. adımda ölçülen x-ışını sayım değeri
y_{ci}	i. adımda hesaplanan x-ışını sayım değeri
y_{bi}	x-ışını taban sayım değeri
σ	Standart sapma
Ω	Pik fonksiyonu
θ	Saçılma açısı
θ_p	Paramanyetik Curie sıcaklığı
γ	Moleküler alan katsayısı
λ	Dalga boyu
μ_B	Bohr magnetonu
μ_{et}	Etkin manyetik moment
χ	Manyetik alınganlık
ψ	Dalga fonksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 ThMn ₁₂ kristal yapısı	1
Şekil 1.2 Nadir yer elementlerinin mıknatıslanma yönleri (Li <i>et al</i> 1991)	3
Şekil 2.1 X-ışınlarını kırınımı.....	5
Şekil 2.2 Rigaku D-Max 2200 marka toz kırınım metresinin geometrisi.....	7
Şekil 2.3 Dy _{0.8} Sm _{0.2} Fe ₁₀ Si ₂ örneğine ait x-ışını kırınım deseni.....	8
Şekil 2.4 Çekirdek etrafında dönen bir elektron.....	16
Şekil 2.5 Çeşitli magnetlerde spinlerin yönelimi.....	22
Şekil 2.6 Yörünge momenti üzerine manyetik alanın etkisi	23
Şekil 2.7 Manyetik alana θ açısı ile eğimli yörünge momentumuna manyetik alanın etkisi.....	26
Şekil 2.7 Manyetik alana θ açısı ile eğimli yörünge momentumuna manyetik alanın etkisi.....	26
Şekil 2.8 Diamanyetik bir malzemenin mıknatıslanmasının manyetik alana bağlı ve karakteristik manyetik alınganlık eğrileri	28
Şekil 2.9 Langevin Fonksiyonu	32
Şekil 2.10 Paramanyetik ve diamanyetik malzemeler için mutlak sıcaklık T ile χ manyetik alınganlığın değişimi	36
Şekil 2.11 İki paramanyetik ve bir diamanyetik bileşiğin manyetik alınganlığının sıcaklıkla değişimi	38
Şekil 2.12 B manyetik alanda T sıcaklığında dengede olan iki düzeyli bir sistemin doluluk oranları (Manyetik moment iki eğri arasındaki fark ile orantılı olur)	40
Şekil 2.13 Mutlak sıfırda Pauli paramanyetizması a. Manyetik alan uygulandığında oluşan kararsız durum b. Elektronların düzenlenmesi ile kararlı hale gelen son durum. Manyetik alan uygulandığında spini yukarı yönelmiş elektronların fazla olduğu görülmektedir.....	45
Şekil 2.14 a. Alanın yokluğunda, bir ferromanyetik malzemenin spinlerinin doğrultusu b. Ferromanyetik malzemeye alan uygulandığında spinlerin doğrultusu	48
Şekil 2.15 Moleküler alan ile kalıcı mıknatıslanma	49

Şekil 2.16 Kalıcı mıknatıslanmada sıcaklığın etkisi (1 eğrisi Langevin fonksiyonunun eğrisidir).....	51
Şekil 2.17 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak doyma mıknatıslanması eğrileri	55
Şekil 2.18 Mıknatıslanmada uygulanan alan ve sıcaklığın etkisi (1 eğrisi $J=1/2$ için Brillouin fonksiyonunu tanımlamaktadır)	57
Şekil 2.19 Curie sıcaklığının altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda mıknatıslanma ve alınganlık eğrileri.....	58
Şekil 2.20 Curie sıcaklığı yakınlarında manyetik davranış.....	59
Şekil 2.21 Antiferromanyetik malzemelerde spin yönelimleri.....	60
Şekil 2.22 Bir antiferromanyetik malzeme için manyetik alınganlık ve $1/\chi$ 'in sıcaklıkla değişimi (AF = antiferromanyetik, P = paramanyetik).....	61
Şekil 2.23 Curie sabiti C 'nin aynı değerleri için, H_m moleküler alanın χ manyetik alınganlığa bağlılığı (Cullity 1972)	65
Şekil 2.24 T_N sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda, A ve B alt örgülerin kendiliğinden mıknatıslanması.....	67
Şekil 2.25 a. Spin eksenini D'ye dik ve b. Spin eksenini D'ye paralel bir alan uygulandığında bir antiferromanyetik malzemedeki mıknatıslanma değişimi (Cullity 1972).....	67
Şekil 2.26 Spin eksenine paralel alan uygulandığında mıknatıslanmanın değişimi.....	69
Şekil 2.27 Néel sıcaklığının altında veya yakınlarında bir antiferromanyetik malzemenin manyetik alınganlığının ısısal değişimi	72
Şekil 2.28 Basit bir ferrimanyetik malzemenin spin doğrultusu	74
Şekil 2.29 Curie sıcaklığı üzerinde bir ferrimanyetik malzemenin, alınganlığın tersinin sıcaklık ile değişimi	79
Şekil 2.30 Mg ferritin iki taraflı alınganlığı	79
Şekil 2.31 A ve B alt örgülerinin ve bunların bileşkesi olan σ_s 'in kendiliğinden mıknatıslanmaları	81
Şekil 2.32 σ_s 'nin sıcaklığa bağlı grafiği	82
Şekil 3.1 Hübner marka MAM1 model Ark fırını.....	83
Şekil 3.2 Boru tipi tavlama fırını	84
Şekil 3.3 Rigaku D-Max 2200 toz kırınım metresi.....	85

Şekil 3.4 Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS Physical Properties Measurement System)	86
Şekil 3.5 VSM (Vibration Sample Magnetometer)	86
Şekil 3.6 a. PPMS örnek tutucuları, b. ACMS kangalı, c. PPMS sondasının kesiti.....	88
Şekil 4.1 DyFe ₁₀ Si ₂ alaşımının arıtım sonucu	89
Şekil 4.2 Dy _{0.9} Sm _{0.1} Fe ₁₀ Si ₂ alaşımının arıtım sonucu	90
Şekil 4.3 Dy _{0.8} Sm _{0.2} Fe ₁₀ Si ₂ alaşımının arıtım sonucu	90
Şekil 4.4 Dy _{0.7} Sm _{0.3} Fe ₁₀ Si ₂ alaşımının arıtım sonucu	91
Şekil 4.5 Dy _{0.6} Sm _{0.4} Fe ₁₀ Si ₂ alaşımının arıtım sonucu	91
Şekil 4.6 Dy _{0.4} Sm _{0.6} Fe ₁₀ Si ₂ alaşımının arıtım sonucu	92
Şekil 4.7 SmFe ₁₀ Si ₂ alaşımının arıtım sonucu.....	92
Şekil 4.8 Dy _{1-x} Sm _x Fe ₁₀ Si ₂ alaşımlarında x'e bağlı olarak a, c örgü parametlerinin ve birim hücre hacminin değişimi	93
Şekil 4.9 Dy _{1-x} Sm _x Fe ₁₀ Si ₂ alaşımları için mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	96
Şekil 4.10 Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, 5 kOe'lik alanda Dy _{1-x} Sm _x Fe ₁₀ Si ₂ bileşikleri için mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi.....	97

ÇİZELGE DİZİNİ

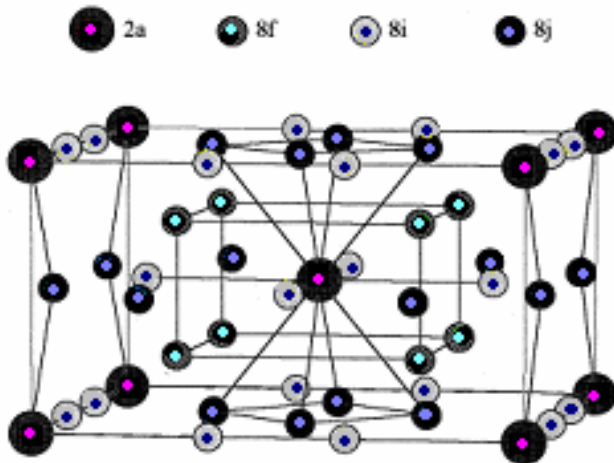
Çizelge 4.1 $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımı için a , c ve V 'nin x değerine bağlı değişimleri.....96

1. GİRİŞ

İleri teknoloji malzemeleri olan intermetalik bileşikler, geniş uygulama alanlarından ve ilginç fiziksel özelliklerinden dolayı, son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadırlar. Çok değişik manyetik özellik gösteren bu intermetalik alaşımlar, sıcaklık algılayıcılarında, bilgi depolama sistemlerinde, transformatörlerde, indüktanslarda, elektromotorlarda, elektrik üreteçlerinde, ses ve görüntü kayıtlarında, hoparlörler ve buna benzer birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Özellikle son yıllarda $R(T,X)_{12}$ tipindeki intermetalik alaşımlar, yoğun bir şekilde incelenmektedirler. Bu alaşımlarda R nadir yer elementi; T geçiş metalleri (Fe, Co, Ni); X ise Si, Mo, Cr, V veya Ti gibi kristal yapıyı dengeleyici element olarak kullanılmaktadır.

Genel formları $RT_{10}X_2$ olan intermetalik alaşımlar, tetragonal $ThMn_{12}$ yapıda kristallenirler (Şekil 1.1) ve $I4/mmm$ uzay grubunda bulunurlar. Bu alaşımlarda nadir yer elementi atomları, 2a konumunda; T geçiş elementi atomları, 8f, 8i ve 8j konumlarında; X = Si atomu 8f ve 8j konumlarında; X= Mo, V ve Ti atomları 8i konumunda bulunurlar (Buschow *et al.* 1988).



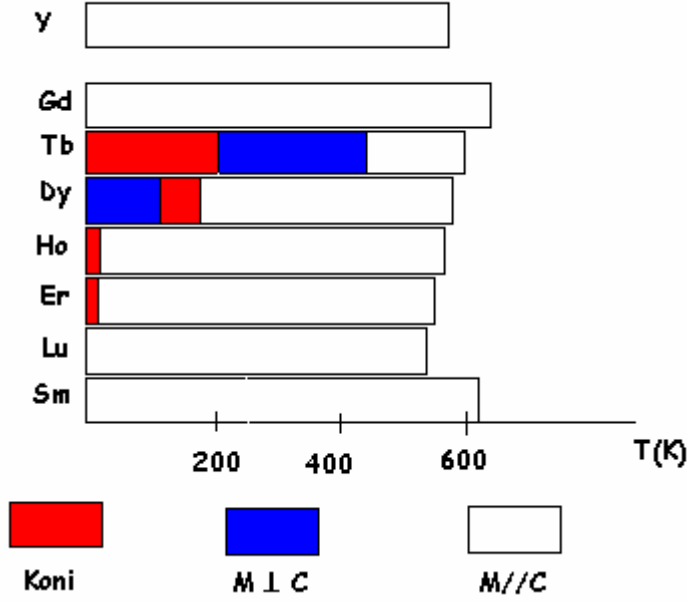
Şekil 1.1 $ThMn_{12}$ kristal yapısı

$RT_{10}X_2$ intermetalik alaşımları, büyük manyetik anizotropi, yüksek doyum mıknatıslanması ve yüksek Curie sıcaklığına sahiptirler (Buschow *et al.* 1988, De Boer *et al.* 1996, Zhao *et al.* 1996).

$RT_{10}X_2$ intermetalik alaşımlarında, nadir yer elementinin momenti; R nadir yer elementi Sm, La, Ce, Nd gibi hafif nadir yer elementi ise, T geçiş metalinin momenti ile paralel yani ferromanyetik çiftlenim; R nadir yer elementi Dy, Gd, Tb, Ho, Er gibi ağır nadir yer elementi ise, T geçiş metalinin momenti ile paralel zıt yönlü yani ferrimanyetik çiftlenim göstermektedir (Stefnski *et al.* 1994).

$RFe_{10}Si_2$ bileşiklerinde anizotropiye katkı; düşük sıcaklıklarda, nadir yer elementi alt örgü anizotropisinden, yüksek sıcaklıklarda ise, geçiş metali alt örgü anizotropisinden gelmektedir (Zhao *et al.* 1996). $RFe_{10}Si_2$ bileşiklerinde Fe alt örgüsünün, tek eksenli anizotropiye, büyük doyma mıknatıslanmasına sahip olduğu ve tüm sıcaklık değerlerinde, *c*-eksenine paralel olduğu görülmüştür (Buschow *et al.* 1988). Fe alt örgüsünün mıknatıslanması, R alt örgü mıknatıslanmasından daha büyüktür (Boer *et al.* 1995, Tang *et al.* 1995). Co içerikli bileşiklerde ise, Co alt örgünün mıknatıslanmasının, R alt örgü mıknatıslanmasına çok yakın olduğu görülmüştür. $RFe_{10}Si_2$ bileşiklerinde R= Nd, Tb, Dy, Ho için anizotropi sabiti, eksi işaretlidir ve bu elementleri içeren bileşiklerde, Fe ve R alt örgülerinin çekişmesinden dolayı, SYD (Spin Yeniden Düzenlenmesi) gerçekleşir. Mıknatıslanma ise, düzlemsel veya konik yapıdadır (Andreev *et al.* 1993) ve $TbFe_{10}Si_2$ bileşiğinde en yüksek SYD sıcaklığı gözlenir. R= Sm, Er, Tm, Yb için anizotropi sabiti, artı işaretlidir ve SYD gözlenmez, mıknatıslanma *c* eksenine paraleldir ve Şekil 1.2'de nadir yer elementlerinin mıknatıslanmalarının doğrultuları gösterilmiştir.

$RFe_{10}Si_2$ alaşımlarının manyetik özelliklerinin belirlenmesinde, X= Si, Mo, V, Cr, Ti gibi elementlerde oldukça önemlidir ve bu elementler bileşiğin yapısının, $ThMn_{12}$ yapısında kararlı olmasını sağlar (Boer *et al.* 1996).



Şekil 1.2 Nadir yer elementlerinin mıknatıslanma yönleri (Li *et al* 1991)

Yapılan çalışmalarda, $DyFe_{10}Si_2$ bileşiklerinde, Dy ve Fe alt örgü anizotropilerinin birbirleriyle çekişmelerinden dolayı spin yeniden düzenlenmesi meydana geldiği görülmüştür, ancak gözlenen spin yeniden düzenleme sıcaklığı ve bu bileşiğin Curie sıcaklığı için farklı çalışmalarda farklı değerler verilmiştir (Nagamine and Rechenberg 1996). $SmFe_{10}Si_2$ bileşiğinde ise, herhangi bir spin yeniden düzenleme görülmemiştir (Li *et al.* 1991).

Bu tez çalışmasında $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ intermetalik alaşımında, ağır nadir yer elementi olan Dy ile hafif nadir yer elementi olan Sm elementi karıştırıldığında, nadir yer elementleri arasındaki etkileşme, spin yeniden düzenleme sıcaklığı ve Curie sıcaklığının nasıl bir değişim gösterdiği incelenmiştir. $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımları $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$ ve 1 değerleri için üretilmiştir.

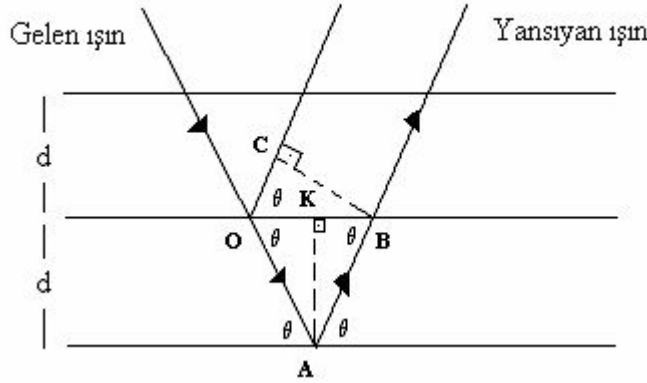
$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımları, Ankara Üniversitesi İleri Malzeme Bilimi Araştırma Laboratuvarında bulunan ark fırınında üretilmiştir. Bütün örneklerin x-ışını toz kırınım

ölçümleri, Ankara Üniversitesi Araştırma Merkezinde bulunan Rigaku D-Max 2200 toz kırınım metresi ile yapılmıştır. Düşük sıcaklıklarda, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri, Ankara Üniversitesi İleri Malzeme Bilimi Araştırma Laboratuvarında bulunan PPMS (Physical Properties Measurement System) Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi, yüksek sıcaklıklardaki sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri ise, Duisburg Üniversitesinde bulunan VSM (Vibrating Sample Magnetometer) kullanılarak alınmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınımı, nötron kırınımı ve elektron kırınımı yöntemleri ile, kristallerin yapılarını inceleyebiliriz. Bir kristalde x-ışınlarının kırınımını, ilk kez W.L. Bragg 1912 yılında açıklamıştır. Kristaldeki atomlar, düzlem tabakalar şeklindedir ve gelen x-ışınları bu düzlemlerden saçılmaktadır. Kristallerin paralel düzlemlerden oluştuğunu varsayalım ve düzlemler arası uzaklıklar d olsun (Şekil 2.1). Gelen x-ışını ile düzlem arasındaki açı θ olmak üzere, gelen ışın ile yansıyan ışın arasındaki yol farkı;



Şekil 2.1 X-ışınlarının kırınımı

$$\sin \theta = \frac{d}{OA} \Rightarrow \overline{OA} = \frac{d}{\sin \theta} \quad \text{OAK üçgeninden} \quad (2.1)$$

$$\sin \theta = \frac{d}{AB} \Rightarrow \overline{AB} = \frac{d}{\sin \theta} \quad \text{ABK üçgeninden} \quad (2.2)$$

$$\cos \theta = \frac{\overline{OC}}{\overline{OB}} \Rightarrow \overline{OC} = \overline{OB} \cdot \cos \theta \quad \text{OCB üçgeninden} \quad (2.3)$$

$$\tan \theta = \frac{d}{\frac{\overline{OB}}{2}} \Rightarrow \tan \theta = \frac{2d}{\overline{OB}} \Rightarrow \overline{OB} = \frac{2d}{\tan \theta} \quad \text{OAK üçgeninden} \quad (2.4)$$

O halde gelen ışın ile yansıyan ışın arasındaki yol farkı;

$$\overline{OA} + \overline{AB} - \overline{OC} = \frac{d}{\sin \theta} + \frac{d}{\sin \theta} - \frac{2d}{\sin \theta} \cos \theta \cdot \cos \theta = \frac{2d(1 - \cos^2 \theta)}{\sin \theta} \quad (2.5)$$

$$\overline{OA} + \overline{AB} - \overline{OC} = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

olur. Saçılan x-ışınlarının şiddetlerinin analizi, bize kristal yapı hakkında bilgi verir ancak bunun için de girişimin en büyük olması gerekir. Girişimin en büyük bir değerde olması için yol farkının, dalga boyunun tam katları olması gerekir ve dolayısıyla (2.6) eşitliği;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

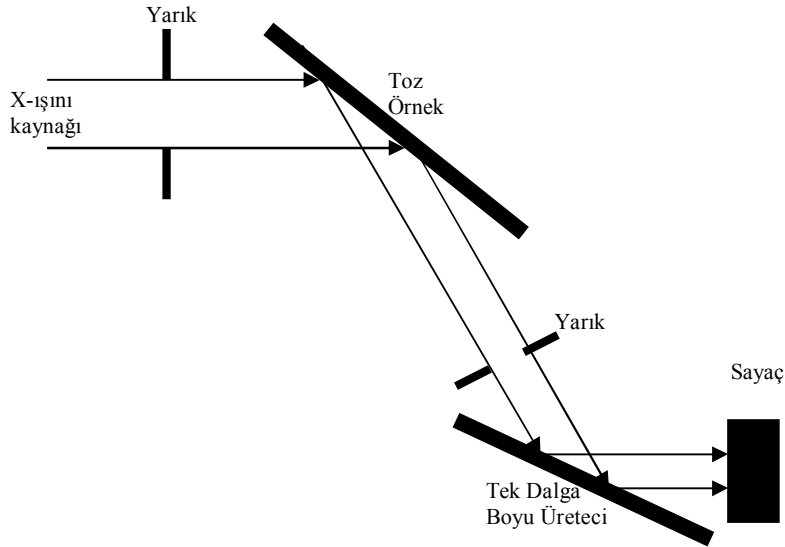
olarak yazılır (Kittel 1986). (2.7) eşitliği ile verilen bu ifadeye Bragg yasası adı verilir ve Bragg yasasının geçerli olabilmesi için $2d \geq \lambda$ olması gerekir.

2.1.1 X-ışını Toz Kırınım Yöntemi

Toz kırınımı yöntemi, kristal yapıyı, kristal yapıdaki fazları ya da safsızlıkları belirlemede ve örgü parametrelerinin duyarlı bir şekilde belirlenmesi gibi oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Örneklerin x-ışını toz kırınım desenlerini elde edebilmek için, Ankara Üniversitesi Araştırma Merkezi'nde bulunan, 60 kV'lık Rigaku D-Max 2200 marka toz kırınım metresi kullanılmıştır. Kırınım metresinin geometrisi, Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Kaynaktan çıkan x-ışını demeti, toz kristaldeki hkl düzlemlerinden yansımaya uğradığında, yansıyan x-ışını, kristal ile aynı düzlem üzerinde olan ve bir daire üzerinde hareket eden sayaç tarafından algılanır. Yansımaya uğrayan x-ışınlarının bir pik genişliği vardır ve sayaç, bu pikin merkezine gelerek yansıyan x-ışını şiddetinin değerini hesaplar. Kırınım verilerinin toplama işlemi, $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ aralığında yapılmıştır ve $Dy_{0.8}Sm_{0.2}Fe_{10}Si_2$ örneği için elde edilen kırınım deseni Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Rigaku D-Max 2200 marka toz kırınım metresinin geometrisi

X-ışınlarının toz kırınım desenlerinden yararlanarak ve Scherrer formülü kullanılarak toz taneciklerin büyüklükleri hesaplanabilir. Toz tanecikleri ne kadar küçük olursa, yansıma sonucunda film üzerinde elde edilen çizgilerin genişlikleri o kadar dar olur.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B(\text{radyan})\cos\theta} \quad \text{Scherrer Formülü} \quad (2.8)$$

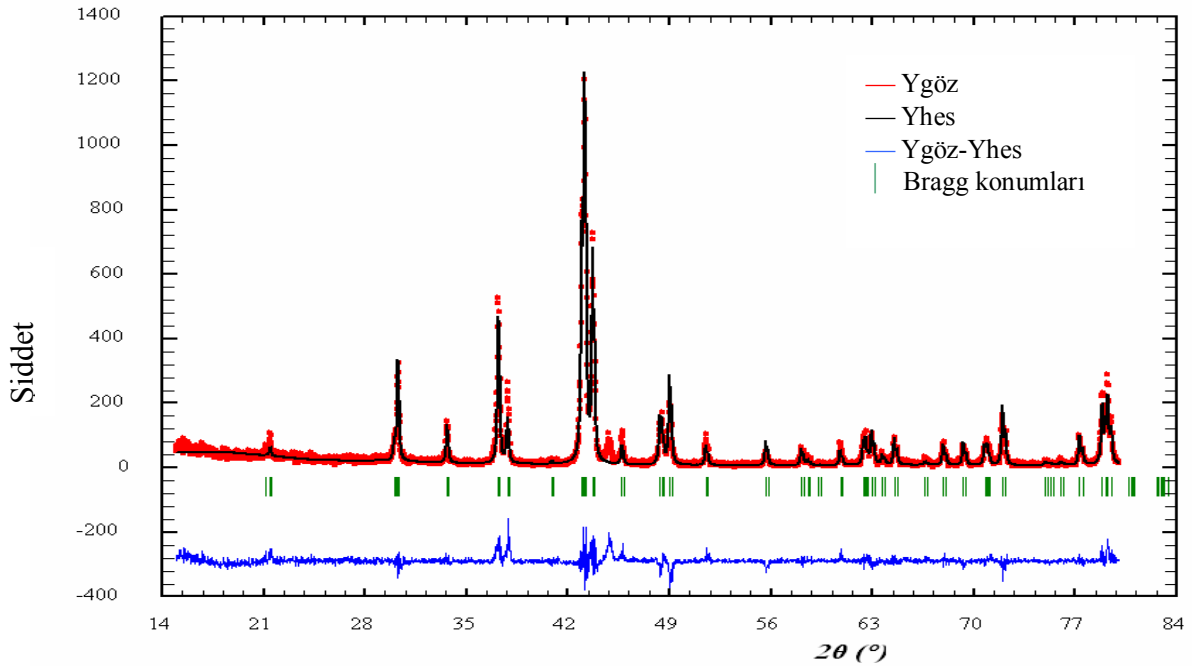
λ : Toz kırınımında kullanılan x-ışınının dalga boyu,

t : Toz taneciğın çapı,

B : Dikkate alınan pikin genişliği,

θ : Dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısıdır.

Bu eşitlikten yararlanarak toz taneciklerin büyüklükleri hakkında bilgi elde edilebilir. Şekil 2.3'te kırmızı renkteki grafik gözlenen şiddet verilerini, siyah renkli grafik hesaplanan şiddet verilerini, en altta mavi renk ile verilen grafik ise gözlenen şiddet ve hesaplanan şiddet arasındaki farkı belirtmektedir. Yeşil renkli çizgiler ise, Bragg konumlarını belirtmektedir.



Şekil 2.3 $\text{Dy}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ örneğine ait x-ışını kırınım deseni

Böyle bir x-ışını kırınım deseninden kristal hakkında aşağıdaki bilgiler elde edilebilir;

1. Kristal malzemeyi oluşturan atomlar belirlenebilir.
2. Kırınım deseninin indislenmesi ile kristal yapı tanımlanabilir.
3. İndislenmiş kırınım deseninden ve düzlemler arası uzaklıktan örgü parametreleri bulunabilir.
4. Scherrer formülü kullanılarak, toz taneciklerinin büyüklükleri hakkında bilgi edinilebilir.
5. Malzemede bir yönelim olup olmadığı, başka düzlemlerden gelen yansımalarla kıyaslanarak öğrenilebilir.
6. Karışımın bağıl miktarının hesaplanması (fazların sayısal analizi) yapılabilir.
7. Yapıdaki safsızlıklar ortaya çıkarılabilir.

2.2 Rietveld Arıtım Yöntemi

Toz kırınım yönteminde elde edilen verilerin üst üste binmesinden dolayı, yapı kesin olarak belirlenememektedir. 1964 ve 1966 yılları arasında Dr.Rietveld, üst üste binen verilerin etkin bir biçimde ayrımını yaparak, yapının kusursuz bir biçimde belirlenmesini sağlayan “Rietveld Yöntemi” ni geliştirmiştir. Bu yöntem ile toz halindeki malzemelerin yapısı oldukça kusursuz olarak elde edilebilmektedir.

Rietveld yönteminde arıtım, en küçük kareler yöntemi ile yapılmaktadır. En küçük kareler yöntemi, gözlenen ve hesaplanan şiddetler arasındaki farkın karelerinin, ağırlıklı toplamını en aza indirmektedir. En küçük kareler yöntemi, çeşitli arıtılabilir parametreleri kullanarak ve arıtılabilir parametrelerin seçimini oluşturarak, toz kırınım desenini hesaplamak için kullanılmaktadır.

