

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

**$R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  BİLEŞİKLERİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ**

**Tezi Hazırlayan  
Ayşe ÖZDEMİR**

**Tezi Yöneten  
Prof. Dr. Selçuk KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2012  
NEVŞEHİR**



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

**$R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  BİLEŞİKLERİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ**

**Tezi Hazırlayan  
Ayşe ÖZDEMİR**

**Tezi Yöneten  
Prof. Dr. Selçuk KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma Nevşehir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından  
2010/4 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 2012  
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Selçuk KERVAN danışmanlığında Ayşe ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “ $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

13/08/2012

**JÜRİ**

Başkan : Prof. Dr. Selçuk KERVAN  
Üye : Prof. Dr. Haşim YILMAZ  
Üye : Doç. Dr. Nazmiye KERVAN

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 13.08.2012..tarih ve 2012/52-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

13/08/2012

Prof. Dr. Selçuk KERVAN  
Enstitü Müdürü



**TEŞEKKÜR**

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve sayın hocam Prof. Dr. Selçuk KERVAN'a ve değerli vaktini ayırıp bilgisini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Nazmiye KERVAN'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımda bir kısmını gerçekleőtirdiđim Southern Illinois University Fizik Bölümü'nde bana laboratuvarının kapılarını açan ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Naushad ALI'ye, çalışmalarımdaki yol göstericiliği ve yakın ilgisi için sayın hocam Dr. Igor DUBENKO'ya ve çalışma imkanı bulduğum bütün grup üyelerine teşekkür ediyorum.

Çevirilerinden dolayı sevgili arkadaşım Gönül ARSLAN'a, gerek tez çalışmam sırasında olsun gerekse bütün hayatım boyunca aldığım kararlarda koşulsuz desteklerini hep yanımda hissettiğim aileme, arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

**R<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub> BİLEŞİKLERİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ****Ayşe ÖZDEMİR****Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü****Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2012****Tez Danışman: Prof. Dr. Selçuk KERVAN****ÖZET**

Bu tezde, bor tabanlı dörtlü intermetalik R<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşiklerinin kristal yapı ve manyetik özellikleri x-ışını toz kırınımı ve mıknatıslanma ölçümleri ile çalışılmıştır. Bütün bileşikler P4/nmm uzay gurubundaki tetragonal kristal yapıda kristallenmektedir. R=Gd ve Dy bileşiklerinde ferrimanyetik davranış gözlemlenirken, R=La, Ce, Pr, Nd ve Sm bileşikleri ferromanyetiklerdir. Curie sıcaklıkları 149 K ve 210 K arasında değişmektedir. R<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub> (R=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşiklerinde Curie sıcaklıkları de Gennes faktörü ile kabaca orantılıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Manyetik malzemeler; manyetik ölçümler; x-ışını toz kırınımı; SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices); ferromanyetizma; intermetalik bileşikler.

**MAGNETIC PROPERTIES OF THE  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  COMPOUNDS****Ayşe ÖZDEMİR****Nevşehir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences****M.Sc. Thesis, August 2012****Thesis Supervisor: Prof. Dr. Selçuk KERVAN****ABSTRACT**

In this thesis, the crystal structure and magnetic properties of quaternary rare-earth intermetallic borides  $R_3Co_{29}X_4B_{10}$  with  $R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$  have been studied by x-ray powder diffraction and magnetization measurements. All compounds crystallize in a tetragonal crystal structure with the space group  $P4/nmm$ . Compounds with  $R=La, Ce, Pr, Nd$  and  $Sm$  are ferromagnets, while ferrimagnetic behavior is observed for  $R=Gd$  and  $Dy$ . The Curie temperatures vary between 149 K and 210 K. The Curie temperatures in  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ( $R=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) compounds are roughly proportional to the de Gennes factors.

**Keywords:** Magnetic materials; magnetic measurements; x-ray powder diffraction; SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices); ferromagnetism; intermetallic compounds.

**İÇİNDEKİLER**

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
TEMEL KAVRAMLAR.....	4
2.1. X – Işını Toz Kırınımı.....	4
2.2. Manyetik Özellikler.....	6
2.2.1. Elektronların Manyetik Momenti.....	7
2.2.2. Atomların Manyetik Momenti.....	10
2.2.3. Manyetik Alınganlık.....	11
2.2.4. Diyamanyetizma.....	13
2.2.5. Paramanyetizma.....	15
2.2.6. Ferromanyetizma.....	30
2.2.7. Antiferromanyetizma.....	41
2.2.8. Ferrimanyetizma.....	47
3. BÖLÜM	
YÖNTEM.....	50



3.1.	Örneklerin Elde Edilmesi.....	50
3.2.	X-Işını Toz Kırınımı.....	51
3.2.1.	X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri.....	51
3.2.2.	X-Işını Toz Kırınım Analizi.....	52
3.3.	Mıknatıslanma Ölçümleri.....	55
4. BÖLÜM		
	DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇ.....	58
	KAYNAKLAR.....	65
	ÖZGEÇMİŞ.....	67

**TABLULAR LİSTESİ**

Tablo 2.1.	Çeşitli maddeler için 298 K’de manyetik alınganlık ve molar manyetik alınganlık değerleri.....	12
Tablo 2.2.	3d ve 4f geçiş metal iyonları için etkin atomik manyetik dipol momentleri.....	29
Tablo 2.3.	4f iyonları için Hund kuralları kullanılarak hesaplanan <i>g</i> faktörleri.....	40
Tablo 2.4.	Bazı yaygın antiferromanyetlerin özellikleri.....	44
Tablo 4.1.	R <sub>3</sub> Co <sub>29</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>10</sub> (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşikleri için hesaplanan değerler.....	58

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Tetragonal $Nd_3Ni_{29}Si_4B_{10}$ -tipi kristal yapının birim hücre görünümü.....	1
Şekil 1.2.	(a) Nd1, (b) Nd2, (c) Ni1 kristal konumlarındaki çokyüzlünün görünümü.....	2
Şekil 2.1.	Bragg yasasının geometrik çizimi.....	5
Şekil 2.2.	Elektronun spininin canlandırması.....	9
Şekil 2.3.	Periyodik tablodaki ilk 60 elementin atom numarasının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığındaki kütleli alınganlıkları.....	13
Şekil 2.4.	Diyamanyetik malzemeler (D) ve paramanyetik malzemeler (P) için mıknatıslanma eğrileri.....	15
Şekil 2.5.	Yörünge momentine manyetik alanın etkisi.....	17
Şekil 2.6.	Langevin fonksiyonu.....	20
Şekil 2.7.	Paramanyetik ve diyamanyetikler için mutlak sıcaklıkla kütleli alınganlığın değişimi.....	26
Şekil 2.8.	Bir diyamanyetik ve iki paramanyetik bileşik için kütleli alınganlığın tersi (düşey ölçek orjinde değiştirilmiştir).....	27
Şekil 2.9.	(a) Gravitasyonel alanda dönen topacın presasyonu, (b) Manyetik alanda bir manyetik atomun presasyonu.....	28
Şekil 2.10.	Oda sıcaklığında demir, kobalt ve nikelin mıknatıslanma eğrileri ( $H$ eksenini şematiktir).....	31
Şekil 2.11.	Bir ferromanyette mıknatıslanma süreci.....	32
Şekil 2.12.	Eşitlik 2.36 ve eşitlik 2.37'nin $B = 0$ için grafiksel çözümü.....	36

Şekil 2.13.	Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı $J$ değerleri için elde edilmiş orta alan mıknatıslanması.....	37
Şekil 2.14.	İç içe iki alt örgüden oluşturulan bir antiferromanyet.....	42
Şekil 2.15.	(a) $T > 0$ 'da $\theta = 0$ (paramanyet), $\theta = \theta > 0$ (ferromanyet), $\theta = \theta < 0$ (antiferromanyet) için $\chi \propto 1/(T - \theta)$ durumunu ifade eden Curie-Weiss yasası. (b) Sıcaklık eksenini $\theta$ 'da kesen kesme ile birlikte $T$ 'ye karşı $1/\chi$ grafiği. (c) $\theta = 0$ , $\theta > 0$ ve $\theta < 0$ için $T$ 'ye karşı $\chi T$ grafikleri.....	45
Şekil 2.16.	Uygulanan manyetik alanla birlikte mıknatıslanmaların yönelimleri.....	46
Şekil 2.17.	$\chi_{\parallel}$ ve $\chi_{\perp}$ üzerinde sıcaklığın etkisi.....	46
Şekil 2.18.	Moleküler alan teorisi ile öngörülen, sıcaklığa karşı kendiliğinden mıknatıslanma eğrisine iki örnek.....	48
Şekil 3.1.	Örneklerin üretilmesinde kullanılan ark fırını.....	51
Şekil 3.2.	Bruker D8 Advance x-ışını toz difraktometresi.....	52
Şekil 3.3.	SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) manyetometre.....	56
Şekil 3.4.	Mıknatıslanma ölçümlerinde kullanılan SQUID gerilimi-örnek konumu grafiği.....	56
Şekil 4.1.	$R_3Co_{29}Si_4B_{10}$ ( $R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) örneklerine ait x-ışını profil analizi.....	59
Şekil 4.2.	$R_3Co_{29}Si_4B_{10}$ ( $R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) örnekleri için 100 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC mıknatıslanmalarının sıcaklıkla değişimi.....	60

- Şekil 4.3.  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşikleri için 5 K sıcaklıkta uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak mıknatıslanma..... 62
- Şekil 4.4.  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşikleri için Curie sıcaklığı-de Gennes Faktörü grafiği..... 63

**SİMGELER VE KISALTMALAR**

$A$	Atom kütlesi
$A_k$	Asimetri fonksiyonu
$a, b, c$	Birim hücre boyutları
$B$	Manyetik akı yoğunluğu
$B_{ma}$	Moleküler alan
$B_J$	Brillouin fonksiyonu
$C$	Curie sabiti
$c$	Işık hızı
$d_{hkl}$	Düzlemler arası uzaklık
$E_p$	Potansiyel enerji
$e$	Elektronun yükü
$F$	Yapı faktörü
$g$	Landé faktörü
$H$	Manyetik alan
$H_0$	Uygulanan manyetik alanın yoğunluğu
$H_m$	Moleküler alan
$H_t$	Toplam alan
$\mathcal{H}$	Hamiltonyen
$h$	Planck sabiti
$h, k, l$	Miller indisleri
$I_k$	X-ışını şiddeti

$J$	Değiş tokuş sabiti
$J$	Toplam açısal momentum kuantum sayısı
$k_B$	Boltzmann sabiti
$L$	Tork, yörüngesel açısal momentumu
$L_k$	Lorentz kutuplanma ve çokluk faktörü
$L(a)$	Langevin fonksiyonu
$M$	Mıknatıslanma
$M_s$	Doyum mıknatıslanması
$M'$	Molekül kütlesi
$m$	Elektronun kütlesi
$N$	Avogadro sayısı
$n$	Baş kuantum sayısı
$P_k$	Tercihli yönelim fonksiyonu
$r$	Yörünge yarıçapı
$S$	Spin kuantum sayısı
$s$	Skala faktörü
$T$	Sıcaklık
$T_C$	Curie sıcaklığı
$T_N$	Néel sıcaklığı
$V_m$	Molar hacim
$v$	Elektronun hızı
$y$	X-ışını sayımı

$w_i$	Ağırlık fonksiyonu
$\gamma$	Moleküler alan sabiti
$\Delta$	Yol farkı
$\theta$	Açı
$\theta$	Weiss sıcaklığı
$\lambda$	X-ışınının dalga boyu
$\lambda$	Spin-yörünge sabiti
$\mu$	Manyetik moment
$\mu_B$	Bohr magnetonu
$\mu_{eff}$	Etkin manyetik moment
$\mu_0$	Boşluğun geçirgenliği
$\rho$	Yoğunluk
$\sigma$	Karakteristik mıknatıslanma
$\varphi_{1-3}$	Yansıyan ışının açısı
$\chi$	Manyetik alınganlık
$\chi_0$	Görelî alınganlık
$\chi_m$	Molar manyetik alınganlık
$\chi_g$	Kütlesel alınganlık
$\psi_{1-3}$	Gelen ışının açısı
$\chi_V$	Hacim alınganlığı
$\Omega$	Pik fonksiyonu

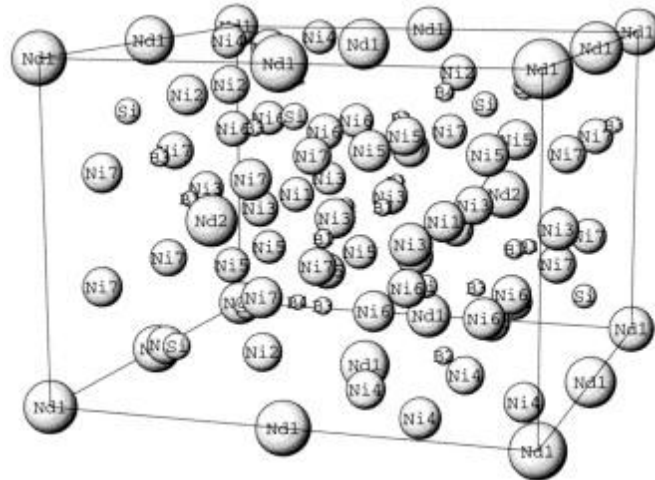


## 1. BÖLÜM

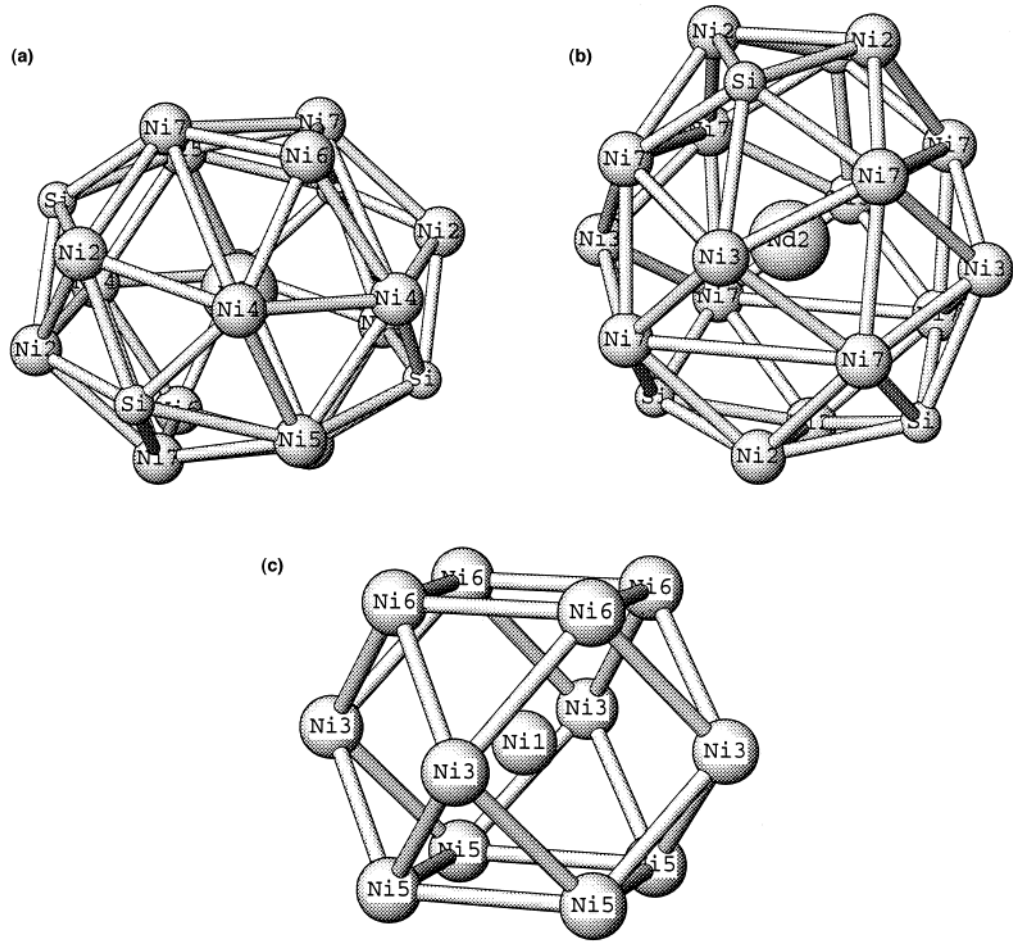
### GİRİŞ

Manyetik özelliklerin yaratıcı kullanımına olanak sunan manyetizma birkaç bin yıldır insanların ilgisini çekmektedir. Pusula iğnesinden manyetik depolama aygıtlarına, manyetik keşiflerin yoğun çeşitliliği devasa bir yelpazeye sahip uygulamaları kapsamaktadır. İster doğal olarak oluşmuş manyetik malzemelerin birleştirilmesiyle olsun, isterse gelişmiş yapay manyetik yapıların üretilmesiyle olsun insan aklı yeni teknolojilerin peşinde koşup durmaktadır.

Yarım yüzyıldan daha fazla zaman önce birçok manyetik olay keşfedilmiştir. Bugün ise manyetik yapıların başarıyla kullanılması nanomekanik cihazlar, spin vanaları ve kuantum hesaplama gibi önemli teknolojik gelişmelere yol açtığından gereğince kabul görmektedirler [1].



Şekil 1.1. Tetragonal  $\text{Nd}_3\text{Ni}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ -tipi kristal yapının birim hücre görünümü.



Şekil 1.2. (a) Nd1, (b) Nd2, (c) Ni1 kristal konumlarındaki çokyüzlünün görünümü.

Bor tabanlı, nadir toprak (R) ve geçiş metali içeren bileşikler, süperiletkenlikten ağır fermion davranışına kadar değişen çok ilginç fiziksel özellikler sergilediğinden dolayı büyük ilgi toplamaktadır [2-4]. Kristal yapı çalışmalarına göre  $R_3Co_{29}M_4B_{10}$  ( $R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$  ve  $M=Si, Al, Ge$ ),  $Nd_3T_{29}Si_4B_{10}$  ( $T=Ni, Co$ ) ve  $Nd_3Co_{29}M_4B_{10}$  ( $M=Si, Sn, Al, Ge, Ga$ ) bileşikleri  $P4/nmm$  uzay grubuna sahip tetragonal  $Nd_3Ni_{29}Si_4B_{10}$ -tipi kristal yapıdadırlar [5-8]. Şekil 1.1'de  $Nd_3Ni_{29}Si_4B_{10}$ -tipi kristal yapının birim hücresinin görünümü ve şekil 1.2'de Nd1, Nd2 ve Ni1 kristal konumlarındaki çokyüzlünün şekli görülmektedir [6].  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ( $R=La, Nd, Gd, Tb, Er$  ve  $Tm$ ) bileşiklerinin manyetik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalar göstermiştir ki; hafif nadir toprak atomlarının manyetik momentleri Co momentleri ile ferromanyetik olarak bağlanmış iken ağır nadir toprak atomlarının manyetik momentleri Co momentleri ile ferrimanyetik olarak bağlıdır [9-13]. Zhang ve arkadaşlarına göre  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ( $R=La, Gd, Tb, Er$  ve  $Tm$ ) bileşikleri 154K'den 206 K'e kadar manyetik

sıralanma gösterirler ve 5 K'de  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  bileşiğinde Co atomlarının manyetik momentleri  $0,4 \mu_B/\text{Co}$ 'dır [10]. Nötron kırınım çalışmalarınca, 7 K'de  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  bileşiğinde Co atomları için ortalama manyetik moment yaklaşık olarak  $0,5 \mu_B/\text{Co}$  olarak bulunmuştur [13].

Bu tez çalışmasında ise  $\text{R}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşikleri, bölümümüz malzeme araştırma laboratuvarındaki ark eritme fırınında sentezlenerek kristal yapı ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Kristal yapı analizi, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker D8 Advance x-ışını toz kırınım difraktometresinden alınan veriler ile yapılmıştır. Manyetik ölçümler ise Güney Illinois Üniversitesi (Carbondale) Fizik Bölümünde kurulu bulunan Quantum Design SQUID manyetometre ile alınmıştır.

