

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

**$\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ Bileşiginde Manyetokalorik Etkinin
İncelenmesi**

**Tezi Hazırlayan
Ali ÖZTÜRK**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. Selçuk KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**EKİM 2010
NEVŞEHİR**

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

**$\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ Bileşiginde Manyetokalorik Etkinin
İncelenmesi**

**Tezi Hazırlayan
Ali ÖZTÜRK**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. Selçuk KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**EKİM 2010
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Selçuk KERVAN danışmanlığında **Ali ÖZTÜRK** tarafından hazırlanan "**Nd_{0.2}Gd_{0.8}Mn₂Ge₂ Bileşiğinde Manyetokalorik Etkinin İncelenmesi**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

14/10/2010

JÜRİ :

Başkan : Doç. Dr. Selçuk KERVAN

Üye : Doç. Dr. Haşim YILMAZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sezen AKSÖZ

ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 23/11/2010 tarih ve 2010/32-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

23/11/2010Doç. Dr. Selçuk KERVAN
Müdür

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Selçuk KERVAN'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Deneysel alıőmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen, Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi öğretim üyesi, kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK ve Araő. Gör. Onur NANE'ye teőekkürü bir borç bilirim. Sevgili aileme manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Nd_{0.2}Gd_{0.8}Mn₂Ge₂ BİLEŞİĞİNDE MANYETOKALORİK ETKİNİN İNCELENMESİ

Ali ÖZTÜRK

Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ekim 2010

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Selçuk KERVAN

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Nd_{0.2}Gd_{0.8}Mn₂Ge₂ bileşiğinin manyetik özellikleri ve manyetokalorik etki (MCE), X-ışını kırınımı ve mıknatıslanma ölçümleri ile çalışılmıştır. Bileşik ark fırınında eritilerek hazırlanmıştır. Bileşik uzay grubu *I4/mmm* olan tetragonal ThCr₂Si₂ tipi yapıda kristallenir. Örnekte yeniden geçişli ferrimanyetizma gözlenmiştir. Dengelenme noktası 82 K sıcaklığındadır. 0–1 T'lık manyetik alan değişiminde Nd_{0.2}Gd_{0.8}Mn₂Ge₂ bileşiğinin en büyük manyetik entropi değişimi $|\Delta S_{\max}|$ 0.812 Jkg⁻¹K⁻¹'dir.

Anahtar kelimeler: Manyetokalorik etki; manyetik malzemeler; manyetik özellikler.

**THE INVESTIGATION OF THE MAGNETOCALORIC EFFECT OF THE
Nd_{0.2}Gd_{0.8}Mn₂Ge₂ COMPOUND**

Ali ÖZTÜRK

Nevşehir University, Graduate School of Natural and Applied Science

M. Sc. Thesis, October 2010

Thesis supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selçuk KERVAN

Abstract

In this thesis, the magnetic properties and magnetocaloric effect (MCE) of Nd_{0.2}Gd_{0.8}Mn₂Ge₂ compound have been studied by means of X-ray diffraction and magnetization measurements. The sample has been prepared by arc-melting. The compound crystallizes in the tetragonal ThCr₂Si₂-type structure with *I4/mmm* space group. Re-entrant ferrimagnetism has been observed for the sample. The compensation point has been observed at 82 K. The maximum magnetic entropy change $|\Delta S_{\max}|$ of Nd_{0.2}Gd_{0.8}Mn₂Ge₂ is 0.812 Jkg⁻¹K⁻¹ for a field change of 0–1 T.

Keywords: Magnetocaloric effect; magnetic materials; magnetic properties.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
MANYETİK ÖZELLİKLER.....	4
2.1.1. Manyetik Momentin Kaynağı	4
2.1.2. Atomların Vektör Modeli.....	7
2.2. Diyamanyetizma	11
2.3. Paramanyetizma	14
2.4. Ferromanyetizma.....	17
2.5. Antiferromanyetizma	19
2.6. Ferrimanyetizma	21
3. BÖLÜM	
TERMODİNAMİĞİN İLKELERİ.....	24
3.1. Termodinamik Değişkenler.....	24
3.2. Durum Denklemleri.	24
3.3. Termodinamik Süreçler.....	25
3.4. İş.....	26
3.5. Isı.....	27
3.6. İç Enerji.....	28

3.7.	Termodinamiğin Birinci Yasası	29	
3.8.	Entropi ve Termodinamiğin İkinci Yasası	30	
3.9.	Termodinamiğini Üçüncü yasası.....	32	
3.10.	Adyabatik Süreç	32	
4. BÖLÜM			
MANYETOKALORİK ETKİ (MCE)			35
4.1.	Manyetokalorik Etki.....	35	
4.2.	Genel Termodinamik Yaklaşım	37	
5. BÖLÜM			
DENEYSEL YÖNTEMLER			42
5.1.	Örneklerin Elde Edilmesi	42	
5.2.	X-Işını Toz Kırınımı	43	
5.3.	Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM)	44	
6. BÖLÜM			
SONUÇ VE TARTIŞMA			46
KAYNAKLAR			52
ÖZGEÇMİŞ			55

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. İyonik nadir toprak elementlerinin Hund kurallarına göre belirlenen özellikleri.	10
Tablo 2.2. Z elektronları içeren demir grubu elementlerin iyonik özellikleri	11

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Manyetik soğutucunun ısı döngüsü	2
Şekil 1.2.	ThCr ₂ Si ₂ -tipi kristal yapısı	2
Şekil 2.1.	$l = 2$ durumundaki atom için sıfırdan farklı dış alanda uygulanan vektör modelidir.....	5
Şekil 2.2.	$m_s = +1/2$ ve $m_s = -1/2$ elektron seviyeleri için manyetik alanın enerji düzeyine olan etkisini gösterir.....	7
Şekil 2.3.	S ve L açısal momentumlarının spin –yörünge etkileşimi	8
Şekil 2.4.	Lantanit serisine göre L, S, gJ ve $g\sqrt{J(J+1)}$ değişimi	10
Şekil 2.5.	Paramanyetik bölgede alınganlığın sıcaklığa göre değişimi	16
Şekil 2.6.	Paramanyetik malzemeler için sıcaklığa bağlı alınganlık	16
Şekil 2.7.	Oda sıcaklığında demir, nikel ve kobaltın $M-H$ eğrileri.....	17
Şekil 2.8.	Bir ferromanyetik mıknatıslanma işlemi	18
Şekil 2.9.	Ferromanyetik bir malzeme için $M - T, \chi - T$ ve $1/\chi - T$ eğrileri	19
Şekil 2.10.	Antiferromanyetik bir madde için, alınganlık ve alınganlığın tersinin sıcaklığa göre değişimi	19
Şekil 2.11.	A ve B alt örgülerinin antiferromanyetik olarak düzenlemeleri.....	20
Şekil 2.12.	$NiOFe_2O_3$ Ferrimanyetinin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri.....	21
Şekil 2.13.	Ferrimanyetik bir malzemede manyetik momentlerin düzeni.....	22
Şekil 2.14.	Altörgü mıknatıslanmalarının, a) $H_{mB} > H_{mA}$, b) $H_{mA} > H_{mB}$ durumları için sıcaklığa göre değişimi($M_B(0) > M_A(0)$)	22
Şekil 3.1.	Bir gazda değişik süreçler	26
Şekil 3.2.	Bir silindir içindeki gazın yaptığı iş	26
Şekil 3.3.	(a) Sabit hacimde ısıtma, (b) Sabit basınçta ısıtma	28
Şekil 3.4.	(a) Isıtılan gazın iç enerjisi artar.(b) Kütle merkezi hareket ettirildiğinde iç enerji değişmez	28
Şekil 3.5.	Adyabatik süreç	34
Şekil 4.1.	Paramanyetik bir sistemin adyabatik demanyetizasyona göre soğutma sistemi ve izotermal mıknatıslanma	36
Şekil 5.1.	Örneklerin üretilmesinde kullanılan ark fırını	43
Şekil 5.2.	Kristal bir yapıya gelen iki X ışınının izlediği yol ve kırınımını.....	44

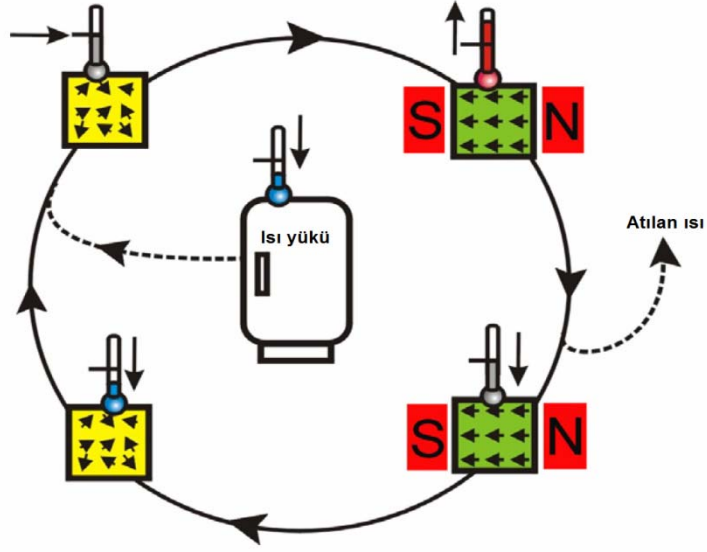
Şekil 5.3.	LakeShore 7304 VSM sistemi.....	45
Şekil 6.1.	$\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin geçme profili	47
Şekil 6.2.	$\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin 200 Oe manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanması.....	48
Şekil 6.3.	T_1 ve T_2 manyetik geçiş sıcaklığı civarında manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrileri.....	49
Şekil 6.4.	$\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin farklı manyetik alanlarda manyetik entropi değişimi	51

1. BÖLÜM

GİRİŞ

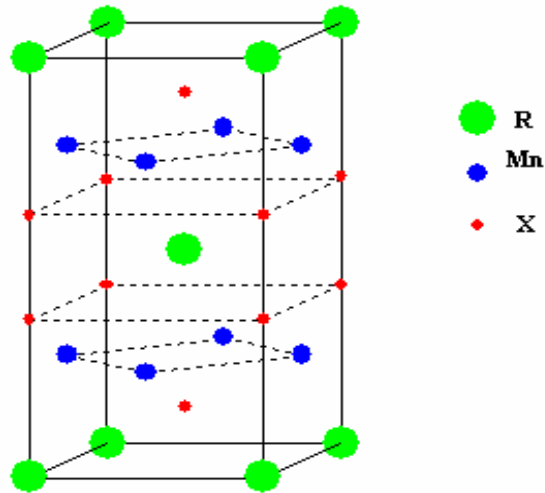
Manyetokalorik etki (MCE) ilk defa 1881 yılında Warburg [1] tarafından demir üzerinde yapılan çalışmalar ile keşfedilmiştir ve manyetik alan uygulanması ile malzemenin sıcaklığında ve manyetik entropisinde meydana gelen değişim olarak tanımlanır. Son yıllarda manyetik soğutucularda kullanılacak yüksek manyetokalorik etkiye sahip manyetik malzemeler üzerine yapılan araştırmalarda büyük bir artış gözlenmiştir. Manyetik soğutucular, geleneksel gaz sıkıştırımlı soğutuculara göre daha üstün özelliklere sahiptirler. Gaz sıkıştırımlı soğutucularla karşılaştırıldığında, manyetik soğutucuların veriminin yüksek olması, hacminin küçük olması, enerji tüketiminin düşük olması, ekolojik olarak temiz olması gibi dikkat çekici üstünlükleri vardır [2-6]. Bu nedenle manyetik soğutucularda kullanılmak üzere oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yüksek manyetokalorik etki gösteren uygun manyetik malzemelerin bulunabilmesi için yapılan araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [7-12].

Şekil 1.1'de görülen manyetik soğutma döngüsünde [13], ilk olarak manyetik alan uygulanarak rasgele yönelmiş olan manyetik momentler düzenli hale gelir. Bu manyetik malzemenin entropisinin azalmasına, ısısının da artmasına neden olur. Bu ısı malzeme tarafından ısı iletimi ile ortama verilir. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında manyetik momentler tekrar düzensiz hale gelerek manyetik malzemenin sıcaklığı ortam sıcaklığının altına iner. Soğutulması istenilen sistemin ısısı, ısı iletim ortamı kullanılarak manyetik malzemeye aktarılır. Böylece manyetik malzemenin sıcaklığı artarken soğutulması istenilen ortamın sıcaklığı düşer. İşlem yapılan sıcaklığa göre ısı ortamı olarak antifrizli su, hava veya helyum kullanılabilir. Bu döngü defalarca yapılarak sistemin sıcaklığı daha da düşürülebilir.



Şekil 1.1. Manyetik soğutucunun ısı döngüsü.

Son yıllarda, ilginç manyetik özelliklerinden dolayı kimyasal formülü RMn_2X_2 (R =nadir toprak elementi ve $X=Si$ ya da Ge) şeklinde olan üçlü intermetalik bileşikler ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmıştır [14-16]. Bu bileşikler uzay grubu $I4/mmm$ olan hacim merkezli tetragonal $ThCr_2Si_2$ -tipi kristal yapıya sahiptirler. Bu kristal yapıda R , Mn ve X atomları sırasıyla $2a(0,0,0)$, $2d(0,0.5,0.25)$ ve $4e(0,0,z)$ konumlarında bulunurlar. Şekil 1.2’de görüldüğü gibi bu kristal yapı c eksenı boyunca R , Mn ve X atomlarından oluşan tabakaların $Mn-X-R-X-Mn$ şeklinde sıralanması ile oluşmaktadır [17].



Şekil 1.2. $ThCr_2Si_2$ -tipi kristal yapı.

Mössbauer spektroskopisi [18], nötron kırınımı [19,20], tek kristal [21] ve toz kristal [18, 22, 23,24] miknatıslanma çalışmalarına göre NdMn_2Ge_2 bileşiğinde 4 tane manyetik faz geçişinin olduğu görülmüştür. Bu manyetik faz geçiş sıcaklıkları sıcaklık artarken sırasıyla $T_C(\text{Nd})$, $T_{\text{SR}}(\text{Mn})$, $T_C(\text{Mn})$ ve $T_N(\text{Mn})$ 'dır. Mn altörgüsü, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklığından $T_{\text{SR}}(\text{Mn})$ düşük sıcaklıklara kadar konik ferromanyetik yapıya sahiptir. $T_{\text{SR}}(\text{Mn})$ sıcaklığından Mn altörgüsünün Curie sıcaklığı olarak bilinen $T_C(\text{Mn})$ sıcaklığına kadar Mn altörgüsünde eğik ferromanyetik yapı oluşmaktadır. a eksenini boyunca yönelmiş antiferromanyetik Mn tabakaları $T_C(\text{Mn})$ ve $T_N(\text{Mn})$ sıcaklıkları arasında görülür ve bileşik $T > T_N(\text{Mn})$ sıcaklıkları için paramanyetik olur. Nd alt örgüsü a eksenini boyunca ferromanyetik olarak düzenlenir ve $T_C(\text{Nd})$ sıcaklığının altında Mn tabakaları ile ferromanyetik olarak etkileşir. GdMn_2Ge_2 bileşiği 95 K'nin altında doğrusal ferrimanyetik yapıya sahiptir ve birinci dereceden faz geçişi ile 95 K'de antiferromanyetik yapıya geçiş yapar. Ferrimanyetik sıcaklık aralığında, c eksenini boyunca Gd altörgüsünün manyetik momenti ile Mn altörgüsünün manyetik momenti birbirlerine ters yönde düzenlenirler. 95 K'nin üzerinde Gd alt örgüsünün manyetik momentleri düzensiz hale gelir ve Mn altörgüsü 365 K sıcaklığına kadar devam eden doğrusal antiferromanyetik yapı oluşturur. Bu sıcaklığın üzerinde, dar bir sıcaklık aralığında GdMn_2Ge_2 zayıf ferromanyetik özellik gösterirken 480 K sıcaklığında paramanyetik özellik gösterir [25-27]. Bu malzemenin manyetik özellikleri düzlem içi Mn-Mn uzaklığına ($R_{\text{Mn-Mn}}^a$) hassas bir şekilde bağlıdır. $R_{\text{Mn-Mn}}^a$ 'ın değeri, 2.85 Å'dan büyük olduğunda ferromanyetik düzen, küçük olduğunda ise antiferromanyetik yapı görülür [28]. NdMn_2Ge_2 ve GdMn_2Ge_2 bileşikler, örgü sabitlerinin farklı sıcaklık bağımlılıklarından dolayı farklı manyetik özellikler gösterirler. Bu nedenle bu iki malzemenin katı bileşiği olan $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin manyetik özelliklerinin incelenmesi oldukça ilgi çekicidir. Bu amaçla bu tez çalışmasında, $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.