En küçük kareler yöntemine göre sayısal hesaplamalar;

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad w_i = \frac{1}{y_i} \text{ olmak üzere;}$$

$$S_y = \sum_i \frac{(y_i - y_{ci})^2}{y_i} \quad (2.9)$$

şeklindedir ve burada;

S_y : Güvenirlilik fonksiyonu,

w_i : Ağırlık fonksiyonu,

y_i : i. adımda gözlenen şiddet,

y_{ci} : i. adımda hesaplanan şiddettir.

Bir kristalin toz kırınım deseni, oluşan bütün yansıma şekillerinin toplamıdır. Bu yansıma şekillerinde oluşan piklerin altındaki alan, Bragg şiddeti I_{hkl} ile, I_{hkl} ise yapı faktörünün karesi $|F_{hkl}|^2$ ile orantılıdır.

Toz kırınım deseninde, rastgele bir “i” noktasındaki y_i şiddetine, çok sayıda Bragg yansıması katkıda bulunur. Hesaplanan y_{ci} şiddetleri, hesaplanan yapı faktörünün karesinin, komşu Bragg yansımalarından gelen katkı üzerinden alınan toplam ve taban şiddeti ile tanımlanır ve

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_k A + y_{bi} \quad (2.10)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte;

s : Skala faktörü,
 hkl : Bragg yansıması için Miller indisleri,
 L_{hkl} : Lorentz, kutuplanma ve çok katlılık faktörleri gibi sabitler,
 ϕ : Yansıma profil fonksiyonu,
 P_k : Tercihli yönelim fonksiyonu,
 A : Soğurma katsayısı,
 F_{hkl} : hkl . Bragg yansıması için yapı faktörü,
 y_{bi} : Taban sayım şiddeti olarak bilinmektedir.

Etkin soğurma faktörü, örneğin geometrisine göre değişmektedir. X-ışını kırınım metresinde plaka şeklindeki örnek için soğurma sabittir, ancak farklı geometrilerdeki örnekler için soğurma faktörü, açığa bağlı olarak değişmektedir.

Desendeki yansımalar dışında, Rietveld arıtımına, taban sayımından da katkı gelmektedir ve özel bir neden olmadıkça taban sayımı da artırılır ve taban sayım şiddeti y_{bi} ;

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (2.11)$$

denklemleri ile verilir. Burada BKPOS taban sayımı başlangıç noktasıdır ve giriş kontrol dosyasında kullanıcı tarafından seçilmektedir.

Bragg pikleri için verilen uygun fonksiyonlar;

$$1. \frac{C_0^{1/2}}{H_{hkl} \pi^{1/2}} \exp\left(\frac{-C_0 (2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2} \right) \quad \text{Gauss tipi (G)} \quad (2.12)$$

$$2. \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_{hkl}} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right]}$$

Lorentz tipi (L)

(2.13)

$$3. \frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_{hkl}} \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right]^2}$$

Değiştirilmiş Lorentz tipi

(2.14)

$$4. \frac{C_3^{1/2}}{2H_{hkl}} \frac{1}{\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right]^{3/2}}$$

Ara Lorentz tipi

(2.15)

$$5. \eta L + (1 - \eta)G$$

Pseudo-Voigt (pV)

(2.16)

$$\eta = NA + NB^*(2\theta)$$

NA, NB : Arıtılabilir değişkenler

$$6. \frac{C_4}{H_{hkl}} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right]^{-m}$$

Pearson VII

(2.17)

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}$$

NA, NB, NC : Arıtılabilir değişkenler

g) Değiştirilmiş Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, TCHZ;

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{Değiştirilmiş TCH pV} \quad (2.18)$$

$$\eta = 1.36603q - 0.4771q^2 + 0.1116q^3$$

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}$$

$$H_{hkl} = \Gamma = \left(\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_L\Gamma_G^4 + \Gamma_L^5 \right)^{0.2}$$

$$A = 2.69269 \quad B = 2.42843 \quad C = 4.47163 \quad D = 0.07842$$

$$\Gamma_G = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \zeta} \right)^{1/2}$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

$$C_0 = 4 \ln 2, \quad C_1 = 4, \quad C_2 = 4 \left(2^{1/2} - 1 \right), \quad C_3 = 4 \left(2^{2/3} - 1 \right), \quad C_4 = \frac{2\sqrt{m} \left(2^{1/m} - 1 \right)^{1/2}}{\sqrt{(m-0.5)\pi}^{1/2}}$$

Ölçülen yansıma profillerinin yarı şiddet değerindeki genişlik;

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.19)$$

eşitliği ile verilir ve burada U, V ve W arıtılabilir parametrelerdir.

Rietveld arıtım yönteminde güvenilirliği sağlamak için, gözlenen ve hesaplanan şiddet verileri arasındaki farkın en küçük olması gerekir. En iyi uyumun elde edilmesi, modelin yeterliliğinin yani gerçek yapı modeli için gerekli parametrelerinin ve kırımım koşullarının yeterliliğinin sağlanıp sağlanmadığına bağlıdır. Arıtım tamamlandığında uyumun sağlanıp sağlanmadığını anlayabilmek için; R_F , R_B , R_P , R_{wp} değerlerine bakılmalıdır;

$$R_F = \frac{\sum \left| \left(I_{hkl}(\text{gözlenen}) \right)^{1/2} - \left(I_{hkl}(\text{hesaplanan}) \right)^{1/2} \right|}{\sum I_{hkl}(\text{hesaplanan})^{1/2}} \quad (2.20)$$

$$R_B = \frac{\sum \left| I_{hkl}(\text{gözlenen}) - I_{hkl}(\text{hesaplanan}) \right|}{\sum I_{hkl}(\text{hesaplanan})} \quad (2.21)$$

$$R_P = \frac{\sum |y_i(\text{gözlenen}) - y_i(\text{hesaplanan})|}{\sum y_i(\text{gözlenen})} \quad (2.22)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{gözlenen}) - y_i(\text{hesaplanan}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{gözlenen}))^2} \right\}^{1/2} \quad (2.23)$$

I_{hkl} : Arıtım döngüsünün sonunda hkl. Bragg yansımasının şiddeti

R_F : R- Yapı Faktörü

R_B : R- Bragg Faktörü

R_P : R-Desen

R_{wp} : R-Ağırlıklı Desen

Bu tanımlarda kullanılan I_{hkl} (gözlenen), modelin yardımı ile bulunmaktadır, dolayısı ile R_B ve R_F değerleri modelden etkilenmektedir. I_{hkl} Bragg şiddeti, ayrı yansımaların üst

üste gelmesi ile oluşan yansımadan gözlenen toplam şiddetin, program aracılığı ile ayrılmasından elde edilmektedir. En küçük kareler yönteminde deneysel olarak elde edilen sayım değerlerinin hesaplanan şiddet denkleminde kullanılması ile, (2.23) eşitliğini en küçük yapan L_K, P_K, U, V, W değerleri elde edilir ve X-ışını toz kırınım desenindeki yansımaların şiddetleri ve konumları bulunmuş olur, dolayısıyla örnek hakkında kesin bir bilgi elde edilmiş olur.

R_{wp} , en küçük kareler yönteminde güvenilirliğin derecesini en duyarlı şekilde gösteren R değeridir. Bununla birlikte yine arıtımın iyiliğini gösteren başka bir sayısal değer ise S'dir;

$$S = \left[\frac{S_y}{(N - P)} \right]^2 = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (2.24)$$

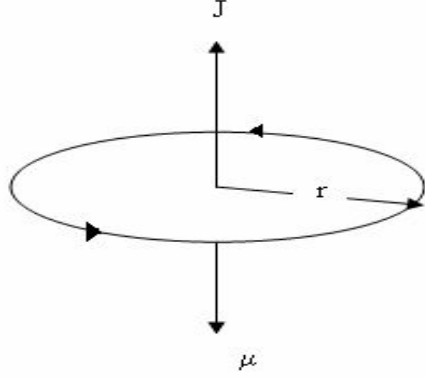
$$R_e = R_{beklenen} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (2.25)$$

Bu eşitliklerde N, gözlenen şiddetlerin sayısı; P ise arıtılan parametre sayısıdır. $S < 1,3$ ise oldukça iyi bir arıtım yapıldığı ancak $S = 1,7$ ise modelin yetersiz olduğu kabul edilir.

2.3 Manyetik Moment

Bir akım ilmeği, bir manyetik alana ve buna karşılık gelen bir manyetik momente sahiptir. Benzer şekilde, mıknatıslanmış bir maddedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan kaynaklanır. Bu akımların, elektronların çekirdek etrafında ve çekirdekteki protonların birbirleri etrafında dolanmalarından ileri geldiği söylenebilir.

Elektronların, oldukça ağır çekirdek etrafında çembersel yörüngelerde dolandığını varsayan klasik atom modelinde, yörünge etrafında dolanan bir elektron, küçük bir akım ilmeği olarak düşünülür ve atomik manyetik moment bu yörüngesel hareketle ilgilidir.



Şekil 2.4 Çekirdek etrafında dönen bir elektron

Çekirdek etrafında, r yarıçaplı dairesel bir yörüngede, sabit v hızı ile hareket eden bir elektron düşünelim (Şekil 2.4). Elektron $2\pi r$ 'lik yolu T zamanda aldığı için, yörünge boyunca elektronun hızı;

$$v = \frac{2\pi r}{T} \quad (2.26)$$

eşitliği ile verilir ve burada oluşan elektrik akımı ise;

$$I = -\frac{e}{T} \quad (2.27)$$

olur. Elektronun yörüngesi üzerinde bir tam devir yapması için geçen süre;

$$T = \frac{2\pi r}{v} = \frac{2\pi}{w} \quad (2.28)$$

olduğuna göre; (2.28) eşitliğini (2.27) eşitliğinde yerine yazarsak;

$$I = -\frac{ev}{2\pi} = -\frac{ev}{2\pi r} \quad (2.29)$$

elde edilir. Bu etkin akım ilmeğinin oluşturduğu manyetik moment; I akımı taşıyan ve S yüzeyine sahip olan kapalı bir akım halkasının manyetik momentine eşittir ve dönme hareketi yapan bu düzleme diktir.

$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{S} \quad (2.30)$$

denklemleri ile verilir. Burada $\vec{S} = \pi r^2 \hat{n}$ 'dir, bu eşitliği ve (2.29) eşitliğini (2.30)'da yerine yazarsak;

$$\vec{\mu} = -\left(\frac{ev}{2\pi r}\right) \pi r^2 \hat{n} \quad \vec{\mu} = -\frac{1}{2} evr \hat{n} \quad (2.31)$$

olur. Dairesel bir yörüngede hareket eden bir elektronun yörüngesel açısal momentumu; R, yarıçap ve P, izgisel momentum olmak üzere;

$$\vec{J} = \vec{R} \times \vec{P} \quad (2.32)$$

$$\vec{J} = \vec{R} \times m_e \vec{V} = m_e R V \hat{n} \quad (2.33)$$

olur ve (2.31) eşitliğini m_e ile çarpıp bolursek buradan, \vec{J} açısal momentuma bağlı manyetik moment;

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \cdot \vec{J} \quad (2.34)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikten elde edilen sonuç, eletronun manyetik momentinin, yörüngesel açısal momentum ile orantılı olduğunu söylemektedir ve bu orantı katsayısı, jromanyetik oran olarak bilinmektedir.

$$\gamma = \frac{\vec{\mu}}{\vec{J}} \quad \text{Jiromanyetik Oran} \quad (2.35)$$

Elektron, eksi yüklü olduğundan, $\vec{\mu}$ ve \vec{J} zıt yönlerde yönelmiştir. Yörüngesel açısal momentumun z-ekseni üzerindeki izdüşümü $J_z = m\hbar$ 'tır, dolayısıyla

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} \cdot m\hbar = \mu_B \cdot m \Rightarrow \mu = -m\mu_B \quad (2.36)$$

$$\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (2.37)$$

μ_B , bir elektronun spininden kaynaklanan iç manyetik momenttir ve Bohr Magnetonu olarak adlandırılır. Bohr magnetonu, manyetik momentin sıfır olmayan en küçük değeridir.

Atomun manyetik momentine, elektronun spininden de bir katkı gelmektedir. Bu yönüyle elektrona, çekirdeğin etrafında yörüngesel hareketini yaparken aynı zamanda kendi ekseni etrafında dönen bir yük gözüyle de bakılabilir. Elektronun kendi ekseni etrafındaki bu dönme hareketi, etkin bir akım ilmeği oluşturur ve bundan dolayı da bir manyetik moment oluşur. Bu momentin büyüklüğü, yörüngesel hareketten kaynaklanan

momentin büyüklüğü ile aynıdır. Atomun çekirdeği etrafında dolanan bir elektronun spini $\pm \frac{1}{2}$, açısal momentumu ise, harekete göre $\pm \frac{\hbar}{2}$ 'dir. Bir elektronun spininden kaynaklanan manyetik moment;

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{MKSA}) \quad (2.38)$$

ile verilir. Açısal momentuma bağlı olarak manyetik moment ise,

$$\mu = \frac{g\mu_B j\hbar}{\hbar} \Rightarrow \mu = g\mu_B j \quad (2.39)$$

eşitliği ile verilir. Burada $j\hbar$, atomun toplam açısal momentumu; g ise Lande g faktörü veya spektroskopik yarıлма faktörü olup, elektronun ya da atomun temel düzeyi hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Lande- g faktörü, serbest bir atom için;

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.40)$$

eşitliği ile verilmektedir. Saf spin manyetizmasında, yalnızca spin açısal momentumundan katkı gelecektir, dolayısı ile $L=0$ ve $J=S$ durumunda, Lande- g faktörü 2 olarak bulunur ve toplam açısal momentum $J=\hbar/2$, Lande- g faktörü 2 alınır, manyetik moment, μ_B Bohr magnetonuna eşit olur. Yarı dolu bir yörünge için ise, $S=0$ ve $J=L$ olup $g = 1$ olarak bulunur. Elektron yörüngeleri tam dolu olmayan 3d - geçiş ve 4f - nadir yer elementi iyonları, manyetik momente sahiptirler. Atom fiziği ve kuantum fiziği kurallarına göre, bir atom veya iyonun J , L ve S değerleri bilinirse Lande- g faktörünü kolaylıkla bulunabilir.

Atomik manyetik moment, toplam açısai momentumu yani spin açısai momentumu ve yörüngesel açısai momentumunun toplamına eşittir. Yörüngesel açısai momentumların her birinin zıt yönlüsü de vardır ve her bir açısai momentum bir manyetik moment oluşturur. Eğer yörüngede küresel bir simetri varsa, $J = J_1 + (-J_1) + J_2 + (-J_2) + \dots$ olduğundan dolayı, toplam açısai momentum sıfır olacaktır. İç kabuklar tam dolu ise, bu simetriden dolayı manyetik momente katkı gelmeyecektir, dolayısı ile bir iyon veya atomun iç kabuklarının tam dolu olmaması gerekmektedir.

Serbest bir atomun manyetik momentinin üç temel kaynağı vardır:

1. Elektronların sahip oldukları spin
2. Elektronların çekirdek etrafındaki yörüngesel açısai momentumu
3. Uygulanan bir dış manyetik alanda kazandıkları yörüngesel momentum.

Burada ilk iki etken manyetizmaya paramanyetik, üçüncüsü ise diamanyetik olarak katkıda bulunur. Diamanyetik malzemeler, mıknatıs alanı tarafından itilir. Yani, diamanyetik malzemenin, mıknatısın uygulandığı alanla zıt yönlü bir alanı var demektir. Buna diamanyetik moment denir. Soygazlar, hidrojen, helyum gibi malzemeler diamanyetik malzemelerdir. Fakat, her diamanyetik malzemedede, diamanyetik momenti yalnız dış alan oluşturmaz.

2.4 Mıknatıslanma ve Manyetik Alınganlık

Mıknatıslanma, birim hacim başına manyetik momenttir. Manyetik alınganlık ise, bir malzemenin içinde, uygulanan manyetik alana karşı, sistemde oluşan mıknatıslanmadır. Bazı malzemelere dışarıdan küçük bir manyetik alan uygulanmasına rağmen, güçlü bir düzenlenme gözlenirken, bazı malzemelerde ise, zayıf bir düzenlenme gözlenir. Manyetik alınganlık ;

$$\chi = \frac{M}{B} \quad (\text{CGS}) \qquad \chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (\text{MKSA}) \qquad (2.41)$$

ile ifade edilir. Manyetik alınganlığı küçük bir malzemeye, dışardan güçlü bir manyetik alan uygulandığında manyetik momentlerinin düzenlendiği gözlenir.

Manyetik alınganlık, birim kütle veya birim mol başına tanımlanabilir. χ_M molar manyetik alınganlığı; eksi işaretli ise malzeme diamanyetik, artı işaretli ise malzeme ferromanyetik veya paramanyetik ve χ_M değeri büyükse, malzeme ferromanyetik.

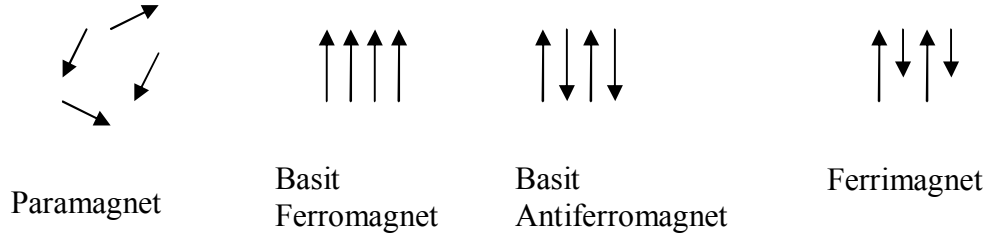
Malzemeler dışardan uygulanan manyetik alana karşı gösterdikleri tepkilere göre ;

1. Diamanyetik
2. Paramanyetik
3. Ferromanyetik
4. Antiferromanyetik
5. Ferrimanyetik

malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Diamanyetizmada, toplam spin veya açısal momentum sıfırdır. Paramanyetizmada ise, manyetik momentler rastgele yönelmişlerdir (Şekil 2.5). Paramanyetizma ile ferromanyetizma birbirlerine çok benzer davranış sergilerler, ikiside mıknatıs yakınlarıdayken çekilirler; diamanyetizma ise bunun tam tersi olarak mıknatıs tarafından itilir. Ferromanyetik malzemelerin iç manyetik momentleri, paramanyetik malzemelere göre çok daha iyi düzenlenmiş olduğundan dolayı, ferromanyetik malzemeler çok güçlü bir şekilde çekilirler.

Ferromanyetik malzemelerin güçlü bir manyetik momente sahip olmasının nedeni, güçlü iç etkileşimlerinin olmasıdır ve bu iç etkileşimler sonucunda, manyetik momentler birbirine paralel duruma gelirler. Böylece, bu malzemelerin sıfırdan farklı net bir mıknatıslanması olur. Dolayısı ile, ferromanyetik malzemeler, paramanyetik

malzemelere göre dışarıdan uygulanan bir manyetik alan olmamasına rağmen kalıcı mıknatıslanmaya sahiptirler. Kalıcı manyetik momentin varlığı, elektron spinlerinin ve manyetik momentlerinin bir düzene sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.5 Çeşitli magnetlerde spinlerin yönelimi

Malzeme içerisinde, komşu atomların manyetik momentleri birbirlerine paralel ise, ferromanyetik yapı oluşur. Bu komşu atomların manyetik momentleri aynı büyüklükte ve aynı yönde ise, malzemeye basit ferromagnet, zıt yönlü ise antiferromagnet denir. Malzeme içerisinde, komşu atomların manyetik momentleri farklı büyüklükte ve birbirleri ile zıt yönlü yani farklı iki cins atom bir malzeme oluşturuyor ise, bu malzemeler, ferrimanyetik yapıdadır.

2.5 Diamanyetizma

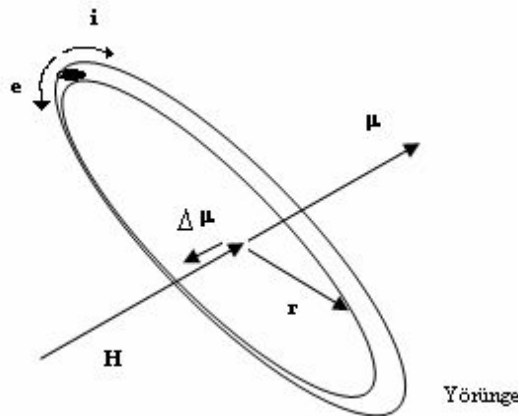
Net bir manyetik momente sahip olmadığı halde, manyetik alan içerisinde alan tarafından zayıfça itilen malzemelere diamanyetik malzemeler denir. Diamanyetizma, bir örneğin elektriksiz yüklerinin uygulanan bir dış manyetik alana karşı örnek içini perdeleme eğilimi ile bağlantılıdır. İlk kez Fransız fizikçi Paul Langevin (1872-1946) tarafından 1905 yılında ortaya konulmuştur.

Uygulanan manyetik alana dik bir elektron yörüngesi Şekil 2.6’da gösterilmiştir. Uygulanan bu manyetik alan, elektronların hareketini etkiler ve dolayısı ile akımın değişmesine neden olur. Uygulanan alan artarken, halka içerisinde akıdaki değişim, bir elektomotor kuvveti (ε)’e neden olur ve ε Faraday yasasına göre;

$$\varepsilon = -10^{-8} \frac{d\phi}{dt} = -10^{-8} \frac{d(HA)}{dt} \text{ volt} \quad (2.42)$$

olarak yazılır ve burada A, halkanın alanı; H ise, uygulanan manyetik alandır. Lenz yasasına göre, ortaya çıkan elektrik akımı, uygulanan manyetik alanı azaltacak yönde olur. Böylece malzemede, uygulanan alana zıt yönlü bir mıknatıslanma meydana gelir. Bu nedenle diamanyetik malzemeler için manyetik alınganlık (χ), eksi değer alır ve sıcaklığa çok zayıf şekilde bağlıdır.

Elektron yörüngesi, Faraday Kanunu’nda olduğu gibi yalnızca akım halkası gibi düşünülemez, burada akım halkasının, dirençsiz bir tele benzer şekilde davrandığı da düşünülebilir. Böylece uygulanan alan 0’dan H’ya değişirken, akım içerisindeki değişim, ε ’den kaynaklanmaktadır. Bu etki anlık değildir. Manyetik moment H hareket ettiği sürece azalmaktadır.



Şekil 2.6 Yörünge momenti üzerine manyetik alanın etkisi

Bir atomun bütün elektronlarının manyetik momentleri, uzayda düzenlenmiş olabilir ve manyetik alan uygulanmadığında, bu momentlerin hepsi birbirini yok eder. Her bir yörünge, alana karşı paralel zıt yönlü bir moment oluşumu ile uygulanan manyetik alana zıt yönde hareket eder. Sonuç olarak, bir manyetik alan uygulandığında her bir atomun manyetik momenti, alanla zıt yönlü yani eksi işaretli olur.

Tek bir yörünge momentindeki değişimi hesaplayacak olursak; elektrik alan şiddeti E ve dairesel bir yörünge çevresi, l olmak üzere, elektronların yörünge etrafında döndüğü varsayılırsa;

$$E = \frac{\varepsilon}{l} = -10^{-8} \frac{A}{l} \frac{dH}{dt} = -10^{-8} \frac{\pi r^2}{2\pi r} \frac{dH}{dt} = -10^{-8} \frac{r}{2} \frac{dH}{dt} \text{ volt/cm} \quad (2.43)$$

olarak hesaplanır. Bu alan tarafından elektrona bir kuvvet uygulanır ve bu kuvvet;

$$F = 10^8 E \frac{e}{c} = ma \text{ dyn} \quad (2.44)$$

eşitliği ile verilir. İvme ise;

$$a = \frac{dv}{dt} = 10^8 \frac{Ee}{mc} = -\frac{er}{2mc} \frac{dH}{dt} \text{ cm/sn}^2 \quad (2.45)$$

olarak yazılır. 0'dan H'a manyetik alandaki bir değişim üzerinde birleştirirsek ve yörünge yarıçapı r 'nin alan uygulanması boyunca değişmediğini düşünersek;

$$\int_{v_1}^{v_2} dv = -\frac{er}{2mc} \int_0^H dH \quad (2.46)$$

$$\Delta v = v_1 - v_2 = -\frac{erH}{2mc} \text{ cm / sn} \quad (2.47)$$

eşitliği elde edilir. $\mu = \pi r^2 \left[\frac{ev}{2\pi rc} \right] = \frac{erv}{2c}$ denkleminde (2.47) eşitliği ile verilen elektron hızındaki değişim, manyetik momentteki bir değişime neden olur ve bu değişim;

$$\Delta\mu = \frac{er\Delta v}{2c} = -\frac{e^2 r^2 H}{4mc^2} \text{ erg / Oe} \quad (2.48)$$

eşitliği ile verilir. Bu sonuç, yalnızca yörünge düzlemi uygulanan alana dik olduğu zaman kullanılır. Genellikle yörünge düzlemi alana doğru eğimli olacaktır ve r , yukarıdaki eşitlikte alana dik bir düzlemde yörünge yarıçapı R 'nin izdüşümüdür. Alana θ açısıyla eğimli bir yörünge için R yarıçapı, Şekil 2.7'de gösterilmiştir ve yörünge içerisinde olası bütün yönelimler için R 'yi alırsak, r^2 'nin ortalamasını elde ederiz. Bu ortalama değer;

$$\overline{r^2} = \overline{R^2 \sin^2 \theta} = \left(R^2 \int \sin^2 \theta dA \right) / A \quad (2.49)$$

eşitliği ile verilir ve burada dA ($2\pi R^2 \sin \theta d\theta$), alanın kesitidir. Buradan;

$$\overline{r^2} = \left[R^2 \int_0^{\pi/2} (\sin^2 \theta) (2\pi R^2 \sin \theta d\theta) \right] / 2\pi R^2 = 2R^2 / 3 \quad (2.50)$$

elde edilir ve bu eşitliği (2.48)'de yerine koyarsak alandan kaynaklanan momentteki değişimi hesaplayabiliriz;

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 R^2 H}{6mc^2} \text{ (CGS)} \quad (2.51)$$

Tek bir elektron için momentteki değişim bu eşitlik ile verilir. Z tane elektron içeren bir atomun momentindeki değişim ise, Z tane elektronun toplamı ile verilir;

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 H}{6mc^2} \sum R_n^2 \quad (2.52)$$

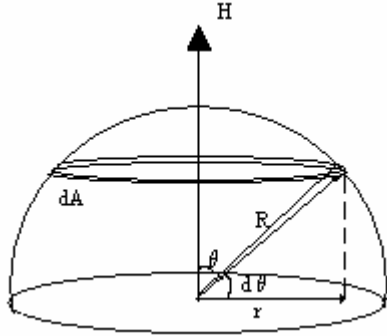
burada R_n , n. yörünge yarıçapıdır. Toplam $\sum R_n^2$, ZR^2 ile verilebilir, burada R^2 çeşitli yörünge yarıçapının karelerinin ortalamasıdır.

Birim hacim başına atom sayısı; $N\rho/A$ 'dır. Burada;

N: Avogadro sayısı,

ρ : Yoğunluk,

A: Atomik ağırlıktır.



