# ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
# FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

135690

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Berdan ÖZKURT**

## BAZI MAGNETİK MALZEMELERİN
## FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**FİZİK ANABİLİM DALI**

135690

**ADANA, 2003**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# BAZI MAGNETİK MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Berdan ÖZKURT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİMDALI**

**Bu tez 16/01/2003 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza..... İmza..... İmza.....

**Prof.Dr.Bekir ÖZÇELİK** **Prof.Dr.Kerim KIYMAÇ** **Prof.Dr.Osman SERİNDAĞ**

**DANIŞMAN** **ÜYE** **ÜYE**

**Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.**

**Kod No:** 2111

**Prof.Dr.Fikri AKDENİZ**
**Enstitü Müdürü**
**İmza ve Mühür**

**Bu Çalışma Ç.Ü. Araştırma Fonu Tarafından Desteklenmiştir.**
**Proje No: FBE 2002 YL 216**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# ÖZ

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI MAGNETİK MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Berdan ÖZKURT

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

Yıl: 2003, Sayfa:57

Jüri : Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

Bu çalışmadaki esas amaç, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ malzemesinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin araştırılmasıdır. Bu çalışmada örnek katıhal tepkime yöntemiyle hazırlandı ve XRD analizleri örneklerin farklı kristal fazlarda olduğunu gösterdi. $x$ 'in değişen değerlerinin örneğin mikro yapısı üzerindeki etkileri araştırıldı. Elektriksel direnç ölçümleri, dört nokta yöntemiyle yapıldı ve SEM analizi ise örneğin tanecikli yapısı hakkında bilgiler verdi.

Bu çalışmanın giriş kısmında, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ 'ün fiziksel özellikleri özetlendi. Tezin önceki çalışmalar kısmında ise, bu malzemenin magnetik özellikleri ile ilgili son gelişmeler verildi. Bu çalışmanın diğer kısımlarında ise $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ malzemesinin kristal yapısı incelendi ve deneysel sonuçlar yorumlandı.

Anahtar Kelimeler: $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ , Seyreltilmiş antiferromagnet

## ABSTRACT

**MSc THESIS**

**INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF SOME MAGNETIC MATERIALS**

Berdan ÖZKURT

DEPARTMENT OF PHYSICS

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

Year: 2003, Pages:57

Jury: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

The main purpose of this work is to investigate the physical and structural properties of $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ material. The samples were prepared by using a solid state reaction technique the scope of this thesis, and XRD analysis showed that samples have different crystal phases. The effect of changing $x$ values on the microstructure of sample were investigated. The electrical resistance measurements were done by the four point method, and the SEM analysis gave the valuable information about the grain structure of the samples.

In the introduction of this thesis; the physical properties of $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ have been summarized. In the second part of this thesis, the recent developments related to the magnetic properties of this material are given. In the other parts of this work, the crystal structure of $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ materials are investigated and the experimental findings have been discussed.



Key Words: $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ , diluted antiferromagnet

**TEŞEKKÜR**

Yapmış olduğum bu tez çalışması süresince, öncelikle konumun seçiminde bana ışık tutan, değerli zamanını bana ayırarak tezimin yönlendirilmesinde ve değerlendirilmesinde yardımcı olan, deneysel çalışmalarım için İnönü Üniversitesi Labaratuvarında çalışma olanağı sağlayan tez danışmanım sayın Prof. Dr. Bekir Özçelik'e teşekkür ederim ve saygılarımı sunarım. Yine tez çalışmalarım boyunca bana destek ve her türlü konuda yardımcı olan, benimle aynı çalışma grubunda bulunan Arş. Gör. Ahmet Ekicibil ve Arş. Gör. Atilla Coşkun' a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Bununla birlikte İnönü Üniversitesi Fizik bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Eyüphan Yakıncı ve Doç. Dr. İbrahim Adıgüzel ile Arş. Gör. M. Ali Aksan'a Labaratuvar çalışmalarım sırasında bana göstermiş oldukları yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, yine okul hayatım boyunca benden manevi desteklerini esirgemeyen babam Cumhur Özkurt, annem Gülin Özkurt ve abim Öğr. Gör. Haşim Özkurt'a teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER** **SAYFA**