2. BÖLÜM

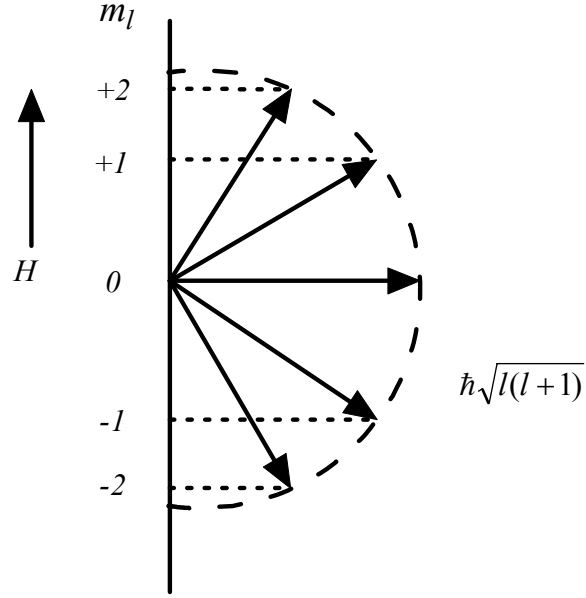
MANYETİK ÖZELLİKLER

2.1.1. Manyetik Momentin Kaynağı

Bu bölümde vektör modeli ile manyetik atomların sahip oldukları yerel momentler ele alınacaktır. Manyetik atomların vektör modelinde asıl ilgilendiğimiz serbest atomların spin ve yörünge durumları, bunların çiftlerini ve atomların toplam momentidir. Schrödinger denklemini kullanarak temel kuantum mekaniksel yaklaşım ile elektronlar tarafından işgal edilen enerji seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu durumlar dört tane kuantum sayısı ile belirlenir [29].

1. Toplam ya da baş kuantum sayısı ($n=1,2,3\dots$) yörünge'nin büyüklüğünü ve enerjisini belirler. Bu enerji hidrojen atomunda olduğu gibi çekirdek etrafında dönen bir elektronun enerjisidir. Birden fazla elektronun olduğu durumlarda yörünge'nin enerjisi, elektronların birbiri ile etkileşmelerinden dolayı hafifçe değişir. ($n=1,2,3\dots$) değerlerine sahip yörüngelerde bulunan elektronların sırası ile K, L, M... kabuklarını işgal ettikleri kabul edilir.
2. Yörüngesel açısal momentum kuantum sayısı (l), yörüngesel hareketin açısal momentumunu tanımlar. l 'nin belli bir değeri için bir elektronun yörüngesel hareketinden dolayı açısal momentumu $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ ile verilir. Yörüngeye bağlı olarak l 'nin değeri $0,1,2,3,\dots,n-1$ tam sayılarından biri olabilir. l 'nin $1,2,3,4,\dots$ değerlerine sahip elektronlar sırası ile s,p,d,f elektronları olarak adlandırılırlar. Örneğin M kabuğu ($n=3$) s, p ve d elektronlarını içerebilir.
3. Manyetik kuantum sayısı (m_l), yörüngesel momentumun belirli bir yöndeki bileşenlerini tanımlar. Çoğu durumda bu yön uygulanan alanın yönü olarak seçilir ve kuantizasyonun yönü olarak adlandırılır. m_l kuantum sayıları tam değerler alır. Bir l değeri için m_l 'nin olası değerleri $m_l=l, l-1,\dots, 0,\dots, -l+1, -l$

olabilir. Örneğin bir d elektronu için alan boyunca açılal momentumun belli alandaki yönü $2\hbar$, \hbar , $-\hbar$ ve $-2\hbar$ olur. Bu nedenle atomun vektör modeline göre, elektronik yörüngelerin düzlemi sadece uzaysal olarak belli doğrultularda kuantize olabilir. Bu durum şekil 2.1’de görölmektedir.



Şekil 2.1. $l = 2$ durumundaki atom için sıfırdan farklı dış alanda atomun vektör modeli.

- Spin kuantum sayısı m_s elektron spininin (s), belli bir yöndeki genellikle uygulanan alan doğrultularındaki bileşenini tanımlar. Elektron spini (s), her bir elektronun kendi eksenini etrafında dönmesinden kaynaklanan açılal momentumudur. m_s 'nin izin verilen değerleri $\pm 1/2$ 'dir ve spin açılal momentumunun bileşenleri $\pm \hbar/2$ olur.

Pauli ilkesine göre iki elektronun aynı durumu işgal etmesi mümkün değildir. Buna göre iki elektron aynı n , l , m_l ve m_s değerlerine sahip olamaz. En az bir tanesi farklı olmak zorundadır. Bir kabuk için azami elektron sayısı aşağıdaki ifade ile bulunur.

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2 \quad (2.1)$$

$\hbar l$ yörüngesel açılal momentumuna sahip bir elektronun manyetik momenti aşağıdaki gibidir:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|\hbar}{2m} \vec{l} = -\mu_B \vec{l} \quad (2.2)$$

Burada μ_B Bhor manyetonu olarak bilinir. Manyetik momentin mutlak değeri :

$$\left| \vec{\mu}_l \right| = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.3)$$

şeklinde ve uygulanan alan yönündeki izdüşümü ise aşağıdaki gibidir:

$$\mu_{lz} = -m_l \mu_B \quad (2.4)$$

Bu durum spin açısal momentumu için farklıdır. Burada manyetik moment ise aşağıdaki gibidir:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{|e|\hbar}{2m} \vec{S} = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (2.5)$$

Burada g_e değeri spektroskopik yarıлма faktörü olup değeri 2.002290716'dır. Alan yönündeki bileşen ise aşağıdaki gibi olur:

$$\mu_{sz} = -g_e m_s \mu_B \quad (2.6)$$

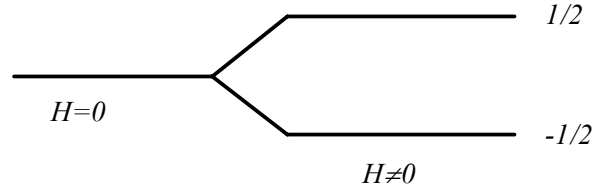
Bir manyetik momentin H manyetik alan içindeki enerjisi aşağıdaki Hamiltonyan ile ifade edilir:

$$H = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.7)$$

B akı yoğunluğu olup, boşluğun manyetik geçirgenliği $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ T.m/A'dır. Eşitlik 2.6 ve $m_s = -1/2$ değerini kullanarak tek bir elektron için taban durumu enerjisi (E_0) $\vec{\mu}$ ve \vec{H} aynı yönde olduğundaki en düşük enerjidir.

$$E_0 = -\mu_0 \mu_{sz} H = +g_e m_s \mu_0 \mu_B H = -\frac{1}{2} g_e \mu_0 \mu_B H \quad (2.8)$$

olarak bulunur. Spin kuantum numarası $m_s = -1/2$ olan elektron için enerji $+\frac{1}{2}g_e\mu_0\mu_B H$ 'dır. Bu durum manyetik alan ile manyetik spin momentinin ters yönlü olmasına karşı gelir. Manyetik alan yokluğunda $m_s = \pm 1/2$ değerleri ile gösterilen iki durum dejenere olur. Yani aynı enerjiye sahip olurlar. Manyetik alan uygulanarak dejenereliğin kaldırılması şekil 2.2'de gösterilmiştir. Gereken manyetik alanın dışarıdan uygulanan bir manyetik alan olmasına gerek yoktur. Bu manyetik alan elektronların yörüngesel hareketleri ile de oluşturulabilir. Oluşan bu alan yörüngesel açısal momentum ile orantılıdır.



Şekil 2.2. $m_s = +1/2$ ve $m_s = -1/2$ değerlerine sahip iki elektronun enerji seviyelerine manyetik alanın etkisi.

2.1.2. Atomların Vektör Modeli

Bir atom için toplam yörüngesel açısal momentum ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.5 ve eşitlik 2.7'den görüleceği üzere, enerji $\vec{S} \cdot \vec{L}$ ile orantılıdır. Bu durumda dejenereliğin spin-yörünge etkileşmesi ile kaldırılacağı söylenebilir. Bu toplam, tüm elektronları içerir. Bir kabuğun tamamı için alınan toplam sıfır olur. Sadece tam olarak dolu ise olmayan kabuklardan katkı gelir. Aynı durum toplam spin açısal momentumu içinde düşünülür:

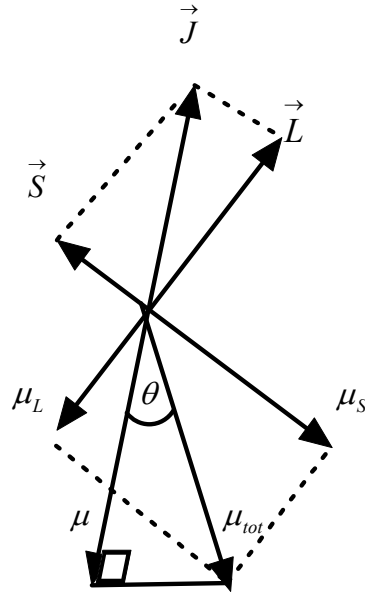
$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (2.10)$$

Buradaki S ve L vektörleri etkileşir ve toplam açısal momentumu spin-yörünge etkileşmesi ile oldukça zayıf bir şekilde aşağıdaki gibi olur:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.11)$$

Bu çiftlenim, Russell-Saunders çiftlenimi olarak adlandırılır ve tüm manyetik atomların çoğu için uygulanabilir. J değerleri $(L - S)$, $(L + S)$ aralığında olur. Bu seviyelerin grubuna multipler denir. En düşük enerjili seviye, taban durumu multipler seviyesidir.

Multipler seviyelerinin farklı şekilde yarılmaları \vec{L} ve \vec{S} açısal momentumlarının, $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ etkileşme enerjisine sahip spin-yörünge etkileşmeleri aracılığı ile birbirleri ile etkileşmeleri nedeni ile oluşur. λ ise spin-yörünge çiftlenim sabitidir. Bu etkileşme nedeni ile, sabit \vec{J} vektörü etrafında yalpalama hareketine yol açan bir tork oluşur. Bu torku, \vec{S} ve \vec{L} vektörleri birbirleri üzerinde oluştururlar. Bu durum şekil 2.3'de görülmektedir. Burada yörünge ve spin manyetik momentleri sırası ile $\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L}$ ve



Şekil 2.3. S ve L açısal momentumları arasındaki spin-yörünge etkileşmesi.

$\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S}$ 'dir. Toplam momentin $\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$, büyük jromanyetik orandan dolayı, spin manyetik momentine doğru eğilir. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi, $\vec{\mu}_{tot}$ vektörü

J ile θ açısı yapar ve \vec{J} etrafında presesyon hareketi yapar. Presesyon hareketinin frekansı yeteri kadar yüksek olduğundan sadece μ_{tot} 'ın ve J 'nin yönünde alan bileşeni gözlenirken diğer bileşenlerin ortalaması sıfır olur. Bu nedenle manyetik moment aşağıdaki gibi olur.

$$\vec{\mu} = \mu_{tot} \cos \theta = -g_j \mu_B J \quad (2.12)$$

Burada g_j Lande spektroskopik g faktörüdür ve aşağıdaki gibidir:

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.13)$$

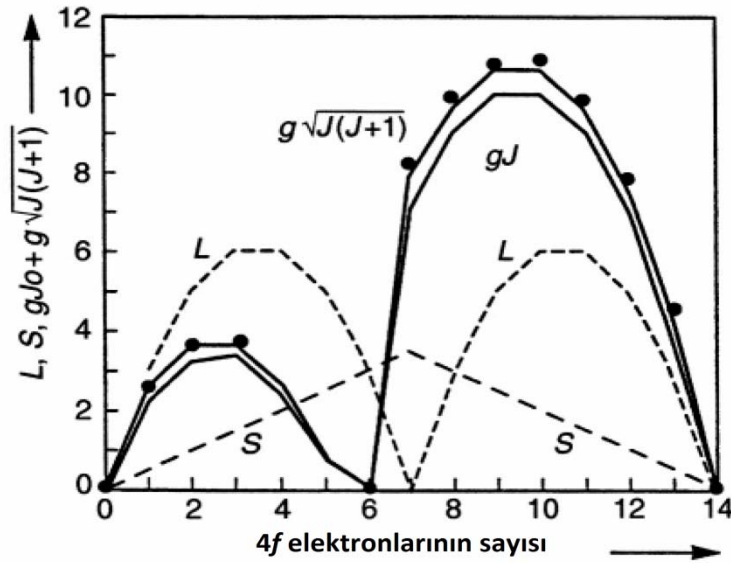
Herhangi bir atom için Hund kuralını kullanarak taban durumuna ait L , S ve J değerleri bulunabilir. Hund's kuralını serbest atomların temel hal L , S ve J değerlerinin tespiti için kullanırız. Hund's kuralları [29, 30];

- (1) Elektronlar, yörüngeleri Pauli dışarlama ilkesine göre S değeri en büyük olacak şekilde doldurmalıdırlar.
- (2) Elektronlar, yörüngeleri L en büyük değeri alacak şekilde doldurmalıdırlar.
- (3) Yarıdan az dolu yörüngeler için $J = |L - S|$, yarıdan daha fazla yörüngeler için $J = |L + S|$ olur.

Hund kurallarının uygulanması ile tablo 2.1'de görüldüğü gibi lantanitlerin taban durumları belirlenmiştir. Lantanitlerdeki $4f$ elektronlarına göre L ve S 'nin değişimi şekil 2.4'de gösterilmiştir. Aynı yöntem demir tuzu grubundaki $3d$ iyonunun taban durumu multipler seviyelerini bulmak için kullanılabilir. Tablo 2.1 ve tablo 2.2'de görüldüğü gibi S 'nin en büyük değeri kabuk yarı dolu iken ortaya çıkar (Beş tane $3d$ elektronu ya da yedi tane $4f$ elektronu).

Tablo 2.1. İyonik nadir toprak elementlerinin Hund kurallarına göre belirlenen özellikleri.

İyon	$4f^n$ n	Taban durumu	L	S	J	g	$g[J(J+1)]^{1/2}$	g_J
La ³⁺	0	¹ S ₀	0	0	–	0	0	0
Ce ³⁺	1	² F _{5/2}	1/2	3	5/2	6/7	2.54	2.14
Pr ³⁺	2	³ H ₄	1	5	4	4/5	3.58	3.20
Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}	3/2	6	9/2	8/11	3.62	3.28
Pm ³⁺	4	⁵ I ₄	2	6	4	3/5	2.68	2.40
Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	5/2	5	5/2	2/7	0.84	0.72
Eu ³⁺	6	⁷ F ₀	3	3	0	0	0	0
Gd ³⁺	7	⁸ S _{7/2}	7/2	0	7/2	2	7.94	7
Tb ³⁺	8	⁷ F ₆	3	3	6	3/2	9.72	9
Dy ³⁺	9	⁶ H _{15/2}	5/2	5	15/2	4/3	10.63	10
Ho ³⁺	10	⁵ I ₈	2	6	8	5/4	10.60	10
Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}	3/2	6	15/2	6/5	9.59	9
Tm ³⁺	12	³ H ₆	1	5	6	7/6	7.57	7
Yb ³⁺	13	² F _{7/2}	1/2	3	7/2	8/7	4.54	4
Lu ³⁺	14	¹ S ₀	0	0	0	-	0	0



Şekil 2.4. Lantanitlerde 4f elektronlarının sayısına göre L, S, gJ ve $g\sqrt{J(J+1)}$ değişimi.

Tablo 2.2. Demir grubu elementlerin iyonik özellikleri.