Şekil 2.7 Manyetik alana θ açısı ile eğimli yörünge momentine manyetik alanın etkisi

Buradan;

$$\Delta\mu = -\left(\frac{N\rho}{A}\right)\left(\frac{e^2 Z \overline{R^2} H}{6mc^2}\right) \quad (2.53)$$

Fakat burada bir alanın yokluğunda her bir atomun net manyetik momenti olmadığını düşündük. Buradan birim hacim başına elde edilen moment ki basit olarak mıknatıslanma (M), (2.53) eşitliği ile verilmektedir. χ manyetik alınganlığı;

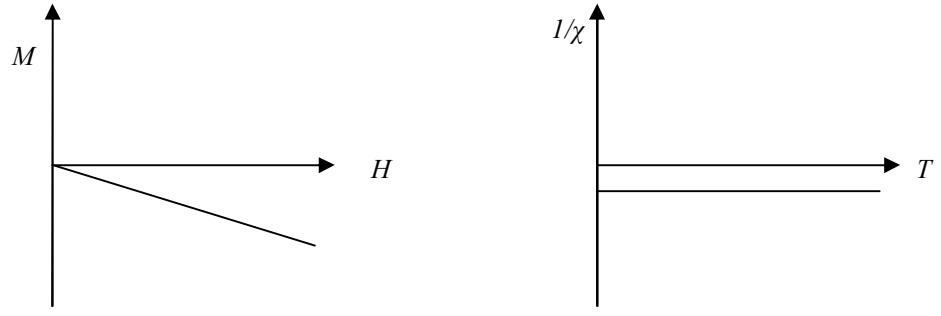
$$\chi = -\left(\frac{N\rho}{A}\right)\left(\frac{e^2 Z \bar{R}^2}{6mc^2}\right)emu/cm^3Oe \quad (2.54)$$

olarak bulunur. Örnek olarak bu denklemini karbona uygularsak; x-ışını kırınım desenleri karbonun yarıçapının $0,7 \text{ \AA}$ olduğunu göstermektedir. Buradan \bar{R}^2 yaklaşık olarak $(0,7 \cdot 10^{-8})^2$ olarak alınır. Bu değerleri kullanarak;

$$\chi = -\frac{(6.02 \times 10^{23})(2.22 g/cm^3)(4.80 \times 10^{-10} emu)^2 (6)(0.7 \times 10^{-8})^2}{(12.01)(6)(9.11 \times 10^{-28} g)(3.00 \times 10^{10} cm/sec)^2} = -1.5 \times 10^{-6} emu/cm^3Oe$$

elde ederiz ve manyetik alınganlığın deneysel değerleri ise $-1,1 \cdot 10^{-6}$ 'dır. Karbon için elde edilen hesaplanan değer ve deneysel değer arasındaki uyum, diğer diamanyetik örneklerle göre daha iyidir. Bunların hepsi klasik Langevin kuramının; malzemelerin özelliklerini yaklaşık olarak açıklayabilmek için basit bir atomik modelin kullanımının iyi bir örneğidir.

(2.54) eşitliğindeki niceliklerin hiçbirisi sıcaklıkla çok fazla değişmez. Diamanyetik malzemelerin alınganlığı, deneysel tanımlarla uyum içersindedir ve sıcaklıktan bağımsızdır (Şekil 2.8). Diamanyetizmanın kuantum teorisi, (2.54) eşitliği ile aynı ifadeye ulaşır ve atomun elektron yük dağılımının hesaplanması ile \bar{R}^2 hesaplanabilir.



Şekil 2.8 Diamanyetik bir malzemenin mıknatıslanmasının manyetik alana bağlı ve karakteristik manyetik alınganlık eğrileri

2.6 Paramanyetizma

Elektronların katkıda bulunduğu paramanyetizma,

1. Toplam spini sıfırdan farklı dolayısıyla tek sayıda elektrona sahip olan atomlarda,
2. İç tabakaları tam dolu olmayan serbest atom ve iyonlarda,
3. Serbest elektron teorisine göre açıklanabilen bir manyetik alan içerisinde kolaylıkla hareket edebilen metallerde

gözlenir.

Geniş sıcaklık aralığında bir çok örneğin alınganlık ölçümleri, sistematik olarak ilk kez Curie tarafından yapılmıştır ve 1895’de ortaya konulmuştur. Manyetik alınganlık χ , diamanyetik malzemeler için sıcaklıktan bağımsızdır fakat paramanyetik malzemeler için mutlak sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir;

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.55)$$

Bu bağıntı, Curie yasası olarak adlandırılır ve burada C, gram başına Curie sabitidir. 1905 yılında Langevin bu konuyla ilgilenene kadar, paramanyetik malzemeler üzerinde Curie'nin ölçümleri, kuramsal açıklamalar olmadan devam etmiştir. Langevin bir paramagnetin, atomlardan veya moleküllerden ibaret olduğunu, bu atomların veya molekülerin hepsinde elektronların yörünge momentlerini ve spinlerini yok kabul ederek her birinin aynı net manyetik moment (μ)'e sahip olduğunu düşünmüştür. Uygulanan alanın yokluğunda, atomik momentler rastgele noktalarda alındığından dolayı, momentler birbirini yok eder ve malzemenin mıknatıslanması sıfır olur. Bir alan uygulandığında ise, her bir atomik moment, alanın doğrultusuna doğru eğilir eğer zıt bir kuvvet etki etmiyorsa, atomik momentler tamamen düzenlenir ve alan doğrultusunda çok büyük bir moment elde edilir. Fakat atomların ısısal titreşimi alanın doğrultusuna zıttır. Bu sonuç sadece alan yönünde kısmi düzenlenmedir ve bu yüzden alınganlık artışı işaretlidir. Sıcaklıktaki artışın etkisi, ısısal titreşimin rastgele artışı ve bu yüzden alınganlığın azalması olarak gözlenir.

Herbirinin manyetik momentini μ olan, N atom içeren malzemenin birim hacmini gözönüne alalım. Her bir momentin yönü, bir vektörle temsil edilmiştir ve bütün vektörler kürenin merkezine doğru çizilmiştir. H alanına doğru θ ve $\theta+d\theta$ açıları arasında eğilen bir açıda momentlerin dn sayısını bulmak istiyoruz. Alanın yokluğunda, kürenin yüzeyinin birim alanı arasından geçen μ vektörlerinin bazıları, küre yüzeyinde herhangi bir noktada aynıdır. Şekil 2.7'de verildiği gibi dn, dA ($2\pi\sin\theta d\theta$) alanına basit olarak orantılıdır. Fakat bir alan uygulandığında, μ vektörleri alanın yönüne doğru kayar. Manyetik alan içinde E_p potansiyel enerjisi;

$$E_p = -\mu H \cos \theta \quad (2.56)$$

eşitliği ile verilir ve burada E_p , manyetik alana paralel ise, $-\mu H$; manyetik alana paralel zıt yönlü ise, $+\mu H$ 'dir. T sıcaklığında ısısal denge durumunda, bir atomun E_p enerjisine sahip olma olasılığı, Boltzman faktörü $e^{-E_p/kT}$ ile orantılıdır ve burada k, Boltzman

sabitidir. θ ve $d\theta$ açıları arasındaki momentlerin sayısı, dA ile orantılı olacaktır ve bunu Boltzman faktörü ile çarparsak;

$$dn = KdAe^{-E_p/kT} = 2\pi Ke^{(\mu H \cos\theta)/kT} \sin\theta d\theta \quad (2.57)$$

burada K, faktör orantılığıdır ve $\int_0^n dn = n$ durumu ile belirlenir.

Kısaca $x = \mu H/kT$ alırsak;

$$2\pi K \int_0^\pi e^{x \cos\theta} \sin\theta d\theta = n \quad (2.58)$$

Birim hacim tarafından M mıknatıslanması altında, alanın yönünde, toplam manyetik moment elde edilebilir ve M, her bir atomun ($\mu \cos\theta$) katkısı ile (dn) tane atomun çarpımı şeklinde verilir ve M mıknatıslanmasının integralini alırsak;

$$M = \int_0^n \mu(\cos\theta) dn$$

eşitliğini elde ederiz ve bu denklemde (2.57) ve (2.58) eşitliğini yerine koyarsak;

$$M = 2\pi K \mu \int_0^\pi e^{x \cos\theta} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{x \cos\theta} \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{x \cos\theta} \sin\theta d\theta}$$

eşitliği elde edilir, bu integralleri hesaplamak için $y = \cos\theta$ ve $dy = -\sin\theta d\theta$ alınırsa buradan;

$$M = \frac{n\mu \int_1^{-1} ye^{xy} dy}{\int_1^{-1} e^{xy} dy} = n\mu \left(\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right) = n\mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) \quad (2.59)$$

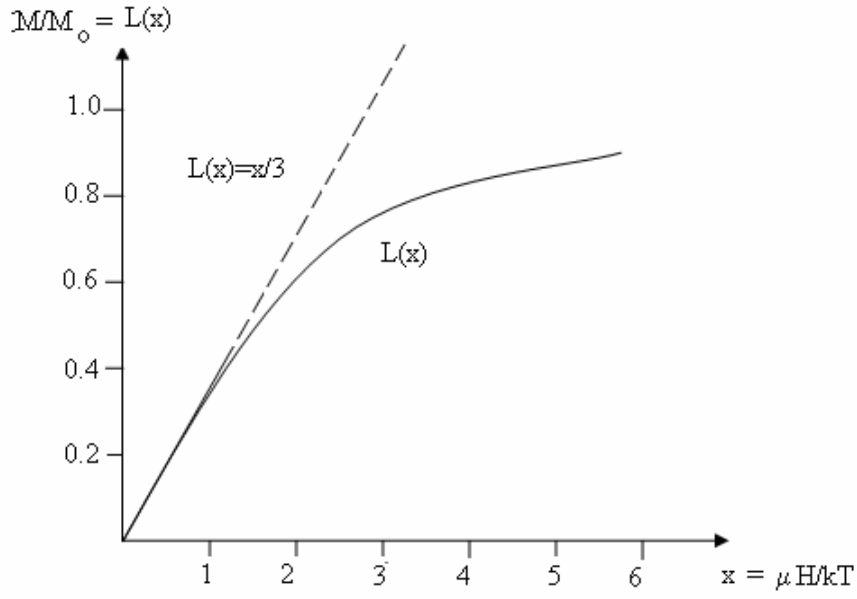
eşitliği elde edilir. $n\mu$, malzemenin sahip olabileceği olası en büyük momenttir ve tamamen doyma durumunda, alana paralel atomik magnetik momentlerin hepsinin, kusursuz düzenlenmesine karşıt gelmektedir. Bu en büyük mıknatıslanmaya M_0 dersek;

$$\frac{M}{M_0} = \coth x - \frac{1}{x} \quad (2.60)$$

eşitliğini elde ederiz. Burada $\coth x - \frac{1}{x}$ ifadesi, Langevin fonksiyonu olarak adlandırılır ve genellikle $L(x)$ ile gösterilir. Langevin fonksiyonu'nun seri olarak gösterimi;

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} - \dots \quad (2.61)$$

şeklindedir. $L(x)$, x 'in bir fonksiyonu olarak Şekil 2.9'da çizilmiştir; x büyüdükçe yatay eksene doğru eğilir ve x küçüldükçe, (2.61) eşitliğinden de görüldüğü gibi eğim, $1/3$ olur. x 'in küçük değerleri için $L(x)$, 0.5 'den daha küçük bir değerde ve düz bir doğru şeklindedir.



Şekil 2.9 Langevin Fonksiyonu

Langevin kuramı, iki sonuca neden olur:

1. Eğer $x (= \mu H/kT)$ yeterli büyüklükte ise doyum meydana gelir. Bu iyi bir fiziksel anlam taşır; eğer alanın düzenlenme eğilimi ısısal titreşimin yeniden düzenlenme etkisinin üstesinden gelirse düşük T veya büyük H veya her ikisinde gereklidir.
2. Küçük x için M mıknatıslanması, H ile çizgisel olarak değişir. x normal koşullar altında küçüktür ve M çizgiseldir.

Langevin kuramı, Curie yasasına neden olur. x 'nin küçük değerleri için $L(x) = x/3$ ve (2.59) eşitliği aşağıdaki gibi olur;

$$M = \frac{n\mu x}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3kT} \quad (2.62)$$

Buradan;

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} = \frac{M}{\rho H} = \frac{n\mu^2}{3\rho kT} \quad (2.63)$$

olur, fakat burada $n = N\rho/A$ ve birim hacim başına atomların sayısıdır. Buradan;

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3AkT} = \frac{C}{T} \text{ emu / g Oe} \quad (2.64)$$

eşitliği elde edilir. Curie yasası gram başına Curie sabiti ile verilir;

$$C = \frac{N\mu^2}{3Ak} \quad (2.65)$$

Atom başına net manyetik moment (2.64) eşitliği ile deneysel verilerden hesaplanabilir. Örnek olarak oksijeni düşünelim. Oksijen, paramanyetik gazlardan biridir ve Curie yasasına da uymaktadır. 20 °C'de oksijenin manyetik alınganlığı $\chi = 1.08 \times 10^{-4}$ emu/g Oe'dir. Burada, oksijenin molekül şeklinde olduğundan (2.64) eşitliğinde A atomik ağırlığının yerine M' moleküler ağırlığını yazarız;

$$\mu = \left(\frac{3M'kT\chi}{N} \right)^{1/2} \text{ ve molekül başına } \mu;$$

$$\mu = \left[\frac{3(32)(1.38 \times 10^{-16} \text{ erg / deg})(293)(1.08 \times 10^{-4} \text{ emu / gOe})}{6.02 \times 10^{23}} \right]^{1/2} = 2.64 \times 10^{-20} \text{ erg / Oe}$$

$$\mu = \frac{2.64 \times 10^{-20}}{0.927 \times 10^{-20}} \mu_B = 2.85 \mu_B$$

Ağır atomlar veya moleküller, bir çok elektron içerirler ve bu elektronların herbirinin yörüngesel momentleri ve spin momentleri vardır, momentlerin bir çoğu birbirini yok eder ve sadece birkaç Bohr magnetonunun net manyetik momenti kalır.

Varsayımımızın doğru olup olmadığını kontrol etmek için, x değerini hesaplayabiliriz. Alınanlık ölçümlerinde H hemen hemen 10.000 Oe'dir. Oda sıcaklığında;

$$x = \frac{\mu H}{kT} = \frac{(2.64 \times 10^{-20} \text{ erg / Oe})(10^4 \text{ Oe})}{(1.38 \times 10^{-16} \text{ erg / deg})(293)} = 0.0065$$

elde edilmiştir. Görüldüğü gibi x değeri oldukça küçüktür ve böylece Langevin fonksiyonu $L(x)$, $x/3$ ile değişmektedir.

Paramanyetizmanın Langevin kuramı, Curie yasasına neden olur, ancak birçok paramagnet bu yasaya uymamakta olup daha genel olan Curie-Weiss yasasına uymaktadır.

$$\chi = C/(T - \theta) \tag{2.66}$$

Weiss, momentlerin bir diğeriyle etkileşebileceğini varsayarak bu etkileşmeyi uygulanan H alanına ek olarak moleküler alan H_m terimleri ile ifade etmiştir. Moleküler alanın bazı yollarla metalde mıknatıslanma oluşturduğunu düşünmüştür.

Weiss, moleküler alanın şiddetinin mıknatıslanma ile doğrudan orantılı olduğunu varsaymıştır;

$$H_m = \gamma M \quad (2.67)$$

Burada γ moleküler alan sabitidir. Buradan, malzeme içinde toplam alan;

$$H_t = H + H_m \quad (2.68)$$

Curie yasası aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\chi = M/\rho H = C/T$$

Bu eşitlikte, H yerine H_t alırsak;

$$\frac{M}{\rho(H + \gamma M)} = \frac{C}{T}$$

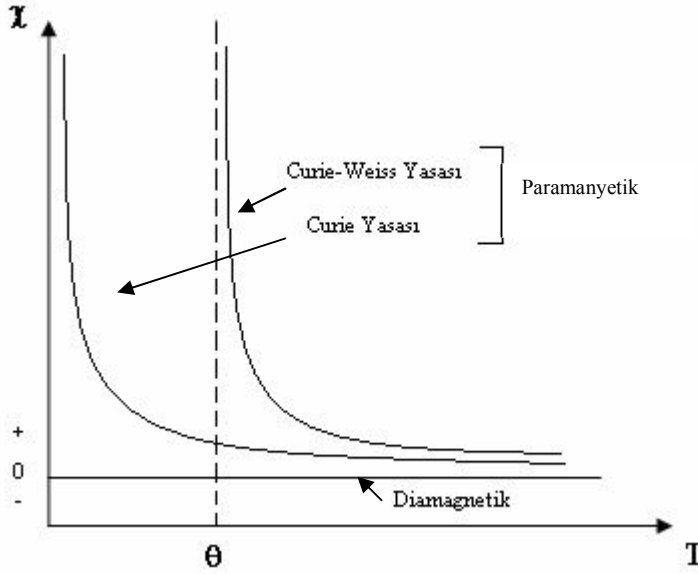
Buradan M'yı çekersek;

$$M = \frac{\rho C H}{T - \rho C \gamma}$$

eşitliği elde edilir ve bu eşitliği, Curie yasasında yerine yazarsak;

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.69)$$

θ ($=\rho C \gamma$), moleküler alan sabiti ile orantılı olduğundan, etkileşme kuvvetinin bir ölçüsüdür. Malzemeler için $\theta = \gamma = 0$ eşitliği sağlanırsa, malzeme Curie yasasına uymaktadır.



Şekil 2.10 Paramanyetik ve diamanyetik malzemeler için mutlak sıcaklık T ile χ manyetik alınganlığın değişimi

Şekil 2.10 paramanyetik ve diamanyetik malzemeler için, χ 'in T ile değişimini göstermektedir. Paramagnetler için $1/\chi$ 'in T'ye göre değişimini çizecek olursak, düz bir çizgi şeklinde olacaktır ve bu çizgi başlangıç noktasından geçecektir (Curie davranışı) ya da $T = \theta$ değerinde sıcaklık ekseninde kesişecektir (Curie-Weiss davranışı). Curie-Weiss yasasına uyan iki paramanyetik malzemenin verileri, Şekil 2.11'de gösterilmiştir ve θ 'nın artı ve eksi, her iki değeri için de elde edilmiştir; MnCl_2 için θ artı, FeSO_4 için θ eksi işaretlidir. Birçok paramagnet 10 K veya daha az sıcaklıklarda çok küçük θ değerlerinde Curie-Weiss yasasına uymaktadır. θ 'nın artı değeri için, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi uygulanan alana bir de moleküler alan eklenmiştir ve buradan manyetik moment uygulanan alana ve moleküler alana paralel olarak yönelmiştir yani χ moleküler

alan uygulanmadığı zamanki değerinden daha büyüktür. Eğer θ eksi işaretli ise, moleküler alan uygulanan alana karşı olacaktır ve χ azalacaktır.

Bir atom veya iyonun, serbest uzayda manyetik momenti ;

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g \mu_B \vec{J} \quad (2.70)$$

olur. Burada;

$\hbar \vec{J}$: Toplam açısal momentumu,

$\hbar \vec{L}$: Yörünge açısal momentumu,

$\hbar \vec{S}$: Spin açısal momentumu,

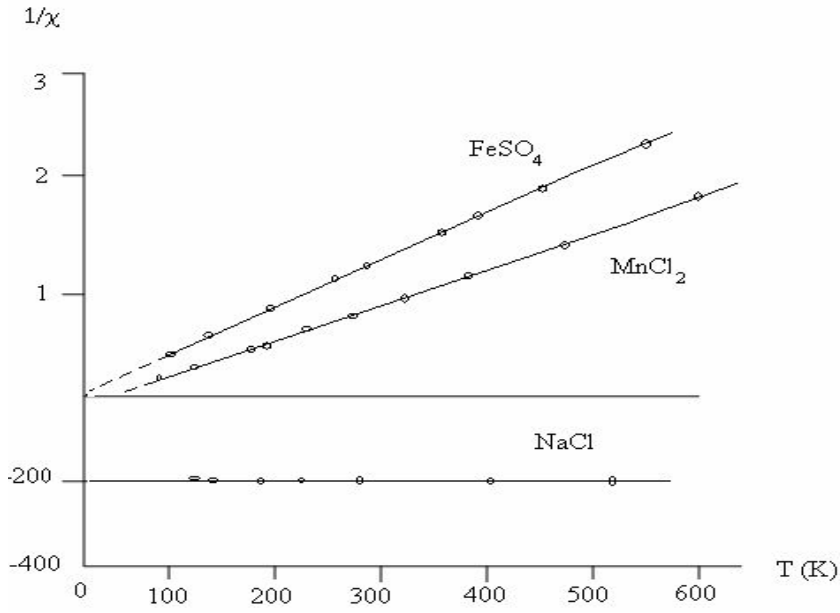
γ : Manyetik momentin açısal momentuma oranı olan jromanyetik oran,

μ_B : Bohr magnetonu,

g : Landé-g faktörü ya da spektroskopik yarıma faktörüdür.

Serbest bir atom veya iyon için J, L ve S değerleri Hund Kuralları yardımıyla bulunabilir. Hund kuralları:

- 1) Toplam spin S'in en büyük değerini Pauli Dışarlama İlkesi belirler.
- 2) L yörüngesel açısal momentumunun en büyük değerini S değeri belirler.
- 3) Toplam açısal momentum, kabuk yarıdan az dolu ise $J=|L - S|$; yarıdan fazla dolu ise $J=|L + S|$; tam veya yarı dolu ise $L = 0 \quad J = S$ olur.



Şekil 2.11 İki paramanyetik ve bir diamanyetik bileşiğin manyetik alınganlığının sıcaklıkla değişimi

Bir atom manyetik alan içine yerleştirildiğinde, manyetik moment ile manyetik alan arasındaki etkileşme sonucunda, enerji düzeylerinde yarılma gözlenir ve kuantumlu enerji düzeyleri;

$$E = m_J g_J \mu_B B \quad (2.71)$$

şeklinde ve bu denklemden m_J , manyetik kuantum sayısı olup, $-J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$ şeklinde $2J+1$ tane değer alır. Yörüngesel açısal momentumun sıfır olduğu tek bir spin durumu alırsak;

$$L = 0, S = \frac{1}{2} \Rightarrow J = L + S = \frac{1}{2}$$

$m_J = \pm \frac{1}{2}$ 'dir. Bu değerler, (2.71) eşitliğinde kullanılırsa;

$$E = \pm \mu_B B$$

olur ve bu eşitlik, enerji düzeylerinin manyetik alanda yarılmaya uğradığını göstermektedir.

Burada uygulanan manyetik alan z doğrultusundadır. Elektronun manyetik momenti spinle zıt yönlü olduğundan;

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{S} \quad (2.72)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, düşük enerji düzeyinde uygulanan manyetik alana paralel bir manyetik moment oluşmaktadır. Böylece iki spin düzeyine sahip bir sistem elde edilir yani bu manyetik iyonun Zeeman yarılmasına göre iki enerji düzeyi vardır. Alt düzeyde bulunan atom sayısı N_1 , üst düzeyde bulunan atom sayısı N_2 , toplam atom sayısı $N = N_1 + N_2$ olmak üzere, alt düzeyde ve üst düzeyde bulunma olasılıkları;

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{\mu_B B / kT}}{e^{\mu_B B / kT} + e^{-\mu_B B / kT}} \quad (\text{Alt düzey}) \quad (2.73)$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\mu_B B / kT}}{e^{\mu_B B / kT} + e^{-\mu_B B / kT}} \quad (\text{Üst düzey}) \quad (2.74)$$

eşitlikleri ile verilmektedir. Alt düzey ve üst düzey doluluk oranları Şekil 2.12'de gösterilmektedir. Sistem termodinamik dengede iken, nüfuslanmalar (N_1 ve N_2) birbirine eşittir. Bütün olasılıkların toplamı 1 olmalıdır. Sıcaklık arttıkça, uyarılmış düzeylere çıkma olasılığı artmaktadır ve düşük sıcaklıklara gidildikçe, taban durumu tercih edilmektedir.

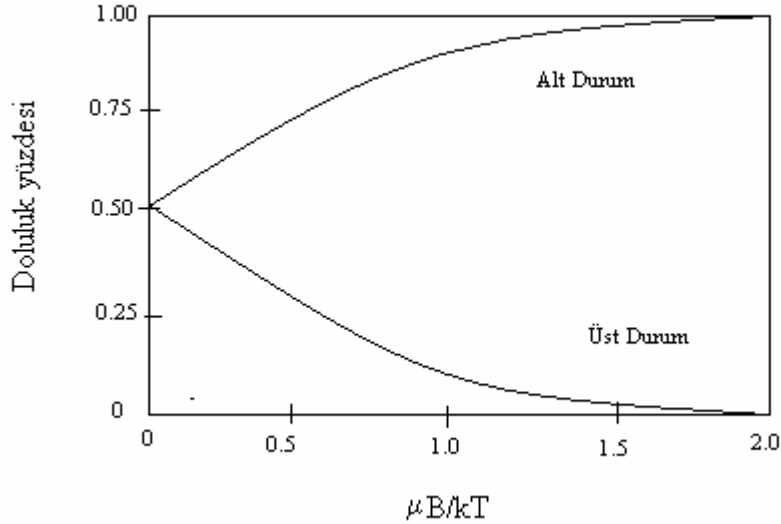
Üst düzeye ait manyetik momentin, manyetik alan doğrultusundaki izdüşümü $-\mu$, alt düzeyin ki ise $+\mu$ 'dür. Buna göre birim hacimde N atom bulunduran bir sistemin mıknatıslanması;

$$M = N_1\mu + N_2(-\mu) \Rightarrow M = (N_1 - N_2)\mu \quad (2.75)$$

eşitliği ile verilir. (2.73) ve (2.74) eşitliğinden N_1 ve N_2 'yi (2.75) eşitliğinde yerine yazarsak ve $x = \frac{\mu_B B}{kT}$ alırsak;

$$M = \mu N \left(\frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \right) = \mu N \tanh x \quad (2.76)$$

olarak elde edilir.



Şekil 2.12 B manyetik alanda T sıcaklığında dengede olan iki düzeyli bir sistemin doluluk oranları (Manyetik moment iki eğri arasındaki fark ile orantılı olur)

Klasik kuramdan bulunan $L(x)$ ile $\tanh x$ birbirinden farklıdır. $x \ll 1$ yaklaşımında her iki fonksiyon karşılaştırılırsa; $x \ll 1$ için $\tanh x \approx x$ olur ve;

$$M \cong \left(\frac{N\mu_B^2}{k} \right) \frac{B}{T} \quad (2.77)$$

$$\chi = \left(\frac{N\mu_B^2}{k} \right) \frac{1}{T} \quad (2.78)$$

eşitlikleri elde edilir. Manyetik alınganlık için bulunan (2.78) bağıntısı, Curie yasası formundadır fakat klasik yaklaşımdan 1/3 kat kadar farklıdır.