## 2. BÖLÜM

### TEMEL KAVRAMLAR

#### 2.1. X-Işını Toz Kırınımı

Bir kristal üzerine gelen radyasyon çeşitli yollarda saçılır. Işımanın dalga boyu kristalin düzlemler arası uzaklığına yakın olduğunda kırınım olarak adlandırılan saçılma, bir kırınım deseni oluşturmak üzere karakteristik bir geometri ile sıralanmış bir dizi ışın verir. Kırınıma uğramış ışınların konumu ve yoğunluğu atomların boşlukta sıralanmasının ve bazı diğer atomik özelliklerin (özellikle x-ışını olması durumunda atomların atom numarası) bir fonksiyonudur. Kristal yapıları temel olarak x-ışını kırınımı kullanılarak belirlenmektedir [14].

Bir örgüden gelen kırınımın geometrisi veya başka bir deyişle gelen ve kırınıma uğrayan ışınların yönleri arasındaki ilişki, yaygın olarak Laue eşitlikleri olarak bilinen eşzamanlı üç eşitlik

$$a(\cos \psi_1 - \cos \varphi_1) = h\lambda$$

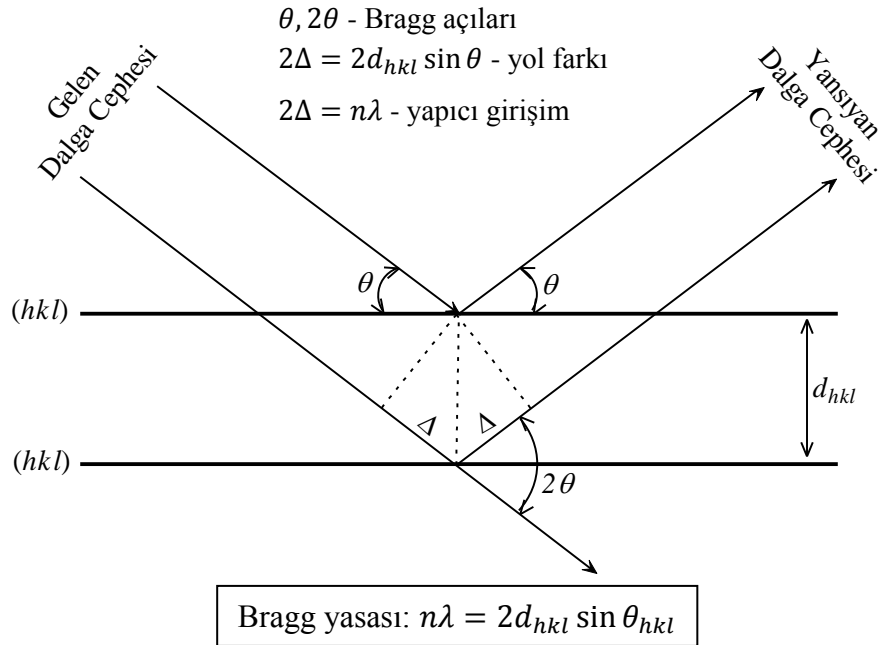
$$b(\cos \psi_2 - \cos \varphi_2) = k\lambda \quad (2.1)$$

$$c(\cos \psi_3 - \cos \varphi_3) = l\lambda$$

şeklinde Laue tarafından bulunmuştur. Burada  $a, b$  ve  $c$  birim hücre boyutları;  $\psi_{1-3}$  ve  $\varphi_{1-3}$  üç ayrı yönde atomların paralel sıralanmalarına gelen ve yansıyan ışınların açıları  $h, k$  ve  $l$  her kırınım piki için karakteristik ve ters uzayda, pikin

konumunu tanımlayan üç tamsayı indisi ve  $\lambda$  kullanılan ışınının dalga boyudur. Laue eşitlikleri üç boyutlu kırınım deseninin en genel gösterimini verir ve denklem 2.1. tek bir kristalden yansıyan ışının geometrisini tanımlamada kullanılabilir [15].

Toz kırınımında daha kullanışlı olan yasa W.H. Bragg ve W.L. Bragg tarafından formüle edilmiştir. Bragg yasası adı verilen yasa kırınım açısı, dalgaboyu ve düzlemler arası mesafe arasında kesin ilişkiler kurar. Bragg'lara göre tek bir kristal örneğinden kırınım bir dizi kristal düzlemine gelen x-ışını demetinin ayna yansıması gibi basit bir kavram kullanılarak açıklanabilir ve görselleştirilebilir. Kristalde bütün düzlemler üç eş Miller indisi ile birbirine paralel ve eşit aralıktır. Bundan dolayı, bir  $(hkl)$  dizisindeki her düzlem ayrı bir saçılma nesnesi olarak kabul edilebilir. Dizi düzlemlere dik doğrultuda periyodiktir ve bu yöndeki tekrarlanma uzaklığı düzlemler arası uzaklık  $d_{hkl}$ 'ye eşittir. Eşit aralıklı bir dizi nesneden kırınım ancak özel açılarda mümkün olmaktadır. Mümkün açılar şekil 2.1'den geometrik olarak elde edilen Bragg yasası kullanılarak tespit edilir.



Şekil 2.1. Bragg yasasının geometrik çizimi.

( $hkl$ ) düzlemleri ile bir  $\theta$  açısı yapan paralel yayılım vektörleri ile gelen bir dalga cephesi göz önüne alınsın. Bir ayna yansımada, yansıyan dalga cephesi de bütün düzlemlerle aynı  $\theta$  açısı yapan paralel dalgalardan oluşacaktır. Komşu düzlemler tarafından yansıtılan bir çift dalga arasındaki yol farkı ( $\Delta$ ), yansımadan önce ve sonra, düzlemler arası uzaklık vasıtasıyla  $\Delta = d_{hkl} \sin \theta$  olarak hesaplanır. Toplam yol farkı  $2\Delta$ 'dır ve  $n$  bir tamsayı ve  $\lambda$  gelen dalga cephesinin dalga boyu olmak üzere  $2\Delta = n\lambda$  olduğunda yapıcı girişim gözlenir. Bu basit geometrik analiz Bragg yasası ile sonuçlanır:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda. \quad (2.2)$$

$n$  tamsayısı, yansıma derecesi olarak bilinir. Birden büyük dereceler ( $n > 1$ ) her zaman çok sayıda  $n$  indisine sahip bir dizi farklı kristal düzleminden birinci dereceden yansımalar ( $n = 1$ ) tarafından temsil edilebildiğinden, değeri bütün hesaplamalarda 1 olarak alınır. Çünkü:

$$d_{hkl} = nd_{nh,nk,nl} \quad (2.3)$$

şeklinde ve herhangi bir  $n > 1$  için denklem 2.2. basitçe aşağıdaki gibi değiştirilebilir [15]:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \Rightarrow 2d_{nh,nk,nl} \sin \theta_{nh,nk,nl} = \lambda. \quad (2.4)$$

## 2.2. Manyetik Özellikler

Uygun yöntemlerle, herhangi bir maddenin toplu manyetik özellikleri ölçülebilir ve diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik vs. şeklinde sınıflandırılabilir. Bu

kesimde çeşitli maddelerin gözlenen manyetik davranışlarından sorumlu iç mekanizmalar incelenecektir [16].

### 2.2.1. Elektronların Manyetik Momenti

Elektronların, her biri kendisiyle ilgili bir manyetik momente sahip iki çeşit hareketi vardır: orbital(yörünge) ve spin. Çekirdek etrafındaki bir elektronun yörünge hareketi, dirençsiz bir iletken üzerinden geçen akıma benzetilebilir; her ikisi de yük dolaşımına eşdeğerdir. Bir elektronun bu hareketinden kaynaklanan manyetik momenti

$$\mu = (\text{ilmeğin alanı})(\text{akım}) \quad (2.5)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir[16].  $\mu$ 'yü hesaplamak için, yörünge'nin büyüklüğünü ve şeklini ve elektron hızını bilmek gerekir. Bohr atom teorisine (1913) göre elektron  $r$  yarıçaplı dairesel bir yörüngede  $v$  hızıyla hareket eder. cgs birim sisteminde,  $e$  esu biriminde elektronun yükü ve  $c$  ışık hızıdır. Böylelikle  $e/c$  emu biriminde yüküdür. SI birim sisteminde elektronun yükü coulomb olarak ölçülür. Akım veya verilen bir noktadan birim zamanda geçen yük  $(e/c)(v/2\pi r)$  (cgs) veya  $ev/2\pi r$  (SI) ile verilir. Böylelikle,

$$\begin{aligned} \mu(\text{yörünge}) &= \pi r^2 \left( \frac{ev}{2\pi r c} \right) = \frac{evr}{2c} \quad (\text{cgs}) \\ &= \pi r^2 \left( \frac{evr}{2\pi r} \right) = \frac{evr}{2} \quad (\text{SI}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

olur. Teorinin bir diğer varsayımı da; elektronun açısal momentumu,  $h$  Planck sabiti olmak üzere,  $h/2\pi$  'nin katı olmalıdır. Yani;

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (2.7)$$

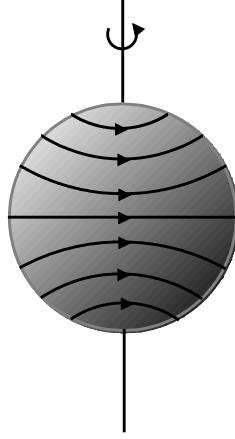
şeklindedir. Burada  $m$  elektronun kütlesidir. Bu bağıntılar birleştirilerek, ilk ( $n = 1$ ) Bohr yörüngesinde elektronun manyetik momenti için

$$\mu(\text{yörünge}) = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (\text{cgs}) \quad \text{veya} \quad = \frac{eh}{4\pi m} \quad (\text{SI}) \quad (2.8)$$

ifadesi elde edilir. Elektronun spini (dönme anlamına gelir) 1925'te sıcak gazların, özellikle de manyetik alana maruz kalan gazların (Zeeman etkisi) optik spektrumlarının belirli özelliklerini açıklamak için kabul edilmiştir ve daha sonra dalga mekaniğinde teorik ispatı yapılmıştır. Spin, maddenin bütün durumları ve bütün sıcaklıklar için geçerli elektrona ait genel bir özelliktir. Elektron bir bakıma kendi eksenini etrafında dönüyormuş gibi davranır ve manyetik momentin belirli bir miktarı ve açısal momentum bu dönüşle ilişkilidir. Elektronun spininden kaynaklanan manyetik moment deneysel ve teorik olarak şu şekilde bulunmuştur [16];

$$\begin{aligned} \mu(\text{spin}) &= \frac{eh}{4\pi mc} \quad (\text{cgs}) \\ &= \frac{(4,80 \times 10^{-10} \text{ esu})(6,62 \times 10^{-27} \text{ erg sn})}{4\pi(9,11 \times 10^{-28} \text{ g})(3,00 \times 10^{10} \text{ cm/sn})} \quad (\text{cgs}) \\ &= 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe veya emu.} \\ \mu(\text{spin}) &= \frac{eh}{4\pi m} \quad (\text{SI}) \\ &= \frac{(1,60 \times 10^{-19} \text{ C})(6,62 \times 10^{-34} \text{ J s})}{4\pi(9,11 \times 10^{-31} \text{ kg})} \quad (\text{SI}) \\ &= 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T veya Am}^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$





Şekil 2.2. Elektronun spininin canlandırması.

Görüldüğü gibi spin hareketinden kaynaklanan manyetik moment ve elektronun ilk Bohr yörüngesindeki hareketinden kaynaklanan manyetik moment tam olarak eşittir. Böyle temel bir nicelik olduğundan dolayı,  $\mu_B$  özel sembolü verilen manyetik momentin bu miktarına Bohr magnetonu adı verilmiştir. Böylece;

$$\begin{aligned}
 \mu_B &= \text{Bohr magnetonu} = eh/4\pi mc = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg / Oe (cgs)} \\
 &= eh/4\pi m = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2 \text{ (SI)} \\
 &= \mu_0 eh/4\pi m = 1,17 \times 10^{-29} \text{ Wb.m (SI)}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

olur. Tıpkı elektronik yük  $e$ 'nin elektrik yükünün doğal birimi olduğu gibi, bu da manyetik momentin doğal birimidir.

Spin kaynaklı manyetik momentin fiziksel olarak anlaşılabilmesi için elektron, yükü yüzeyine dağılmış bir küre olarak düşünülebilir. Bu yükün dönmesi, dönme eksenine boyunca yönelmiş manyetik momente sahip bir dizi küçük akım halkası üretir (şekil 2.2.). Fakat bütün bu halkaların bileşke momentini hesaplandığında  $\mu_B$  yerine yanlış bir sonuç,  $(5/6)\mu_B$  elde edilir. Doğru cevap, yükün küre hacmi üzerinde eşit dağıldığı varsayımının sonucu da değildir. Bu tür hesaplamalar elektronun şeklini veya yükün elektronun üzerinde veya içinde ne şekilde dağıldığı bilinmediği için faydasızdır.

Elektronun spini ve bununla ilişkili manyetik momentin, dalga mekaniği ve çok sayıda çeşitli deneylerle uyumlu olduğu fakat klasik fizikte hiçbir dayanağı olmadığı bir gerçek olarak kabul edilmelidir. Bu nedenle şekil 2.2'deki model sadece görselleştirme için çizilmiş olup nicel bir öneme sahip değildir [16].

### 2.2.2. Atomların Manyetik Momenti

Atomlar, her biri kendi ekseni etrafında dönen ve kendi yörüngelerinde dolanan çok sayıda elektron içerirler. Her iki çeşit hareketle ilişkili manyetik momentler, sırasıyla spin eksenine paralel ve yörünge düzlemine dik vektörel bir büyüklüktür. Atomun manyetik momenti, bütün elektronik momentlerin vektör toplamıdır ve iki olasılık ortaya çıkar:

1. Bütün elektronların manyetik momentleri öyle yönelmişlerdir ki her biri diğerini etkisiz hale getirir ve atom bir bütün olarak sıfır net manyetik momente sahip olur. Bu durum diyamanyetizmaya neden olur.
2. Elektronik momentlerin sadece bir kısmı birbirlerini etkisizleştirir ve atomda net bir manyetik moment kalır. Böyle bir atom sıklıkla, kısaca manyetik atom olarak anılacaktır. Bu çeşit atomlardan oluşan maddeler paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik veya ferrimanyetik maddelerdir.

Herhangi özel bir atomda, bütün elektronların manyetik momentlerinin vektörel toplamını hesaplamak, bir atom fiziği kitabında işlenmiş bir problemten daha karmaşıktır. Ancak sonuç sadece tek atomlu bir gazdaki atomlar gibi serbest atomlara uygulanabildiğinden, bu problem burada özellikle önemli değildir. Bir katı içerisindeki bir atomun net manyetik momentinin temel ilkelerden hesaplanması, genel olarak, henüz mümkün değildir ve net manyetik moment deneysel olarak belirlenmelidir. Deneysel olarak elde edilen atomik momentlerin bilgisi, manyetik malzemelerin ticari önemiyle ilgisinden başka, devam etmekte olan katıhal fiziği gelişiminde de çok büyük öneme sahiptir [16].

### 2.2.3. Manyetik Alınganlık

Malzemelerin manyetik özelliklerini sınıflandırmanın en yaygın yolu, uygulanan alana verdikleri tepkinin ölçülmesidir. Manyetik alan tarafından belirli bir ölçüde mıknatıslanan malzemelere manyetik denilir. Manyetik alınganlık olarak ifade edilen nicelik, aşağıdaki eşitliğin verdiği manyetik tepki ile karakterizedir:

$$M = \chi H_0. \quad (2.11)$$

Burada  $M$ , birim hacim başına manyetik moment olarak da bilinen mıknatıslanma ve  $H_0$ , uygulanan manyetik alanın yoğunluğudur. Manyetik alınganlık genellikle bir tensör ve hem  $M$  mıknatıslanmasının hem de  $H_0$  alanının bir fonksiyonudur. Manyetik olarak izotropik bir malzeme için  $M$  ve  $H_0$  paraleldir ve  $\chi$  skaler bir niceliğe indirgenir. Boşluğun geçirgenliği  $\mu_0$ 'ın birimi  $\chi$ 'ninki ile aynıdır. Bundan dolayı  $\chi$ 'yi  $\mu_0$ 'ın biriminde ölçmek mümkündür. Bu durumda, ölçülen boyutsuz nicelik rölatif (görelî) alınganlık olarak adlandırılır ve  $\chi_0$  ile gösterilir:

$$\chi_0 = \frac{\chi}{\mu_0}. \quad (2.12)$$

Görelî alınganlık  $10^{-5}$  (çok zayıf) ile  $10^6$  (çok güçlü manyetizma) arasında değerler alır. Bazı durumlarda görelî alınganlık negatiftir veya,  $M$  ve  $H$  arasındaki ilişki lineer değildir, böylece  $\chi_0$ ,  $H$ 'a bağlıdır.  $\chi_0$ 'ın davranışı çeşitli tiplerde manyetizmaya yol açar [1].

Mıknatıslanmanın ( $M$ ) manyetik alana ( $H$ ) doğrusal bir şekilde bağlı olduğu katılara lineer malzeme denir. Lineer bir malzeme için  $M$ , hacim başına manyetik moment (mıknatıslanma) ve  $\chi$  manyetik alınganlık olmak üzere  $M = \chi H$ 'dir. Bu tanım gereği  $\chi$ , birim hacme düşen manyetik alan  $H$  tarafından indüklenen manyetik momenti gösterir. Manyetik alınganlık sıklıkla molar manyetik alınganlık  $\chi_m$  cinsinden ifade edilir ve,

$$\chi_m = \chi V_m \quad (2.13)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte  $V_m$ , molar hacim, maddenin 1 molü ( $6,022 \times 10^{23}$  tane atom veya molekül) tarafından doldurulan hacimdir. Molar hacim, maddenin molar kütesinin yoğunluğa bölünmesi ile elde edilir. Kütleli alınganlık  $\chi_g$  ise;

$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad (2.14)$$

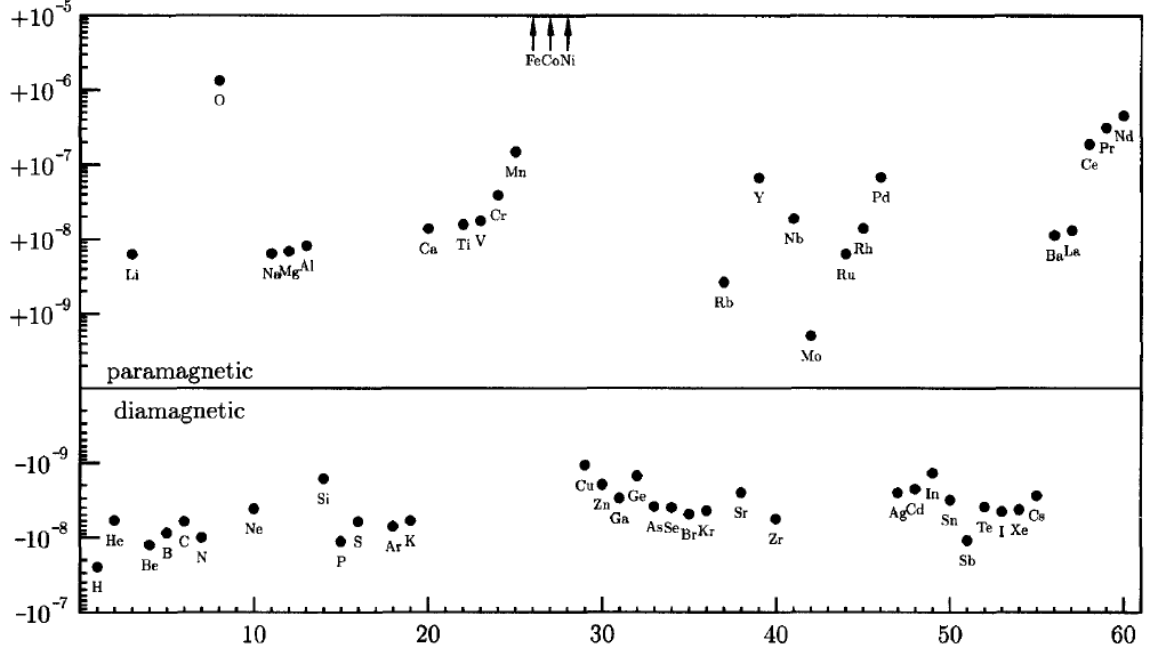
şeklinde tanımlanır. Çeşitli maddeler için manyetik alınganlık değerleri tablo 2.1'de verilmiştir. Eğer alınganlık negatif ise malzemeye diyamanyetizma hakimdir, pozitif ise malzemeye paramanyetizma hakimdir [17].