Z	İyon	Taban durumu	L	S	J	$M_{eff. exp}$	$g\sqrt{J(J+1)}$	$g\sqrt{L(L+1)+4S(S+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$
18	K ⁺ V ⁵⁺	¹ S ₀	0	0	0	Diam.	0	0	0
19	Se ²⁺ , Ti ³⁺ V ⁴⁺	² D _{3/2}	2	1/2	3/2	1.73	1.55	3.01	1.78
20	Ti ²⁺ V ³⁺	³ F ₂	3	1	2	2.83	1.63	4.49	2.83
21	V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	⁴ F _{3/2}	3	3/2	3/2	3.82	0.70	5.21	3.87
22	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	⁵ D ₀	2	2	0	4.81	0	5.50	4.91
23	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	⁶ S _{5/2}	0	5/2	5/2	5.85	5.92	5.92	5.92
24	Fe ²⁺	⁵ D ₄	2	2	4	5.52	6.71	5.50	4.91
25	Co ²⁺	⁴ F _{9/2}	3	3/2	9/2	5.20	6.63	5.21	3.87
26	Ni ²⁺	³ F ₄	3	1	4	3.23	5.59	4.49	2.83
27	Cu ²⁺	² D _{5/2}	2	1/2	5/2	2.02	3.55	3.01	1.73

2.2. Diyamanyetizma

Diyamanyetizma manyetizmanın en zayıf hali olup ve ancak bir manyetik alana maruz kaldığında ortaya çıkar. Manyetik alan uygulanınca elektronların yörünge hareketlerinde değişim olur ve manyetik özelliği artar. Oluşan manyetik momentin şiddeti küçük ve uygulanan alana zıt yöndedir. Bundan dolayı negatif manyetik alınganlık gösterir. Diyamanyetizmanın kabukları tamamen dolu atomlara manyetik alan uygulandığında bu kabuklarda oluşan akımlardan kaynaklandığı kabul edilmiştir. Diyamanyetizma Lenz yasasının sonucudur. Manyetik alan içinden geçen $\Delta \vec{l}$ uzunluğundaki bir iletken tele uygulanan Lorentz kuvveti

$$\vec{F} = I\Delta \vec{l} \times \vec{B} \quad (2.14)$$

şeklindedir ve boş uzayda aşağıdaki gibi olur [29].

$$\vec{F} = \mu_0 I\Delta \vec{l} \times \vec{H} \quad (2.15)$$

V hızıyla hareket eden tek bir elektron için ifade aşağıdaki gibi olur:

$$\vec{F} = \mu_0 e \vec{v} \times \vec{H} \quad (2.16)$$

Tek bir çekirdek etrafındaki yörüngede hareket eden bir elektron için bu kuvvetin etkisini hesaplamak kolaydır. Her iki durumda da yörünge yarıçapının değişmesi, yörüngesel açısal hız ($\omega = v/r$) artma veya azalma ile karşılaştırıldığında saat yönü için ω 'nın işareti pozitif tersi için negatif alınır. Uygulanan alan çok küçük olduğunda elektronun hızı (v) ve açısal hızında (ω) küçük değişiklik olur ve manyetik kuvvet aşağıdaki gibi ivmedeki değişim ile kütlenin çarpımına ($e \mu_0 H \omega r = m \Delta(\omega^2 r) = 2m r \omega \Delta \omega$) eşit olur ve

$$\Delta \omega = \frac{e \mu_0 H}{2m} \quad (2.17)$$

ifadesi elde edilir.

Yörüngesel açısal hızdaki değişim, manyetik momentte değişime neden olur. Eğer p manyetik alan uygulanmadan önce elektronun yörüngesel açısal momentumu olarak kabul edilirse aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$\mu = -\frac{|e|}{2m_e} p = -\frac{|e|}{2m_e} m_e r^2 \omega = -\frac{|e|}{2} r^2 \omega \quad (2.18)$$

Manyetik alan nedeni ile yörüngesel manyetik momentteki aşağıdaki şekilde olur:

$$\Delta\mu = -\frac{|e|\hbar}{2} r^2 \Delta\omega = -\frac{\mu_o e^2 r^2}{4m_e} H \quad (2.19)$$

Bu eşitlik bize manyetik momentte, ω 'dan bağımsız ve H ile orantılı negatif bir değişim olduğunu gösterir. Her biri r_i yarıçapına sahip i tane elektron içeren N tane atomdan oluşan bir sistem için alınganlığı aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

$$\chi = \frac{\Delta\mu}{H} = -\frac{N\mu_o e^2}{4m_e} \sum r_i^2 \quad (2.20)$$

Bu eşitliğin türetilmesinde elektronların yörünge düzleminin uygulanan manyetik alana dik olduğu farz edildi. Eşitlik 2.20'deki r_i^2 'nin yerine, manyetik alan ekseninden elektronun dik uzaklığını gösteren yörünge etkin yarıçapının karesinin ortalaması $\langle q^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ kullanılabilir. Elektronun çekirdeğe olan mesafesinin karesinin ortalaması $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$ ve küresel simetrik yük dağılımı için $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ alınırsa $\langle q^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$ olur. Eşitlik 2.20'de r_i^2 yerine $\langle q_i^2 \rangle$ alınırsa

$$\chi = -\frac{N\mu_o e^2}{6m_e} \sum \langle r_i^2 \rangle \quad (2.21)$$

şeklindeki diyamanyetizma için klasik Langevin ifadesi bulunur. Kuantum mekaniğinde elektronlar, dalga fonksiyonları φ ile ifade edilir. φ^2 ise elektronun bulunma olasılığıdır. Kuantum mekaniğinde r_i^2 'nin ortalaması ,

$$\langle r_i^2 \rangle = \frac{\int r^2 |\varphi(r)|^2 dr}{\int |\varphi(r)|^2 dr} \quad (2.22)$$

ifadesiyle bulunur ve eşitlik 2.21'de yerine konularak diyamanyetik bir malzeme için alınganlık hesaplanabilir [24].

2.3. Paramanyetizma

Paramanyetizma ile ilgili en kapsamlar çalışma Pierre Curie tarafından yapılmıştır. Curie kütle alınganlığının (χ_m) diyamanyetik katılar için sıcaklıktan bağımsız olduğunu, ama paramanyetik katılarda aşağıdaki gibi sıcaklıkla ters orantılı olduğunu bulmuştur [31].

$$\chi_m = C/T. \quad (2.23)$$

Buna Curie yasası denir ve C Curie sabitidir. Sonra daha genel olarak Curie-Weiss yasası adını almıştır.

$$\chi_m = C/(T - \theta) \quad (2.24)$$

Burada θ , paramanyetik Curie sıcaklığıdır ve Curie yasasına uyan malzemelerde değeri sıfırdır. Paramanyetik malzemeler üzerine teorik çalışmalar ilk defa 1905 yılında Langevin tarafından yapılmıştır. Langevin, atom veya moleküllerden oluşan paramanyetik bir malzeme her bir atom veya molekülün aynı net manyetik momente sahip olduğunu varsaydı. Dışarıdan uygulanan bir alan olmadığında, bu atomik momentler rastgele yönelirler ve net manyetik moment sıfır olur. Manyetik alan uygulandığında ise, atomik momentler alan doğrultusunda yönelmeye başlarlar. Fakat ısısal titreşimler, manyetik momentlerin alan doğrultusunda yönelmelerine karşı koyar. Böylece alan doğrultusunda kısmi bir yönelme oluşur ve küçük pozitif alınganlık değerleri gösterir. Sıcaklıktaki artış, ısısal titreşimlerin artmasına ve alınganlığın düşmesine neden olur. Langevin teorisi ile Curie yasasının aşağıdaki şekilde olduğu gösterilmiştir.

$$\chi_m = \frac{n\mu^2}{3\rho kT} = \frac{c}{T} \quad (2.25)$$

Burada $n\mu^2/3\rho kT$ Curie sabiti, ρ yoğunluk, k Boltzman sabiti, n birim hacim başına atom sayısı, μ ise atomun veya molekülün sahip olduğu manyetik momenttir. Langevin teorisi, manyetik momentlerin birbirleri ile etkileşmediklerini ve alınganlığın sadece uygulanan manyetik alana ve ısısal titreşimlere bağlı olduğunu varsayar. Birçok

paramanyetik malzeme Curie yasasına değil daha genel bir ifadeye sahip Curie-Weiss yasasına uyar.

Weiss 1907 yılında manyetik momentlerin birbirleri ile etkileştiğini varsayarak kristal yapı içinde moleküler alan (H_m) olarak bilinen iç manyetik alanın oluştuğunu kabul etti. Weiss'e göre moleküler alan aşağıdaki gibi doğrudan mıknatıslanmaya bağlıdır:

$$H_m = \gamma M \quad (2.26)$$

Burada γ moleküler alan sabitidir. Bundan dolayı malzemeye etki eden tüm alan:

$$H_t = H + H_m \quad (2.27)$$

Curie yasası aşağıdaki gibi yazılabilir.

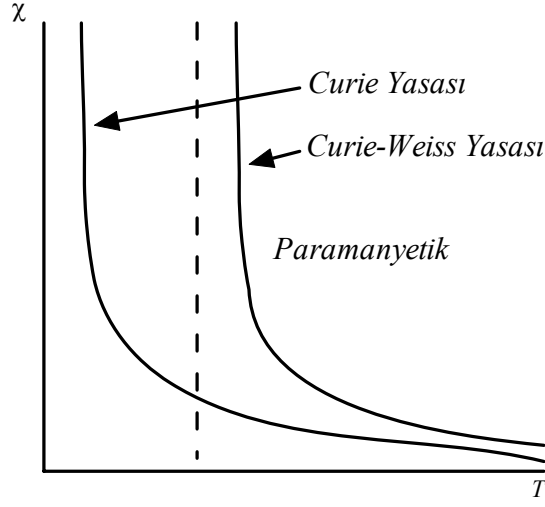
$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T} \quad (2.28)$$

H yerine H_t yazılırsa;

$$\frac{M}{\rho(H + \gamma M)} = \frac{C}{T} \quad (2.29)$$

M aşağıdaki gibi bulunur:

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

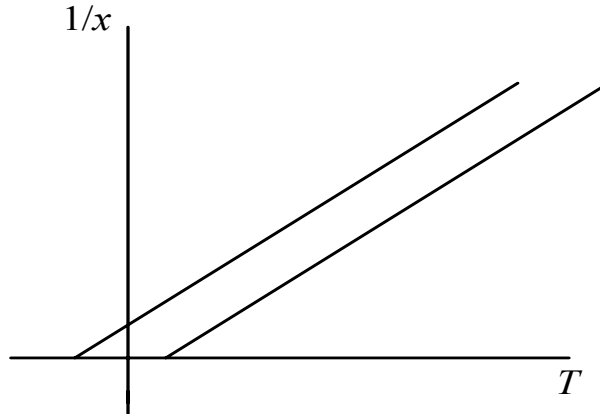


Şekil 2.5. Paramanyetik bölgede alınganlığın sıcaklığa göre değişimi.

Bundan dolayı,

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.31)$$

olur. Burada $\theta = (\rho C \gamma)$ moleküler alan sabiti ile orantılı olduğundan etkileşmenin büyüklüğünü gösterir. Malzeme Curie yasasına uyuyorsa $\theta = \gamma = 0$ olur. Şekil 2.5’de Curie Yasası ve Curie-Weiss Yasası görülmektedir. Şekil 2.6’daki $\frac{1}{\chi} - T$ çizimlerinde görüldüğü gibi



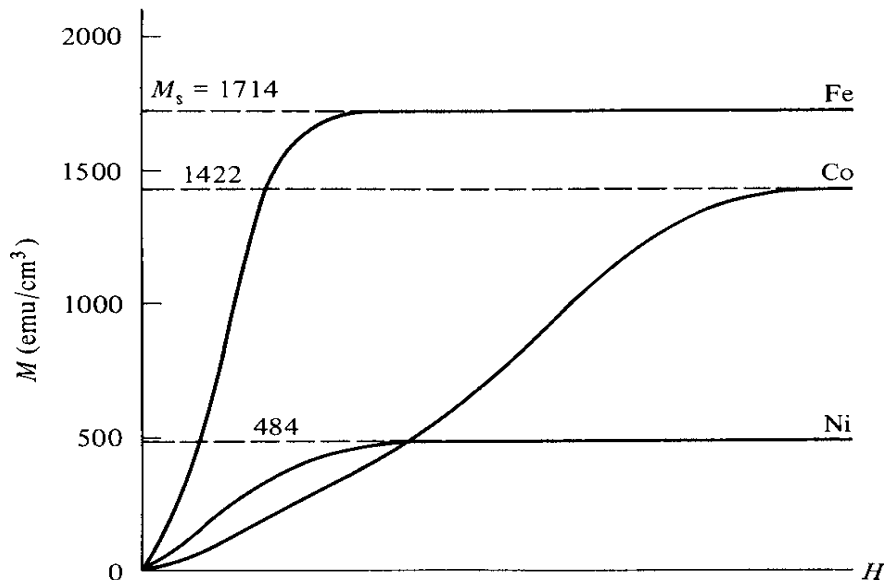
Şekil 2.6. Paramanyetik malzemeler için sıcaklığa bağlı alınganlık

Curie –Weiss yasasına uyan paramanyetik malzemeler için θ , pozitif veya negatif değerler alabilir. θ , pozitif olduğunda moleküler alan ile uygulanan alan aynı yönde

olur ve alınganlık değeri, moleküler alanın sıfır varsayıldığı duruma göre daha büyük olur. θ , negatif olduğunda ise moleküler alan uygulanan alana ters olur ve alınganlık değeri düşer.

2.4. Ferromanyetizma

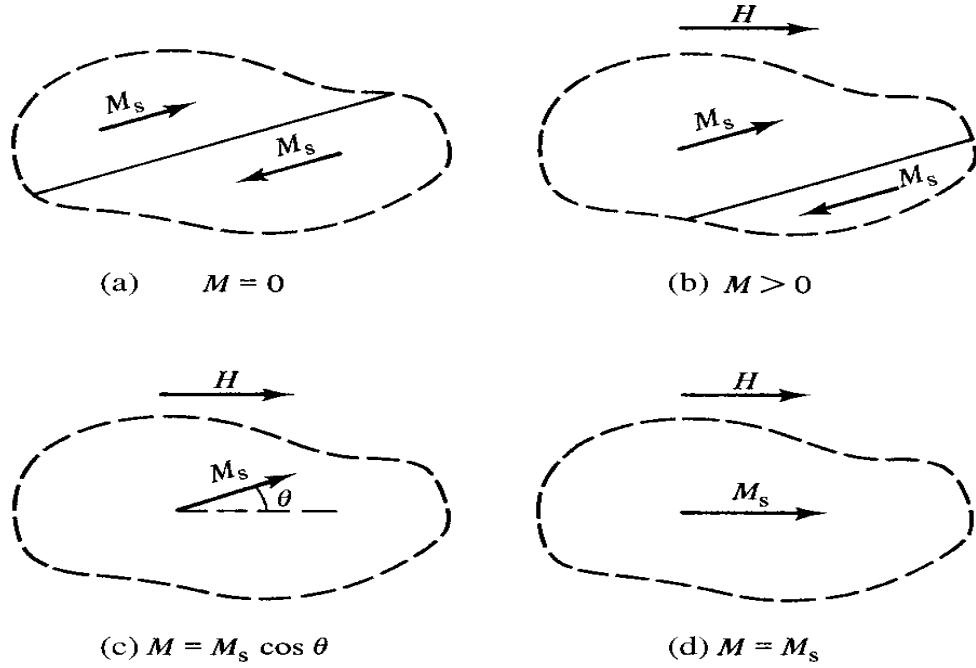
Şekil 2.7’de ferromanyetik demir, nikel ve kobalt için mıknatıslanma eğrileri görülmektedir. Bu grafikte her metal için deneysel doyum mıknatıslanma (M_s) değerleri verilmiştir. Ancak alan değerleri verilmemiştir. $M = 0$ değerinden $M = M_s$ değerine kadar eğrinin şekli ve doyum mıknatıslanmasına ulaşılan manyetik alan değeri yapıya bağlı özelliklerdir [31].



Şekil 2.7. Oda sıcaklığında demir nikel ve kobaltın M - H eğrileri.