Mıknatıslanma en genel olarak, Brillouin fonksiyonu ile verilmektedir. Burada saf spin manyetizmasını yani yörüngesel açısal momentumu sıfır olarak alıyoruz;

$$M = Ng_J J \mu_B B_J(x) \quad (2.79)$$

Burada $B_J(x)$, toplam açısal momentuma bağlı olan Brillouin fonksiyonu ve $x = \frac{g_J J \mu_B B}{kT} = \frac{\mu_B B}{kT}$, dir ve buradan en genel olarak Brillouin fonksiyonu;

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\frac{(2J+1)x}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (2.80)$$

olarak elde edilir. Brillouin fonksiyonu bazı özel durumlar için yazılırsa; $J = \frac{1}{2}$ için;

$$B_{\frac{1}{2}}(x) = \coth 2x - \coth x \quad (2.81)$$

olur. Zayıf alan, yüksek sıcaklık yaklaşımını uygularsak, $x \ll 1$ için;

$$B_{J/2}(x) \cong 2 \left[\frac{1}{2x} + \frac{2x}{3} \right] - \left[\frac{1}{x} + \frac{x}{3} \right] \cong x \quad (2.82)$$

olarak elde edilir.

Bu yaklaşımlar altında paramanyetik mıknatıslanma;

$M = NgJ\mu_B B_J(x)$ ve bu denklemde $x = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}$ eşitliğini yerine koyarsak;

$$M = NgJ\mu_B \frac{gJ\mu_B B}{k_B T} \Rightarrow M = \frac{Ng^2 J^2 \mu_B^2 B}{k_B T} \quad (2.83)$$

eşitliği elde edilir. (2.78) eşitliğinde, J^2 yerine $\frac{J(J+1)}{3}$ alınır mıknatıslanma;

$$M = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2 B}{3k_B T} \quad (2.84)$$

eşitliği ile verilir. Manyetik alınganlık ise;

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{NJ(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.85)$$

olur. Buradan Curie sabiti;

$$C = \frac{Ng_J^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} \quad (2.86)$$

olarak elde edilir ve bu eşitliğe Curie yasası adı verilir. Bohr magnetonunun etkin sayısı, p ile gösterilir ve;

$$p^2 = g_J^2 J(J+1) \quad (2.87)$$

bağıntısı ile verilir. O halde bu eşitlik (2.81) eşitliğinde yerine konulursa;

$$C = \frac{Np^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad (2.88)$$

eşitliği elde edilir ve bu, hesaplanan p değeridir. Deneysel olarak p'yi bulmak için ise; örneğimize manyetik alan uygularız ve bu alana göre tepkisini ölçeriz. $1/\chi$ 'in T'e göre değişimini çizeriz ve grafiğin eğimi bize Curie sabitini verecektir. Elde ettiğimiz bu C değeri ile (2.88) eşitliğinden p'yi elde ederiz. Sistemin temel düzeyi bilinirse J, L ve S değerlerinden gidilerek p_h hesaplanabilir. $p_h \sim p_d$ olursa, manyetik momente katkının sadece spin açılal momentumundan geldiğini görürüz.

Bohr magnetonu, manyetik momentin etkin değerini ile orantılıdır ve bu;

$$\langle \vec{m} \rangle^{1/2} = p\mu_B \quad (2.89)$$

bağıntısı ile verilir.

2.6.1 Metallerde Paramanyetizma

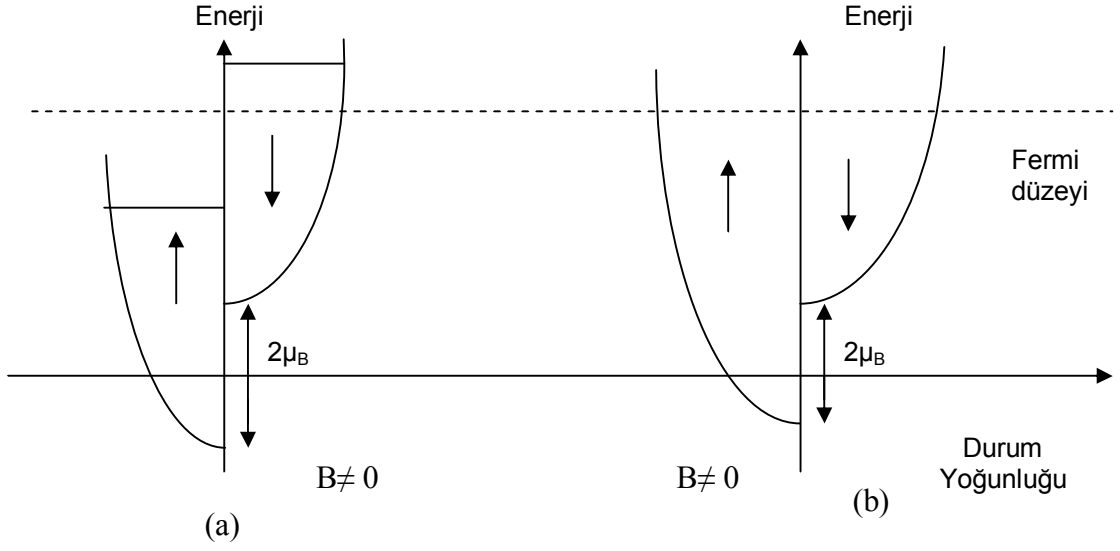
Klasik serbest elektron teorisi, iletkenlik elektronlarının paramanyetik alınganlığını tam olarak açıklayamamaktadır. Her elektron, büyüklüğü μ_B 'e eşit olan manyetik momente sahiptir ve $M = \frac{N\mu_B^2 B}{kT}$ bağıntısına uygun olarak her elektronun metalin mıknatıslanmasına katkı sağlaması beklenir. Ancak ferromanyetik malzemelerin dışında çok güçlü manyetik özellik göstermeyen paramanyetik metallerin mıknatıslanma deneyleri yapıldığında, mıknatıslanmanın sıcaklıktan bağımsız olduğu görülür ve ölçülen mıknatıslanma, hesaplanan mıknatıslanmanın %1'i kadardır. Dolayısıyla paramanyetik malzemelerde, toplam elektron sayısının 0.01 kadarlık bir bölümü manyetik alınganlığa katkıda bulunacaktır. Paramanyetik malzemelerde, manyetik alanla manyetik moment birbirine paralel olduğundan uygulanan manyetik alanla manyetik moment değeri değişmemektedir.

Metallerde manyetik alan uygulanmadığında, eşit sayıda yukarı ve aşağı yönlü spinlere sahip iletim elektronları, Fermi enerji düzeyinin altındaki yörüngeleri doldururlar. Dolayısıyla manyetik alan uygulandığında spinler, yönlerini değiştirme olanağına sahip değildirler. Sadece fermi dağılımının en üstünde $k_B T$ aralığındaki elektronların spinleri, manyetik alan yönünde değişebilirler; elektronların T/T_F kadarlık bir bölümü, manyetik alınganlığa katkıda bulunacaktır. Buna göre mıknatıslanma;

$$M \approx N \left(\frac{T}{T_f} \right) \frac{\mu_B^2}{kT} B \approx \frac{N\mu_B^2}{kT_f} B \quad (2.90)$$

şeklinde sıcaklıktan bağımsız olur.

Serbest bir elektron gazının, $T \ll T_F$ yani $k_B T \ll \epsilon_F$ bölgesinde paramanyetik alınganlığını bulmaya çalışalım:



Şekil 2.13 Mutlak sıfırda Pauli paramanyetizması a. Manyetik alan uygulandığında oluşan kararsız durum b. Elektronların düzenlenmesi ile kararlı hale gelen son durum. Manyetik alan uygulandığında spini yukarı yönelmiş elektronların fazla olduğu görülmektedir

Manyetik momentleri manyetik alana paralel elektronların, mutlak sıfırda yoğunluğu;

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B}^{\epsilon_F} d(\epsilon) f(\epsilon) D(\epsilon + \mu_B) = \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F} d(\epsilon) f(\epsilon) D(\epsilon) + \frac{1}{2} \mu_B D(\epsilon_F) \quad (2.91)$$

olur. Burada;

$\frac{1}{2} D(\epsilon + \mu_B)$: Bir yöndeki spin yörüngeleri yoğunluğu olup, enerjinin $-\mu_B$ kadar

azalmış olduğu hesaba katılarak yazılmıştır,

ϵ : Enerji,

ϵ_F : Fermi enerjisi,

μ_B : Bohr magnetonu,

$D(\epsilon_F)$: Fermi durum yoğunluğudur.

Benzer şekilde manyetik momentleri, alana paralel zıt yönlü elektronların yoğunluğu;

$$N_- = \frac{1}{2} \int_{\mu_B}^{\varepsilon_f} d(\varepsilon) f(\varepsilon) D(\varepsilon - \mu_B) = \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon_f} d(\varepsilon) f(\varepsilon) D(\varepsilon) - \frac{1}{2} \mu_B D(\varepsilon_F) \quad (2.92)$$

olur. Manyetizasyon;

$$M = \mu_B (N_+ - N_-) = \mu^2 B D(\varepsilon_F) \quad (2.93)$$

şeklindedir.

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \text{ ve toplam elektron sayısı } N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi k_f^3}{3}\right) \cdot 2 \text{ ve bu iki eşitliği}$$

kullanarak;

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \quad (2.94)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten ise;

$$N = (\varepsilon_f)^{3/2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{V}{3\pi^2}\right) \quad (2.95)$$

elde edilir ve $C = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{V}{3\pi^2}\right)$ kabul edilirse;

$$N = C(\varepsilon_f)^{3/2} \quad (2.96)$$

eşitliği elde edilir ve birim enerji aralığındaki durum yoğunluğu;

$$D(\varepsilon_f) = \frac{dN}{d\varepsilon} \quad (2.97)$$

olduğuna göre (2.96) eşitliğinin integrali alınarak elde edilen sonuç ve (2.97) eşitliği, (2.93) eşitliğinde yerine yazılırsa mıknatıslanma;

$$M = \frac{3}{2} \frac{N\mu^2 B}{k_B T_f} \quad (2.98)$$

olarak elde edilir. Manyetik alınganlık ise;

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{N\mu_B^2}{k_B T_f} \quad (2.99)$$

olur ve görüldüğü gibi mıknatıslanma ve manyetik alınganlık sıcaklıktan bağımsız olarak elde edilir.

2.7 Ferromanyetizma

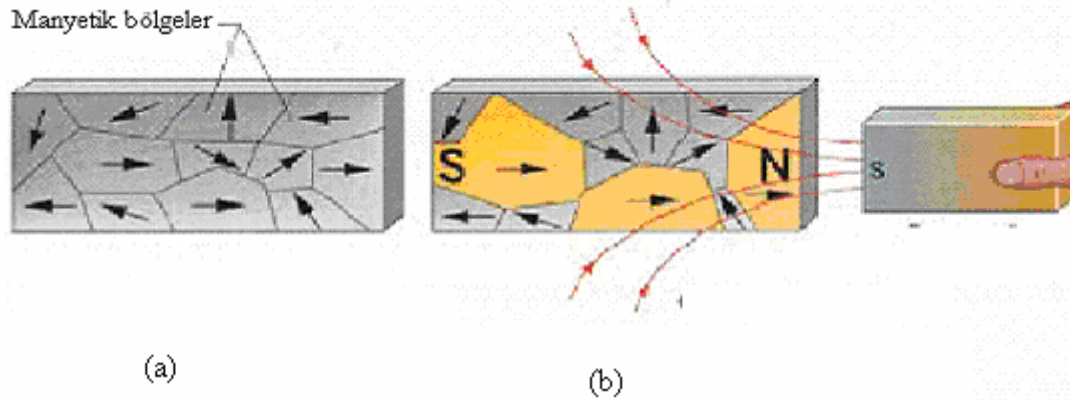
Net bir manyetik momente sahip, manyetik alan tarafından kuvvetli bir şekilde mıknatıslanan ve Curie sıcaklığı altında kalıcı manyetik özelliğe sahip olan malzemelere ferromanyetik malzemeler denir.

Ferromanyetik malzemelerde, manyetik alınganlık artı işaretlidir ve paramanyetizmanın manyetik alınganlık değerinden çok daha büyüktür. Ferromanyetik malzemelerin özellikleri, malzeme içindeki manyetik bölgelerin özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Bu manyetik bölgeler, mikron boyutlarından 1 mm boyutlarına kadar değişebilmektedir. Her manyetik bölgede 10^{15} veya 10^{16} civarında atom bulunmaktadır. Dış manyetik alan yokluğunda bile, elektron spinlerinden dolayı ferromanyetik malzemelerin manyetik momentleri belirli doğrultulara yönelmişlerdir. Bir bölgede bulunan atomların momentlerinin eşleşmesi sonucu, o bölgeye özgü net bir moment oluşur. Birbirine komşu olan bölgeler arasında, 100 atomdan oluşan bölge duvarlarının var olduğu kabul edilir. Dış manyetik alanın yokluğunda, bölgeler içinde kalan manyetik momentlerin her biri ayrı doğrultulara yönelebilir. Bölgeler içindeki manyetik momentlerdeki bu rastgele düzenlenim, malzemenin net mıknatıslanmasının sıfır olduğunu gösterir.

Ferromanyetik malzeme, bir dış manyetik alan içine konulursa, duvarlarla ayrılmış manyetik momentler bölge duvarlarını da genişletecek şekilde manyetik alana paralel olmaya çalışırlar (Şekil 2.14). Bunun sonucunda, toplam mıknatıslanma artmaya başlar. Demir, kobalt, nikel ve bu elementlerin alaşımları ferromanyetik özellik göstermektedirler.

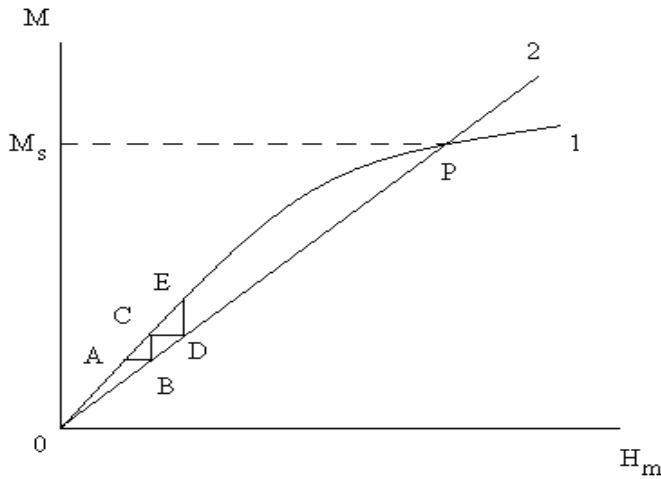
Ferromanyetik malzemeler, ısıtıldıklarında Curie sıcaklığının üzerinde faz değiştirirler. Curie sıcaklığı (T_c), kalıcı mıknatıslanmanın kaybolduğu sıcaklıktır. Ferromanyetik malzemeler, Curie sıcaklığının altında, düzenli ferromanyetik özellik gösterirken; Curie sıcaklığının üzerinde, ferromanyetik özelliklerini kaybederler ve düzensiz paramanyetik özellik gösterirler.



Şekil 2.15’de 1 no’lu eğride gösterildiği gibi, malzeme paramanyetik bir malzemeymiş gibi mıknatıslanmanın, sabit sıcaklıkta alanla arttığı varsayılmıştır ve malzemeye etkiyen bu alan, moleküler alan (H_m) olarak tanımlanmıştır. Bu alan, manyetik momentleri paralel olmaya zorlayacaktır ve mıknatıslanma ile orantılı bir şekilde olacaktır.

$$H_m = \gamma M_s \quad (2.100)$$

Burada γ , moleküler alan katsayısı, M ise mıknatıslanmadır. Şekil 2.15’de 2 no’lu eğri bu eşitliğin eğrisidir ve bu eğrinin eğimi $1/\chi$ ’dir. Bu iki eğrinin kesişim noktası, moleküler alanın oluşturduğu mıknatıslanmayı göstermektedir. Başlangıç noktasındaki kesişim, kararsız durumu, P noktasındaki kesişim ise, uygulanan alanın yokluğunda malzemenin kalıcı mıknatıslanmasının gözlendiği kararlı durumu tanımlamaktadır. Eğer $M = A$ ise, ikinci eğride $H_m = B$ olur ve bu alanın etkisi C mıknatıslanmasını oluşturacaktır ve bu şekilde M mıknatıslanması A, C, E değerlerinden P değerine yani kalıcı mıknatıslanma değerine kadar ulaşacaktır ve malzeme bu noktada ferromanyetikdir. (2.100) eşitliğinde bu değer M_s ile gösterilmiştir.



Şekil 2.15 Moleküler alan ile kalıcı mıknatıslanma

Değişen sıcaklıklarda, bu davranışın ve M_s mıknatıslanmasının nasıl değişeceğini ve hangi sıcaklıkta malzemenin paramanyetik olacağını öğrenmeye çalışalım. Bu soruların yanıtını bulmak için, paramanyetizma teorisinde olduğu gibi H_m yerine $x = \frac{\mu H}{kT}$ alınırsa, mıknatıslanma Langevin fonksiyonundan;

$$\frac{M}{M_0} = L(x) = \coth(x) - \left(\frac{1}{x}\right) \quad (2.101)$$

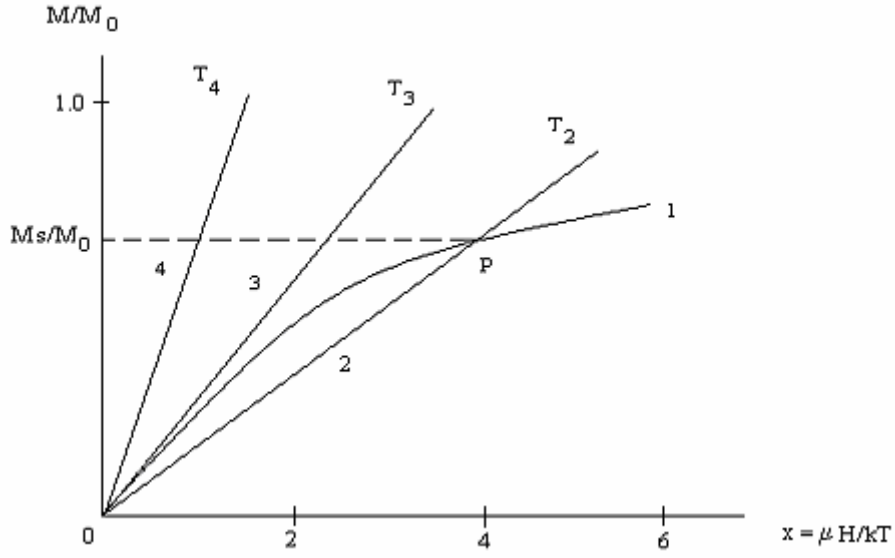
olarak elde edilir. Uygulanan manyetik alan sıfır ise;

$$x = \frac{\mu H_m}{kT} = \frac{\mu \gamma M}{kT} \quad (2.102)$$

olur ve bu eşitliği M_0 ile çarpıp bölersek;

$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{kT}{\mu \gamma M_0} \right) x \quad (2.103)$$

eşitliğini elde ederiz. $\frac{M}{M_0}$, x 'e bağlı çizgisel bir fonsiyondur ve eğimi mutlak sıcaklıkla orantılıdır. Şekil 2.16'da 1 eğrisi Langevin fonksiyonudur ve 2 eğrisi ise T_2 sıcaklığı için, (2.103) eşitliğinin eğrisidir. Sıcaklık T_2 değerinden arttıkça, eğri 2 konumuna doğru değişir ve bu değişim, P noktasındaki kesişmeye yani kararlı durumun olduğu noktaya neden olur. T_3 sıcaklığında, eğri 3 konumuna geldiğinde, kalıcı mıknatıslanma kaybolur. T_3 sıcaklığı, T_c Curie sıcaklığına eşittir. Daha yüksek bir T_4 sıcaklığında, malzeme paramanyetik yapıya geçer.



Şekil 2.16 Kalıcı mıknatıslanmada sıcaklığın etkisi (1 eğrisi Langevin fonksiyonunun eğrisidir)

3 numaralı eğrinin eğimi ve Langevin eğrisinin başlangıçtaki eğimi, birbirine eşit ve $1/3$ 'tür. (2.103) eşitliğinin eğimini olan $\frac{kT}{\mu\gamma M_0}$ eşitliğinde, T yerine T_c yazarsak ;

$$\frac{kT_c}{\mu\gamma M_0} = \frac{1}{3} \quad (2.104)$$

Buradan da;

$$T_c = \frac{\mu\gamma M_0}{3k} \quad (2.105)$$

Curie sıcaklığı elde edilir. Langevin eğrisinde doğrunun eğimi, herhangi bir T sıcaklığındaki moleküler alanı ifade eder;

$$\frac{kT}{\mu\gamma M_0} = \frac{T}{3T_c} \quad (2.106)$$

Bu eşitlikteki eğim, P noktası ile Langevin eğrisinin kesişmesine, buradan da M_s / M_0 değerinin oluşmasına neden olur ve M_s / M_0 ile T / T_c orantılıdır. Bu orana bağlı olarak, farklı M_0 ve T_c değerlerine sahip olan tüm ferromanyetik malzemeler, her T / T_c değeri için aynı M_s / M_0 değerine sahip olacaklardır.

Langevin teorisinde ise, durum farklıdır. Birim hacim başına n tane atom olduğunu düşünelim. Fakat sıcaklıkla ısısal genleşme olacağından, n atom sayısı değişecektir. Buradan, farklı sıcaklıklarda, atom sayıları değiştiğinden M/M_0 değerleri tamamen karşılaştırılmaz. Burada, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mıknatıslanma ile ilgilendiğimizden dolayı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yoğunluğu bilmemiz gerekmemektedir ve mıknatıslanma için, gram başına manyetik momenti veren mıknatıslanmanın (σ) kullanılması daha doğal olacaktır (Cullity 1972).

Eğer gram başına atom sayısı n_g ve alan yönünde manyetik momentin ortalama değeri $\bar{\mu}$ ise;

$$\frac{n_g \bar{\mu}}{n_g \mu} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \coth x - \frac{1}{x} \quad (2.107)$$

eşitliği yazılabilir. Ferromanyetik malzeme için; σ_0 , 0 K'deki ve σ_s , T K'deki doyma mıknatıslanmalarıdır. Bütün malzemeler aynı T / T_c değeri için, aynı σ_s / σ_0 değerine sahiptirler ve bu durum Langevin teorisi ile uyum içersindedir. σ ve M değerleri arasındaki bağıntı;

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = \frac{M_s/\rho_s}{M_0/\rho_0} = \frac{M_s\rho_0}{M_0\rho_s} \quad (2.108)$$

eşitliği ile verilmektedir ve burada ρ_0 , 0 K'deki ve ρ_s ise T K'deki yoğunluklardır. M 'den σ 'ya değişim, moleküler alan sabiti γ içinde bir değişime neden olur;

$$H_m = \gamma M = \gamma \rho (M/\rho) = (\gamma \rho) \sigma \quad (2.109)$$

ve buradan, moleküler alan sabiti $\gamma \rho$ olur ve (2.105) eşitliğinde ve (2.106) eşitliğinde moleküler alan sabitini yerine koyarsak Curie sıcaklığı;

$$T_c = \frac{\mu \gamma \rho \sigma_0}{3k} \quad (2.110)$$

olur ve (2.106) eşitliği ile verilen eğim ise;

$$\frac{kT}{\mu \gamma \rho \sigma_0} = \frac{T}{3T_c} \quad (2.111)$$

olarak değişir. (2.103) eşitliği ise buradan;

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{kT}{\mu \gamma \rho \sigma_0} \right) x = \left(\frac{T}{3T_c} \right) x \quad (2.112)$$

eşitliği ile verilir.

Weiss'in teorisi geliştirilmiş ve göreceli mıknatıslanmaya sahip olan bir örnek üzerinde moleküler alan etkisi, kuantum mekaniksel bir Brillouin fonksiyonu $B_J(x')$ ile tanımlanmıştır. Mıknatıslanma terimleri;

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x'\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x'}{2J} \quad (2.113)$$

eşitliği ile verilir ve burada $x' = \mu_B H/kT$ 'dir. Moleküler alanı gösteren doğru ise;

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{kT}{\mu_H \gamma \rho \sigma_0}\right) x' \quad (2.114)$$

eşitliği ile verilir. Brillouin fonksiyonunun başlangıç noktasındaki eğimi $(J+1)/3J$ 'dir ve buradan Curie sıcaklığı;

$$T_c = \left(\frac{\mu_H \gamma \rho \sigma_0}{k}\right) \left(\frac{J+1}{3J}\right) = \frac{g(J+1)\mu_B \gamma \rho \sigma_0}{3k} \quad (2.115)$$

eşitliği ile verilir ve bu eşitliği, (2.114) eşitliğinde yerine yazarsak moleküler alan doğru denklemi;

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{J+1}{3J}\right) \left(\frac{T}{T_c}\right) x' \quad (2.116)$$

olur. (2.113) ve (2.116) eşitliklerinin eğrilerinin kesişiminden, T/T_c 'nin bir fonksiyonu olarak σ_s/σ_0 kalıcı mıknatıslanmanın grafiği elde edilebilir. Her bir J değeri için farklı bir değer elde edilir. Özel olarak $J = 1/2$ için, (2.113) ve (2.114) eşitlikleri sırasıyla;

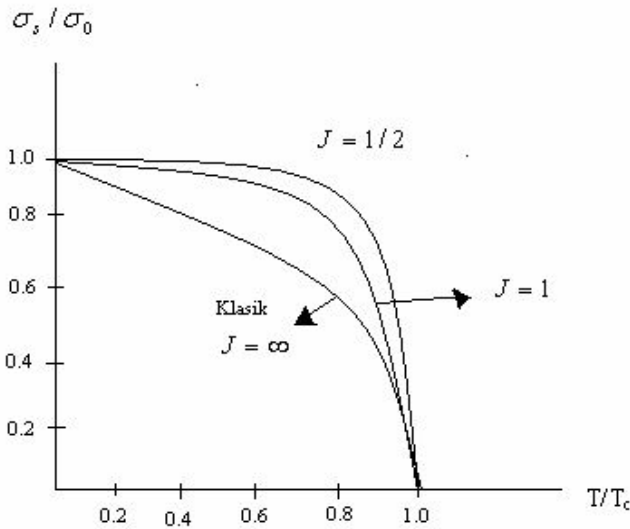
$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \tanh x' \quad (2.117)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{x'} \quad (2.118)$$

olur ve bu denklemleri birbirine eşitlersek;

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = \tanh \left(\frac{\sigma_s/\sigma_0}{(T/T_c)} \right) \quad (2.119)$$

eşitliği elde edilir ve burada $\tanh \left(\frac{\sigma_s/\sigma_0}{(T/T_c)} \right)$ değeri için $y = \sigma_s/\sigma_0$ ve $x = T/T_c$ alınırsa bu eşitlik, $y = \tanh(y/x)$ şeklinde düşünebilir ve buradan da σ_s/σ_0 , T/T_c 'nin bir fonksiyonu olarak çözümlenebilir. $J = 1$ ve $J = 1/2$ için kuramsal $(\sigma_s/\sigma_0)-(T/T_c)$ eğrileri Şekil 2.17'de verilmiştir ve elde edilen değerler deneysel sonuçlarla yakın çıkmıştır (Cullity 1972).