Tablo 2.1. Çeşitli maddeler için 298 K'de manyetik alınganlık ve molar manyetik alınganlık değerleri.

	$\chi / 10^{-6}$	$\chi_m / 10^{-10} (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$
Su	-90	-16,0
Benzen	-7,2	-6,4
NaCl	-13,9	-3,75
grafit (II)	-260	-31
grafit ( $\perp$ )	-3,8	-4,6
Cu	-1,1	-0,078
Ag	-2,4	-0,25
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	176	192
MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2640	2,79x10 <sup>3</sup>
Al	22	2,2
Na	7,3	1,7

Periyodik tablodaki ilk 60 elementin manyetik alınganlıkları şekil 2.3'de gösterilmektedir. Bunlardan bazıları diyamanyetizmanın rolünün baskın olduğunu gösteren negatif değerlere sahiptir. Bununla birlikte değerlerin bazıları ise

paramanyetizmanın göstergesi olarak pozitifdir. Fe, Co ve Ni ferromanyetikdir ve manyetik alan uygulanmadığında bile doğal bir mıknatıslanmaları vardır [17].



Şekil 2.3. Periyodik tablodaki ilk 60 elementin atom numarasının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığındaki kütleli alınganlıkları.

#### 2.2.4. Diyamanyetizma

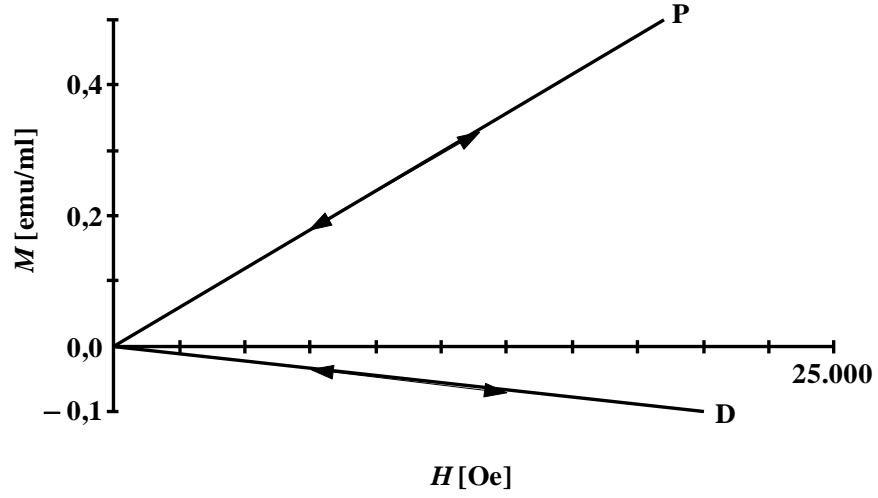
Negatif mıknatıslanma gösteren maddelere diyamanyetik denir. Sıfır net manyetik momente sahip atomlardan oluşmuş olmasına rağmen, uygulanan bir alana belirli bir şekilde tepki verir. Bu etkinin klasik teorisi ilk defa Fransız fizikçi Paul Langevin (1872-1946) tarafından 1905 yılında çalışılmıştır. Langevin, daha önce Ampère ve Alman fizikçi Wilhelm Weber (1804-1891) tarafından geliştirilen bazı fikirleri düzeltmiştir ve sayısal olarak ifade etmiştir.

Teoriye göre, tek bir elektron yörüngesine uygulanan bir manyetik alan, yörüngenin etkin akımını azaltma ve böylelikle uygulanan alana zıt yönde bir manyetik moment üretme şeklinde bir etki gösterir. Bu etki atomdaki bütün elektronlar üzerinden toplanır ve her atomun diğerlerinden bağımsız olarak hareket ettiği göz önüne alınır. Bu şekilde hesaplanan diyamanyetik alınganlık değerleri genellikle deneysel değerlerle, en azından

niteliksel olarak doğru olduğu belirtilen modelden 10 kat daha iyi uyumludur. Modele göre alınganlığın sıcaklığa güçlü bir bağılılığı yoktur ve bu da deneylerle uyumludur [16].

Bütün alt enerji seviyelerinde çiftlenmiş elektronlar bulunan atomlarda her bir elektronun manyetik momenti, ona zıt spin kuantum numarasına sahip çifti tarafından sıfırlandığından, atom sıfır net manyetik dipol momente sahiptir ( $m_s = 0$ ). Bununla birlikte, eğer bu atomlar bir dış manyetik alana konulursa, elektronlarının yörünge hareketlerinde çok hafif asimetric bir değişiklik olur ve küçük bir net mıknatıslanma gözlenebilir. Manyetizasyon, bir numune içerisindeki manyetik dipol moment bileşenlerinin vektörel toplamını verir. Deneysel olarak, indüklenen manyetizasyonun (örneğin uygulanan manyetik alan tarafından indüklenen manyetik moment) son derece zayıf olduğu görülür. Aynı zamanda da bu manyetizasyon dış manyetik alana zıt yönde (antiparalel) yönelmiştir. Bu davranış diyamanyetizma olarak adlandırılır ve bütün maddelerde zorunlu olarak bulunur. Bununla birlikte pek çok maddede diyamanyetizma, kendine eşlik eden ve daha güçlü olan paramanyetizma veya ferromanyetizma tarafından gizlenir. Yine de, gözlenebildiğinde diyamanyetik moment uygulanan alanın büyüklüğüyle doğrudan orantılıdır (şekil 2.4.). Buna göre “diyamanyetik alınganlık çok zayıftır” veya “ferromanyetik alınganlık(daha sonra tartışılacak) çok güçlüdür” şeklinde ifade edilebilir [18].

Herhangi bir atomda dolu bir yörünge oluşturan elektronlar, genellikle atomun bir bütün olarak net manyetik momenti sıfır olacak şekilde yönelmiş spin ve yörünge momentlerine sahiptirler. Bu nedenle elektronlarca tamamen doldurulmuş yörüngelere sahip He, Ne, Ar gibi tek atomlu asal gazların tamamı diyamanyetikdir. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gibi çok atomlu gazların çoğu için de durum böyledir. Çünkü molekül oluşum süreci çoğunlukla elektron kabuklarının dolmasına ve molekül başına sıfır net manyetik momente neden olur.



Şekil 2.4. Diyamanyetik malzemeler (D) ve paramanyetik malzemeler (P) için mıknatıslanma eğrileri.

Aynı yaklaşım NaCl gibi iyonik katıların diyamanyetizmasını da açıklar. Bu maddelerde bağlanma süreci her Na atomundan her Cl atomuna bir elektronun geçmesini gerektirir; böylece sonuçta oluşan  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının her biri dolu kabuklara sahip olurlar ve her ikisi de diyamanyetiktir. Elektron paylaşımıyla sağlanan kovalent bağlanma da dolu kabuklara sebep olur ve C, Si, Ge gibi elementler diyamanyetiktir. Çoğu organik bileşikler diyamanyetiktir ve manyetik ölçümler, organik moleküllerin büyüklüğü ve şekli hakkında çok faydalı bilgiler sağlar. Fakat ne bütün gazlar ne de bütün iyonik ya da kovalent katıların tamamı diyamanyetik değildir [16].

### 2.2.5. Paramanyetizma

Birçok atom ve iyon dış kabuklarında çiftlenmemiş elektronlara sahiptirler. Bu elektronların manyetik dipol momentleri zıt yönlü spin çiftine sahip değildir. Bu nedenle bu ayrı atomlar ve iyonlar, bir dış manyetik alanın yokluğunda bile içsel manyetik dipol momentlere sahiptirler. Bu atomlar ve iyonlar paramanyetik olarak adlandırılır. Bir numunedeki paramanyetik iyon veya atomların topluluğu, her nasılsa, ayrı manyetik dipol momentlerin rastgele yöneliminden dolayı hiçbir mıknatıslanma göstermez. Bununla birlikte, bir dış manyetik alana konulduğunda ayrı paramanyetik spinler, uygulanan manyetik alana tepki gösterir ve kayda değer bir toplu mıknatıslanma

gözlenir. Çünkü uygulanan manyetik alana paralel olan paramanyetik dipol momentlerin bileşenlerinin tercihli bir yönelimi vardır. Bu paramanyetik momentin büyüklüğü, diyamanyetik malzemelerdeki gibi, uygulanan manyetik alanın büyüklüğüyle orantılıdır(şekil 2.4.). Paramanyetizma, manyetik alınganlığının daha büyük olması ve manyetik dipol momentinin uygulanan manyetik alana paralel yönelmesi ile diyamanyetizmadan ayrılır. Paramanyetik  $\text{FeCl}_3$  için molar manyetik alınganlık  $300^\circ\text{K}$ 'de  $+1,46 \times 10^{-2}$  erg/G<sup>2</sup>'dir [18].

Çok sayıda maddenin geniş bir sıcaklık aralığı üzerinden alınganlıklarının ilk sistematik ölçümleri, Fransız fizikçi Pierre Curie (1859-1906) tarafından yapılmıştır ve yine kendisi tarafından 1895'te rapor edilmiştir. Curie, kütleli alınganlık  $\chi_m$ 'in diyamanyetik malzemeler için sıcaklıktan bağımsız olduğunu; fakat paramanyetik malzemeler için mutlak sıcaklıkla ters orantılı olarak değiştiğini bulmuştur:

$$\chi_m = C / T. \quad (2.15)$$

Bu eşitlik Curie yasası olarak anılır ve  $C$ , gram başına Curie sabitidir. Daha sonra Curie yasasının Curie-Weiss yasası olarak adlandırılan daha genel bir yasanın sadece özel bir hali olduğu gösterilmiştir:

$$\chi_m = C / (T - \theta). \quad (2.16)$$

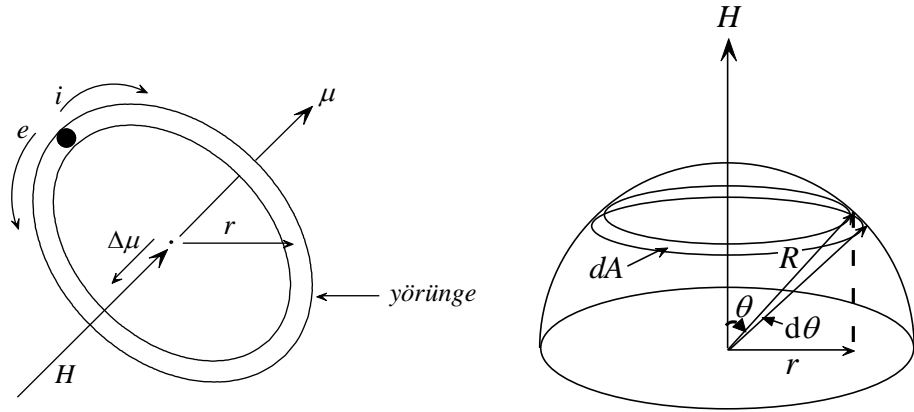
Burada  $\theta$ , herhangi bir madde için sıcaklık boyutunda bir sabittir ve Curie yasasına uyan maddeler için sıfıra eşittir. Bazı kitaplarda 2.16 eşitliğinin paydası  $T + \theta$  olarak gösterilir.

Curie'nin paramanyetik malzemeler üzerindeki ölçümleri, 1905'te Langevin, diyamanyetizma teorisini sunduğu makalede problemi ele alana kadar, 10 yıl boyunca teorik bir açıklama bulamadı. Nitel olarak Langevin'in paramanyetizma teorisi basittir. Buna göre elektronların spin ve yörünge momentlerinin tamamı birbiri tarafından



etkisizleştirilmediğinden paramanyetik bir madde, her biri aynı net  $\mu$  manyetik momentine sahip atomlardan veya moleküllerden meydana gelir. Bir dış alan yokluğunda, bu atomik momentler rastgele yönelir ve birbirlerini etkisiz hale getirirler, böylece numunenin mıknatıslanması sıfırdır. Bir alan uygulandığında, atomik momentlerin her biri uygulanan alan yönünde yönelme eğilimi gösterir; eğer hiçbir karşı kuvvet etki etmezse atomik momentler tamamen sıralanır ve numune bir bütün olarak, uygulanan alan yönünde büyük bir manyetik momente sahip olur. Fakat atomların ısısal dalgalanmaları bu eğilime karşı koyar ve atomik momentlerin rastgele yönelimine neden olur. Sonuç olarak alan yönünde sadece kısmi bir sıralanma ve bu nedenle küçük bir pozitif alınganlık görülür. Sıcaklıktaki bir artış, ısısal dalgalanmanın dağıtıcı etkisini artırır ve böylece alınganlığı düşürür [16].

Paramanyetizma teorisi ferromanyetizma ve ferrimanyetizmayı da açıklayacağından, şimdi teorinin nicel yönleri biraz ayrıntıyla ele alınacak.



Şekil 2.5. Yörünge momentine manyetik alanın etkisi.

Her biri  $\mu$  manyetik momentine sahip,  $n$  tane atom içeren bir malzemenin birim hacmi göz önüne alınsın. Her manyetik momentin yönü bir vektör tarafından temsil edilmek üzere, bütün vektörlerin birim yarıçaplı bir kürenin merkezi üzerinden çizimi şekil 2.5'de verilmiştir.

H alanına göre  $\theta$  ve  $\theta + d\theta$  arasında bir açıyla eğimli momentlerin sayısı,  $dn$ 'yi bulmak amaçlanıyor. Manyetik alan yokluğunda, küre yüzeyinin birim alanından geçen  $\mu$  vektörlerinin sayısı küre yüzeyinin herhangi bir noktasındaki ile aynıdır ve  $dn$  basitçe, şekil 2.5'de de görüldüğü gibi birim yarıçaplı bir küre için  $2\pi \sin \theta d\theta$  olarak verilen  $dA$  alanıyla orantılıdır. Fakat bir alan uygulandığında, bütün  $\mu$  vektörleri alan yönünde yön değiştirir ve her atomik moment, alan içerisinde

$$E_p = -\mu H \cos \theta \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilen belirli bir  $E_p$  potansiyel enerjisine sahiptir [16].  $T$  sıcaklığındaki bir termal denge durumunda, bir atomun  $E_p$  enerjisine sahip olma olasılığı,  $k$  Boltzmann sabiti olmak üzere,  $e^{-E_p/kT}$  Boltzmann faktörü ile orantılıdır. Şimdi  $\theta$  ve  $\theta + d\theta$  arasındaki momentlerin sayısı,  $dA$  ve Boltzmann faktörünün çarpımı ile orantılı olacaktır veya  $K$  orantı sabiti olmak üzere

$$dn = K dA e^{-E_p/kT} = 2\pi K e^{(\mu H \cos \theta)/kT} \sin \theta d\theta \quad (2.18)$$

$$\int_0^n dn = n$$

denklemleri kullanılarak hesaplanabilir. Kısaca  $a = \mu H/kT$  yazılarak;

$$2\pi K \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta = n \quad (2.19)$$

elde edilir.  $M$  mıknatıslanmasının, her bir atomun  $\mu \cos \theta$  katkısı atom sayısı  $dn$  ile çarpılarak toplam sayı üzerinden integralinin alınmasıyla verildiği göz önünde

bulundurulduğunda, birim hacimden sağlanan alan yönündeki toplam manyetik moment:

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta \, dn$$

ile verilir. 2.18. ve 2.19. denklemlerinin bu ifadeye eklenmesiyle:

$$\begin{aligned} M &= 2\pi K\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta \, d\theta \\ &= \frac{n\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta \, d\theta}{\int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \, d\theta} \end{aligned}$$

elde edilir. Bu integrali hesaplamak için  $x = \cos \theta$  ve  $dx = -\sin \theta \, d\theta$  yazılır ve

$$\begin{aligned} M &= \frac{n\mu \int_1^{-1} x e^{ax} \, dx}{\int_1^{-1} e^{ax} \, dx} \\ &= n\mu \left( \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = n\mu \left( \coth a - \frac{1}{a} \right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

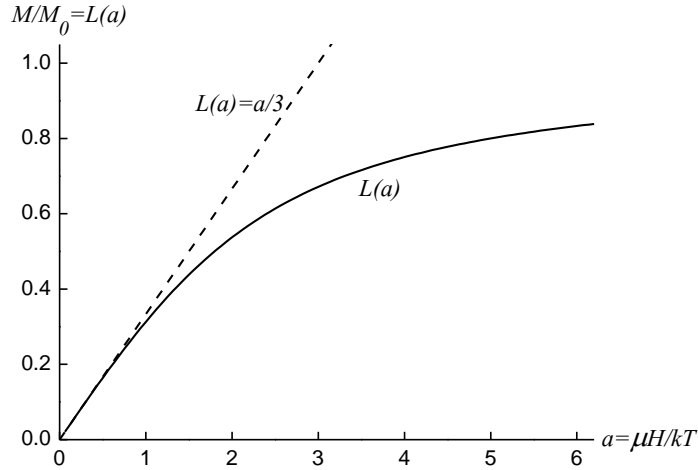
elde edilir. Fakat  $n\mu$ , bir malzemenin sahip olabileceği maksimum momenttir. Bu, tam doygunluk hali olan bütün atomik momentlerin kusursuz bir şekilde alana paralel olarak yöneldiği duruma karşılık gelir. Bu niceliğe  $M_0$  denilerek aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{M}{M_0} = \coth a - \frac{1}{a} \quad (2.21)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ifade Langevin fonksiyonu olarak adlandırılır. Genellikle  $L(a)$  şeklinde kısaltılan fonksiyon şu şekilde bir seri olarak ifade edilir:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (2.22)$$

Bu denklem sadece  $a \leq 1$  olduğu durumlarda doğrudur.  $L(a)$ ,  $a$ 'nın bir fonksiyonu olarak şekil 2.6'da gösterilmiştir. Büyük  $a$  değerleri için  $L(a)$ , 1'e yaklaşırken  $a$ 'nın yaklaşık 0.5'den küçük olduğu durumlar için eşitlik 2.22'den de görülebileceği gibi 1/3 eğimli hemen hemen düz bir doğrudur [16].



Şekil 2.6. Langevin fonksiyonu.

Langevin teorisi iki sonuca yol açar:

1.  $a (= \mu H / kT)$  değeri yeterince büyükse doyum meydana gelir. Bu iyi bir fiziksel özelliktir, çünkü eğer alanın sıralama eğilimi, ısıtılmanın bozucu etkisinin üstesinden gelecekse büyük  $H$  veya küçük  $T$ , veya her ikisinin de olması gereklidir.

2. Küçük  $a$  değerleri için, mıknatıslanma  $M$ ,  $H$ 'a bağlı olarak lineer değişim gösterir. Aşağıda görülebileceği gibi  $a$ , normal koşullar altında ve doğrusal  $M, H$  eğrisi gözlemlendiğinde küçüktür.