ÖZ.....I
ABSTRACT.....II
TEŞEKKÜR.....III
İÇİNDEKİLER.....IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....VI
1. GİRİŞ.....1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....13
3. MATERYAL VE METOD.....16
3.1. $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ Bileşiğinin Hazırlanması.....16
3.1.2. Toz Bileşenlerinin Karışımı.....17
3.2. Toz Karışıma Uygulanan Başlangıç Isıl ve Mekaniksel İşlemleri.....18
3.2.1. Kalsinasyon.....18
3.2.2. Tabletlerin Sinterlenmesi.....20
3.3. Metod.....21
3.3.1. *X*- Işını Kırınımı Ölçümleri.....21
3.3.2. Elektriksel Direnç Ölçümleri.....22
3.3.3. DTA analizi.....24
3.3.4. Elektron mikroskobu analizi (SEM).....24
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....25
4.1. *X*- Işınları Toz Kırınım Ölçümleri.....25
4.2. DTA analizi.....40
4.3. R-T ölçümü.....42
4.4. SEM analizi.....43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....49
5.1. Sonuçlar.....49
5.2. Öneriler.....53
KAYNAKLAR.....54
ÖZGEÇMİŞ.....57

**ÇİZELGELER DİZİNİ** **SAYFA**

Çizelge 3.1. Başlangıç kompozisyonlarını oluşturan
bileşiklerin saflık dereceleri ve atom ağırlıkları.....17

Çizelge 3.2. Başlangıç kompozisyonunu oluşturan
bileşikler ve kullanılan miktarlar.....17

**ŞEKİLLER DİZİNİ** **SAYFA**


Şekil 1.1. NiMn Alaşımının Magnetik Faz Diyagramı. (Abdul-Razzaq and Kouvel, 1987)....8

Şekil 1.2. $MnTiO_3$'ün kristal ve magnetik yapısı....10

Şekil 1.3. $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ sisteminin magnetik faz diyagramı. P: Paramagnetik faz, AF: Antiferromagnetik faz, SG: Spin-cam benzeri faz, RSG: Reentrant-spin cam benzeri faz....11

Şekil 3.1. Tozların tartıldığı hassas terazi....16

Şekil 3.2. Retsch marka öğütücü....18

Şekil 3.3. Isıl işlemlerin yapıldığı fırın....19

Şekil 3.4. Presleme aleti....19

Şekil 3.5. Oluşturulan tabletler....20

Şekil 3.6. X- ışını difraktometresinin resmi....22

Şekil 3.7. Düşük sıcaklık kriyostat sisteminin Şematik gösterimi....23

Şekil 3.8. Kontak yapılmış numune....23

Şekil 4.1.a. $x = 0{,}95$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait x-ışınımı kırınım deseni....26

Şekil 4.1.b. $x = 0{,}90$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait x-ışınımı kırınım deseni....27

Şekil 4.1.c. $x = 0{,}85$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait x-ışınımı kırınım deseni....28

Şekil 4.1.d. $x = 0{,}80$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait x-ışınımı kırınım deseni....29

Şekil 4.1.e. $x = 0{,}75$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait x-ışınımı kırınım deseni....30

Şekil 4.1.f. $x = 0{,}70$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait x-ışınımı kırınım deseni....31

Şekil 4.1.g. $x = 0,65$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait
$x$-ışınımı kırınım deseni....32
Şekil 4.1.h. $x = 0,90$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı
kırınım deseni (altın folyoya sarılı)....34
Şekil 4.1.ı. $x = 0,85$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı
kırınım deseni (altın folyoya sarılı)....35
Şekil 4.1.i. $x = 0,80$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı
kırınım deseni (altın folyoya sarılı)....36
Şekil 4.1.j. $x = 0,75$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı
kırınım deseni (altın folyoya sarılı)....37
Şekil 4.1.k. $x = 0,70$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait x-ışınımı
kırınım deseni (altın folyoya sarılı)....38
Şekil 4.2. $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,95) örneğine ait D.T.A eğrisi....41
Şekil 4.3. $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,95) örneğine ait R-T grafiği....42
Şekil 4.4.a. 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,70)
örneğine ait SEM fotografi....44
Şekil 4.4.b. 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,80)
örneğine ait SEM fotografi....45
Şekil 4.4.c. 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,90)
örneğine ait SEM fotografi....46
Şekil 4.4.d. 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,70)
örneğine ait EDAX analizi....47
Şekil 4.4.e. 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,80)
örneğine ait EDAX analizi....47
Şekil 4.4.f. 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,90)
örneğine ait EDAX analizi....48
Şekil 5.1. Tüm $x$ değerleri için üst üste bindirilen, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$
bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyaya sarılmamış
örnekler için)....50

Şekil 5.2. Tüm $x$ değerleri için üst üste bindirilen, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyoya sarılmış örnekler için).....51

# 1.GİRİŞ

Çeşitli maddelerin magnetik alan içerisindeki davranışları farklı farklıdır. Ama her birinin davranışı bütünüyle kendine özgü de değildir. Maddeler magnetik davranışlarına göre, diyamagnetik, paramagnetik, ferromagnetik, ferrimagnetik, antiferromagnetik, metamagnetik vb gibi kümelere ayrılabilir. Bu kümelerin içinde en çok önem taşıyanlar ilk üç kümedir.