Şekil 2.17 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak doyma mıknatıslanması eğrileri

Eğer $J = 1/2$ ise, manyetik momente, yalnızca spinden katkı gelecektir ve Lande-g faktörü 2 olacaktır. Ferromanyetizmada, elektronların yörünge hareketlerinden katkı ya hiç yoktur ya da çok az bir katkı gelmektedir. 0 K'de her bir bölge içindeki atomların spinleri, paralel ve yukarı yönlüdür. Burada uygulanan manyetik alan sıfır ve yalnızca moleküler alan etkisi dikkate alınmıştır. Eğer bir H manyetik alanı uygulanırsa, malzemeye etkiyen toplam alan $(H + H_m)$ olacaktır ve burada $H_m = \gamma\rho\sigma$ olduğuna göre (2.102) eşitliğini;

$$x' = \frac{\mu_H(H + H_m)}{kT} = \frac{\mu_H(H + \gamma\rho\sigma)}{kT} \quad (2.120)$$

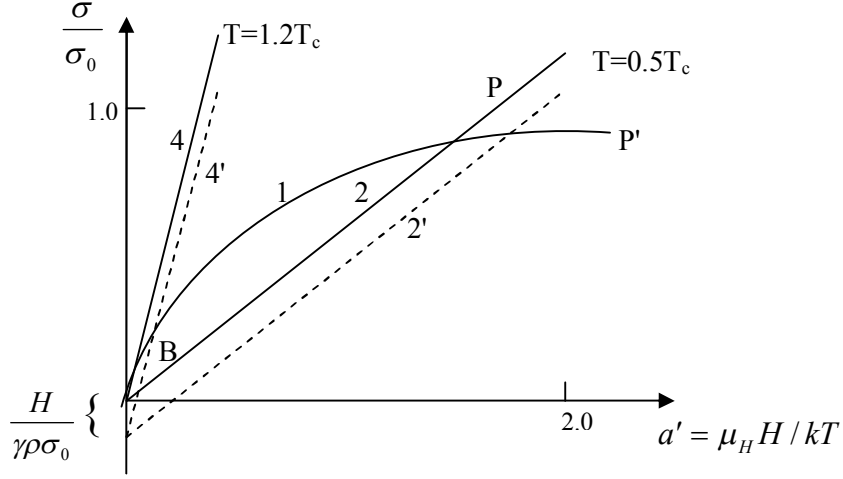
olarak ve bu eşitlikten yararlanarak;

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{kT}{\mu_H\gamma\rho\sigma_0} \right) x' - \frac{H}{\gamma\rho\sigma_0} \quad (2.121)$$

eşitliği yazılabilir. Bu, (2.114) eşitliğine paraleldir fakat uygulanan alanla orantılı olarak, $H / \gamma\rho\sigma_0$ kadar aşağı doğru kaymaktadır. Şekil 2.18'de görüldüğü gibi yalnızca moleküler alanın olduğu 2 ve 4 eğrileri, uygulanan alanla, 2' ve 4' olacak şekilde aşağı doğru $H / \gamma\rho\sigma_0$ kadar kaymıştır (Cullity 1972).

Curie sıcaklığının üzerinde, $T=1.2T_c$ için, örneğin, mıknatıslanma eğrisi ve alan çizgisinin kesişimi, başlangıç noktasından B noktasına kaymıştır ve mıknatıslanmadaki bu değişimden manyetik alınganlık hesaplanabilir. Başlangıç noktasına yakın bölge ile ilgilendiğimize göre, Brillouin fonksiyonu yaklaşık bir doğru fonksiyonu olarak alınabilir;

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{J+1}{3J} \right) x' \quad (2.122)$$



Şekil 2.18 Mıknatıslanmada uygulanan alan ve sıcaklığın etkisi (1 eğrisi $J=1/2$ için Brillouin fonksiyonunu tanımlamaktadır)

(2.122) ve (2.121) eşitliklerinden x' çekilirse ve (2.121) eşitliğinde (2.122) eşitliği yerine yazılırsa;

$$\chi = \frac{\sigma}{H} = \frac{\mu_H \sigma_0 (J+1) / 3k}{T - [\mu_H \gamma \rho \sigma_0 (J+1) / 3kJ]} \quad (2.123)$$

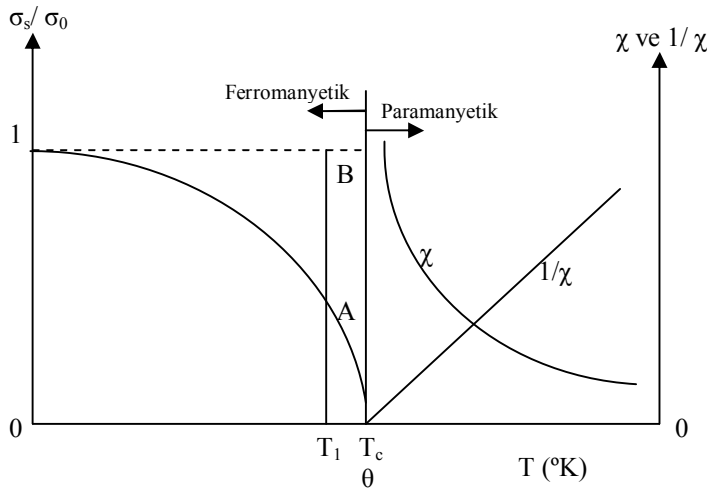
eşitliği elde edilir ve

$$C = \frac{\mu_H \sigma_0 (J+1)}{3k} \quad (2.124)$$

$$\theta = \frac{\mu_H \gamma \rho \sigma_0 (J+1)}{3kJ} \quad (2.125)$$

olduğunda (2.123) eşitliği, Curie yasasına $\chi = C/(T - \theta)$ uymaktadır. (2.115) ve (2.125) eşitlikleri aynı olup, T_c sıcaklığında kalıcı mıknatıslanmanın 0 ve θ sıcaklığında manyetik alınganlığın sonsuz olması ile özdeştir ve bu, moleküler alan teorisinden çıkarılmaktadır.

Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, örneğin oda sıcaklığında, çoğu ferromagnet içinde uygulanan alan çok güçlü olsa bile moleküler alan tarafından oluşan M_s veya σ_s kalıcı mıknatıslanmasında küçük bir artış gözlenir. Bunun sonucunda, $T = 0.5T_c$ için, Şekil 2.18'de gösterildiği gibi, bir alan uygulandığında 2 çizgisi 2' konumuna, P noktası ise P' noktasına gelir fakat buradaki artış, mıknatıslanma eğrisi bu bölgede hemen hemen yatay olduğundan çok önemli değildir.



Şekil 2.19 Curie sıcaklığının altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda mıknatıslanma ve alınganlık eğrileri

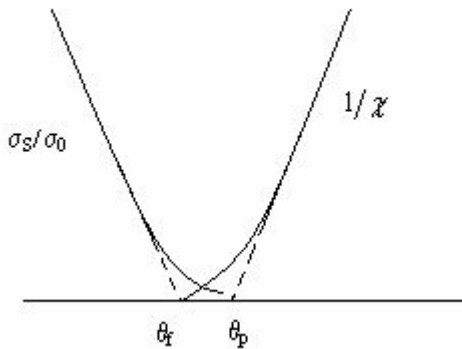
Şekil 2.19 moleküler alan kuramının sonucunu özetlemektedir. Bu şekilde $\theta = T_c$ sıcaklığında manyetik alınganlık (χ) sonsuz olurken, $1/\chi$ sıfır olur ve T_c sıcaklığında kalıcı mıknatıslanma gözlenir. Gerçekte, Curie sıcaklığı yakınlarında dikkatli ölçümler

almak çok da kolay değildir. Şekil 2.20’de gösterildiği gibi kuramdan iki tane sapma gözlenir:

1. $1/\chi$ -T eğrisi yüksek sıcaklıklarda doğrusal bir çizgi şeklindedir fakat Curie noktası yakınlarda çukurlaşmaya başlar. Doğrusal çizginin dışdeğeri, paramanyetik Curie sıcaklığı (θ_p) eksenini keser. θ_p Curie-Weiss yasasındaki θ değerine eşittir.

2. σ_s/σ_0 kalıcı mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı eğrisi, çok büyük bir açıda sıcaklık eksenini kesmez ancak küçük bir kuyruk şeklinde kıvrılır. θ_f ferromanyetik Curie sıcaklığı, eğrinin ana bölümünün dış değeri olarak tanımlanır.

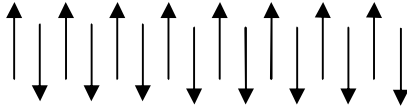
Ferromanyetik durumdan paramanyetik duruma geçisi gösteren davranış, çok net değildir. Bu geçişin belirsizliğinin spinlerden kaynaklandığı düşünülebilir. θ_p ’den daha büyük, küçük bir sıcaklık bölgesi üzerinde spinler birbirini paralel hale getirerek manyetik olarak düzenlenirler. Düzensiz spinlerin içinde düzenlenen spin demetleri var olur ve bu da gerçek bir paramanyetik malzemeyi oluşturur. θ_f ’nin altında bir alan uygulanmaksızın büyük bir bölgede spin düzenlenmesi vardır ve buda kalıcı mıknatıslanmanın olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2.20 Curie sıcaklığı yakınlarda manyetik davranış

2.8 Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemeler, bütün sıcaklıklarda küçük bir artı işaretli manyetik alınganlığa sahiptirler ve ısıtıldıklarında belli bir sıcaklıktan sonra ferromanyetik malzemeler gibi manyetik özelliklerini kaybederek paramanyetik özellik gösterirler. Spin düzenlenimlerinden dolayı dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadığında, net manyetik momentleri sıfırdır (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Antiferromanyetik malzemelerde spin yönelimleri

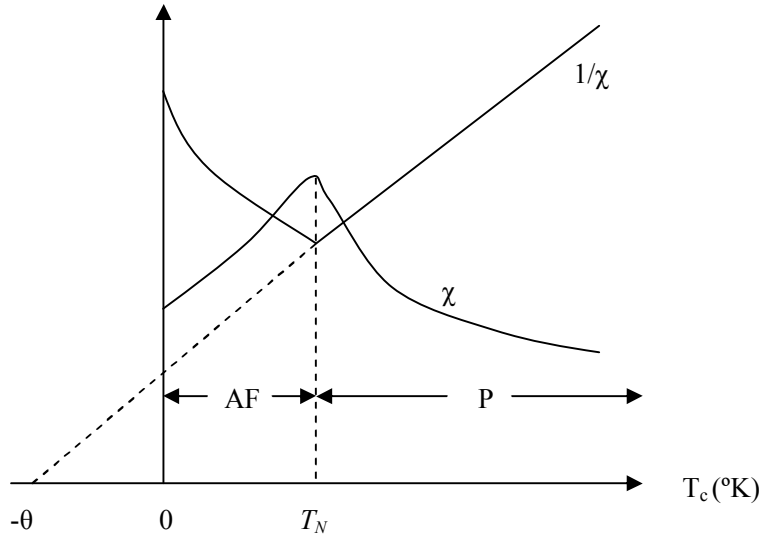
Néel 1932 yılında, Weiss'in moleküler alan teorisinden yararlanarak antiferromanyetizma teorisini açıklamıştır. Bir antiferromanyetik malzemenin alınganlıkla değişimi, Şekil 2.22'de gösterilmiştir. Burada sıcaklık azaldıkça, χ 'in arttığı ancak bir T_N kritik sıcaklığında en büyük değere ulaştığı görülmüştür. Burada T_N , Neel sıcaklığı olarak adlandırılır. Malzeme T_N sıcaklığı üzerinde, paramanyetik ve T_N sıcaklığı altında ise, antiferromanyetik özellik göstermektedir. T_N sıcaklığı, genellikle oda sıcaklığından çok daha düşük bir sıcaklıktadır ve oda sıcaklığında paramanyetik özellik gösteren bir malzeme, daha düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik özellik gösterebileceğinden, bu tür malzemelerin manyetik alınganlık ölçümlerinin çok düşük sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir. (Cullity 1972). Antiferromanyetik malzemelerin hepsi değil ancak çoğu, iyonik bileşiklerdir. Antiferromanyetik malzemeler, manyetik özelliklerinden dolayı endüstriyel öneme sahiptirler ve bu yüzden de ferromanyetik malzemelerden daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Kritik sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda, ferromanyetik malzemenin manyetik alınganlık değerini bulmak için gidilen yolda, nitekim antiferromanyetik malzemenin davranışı hakkında bir ipucu bulunmaktadır. Şekil 2.22'de $1/\chi - T$ eğrisi, T_N üzerinde doğrusal bir

çizgi şeklindedir ve bu eğri $1/\chi = 0$ değerinde, eksi sıcaklık değerine karşı gelmektedir. Bu eğrinin denklemi;

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta}{C} \Rightarrow \chi = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (2.126)$$

şeklindedir. Başka bir deyişle, θ değerinin eksi bir değer olmasına karşın malzeme Curie-Weiss yasasına uyar. θ , moleküler alan sabiti γ ile orantılıdır. Paramanyetik bölgede moleküler alan H_m , uygulanan alan (H)'a zıt yönlüdür.



Şekil 2.22 Bir antiferromanyetik malzeme için manyetik alınganlık ve $1/\chi$ 'in sıcaklıkla değişimi (AF = antiferromanyetik, P = paramanyetik)

T_N kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıkta, bir alan uygulanmaksızın ısısal enerjinin rastgele etkisinin çok küçük olmasından dolayı, momentler güçlü bir şekilde paralel zıt yönlü düzenlenmeye çalışırlar. Kristal içinde A ve B altöğülerinden oluşan ferromanyetik bir malzemedeki iki alt örgü, T_N sıcaklığının altında 0 K'e kadar paralel zıt yönlü düzenlenirler.

Bir antiferromanyetik malzemenin kalıcı mıknatıslanması yoktur, ancak çok güçlü bir alan uygulandığında bir mıknatıslanma kazanabilir. Néel sıcaklığı, Curie sıcaklığı gibi aynı rolü oynar; herbiri sıcaklık skalasını, manyetik düzenlenme bölgesinin altında ve düzensiz bölgenin (paramanyetik bölge) üzerinde olmak üzere ikiye ayırır.

Antiferromanyetizmada en basit olası moleküler alan teorisi uygulanacak olursa; manyetik iyonların örgüsü, A ve B olmak üzere iki özdeş alt örgüye ayrılır ve A alt örgüsünün en yakın komşusu B alt örgüsüdür. Burada, sadece AB yakın komşulukları arasındaki etkileşmeler göz önünde bulundurulacak ve olası ikinci yakın komşuluklar olan, AA ve BB etkileşmelerini yok sayılacaktır.

Burada H_{mA} ve H_{mB} olmak üzere iki moleküler alanla ilgileneceğiz. H_{mA} , A iyonuna etki eden, B alt örgü mıknatıslanması ile orantılı ve zıt yönlü olan moleküler alandır;

$$H_{mA} = -\gamma M_B \quad (2.127)$$

şeklinde yazılır ve burada γ moleküler alan sabiti, artı işaretli alınmıştır. Benzer şekilde B iyonun etki eden, H_{mB} moleküler alanı ise;

$$H_{mB} = -\gamma M_A \quad (2.128)$$

olur. Bu eşitlikler T_N 'nin altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda geçerlidir ve her iki durumu da göz önünde bulunduracağız (Cullity 1972).

T_N 'in üzerindeki sıcaklıklarda, paramanyetik bölgede, alınganlık için bir eşitlik yazabiliriz ve Curie yasasına göre davrandığını düşünerek, alınganlık denklemi;

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T} \quad (2.129)$$

$$MT = \rho CH \quad (2.130)$$

şeklinde yazılabilir. Burada H, malzeme üzerine etkiyen moleküler alan ve dışardan uygulanan alanın toplamı şeklinde açıklanır. Her bir alt örgü için;

$$M_A T = \rho C' (H - \gamma M_B) \quad (2.131)$$

$$M_B T = \rho C' (H - \gamma M_A) \quad (2.132)$$

eşitlikleri yazılır, burada C' her bir alt örgünün Curie sabitidir ve H ise uygulanan manyetik alandır. Bu iki eşitliği toplayarak, alan tarafından oluşan toplam mıknatıslanma ve buradan da manyetik alınganlık bulunabilir;

$$(M_A + M_B)T = 2\rho C'H - \rho C'\gamma(M_A + M_B)$$

$$MT = 2\rho C'H - \rho C'\gamma M \Rightarrow$$

$$M(T + \rho C'\gamma) = 2\rho C'H \Rightarrow$$

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{2C'}{T + \rho C'\gamma} \quad (2.133)$$

Bu eşitlik, (2.126) eşitliği ile bağlantılıdır ve buradan yararlanarak;

$$C = C' \quad \text{ve} \quad \theta = \rho C'\gamma \quad (2.134)$$

eşitliği elde edilir.

T_N 'in üzerinde bir sıcaklıkta, bir manyetik alan uygulandığı zaman, her bir örgü alanla aynı yönde mıknatıslanmış olur. Fakat her bir alt örgü, M_A ve M_B mıknatıslanmalarının, her ikisini de azaltma eğiliminde bulunarak, uygulanan alana zıt yönlü bir moleküler alan oluşturur. Buradan, moleküler alanın sıfır olduğu ideal bir paramanyetik durumun manyetik alınganlığından daha küçük manyetik alınganlık (χ) ve daha büyük bir $1/\chi$ 'in olduğu sonucuna varılır (Cullity 1972). Şekil 2.23'de bu ikisi grafiksel olarak karşılaştırılmıştır. Yine bu şekilde bir malzeme içinde, artı işaretli büyük bir moleküler alanda, χ değerinin T ile nasıl değiştiği ve Curie noktasının üzerinde malzemenin ferromanyetik yapıda olduğu gösterilmiştir.

T_N Néel sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, antiferromanyetik bölgede her bir alt örgü, diğer alt örgüler tarafından oluşan moleküler alan ile, dışarıdan bir alan uygulanmaksızın, kendiliğinden mıknatıslanır. T_N Néel sıcaklığının altında her sıcaklıkta, manyetik alan $H=0$ olduğu zaman;

$$M = M_A + M_B = 0 \quad (2.135)$$

ve

$$M_A = -M_B \quad (2.136)$$

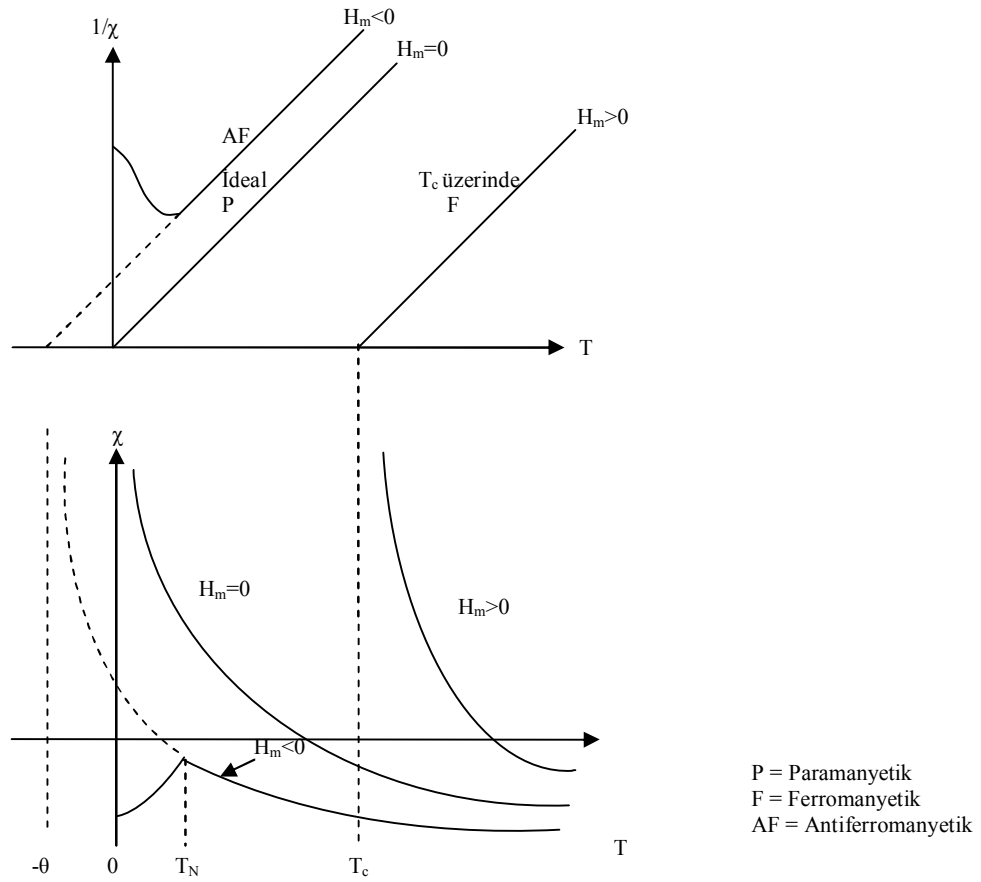
olur. T_N 'in çok küçük derecede altındaki bir sıcaklıkta, doyma etkileri T_N yakınlığında önemsiz olduğundan, M mıknatıslanmasının hala toplam alan ile orantılı olduğunu düşünebiliriz. Bu nedenle, (3.131) ve (3.132) eşitlikleri hala geçerlidir. $T = T_N$ ve $H = 0$ olduğunda (3.131) eşitliği;

$$M_A T_N = -\rho C' \gamma M_B \quad (2.137)$$

olur ve bundan dolayı ;

$$\rho C' \gamma = \theta = -(M_A / M_B) T_N = T_N \quad (2.138)$$

eşitliği elde edilir. Néel sıcaklığı, $\chi - T$ eğrisinde, χ 'nin en büyük değerine karşılık gelir ve yüksek sıcaklık alınganlık ölçümlerinde elde edilen θ değerine eşit olmalıdır.



Şekil 2.23 Curie sabiti C 'nin aynı değerleri için, H_m moleküler alanının χ manyetik alınganlığa bağlılığı (Cullity 1972)

T_N 'in altındaki sıcaklıklarda, her bir alt örgü ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi kendiliğinden mıknatıslanır ve burada mıknatıslanma, ferromanyetik malzemelerin mıknatıslanma hesabında gidilen yolla hesaplanabilir. Bir sıcaklık aralığında, σ

mıknatıslanması M'den daha kolay anlaşıldığı için, M yerine σ mıknatıslanma ifadesi tercih edilir ve A alt örgüsünün kesirli mıknatıslanması;

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_{0A}} = B(J, x') = B\left(J, \frac{\mu_B H}{kT}\right) \quad (2.139)$$

olarak yazılır ve burada B, Brillouin fonksiyonu; H ise, A alt örgüsü üzerine etki eden toplam alandır. Dışardan bir alan uygulanmadığında, B alt örgüsünden dolayı sadece moleküler alan etki edeceğinden, kalıcı mıknatıslanma;

$$H_{mA} = -\gamma M_B = \gamma M_A = \gamma \rho \sigma_A \quad (2.140)$$

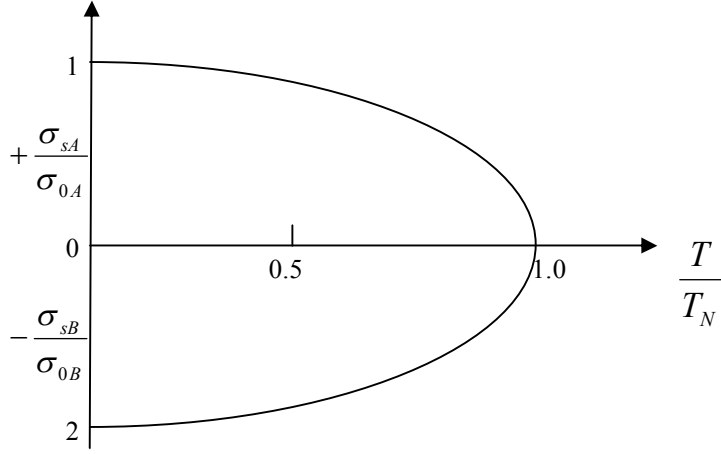
ifadesi ile verilir ve buradan, A alt örgüsünün kesirli kalıcı mıknatıslanması;

$$\frac{\sigma_{sA}}{\sigma_{0A}} = B\left(J, \frac{\mu_H \gamma \rho \sigma_{sA}}{kT}\right) \quad (2.141)$$

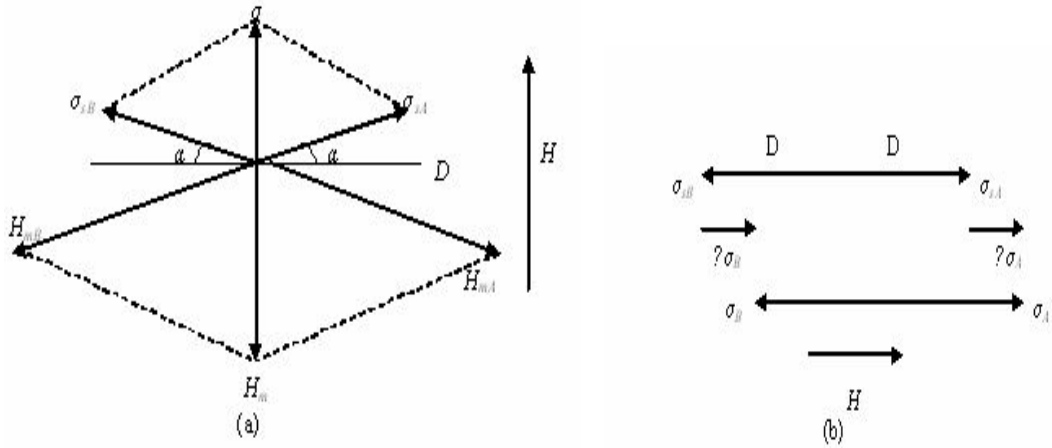
olarak ifade edilir. Benzer şekilde, B alt örgüsünün kesirli kalıcı mıknatıslanması;

$$\frac{\sigma_{sB}}{\sigma_{0B}} = B\left(J, \frac{\mu_H \gamma \rho \sigma_{sB}}{kT}\right) \quad (2.142)$$

olarak yazılır ve iki alt örgü mıknatıslanmasının çizimi Şekil 2.24'de verilmiştir.