Langevin teorisi aynı zamanda Curie yasasına da yol açar. Küçük  $a$  değerleri için,  $L(a) = a/3$  olur ve denklem 2.20. şu hale gelir:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3kT}. \quad (2.23)$$

Böylece  $\rho$  yoğunluk olmak üzere;

$$\chi_v = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3kT},$$

$$\chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} = \frac{n\mu^2}{3\rho kT}. \quad (2.24)$$

Burada  $n$ , birim hacimdeki atomların sayısı,  $N\rho/A$ 'ya eşittir ( $N$ , Avogadro sayısı;  $\rho$ , yoğunluk ve  $A$ , atom kütlesidir). Böylece Curie yasası;

$$\chi_v = \frac{n\mu^2}{3AkT} = \frac{C}{T} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3 \text{Oe}} \text{ (cgs) veya } \frac{\text{Am}^2}{\text{m}^3 \text{Am}^{-1}} \text{ [boyutsuz] (SI)}$$

$$\chi_m = \frac{N\mu^2}{\rho 3AkT} = \frac{C}{\rho T} \frac{\text{emu}}{\text{g Oe}} \text{ (cgs) veya } \frac{\text{Am}^2}{\text{kg Am}^{-1}} = \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \text{ (SI)} \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $C$  Curie sabitidir:

$$C = \frac{N\mu^2}{3Ak}. \quad (2.26)$$

Atom başına net manyetik moment  $\mu$ , deneysel veriler kullanılarak denklem 2.25. vasıtası ile hesaplanabilir. Örnek olarak az sayıdaki paramanyetik gazlardan biri olan oksijen Curie yasasına uyar ve 20°C'deki kütleli alınganlığı aşağıda verildiği gibidir:

$$\chi_m = 1,08 \times 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{g Oe}} \text{ (cgs)}$$

$$\chi_m = 1,36 \times 10^{-6} \frac{\text{J/T}}{\text{kg Am}^{-1}} \text{ veya } \frac{\text{Am}^2}{\text{kg Am}^{-1}} \text{ veya } \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \text{ (SI)}$$

Oksijenin bileşenleri moleküller olduğundan denklem 2.25'de  $A$  (atom kütlesi) yerine  $M'$  (molekül kütlesi) yazılarak, manyetik moment;

$$\begin{aligned} \mu &= \left( \frac{3M'kT\chi}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[ \frac{(3)(32 \text{ g/mol})(1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K})(293\text{K})(1,08 \times 10^{-4} \text{ emu/g Oe})}{6,02 \times 10^{23} \text{ molekül/mol}} \right]^{1/2} \text{ (cgs)} \\ &= \left[ \frac{(3)(0,032 \text{ kg/mol})(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293\text{K})(1,36 \times 10^{-6} \text{ (J/T)/(kgAm}^{-1}))}{(6,02 \times 10^{23} \text{ molekül/mol})(4\pi \times 10^{-7} \text{ T/Am}^{-1})} \right]^{1/2} \text{ (SI)} \\ &= 2,64 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe molekül (cgs)} \\ &= 2,64 \times 10^{-23} \text{ Am}^2/\text{molekül veya J/T molekül (SI)} \end{aligned}$$

$\mu_B$ , Bohr magnetonu değerine bölünerek;

$$= \frac{2,64 \times 10^{-20}}{0,927 \times 10^{-20}} \text{ veya } \frac{2,64 \times 10^{-23}}{0,927 \times 10^{-23}} = 2,85 \mu_B/\text{molekül}$$

olarak bulunur. Bu  $\mu$  değeri karakteristiktir. Çok sayıda elektron içeren ağır atomlar veya moleküllerde bile, yörünge ve spin momentlerinin çoğu birbirini etkisiz hale getirir ve geriye sadece birkaç Bohr magnetonu değerinde bir manyetik moment kalır.

Şimdi  $a$  hesaplanarak, küçük olduğu öngörüsü doğrulanabilir. Genellikle alinganlık ölçümlerinde  $H$ , 10.000 Oe veya 1 T veya 800 kA/m civarındadır. Buna göre oda sıcaklığında,

$$a = \frac{\mu H}{kT} = \frac{(2,64 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe})(10^4 \text{ Oe})}{(1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K})(293\text{K})}$$

$$= 0,0065$$

olur. Bu değer, Langevin fonksiyonu  $L(a)$  yerine  $a/3$  yazılabilecek kadar yeterince küçük bir değerdir [16].

Paramanyetik bir maddenin atomik momentlerinin sıralanmasında, çok güçlü alanların etkisi bile, oda sıcaklığında termal enerjinin düzensizleştirici etkisi ile karşılaştırıldığında çok zayıf kalır. Örneğin oksijenin 1 gramında herbiri  $2,64 \times 10^{-20}$  emu kadarlık bir momente sahip  $N/32$  tane oksijen molekülü vardır. Eğer tam sıralanma sağlanabilirse oksijenin karakteristik mıknatıslanması:

$$\sigma = (6,02 \times 10^{23}/32)(2,64 \times 10^{-20}) = 497 \text{ emu/g (cgs) veya,}$$

$$= (6,02 \times 10^{23}/0,032)(2,64 \times 10^{-23}) = 497 \text{ Am}^2/\text{kg (SI)}$$

olacaktır. Bu değer doymuş demirinkinden iki kat daha fazladır. Fakat oda sıcaklığında 100.000 Oe veya 10 T veya 8 MA/m kadar güçlü bir alanda kazanılan mıknatıslanma sadece:

$$\begin{aligned}\sigma &= \chi H = (1,08 \times 10^{-4})(10^5) = 10,8 \text{ emu/g (cgs)} \\ &= (1,36 \times 10^{-6})(8 \times 10^6) = 10,9 \text{ Am}^2/\text{kg (SI)}\end{aligned}$$

kadardır. Bu da doyum değerinin yaklaşık % 2'sine karşılık gelir.

Daha önce diyamanyetik etkinin sıfır net manyetik momenti olan atomlarla sınırlandırıldığı tartışılrsa da gerçekte bu böyle değildir; diyamanyetik etki, net bir momente sahip olsun veya olmasın, bütün atomlarda oluşur. Paramanyetik bir malzemenin alınganlığının hesaplaması diyamanyetik katkının denklem 2.25. ile verilen değerden çıkarılması ile düzeltilmelidir. Bu düzeltme genellikle küçük ( $-0,5 \times 10^{-6}$  emu/g Oe kadar) ve paramanyetik terim ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeydedir.

Curie yasasına öncülük eden paramanyetizmanın Langevin teorisi şu varsayıma dayanır: manyetik momentin özgün taşıyıcıları (atomlar veya moleküller) birbirleri ile etkileşmezler, yalnızca uygulanan alan veya ısıl dalgalanma tarafından etkilenirler. Bununla birlikte birçok paramanyetik, bu yasaya uymaz, bunun yerine daha genel olan Curie-Weiss yasasına uyarlar,

$$\chi_m = \frac{C}{(T - \theta)}. \quad (2.27)$$

Weiss 1907'de bu davranışın elementer momentlerin birbirleri ile etkileştiklerini kabul ederek anlaşılabilceğine dikkati çekti. Weiss bu etkileşimin “moleküler alan”  $H_m$  olarak adlandırılan ve uygulanan alana ilaveten etki eden hayali bir iç alana dayanarak ifade edilebileceğini öne sürdü. Moleküler alanın bir şekilde etrafındaki malzemenin mıknatıslanmasından kaynaklandığını düşündü. (Eğer Weiss, hipotezini yaklaşık 10 yıl sonra öne sürmüş olsaydı muhtemelen  $H_m$ 'i “atomik” alan olarak adlandıracaktı. X-ışını kırınımı ilk defa 1912'de gözlemlendi ve yaklaşık olarak 1917'ye kadar kırınım deneyleri



bütün metallerin ve basit inorganik katıların, moleküllerden değil atomlardan oluştuğunu gösterdi.)

Weiss'e göre moleküler alanın yoğunluğu doğrudan mıknatıslanma ile orantılıdır:

$$H_m = \gamma M. \quad (2.28)$$

Burada  $\gamma$ , moleküler alan sabiti olarak adlandırılır. Böylece, malzeme üzerine etkiyen toplam alan;

$$H_t = H + H_m \quad (2.29)$$

ile verilir. Curie yasası;

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T}$$

olarak verilmişti. Şimdi bu ifadedeki  $H$  yerine  $H_t$  yazılmalıdır:

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

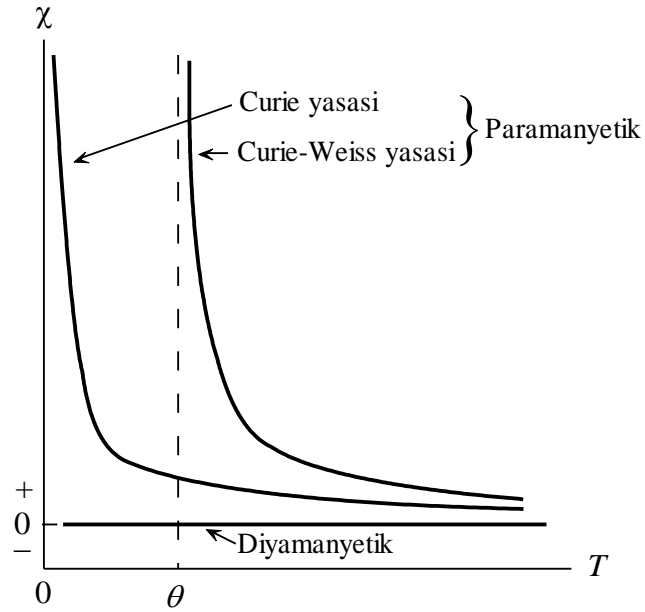
$M$  çözülerek;

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

elde edilir. Böylece,

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.30)$$

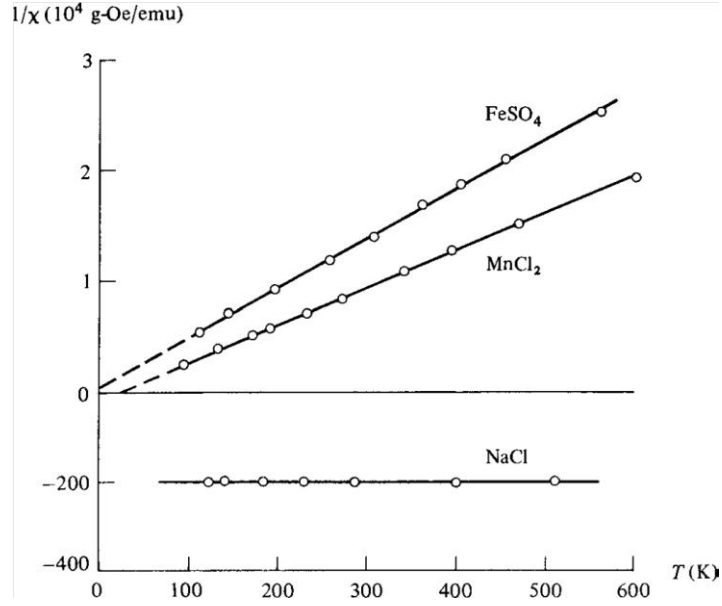
elde edilir. Burada  $\theta (= \rho C \gamma)$ , moleküler alan sabiti,  $\gamma$  ile orantılı olduğundan etkileşimin gücünün bir ölçüsüdür. Curie yasasına uyan maddeler için,  $\theta = \gamma = 0$ 'dır [16].



Şekil 2.7. Paramanyetik ve diyamanyetikler için mutlak sıcaklıkla kütlelesel alınganlığın değişimi.

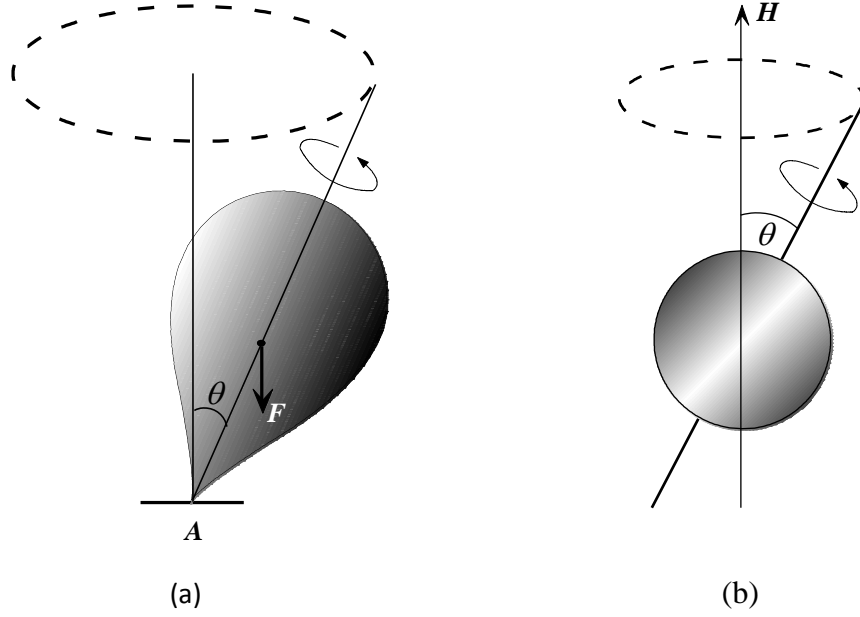
Şekil 2.7. paramanyetik ve diyamanyetikler için  $\chi$ 'nin  $T$  ile nasıl değiştiğini göstermektedir. Eğer bir paramanyetik için  $T$ 'ye karşı  $1/\chi$  grafiği çizilirse, düz bir çizgi elde edilir; bu çizgi orjinden geçer (Curie davranışı) veya sıcaklık eksenini  $T = \theta$ 'da keser (Curie-Weiss davranışı). Curie-Weiss yasasına uyan iki paramanyetik malzemeye ait verilerin grafiği şekil 2.8'de bu şekilde çizdirilmiş ve  $\theta$ 'nın pozitif ve negatif değerleri gözlenmiştir ( $\text{MnCl}_2$  için pozitif ve  $\text{FeSO}_4$  için negatif). Çoğu paramanyetikler 10 K veya daha düşük sıcaklıklarda küçük  $\theta$  değerleri ile Curie-Weiss yasasına uyarlar. Şekil 2.8'de örneklendirildiği gibi,  $\theta$ 'nın pozitif değeri moleküler alanın uygulanan

alana yardımcı olduğunu ve böylece elementer manyetik momentlerin birbirlerine ve uygulanan alana paralel yönde hizalanmasına yol açtığını gösterir. Moleküler alan bulunmadığı takdirde alınganlık daha büyük olacaktır. Eğer  $\theta$  negatif ise moleküler alan uygulanan alana karşı hareket eder ve alınganlığın azalmasına sebep olur.



Şekil 2.8. Bir diyamanyetik ve iki paramanyetik bileşik için kütleli alınganlığın tersi (düşey ölçek orjinde değiştirilmiştir).

Moleküler alanın gerçek bir alan olmadığına dikkat etmek önemlidir; daha çok atomik veya moleküler momentlerin hizalanmasına veya hizalanmanın bozulmasına neden olan bir güçtür. Bu kuvvetin gücü, moleküler alan mıknatıslanma ile orantılı olduğundan, zaten elde edilmiş olan sıralanmanın miktarına bağlıdır.



Şekil 2.9. (a) Gravitasyonel alanda dönen topacın presesyonu, (b) Manyetik alanda bir manyetik atomun presesyonu.

Bu bölümün başında, uygulanan alanın atomik veya moleküler momentler üzerindeki etkisinin onları, alan yönünde çevirmek olduğu belirtilmişti. Bu ifade bir niteleme gerektirir, çünkü alanın etkisi bir alana maruz kalan bir pusula iğnesinin eksenini boyunca dönmesinde olduğu gibi basit bir döndürme değildir. Bunun yerine, uygulanan alan etrafında atomik momentlerin presesyon (yalpalama) hareketi söz konusudur, çünkü her atom manyetik momentin yanısıra belirli bir miktar açısal momentuma da sahiptir. Bu davranış dönen bir topacinkine benzetilebilir. Eğer şekil 2.9'daki topaç dönmezse düşecektir, çünkü yerçekimi kuvveti  $F$  tarafından uygulanan tork, denge noktası  $A$  civarındadır. Fakat topaç eksenini etrafında dönüyor ise eksen etrafında belirli bir açısal momentuma sahiptir; yerçekiminin torku ve açısal momentumun bileşkesi, dönme ekseninin düşey doğrultu etrafında, eğim açısı  $\theta$ 'da bir değişiklik olmaksızın presesyonuna neden olur. Bir atomda her elektron spin ve yörünge hareketinin sonucu olarak açısal momentuma sahiptir. Bu momentler, atomun bir bütün olarak belirli bir açısal momentumunu vermek üzere vektörel olarak toplanır. Manyetik bir atom ana hatlarıyla dönen bir küre olarak, manyetik moment vektörü ve açısal momentum vektörünün her ikisi de dönme eksenini boyunca yönlendirilmiş şekilde şekil 2.9.b'deki gibi görselleştirilebilir. Bir manyetik alan ( $H$ ), atomun manyetik momentinden dolayı atom üzerine bir tork uygular ve bu tork ile açısal momentumun bileşkesi,  $H$  etrafında

bir presesyondur. Eğer atom yalıtılmışsa,  $H$ 'deki bir artışın tek etkisi presesyon oranında bir artış olacaktır, fakat  $\theta$ 'da bir değişiklik olmayacaktır. Bununla birlikte, çok sayıda atom içeren bir numunede, atomlar arasında bir enerji alış verişi olduğundan tamamı ısıl dalgalanmaya maruz kalacaktır. Bir alan uygulandığında, bu enerji alış verişi her atom için  $\theta$  değerinin bir parça azalmasına yetecek kadar presesyon hareketini aksatır.  $\theta$  değerlerinin dağılımı, alan ve sıcaklığın mevcut değerlerine uygun hale gelene kadar bu aksatma devam eder [16].

Pratikte uygulanabilir alan gücü ve ortam sıcaklıklarında, bütün ayırık paramanyetik atom veya iyonlardaki manyetik dipol momentler ısıl dalgalanmadan dolayı uygulanan alana paralel sıralanamaz. Termal enerjinin yönelim bozma etkisi, numunenin sıcaklığı düşürülerek azaltılabilir ve bu malzemeler mutlak sifira ( $-273^{\circ}\text{C}$ ) yakın sıcaklıklarda doyum mıknatıslanması gösterir. Doyum mıknatıslanması, ancak manyetik dipol momentlerin bütün bileşenlerinin dış manyetik alan doğrultusu boyunca birbirlerine paralel yönlendiği zaman mevcut olan azami mıknatıslanmadır. Bu bağlamda, diyamanyetik malzemeler paramanyetik maddelerden sıcaklıktan bağımsız olması ile ayrılır.

Tablo 2.2. 3d ve 4f geçiş metal iyonları için etkin atomik manyetik dipol momentleri

İyon	3d Elektronları	4f Elektronları	Çiftlenmemiş Elektronlar	Etkin Manyetik Dipol Moment/İyon (Bohr Magnetonu)
$\text{Cr}^{2+}$	4	0	4	4,90
$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	5	0	5	5,92
$\text{Fe}^{2+}$	6	0	4	4,90
$\text{Co}^{2+}$	7	0	3	3,87
$\text{Cu}^{2+}$	9	0	1	1,73
$\text{Gd}^{3+}$	10(dolu)	7	7	7,90
$\text{Dy}^{3+}$	10(dolu)	9	5	10,50

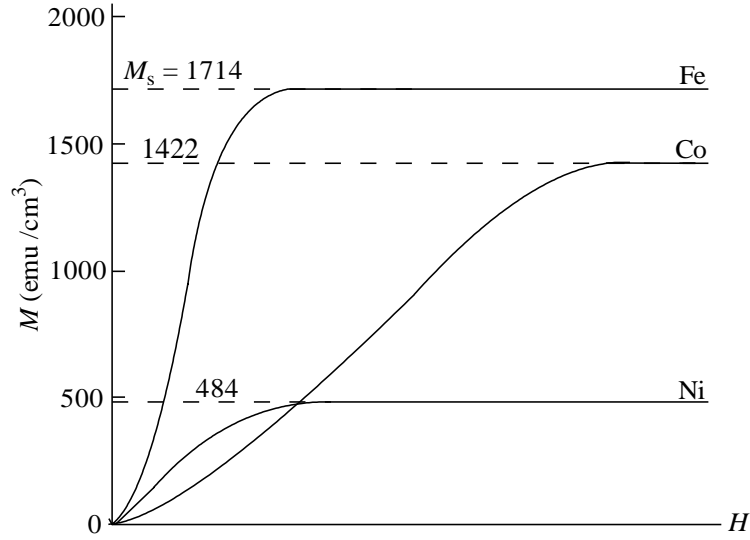
Paramanyetik atom ve iyonların örnekleri krom ( $\text{Cr}^{2+}$ ), demir ( $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$ ), mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ ), kobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ), bakır ( $\text{Cu}^{2+}$ ), gadolinyum ( $\text{Gd}^{3+}$ ), disprosyum ( $\text{Dy}^{3+}$ ) ve organik serbest radikalleri içerir. Oksijen molekülü ( $\text{O}_2$ ) de çift sayıda elektrona sahip olmasına rağmen paramanyetiktir, çünkü iki bağ elektronu birbirine paralel ve aynı yönlü spinlere

sahiptir. Bazı elementlere ait tek bir atomun etkin manyetik dipol momenti Bohr magnetonu biriminde tablo 2.2'de gösterilmiştir. Bir Bohr magnetonu  $9,273 \times 10^{-21}$  erg/G'a eşittir. Lantanit serisinin nadir toprak geçiş elementi gadolinyum, en güçlü paramanyetik maddelerden biridir, çünkü 4f kabuğundaki 7 çiftlenmemiş elektronuyla 7,9 Bohr magnetonu etkin manyetik momente sahiptir [18].