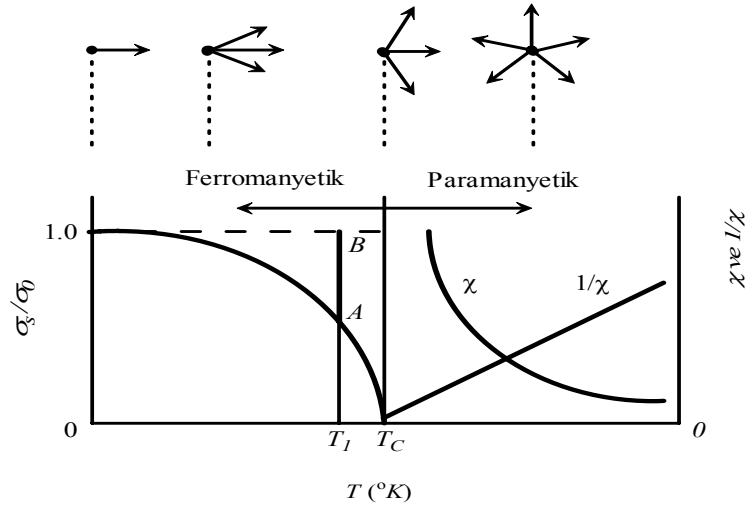
T_c Curie sıcaklığının üzerinde bir ferromanyet paramanyetik olur ve değeri yaklaşık olarak T_c 'ye eşit olan θ değeri ile alınganlık Curie-Weiss yasasını takip eder. Bu nedenle θ değeri büyük ve pozitif olurken moleküler alan sabiti de büyük olur. Curie sıcaklığının altında ferromanyetik bir malzeme içindeki moleküler alan uygulanan bir alan olmadığında bile malzemeyi doyum mıknatıslanmasına ulaştırabilir. Buradan malzemenin ya kendiliğinden doyuma ulaştığı ya da doğal olarak mıknatıslanma olduğu sonucu ortaya çıkar. Malzemenin kendiliğinden mıknatıslanma özelliğine sahip olduğu

kabul edilirse demir gibi mıknatıslanmamış malzemelerin olması açıklanamaz. Weiss malzemenin doğal olarak mıknatıslandığını kabul etti. Mıknatıslanmanın olmadığı ferromanyetik bir malzemede küçük bölgelerin olduğu kabul edildi. Bu doğal olarak doyum değerlerine kadar mıknatıslanmış fakat bu bölgelerdeki mıknatıslanmaların yönleri farklı olduğu için net toplam mıknatıslanma sıfır olur. Manyetik alan uygulandığında bu bölgelerin manyetik momentleri alan doğrultusuna doğru yönelirler ve mıknatıslanma değerleri görülür. Bu işlem şekil 2.8'de görülmektedir. Şekil 2.8'de iki bölgeden oluşan bir kristal parçası görülmektedir. Bölgeler, bölge duvarları ile ayrılmaktadırlar. Burada görülen iki bölge ters yönlerde doğal olarak mıknatıslanmış ve net mıknatıslanma sıfırdır. Şekil 2.8b'de alan uygulandığında üst bölge büyümeye başlar ve şekil 2.8c'de görüldüğü gibi sadece bir bölge oluşur. Burada alan yeteri kadar büyük olmadığından H ile M birbirine paralel değildir. Alan yeteri kadar artırılır ise H ile M paralel olur ve M , doyum değerine ulaşır.



Şekil 2.8. Ferromanyetik bir malzeme için mıknatıslanma işlemi.

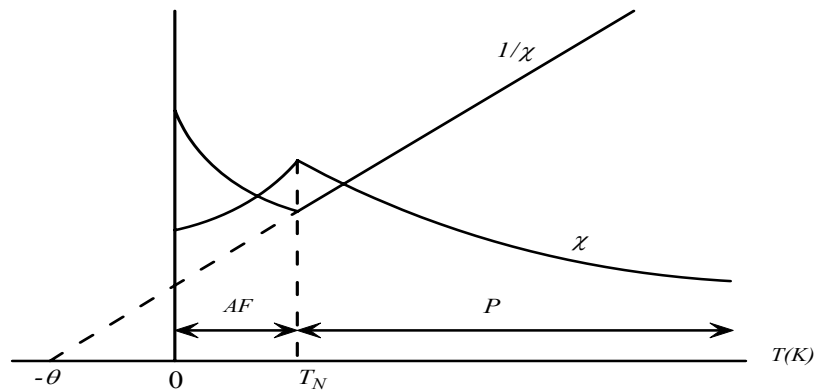
Ferromanyetik bir malzeme için Curie sıcaklığının altında ve üstünde mıknatıslanma ve alınganlık eğrileri şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9. Ferromanyetik bir malzeme için $M - T$, $\chi - T$ ve $1/\chi - T$ eğrileri

2.5. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik maddelerin tüm sıcaklıklarda çok küçük pozitif alınganlıkları vardır ve alınganlıkları sıcaklığa bağlı olarak alışılmamış bir şekilde değişir. Antiferromanyetizmanın teorisi 1922 yılında Néel tarafından moleküler alan teorisinin uygulanmasıyla geliştirildi [31,32]. Antiferromanyetik bir malzemenin alınganlığının sıcaklığa göre değişimi şekil 2.10'da görülmektedir. Sıcaklık azalırken alınganlık Néel sıcaklığı (T_N) olarak bilinen kritik sıcaklığa kadar artar. Malzeme T_N sıcaklığının üstünde paramanyetik, altında ise antiferromanyetik olur. Genellikle antiferromanyetik maddeler oksitler, sülfidler, kloritler gibi iyonik bileşiklerdir. Antiferromanyetik malzemeler bilimsel olarak ilginç malzemelerdir ve bazı bilgisayar uygulamalarında önemlidirler.



Şekil 2.10. Antiferromanyetik bir madde için, alınganlık ve alınganlığın tersinin sıcaklığa göre değişimi (AF = antiferromanyetik, P = paramanyetik).

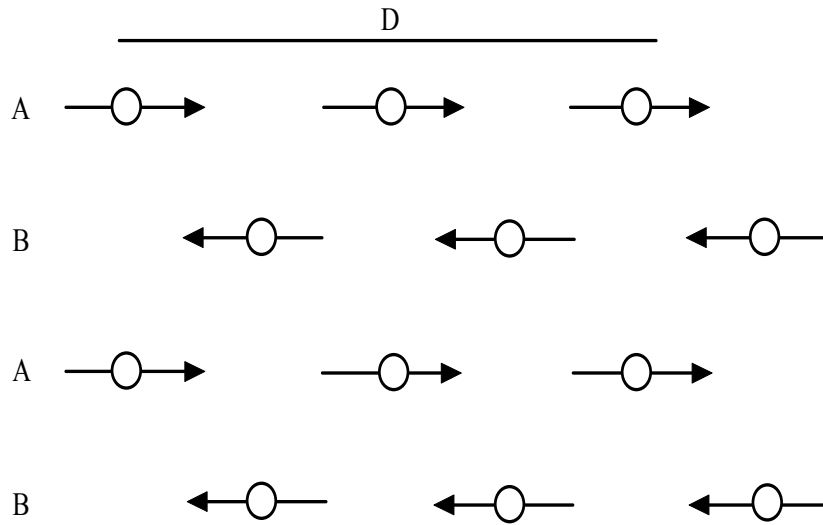
Şekil 2.10'da $1/\chi - T$ eğrisinin T_N sıcaklığının üstünde çizgisel bir doğru olduğu ve bu doğrunun $1/\chi = 0$ olduğunda sıcaklık eksenini negatif değerde kestiğini göstermektedir. Bu doğrunun denklemi

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta}{C} \quad (2.32)$$

ya da

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (2.33)$$

olur. Buradan malzemenin negatif θ değeri ile Curie-Weiss yasasına uyduğunu söyleyebiliriz. θ , moleküllere alan katsayısı γ ile doğru orantılı olduğundan, moleküler alan (H_M), paramanyetik bölgede uygulanan alana ters yöndedir. Uygulanan alan iyonik momentleri düzenli hale getirmeye çalışırken, moleküler alan düzensiz hale getirmeye çalışır. T_N sıcaklığının altında manyetik momentler birbirine ters ve paralel olarak düzenlenme eğilimindedirler. Sıcaklık düştükçe bu eğilim daha da kuvvetli hale gelir. Kristal yapı içinde birbirine ters olarak yönelmiş A ve B alt örgüleri Şekil 2.11'de görülmektedir.



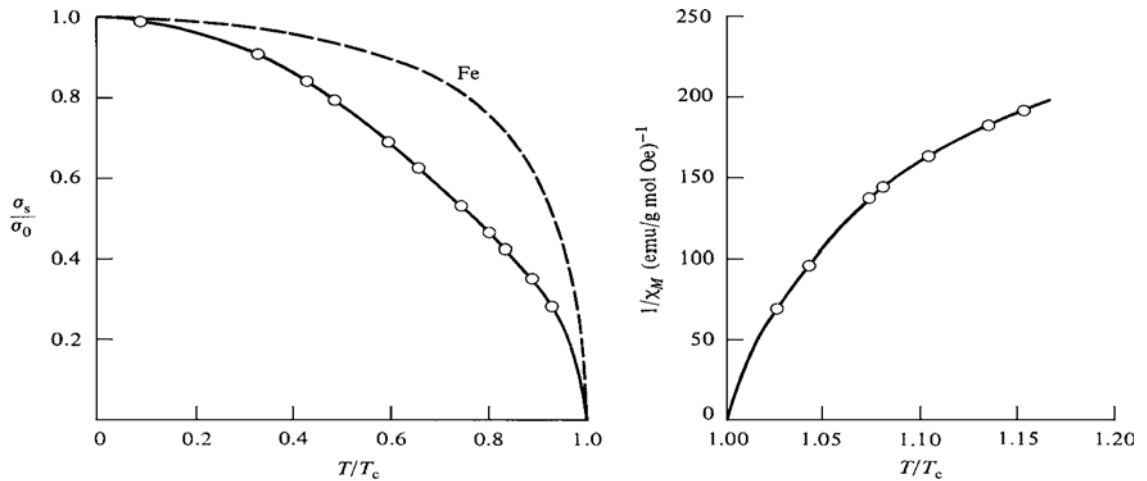
Şekil 2.11. A ve B alt örgülerinin antiferromanyetik olarak düzenlemeleri.

2.6. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemeler ferromanyetikler gibi oda sıcaklığında gerçek yüksek doğal mıknatıslanma gösterirler ve bundan dolayı endüstriyel olarak önemlidirler. Ferromanyetik malzemeler gibi doyuma ulaşmış manyetik bölgelere sahiptirler ve histerisis özelliği gösterirler. Doğal mıknatıslanmaları şekil 2.12’de görüldüğü gibi Curie sıcaklığının (T_c) üstünde yok olur ve paramanyetik olurlar. Ferrimanyetik maddeler 1948 yılına kadar farklı bir manyetik sınıf olarak kabul edilmedi. En önemli Ferrimanyetik maddeler, ferrit olarak bilinen demir ve diğer metallerin oksitleri olan malzemelerdir. Ferrimanyetik malzemelerin teorisi 1948 yılında Néel tarafından geliştirilmiştir.

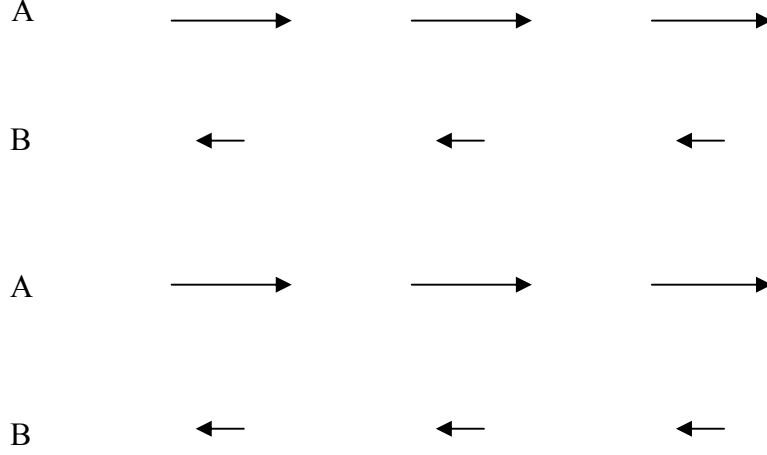
Manyetik ferritler iki gruba ayrılırlar.

1. Kübik: Genel formülü $MO.Fe_2O_3$ olup buradaki M Mn, Ni, Fe, Co, Mg gibi iki değerlikli metal iyonlardır. Kobalt ferrit $CoO.Fe_2O_3$ manyetik olarak sert olup diğer tüm kübik ferritler manyetik olarak yumuşaktır.
2. Altıgen: Bu grubun en önemlileri baryum $BaO.6 Fe_2O_3$ ve stronsiyum $SrO.6 Fe_2O_3$ ferritlerdir. Manyetik olarak serttirler.



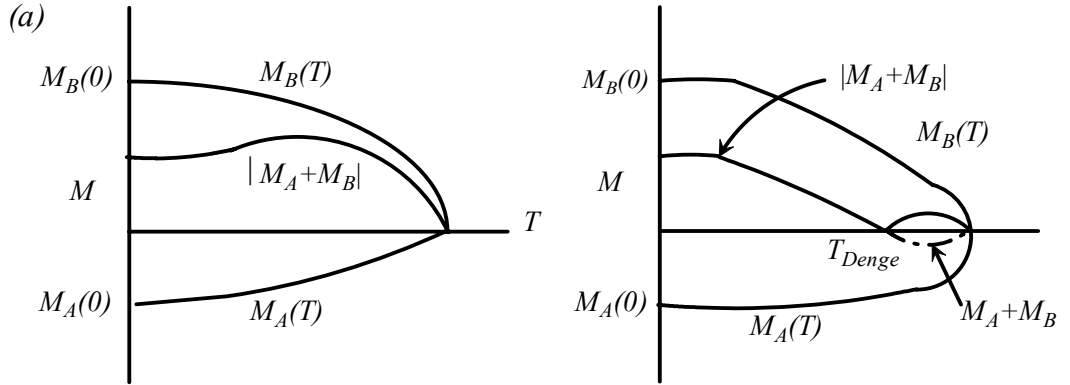
Şekil 2.12. $NiOFe_2O_3$ ferrimanyetinin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri.

Ferrimanyetik malzemeler de antiferromanyetik malzemelerde olduğu gibi iki tane alt örgü vardır. Fakat bu iki alt örgünün manyetik moment büyüklüğü birbirlerinden farklıdır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Ferrimanyetik bir malzemede manyetik momentlerin düzeni.

Ferrimanyetik bir malzeme için moleküler alan teorisine göre mıknatıslanmanın sıcaklığa göre değişimi şekil 2.14’de verilmiştir.



Şekil 2.14. Altörgü mıknatıslanmalarının, a) $H_{mB} > H_{mA}$, b) $H_{mA} > H_{mB}$ durumları için sıcaklığa göre değişimi ($M_B(0) > M_A(0)$)

Mutlak sıfırda hem A hem de B alt örgüsü, olası en büyük mıknatıslanma değerlerine ($M_A(0)$ ve $M_B(0)$) sahiptirler. Sıcaklık artarken, her iki alt örgünün mıknatıslanması da azalmaya başlar ve T_C sıcaklığında sıfır olur. Altörgü mıknatıslanmalarının sıcaklığa göre değişimi, ferromanyetik malzemelerin $M(T)$ eğrilerine çok benzerdir. A alt örgüsü

içinde antiferromagnetik B altörgüsü içinde ise, ferromanyetik etkileşmeler olduğu düşünülürse, A altörgüsündeki moleküler alan, B altörgüsündeki moleküler alandan daha küçük olur. Bu nedenle şekil 2.14.a'da görüldüğü gibi, A altörgüsünün mıknatıslanması, B altörgüsünün mıknatıslanmasından daha hızlı azalır. Böylece net mıknatıslanma sıcaklık artarken önce artar, daha sonra Curie sıcaklığına doğru azalmaya başlar. Eğer B altörgüsündeki moleküler alan, A altörgüsündeki moleküler alandan daha küçük olursa, şekil 2.14.b'de görüldüğü gibi, B altörgüsünün mıknatıslanması, A altörgüsünün mıknatıslanmasından daha hızlı düşer. Dengeleme noktasında ($T=T_{den}$) altörgü mıknatıslanmaları birbirine eşit olduğundan, net mıknatıslanma bu sıcaklıkta sıfır olur. $T > T_{den}$ bölgesinde ise, A altörgüsünün mıknatıslanması, B altörgüsünün mıknatıslanmasından daha büyük olur ve şekil 2.14.b'de kesikli çizgi ile gösterildiği gibi, eksi değerli mıknatıslanma görülür. Eğer yeteri kadar manyetik alan uygulanırsa, net mıknatıslanma alan doğrultusunda çıkar ve artı değerli mıknatıslanma görülür. Bu durum, eksi değerli manyetik alınganlığa sahip diyamanyetlerle karıştırılmamalıdır. Diyamanyetlerde mıknatıslanma, her zaman eksi ve çok küçük değerlidir, fakat dengeleme sıcaklığına sahip ferrimanyetlerde mıknatıslanma, diyamanyetlerin mıknatıslanması ile karşılaştırıldığında, daha büyük ve belli bir manyetik alanın altında eksi değere, üstünde ise, artı değere sahiptir [24].