Şekil 2.24 T_N sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda, A ve B alt örgülerin kendiliğinden mıknatıslanması



Şekil 2.25 a. Spin eksenini D 'ye dik ve b. Spin eksenini D 'ye paralel bir alan uygulandığında bir antiferromanyetik malzemedeki mıknatıslanma değişimi (Cullity 1972)

Néel sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, net kendiliğinden mıknatıslanma sıfır olmasına karşın, bir alan uygulandığında küçük bir mıknatıslanma oluşabilir. Sonuç olarak, manyetik alınganlığın, Şekil 2.25'de D ile gösterilen paralel zıt yönlü eksen ile uygulanan alan doğrultusu arasındaki açığa bağlı olduğu gözlenir. Paralel eksen, genellikle kristalde önemli bir kristalografik doğrultu olarak bilinir ve bu eksene spin

ekseni denir. (Birçok antiferromanyetik malzemede yörünge katkısı neredeyse tamamen yoksayılr ve manyetik iyon başına net moment gerçekte spinden gelen katkıdan hesaplanır.). Burada iki önemli nokta göz önüne alınmalıdır;

1. Spin eksenine dik bir alan: Uygulanan alanın etkisi, her bir alt örgü mıknatıslanmasını, spin ekseninden küçük bir α açısı kadar Şekil 2.25’de olduğu gibi döndürür. Burada, iki alt örgünün mıknatıslanmasını gösteren vektörler bir noktadan çizilirler. Mıknatıslanmanın spin ekseninden α açısı kadar dönmesi, doğrudan doğruya alan doğrultusunda bir σ mıknatıslanması ve zıt doğrultuda dengelenmemiş bir H_m moleküler alanı oluşturur. Spinler, $H_m = H$ eşitliği sağlanana kadar döner ve bu matematiksel olarak;

$$2(H_{mA} \sin \alpha) = H \quad (2.143)$$

$$2\gamma\rho\sigma_{sA} \sin \alpha = H \quad (2.144)$$

şeklinde ifade edilir. Ancak;

$$\sigma = 2\sigma_{sA} \sin \alpha \quad (2.145)$$

eşitliği ile verilir.

$\gamma\rho\sigma = H$ olduğundan;

$$\chi_{\perp} = \frac{\sigma}{H} = \frac{1}{\gamma\rho} = \frac{C}{2\theta} \quad (2.146)$$

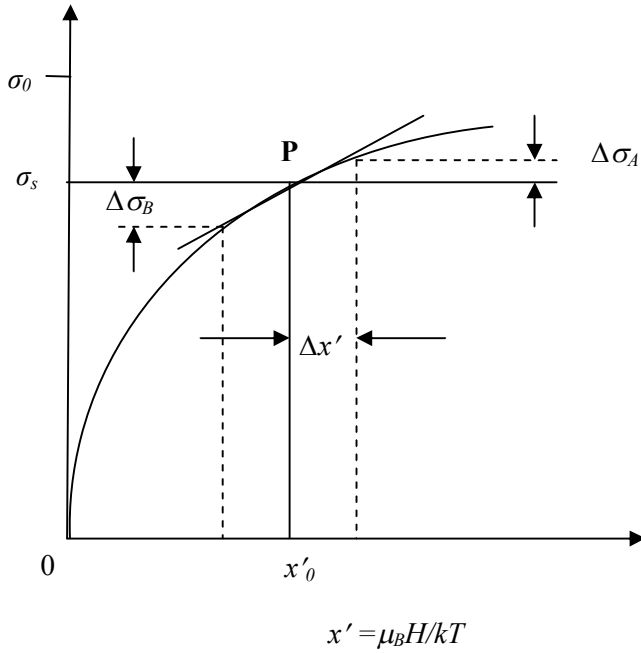
olur (Burada, bir alan uygulandığı zaman, σ_{sA} ve σ_{sB} alt örgü mıknatıslanmalarının sadece yönlerinin değiştiği, büyüklüklerinin değişmediği varsayılır. Bu yaklaşım, α

çok küçük olduğu için iyi bir yaklaşımdır). Bu eşitlikte, spin eksenine dik olan manyetik alınganlık, moleküler alan sabiti ile ters orantılır ve sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda ise, (2.133) manyetik alınganlık eşitliği, T_N sıcaklığında, (2.146) eşitliği ile aynı sonucu vermektedir.

2. Spin eksenine paralel bir alan: A alt örgü mıknatıslanması doğrultusunda bir manyetik alan uygulanırsa, uygulanan manyetik alan, sıfır alandaki, A alt örgü mıknatıslanma (σ_{SA}) değerini, $\Delta\sigma_A$ kadar artırır ve B alt örgü mıknatıslanma (σ_{SB}) değerini ise, $\Delta\sigma_B$ kadar azaltır. Uygulanan manyetik alanın bu etkisi, Şekil 2.25.b’de gösterilmiştir. Bu değişimden dolayı, iki alt örgü arasındaki denge bozulur ve alan doğrultusundaki net mıknatıslanma;

$$\sigma = \sigma_A - \sigma_B = |\Delta\sigma_A| + |\Delta\sigma_B| \quad (2.147)$$

eşitliği ile verilir. Herhangi bir alt örgünün mıknatıslanması, Brillouin fonksiyonu $B_J(x')$ ’e bağlı olarak, Şekil 2.26’da gösterildiği gibi değişir.



Şekil 2.26 Spin eksenine paralel alan uygulandığında mıknatıslanmanın değişimi

Şekil 2.26'da P noktasının düşey eksenindeki değeri, alan uygulanmadığında, her hangi bir alt örgünün kendiliğinden mıknatıslanması olan σ_s 'i vermektedir. Uygulanan alanın etkisi; A alt örgüsünde, P noktasını eğrinin yukarısına doğru, B alt örgüsünde ise, P noktasını eğrinin aşağısına doğru taşır. Uygulanan alan ile her iki alt örgüsünde aynı miktarda değiştiği düşünülürse;

$$|\Delta\sigma_A| = |\Delta\sigma_B| \quad (2.148)$$

$$\sigma = 2\Delta\sigma_A \quad (2.149)$$

olur. $\Delta\sigma_A$ değeri;

$$\Delta\sigma_A = \Delta x' [\sigma_{0A} B'_J(x'_0)] \quad (2.150)$$

eşitliği ile verilir ve $B'_J(x'_0)$, Brillouin fonksiyonunun türevidir. $\Delta x'$ ise;

$$\Delta x' = \frac{\mu_H}{kT} (H_x - \gamma\rho|\Delta\sigma_B|) = \frac{\mu_H}{kT} (H_x - \gamma\rho\Delta\sigma_A) \quad (2.151)$$

eşitliği ile verilir ve bu eşitliği, (2.150) eşitliğinde yerine yazacak olursak;

$$\Delta\sigma_A = \frac{n_g \mu_H^2}{2kT} (H_x - \gamma\rho\Delta\sigma_A) B'_J(x'_0) \quad (2.152)$$

elde edilir. Bu eşitlikte, A alt örgüsünün mutlak doyma değeri olan σ_{0A} kullanılırsa eşitlik, $(n_g/2)\mu_H$ değerine eşit olur ve n_g , gram başına manyetik iyon sayısıdır. σ_A için, (2.152) eşitliği çözülürse, spin eksenine paralel manyetik alınganlık için bir tanım elde edilir;

$$\chi_{//} = \frac{\sigma}{H_x} = \frac{2\Delta\sigma_A}{H_x} = \frac{2n_g \mu_H^2 B'_J(x'_0)}{2kT + n_g \mu_H^2 \gamma \rho B'_J(x'_0)} \quad (2.153)$$

(2.153) eşitliği, Néel sıcaklığının altında ve üstündeki sıcaklıklar için geçerliliğini koruyan genel bir yazımdır. Ferromanyetizma için de geçerli olan bu eşitlik; (2.153) eşitliği ile verildiği gibi, uygulanan birim alanın neden olduğu mıknatıslanmadaki artış, zorlamalı mıknatıslanmaya (Oda sıcaklığında 10^5 Oe, 10^6 Oe veya daha fazla bir alanda ferromanyetik malzemenin mıknatıslanmasında büyük bir artış meydana gelir ve böyle bir artış zorlamalı mıknatıslanma olarak bilinir) tam olarak uymaktadır. Bir ferromanyetik malzemede, kalıcı mıknatıslanma yanında zorlamalı mıknatıslanma çok küçük kaldığı için, zorlamalı mıknatıslanmayı ölçmek çok zordur. Antiferromanyetik malzeme için ise, alan uygulanmadan önce net mıknatıslanma sıfır olduğundan kolayca ölçülebilir. (2.153) eşitliği, aşağıdaki özellikleri sağlamalıdır;

1) Yüksek sıcaklıklarda, (2.126) eşitliğine dönüşür;

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

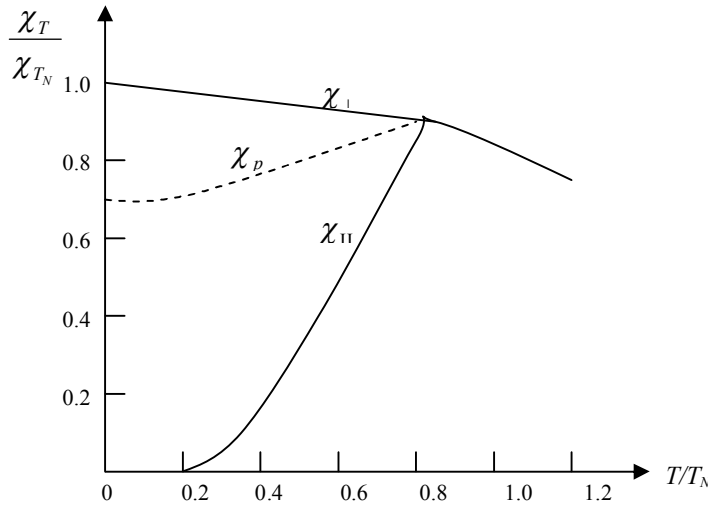
2) T_N Néel sıcaklığında, (2.146) eşitliğine dönüşür;

$$\chi = \frac{C}{2\theta}$$

3) $T, 0$ K'e yaklaştıkça, (2.153) eşitliği sifira yaklaşır.

$\chi_{//}$ değerinin, 0 K ve T_N sıcaklıkları arasındaki sıcaklıklarda χ_{\perp} 'ye göre değişimi, sadece J 'ye bağlıdır ve bu değişim, $B'_J(x')$ eşitliğinden yararlanılarak hesaplanabilir ve

Şekil 2.27 ile gösterilmiştir. Şekilde 0 K'de x' sonsuzdur ve alt örgü mıknatıslanma eğrisi tamamen düzdür böylece uygulanan alan, mutlak doyma durumundaki her bir alt örgünün mıknatıslanmasında bir değişiklik yapmayabilir. 0 K üzerinde sıcaklık artarken Şekil 2.24'de gösterildiği gibi, ısısal enerji, her bir alt örgünün kendiliğinden mıknatıslanmasını azaltır, bunun tersine, uygulanan alan, spin sayısını ve $\chi_{||}$ manyetik alınganlığını artırır.



Şekil 2.27 Néel sıcaklığının altında veya yakınlarında bir antiferromanyetik malzemenin manyetik alınganlığının ısısal değişimi

Toz örneklerde, spin eksenini D, uygulanan alana nazaran olası bütün doğrultulara yönelmiş durumdadır ve örneğin manyetik alınganlığını bulmak için, bütün doğrultular üzerinden ortalama almak gerekir. Eğer örneğe uygulanan manyetik alan, D spin eksenini ile bir θ açısı yapıyorsa, spin eksenine paralel ($\chi_{||}$) ve dik (χ_{\perp}) olarak mıknatıslanmalar oluşur;

$$\sigma_{||} = \chi_{||} H \cos \theta \quad (2.154)$$

$$\sigma_{\perp} = \chi_{\perp} H \sin \theta \quad (2.155)$$

Alan doğrultusundaki mıknatıslanma;

$$\sigma = \sigma_{\parallel} \cos \theta + \sigma_{\perp} \sin \theta = \chi_{\parallel} H \cos^2 \theta + \chi_{\perp} H \sin^2 \theta \quad (2.156)$$

ya da

$$\chi = \frac{\sigma}{H} = \chi_{\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta \quad (2.157)$$

olarak yazılabilir.

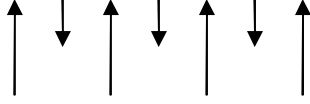
Toz kristalin manyetik alınganlığı, (2.157) eşitliği ile verilen tek kristalin manyetik alınganlığında, θ 'nin bütün olası değerleri üzerinden ortalaması alınarak hesaplanabilir;

$$\chi_p = \chi_{\parallel} \overline{\cos^2 \theta} + \chi_{\perp} \overline{\sin^2 \theta} = \frac{1}{3} \chi_{\parallel} + \frac{2}{3} \chi_{\perp} \quad (2.158)$$

2.9 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik maddeler, oda sıcaklığında ferromanyetik malzemeler gibi güçlü bir kendiliğinden mıknatıslanma gösterirler ve bundan dolayı, endüstriyel açıdan önemli malzemelerdir. Ferrimanyetik malzemelerin kendiliğinden mıknatıslanmaları, T_c Curie sıcaklığı üzerinde yok olur ve paramanyetik yapıya geçerler.

Ferrimanyetik malzemeler, manyetik momentleri birbirine eşit olmayan ve zıt doğrultulu iki alt örgüden oluşurlar (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 Basit bir ferrimanyetik malzemenin spin doğrultusu

Ferritler, yarıiletkenler ve çok büyük dirence sahiptirler bu yüzden de ferritler içinde uygulanan manyetik alanla akım girdabı olmayacaktır. Bu özellik, ferritleri yüksek frekans uygulamaları için ideal malzeme yapmaktadır.

En önemli ferrimanyetik malzemeler olarak adlandırılan ferritler, demir ve diğer metallerin oksitleridir. Ferritler, ticari açıdan kullanışlı malzemeler olduğundan, Snoek ve arkadaşları tarafından 1933 -1945 yılları arasında geliştirilmişlerdir. Fakat 1948 yılında Néel, ferritleri kuramsal olarak açıklamaya çalışmış ve ilk olarak ferrimanyetizma olarak adlandırılmıştır. Farklı kristal yapıdaki manyetik ferritler, başlıca iki gruba ayrılırlar;

1. **Kübik:** Bunların genel formülleri $MO Fe_2O_3$ 'tür ve burada M; Mn, Ni, Fe, Co gibi çift değerli metal iyonlarıdır. Kobalt ferrit $CoO Fe_2O_3$ sert manyetik, diğer kübik ferritler ise, yumuşak manyetik malzemelerdir.
2. **Hegzagonal:** Bu grup içinde en önemlisi Baryum ferritlerdir ($Ba_6Fe_2O_3$) ve sert manyetik malzemelerdir.

Ferrimanyetik malzemelerde mıknatıslanma, sıcaklık artıkça hızla azalır ve paramanyetik bölgede sıcaklık ile alinganlığın tersinin ($1/\chi$) değişimi, çizgisel değildir. Bu nedenle, ferrimanyetik malzemeler Curie yasasına uymazlar.

Néel, teorisinde, bir ferrit kristal içinde, metal iyonlarının A ve B konumları olarak adlandırdığı iki farklı kristalografik konumda bulunduğunu düşünmüştür. Néel, basit bir varsayımda bulunarak, bir antiferromanyetik malzemede olduğu gibi A konumdaki bir iyon ile B konumundaki bir iyon arasındaki değiş tokuş kuvvetinin etkisini eksi işaretli olarak almıştır. Böylece, bir doğrultuda kendiliğinden mıknatıslanmış A iyonlarının örgüsü ve buna zıt doğrultuda mıknatıslanmış B iyonlarının örgüsü bulunmaktadır. Ferromanyetik malzemelerde A ve B altörgü mıknatıslanmalarının büyüklükleri birbirine eşit olmadığından, iki zıt doğrultulu manyetik moment birbirini tamamen yok etmez ve net bir kendiliğinden mıknatıslanma oluşur. Néel, çalışmalarını moleküler alan teorisi ile açıklamıştır ve elde ettiği sonuçlar, deneysel sonuçlarla çok iyi uyum içerisindedir.

Ferrimanyetik malzemeler için moleküler alan teorisi, antiferromanyetik malzemelerin moleküler alan teorisinden daha karmaşıktır. Çünkü ferrimanyetik malzemelerde A ve B örgüleri için kristalografik konumlar farklıdır, antiferromanyetik malzemelerde ise aynıdır. Basit olarak Néel, A ve B alt örgüleri arasında eşit dağıtılmamış, özdeş manyetik iyonlardan oluşmuş bir model ile ferrimanyetizmayı açıklamaya çalışmıştır. Néel'in kuramına göre, 3 farklı etkileşim göz önünde bulundurulmuştur.

Néel, birim hacim başına özdeş manyetik iyon sayısı n olmak üzere, bunların λ kadarlık bir bölümünün A konumunda, $\nu = (1 - \lambda)$ kadarlık bir bölümünün ise B konumunda yerleştiğini düşünmüştür. T sıcaklığında, alan doğrultusundaki bir A iyonunun ortalama manyetik momentini μ_A ve B iyonunun ortalama manyetik momentini ise μ_B olarak almıştır. Buradan, A alt örgü mıknatıslanması;

$$M_A = \lambda n \mu_A \quad (2.159)$$

eşitliği ile verilir ve $n\mu_A = M_a$ eşitliği yerine konulursa, $M_A = \lambda M_a$ ve benzer şekilde B alt örgü için $M_B = \nu M_b$ olur. Bu eşitliklerden yararlanarak toplam mıknatıslanma;

$$M = \lambda M_a + \nu M_b \quad (2.160)$$

olur ve A alt örgüsüne etki eden moleküler alan ise;

$$H_{mA} = -\gamma_{AB} M_B + \gamma_{AA} M_A \quad (2.161)$$

şeklinde elde edilir. Bu eşitlikte γ , moleküler alan sabitidir ve A ve B iyonları arasındaki etkileşme paralel zıt doğrultulu olduğundan eksi; A iyonları arasındaki etkileşme ise, paralel olduğundan artı işaretli olduğu varsayılmıştır. Benzer şekilde B alt örgüsü üzerine etki eden moleküler alan;

$$H_{mB} = -\gamma_{AB} M_A + \gamma_{BB} M_B \quad (2.162)$$

eşitliği ile verilir. γ_{AA} ve γ_{BB} sabitleri birbirine eşit değildir ve bunlar γ_{AB} cinsinden ifade edilirse;

$$\alpha = \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} \quad \text{ve} \quad \beta = \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{AB}} \quad (2.163)$$

eşitlikleri elde edilir. Moleküler alanlar ise;

$$H_{mA} = \gamma_{AB} (\alpha \lambda M_a - \nu M_b) \quad (2.164)$$

$$H_{mB} = \gamma_{AB} (\beta \lambda M_b - \nu M_a) \quad (2.165)$$

şeklindedir. Moleküler alan için elde edilen eşitlikler, Curie sıcaklığının altında ve üstündeki sıcaklıklarda geçerlidir.

Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, paramanyetik bir bölgede, antiferromanyetizmada olduğu gibi, Curie yasasına göre davrandığı varsayılarak, her bir alt örgü için;

$$MT = \rho CH_t \quad (2.166)$$

eşitliği yazılabilir. Burada ρ , yoğunluk, H_t ise, toplam alandır. Bu eşitliği her bir alt örgü için yazarsak;

$$M_a T = \rho C(H + H_{mA}) \quad (2.167)$$

$$M_b T = \rho C(H + H_{mB}) \quad (2.168)$$

yazılır. Burada C , Curie sabitidir. (2.160), (2.161), (2.162), (2.163) ve (2.164) eşitliklerinden M_a , M_b , H_{mA} ve H_{mB} ifadeleri çekilerek manyetik alınganlık;

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{CT - \gamma_{AB} \rho C^2 \lambda \nu (2 + \alpha + \beta)}{T^2 - \gamma_{AB} \rho C T (\alpha \lambda + \beta \nu) + \gamma_{AB}^2 \rho^2 C^2 \lambda \nu (\alpha \beta - 1)} \quad (2.169)$$

şeklinde yazılır. Bu manyetik alınganlık ifadesinde;

$$\frac{1}{\chi_0} = \gamma_{AB} \rho (2\lambda \nu - \alpha \lambda^2 - \beta \nu^2)$$

$$b = \gamma_{AB}^2 \rho^2 C \lambda \nu [\lambda(1 + \alpha) - \nu(1 + \beta)]^2$$

$$\theta = \gamma_{AB} \rho C \lambda v (2 + \alpha + \beta)$$

eşitlikleri kullanılırsa;

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{b}{T - \theta} \quad (2.170)$$

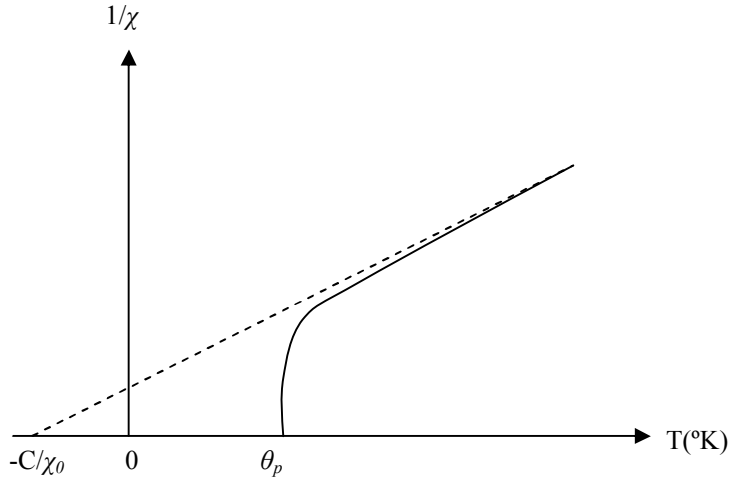
$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + (C / \chi_0)}{C} - \frac{b}{T - \theta} \quad (2.171)$$

şeklinde (2.169) eşitliğini değiştirebiliriz. (2.171) eşitliği, Şekil 2.29'da gösterildiği gibi bir hiperbolü tanımlamaktadır. Şekilde görüldüğü gibi eğri, sıcaklık eksenini paramanyetik Curie sıcaklığı olan θ_p noktasında kesmektedir.

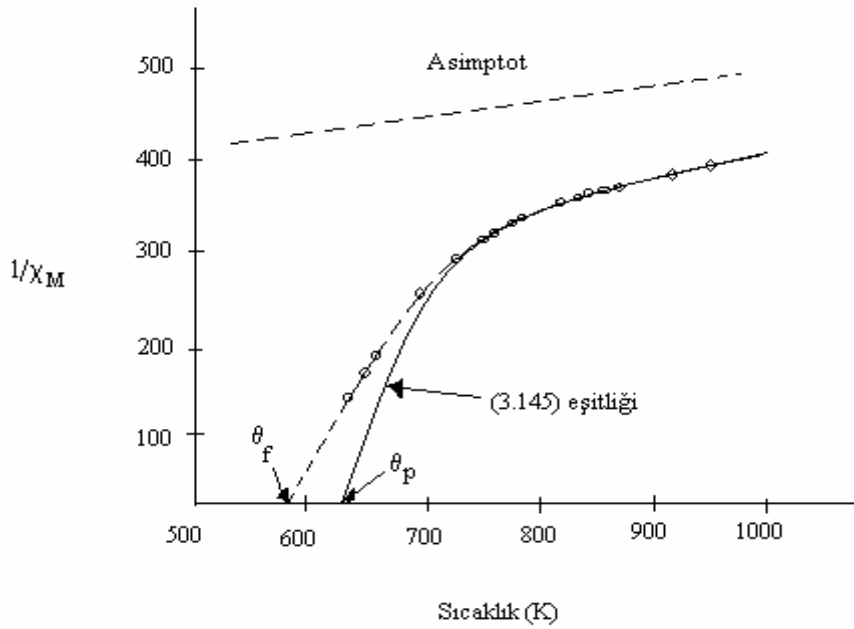
Yüksek sıcaklıklarda, (2.171) eşitliğinin son terimi olan $b/(T-\theta)$ ihmal edilir ve eşitlik Curie-Weiss yasasını verir;

$$\chi = \frac{C}{T + (C / \chi_0)} \quad (2.172)$$

Bu, bir doğrunun denklemdir ve Şekil 2.29'da da görüldüğü gibi $1/\chi - T$ eğrisi, yüksek sıcaklıklarda asimptotik olmaktadır.



Şekil 2.29 Curie sıcaklığı üzerinde bir ferrimanyetik malzemenin, alınganlığın tersinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 2.30 Mg ferritinin iki taraflı alınganlığı

(2.171) eşitliğinin, Curie noktası yakınında deneysel verilerle uyum içerisinde olması beklenmektedir. Şekil 2.30'da manyetik alinganlığın sonsuz olduğu ve kendiliğinden mıknatıslanmanın gözlemlendiği ferrimanyetik Curie noktası olan θ_f (veya T_c) sıcaklığı gösterilmiştir ve ferrimanyetik bölgede alınan ölçümlerden elde edilmiştir. Curie noktası bölgesinde deneysel ve kuramsal çalışmalar arasında, θ_f üzerindeki sıcaklıklarda kısa mesafeli spin düzeninden kaynaklı bir uyumsuzluk vardır.

Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, ferrimanyetik bölgede, iki alt örgü de kendisine etki eden moleküler alandan kaynaklı olarak zıt yönlerde kendiliğinden mıknatıslanırlar. Gözlenen net mıknatıslanma;

$$|M| = |M_A| - |M_B| \quad (2.173)$$

eşitliği ile verilir. Her bir alt örgü mıknatıslanması, gram başına mıknatıslanma terimi olan $\sigma (= M / \rho)$ cinsinden yazılacak olursa, A alt örgü mıknatıslanması;

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_{0A}} = B(J, x') = B\left(J, \frac{\mu_H H}{kT}\right) \quad (2.174)$$

eşitliği ile verilir. Burada B, Brillouin fonksiyonudur. Bir alan uygulanmaksızın kendiliğinden mıknatıslanma hesaplandığından dolayı H alanı, A alt örgüsüne etkileyen moleküler alan (H_{mA})'a eşittir. (2.164) eşitliğinde, M yerine σ 'yı kullanırsak;

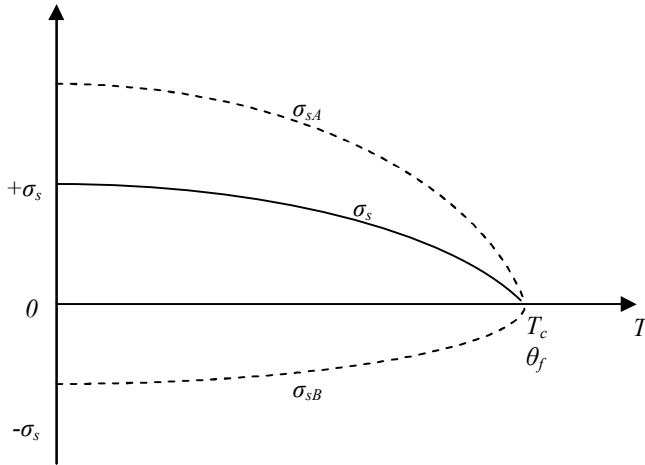
$$H_{mA} = \gamma_{AB} \rho (\alpha \lambda \sigma_a - v \sigma_b) \quad (2.175)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliği kullanarak her iki alt örgünün kendiliğinden mıknatıslanmasını yazacak olursak;

$$\frac{\sigma_{sA}}{\sigma_{0A}} = B \left(J, \frac{\mu_H \gamma_{AB} \rho (\alpha \lambda \sigma_a - v \sigma_b)}{kT} \right) \quad (2.176)$$

$$\frac{\sigma_{sB}}{\sigma_{0B}} = B \left(J, \frac{\mu_H \gamma_{AB} \rho (\beta v \sigma_b - \lambda \sigma_a)}{kT} \right) \quad (2.177)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu eşitlikler, birbirlerinden bağımsız olmadığı için, basit grafiksel yöntem ile ayrı ayrı çözülemez. Néel bu eşitlikleri çözmek için, Şekil 2.30'da gösterildiği gibi karmaşık bir grafiksel yöntem vermiştir. Şekilde, kesikli çizgiler alt örgü mıknatıslanmalarını, düz çizgi ise bunların bileşkesi olan mıknatıslanmayı göstermektedir. (Burada her iki alt örgü de aynı Curie sıcaklığına sahip olmalıdır. Eğer aynı Curie sıcaklığına sahip değilse iki Curie sıcaklığı arasındaki bazı sıcaklıklarda bir örgü sıfır momente sahip olacaktır ve böylece diğer örgü üzerinde momentler düzenlenmeyecektir.)