### 2.2.6. Ferromanyetizma

Demir, kobalt ve nikelere ait mıknatıslanma eğrileri şekil 2.10'da verilmiştir. Bu eğriler kısmen şematiktir. Doyum mıknatıslanması için SI değerleri A/m biriminde, cgs birimi emu/cm<sup>3</sup>'ün 10<sup>3</sup> katıdır. Doyum mıknatıslanması  $M_s$ 'in deneysel değerleri her metal için verilmiş fakat yatay ekseninde alan değerleri gösterilmemiştir. Bunun amacı, eğrinin  $M = 0$ 'dan  $M = M_s$ 'e kadarki kısmının şekli ve doyumun elde edildiği alanın şiddeti yapıya duyarlı özelliklerken,  $M_s$ 'in büyüklüğünün öyle olmadığını vurgulamaktır. Bir ferromanyetin mıknatıslanma eğrisi tarafından ortaya konan meseleler, iki ana kategoriye ayrılabilir: doyum değerinin büyüklüğü ve manyetik olmayan durumdan bu değere ulaşılan yol.

Saf demirin düzgün bir şekilde yönelmiş tek bir kristali, 50 Oe veya 4 kA/m'den az bir alanda doyuma yaklaşabilir. Her bir santimetreküpü yaklaşık 1700 emu veya her metreküpü yaklaşık 1,7 MA m<sup>2</sup> veya MJ/T kadar bir manyetik momente sahiptir. Aynı alanda tipik bir paramanyet, yaklaşık 10<sup>-3</sup> emu/cm<sup>3</sup> veya 1 A/m mıknatıslanmaya sahip olacaktır. Buna göre ferromanyetizma en azından bir milyon kez daha güçlü bir etki içerir [16].

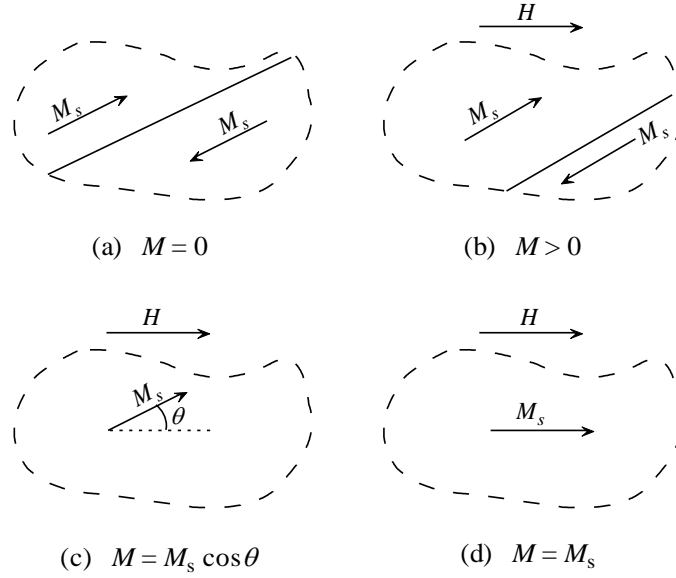


Şekil 2.10. Oda sıcaklığında demir, kobalt ve nikelin mıknatıslanma eğrileri ( $H$  eksenini şematiktir).

Ferromanyetizmanın anlaşılması üzerinde 1906'da Pierre Weiss moleküler alan hipotezini geliştirene kadar hiçbir gerçek ilerleme yapılmamıştır. Bu hipotezin, çoğu paramanyetik malzemenin uyduğu Curie-Weiss yasasına,  $\chi = C/(T - \theta)$ , nasıl öncülük ettiği bir önceki bölümde anlatılmıştı. Daha önce de bahsedildiği gibi  $\gamma$  moleküler alan sabiti olmak üzere  $\theta = \rho\gamma C$  ve  $H_m = \gamma M$  olduğundan,  $\theta$  moleküler alan  $H_m$  ile doğrudan ilişkilidir. Eğer  $\theta$  pozitif ise  $\gamma$  da öyledir. Bu,  $H_m$  ve  $M$ 'in aynı yönde olduğu, başka bir deyişle moleküler alanın, maddenin mıknatıslanmasında uygulanan alana yardım ettiği anlamına gelir.

Bir ferromanyet, Curie sıcaklığının ( $T_C$ ) üzerinde paramanyetik hale gelir ve alinganlığı, yaklaşık olarak  $T_C$ 'ye eşit olan bir  $\theta$  değeri ile Curie-Weiss yasasını izler. Dolayısı ile  $\theta$ 'nın değeri büyük ve pozitifdir (demir için 1000 K'in üzerinde) ve moleküler alan sabiti için de durum böyledir. Bu gerçek, Weiss'in moleküler alanın ferromanyetik bir maddede Curie sıcaklığının üstünde olduğu kadar, altında da etkili olduğu ve uygulanan bir alan yokken bile, maddeyi doyum mıknatıslanmasına ulaştırabilecek kadar güçlü olduğu varsayımında bulunmasına yol açmıştır. Bu durumda madde kendiliğinden doymuş veya "kendiliğinden manyetize"dir. Bu durumun nasıl meydana geldiği düşünülmeden önce, bu aşamada teorinin eksik olduğuna dikkat edilmelidir. Örneğin

demir kendiliğinden doymuş ise mıknatıslanmamış durumda bir demir parçasının elde edilmesinin oldukça kolay olduğu gerçeği bununla açıklanamaz [16].



Şekil 2.11. Bir ferromanyette mıknatıslanma süreci.

Weiss ikinci bir varsayımda bulunarak bu itirazı yanıtlamıştır: mıknatıslığı giderilmiş bir durumda bulunan bir ferromanyet, domain olarak adlandırılan bir dizi küçük bölgeye bölünmüştür. Her domain doyum değeri  $M_s$ 'e kendiliğinden manyetize olmuştur fakat çeşitli domainlerin mıknatıslanmalarının yönleri, numunenin bir bütün olarak net mıknatıslanması sıfır olacak şekilde dağılmıştır. Bu durumda mıknatıslanma süreci, numunenin çoklu domain durumundan uygulanan alanla aynı yönde mıknatıslanmış tek bir domain durumuna dönüştürülmesidir. Bu süreç şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.11a'daki kesikli çizgi bir kristalin iki domain parçası olan bir bölümünü kapsamaktadır; bunları ayıran sınır domain duvarı olarak adlandırılır. İki domain, kristalin bu parçasının net mıknatıslanması sıfır olacak şekilde, zıt yönlerde kendiliğinden mıknatıslanmışlardır. Şekil 2.11b'de üstteki domainin, domain duvarının aşağı doğru hareketi ile alttakinin üzerine doğru büyümesine neden olan bir  $H$  alanı uygulanmış, şekil 2.11c'deki duruma ulaşınca kadar, duvar dikkate alınan bölgenin dışına kadar sağa doğru hareket etmiştir. Sonuç olarak uygulanan alan hala yüksekse mıknatıslanma, şekil 2.11d'de gösterildiği gibi uygulanan alanla paralel olacak şekilde



döner ve malzeme doyuma ulaşmıştır. Bütün bu süreç boyunca herhangi bir bölgenin mıknatıslanmasının büyüklüğünde hiçbir değişiklik olmaz, değişen yalnızca yönelimdir.

Bu nedenle Weiss teorisi iki temel varsayım içerir: (1) kendiliğinden mıknatıslanma, (2) domainlere bölünme. Daha sonraki gelişmeler bu varsayımların ikisinin de doğru olduğunu göstermiştir [16].

Bir  $B$  manyetik alanı etkisi altındaki bir ferromanyet için çözülmesi gerekli olan Hamiltonyen,

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B} \quad (2.31)$$

ile verilir [17]. Bu durumda ferromanyetik sıralanmayı sağlamak için en yakın komşuların değiş tokuş sabitleri pozitif olacaktır. Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim Heisenberg değiş tokuş enerjisi, ikinci terim ise Zeeman enerjisidir. Çözümün basit olması açısından yörüngesel açısal momentumu sıfır olan ( $L = 0$  ve  $J = S$ ) bir sistem ele alınsın.

Denklem 2.31'in çözümünde ilerleme sağlanabilmesi için bir yaklaşım yapmak gereklidir: (i)inci konumda etkin moleküler alan aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\mathbf{B}_{ma} = - \frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j. \quad (2.32)$$

Bu durumda (i)inci spinin enerjisi Zeeman kısmından ( $g\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}$ ) ve bir değiş tokuş kısmından oluşur. (i)inci spin ve komşuları arasındaki toplam değiş tokuş etkileşmesi

$$-2 \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

ile verilir. İfadenin başındaki 2 sayısı, çifte hesaplamadan gelmektedir. Bu terim şu şekilde de yazılabilir:

$$-2 \mathbf{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j = -g \mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_{ma} \quad (2.33)$$

Dolayısı ile komşu spinler tarafından üretilen etkin moleküler alan değiş tokuş etkileşiminin yerini alır. Artık etkin Hamiltonyen şu şekilde yazılabilir:

$$\mathcal{H} = g \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{ma}) \quad (2.34)$$

İfade şimdi  $B + B_{ma}$  manyetik alanındaki bir paramanyetin Hamiltonyenine benzemektedir. Bu yaklaşımın altında yatan varsayım, bütün manyetik iyonların aynı moleküler alanın etkisinde olduğu şeklindedir. Bu, özellikle manyetik bir faz geçişine yakın sıcaklıklarda oldukça tartışmalı olabilir. Bir ferromanyet için moleküler alan, komşu manyetik momentleri sıralama etkisinde bulunur. Bunun nedeni, baskın değiş tokuş etkileşiminin pozitif olmasıdır (Bir antiferromanyet için negatif olacaktır.).

Moleküler alan, sistemin sıralanma etkisini ölçtüğünden şu varsayımda bulunulabilir:

$$B_{ma} = \lambda M. \quad (2.35)$$

Burada,  $\lambda$  mıknatıslanmanın bir fonksiyonu olarak moleküler alanın gücünü parametrize eden bir sabittir. Bir ferromanyet için  $\lambda > 0$ 'dır. Değiş tokuş etkileşimine büyük bir

Coulomb enerjisi karışmış bulunduğu alanın ferromanyetlerde genellikle son derece büyük olduğu bulunmuştur [17].

Şimdi problem, sistem  $B + B_{ma}$  manyetik alanında yer alan basit bir paramanyetmiş gibi alınarak çözülebilir. Düşük sıcaklıklarda mevcut herhangi bir uygulanan alan olmaksızın, momentler iç moleküler alan tarafından sıralanabilir. Bu manyetik momentlerin sıralanması, ilk etapta hizalanmayı sağlayan iç moleküler alanın artması sonucunu doğurur. Düşük sıcaklıklarda manyetik sıralanma kendi kendine devam etmektedir. Sıcaklık arttırıldıkça ısı dalgalanmalar, mıknatıslanmayı gittikçe bozmaya başlar ve kritik bir sıcaklıkta sıralanma tamamen bozulacaktır. Bu model Weiss ferromanyetizma modeli olarak bilinir.

Bu modele çözüm bulmak için aşağıda verilen eşitliklerin eş zamanlı çözümü gerekmektedir:

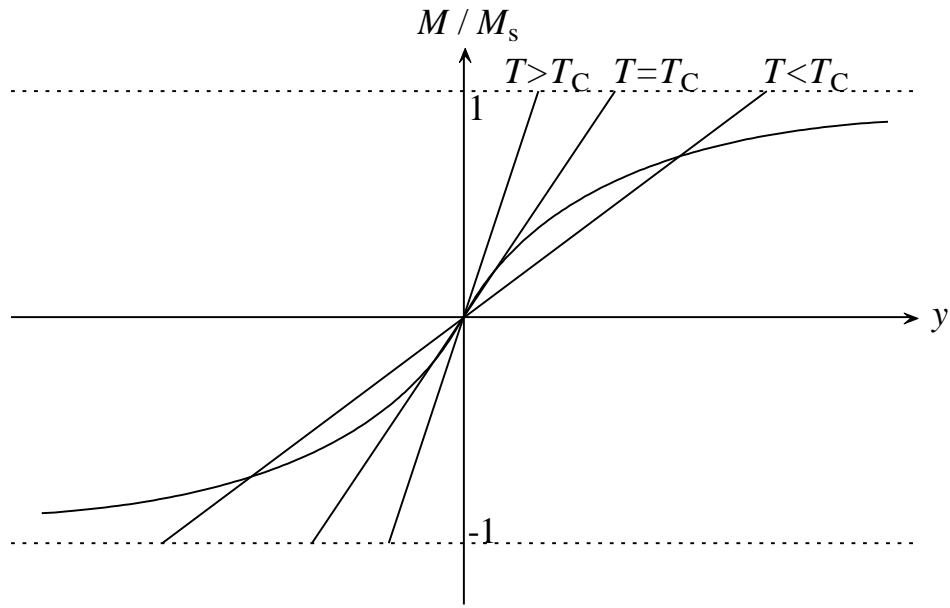
$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) \quad (2.36)$$

$$y = \frac{g_J \mu_B J (B + \lambda M)}{k_B T}. \quad (2.37)$$

Burada  $J = S$  ve  $L = 0$  alınmaktadır.

Bu eşitlikler grafiksel olarak çözülebilir. Öncelikle  $B = 0$  durumu göz önünde bulundurularak  $M = k_B T y / g_J \mu_B J \lambda$  bulunur. Böylece, şekil 2.12'de gösterildiği gibi  $y$ 'ye karşın  $M/M_s$  grafiğinin çizilmesi ile ortaya çıkan düz çizgi  $T$  sıcaklığı ile orantılı bir gradyana sahiptir. Yüksek sıcaklıklar için denklem 2.36. ve denklem 2.37'nin orjin ( $y = 0$  ve  $M_s = 0$ ) dışında eşzamanlı bir çözümü bulunmamaktadır. Bu durum çizginin gradyanı orjinde Brillouin fonksiyonundan küçük olduğunda değişir. Düşük sıcaklıklarda üç çözüm mevcuttur; biri  $M_s = 0$ 'da diğer ikisi ise  $\pm M_s$ , sıfır olmayan bir değerdedir. Orjinde, eğri Brillouin fonksiyonundan daha az dik olduğunda dışa döner,

sıfır olmayan çözümler kararlı ve sıfır-çözüm kararsızdır (Eğer sistem  $T < T_C$  için  $M_s = 0$  çözümüne sahipse, ne kadar küçük olursa olsun herhangi bir dalgalanma, sistemin iki kararlı durumundan birine geçecektir.). Böylece belirli bir sıcaklığın altında sıfır olmayan bir mıknatıslanma oluşur ve bu mıknatıslanma malzeme soğutuldukça büyür. Bundan dolayı bir dış alanın yokluğunda bile madde mıknatıslanmış hale gelir. Bu kendiliğinden mıknatıslanma ferromanyetizmanın bir özelliğidir [17].



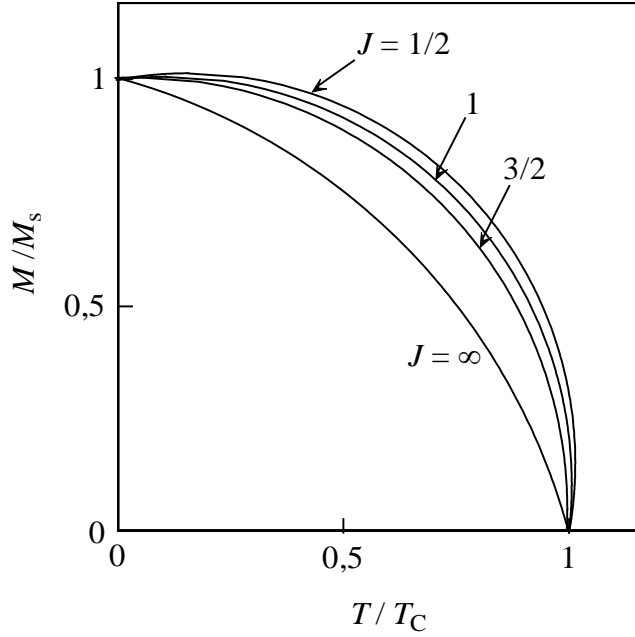
Şekil 2.12. Denklem 2.36. ve denklem 2.37'nin  $B = 0$  için grafiksel çözümü.

Geçişin meydana geldiği sıcaklık,  $M = k_B T y / g_J \mu_B J \lambda M_s$  çizgisinin gradyanı ve  $M = M_s B_J(y)$  eğrisinin orjinde eşitliği bulunarak saptanabilir. Küçük  $y$ ' ler için  $B_J(y) = (J + 1)y/3J + O(y^3)$ 'dir.

Geçiş sıcaklığı aşağıda tanımlandığı üzere Curie sıcaklığı  $T_C$  olarak bilinir:

$$T_C = \frac{g_J \mu_B (J + 1) \lambda M_s}{3k_B} = \frac{n \lambda \mu_{eff}^2}{3k_B}. \quad (2.38)$$

Moleküler alan  $B_{ma} = \lambda M_s$ , böylece  $3k_B T_C / g_j \mu_B (J + 1)$  'e eşit olur ve  $J = \frac{1}{2}$  ve  $T_C \sim 10^3$  K olan bir ferromanyet için  $B_{ma} k_B T_C / \mu_B \sim 1500$  T'dir. Bu çok büyük bir etkin manyetik alandır ve değiş tokuş etkileşiminin gücünü yansıtır.



Şekil 2.13. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı  $J$  değerleri için elde edilmiş orta alan mıknatıslanması.

2.36. ve 2.37. eşitliklerinin bir diğer çözümü de  $J$ 'nin çeşitli değerleri için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şekil 2.13'de gösterilmektedir. Eğrilerin şekli her durumda biraz farklı olsa da bazı genel özellikler sabit kalmaktadır.  $T > T_C$  sıcaklıkları için mıknatıslanma sıfır;  $T < T_C$  için sıfırdan farklıdır. Mıknatıslanma  $T = T_C$ 'de devam etmektedir fakat gradyanı için durum böyle değildir. Bu, manyetik olmayan ve ferromanyetik fazlar arasında, bu moleküler alan modelinde ikinci derece faz geçişi olarak sınıflandırılan bir faz geçişidir. Bir faz geçişinin derecesi, geçişte bir süreksizlik gösteren serbest enerjinin en düşük diferansiyelinin derecesidir. Birinci derece bir faz geçişi, serbest enerjinin birinci türevinde süreksiz bir atlamaya sahip olacaktır (hacim, entropi veya mıknatıslanma gibi niceliklerde). Entropideki atlama gizli bir ısı açığa çıkarır. İkinci derece bir faz geçişi, serbest enerjinin ikinci türevinde bir süreksizliğe sahiptir (sıkıştırılabilirlik veya ısı kapasitesi gibi niceliklerde). Mevcut durumda

süreksizlik, mıknatıslanmanın gradyanındadır (serbest enerjinin ikinci türevindeki gibi). Bu durumda geçiş ikinci derecedendir [17].

$T \geq T_c$  sıcaklığında küçük bir  $B$  alanının uygulanması, Brillouin fonksiyonu için  $y \ll 1$  yaklaşımı kullanılabilecek kadar küçük bir mıknatıslanmaya yol açacaktır. Buradan hareketle,

$$\frac{M}{M_s} \approx \frac{g_J \mu_B (J + 1)}{3k_B} \left( \frac{B + \lambda M}{T} \right) \quad (2.39)$$

böylece,

$$\frac{M}{M_s} \approx \frac{T_c}{\lambda M_s} \left( \frac{B + \lambda M}{T} \right) \quad (2.40)$$

olur. Bu ifade denklem 2.41'i vermek üzere yeniden düzenlenebilir:

$$\frac{M}{M_s} \left( 1 - \frac{T_c}{T} \right) \approx \frac{T_c B}{\lambda M_s} \quad (2.41)$$

bu durumda,

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T - T_c} \quad (2.42)$$

Curie - Weiss yasası olarak bilinen denklem bulunmuş olur.