3. BÖLÜM

TERMODİNAMIĞİN İLKELERİ

Maddenin mikroskobik yapısına bakmaksızın hacim, basınç, sıcaklık, özgül ısı gibi makroskopik özellikler arasındaki ilişkileri inceleyen bilim dalına termodinamik denir. Bu bilim dalının koyduğu yasalar maddenin deneysel ve makroskopik özelliklerinden yola çıkarak elde edilirler, mikroskobik yapı hakkında bilgi içermezler.

3.1. Termodinamik Değişkenler

Makroskopik bir sistemin iç yapısı genelde çok karmaşık olabilir. Fakat, deneysel olarak ölçülebilen sıcaklık, basınç, hacim gibi sınırlı sayıda değişkenlerle sistemi bir bütün olarak tanımlamak mümkün olabilmektedir. Bir sistemi bir bütün olarak tanımlayabilmek için gerekli olan büyüklüklere termodinamik değişkenler adı verilir. Örneğin gazlar, ve sıvılar için en kullanışlı değişkenler p basıncı, V hacmi, T sıcaklığı ve m kütesidir. Bu bildiğimiz değişkenlere ek olarak, daha sonra entropi (S), iç enerji (E), entalpi (H), özgül ısı (c_v , c_p), serbest enerji (F) gibi diğer termodinamik değişkenleri de tanımlayacağız. Bir ortamda bulunan sistemin termodinamik değişkenleri, ele alınan süre içinde değişmiyorlarsa, sistem termodinamik denge durumundadır.

3.2. Durum Denklemleri

Dengedeki bir sistemin termodinamik değişkenleri birbirinden tümüyle bağımsız değildirler. Bunlar arasında $f(P, V, T, m) = 0$ şeklinde yazılabilen bağıntıya durum denklemi adı verilir. Durum denklemlerine birkaç örnek verelim:

İdeal Gaz Denklemi: $PV = nRT$

Burada, kütlesi m ve molekül ağırlığı M olan bir gaz için, n mol sayısı şöyle tanımlanır:

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.1)$$

Keza, R ideal gaz sabitinin değeri şöyledir:

$$R=8.314 \text{ J/mol.K}=0.082 \text{ litre.atm/mol.K} \quad (3.2)$$

Daha sonra göreceğimiz üzere, parçacık sayısına bağlı olarak iki sabit daha kullanılır. Bunlardan biri Avogadro sayısı ve diğeri Boltzmann sabitidir:

$$N_A=6.022 \times 10^{23} \text{ 1/mol} \quad (3.3)$$

$$K_B = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (3.4)$$

Sıvılar için durum denklemleri ise :

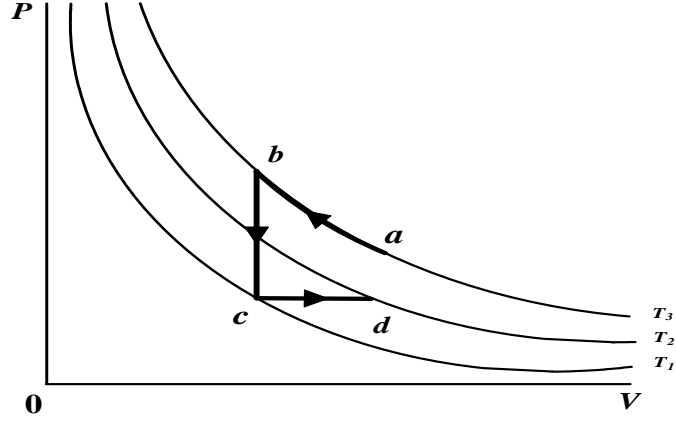
$$V = V_o [1 + \alpha T - \kappa P] \quad (3.5)$$

olur. Burada α hacimce genişleme katsayısı, κ ise basınçla sıkıştırma katsayısıdır.

3.3. Termodinamik Süreçler

Bir sistemin termodinamik değişkenlerindeki her değişiklik bir süreçtir. Örneğin, sistemin sıcaklığı artırılabilir, hacmi veya basıncı düşürülebilir. Tüm bu süreçleri kolayca ifade etmenin yolu, bu süreçleri bir $(P-V)$ diyagramında göstermektir. Şekil 3.1'de gösterilen diyagrama göre, her biri ayrı yol izleyebilir. Bazı süreçlere özel adlar verilebilir:

- ab yolu: Sabit sıcaklıkta (isotermal) süreç: (T =sabit)
- bc yolu: Sabit hacimde (izokor) süreç: (V =sabit)
- cd yolu: Sabit basınçta (isobarik) süreç: (P =sabit)



Şekil 3.1. Bir gazda değişik süreçler.

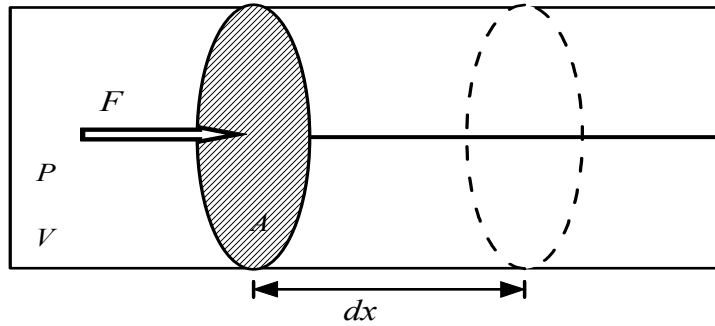
Bunlara ek olarak, daha sonra ele alacağımız bir adyabatik süreç vardır. Her termodinamik süreçte sistem, çevresiyle enerji alışverişi yapar. Bu enerji alışverişi ya iş ya da ısı yoluyla olur.

3.4. İş

Şekil 3.2’de bir silindir içinde sıkıştırılmış olan gazın hacmi, piston serbest bırakıldığında artacaktır. Piston yüzeyi A ise, P basıncındaki gazın piston yüzeyine uyguladığı kuvvet $F=PA$ olur. Piston dx kadar yer değiştirdiğinde gazın yaptığı iş:

$$dW = Fdx = (PA)dx = P(Adx) \quad (3.6)$$

olup, burada $Adx = dV$ çarpımı gazın hacmindeki değişime artışa eşit olduğundan, küçük bir dV hacim değişikliği sırasında gazın yaptığı iş bulunmuş olur:



Şekil 3.2. Bir silindir içindeki gazın yaptığı iş.

Sonlu bir $V_1 \rightarrow V_2$ hacim değişikliği sırasında yapılan iş bu ifadenin integrali olur:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (3.7)$$

Burada basınç $P=P(V,T)$ şeklinde değişken bir fonksiyondur. $V_1 \rightarrow V_2$ süreci sırasında P 'nin değişim ifadesi biliniyorsa bu integral alınır. Örneğin ideal gaz için,

Sabit hacimde iş: V =sabit ise, $dV=0$ ve $W_{12}=0$ olur. Sabit hacimdeki süreçlerde gaz iş yapmaz.

İsobarik (sabit basınçta) iş : P = sabit ise, integralin dışına alınır ve $W_{12}=P(V_2-V_1)$ olur.

İsotermal (sabit sıcaklıkta) iş : T =sabit olup, ideal gaz denkleminde basınç ifadesi $P=nRT/V$ şeklinde alınır ve integral içerisinde kullanılırsa:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.8)$$

olur. Görüldüğü gibi her bir süreç için iş ifadesi farklı olur; yani iş gidilen yola bağımlıdır.

3.5. Isı

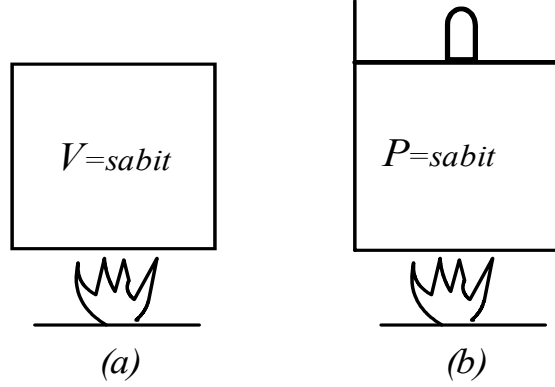
Bir sisteme çevresiyle olan sıcaklık farkından dolayı verilen enerjidir. Isı da iş gibi gidilen yola bağlıdır. Örneğin bir gazın sıcaklığını artırırken, hacmini veya basıncını sabit tutabiliriz; her iki durumda verilen ısı farklı olur(Şekil 3.3).

Isının gidilen yola bağlı olduğunu dikkate alarak iki tür özgül ısı tanımlanır. Sistemin sıcaklığını dT kadar artırmak için verilen ısı dQ ile gösterilirse, sabit hacimde verilen ısı,

$$dQ = n c_v dT \quad (3.9)$$

olup, bu ifadede c_v sabit hacimde molar özgül ısı olarak tanımlanır. Sabit basınçta ısı:

$$dQ = n c_p dT \quad (3.10)$$

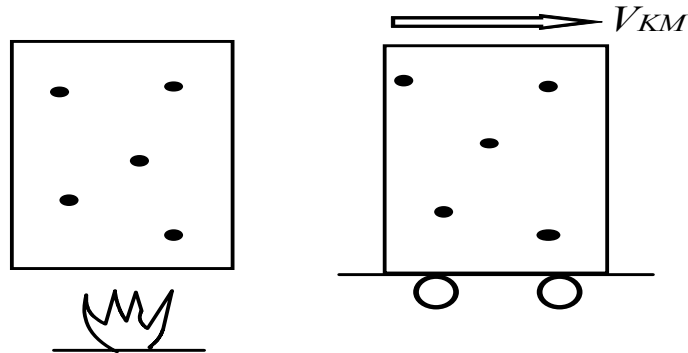


Şekil 3.3. (a) Sabit hacimde ısıtma, (b) Sabit basınçta ısıtma.

olur. Burada c_p sabit basınçta molar özgül ısı adını alır. Isı herhangi bir durumdayken sahip olunan bir şey değildir. Sistem durum değiştirirken alınan verilen bir enerji türüdür. Başka bir deyişle, sistemin Q ısısı var, demek yanlıştır, sadece dQ miktarda alışverişinden söz edilebilir.

3.6. İç Enerji

Bir sistemi oluşturan moleküllerin mekanik (kinetik+potansiyel) enerjileri toplamının, sistemin kütle merkezine göre aldığı değer o sistemin iç enerjisini oluşturur. Bir gazın içinde bulunduğu kabı ısıtırsak, moleküllerin kinetik enerjileri artar, dolayısıyla iç enerjide artmış olur. Fakat gazın içinde bulunduğu kabı v hızıyla hareket ettirir veya döndürürsek gazın iç enerjisini artırmış olmayız(Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. (a) Isıtılan gazın iç enerjisi artar. (b) Kütle merkezi hareket ettirildiğinde iç enerji değişmez.

3.7. Termodinamiğin Birinci Yasası

Bir süreç sırasında sisteme ısı verildiğinde veya sistem dışarıya iş yaptığında, sistemin iç enerjisi değişir. Termodinamiğin birinci yasa enerji korunumunu ifade eder [33].

$$dE = dQ - dW \quad (3.11)$$

Daha önce hem iş hem de ısının gidilen yola bağımlı olduğunu gördük. Fakat, bunların farkı olan iç enerjideki artış artık gidilen yoldan bağımsız olup, bir durum değişkenidir. Yani 1. durumdan 2. duruma nasıl gidilirse, iç enerjideki artış $dE = E(2) - E(1)$ şeklinde iki uç durum arasındaki fark olarak yazılabilir. Örneğin iş ve ısı için bunu söyleyemeyiz. Daha sonra görüleceği üzere, bir tam diferansiyel olan her büyüklük durum değişkeni olur. Birinci yasa belli bir sürecin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini bildirmez. Sadece bir durum değişikliği olduğunda iç enerjideki artışın ne kadar olacağını söyler. Örneğin, farklı sıcaklıkta iki cisim birbiri ile temas ettirildiğinde, ısının her iki yönde iletilebilmesi, 1. yasaya göre mümkündür, zira cisimlerden birinin aldığı ısı dQ ise diğerinin ki $-dQ$ olur ve 1. yasaya uyulmuş demektir. Oysa doğada ısı daima sıcaktan soğuğa doğru iletir, diğer yönde iletildiği gözlenmez. Termodinamik süreçlerin hangi yönde gelişeceğini, ikinci yasa düzenler. Sabit hacimde ısı değişimini $dQ = n c_v dT$ olarak tanımlamıştık. Hacim sabit olduğunda iş yapılmaz ve $dQ = dE$ olur. Buna göre özgül ısıyı iç enerji cinsinden tanımlayabiliriz. $n c_v dT = dE$ veya,

$$n c_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_{V=\text{sabit}} \quad (3.12)$$

olur. Daha sonra göreceğimiz gibi, değişkenlerden birini sabit tutarak alınan kısmi türevler şöyle yazılır.

$$n c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (3.13)$$

İç enerji gidilen yoldan bağımsız olduğundan, teorik hesaplarda bu bağıntı kullanılır.

Bir sistemin yapabileceği durum değişimleri arasında temel bir ayırım yapılabilir. Sonlu bir değişim sırasında, termodinamik değişkenler sistemin her yerinde düzgün olarak değişiyorsa buna tersinir süreç denir. Diğer süreçler ise tersinmez süreç olurlar.

3.8. Entropi ve Termodinamiğin İkinci Yasası

Termodinamiğin en temel kavramlarından olan bu büyüklük, tersinir süreç cinsinden de şöyle tanımlanır. Bir tersinir süreçte, sistemin aldığı dQ ısısının sıcaklığa oranı gidilen yoldan bağımsız olup, sistemin entropisindeki artışa eşittir.

$$S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{tersinir}}}{T} \quad (3.14)$$

Bu tanıma göre entropi de, tıpkı iç enerji gibi, durum fonksiyonudur, yani tersinir bir süreçteki entropi artışı uç noktalarında tanımlı entropilerin farkı şeklinde yazılabilir. Peki süreç tersinmez ise ne olacaktır? Bu durumda, entropi artışı eşitliğin sağ tarafından büyük olur:

$$S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{tersinmez}}}{T} \quad (3.15)$$

Yukarıdaki tanımları sonsuz küçük bir süreç için birlikte yazarsak;

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (3.16)$$

olup, tersinir süreçte eşitlik, tersinmez süreçte eşitsizlik geçerlidir. Ancak bu tanım sadece iki durum arasındaki entropi artışını verir, mutlak büyüklüğünü vermez. Bir referans noktası bulunursa, her durumdaki entropi buna göre belirlenmiş olur. Bu referans noktasını termodinamiğin 3. yasası açıklar. Doğadaki süreçlerin gelişim yönünü belirleyen ikinci yasanın eşdeğer birçok ifadesi vardır. Burada Planck'ın ifadesi doğadaki her fiziksel ve kimyasal süreç öyle bir yönde gelişir ki, sistem+çevrenin toplam entropisi ya artar, ya da sabit kalır, şeklindedir.

$$\sum_{(sistem+çevre)} dS_i \geq 0 \quad (3.17)$$

Süreç tersinir ise $\sum dS = 0$, tersinmez ise $\sum dS > 0$ olur. Önce basit bir örnek verelim: Farklı sıcaklıkta iki ısı kaynağı metal bir çubukla birleştiğinde ısı akımı hangi yönde olur? Birinci yasa burada yardımcı olamaz, çünkü birinin aldığı ısı dQ ise, diğerinin aldığı ısı $-dQ$ olur. Böylece ısı akışı hangi yönde olursa olsun, toplam değişim sıfırdır ve birinci yasaya aykırı olmaz. İkinci yasa ısı akışının hangi yönde olacağını söyler. Sıcaklığı T_1 olan kaynağın aldığı ısıya dQ dersek, T_2 sıcaklıktaki diğer kaynağın aldığı ısı $-dQ$ olur ve sistemin toplam entropi artışı yazılabilir.

$$dS_{top} = dS_1 + dS_2 \geq 0 \quad (3.18)$$

$$\frac{dQ}{T_1} + \frac{(-dQ)}{T_2} = dQ \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \geq 0 \quad (3.19)$$

Bu eşitsizlik ısının doğru yönde akmasını sağlar: Örneğin, 1. kaynak daha soğuk ise ($T_1 < T_2$), o zaman parantez içi pozitif olur ve eşitsizliğin doğru olması için, $dQ > 0$ olmak zorundadır. Yani soğuk olan 1. kaynak ısı alır. Keza 1. kaynak daha sıcak ise ($T_1 > T_2$), bu kez parantez içi negatif olur ve dQ negatif olmak zorundadır, yani sıcak olan 1. kaynak ısı verir. Böylece her iki durumda da ısı sıcaktan soğuğa doğru akar. Doğadaki gelişim bu yöndedir. Bir sistemin entropisi azalabilir veya artabilir. Önemli olan, (sistem+çevre)'nin entropisinin daima artacağı veya aynı kalacağıdır. Tersinir süreçler için ikinci yasa ifadesi kullanıldığında, birinci yasanın $dE = dQ - dW$ ifadesi şöyle yazılabilir;

$$dE = TdS - PdV \quad (3.20)$$

Çevresiyle yalıtılmış bir sistem düşünelim. Bu sistem haline bırakıldığında denge durumuna gelinceye kadar durumunu değiştirecektir. Bu değişim sırasında çevreyle ısı alışverişi olmayacağı için $dQ = 0$ olur. O halde, ikinci yasanın $dS \geq dQ/T$ ifadesine göre, sistem dengeye gelirken,

$$dS \geq 0 \quad (3.21)$$

olmalıdır. Sonunda, denge durumuna geldiğine göre, orada en yüksek entropiye sahip olur.