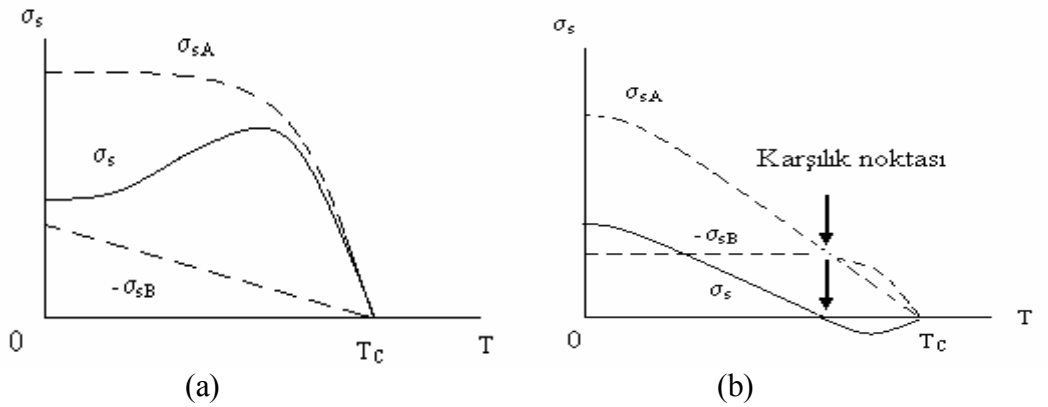


Şekil 2.31 A ve B alt örgülerinin ve bunların bileşkesi olan σ_s 'in kendiliğinden mıknatıslanmaları

(2.176) ve (2.177) eşitlikleri ile verilen alt örgü mıknatıslanmaları moleküler alan sabitleri γ_{AB} , α ve β , manyetik iyon katkı parametresi λ 'a bağlıdır. A alt örgüsünün eğrisi B alt örgüsünün eğrisinden farklıdır ve bileşke eğri bu ikisi arasındaki farktır.

Néel, γ_{AB} , α , β ve λ 'nın fonksiyonu olarak çeşitli biçimlerde bileşke eğriler elde etmiştir. Şekil 2.32'de alt örgü mıknatıslanmalarının her ikisinde sıfırdan daha büyük sıcaklıklar için çizilmiştir. Şekil 2.32.a'da bileşke mıknatıslanma sıcaklıkla artmaktadır ve mıknatıslanma en büyük değere ulaştıktan sonra, $|\sigma_{sA}|$ artan sıcaklıkla $|\sigma_{sB}|$ 'den daha yavaş azaldığından bileşke mıknatıslanma sıfıra düşmektedir. NiO Cr₂O₃ spinsel bir yapıya sahiptir ve buna benzer bir davranış gösterir. Şekil 2.32.b'de zıt bir davranış görülmektedir. Bileşke mıknatıslanma, T_c 'nin altındaki sıcaklıklarda sıfıra düşmektedir ve sonra eksi bir değer almaktadır. Bileşke mıknatıslanmanın sıfır olduğu noktada, alt örgü mıknatıslanmaları tamamen birbirine eşittir ve bu noktaya karşılık noktası denir. Spinsel yapıda olan Li_{0,5}Fe_{1,25}Cr_{1,25}O₄, bu alışılmamış davranışı göstermektedir.

Aslında σ_s 'nin karşılık noktasının üzerinde eksi bir değer almış olması kesin olarak söylenemez çünkü bu diamanyetizmayı belirtir.



Şekil 2.32 σ_s 'nin sıcaklığa bağlı grafiği

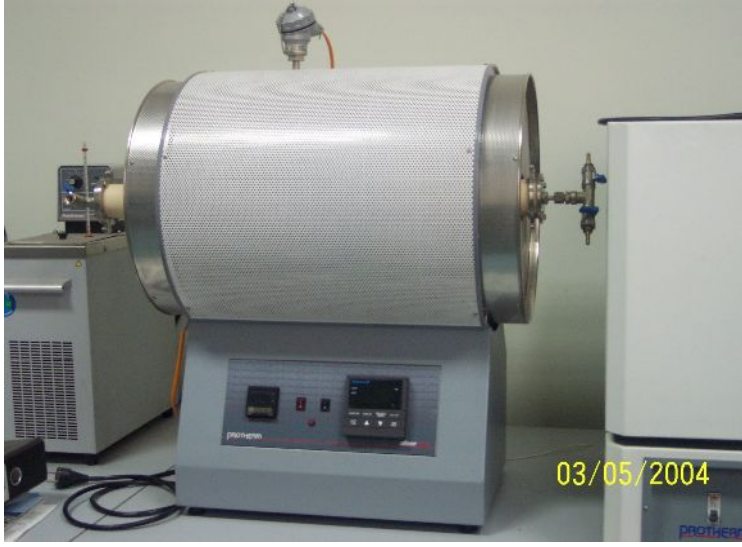
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Örneklerin Elde Edilmesi

$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ bileşiklerinde Dy, Sm, Fe ve Si elementlerinden % 99.9 saflıkta parçalar şeklinde malzemeler kullanılmıştır. Bileşikler, elementlerin bileşikteki mol oranlarına göre hazırlandıktan sonra, duyarlı terazide (± 0.0001 g) tartılmıştır. Ancak Sm elementinde eritme aşamasında % 5'lik bir kütle kaybı gözlemlendiğinden bileşikteki mol oranına göre hesaplanan kütlenin % 5 fazlası alınmıştır. Hazırlanan bu elementler, Şekil 3.1'de gösterilen Hübner marka MAM1 model ark fırınında, argon atmosferi altında eritilerek elde edilmiştir. Hazırlanan örneğin parça şeklindeki elementleri ark fırını içerisinde su soğutmalı bakır plaka üzerinde bulunan potaya konular ve potanın diğer bölümüne ise zirkonyum konular. Oksitlenmeyi engellemek ve ortamdan safsızlıkları uzaklaştırmak için, ark fırını 3 veya 4 kez vakumlanarak içeri argon gazı verilir. Ark fırınındaki oksijenin tamamen yok olması için önce zirkonyum eritilir daha sonra örnekler eritilir. Örneklerin homojenliğini sağlamak için eritme işlemi en az 3 kez tekrarlanır. Elde edilen örneklerdeki olası safsızlıkların ve yapı kusurlarının giderilmesi için, örnekler kuartz tüp içersine yerleştirilir ve tüpün ağzı eritilerek kapatılır. Daha sonra kuartz tüp içersindeki örnekler, Şekil 3.2'de gösterilen boru tipi tavlama fırınında $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10 gün boyunca tavlansmıştır.



Şekil 3.1 Hübner marka MAM1 model Ark fırını



Şekil 3.2 Boru tipi tavlama fırını

3.2 X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri

Elde edilen örnekler, küçük parçalar halinde kırılarak, agat havanda toz haline getirilip, x-ışını toz kırınım desenini elde etmek için, uygun duruma getirilmiştir. Toz örneklerin kırınım desenleri, Ankara Üniversitesi Araştırma Merkezi'ndeki Şekil 3.3 ile gösterilen 60 kV'luk Rigaku D-Max 2200 model bir x-ışını toz kırınım metresi kullanılarak alınmıştır. Toz kırınım desenleri, $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ aralığında alınmıştır. x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen parametrelerin duyarlı bir şekilde belirlenmesi için, elde edilen kırınım desenlerinin, I_4/mmm uzay grubuna göre Fullprof (Rodriguez – Carjaval 2003) programı kullanılarak aratımları yapıp, yabancı faz olup olmadığı kontrol edilmiştir. Aratım işlemleri sonunda örneklerin örgü parametreleri bulunmuştur ve bütün örneklerde $2\theta \sim 45$ değerinde α -Fe fazı gözlenmiştir.



Şekil 3.3 Rigaku D-Max 2200 toz kırınım metresi

3.3 Mıknatıslanma Ölçümleri

Elde edilen tüm örneklerin kristal yapı analizleri ve tavlama işlemleri yapıldıktan sonra, örneklerdeki α -Fe fazının gitmediği görülmüştür. Örneklerin sıcaklığa ve alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri, 5 -350 K aralığında, Ankara Üniversitesi İleri Malzeme Bilimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Şekil 3.4 ile gösterilen Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi'nde (PPMS Physical Properties Measurement System - Quantum Design), yüksek sıcaklıklardaki mıknatıslanma ölçümleri ise, Duisburg Üniversitesinde bulunan 0.8 Tesla'lık normal sarımlı magnete sahip Şekil 3.5 ile gösterilen 10^{-5} emu duyarlılıktaki VSM (Vibration Sample Magnetometer) ile ölçülmüştür. Dolayısı ile örneklerin 5 -850 K aralığındaki manyetik faz geçişleri duyarlı olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4 Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS Physical Properties Measurement System)



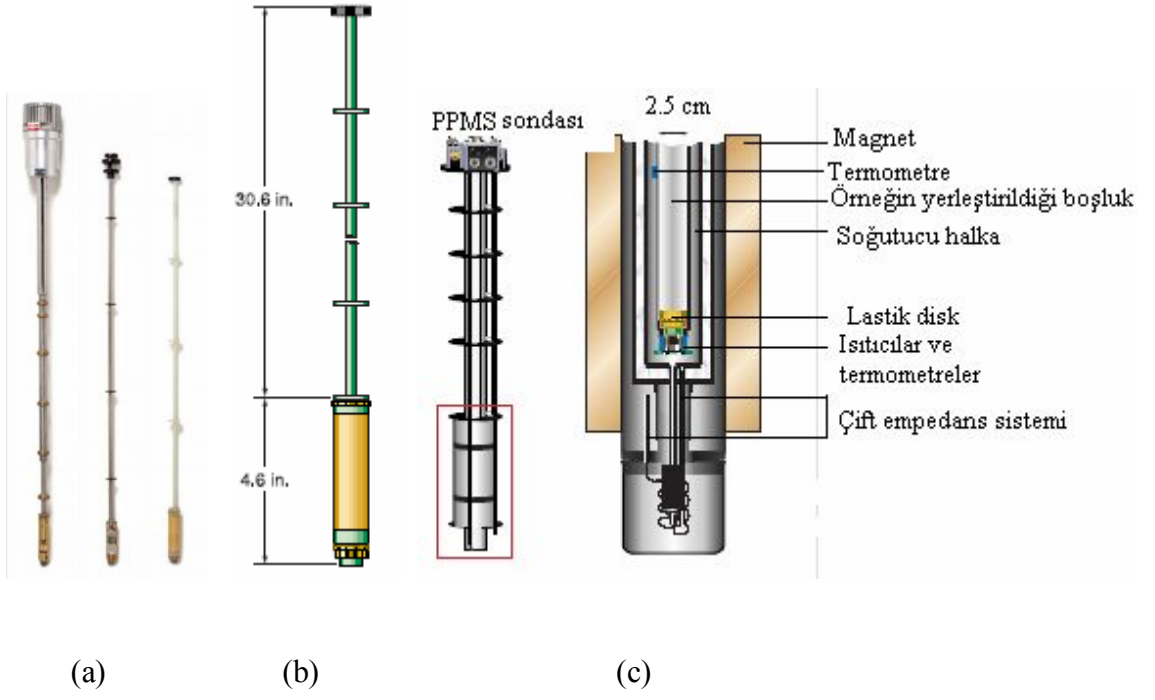
Şekil 3.5 VSM (Vibration Sample Magnetometer)

PPMS ile 7 T'lık alana kadar 4.2 K–350 K arasındaki sıcaklıklarda duyarlı olarak ölçüm alınabilmektedir. Manyetik faz geçişlerini duyarlı olarak belirleyebildiğimiz bu sistemin DC duyarlılığı 2.2×10^{-5} emu'dur. İyi bir mıknatıslanma ölçümü alabilmek için, örnek kangal içine yerleştirildikten sonra, manyetik alanın homojen olduğu bölge içinde örneğin merkezlemesi yapılır.

Örnekler, sıvı helyum ile doldurulmuş PPMS tankında bulunan üstün iletken algılama kangalı içerisindeki Şekil 3.6 ile gösterilen örnek tutucuya yerleştirilir. Örnek tutucuya yerleştirilen örnekler, sabit hızla kangalın içine ve dışına doğru hareket etmektedir ve bu hareket sonucunda oluşan örneğin manyetik momenti, algılama kangalında bir elektrik akımı oluşturur. Algılama kangalında oluşan bu elektrik akımı, örneğin manyetik momenti ile doğru orantılı olan PPMS çıkış geriliminde değişime neden olur ve bu değişim ACMS kangalı tarafından ölçülür.

$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarının sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri, 5 K ile 350 K sıcaklık aralığında, 50 Oe'lik bir dış manyetik alanda alınmıştır. Ölçümler, ZFC (Zero Field Cooling) ve FC (Field Cooling) olmak üzere iki aşamada alınmıştır. ZFC ölçümleri, bir dış manyetik alan uygulanmadan sıcaklık 5 K'den 350 K'e kadar ısıtılarak; FC ölçümleri ise 50 Oe'lik bir dış manyetik alan uygulanarak, sıcaklık 350 K'den 5 K'e kadar soğutularak alınmıştır. Ölçümlerin verilerini, grafiklerini almak ve gerekli bilgilerin PPMS'e aktarılması için, MultiV programı kullanılmıştır. Bu program ile, örneğin hangi manyetik alan altında ve hangi sıcaklık aralığında mıknatıslanma ölçümünün yapılacağı, giriş (sequence) dosyasına yazılmaktadır. Giriş dosyasına göre, önce sıfır alanda 5 K' den 350 K'e kadar ısıtma, daha sonra da 50 Oe alan uygulanarak 350 K'den 5 K'e kadar soğutma yapılarak mıknatıslanma ölçümleri alınmaktadır.

VSM'de ise örnek, 5 kOe'lik manyetik alanda sabit frekans ve genlikte algılama kangalının içinde titreştirilmektedir ve örnek değişken bir manyetik alan oluşturmaktadır. Bu değişken manyetik alandan dolayı oluşan algılama kangalındaki gerilim, kilitlemeli yükselteç ile ölçülmektedir. Kilitlemeli yükseltecin faz ayarı, örneği titreştiren AC kaynaktan gelen frekans işaretine göre yapılarak, sistemden gelen gürültü süzülmemektedir. Ölçülen bu gerilim, kalibrasyon sabiti ile çarpılarak manyetik moment birimi emu'ya çevrilir.

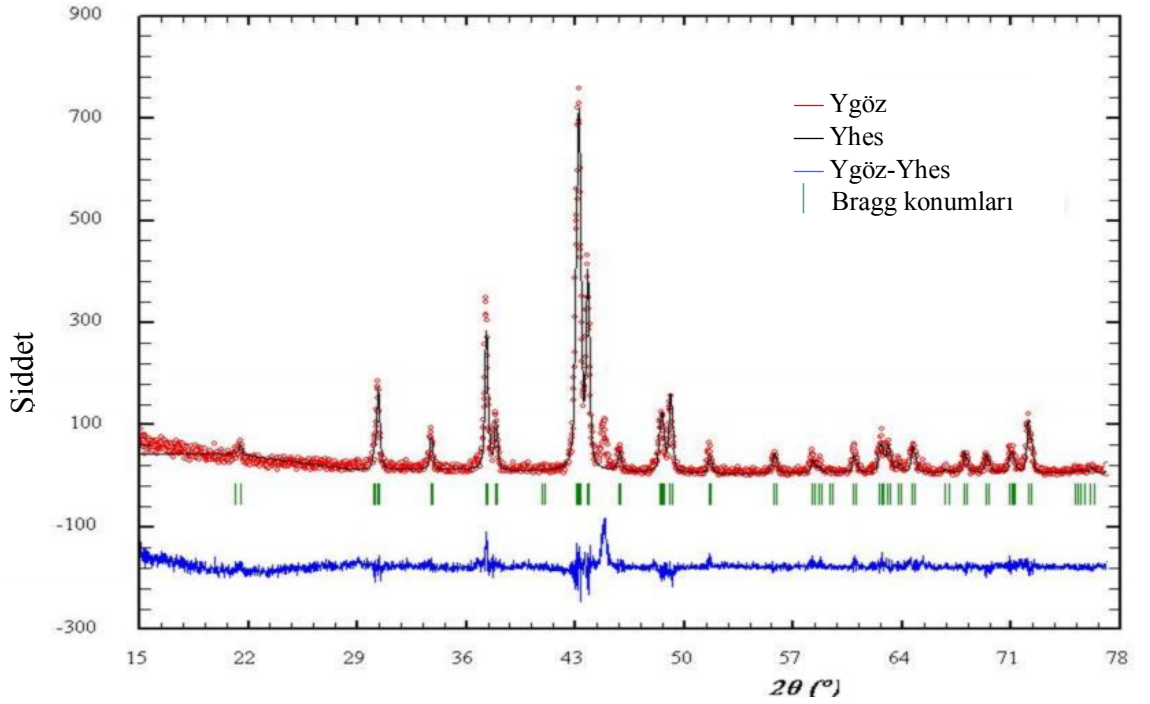


Şekil 3.6 a. PPMS örnek tutucuları, b. ACMS kangalı, c. PPMS sondasının kesiti

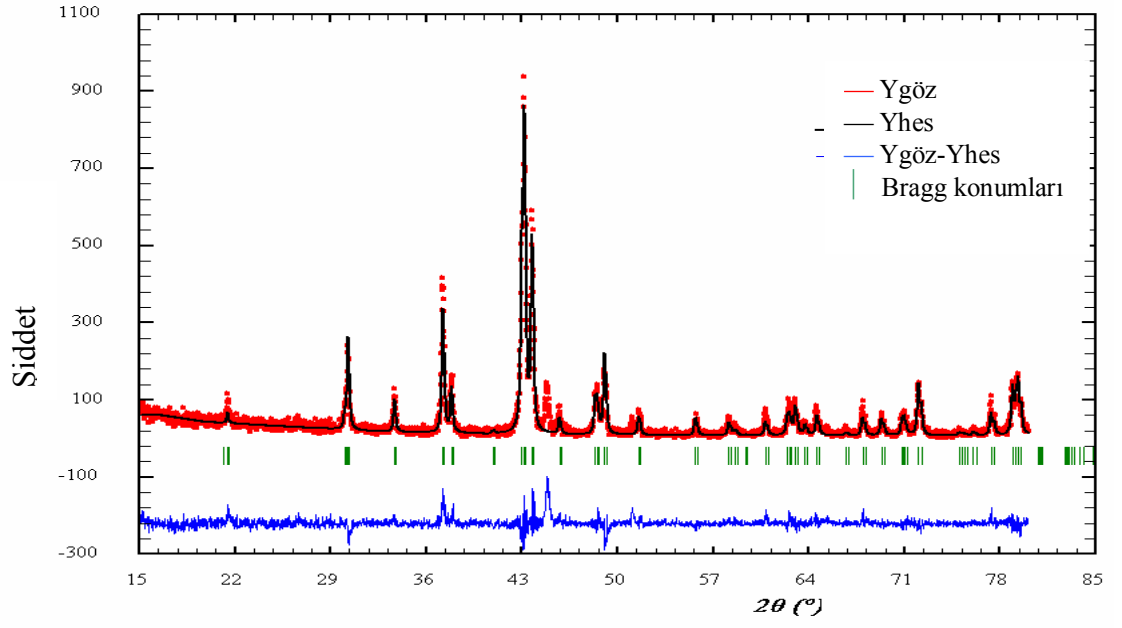
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE ARAŞTIRMA

4.1 Dy_{1-x}Sm_xFe₁₀Si₂ Alaşımının Yapısal Özellikleri

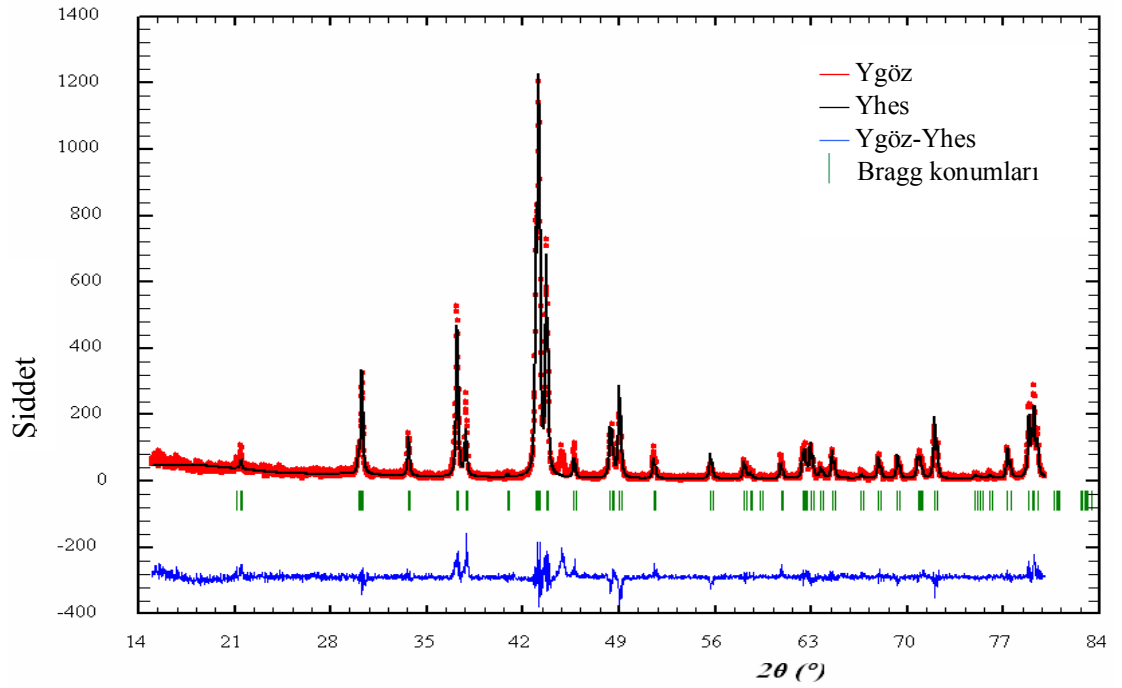
Dy_{1-x}Sm_xFe₁₀Si₂ alaşımlarının $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 1.0$ değerleri için elde edilen tüm x-ışını toz kırınım desenleri, Şekil 4.1'den Şekil 4.7'e kadar gösterilmektedir. Bu şekillerde toz kırınım arıtım sonuçlarına göre üstteki kırmızı grafik $Y_{gözlenen}$ ve siyah grafik $Y_{hesaplanan}$ şiddet değerlerini, alttaki mavi grafik ise arıtım sonucundaki $Y_{gözlenen} - Y_{hesaplanan}$ şiddet değerlerini göstermektedir. İki grafik arasındaki yeşil renkli dikey çubuklar ise Bragg yansıma konumlarını göstermektedir.