Weiss 1907'de moleküler alan modelini önerdiğinde  $\lambda$  sabitinin, doğada bulunan büyük  $T_C$  değerleri ile uyumlu olması için çok büyük değerlere sahip olması gerektiği konusunda hayal kırıklığı yaşamıştır. Sadece dipol alanları göz önüne alınarak, demirin Curie sıcaklığı için hesaplanan  $\sim 10^3$  T olması gereken iç alanın açıklanması mümkün değildir. 30 yıl sonra Heisenberg bunun, büyük bir moleküler alandan sorumlu büyük Coulomb enerjisi içeren değiş tokuş etkileşimi ile açıklanabileceğini göstermiştir.

$\lambda$  ile parametrize edilen moleküler alan,  $J_{ij}$  ile parametrize edilen değiş tokuş etkileşiminin büyüklüğü ile ilişkilendirilebilir. Bir  $J$  değerine sahip değiş tokuş etkileşiminin bir iyonun sadece  $z$  ile ifade edilen en yakın komşuları üzerinde etkili olduğu varsayımı altında 2.31, 2.34 ve 2.35 eşitlikleri kullanılarak;

$$\lambda = \frac{2zJ}{ng^2\mu_B^2} \quad (2.46)$$

sonucu kolayca bulunabilir. Denklem 2.38. kullanılarak Curie sıcaklığı yazılabilir:

$$T_C = \frac{2zJJ(J+1)}{3k_B}. \quad (2.47)$$

Buraya kadarki hesaplamalar  $L = 0$  ve  $J = S$  varsayımı üzerine yapılmıştır. Bu, çoğu 3d iyonu için geçerlidir. Değiş tokuş spinlerin serbestlik dereceleri arasındadır ve bundan dolayı  $S$ 'ye bağlıdır. Bir iyonun manyetik momenti toplam (spin + yörüngesel) açıl momentumuna ( $J$ ) bağlıdır. 3d iyonları için ikisi de aynı şeydir, çünkü  $L$  sönümlüdür.

Bununla birlikte 4f iyonları için  $J$  öyle olmasına rağmen  $S$  iyi bir kuantum sayısı değildir. Bundan  $S$ 'in  $J$ 'ye dik bileşeninin ortalamasının sıfır olması gerektiği sonucu çıkar.  $S$ 'in  $J$ 'ye paralel bileşeni korunur. Buna göre  $S$ 'i  $J$ 'nin üzerine yansıtmak gerekir. Şimdi  $J = L + S$  ve  $L + 2S$  ise  $g_J J$  artı  $J$ 'ye dik bir bileşene eşittir. Böylece  $S$ 'in iyi bir

kuantum sayısı olan bileşeni  $(g_J - 1)J$ 'dir. Çeşitli 4f iyonları için  $(g_J - 1)$  değerleri tablo 2.3'de listelenmiştir. Buradan, 'ağır nadir toprak elementleri' olarak adlandırılanlar (Gd'dan Yb'a kadar) için  $S$  ve  $J$ 'nin paralel olduğu; 'hafif nadir toprak elementleri' olarak adlandırılanlar (Ce'dan Sm'a kadar) için ise antiparalel olduğu anlaşılmaktadır [17].

Tablo 2.3. 4f iyonları için Hund kuralları kullanılarak hesaplanan  $g$  faktörleri.

İyon	Kabuk	$S$	$L$	$J$	$g_J$	$(g_J - 1)$	$(g_J - 1)^2 J(J + 1)$
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	1/2	3	5/2	6/7	-1/7	0,18
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup>	1	5	4	4/5	-1/5	0,80
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup>	3/2	6	9/2	72/99	-27/99	1,84
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup>	2	6	4	3/5	-2/5	3,20
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup>	5/2	5	5/2	2/7	-5/7	4,46
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup>	3	3	0	-	-	-
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup>	7/2	0	7/2	2	1	15,75
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup>	3	3	6	3/2	1/2	10,50
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	5/2	5	15/2	4/3	1/3	7,08
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup>	2	6	8	5/4	1/4	4,50
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup>	3/2	6	15/2	6/5	1/5	2,55
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	1	5	6	7/6	1/6	1,17
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	1/2	3	7/2	8/7	1/7	0,32
Lu <sup>3+</sup>	4f <sup>14</sup>	0	0	0	-	-	-

$S$  'in korunan kısmı için  $(g_J - 1)J$  ifadesi kullanılarak  $-\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  ifadesi  $-\sum_{ij} (g_J - 1)^2 J_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j$  ile yer değiştirilebilir. Denklem 2.46'yı verecek hesaplama manyetik moment,  $\mu = -g_J \mu_B J$  kullanılarak yinelenebilir ve şu sonuç elde edilir:



$$\lambda = \frac{2zJ(g_J - 1)^2}{ng_J^2\mu_B^2}. \quad (2.48)$$

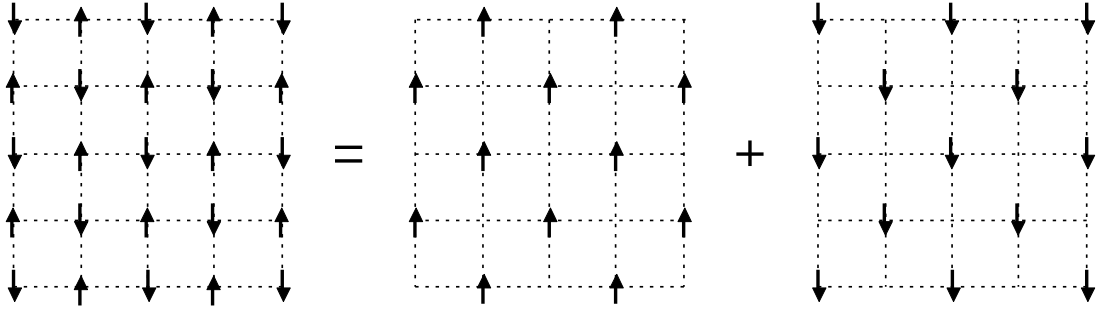
(Geçiş metal iyonlarının yörünge sönümlenmeli özel durumu için,  $g_J = 2$  olur ve denklem 2.48, denklem 2.46. ile sonuçlanır.) Curie sıcaklığı aşağıdaki gibi yazılır:

$$T_C = \frac{2z(g_J - 1)^2 J}{3k_B} J(J + 1). \quad (2.49)$$

Buna göre, kritik sıcaklığın de Gennes faktörü,  $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$  ile orantılı olması beklenir. De Gennes faktörü değerleri tablo 2.3'de verilmiştir. Buna göre Gd, en büyük de Gennes faktörüne sahip bir ferromanyettir [17].

### 2.2.7. Antiferromanyetizma

Eğer değiş tokuş etkileşmesi negatifse ( $J < 0$ ) moleküler alan, en yakın komşu için elverişli olarak manyetik momentlerin bir diğerine antiparalel uzanacağı şekilde yönlendirilmiştir. Bu antiferromanyetizmadır. Bu, birinin manyetik momenti yukarı, diğerininki aşağı doğru yönelmiş iç içe iki alt örgü (şekil 2.14.) olarak nitelendirilebilen sistemlerde oldukça sık meydana gelir. Şu halde, şekil 2.14'de her manyetik momentin en yakın komşusu, diğer alt örgüye ait olacaktır. Başlangıçta, bir alt örgü üzerindeki moleküler alanın diğer alt örgünün mıknatıslanması ile orantılı olduğu, aynı zamanda uygulanan bir alan bulunmadığı kabul edilecektir [17].



Şekil 2.14. İç içe iki alt örgüden oluşturulan bir antiferromanyet.

Manyetik momenti yukarıya doğru olan alt örgü + ve aşağıya doğru olan alt örgü – olarak adlandırılacak olursa, her alt örgü üzerindeki moleküler alan:

$$B_+ = -|\lambda|M_-$$

$$B_- = -|\lambda|M_+ \quad (2.50)$$

olur. Burada moleküler alan sabiti  $\lambda$ , negatiftir. Bu durumda, her alt örgüde moleküler alan aşağıdaki gibi verilir:

$$M_{\pm} = M_s B_J \left( -\frac{g_J \mu_B J |\lambda| M_{\mp}}{k_B T} \right). \quad (2.51)$$

İki alt örgünün momentlerinin yönü dışında her şeyi eşdeğerdir:

$$|M_+| = |M_-| \equiv M. \quad (2.52)$$

Böylece,

$$M = M_s B_J \left( \frac{g_J \mu_B J |\lambda| M}{k_B T} \right) \quad (2.53)$$

olarak yazılır. Bu, ferromanyetizma için ilgili denklemin neredeyse aynıdır (denklem 2.36. ve 2.37.) ve her alt örgü üzerindeki moleküler alan da aynı şekilde, şekil 2.13'de gösterilen formu takip edecek ve Néel sıcaklığı ( $T_N$ ) olarak bilinen bir geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda kaybolacaktır. Néel sıcaklığı şu şekilde tanımlanır:

$$T_N = \frac{g_J \mu_B (J + 1) |\lambda| M_s}{3k_B} = \frac{n |\lambda| \mu_{eff}^2}{3k_B}. \quad (2.54)$$

Her alt örgüdeki mıknatıslanma şekil 2.13'deki formu izlemesine rağmen iki mıknatıslanma, antiferromanyetin net mıknatıslanması ( $M_+ + M_-$ ), sıfır olacak şekilde zıt yönlerde olacaktır. Herbir alt örgü üzerindeki mıknatıslanmaların farkına karşılık gelen kademeli mıknatıslanma olarak bilinen bir nicelik  $M_+ - M_-$  şeklinde tanımlanabilir. Kademeli mıknatıslanma  $T_N$ 'in altındaki sıcaklıklar için sıfırdan farklıdır ve böylece antiferromanyetler için bir düzen katsayısı olarak kullanılabilir [17].

$T_N$ 'in üzerindeki sıcaklıklar için uygulanan küçük bir manyetik alanın etkisi ferromanyetlerinkiyle aynı yolla hesaplanabilir. Brillouin fonksiyonu  $B_J(y) = (J + 1)y/3J + O(y^3)$  genişletilerek, manyetik alınganlık  $\chi$ ,

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T + T_N} \quad (2.55)$$

şeklinde verilir. Bu, yine Curie-Weiss yasasıdır fakat  $-T_C$  terimi  $+T_N$  ile değiştirilmiştir.

Bu sonuç paramanyetik durumda, alınganlık verilerinin hazır bir yorumunu verir (örneğin manyetik düzene geçiş sıcaklığının üzeri için). Manyetik alınganlık,  $\theta$  Weiss sıcaklığı olmak üzere Curie-Weiss yasası ile ilişkilendirilebilir:

$$\chi \propto \frac{1}{T - \theta}. \quad (2.56)$$

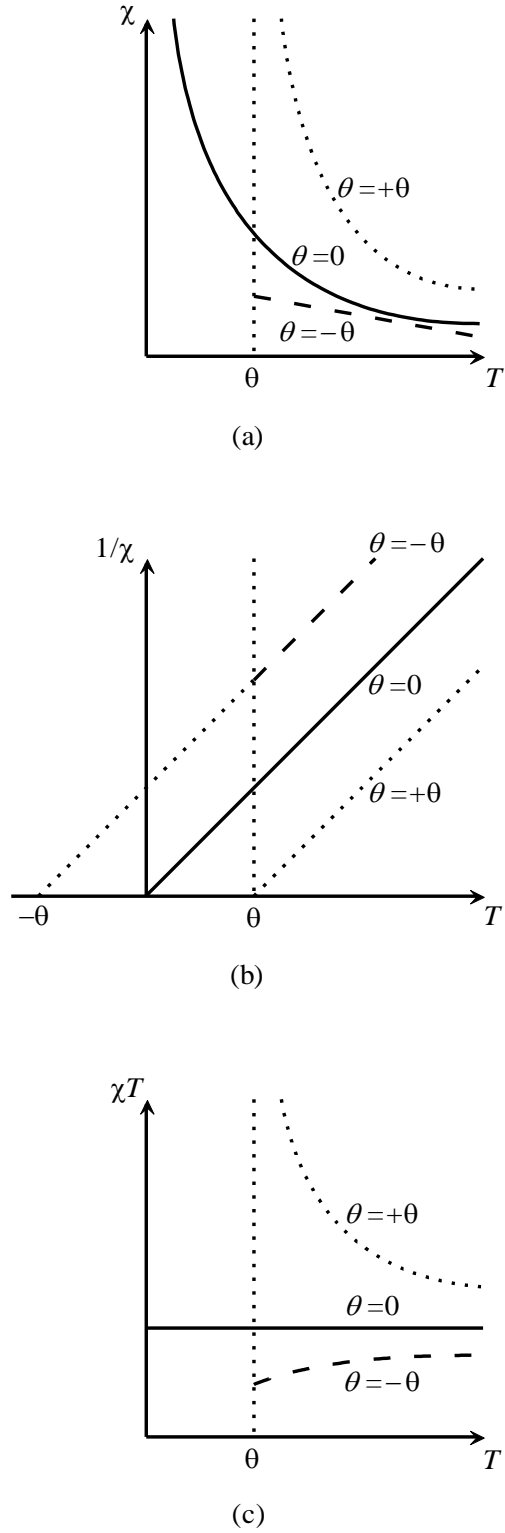
Eğer  $\theta = 0$  ise malzeme bir paramanyettir.  $\theta > 0$  ise malzeme bir ferromanyettir ve  $\theta = T_C$  olması beklenir.  $\theta < 0$  ise malzeme bir antiferromanyettir ve  $\theta = -T_N$  olması beklenir. Bu olasılıklar şekil 2.15’de gösterilmektedir [17].

Antiferromanyetlerde deneysel olarak belirlenen Weiss sıcaklıkları çoğunlukla  $T_N$ ’e oldukça uzaktırlar (bazı yaygın antiferromanyetlere ait veriler tablo 2.4’de verilmiştir). Bu tutarsızlığın nedeni büyük ölçüde, bir alt örgü üzerindeki moleküler alanın yalnızca diğer alt örgünün mıknatıslanmasına bağlı olduğu yönündeki varsayımdır.

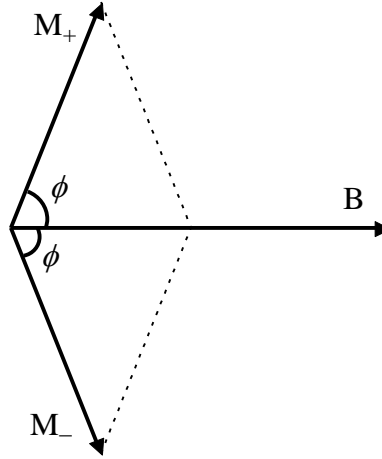
Tablo 2.4. Bazı yaygın antiferromanyetlerin özellikleri.

Malzeme	$T_N$ (K)	$\theta$ (K)	$J$
MnF <sub>2</sub>	67	-80	5/2
MnO	116	-510	5/2
CoO	292	-330	3/2
FeO	116	-610	2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	307	-485	3/2
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	950	-2000	5/2

Uygulanan manyetik alanın yönü çok önemli olduğundan, bir antiferromanyete  $T_N$ ’nin altındaki sıcaklıklarda bir manyetik alan uygulanması  $T_C$ ’nin altındaki sıcaklıklardaki bir ferromanyetin benzer durumundan daha karmaşıktır. Eğer iki alt örgünün mıknatıslanmaları birbirlerine eşit ve zıt yönlü ise, bir alt örgü üzerindeki enerji kazancı diğer alt örgünün enerji kaybı tarafından sıfırlanacağından, alan yönünde yönelmiş manyetik momentler için bir enerji avantajı artık bulunmamaktadır [17].

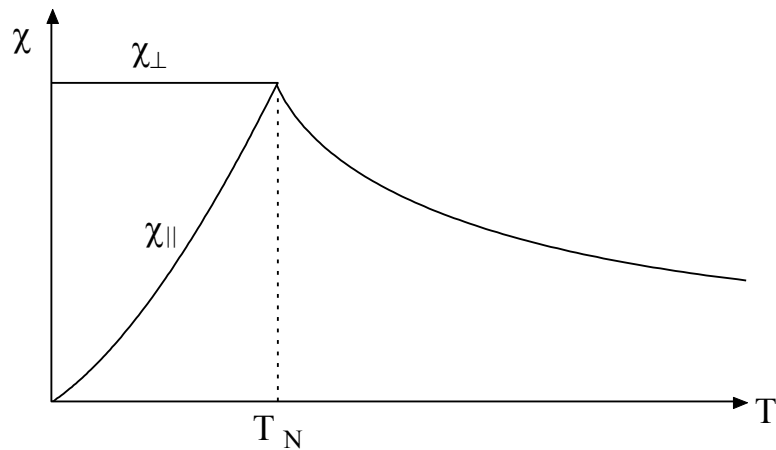


Şekil 2.15. (a)  $T > 0$ 'da  $\theta = 0$  (paramanyet),  $\theta = \theta > 0$  (ferromanyet),  $\theta = \theta < 0$  (antiferromanyet) için  $\chi \propto 1/(T - \theta)$  durumunu ifade eden Curie-Weiss yasası. (b) Sıcaklık eksenini  $\theta$ 'da kesen kesme ile birlikte  $T$ 'ye karşı  $1/\chi$  grafiği. (c)  $\theta = 0$ ,  $\theta > 0$  ve  $\theta < 0$  için  $T$ 'ye karşı  $\chi T$  grafikleri.



Şekil 2.16. Uygulanan manyetik alanla birlikte mıknatıslanmaların yönelimleri.

Isıl dalgalanma etkisinin iptal edilebileceği mutlak sıfır ( $T = 0$ ) ele alındığında  $M_+$  ve  $M_-$ 'nin her ikisi de  $M_s$ 'e eşittir. Alt örgülerden birinin mıknatıslanmasına paralel (aynı zamanda diğer alt örgünün mıknatıslanmasına da antiparalel) olarak küçük bir manyetik alan uygulanırsa, her alt örgünün yerel alanına küçük bir terim eklenir veya çıkarılır. Her iki alt örgü de zaten doymuş olduğundan bunun hiçbir etkisi yoktur ve malzemede indüklenen net mıknatıslanma sıfırdır, böylece  $\chi_{\parallel} = 0$  olur. Bunun yerine küçük bir manyetik alan alt örgülerden birinin mıknatıslanma yönüne dik uygulanırsa, bu her iki alt örgünün de mıknatıslanmalarının uygulanan manyetik alan boyunca bir bileşeni üretecek şekilde hafifçe eğilmelerine neden olur (şekil 2.16). Böylece  $\chi_{\perp} \neq 0$ 'dır.



Şekil 2.17.  $\chi_{\parallel}$  ve  $\chi_{\perp}$  üzerinde sıcaklığın etkisi.

Şimdi sıcaklık  $T_N$ 'in altında kalmaya devam edecek şekilde arttırılırsa, ısı dalgalanma her bir alt örgünün moleküler alanını azaltır. Bu, alt örgülerden birinin mıknatıslanmasının yönüne paralel olarak küçük bir alan uygulanması durumunu, alt örgülerden birinin mıknatıslanmasını alan artırırken diğeri azalttığından büyük ölçüde etkiler. Dik durumda  $M_+$  ve  $M_-$  eşit miktarda azalacağından ve aynı zamanda küçük manyetik alan tarafından da simetrik olarak etkileneceklerinden sıcaklığın yükselmesi küçük bir etkiye sahiptir.  $T \rightarrow T_N$  iken  $\chi_{\parallel}$ , 0'dan  $\chi_{\perp}$ 'e doğru artarken,  $\chi_{\perp}$  sıcaklıktan bağımsızdır. Bu özellikler şekil 2.17'de gösterilmiştir [17].