3.9. Termodinamiğin Üçüncü Yasası

Yukarda verdiğimiz entropi tanımı sadece iki durum arasındaki farkı belirliyordu. Mutlak entropiyi hesaplamak için bir referans noktası olması gerekir. Termodinamikte bu üçüncü bir yasa olarak verilir. Pratik hesaplarda bir kullanımı yoktur, fakat teorik açıdan gereklidir. Nernst teoremi (1906) adıyla da bilinen bu yasanın Planck tarafından verilen ifadesi şöyledir. Mutlak sıfırda tüm sistemlerin entropisi asimptotik olarak sıfıra gider.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(V, T) \rightarrow 0 \quad (3.22)$$

Bu teoremin ispatı termodinamikte yapılamaz, bunun için kuantum istatistiği gerekir. Üçüncü yasanın diğer bir ifadesi ise şöyledir. Sonlu sayıda işlemle bir sistemin sıcaklığını mutlak sıfıra getirebilmek imkansızdır.

3.10. Adyabatik Süreç

Tanım olarak, çevreyle ısı alışverişi olmayan tersinir bir sürece adyabatik süreç denir. Örneğin, ısıya yalıtılmış bir silindirdeki gazı pistonla sıkıştırdığımızda, dışarıyla ısı alışverişi olmaz. Bu durumda yapılan iş, iç enerjinin ve dolayısıyla sıcaklığın artmasına yol açar. Süreç tersinir olduğu için de, $dQ = 0$, dolayısıyla $dS = 0$ olur. Yani gazın entropisi artmaz. Birinci yasada $dQ = 0$ aldığımızda, $dE = -PdV$ olur. İç enerji artışı için de $dE = nc_v dT$ yazarsak:

$$nc_v dT = -PdV \quad (3.23)$$

ideal gaz denklemini kullanarak, dT diferansiyelini hesaplayalım:

$$PdV + VdP = nRT \quad (3.24)$$

ve yerine koyalım:

$$nc_V \frac{PdV + VdP}{nR} = -PdV \quad (3.25)$$

$$c_V dP + (c_V + R)PdV = 0 \quad (3.26)$$

Bu ifadede $c_V + R = c_p$ oluşturup yeniden yazarsak:

$$c_V dP + c_p PdV = 0 \quad (3.27)$$

veya, $\gamma = c_p/c_V$ sabiti cinsinden:

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (3.28)$$

olur. Bu ifadenin integrali alınırsa:

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{sabit} \quad (3.29)$$

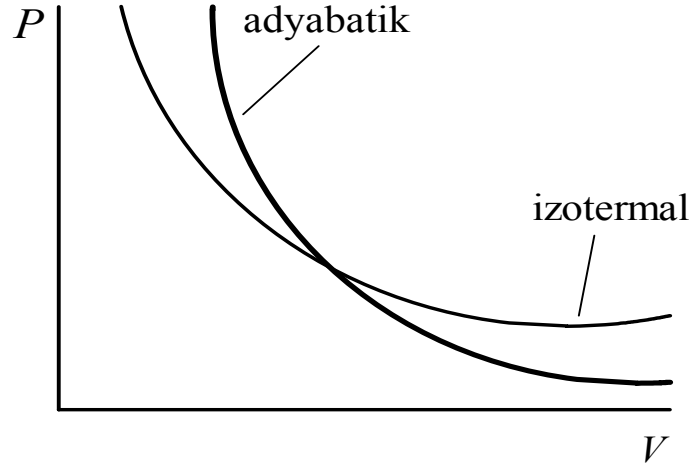
olup, adyabatik süreçte, basınçla hacim arasında şöyle bir ilişki vardır:

$$PV^\gamma = \text{sabit} \quad (3.30)$$

Bu ifadede ideal gaz denklemini kullanarak, sıcaklık cinsinden de formüller bulunabilir:

$$TV^{\gamma-1} = \text{sabit} \text{ ve } T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{sabit} \quad (3.31)$$

Gazlarda daima $\gamma > 1$ olduğundan, P - V diyagramında adyabatik eğri, izotermal eğriden daha büyük eğimli olur (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Adyabatik süreç.

Adyabatik süreçte gazın yaptığı iş, $dQ = 0$ olduğu için, doğrudan iç enerjideki azalmaya eşit olur:

$$W_{12} = -\Delta E = -(E_2 - E_1) = nc_v(T_1 - T_2) \quad (3.32)$$

4. BÖLÜM

MANYETOKALORİK ETKİ (MCE)

4.1. Manyetokalorik Etki

Manyetokalorik etki, sabit bir sıcaklıkta manyetik momentlerden oluşan bir sistemin entropisinin manyetik alan uygulanarak azaltılabilmesine dayanır. Entropi bir sistemin düzensizliğinin ölçüsüdür. Yani düzensizlik arttıkça entropi artar. Manyetik alanda manyetik momentler kısmen düzenli hale gelir ve manyetik alan entropiyi azaltır. Sıcaklık ta düşürülürse manyetik momentler daha da düzenli hale gelir ve entropi küçük değerlere ulaşır.

T_1 sıcaklığındaki paramanyetik bir malzemenin izotermal mıknatıslanması sırasında spin sistemi tarafından serbest bırakılan ısı entropisindeki değişim tarafından aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

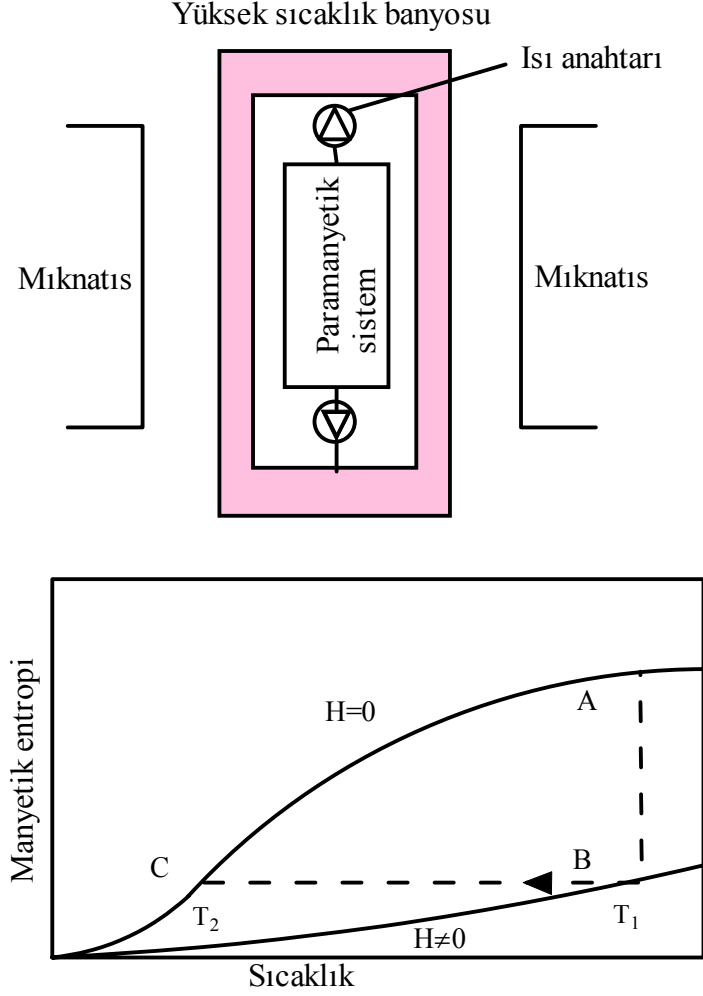
$$\Delta Q = T_1 \Delta S \quad (4.1)$$

Mıknatıslanma ölçümü adyabatik şartlarda yapılır ise manyetik malzemenin sıcaklığı artar. Yine aynı şekilde adyabatik olarak mıknatıslanma ortadan kaldırılır ise manyetik malzemenin sıcaklığı düşer. Buradaki ısı etkisi hesaplanabilir. Manyetik alan yokluğunda, $2J + 1$ tane olan manyetik momentlerin enerji seviyeleri dejenere olur yani aynı enerji seviyelerine sahip olurlar. Birbirleri ile etkileşmeyen N tane manyetik momentten oluşan bir sistem için $W = (2J + 1)^N$ tane durum vardır ve entropi kolayca hesaplanabilir. Boltzmann teorisine göre entropi aşağıdaki gibidir:

$$S = k \ln W = Nk \ln(2J + 1) \quad (4.2)$$

İzotermal şartlar altında H manyetik alanı uygulandığında, spin sistemi tarafından serbest bırakılan ısı aşağıdaki gibidir:

$$\Delta Q = NkT_1 \ln(2J + 1) \quad (4.3)$$



Şekil 4.1. Paramanyetik bir sistemin adyabatik demanyetizasyona göre soğutma sistemi ve izotermal mıknatıslanma (AB yolu) ile adyabatik demanyetizasyon (BA yolu).

Aynı miktarda ısı, manyetik alan kaldırıldığında, sistem tarafından demanyetizasyon sırasında soğurur. Soğutma işleminde geçilen aşamalar şekil 4.1’de görüldüğü gibidir. Paramanyetik sistem yüksek sıcaklık banyosu ile iyi bir ısıl temasta olduğunda (AB yolu) T_1 sıcaklığında H manyetik alanı uygulanır. Paramanyetik sistem ile yüksek sıcaklık banyosu arasındaki boşluk helyum gazı ile doldurulduğunda ısıl temas sağlanabilir. Bundan sonra paramanyetik sistem, helyum gazının dışarı atılması ile

termal olarak yalıtılır ve daha sonra manyetik alan kapatılır. Bu BC yoluna karşı gelir ve sıcaklık T_2 değerine düşer.

4.2 Genel Termodinamik Yaklaşım

Manyetik malzemelerdeki manyetotermal etkiyi tanımlamak için, iç termal enerji (U), serbest enerji (F) ve Gibbs serbest enerjisi (G) gibi termodinamik fonksiyonlar kullanılır. Sistemin iç enerjisi, entropi, hacim ve manyetik alan cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$U = U(S, V, H) \quad (4.4)$$

Ya da entropi, hacim ve manyetik momente (M) bağlı olarak yazılabilir [34].

$$U = U(S, V, M) \quad (4.5)$$

U ' nun toplam diferansiyeli aşağıdaki gibi olur.

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV - MdH \\ dU &= TdS - pdV - HdM \end{aligned} \quad (4.6)$$

Burada p basınç T ise mutlak sıcaklıktır. H manyetik alanı genelde bir dış parametre olarak serbest enerjide ve Gibbs serbest enerjisinde kullanılır. Sıcaklık (T), hacim (V) ve manyetik alanın (H) fonksiyonu olarak yazılabilen serbest enerji sabit hacimli sistemler için aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$F = U - TS \quad (4.7)$$

Serbest enerjinin toplam diferansiyeli ise aşağıdaki gibidir:

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (4.8)$$

Gibbs serbest enerjisi, sıcaklık (T), basınç (p) ve manyetik alanın (H) fonksiyonları ve sabit basınç altında sistemler için kullanılır:

$$G = U - TS + pV - MH \quad (4.9)$$

toplam diferansiyeli ise

$$dG = Vdp - SdT - MdH \quad (4.10)$$

şeklinde olur. Serbest enerji için, dış değişkenler T , V ve H 'ye eşlenik olan iç parametreler s , p ve m aşağıdaki durum denklemleri ile belirlenebilir.

$$S(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H, V} \quad (4.11)$$

$$M(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V, T} \quad (4.12)$$

$$p(T, V, H) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H, T} \quad (4.13)$$

Benzer şekilde Gibbs serbest enerjisi için ise aşağıdaki eşitlikler yazılabilir;

$$S(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H, p} \quad (4.14)$$

$$M(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T, p} \quad (4.15)$$

$$V(T, H, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, H}$$

(4.16)

H 'nin yerine dış değişken olarak manyetik momenti (M) seçilirse

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T,p} \quad (4.17)$$

olur. Maxwell eşitlikleri eşitlik 4.12 ile elde edilebilir:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (4.18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} \quad (4.20)$$

Sabiti x parametresinde ısı sığası (C) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (4.21)$$

Burada δQ sistem sıcaklığını dT kadar değiştiren ısı miktarıdır. Termodinamiğin ikinci yasasını kullanarak

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.22)$$

ve ısı kapasitesi ise aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (4.23)$$

Bulk termal genişleme katsayısı $\alpha_T(T, H, p)$ aşağıdaki gibi

$$\alpha_T(T, H, p) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (4.24)$$

ya da eşitlik 4.13 kullanarak

$$\alpha_T(T, Hp) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} \quad (4.25)$$

şeklinde tanımlanabilir. T , H ve B 'nin fonksiyonu olarak ifade edilen manyetik bir sistemin toplam entropisi toplam diferansiyeli

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp \quad (4.26)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik (4.13), (4.16), (4.24), ve (4.18) kullanarak adyabatik süreç ($dS = 0$) için

$$\frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH - \alpha_T V dp = 0 \quad (4.27)$$

elde edilebilir. Burada $C_{H,p}$, sabit basınç ve manyetik alan altında ısı kapasitesidir. Genellikle manyetokalorik etki deneylerinde görülür ve $d\rho=0$ olan adyabatik–isobarik süreç altında, manyetik alan değişimi nedeniyle oluşan sıcaklık değişimi eşitlik 4.19

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (4.28)$$

şeklinde elde edilir. Adyabatik-isokorik bir süreç ($dV=0$) için $V(T, H, p)$ 'nin toplam diferansiyeli

$$dV = \alpha_T V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} dH - V\kappa^{-1} dp \quad (4.29)$$

şeklinde olur ve burada κ elastik Bulk modülü aşağıda görüldüğü gibidir.

$$\frac{1}{\kappa} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,H} \quad (4.30)$$

Adyabatik-isokorik süreç için aşağıdaki eşitlik, eşitlik 4.21 ve 4.19'dan

$$\left\{ \frac{C_{Hp}}{T} - \alpha^2 \kappa V \right\} dT + \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{Hp} - \alpha_T \kappa \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{Tp} \right] dH = 0 \quad (4.31)$$

Parantez içindeki ikinci terim küçük ve ihmal edilebilir olduğundan manyetokalorik etki için eşitlik

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \alpha_T \kappa \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH \quad (4.32)$$

şeklinde olur. Burada hacmi sabit tutulan sistemin manyetik durumdaki değişiklikten kaynaklanan iç manyetik büzülme nedeni ile ikinci terim ortaya çıkar.

Eşitlik 4.15'i kullanarak, dH manyetik alan değişimi ile adyabatik mıknatıslanmaya maruz kalan ve isobarik şartlar altındaki bir manyetik malzemede oluşan manyetokalorik etki (dT) için genel ifade

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{(\partial S / \partial H)_{T,p}}{(\partial S / \partial T)_{H,p}} \quad (4.33)$$

şeklinde elde edilebilir. T , M , ve p 'nin fonksiyonu olarak düşünülen toplam entropinin toplam diferansiyeli aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} dM + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,M} dp \quad (4.34)$$

(4.10), (4.13) ve (4.24) den adyabatik-isobarik mıknatıslanma değişimi nedeniyle oluşan manyetokalorik etki için

$$dT = \frac{T}{C_{M,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \quad (4.35)$$

ifadesi elde edilebilir. İntegral alınarak adyabatik mıknatıslanma altında sıcaklık değişimi $\Delta T = T_2 - T_1$ hesaplanabilir. Burada T_2 ve T_1 sırasıyla son ve ilk sıcaklıklardır[34].