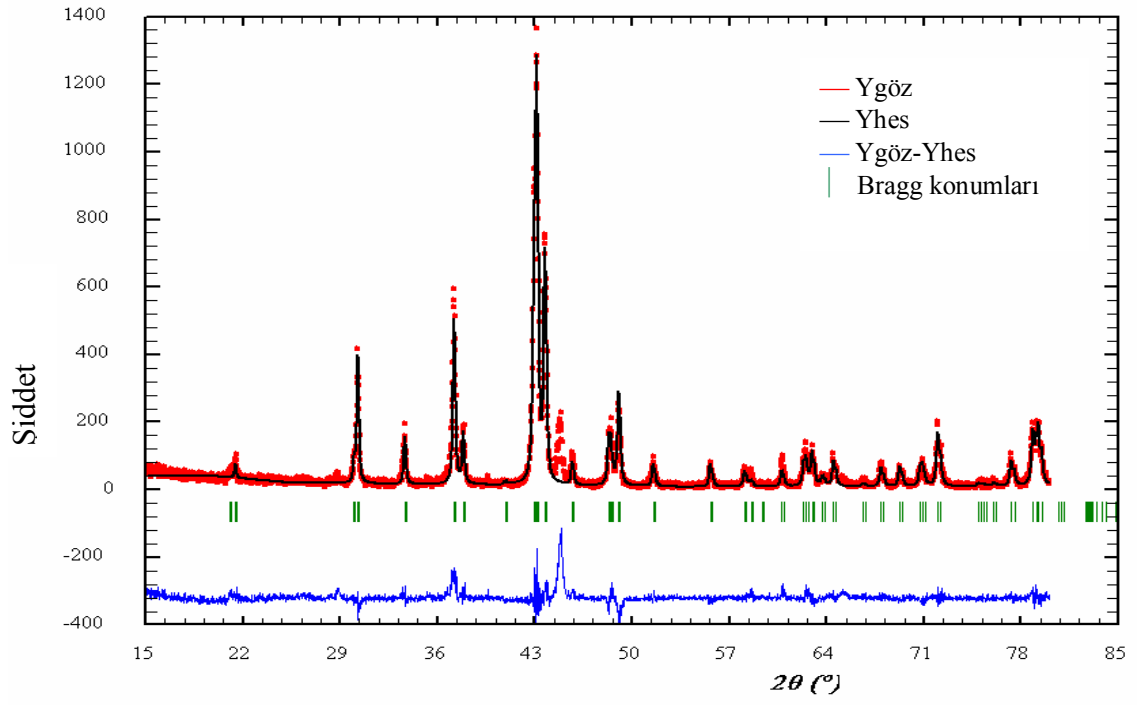
Şekil 4.1 DyFe₁₀Si₂ alaşımının arıtım sonucu



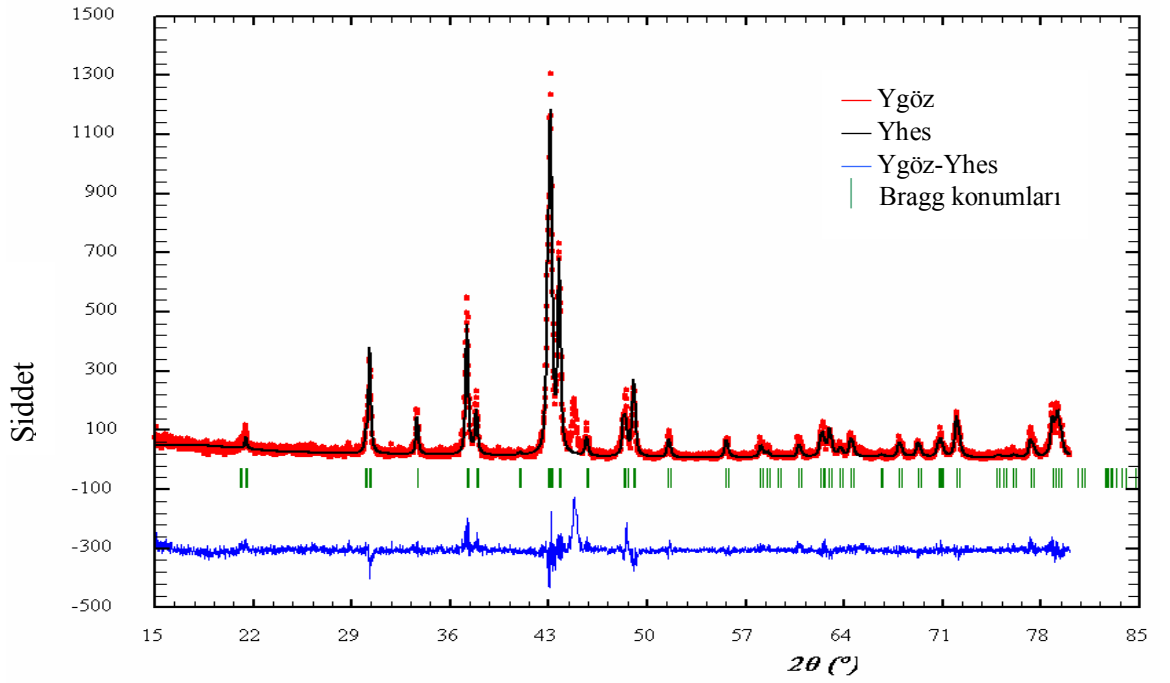
Şekil 4.2 $Dy_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{10}Si_2$ alaşımının arıtım sonucu



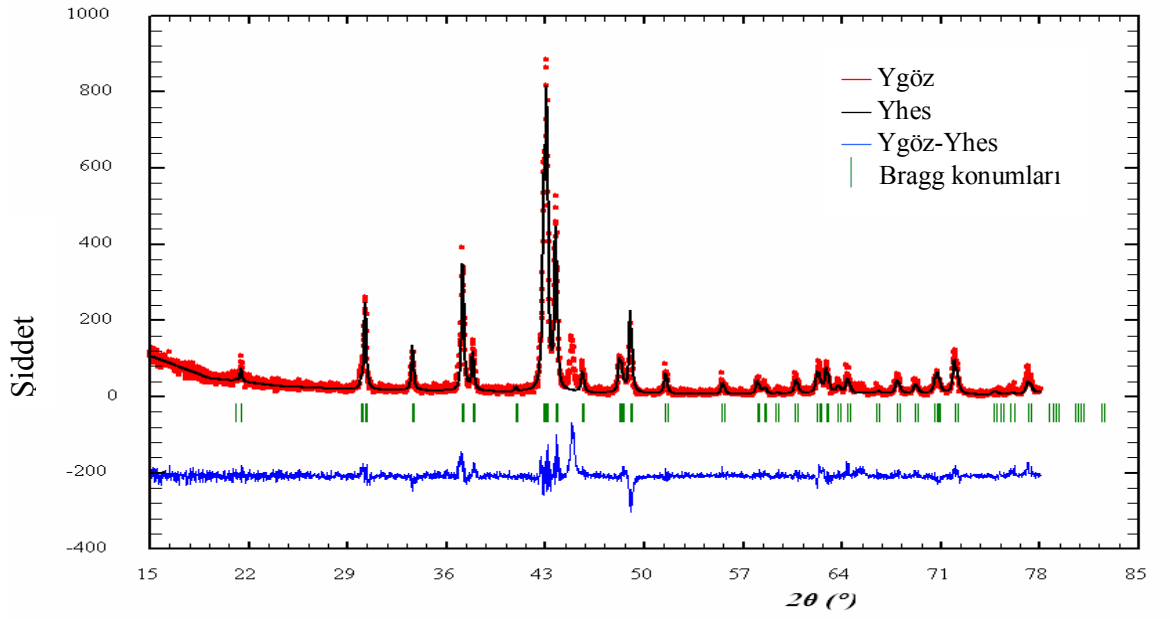
Şekil 4.3 $Dy_{0.8}Sm_{0.2}Fe_{10}Si_2$ alaşımının arıtım sonucu



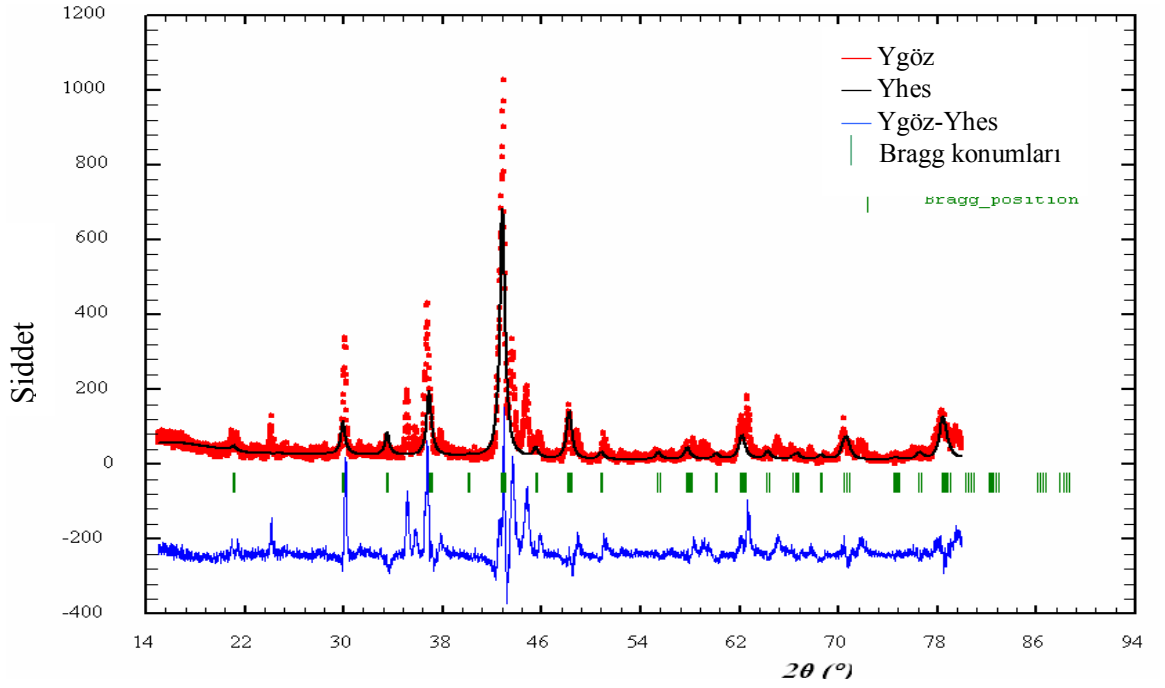
Şekil 4.4 Dy_{0.7}Sm_{0.3}Fe₁₀Si₂ alaşımının arıtım sonucu



Şekil 4.5 Dy_{0.6}Sm_{0.4}Fe₁₀Si₂ alaşımının arıtım sonucu

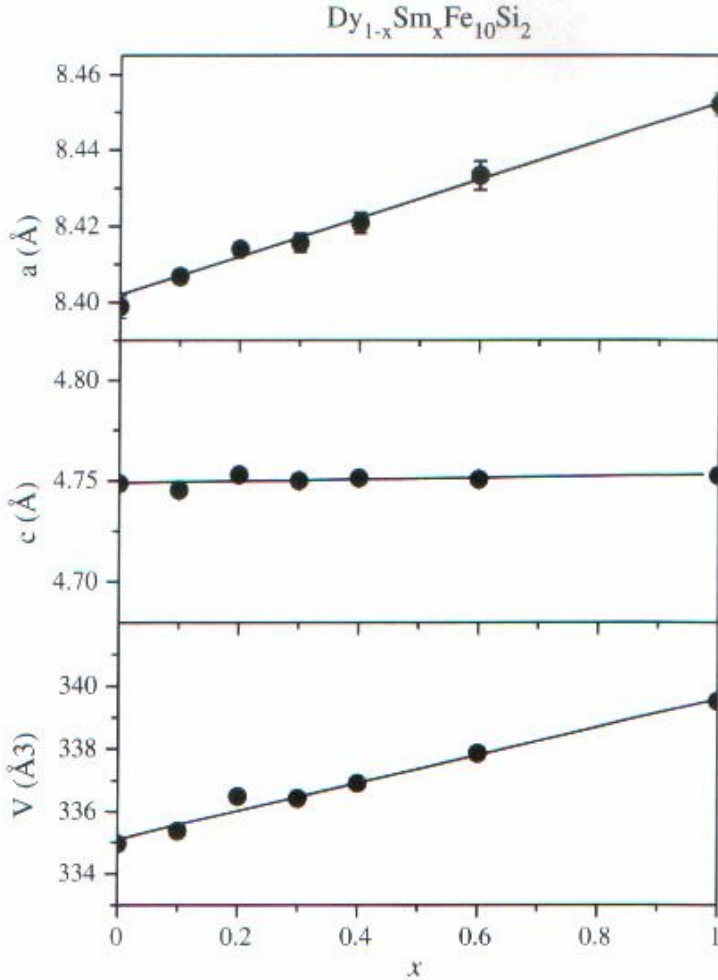


Şekil 4.6 $\text{Dy}_{0.4}\text{Sm}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ alaşıminın arıtım sonucu



Şekil 4.7 $\text{SmFe}_{10}\text{Si}_2$ alaşıminın arıtım sonucu

X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen bilgilere göre, örnekler $I4/mmm$ uzay grubunda ve tetragonal ThMn_{12} yapıda kristallendiği görülmüştür. Bütün örneklerin x-ışını kırınım desenlerinde $2\theta \sim 45^\circ$ değerinde $\alpha\text{-Fe}$ fazı gözlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen veriler kullanılarak, Fullprof programı ile arıtım yapılmıştır. Arıtım işleminde deneysel ve kuramsal değerler arasındaki fark en az olacak şekilde, örgü parametreleri ve atom koordinatları arıtılmıştır. Bu arıtım sonucunda her bir örnek için elde edilen örgü parametreleri, birim hücre hacimleri ve herikisi de hataları ile birlikte hesaplanmıştır. $\text{Dy}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ alaşımlarında x'e bağlı olarak a, c örgü parametrelerinin ve birim hücre hacminin değişimi Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 $\text{Dy}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ alaşımlarında x'e bağlı olarak a, c örgü parametrelerinin ve birim hücre hacminin değişimi

Sm miktarı arttıkça, c örgü parametresi sabit kalırken, a örgü parametresi artmaktadır. Sm miktarı arttıkça yapıda gözlenen bu değişim, Sm'un atomik yarıçapının Dy'un atomik yarıçapından daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi Sm miktarının artması ile örgü parametresindeki değişime paralel olarak birim hücre hacmi V 'de artmaktadır.

Çizelge 4.1. $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımı için a , c ve V 'nin x değerine bağlı değişimleri

x	$a=b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T_{SR} (K)	T_c (K)
0	8.399(3)	4.749(2)	334.96 (4)	255	564
0.1	8.407(2)	4.750(1)	335.37(2)	223	573
0.2	8.414(2)	4.7538(1)	336.50(2)	115	575
0.3	8.416(2)	4.751(2)	336.41(3)	78	581
0.4	8.421(3)	4.751(2)	336.92(3)	52	585
0.6	8.433(4)	4.751(2)	337.86(5)	-	595
1	8.452(3)	4.753(2)	339.51(4)	-	610

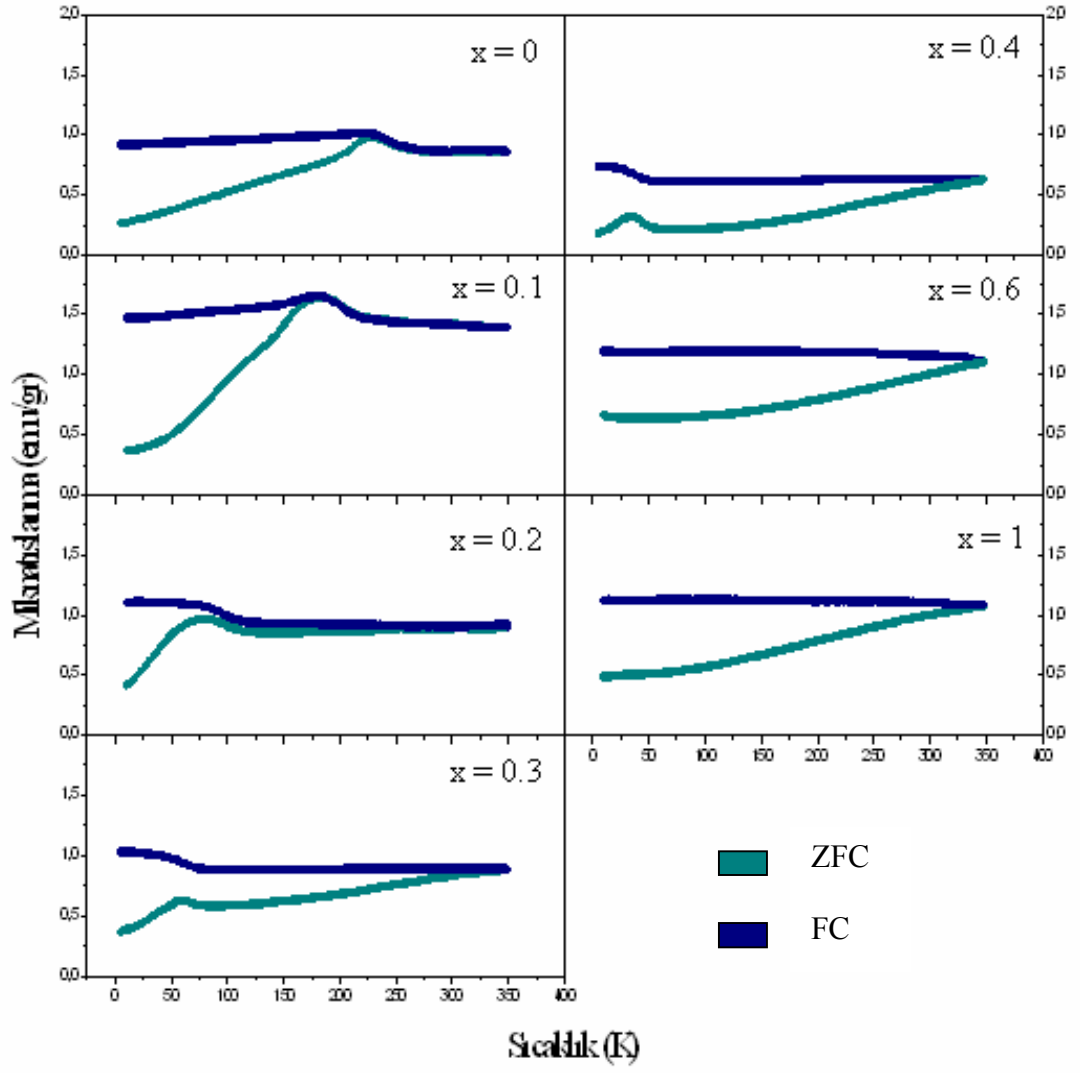
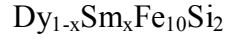
Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi yapıda Sm miktarının artması ile T_c Curie sıcaklığı artmakta ve $x > 0.4$ örnekleri için T_{SYD} spin yeniden düzenlenme sıcaklığı kaybolmaktadır.

4.2 $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ Alaşımlarının Manyetik Özellikleri

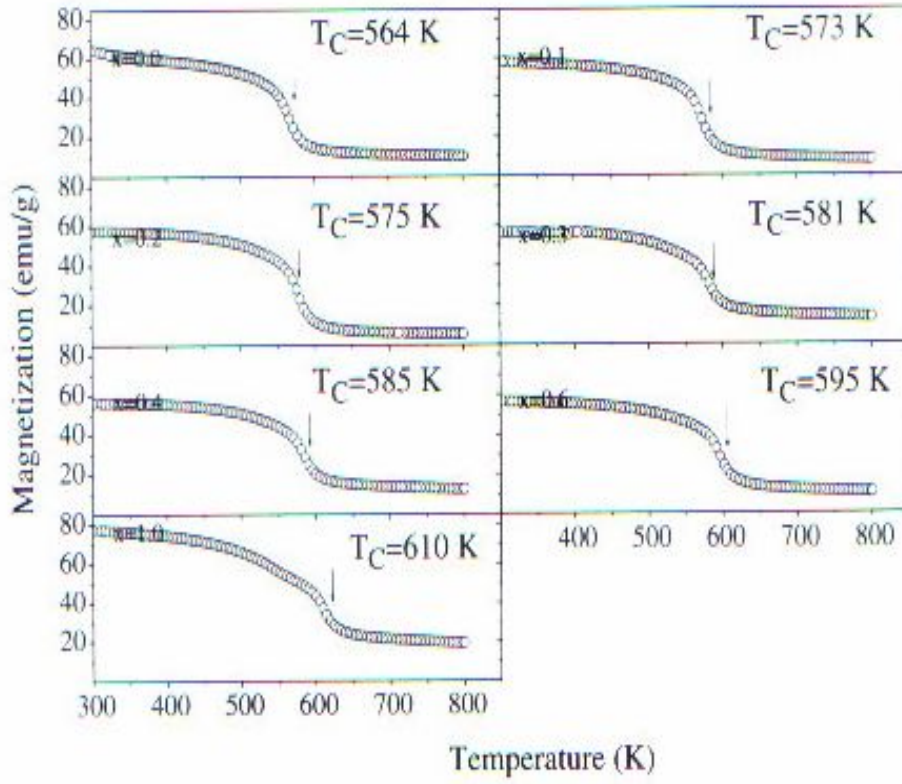
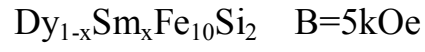
$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarının alan uygulanmadan ZFC ve 50 Oe'lik bir alan uygulandığında FC sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir. $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarında Sm miktarı arttıkça, spin yeniden düzenlenme sıcaklıkları belirgin bir şekilde azalmaktadır ve $x > 0.4$ örnekleri için T_{SYD} gözlenmemektedir. $DyFe_{10}Si_2$ için T_{SYD} sıcaklığı, bir çalışmada 271 K (*Stefanski et al.* 1989), birinde $245 \pm$

5 K (Nagamine *et al.* 1996) ve başka bir çalışmada ise, 177 K ve 127 K sıcaklıklarında iki tane T_{SYD} gözlenmiştir (Li *et al.* 1991). Spin yeniden düzenlenme sıcaklığı, mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı eğrisinin FC kısmında, sıcaklık azalırken mıknatıslanmanın artmaya başladığı büküm noktasıdır ve R-T alt örgü çekişmelerinden kaynaklanmaktadır. $DyFe_{10}Si_2$ için $T_{SYD} = 255 \pm 5$ K değerinde bulunmuştur. Dy, ağır nadir yer elementi olduğundan anizotropiye katkısı düşük sıcaklıklarda baskındır. Dy alt örgü mıknatıslanması ile Fe'in alt örgü mıknatıslanması, paralel zıt yönlüdür ve bu nedenle alt örgü mıknatıslanmaları arasında çekişme olmaktadır. Bu çekişmeden dolayı spin yeniden düzenlenme olmaktadır. Sm, hafif nadir yer elementidir ve alt örgü mıknatıslanması, Fe'in alt örgü mıknatıslanması ile paralel doğrultudadır. Yüksek sıcaklıklarda Fe'in anizotropiye katkısı baskın olmaktadır. Dolayısı ile Sm miktarı arttıkça mıknatıslanma, düzlemsel mıknatıslanmadan eksenel mıknatıslanmaya değişmektedir ve spin yeniden düzenlenme sıcaklığı kaybolmaktadır.

Curie sıcaklıkları, Şekil 4.10'da görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda mıknatıslanmanın büküm noktasından bulunmuştur. $DyFe_{10}Si_2$ için, yapılan çalışmalarda $T_c = 573$ K (Li *et al.* 1991), $T_c = 568$ K (Stefanski *et al.* 1989) elde edilmiştir ve görüldüğü gibi elde etmiş olduğumuz $T_c = 564$ K değeri diğer çalışmalarla uyum içerisindedir. Sm miktarının artması ile T_c 'nin artması, oldukça geniş bir bölgede manyetik düzenlenmenin olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9 $\text{Dy}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ alaşımları için mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.10 Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, 5 kOe'lik alanda $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ bileşikleri için mıknatılanmanın sıcaklığa bağlı değişimi

5. SONUÇ

$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımları, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 1.0$ değerleri için %99,9 saflıktaki malzemeler kullanılarak, ark fırınında, argon atmosferi altında eritilerek elde edilmişlerdir. Örneklerin homojen olması için, eritme işlemi 3-4 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen örneklerin x-ışını toz kırınım ölçümleri, Ankara Üniversitesi Araştırma Merkezinde bulunan Rigaku D-Max 2200 toz kırınım metresinde alınmıştır.

X-ışını kırınım desenlerinden, örneklerin $I4/mmm$ uzay grubunda ve tetragonal $ThMn_{12}$ kristal yapıda olduğu gözlenmiştir. X-ışını kırınım verilerinin, Fullprof arıtmaları sonucunda a ve c örgü parametreleri ve V birim hücre hacmi duyarlı bir şekilde bulunmuştur. Bileşiklerde Sm miktarının artması ile c örgü parametresi değişmezken a örgü parametresi artmaktadır. Bu artış, Sm'un atomik yarıçapının Dy'un atomik yarıçapından daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. a parametresinin artışına paralel olarak V birim hücre hacmi de artmaktadır.

X-ışını kırınım verilerinden, bütün örneklerde $2\theta \sim 45^\circ$ değerinde α -Fe fazı gözlenmiştir. Yapıda gözlenen α -Fe safsızlığının etkisinden dolayı, $DyFe_{10}Si_2$ bileşiği için yapılan çeşitli çalışmalarda, çok farklı değerlerde Curie sıcaklıklarının elde edilmiş olduğu düşünülmüştür.

$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarında, mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimini elde etmek için ölçümler, 5 K - 350 K sıcaklık aralığında 50 Oe'lik manyetik alanda, Ankara Üniversitesi İleri Malzeme Bilimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan PPMS (Physical Properties Measurement System) Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi kullanılarak alınmıştır. Yüksek sıcaklık mıknatıslanma ölçümleri ise, 300 K – 850 K sıcaklık aralığında 5 kOe'lik manyetik alanda, Duisburg Üniversitesinde bulunan VSM (Vibrating Sample Magnetometer) kullanılarak alınmıştır.

$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarında, mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı eğrilerinde $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ değerleri için, spin yeniden düzenlenmeler gözlenmiştir. Düşük

sıcaklıklarda anizotropiye katkı, ağır nadir yer elementi olan Dy elementinden gelirken, yüksek sıcaklıklarda anizotropiye katkı, Fe elementinden gelmektedir. Dy'un mıknatıslanması, düzlemsel yapıda ve Fe'in mıknatıslanması ise, eksenel yapıda olduğundan dolayı, mıknatıslanmalar arasında çekişmeler olur ve bu çekişme de spin yeniden düzenlenmesine neden olmaktadır. Fakat Dy ve Sm'un altörgü mıknatıslanmalarının anizotropiye katkıları zıt yönlü olduğundan dolayı, yapıda Sm miktarının artması ile, anizotropiye Dy'dan gelen eksi katkının hakimiyeti azalmış, dolayısıyla spin yeniden düzenlenme sıcaklığı azalmıştır ve $x > 0.4$ değeri için spin yeniden düzenlenme sıcaklığı kaybolmuştur. $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarında $x = 0$ için $T_{SR} = 255$ K, $x = 0.1$ için $T_{SR} = 223$ K, $x = 0.2$ için $T_{SR} = 115$ K, $x = 0.3$ için $T_{SR} = 78$ K ve $x = 0.4$ için $T_{SR} = 52$ K olarak elde edilmiştir.

$Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarında Sm miktarının artması ile, Curie sıcaklığı 564 K'den 610 K'e kadar artmaktadır. Sm miktarının artması ile T_c 'nin artması, oldukça geniş bir bölgede, daha iyi bir manyetik düzenlenmenin olmasından kaynaklanmaktadır. Curie sıcaklığının artması, kalıcı magnet uygulamaları için kullanılan bileşiklerin olasılığını artırdığından dolayı çok önemlidir.

Dy, ağır nadir yer elementi olduğundan, Fe'in manyetik momentlerini ile paralel zıt yönlü etkileşmekte ve ferrimanyetik etkileşme ortaya çıkmaktadır. Sm ise, hafif nadir yer elementi olduğundan, Fe ile paralel etkileşim sergilemekte ve ferromanyetik etkileşme ortaya çıkmaktadır. Bu etkileşmelerden dolayı, $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ alaşımlarında, Sm miktarının artması ile ferrimanyetik yapıdan ferromanyetik yapıya geçiş gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Cullity, B. D. 1972. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley, Reading, Mass. Crangle, J. 1977. The Magnetic Properties of Solids. Edward Arnold, London.
- Kittel, C. 1986. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney.
- Morrish, A. H. 1965. The Physical Principles of Magnetism. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney.
- Li, Q. A., Lu, Y., Zhao, R., Tegus, O. and Yang, F. J. 1991. Magnetic anisotropy of $RFe_{10}Si_2$ alloys. Appl. Phy, 70; 6116-6118.
- Stefanski, P. and Wrzeciono, A. 1989. Structural and Magnetic Properties of $RFe_{10}Si_2$. J.Magn.Magn.Mat, 82; 125
- Nagamine, L.C.C.M. and Rechenberg, H.R. 1996. Spin reorientation transition in $DyFe_{10}Si_2$. J.Magn.Magn.Mat, 162; 103
- Stefanski, P. Kowalczyk, A. and Wrzeciono, A. 1990. The spin reorientation Phenomena in $RFe_{10}T_2$ (R=Tb, Dy, Ho, T=Cr,Si). J.Magn.Magn.Mat, 83; 145
- Stefanski, P. Kowalczyk, A. and Smardz, L. 1992. Competing anisotropies in $Dy_{1-x}Tm_xFe_{10}Si_2$ compounds. J.Magn.Magn.Mat, 104-107; 1227
- Buschow, K. H. J., de Mooij, D. B. and Brouhe, M. 1988. Magnetic properties of ternary Fe-rich rare earth intermetallic compounds. IEE Trans. On Magn., 24; 1611-1616.
- De Boer, F. R., Zhao, Z. G. and Buschow, K. H. J. 1996. 4f-3d interaction and magnetic anisotropy in $ThMn_{12}$ -type rare-earth transition-metal compounds. J. Magn. Mater., 157-158; 504-507.

PPMS -Quantum Design, Physical Properties Measurement System.

<http://www.qdusa.com/products/ppms.html>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ruziye ÇAKIR

Doğum Yeri: Akşehir / KONYA

Doğum Tarihi: 20 Temmuz 1978

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce,

Fransızca (Temel Düzey),

Almanca (Temel Düzey)

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Akşehir Selçuklu Lisesi, 1996

Lisans : Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği, 2002

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği, 2006

Yayımları (SCI ve diğer)

Competing magnetic interactions in $Dy_{1-x}Sm_xFe_{10}Si_2$ compounds, Solid State Communications, 2005