### 2.2.8. Ferrimanyetizma

Antiferromagnetizmanın değerlendirilmesinde iki alt örgünün eşdeğer olduğu varsayılmıştı. Fakat bazı kristalografik sebepler, eşdeğer olmamalarını gerektirebilir. Bu durumda iki alt örgünün mıknatıslanması eşit ve zıt yönlü olmayabilir ve dolayısıyla birbirlerinin etkisini yok etmezler. Böylece malzeme net bir mıknatıslanmaya sahip olmuş olur. Bu olay ferrimanyetizma olarak bilinir. Her alt örgü üzerindeki moleküler alan farklı olduğundan, alt örgülerin kendiliğinden mıknatıslanmaları oldukça farklı bir şekilde sıcaklığa bağlı olacaktır. Buna göre, kendiliğinden net mıknatıslanma karmaşık bir sıcaklık bağımlılığına sahip olabilmektedir. Bazen bir alt örgü düşük sıcaklıklarda mıknatıslanmaya hakimken, diğeri daha yüksek sıcaklıklarda hakimdir; bu durumda net mıknatıslanma sıfıra düşürülebilir ve dengeleme sıcaklığı olarak bilinen bir sıcaklıkta işaret değiştirir [17].

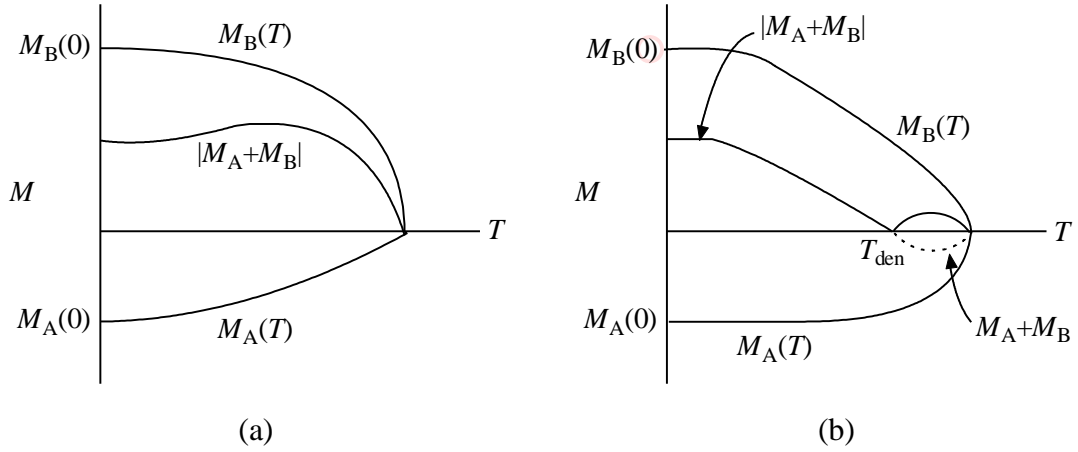
Kritik bir sıcaklığın altında kendiliğinden mıknatıslanma oluşur. Yüksek sıcaklıklarda manyetik alınganlık, negatif bir paramanyetik Curie sıcaklığı ile Curie-Weiss davranışı sergiler.

Ferrimanyetizmanın temelini anlamada en basit ama yeterli tanımlama, antiparalel yönelmiş fakat her birinin mıknatıslanması farklı büyüklükte iki manyetik alt örgü

tarafından verilmektedir. Böylece toplam mıknatıslanma antiferromanyetizmada olduğu gibi sıfırlanmaz [19].

Alt örgülerden biri A diğeri B alt örgüsü olarak adlandırıldığında toplam kendiliğinden mıknatıslanma, sıcaklığa bağlı olarak şu şekilde verilir:

$$M_s(T) = |M_A(T) - M_B(T)|. \quad (2.57)$$



Şekil 2.18. Moleküler alan teorisi ile öngörülen, sıcaklığa karşı kendiliğinden mıknatıslanma eğrisine iki örnek.

Şekil 2.18'de  $|M_A(0)| < |M_B(0)|$  varsayımı altında mıknatıslanmanın sıcaklığı karşı eğrilerinin bazı açıklayıcı örnekleri verilmiştir. Şekil 2.18a'da gösterilen durum, B alt örgüsü içindeki etkileşim ferromanyetik ve çok daha güçlü iken, A alt örgüsü içindeki etkileşim antiferromanyetik veya sadece zayıfça ferromanyetik olan bir bileşik içindir. Sonuç olarak A momentlerinin maruz kaldığı etkin moleküler alan B momentlerinininkinden daha küçüktür. Bu,  $|M_A(T)|$ 'nın artan sıcaklıkla birlikte  $|M_B(T)|$ 'den çok daha hızlı azalması ile sonuçlanır. Şekil 2.18b. A'daki etkin moleküler alanın B'dekinden daha güçlü olduğu bir durumu ifade etmektedir. Bu durumda kendiliğinden mıknatıslanma işaret değiştirme gösterir. Bu olayın meydana geldiği



sıcaklık aralığı kesikli çizgiler ile gösterilmektedir. Bununla birlikte gerçekte ölçülen nicelik  $|M_A(T) + M_B(T)|$  olduğundan gerçekte gözlenen eğri, sürekli olandır. Bileşke mıknatıslanmanın sıfır olduğu sıcaklık ise  $T_{den}$  ile gösterilen dengeleme sıcaklığıdır [20,21].

### 3. BÖLÜM

#### YÖNTEM

Bu bölümde örneklerin elde edilmesinden, kristal yapı analizi ve malzemelerin manyetik özelliklerin belirlenmesine kadar izlenen yol ve kullanılan metotlar hakkında bilgi verilecektir.

#### 3.1. Örneklerin Elde Edilmesi

Bu tez çalışmasında, çalışılan  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ( $R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) bileşikleri yüksek saflıkta R (%99,9), Co (%99,95), Si (%99,95) ve B (%99,7) elementleri kullanılarak hazırlanmıştır. Elementlerin istenilen miktarları 0,1 mg hassasiyetli tartıda tartıldıktan sonra, ark fırını kullanılarak su soğutmalı bakır pota içinde eritilerek bileşikler elde edilmiştir. Eritme işlemi argon atmosferi altında gerçekleştirilerek örneklerin oksitlenmesi engellenmiştir. Bakır potada oluşan ısı, içinden geçirilen su ile alınır ve böylece hem bakır potanın erimesi hem de üretilen örneğe bakır bulaşması engellenmiş olur. Örneklerin homojen olması için eritme işlemi birkaç defa tekrarlanmıştır.

Örnekler, Şekil 3.1’de gösterilen en yüksek 200 A akım verebilen güç kaynağına sahip ark fırını (Edmund Bühler Mini Arc Metler MAM1) ile üretilmiştir. Su soğutmalı tungsten elektrota sahip fırın  $3500^{\circ}C$ ’ye kadar çıkabilmektedir.



Şekil 3.1. Örneklerin üretilmesinde kullanılan ark fırını.

### 3.2. X-Işını Toz Kırınımı

#### 3.2.1. X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri

Ark fırınında eritme işlemi sonucu külçe haline gelen örnekler, agat havanda öğütülüp toz haline getirilerek x-ışını toz kırınımına hazırlanmıştır. Şekil 3.2’de gösterilen Bruker D8 Advance x-ışını toz difraktometresi kullanılarak  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  aralığında kırınım ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerin x-ışını toz kırınım analizleri, FULLPROF programı ile yapılmıştır. Bu analizler ile elde edilen örneklerde yabancı fazlar kontrol edilmiş ve ciddi bir safsızlık gözlenmemiştir. Toz kırınım desenleri  $P4/nmm$  uzay grubuna göre indislenerek, tetragonal örgü parametreleri  $a$  ve  $c$  duyarlı bir şekilde bulunmuştur.



Şekil 3.2. Bruker D8 Advance x-ışını toz difraktometresi.

### 3.2.2. X-Işını Toz Kırınım Analizi

Bir örneğe ait x-ışını toz kırınım deseni, saçılma açılarından ( $2\theta_i$ ) ve bu açılarda ölçülen sayım değerlerinden ( $y_i^d$ ) oluşur. Başlangıç noktası  $2\theta_b$ 'den başlayan  $2\theta_i$  değerleri,

$$2\theta_i = 2\theta_b + (i-1)ADIM \quad (3.1)$$

şeklinde ADIM büyüklüğüne bağlı olarak adım adım artarken, her  $2\theta_i$  konumuna karşı gelen sayım değerleri deneysel olarak ölçülür ve x-ışını toz kırınım deseni elde edilir. Adım büyüklüğü laboratuvarlarda kullanılan x-ışını toz difraktometreleri için  $0,005^\circ$  ile  $0,05^\circ$  arasında olabilir. Herhangi bir  $2\theta_i$  konumunda hesaplanan sayım

$$y_i^h = y_{bi} + s \sum_k I_k \Omega(x_{i,k}) \quad (3.2)$$

$$x_{i,k} = 2\theta_i - 2\theta_k \quad (3.3)$$

$$I_k = L_k A_k P_k |F_k|^2 \quad (3.4)$$

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left( \frac{2\theta_i}{TSBK} - 1 \right)^m \quad (3.5)$$

$s$  : Skala faktörü

$k$  : Miller indisleri

$I_k$  : Şiddet

$\Omega(x)$  : Pik fonksiyonu

$A_k$  : Asimetri fonksiyonu

$P_k$  : Tercihli yönelim fonksiyonu

$y_{bi}$  : Taban sayımı

$L_k$  : Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi ile çokluk çarpanını içeren katsayı

şeklinde verilir.  $B_m$  ve taban sayımı başlangıç konumu ( $TSBK$ ) katsayılarının denklem 3.5'de kullanılması ile taban sayımları ( $y_{bi}$ ) hesaplanabilir. Bragg pikleri için uygun fonksiyonlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

$$\text{Gauss tipi : } \Omega_G(x_{i,k}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H\sqrt{\pi}} e^{-\frac{4\ln 2}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (3.6)$$

$$\text{Lorentz tipi : } \Omega_L(x_{i,k}) = \frac{\frac{2}{\pi H}}{1 + \frac{4}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (3.7)$$

$$\text{Değiştirilmiş Lorentz tipi : } \Omega_{DL}(x_{i,k}) = \frac{\frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{\pi H}}{1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (3.8)$$

$$\text{Ara Lorentz tipi : } \Omega_{AL}(x_{i,k}) = \frac{\frac{\sqrt{2^{2/3}-1}}{H}}{1 + \frac{4(2^{2/3}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (3.9)$$

$$\text{Pearson VII tipi : } \Omega_{PVI}(x_{i,k}) = \frac{\frac{\Gamma(m)(2\sqrt{2^{1/m}-1})}{(\Gamma(m)-1/2)\sqrt{\pi}H}}{1 + \frac{4(2^{1/m}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (3.10)$$

$$\text{Gauss ve Lorentz Karma tipi : } \Omega_{PV}(x_{i,k}) = \eta\Omega_L(x_{i,k}) + (1-\eta)\Omega_G(x_{i,k}) \quad (3.11)$$

$$(0 \leq \eta \leq 1).$$

Burada  $H$ , bir pikin yarı şiddet değerindeki genişliğidir ve

$$H = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.12)$$

ile verilir.  $U$ ,  $W$  ve  $V$  ise artırılabilir katsayılarıdır. Atomlara ait koordinatlar, ısısal titreşim tensörleri gibi kristal yapıya ait bilgiler olmadan,  $I_k$  şiddet değerleri

hesaplanamaz. Eğer birim hücre parametreleri yaklaşık olarak biliniyorsa ve  $I_k$  şiddet değerleri de fit parametreleri olarak varsayılırsa, en küçük kareler yöntemi ile x-ışını toz kırınım analizi yapılabilir. En küçük kareler yönteminde, deneysel olarak elde edilen sayım değerleri ( $y_i^d$ ) ve denklem 3.2. kullanılarak

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N w_i (y_i^d - y_i^h)^2 \quad (3.13)$$

$w_i$  : ağırlık fonksiyonu ( $w_i = 1/\sigma_i^2 = 1/y_i^d$ )

$y_i^d$  :  $2\theta_i$  konumunda deneysel olarak ölçülen sayım

$y_i^h$  :  $2\theta_i$  konumunda hesaplanan sayım

$N$  : x-ışını toz kırınım desenindeki veri sayısı

ifadesini en küçük yapan katsayılar ( $s, B_m, I_k, 2\theta_k, U, W, V$ ) bulunur. Böylece x-ışını toz kırınımı desenindeki piklerin şiddetleri ( $I_k$ ) ve konumları ( $2\theta_k$ ) bulunmuş olur. Ayrıca bu analizler ile  $2\theta_k$  konumlarındaki şiddetlerin Miller indisleri uzay grubuna ait yansıma koşullarından bulunarak, birim hücre parametreleri de duyarlı bir şekilde arıtılmış olur [21].

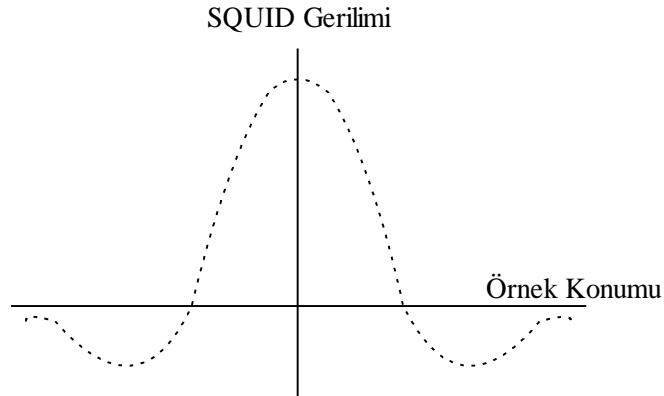
### 3.3. Mıknatıslanma Ölçümleri

Mıknatıslanma ölçümleri için 5 Tesla üstüniletken manyete sahip SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) manyetometre kullanılmıştır (Şekil 3.3.)



Şekil 3.3. SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) manyetometre.

SQUID sisteminde üstün iletken durumundaki algılama kanalı sıvı helyum içindedir. Algılama kanalı içinde sabit hızla hareket eden örneğin bulunduğu konuma göre gerilim değerleri SQUID algılayıcı sayesinde ölçülür. Konuma göre ölçülen bu gerilim değerlerinden şekil 3.4'deki gibi bir eğri elde edilir.



Şekil 3.4. Mıknatıslanma ölçümlerinde kullanılan SQUID gerilimi-örnek konumu grafiği.



İstenilen sıcaklık ve manyetik alan değerinde, mıknatıslanması bilinen bir örnek kullanılarak bu işlem yapılır ve eğrinin tepe noktasındaki gerilim değeri bulunur. Bu gerilim değeri, örneğin mıknatıslanmasına eşitlenerek kalibrasyon katsayısı bulunur. Artık istenilen örnekler için bulunan tepe noktasındaki gerilim değerleri de bu kalibrasyon katsayısı ile çarpılarak mıknatıslanma elde edilebilir.

Kullanılan SQUID'in duyarlılığı  $10^{-8}$  emu'dur. Doğru ölçüm yapabilmek için merkezleme işleminin hassas bir şekilde yapılması gerekir.  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşiklerinin oda sıcaklığı altında 4 K ile 400 K aralığında mıknatıslanma ölçümleri SQUID manyetometre kullanılarak yapılmıştır.

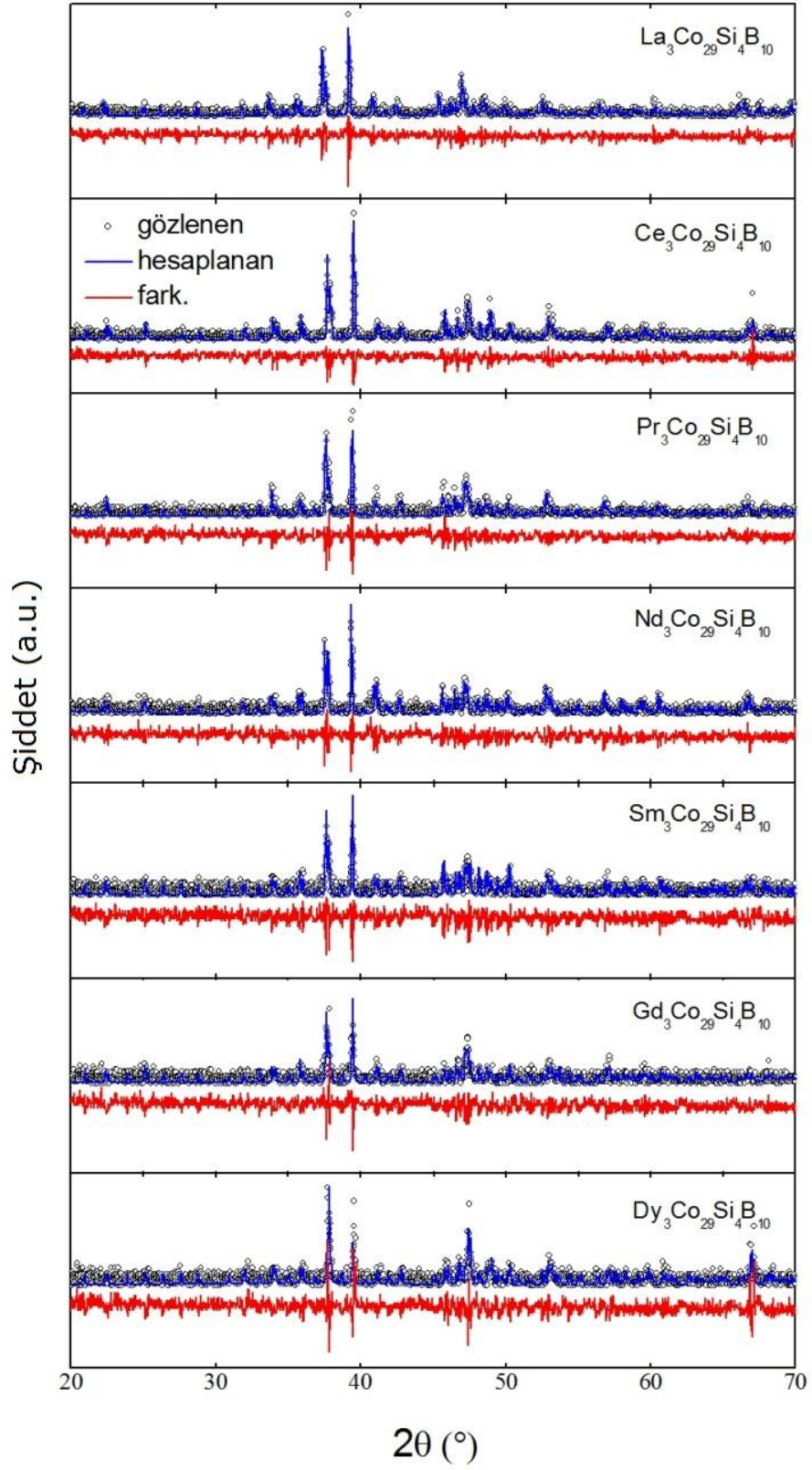
## 4. BÖLÜM

### DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇ

X-ışını kırınım desenleri,  $P4/nmm$  uzay grubuyla  $Nd_3Ni_{29}Si_4B_{10}$ -tipi yapıya sahip tetragonal fazın varlığını doğrulamıştır. Şekil 4.1. bileşiklerin kırınım görüntülerini göstermektedir. Oda sıcaklığındaki  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  bileşiklerinin elde edilen örgü parametreleri  $a$  ve  $c$  Tablo 4.1'de verilmektedir. Bu örgü parametreleri daha önceden literatürde bildirilen değerler ile iyi bir uyum içindedir [8,9,13].  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşiklerinde örgü parametreleri  $a$  ve  $c$ , atom numarasının artmasıyla birlikte tekdüze bir biçimde azalma göstermiştir. Bu durum, artan atom numarasıyla birlikte 4f kabuğunun dolmasının neden olduğu lantanitlerin hacminin küçülmesi ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar Zhang ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir [8].