5. BÖLÜM

DENEYSEL YÖNTEMLER

5.1. Örneklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada kullanılan örnekler, Nd, Gd, Mn ve Ge elementlerinin ark fırını kullanılarak su soğutmalı bakır pota içinde eritilmesi ile üretilmiştir. Oksitlenmeyi engellemek için eritme işlemi argon atmosferi içinde yapılmıştır. Bakır potada oluşan ısı, içinden geçirilen su ile alınarak hem erimesi hem de üretilen örneğe bakır bulaşması engellenir. Kullanılan Nd ve Gd'un saflığı %99.9, Mn'in saflığı %99.98 ve Ge'un saflığı ise %99.9999'dur. Eritme işleminden önce parça şeklindeki saf elementler 0.1 mg hassasiyete sahip elektronik terazi ile mol oranlarına göre tartılmıştır. Örneklerin homojen olması için eritme işlemi birkaç defa yapılmıştır.

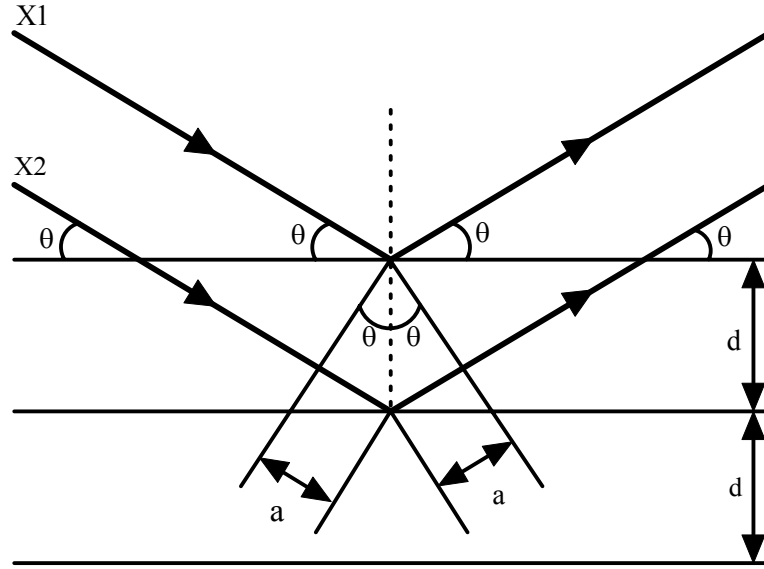


Şekil 5.1. Örneklerin üretilmesinde kullanılan ark fırını

Örnek, Şekil 5.1’de gösterilen en yüksek 200 A akım verebilen güç kaynağına sahip ark fırını (Edmund Bühler Mini Arc Metler MAM1) ile üretilmiştir.

5.2. X-Işını Toz Kırınımı

Kristallerde periyodik olarak yerleşen atomlar olduğundan dolayı yansımanın, şekil 5.2’den görüldüğü gibi atomların oluşturduğu sanal düzlemlerden oluştuğu kabul edilir[35]. Bir X ışınının θ açısıyla böyle bir kristal yapıya gönderildiğini kabul edelim.



Şekil 5.2. Kristal bir yapıya gelen iki x ışınının izlediği yol ve kırınımını.

Böyle iki X ışını şekil 5.2’de gösterilmiştir. Burada atom düzlemleri arası mesafe d olarak alınır. $X1$ ışını üst düzleme θ açısıyla etki eder ve aynı açıyla yansır. $X2$ ışını ise bir düzleme aynı açıyla şekilde gibi etki eder. $X2$ ışını kristal içerisinde $X1$ göre $2a$ kadar daha fazla yol alır. Eğer bu $2a$ mesafesi $n\lambda$ şeklinde artarsa $X1$ ve $X2$ ışını kristali terk ederken aynı fazda olur ve yapıcı girişim meydana gelir. Eğer $2a$ mesafesi λ ’nın katları şeklinde değilse yıkıcı girişim oluşur ve ışınlar kristalden çıkarken zayıflar. Sonuçta yapıcı girişim için aşağıdaki gibi bir eşitlik olmalıdır.

$$n\lambda = 2a \quad (5.1)$$

d atom düzlemleri arasındaki mesafe ile $2a$ arasındaki ilişki aşağıdaki gibi olur.

$$a = d \sin \theta \quad (5.2)$$

$$2a = 2d \sin \theta \quad (5.3)$$

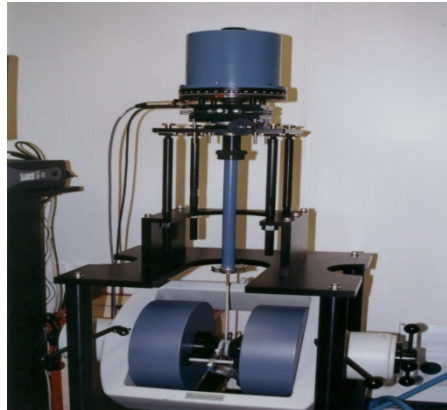
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.4)$$

Yukarıdaki denklem X ışını kırınımı için Bragg yasası olarak bilinir. Bu denklem ile gönderilen X ışınının dalga boyu ve kırılan X ışınının θ açısı bilinirse atom düzlemleri arasındaki mesafeyi hesaplayabiliriz.

$$d = n\lambda / 2 \sin \theta \quad (5.5)$$

5.3. Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM)

Bildiğimiz gibi bütün malzemeler dışarıdan uygulanan bir manyetik alana karşı tepki vermektedirler. Dışarıdan uygulanan bu manyetik alan, malzeme içerisinde bir mıknatıslanmaya neden olmaktadır ki her malzeme uygulanan alana karşı kendine özgü bir mıknatıslanmaya sahip olur. Bu durum malzemenin uygulanan alana karşı göstermiş olduğu duyarlılıkla ilişkilidir. Bu duyarlılığın ölçüsüne malzemenin manyetik duygunluğu denmektedir. Bu durumda dışarıdan uygulanan alanının malzemede mıknatıslanma oluşumuna neden olduğunu söyleyebiliriz. Bunun yanı sıra uygulanan alanın, hangi sıcaklıkta uygulandığında önemlidir. Çünkü bilindiği gibi düşük sıcaklık fiziğinde kritik T_c sıcaklığının altında ve üstünde malzeme farklı özelliklere sahiptir ve bu T_c sıcaklığı faz dönüşümünün olduğu sıcaklıktır.



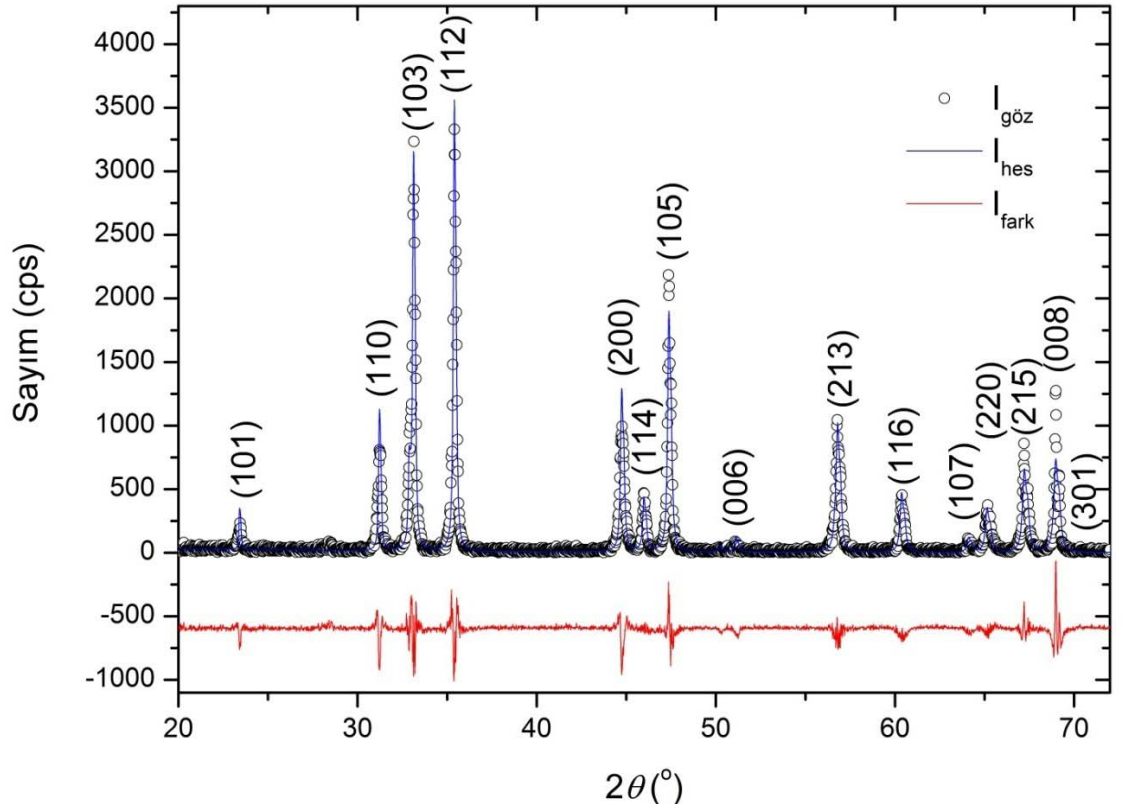
Şekil 5.3. LakeShore 7304 VSM sistemi.

Bu çalışmada dc-manyetik ölçüm sonuçları, Lake Shore VSM 7304 destekli ölçüm sistemi kullanılarak elde edildi. Sistem oldukça hassas aralıklarda ölçüm yapabilme kabiliyetine sahiptir. VSM sisteminde düşük sıcaklıklarda (15 K) ölçüm yapabilmek için helyum soğutma ünitesi kullanılmıştır. Örneğin bulunduğu çember içerisindeki sıcaklık, otomatik olarak görüntülenmekte ve hangi sıcaklıkta ölçüm yapılmak isteniyorsa, o değerde sabit bir şekilde tutulabilmektedir. Şekil 5.3’de VSM sistemi gösterimi verilmiştir. Örnek, VSM’in içerisine örnek çubuğunun ucuna iliştilirip yukarıdan konulmaktadır. Hazırlanan örnekler, örnek tutucunun uç kısmında bulunan plastik yuvalara yerleştirilerek ölçüm yapılabilmektedir. Örnek çubuğa yerleştirilip VSM’in içerisine gönderildiğinde, konumu tam iki mıknatıs arasına gelecek şekilde ayarlanır. Bu çalışmada hazırlanan örnekler, örnek tutucunun ucundaki plastik yuvaya yerleştirilerek vidalandı ve VSM’in içerisine yerleştirildi. Örnekler oda sıcaklığından itibaren başlayarak 15 K’ e kadar sıfır alan altında soğutuldu. 15-300 K sıcaklık arasında 0-6000 Oe manyetik alan aralığında belli değerlerde mıknatıslanma ve histerisis ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda mıknatıslanma ve histerisis eğrileri elde edilmiştir.

6. BÖLÜM

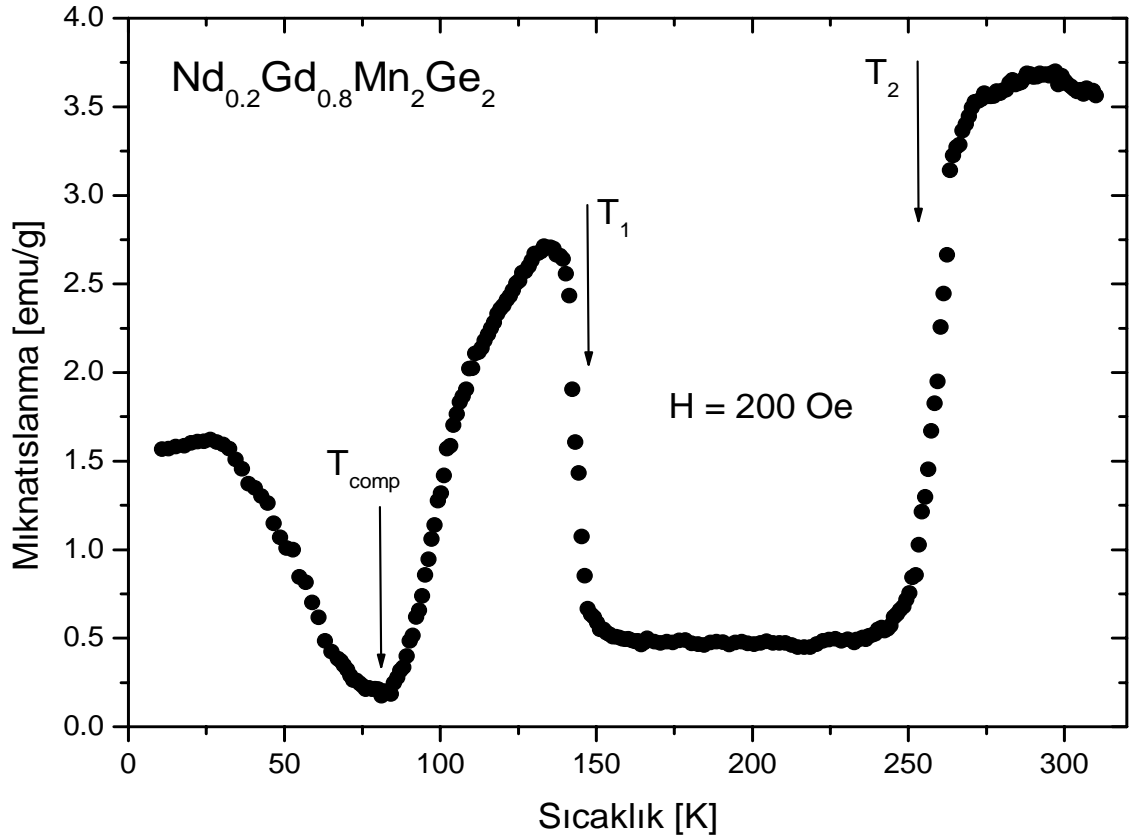
Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 6.1’de görülen x-ışını toz kırınım analizi ile $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin, uzay grubu $I4/mmm$ olan hacim merkezli tetragonal sistemdeki tek fazlı ThCr_2Si_2 -tipi kristal yapıda olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığındaki örgü parametreleri FULLPROFF [36] programı ile profil analizi yapılarak $a = 4.0458 \text{ \AA}$ ve $c = 10.8808 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Örgü parametreleri NdMn_2Ge_2 ve GdMn_2Ge_2 için ölçülen değerler arasındadır [23-27].



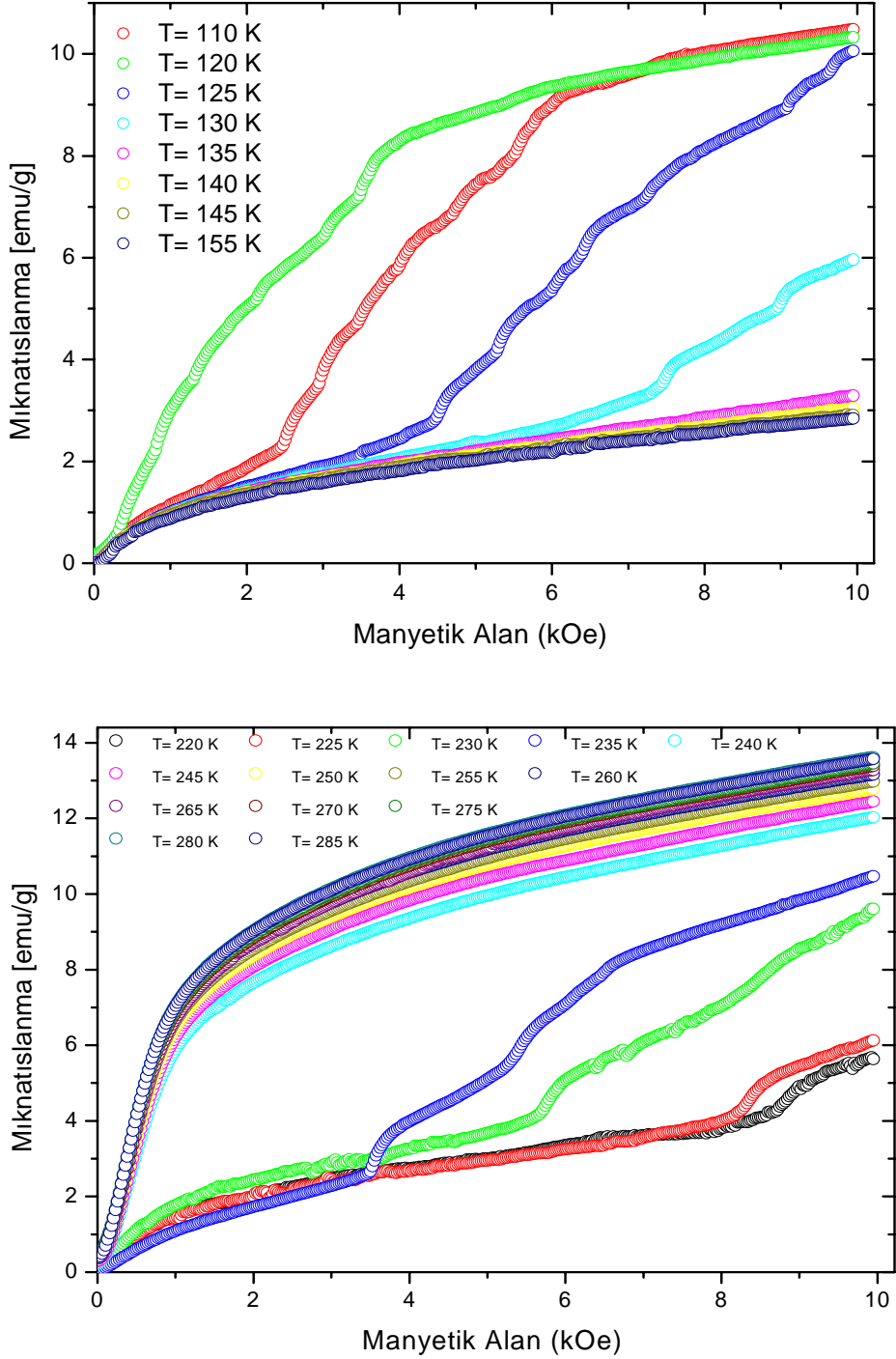
Şekil 6.1. $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin x-ışını toz kırınım profili.