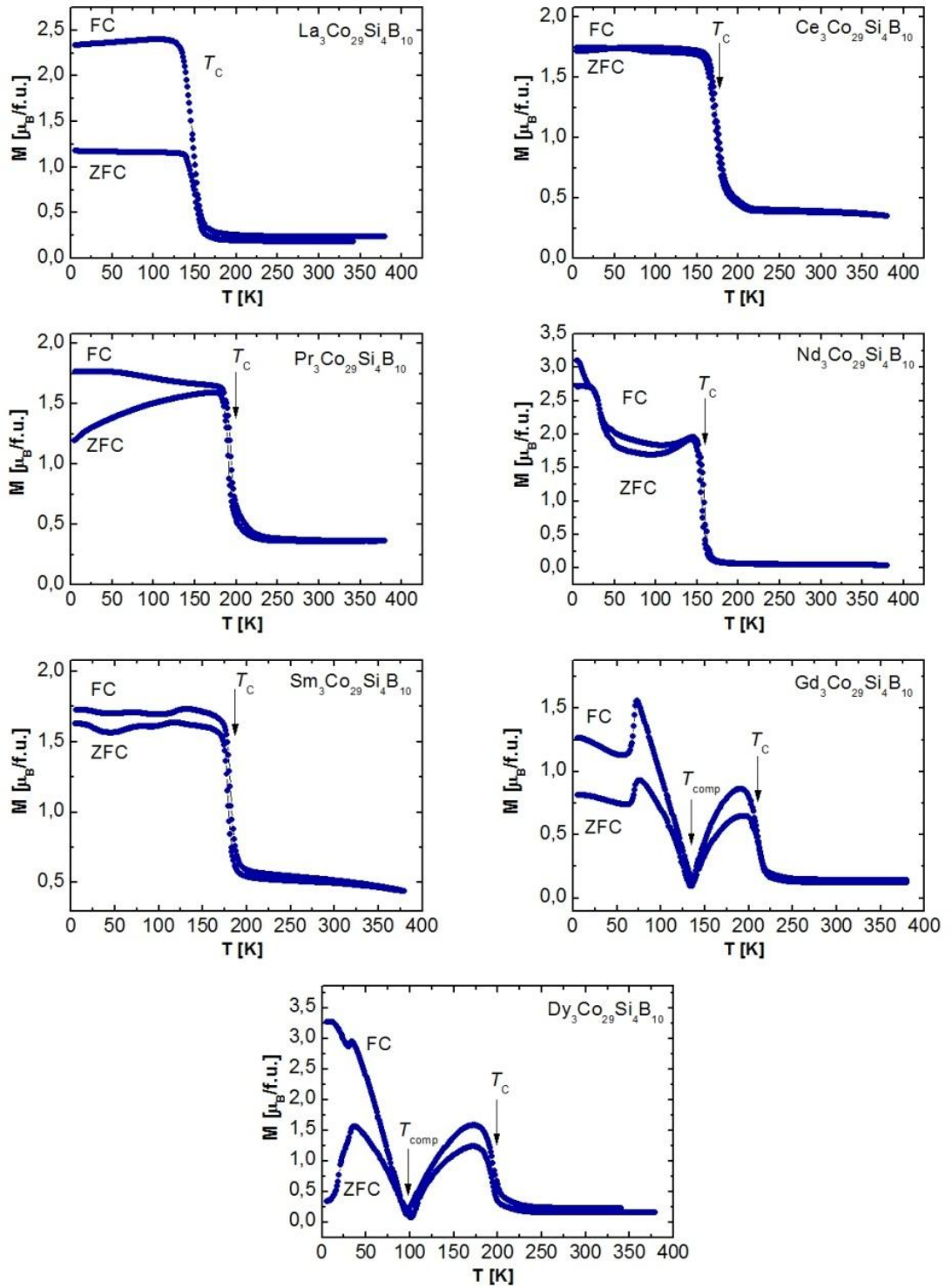
Tablo 4.1.  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşikleri için hesaplanan değerler.

Bileşik	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$T_C$ (K)	$T_{den}$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$M_{Co}$ ( $\mu_B/Co$ )	$M_R$ ( $\mu_B/R$ )
$La_3Co_{29}Si_4B_{10}$	11,2974(8)	7,9173(6)	149		10,49	0,36	-
$Ce_3Co_{29}Si_4B_{10}$	11,2084(7)	7,8636(5)	173		8,71	0,36	0,58
$Pr_3Co_{29}Si_4B_{10}$	11,2549(8)	7,8933(6)	193		15,23	0,36	1,60
$Nd_3Co_{29}Si_4B_{10}$	11,2176(6)	7,8697(4)	159		14,96	0,36	1,51
$Sm_3Co_{29}Si_4B_{10}$	11,2127(6)	7,8704(4)	182		13,14	0,36	0,90
$Gd_3Co_{29}Si_4B_{10}$	11,2014(7)	7,8640(5)	210	137	9,90	0,36	6,78
$Dy_3Co_{29}Si_4B_{10}$	11,1912(7)	7,8637(6)	195	97	14,23	0,36	8,22



Şekil 4.1.  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) örneklerine ait X-ışını profil analizi.

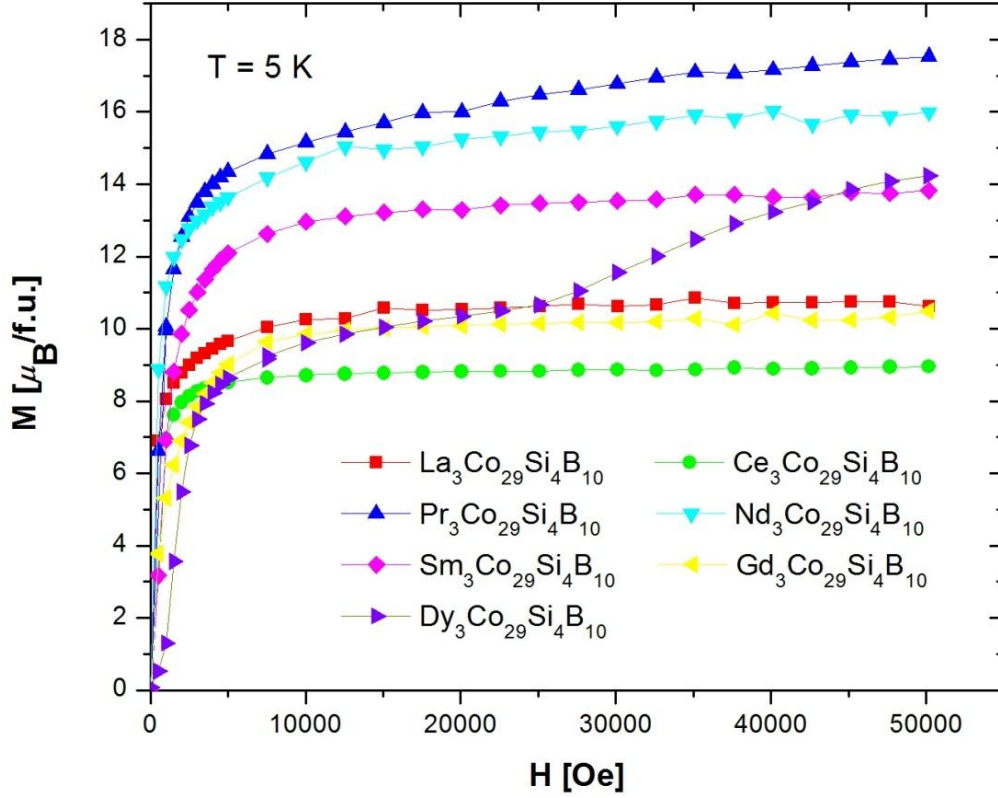
H = 100 Oe



Şekil 4.2.  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) örnekleri için 100 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC mıknatıslanmalarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.2’de ZFC (sıfır alan soğutmalı) ve FC (alan soğutmalı) modlarında ölçülen mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı eğrilerinde, 200 K sıcaklığının altında mıknatıslanmada hızlı bir artış gözlenmektedir ki, bu da manyetik olarak düzenli bir duruma geçişin meydana geldiğini göstermektedir.  $T_C$  Curie sıcaklıkları 149–200 K arasında değişmektedir (Tablo 4.1.).  $Ce_3Co_{29}Si_4B_{10}$  dışında bütün  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  bileşikleri için ZFC ve FC mıknatıslanma eğrilerinde  $T_C$ ’nin altında belirgin bir tersinmezlik gözlenmektedir. ZFC ve FC mıknatıslanma eğrileri arasındaki tersinmezliğin spin camı sistemlerinde görüldüğü bilinmektedir. Burada çalışılan bileşikler için tersinmezlik, R iyonlarının manyetik örgü anizotropisinden (manyetocrystalline anisotropy) kaynaklanabilir. Gd iyonu, sıfır yörüngesel açılal momentumu nedeniyle ihmal edilebilir bir manyetik anizotropiye sahiptir.

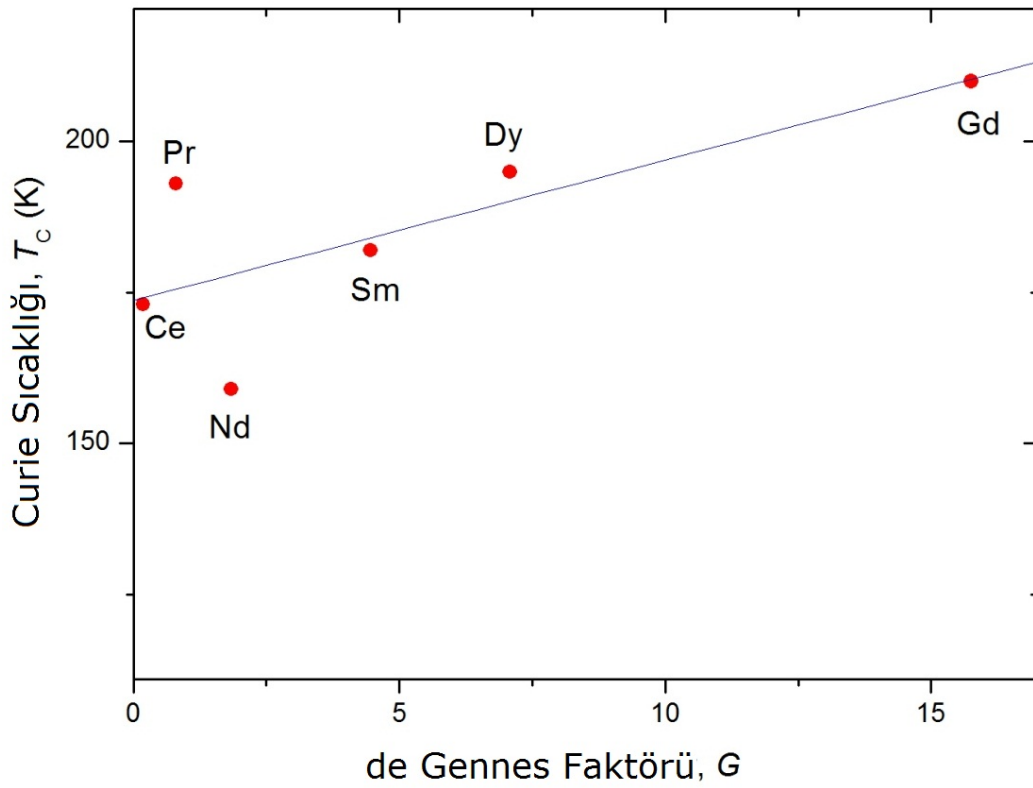
Eğer manyetik bölgelerin (domain) sıralanması duvar enerjisi tarafından zorlanmışsa, anizotropik ferromanyetik bir sistemde termomanyetik tersinmezlik gözlenebilir. Sıfır alan soğutması domain duvarlarının sabitlenmesine yol açar. Manyetik alanın sonraki uygulanması domainlerin yalnızca bir kısmını sıralar. Sıcaklığın artması enerji duvarlarının üstesinden gelinmesini mümkün kılar ve mıknatıslanmayı artırır. Bununla birlikte Curie sıcaklığının altında moment redüksiyonunun rekabetçi sürecinden dolayı bir maksimum görülür. FC modunda domainler, domain duvarlarının sabitlenmesi meydana gelmeden önce doymuşlardır. Dengelenme sıcaklığı  $Gd_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ve  $Dy_3Co_{29}Si_4B_{10}$  için sırasıyla  $T_{den} = 137$  K ve  $97$  K olarak gözlenmiştir. f-d değiş tokuş etkileşmesinin, hafif nadir toprak elementleri (4f kabuğu yarıdan daha az dolu) için pozitif ve ağır nadir toprak elementleri (4f kabuğu yarıdan daha fazla dolu) için negatif olduğu iyice anlaşılmıştır [22,23]. Bu nedenle f-d değiş tokuş etkileşimi, ağır nadir toprak elementleri durumunda, R ve Co alt örgülerinin manyetik momentlerinin zıt yönde yönelmelerine neden olur. Artan sıcaklıkla birlikte R alt örgüsünün manyetik momentleri ( $M_R$ ), Co alt örgüsününki ( $M_{Co}$ ) ile karşılaştırıldığında daha hızlı bir şekilde azalır. Böylece  $M_R(T_{den}) = M_{Co}(T_{den})$  olduğu anda dengelenme sıcaklığı ( $T_{den}$ ) gözlenecektir.  $Nd_3Co_{29}Si_4B_{10}$ ,  $Dy_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ve  $Dy_3Co_{29}Si_4B_{10}$  bileşiklerinde yaklaşık 50 K’in altındaki daha düşük sıcaklıklardaki manyetik faz geçişi muhtemelen spin yön değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. R ve Co altörgülerinin anizotropi enerjileri arasındaki çekişme spin yön değiştirme sürecini tetikleyebilir [9].



Şekil 4.3.  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ( $R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) bileşikleri için 5 K sıcaklıkta uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak mıknatıslanma.

Şekil 4.3’de  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ( $R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) bileşiklerinin 5 K’de mıknatıslanması, 50 kOe’e kadar uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Tablo 4.1’de verilen doyum mıknatıslanması değerleri, mıknatıslanmanın yüksek alan kısmının sıfır alana doğru düşmesinden yararlanılarak elde edilmiştir.  $La_3Co_{29}Si_4B_{10}$  bileşiğindeki Co atomunun manyetik momenti, doyum mıknatıslanması kullanılarak  $0,36 \mu_B$  olarak hesaplanmıştır. R ve Co altöğülerinin manyetik momentleri arasında doğrusal bir çiftlenme olduğu ve  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  ( $R=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) bileşiklerindeki Co atomlarının manyetik momentlerinin  $La_3Co_{29}Si_4B_{10}$  bileşiğinin manyetik momenti ile aynı değere sahip olduğu kabul edilerek, nadir toprak atomlarının manyetik momentleri hesaplanabilir (Tablo 4.1). Bu değerler nötron saçılma ve mıknatıslanma sonuçları ile uyumludur [10-12]. Nadir toprak iyonlarının teorik manyetik moment değerleri ile burada hesaplanan değerler karşılaştırılarak, nadir toprak

iyonlarının hesaplanan manyetik momentlerinin teorik değerlerden küçük olduğu görülmüştür. Bu, doğrusal olmayan çiftlenme veya kristal alan etkisinden ya da her ikisinden kaynaklanıyor olabilir. 25 kOe civarında  $Dy_3Co_{29}Si_4B_{10}$  bileşiğinin mıknatıslanmasındaki artış, doğrusal olmayan manyetik yapının olası mevcudiyetini gösterir. Ayrıca, kristal alan doyum mıknatıslanmasını düşürebilir ve uygulanan yüksek manyetik alan mıknatıslanmanın artmasına neden olabilir.



Şekil 4.4.  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşikleri için Curie sıcaklığı – de Gennes Faktörü grafiği.

Şekil 4.4’de görülebileceği gibi  $R_3Co_{29}Si_4B_{10}$  (R=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) bileşiklerinde Curie sıcaklıkları de Gennes faktörü  $G = c (g - 1)^2 j (j + 1)$  ile kabaca orantılıdır. Burada  $c$  manyetik iyon konsantrasyonu,  $g$  Lande yarılma faktörü,  $j$  ise nadir toprak iyonlarının toplam açısal momentumudur.  $T_c$  değerlerinin yaklaşık olarak de Gennes faktörü ile orantılı olması R–R momentlerinin çiftleniminin, iletim elektronları vasıtasıyla gerçekleşen indirek değiş-tokuş etkileşiminden kaynaklandığını

göstermektedir (RKKY etkileşimi) [24]. Nadir toprak iyonları arasındaki manyetik etkileşimin baskın olduğunu gösteren kaba bir lineer bağımlılık görülmektedir. Hafif nadir toprak elementli bileşiklerde, artan bir değiş tokuş etkileşimi ile sonuçlanan daha geniş 4f kabukları nedeniyle sıklıkla de Gennes ölçeklendirmesinden bir sapma görülmektedir [24].



## KAYNAKLAR

1. Stefanita C. G., From Bulk to Nano, Springer Series in Materials Science, 2008.
2. Parthee', E., Chabot, B., Crystal structures and crystal chemistry of ternary rare earth-transition metal borides silicides and homologues, v.6, pp.113-334, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, K. Gschneidner, L. Eyring (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1984.
3. Rogl, P., Phase equilibria in ternary and higher order systems with rare earth elements and boron, v.6, pp.335-523, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, K. Gschneidner, L. Eyring (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1984.
4. Li, H.-S., Coey, J.M.D., Magnetic properties of ternary rare-earth transition-metal compounds, v.6, pp.1-83, Handbook of Magnetic Materials, K.H.J. Bucshow (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1991.
5. Bulcock, S., et al., A TEM Investigation of the Symmetry of Nd<sub>3</sub>T-0.75pt<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub> (T = Ni, Co), Journal of Materials Science Letters, 17, 1791-1793, 1998.
6. Zhang, H., et al., Structural study of the rare-earth transition-metal intermetallic compound Nd<sub>3</sub>Ni<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>, Journal of Alloys and Compounds 278(1-2), 239-245, 1998.
7. Zhang, H., et al., Formation of the quaternary compounds Nd<sub>3</sub>(T<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>33</sub>B<sub>10</sub> (T=Co, Ni; 0.115≤x≤0.150), Journal of Alloys and Compounds, 284(1-2), 155-159, 1999.
8. Zhang, H., Campbell, S.J., Edge, A.V.J., Formation and structure of rare-earth intermetallic compounds R<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>M<sub>4</sub>B<sub>10</sub>, Journal of Physics: Condensed Matter, 12(8), L159, 2000.
9. Campbell, S.J., et al., Magnetic behaviour of Nd<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 177-181(2), 1103-1104, 1998.
10. Zhang, H., et al., Magnetization study of rare-earth intermetallic compounds R<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>, Physica B 305(1), 10-13, 2001.
11. Zhang, H., Campbell, S.J., Molecular mean field study of rare-earth intermetallic compounds R<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>, Journal of Applied Physics, 93(11), 9177-9181, 2003.
12. Zhang, H., et al., Magnetic structure of Nd<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>, Journal of Applied Physics, 97(10), 10M502, 2005.

13. Zhang, H., et al., A neutron scattering study of rare-earth intermetallic compound  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ , *Journal of Applied Physics*, 98(6), 063906, 2005.
14. Tilley R., *Crystals and Crystal Structures*, Wiley, 2006.
15. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, 2005.
16. Cullity B.D., Graham C.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley-IEEE Press, 2009.
17. Blundell S., *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2001.
18. Saini, S., *Magnetism: A Primer and Review*, *American Journal of Roentgenology*, 150, 735-743, 1988.
19. Getzlaff M., *Fundamental of Magnetism*, Springer, 2008.
20. Buschow K.H.J., De Boer F.R., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
21. Kervan S.,  $\text{R}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  İntermetalik Bileşiklerin Kristal Yapı ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2001.
22. Burzo, E., I. Creanga, N. Plugaru, V. Pop, M. Ursu, *Revue Roumaine de Physique* 33 (1988) 57.
23. Campbell, I.A., Indirect exchange for rare earths in metals, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 2(3), L47, 1972.
24. Falkowski, M., Andrzejewski, B., Kowalczyk, A., Magnetic properties of hexagonal  $\text{RNi}_4\text{Si}$  (R = rare earth) compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 442(1-2), 155-157, 2007.

## ÖZGEÇMİŞ

Ayşe ÖZDEMİR 1985 yılında Gaziantep’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Gaziantep’de tamamladı. 2004 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandı. 2010 yılında Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Aynı yıl Nevşehir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve halen görevine devam etmektedir.

Adres: Nevşehir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

e-posta: ayseozdemir@nevsehir.edu.tr