Şekil 6.2, $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin 200 Oe manyetik alan şiddeti altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanmasını göstermektedir. Şekil 6.2'den görüldüğü gibi $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinde yeniden geçişli ferrimanyetizma gözlenmektedir. Bu bileşik için, oda sıcaklığında R_{Mn-Mn}^a değeri, 2.8608 Å olup kritik değere çok yakındır. Sıcaklığın azalması ile örgüde görülen büzülme nedeni ile $T_2 = 262$ K sıcaklığında, ferrimanyetik fazdan antiferromanyetik faza geçiş olmaktadır. Bu antiferromanyetik faz $T_1 = 142$ K sıcaklığına kadar karalı olmakta ve ardından negatif $R-Mn$ etkileşmesinden dolayı tekrar antiferromanyetik fazdan ferrimanyetik faza geçiş olmaktadır. Sıcaklık artarken R alt örgüsünün manyetik momenti Mn alt örgüsünün manyetik momentine göre daha hızlı şekilde azalır ve dengelenme sıcaklığı ($T_{\text{den}}=82$ K) görülür.



Şekil 6.2. $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin 200 Oe manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanması.

Şekil 6.3 $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin T_1 ve T_2 manyetik geçiş sıcaklıkları yakınında 10 kOe manyetik alana kadar sabit sıcaklıkta manyetik alana bağlı olarak ölçülen mıknatıslanma eğrilerini ($M-H$) göstermektedir.



Şekil 6.3. T_1 ve T_2 manyetik geçiş sıcaklığı yakınında manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrileri.

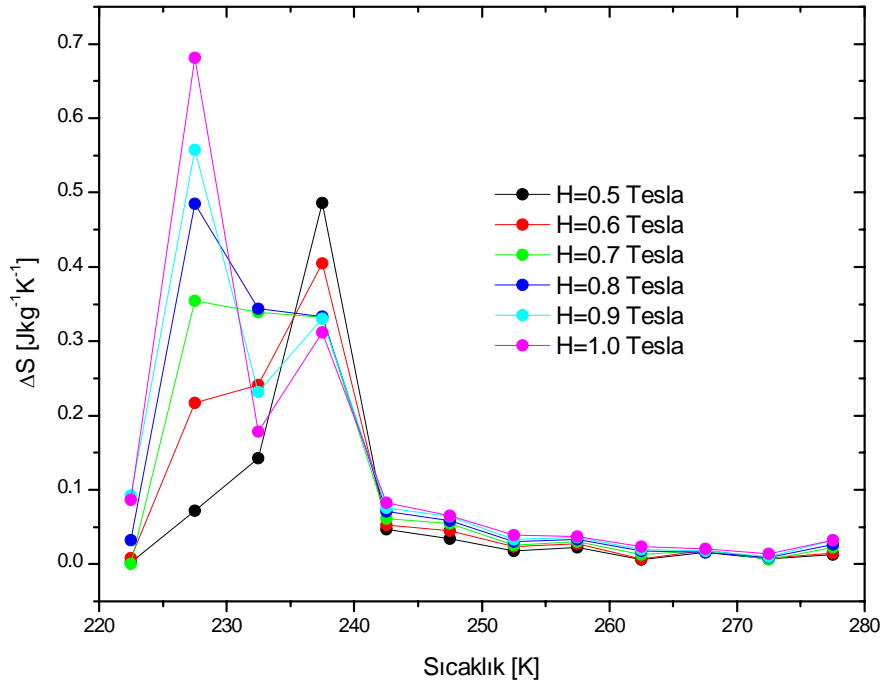
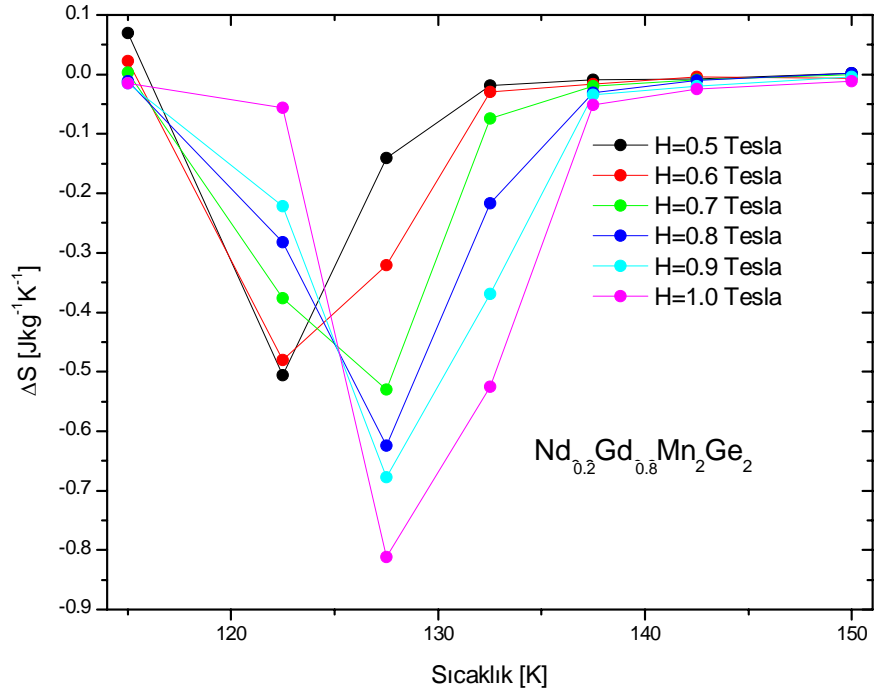
Sabit sıcaklıkta alınan mıknatıslanma ölçümlerinden yararlanılarak malzemelerin manyetik entropi değişimi aşağıdaki Maxwell eşitliğinden hesaplanabilir:

$$\Delta S_m(T, H) = S_m(T, H) - S_m(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (6.1)$$

Sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimini (ΔS_m) hesaplayabilmek için eşitlik 6.1'deki integral aşağıdaki şekilde nümerik olarak hesaplanabilir:

$$\Delta S_m = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (6.2)$$

Burada, M_{i+1} ve M_i , sırası ile uygulana H manyetik alanı altında T_{i+1} ve T_i sıcaklıklarında ölçülen mıknatıslanmaların deneysel değerleridir. $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiği için manyetik alan değişimi ile ilgili manyetik entropi değişimi eşitlik 6.2'ye göre hesaplanabilir. Şekil 6.4, $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiği için sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimini (ΔS_m) göstermektedir. Beklenildiği gibi, en yüksek entropi değişimi, geçiş sıcaklıkları civarında gözlenir. ΔS_m değeri, uygulanan manyetik alan artırdığında artmaktadır. 0-1 T alan değişimi için ΔS_m 'nin en yüksek değeri T_1 civarında $-0.812 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve T_2 civarında $0.682 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. Manyetik soğutma için önemli diğer bir parametre de bağıl soğutma gücüdür (RCP). Bağıl soğutma gücü büyük olduğunda çevreden büyük miktarda ısı atılabilir. Gschneidner ve Pecharsky'e göre bağıl soğutma gücü, $\Delta S_{\max} \sim T$ eğrisinden yararlanılarak $RCP = -\Delta S_{\max} \times \delta T_{\text{FWHM}}$ eşitliğinden hesaplanabilir [37]. Burada δT_{FWHM} yarı şiddet değerindeki genişliktir. Şekilde 6.4'den $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin $-\Delta S_{\max}$ ve δT_{FWHM} 'nin en yüksek değerleri sırası ile $0.812 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve 9.2 K olarak bulunmuş ve bağıl soğutma gücü 7.5 J/kg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.4. $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ bileşiğinin farklı manyetik alanlarda manyetik entropi değişimi.

KAYNAKLAR

1. Warburg E., Giant magnetocaloric effect and soft-mode magneto-structural phase transition in MnAs, Annual Physics Chemistry, 13: 141, 1881.
2. Gschneidner Jr.K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O., New 5 K magnetic rare earth regenerator intermetallic compound,” Adv. Cryogen. Engin. : Transmission International Conference Cryogen Mater. – ICMC, Ed. U. Balachandran Rep. Progress in Physics, 68: 1479, 2005.
3. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K. A., Rare earths and magnetic refrigeration Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 200: 44, 1999.
4. Wada H., Morikawa T., Taniguchi K., Shibata T., Yamada Y., Akishige Y., Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in the vicinity of first-order magnetic transition Physics Review B, 328: 114-116, 2003.
5. Tegus O., Brück E., Buschow K. H. J., de Boer F.R., Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, Nature, 415: 150-152, 2002.
6. Brück E., Tegus O., Li X. W., de Boer F. R., Buschow K.H.J., Magnetic refrigeration towards room-temperature applications, Physics Review B, 431: 327-343, 2003.
7. Pecharsky V. K., Gschneidner Jr. K. A., Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, Physical Review Letters, 78: 4494-4497, 1997.
8. Wada H., Tanabe Y., Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, Applied Physics Letters, 79: 3302-3305, 2001.
9. Hu F. X., Shen B.G., Sun J. R., Cheng Z.H., Rao G. H., Zhang X. X., Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, Applied Physics Letters, 78: 3675-3678, 2001.
10. Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K., Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides, Applied Physics Letters, 81: 1276-1279, 2002.
11. Gencer H., Kervan N., Gencer A., Gunes M., Atalay S., Magnetocaloric effect in CeCo_4B compound, Journal of Alloys and Compounds, 466: 1-4, 2008.

12. Kervan N., Kervan S., Sözeri H., Gencer A., Magnetic properties and magnetocaloric effect of Ce₂GdCo₁₁B₄ boride, *Materials Chemistry and Physics*, 116: 586-588, 2009.
13. Brück E., Developments in magnetocaloric refrigeration, *Journal of Physics D: Applied Physics Letters*, 38: R381–R391, 2005.
14. Szytula A. and Leciejewicz J., in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by Gschneidner K.A., Jr. And Eyring L., 12: 133, 1991.
15. Narasimhan K. S. V. L., Rao V. U. S., Bergner R. L., Wallace W. E., Magnetic properties of RMn₂Ge₂ compounds (R=La, Ce, Pr, Nd, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, and Th) *J. Applied Physics Letters*, 46: 4957, 1975.
16. Szytula A., Magnetic phase transition in tetragonal rare earth intermetallics, *Journal of Alloys and Compounds*, 178: 1-13, 1992.
17. Ban Z., Sikirica M., The crystal structure of ternary silicides ThM₂Si₂(M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu), *Acta Crystallography*, 18: 594, 1965.
18. Nowik I., Levi Y., Felner I., Bauminger E. R., A non-magnetic Fe probe of multiple magnetic phase transitions in RMn₂Si_{2-x}Ge_x, R=rare earth, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 147: 373, 1995.
19. Welter R., Venturini G., Ressouche E., Malaman B., Neutron diffraction studies of the CeFeSi-type CaMnSi and CaMnGe compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 218: 204, 1995.
20. Morellon L., Algarabel P. A., Ibarra M. R., Magnetic structures and magnetic phase diagram of Nd_xTb_{1-x}Mn₂Ge₂ *Physical Review B*, 55: 12363, 1997.
21. Shigeoka T., Iwata N., Fuji H., Magnetic phase transitions in PrCo₂Si₂, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 189: 76-77, 1988.
22. Wang Y. G., Yang F., Chen C., Tang N., Wang Q., Investigation of Magnetic Properties of NdMn_{2-x}Co_xGe₂ Compounds (x = 0 to 1.0), *Physica Status Solidi a*, 162: 723-729, 1997.
23. Kervan S., Elerman Y., Acet M., Magnetic properties of Nd_{1-x}Gd_xMn₂Ge₂ compounds *Journal of Alloys and Compounds* 321: 35-39, 2001.
24. Kervan S., R_{1-x}R'_xMn₂Ge₂ İntermetalik bileşiklerin Kristal Yapı ve Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2002.

25. Shigeoka T., Fujii H., Fujiware H., Yagosaki K., Okamoto T., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 209: 31-34, 1983.
26. Kobayashi H., Onodera H., Yamamoto H., Magnetic properties of single crystal GdMn_2Ge_2 in high magnetic field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 79: 76-80, 1989.
27. Iwata N., Hattori K., Shigeoka T., Exchange interaction and magnetocrystalline anisotropy in GdMn_2Ge_2 , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 53: 318-322, 1986.
28. Fujii H., Okamoto T., Shigeoka T., Iawata N., Reentrant ferromagnetism observed in SmMn_2Ge_2 , Solid State Communications, 53: 715-717, 1985.
29. Buschow K. H. J., de Boer F. R., Physics of Magnetism and Magnetic Materials, s. 1-5, Kluwer Academic Publisher, New York, 2003
30. Getzlaff Mathias, Fundamentals of Magnetism, University of Duesseldorf, Duesseldorf, 2008
31. Cullity B. D., Graham C. D., Introduction To Magnetic Materials, s. 91-99, the Institute of Electrical and Electronics Engineers, New Jersey, 2009
32. Gignoux D., Schlenker M., Magnetism Fundamentals, Joseph Fourier University, Boston, 2005
33. Karaoğlu Bekir, Termodinamiğin yasaları, Kuantum Mekaniğine Giriş, Ankara, 2008
34. Tishin A. M., Spichkin Y. I., The magnetocaloric Effect and its Applications, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003
35. De Graef M., McHenry M. E., X Ray Powder Structure of Materials:An Introduction to Crystallography, Diffraction, Symmetry Canbridge University press, New York, 2007
36. Rodriguez J., Carvajal, Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction, Physica B, 192: 55, 1993.
37. Gschneidner K. A., Pecharsky V. K., Magnetocaloric materials, Annual Review of Materials Science, 30: 387, 2000.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Fransa'nın Shilticheim kasabasında dünyaya geldi. Anne ve babanın üç oğlundan ikincisi. İlköğrenimi bulunduğu kasabada tamamladıktan sonra; 1984 yılında Türkiye'ye dönüp İçel İli Mersin merkezde Mersin Ortaokulunda ardından Tevfik Sırrı Gür Lisesinde ortaöğrenimi tamamladı. 1992 yılında lisans eğitimini Adana Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde başladı. 31 Ekim 1997 tarihinde Osmaniye ili Bahçe ilçesinde Fizik Öğretmeni olarak göreve başladı. 2002 yılında evlenerek Nevşehir'e özür grubundan atandı. Bir çocuk babası ve halen Nevşehir Teknik Ve Endüstri Meslek Lisesinde görev yapmaktadır.

Adres : Güzelyurt Mahallesi Zübeyde Hanım Caddesi Gömeçli Apt No:46
50000-NEVŞEHİR

Telefon : 0 533 226 04 99

e- posta : alikaanozturk@mynet.com