Çok şiddetli magnetik alan içine konulan birçok madde, dış magnetik alanın yönü ne olursa olsun, alanın daha zayıf olduğu yere doğru kaçar. Böyle maddelere diyamagnetik maddeler, bu olaya ise diyamagnetizma denir. Diyamagnetizma, genellikle maddeye magnetik alan içinde alan dışına doğru bir itme kuvveti etkidiği biçiminde yorumlanır. Uygulanan dış magnetik alanın çok şiddetli olmasına karşın itme kuvveti genellikle çok küçüktür ve ancak maddenin ağırlığının yüzde birkaçı kadardır. Anorganik bileşiklerin çoğu, hemen hemen bütün organik bileşikler ve periyotlu dizgede sağda bulunan elementlerin çoğu diyamagnetiktir.

Kimi maddeler ise, tersine, dış alan içinde, alanın daha şiddetli olduğu yere hareket eder. Paramagnetik maddeler denilen bu maddelere, alan içine doğru çeken bir kuvvetin etkidiği düşünülür. Büyüklük bakımından, bu kuvvet, hemen bütün paramagnetik maddeler için, diyamagnetik maddelere etkiyen itme kuvvetlerinden pek farklı değildir. Yalnız, paramagnetik maddelere etkiyen kuvvet sıcaklık düştükçe büyür ve mutlak sıfır noktası yakınlarında çok büyük değerlere ulaşabilir. Hemen bütün metaller, oksijen (oksijenin özel bir durumu vardır) ve kimi metal tuzları paramagnetik maddelerdir.

Paramagnetik maddelerin kimileri ferromagnetizma denilen daha özel bir davranış gösterir. Bunlara ferromagnetik maddeler denir. Böyle maddelere etkiyen çekme kuvvetleri öbür paramagnetik maddelere etkiyenlerden çok daha büyüktür. Ayrıca, diyamagnetik ve paramagnetik maddelere etkiyen kuvvetler dış alan şiddetinin karesiyle orantılı olduğu halde, ferromagnetik maddelere etkiyen kuvvetler doğrudan alan şiddetiyle orantılıdır. Örneğin, alan şiddeti yarıya düşürülürse, diyamagnetik ve paramagnetik maddelere etkiyen kuvvetler dörtte birine düşerken, ferromagnetik maddelere etkiyen kuvvetler ancak yarıya düşer. Tersine, alan şiddeti

iki katına çıkarılırsa, ferromagnetik maddelere etkiyen kuvvet ancak iki kat olurken, diyamagnetik ve paramagnetik maddelere etkiyen kuvvetler dört kat olur. Yani, ferromagnetik maddeler, dış alandaki değişmelerden, diğer magnetik malzemeler kadar etkilenmemektedirler. Ayrıca Ferromagnetik maddeler dış alan içindeyken kazandıkları magnetik özellikleri alan kalktıktan sonrada bir ölçüde koruyabilmektedir. Yani Ferromanyetik bir malzeme içerisinde, atomların yada iyonların bireysel momentleri güçlü bir şekilde eşleşmiş olduğundan bir magnetik alanın yokluğunda bile birbirleriyle çok yada daha az paraleldir. Burada çok geniş bir magnetik moment meydana gelir. Demir, kobalt, nikel, gadolinyum gibi elementler, bunların kimi tuzları ve bu elementlerin alüminyum, bakır, silisyum, titanyum gibi metallerle yaptıkları alaşımlar ferromagnetik maddelerdir (Zeren, 1998).

Antiferromagnetizma kuramı ise ilk kez Néel tarafından verilmiştir. Antiferromagnetik bir maddenin magnetik duygunluğu, tüm sıcaklıklarda pozitif ve küçüktür. Fakat sıcaklıkla değişim içerisindedir. Şöyleki; sıcaklık azaldıkça duygunluk önce artar ve $T = T_N$ sıcaklığında pek keskin olmayan bir maksimumdan geçerek azalmaya başlar. Madde Néel sıcaklığı denilen $T_N$'nin üstünde paramagnetik ve altında ise antiferromagnetiktir. Antiferromagnetik maddelerin büyük bir kısmı, iyonik bileşiklerdir.

Ferrimagnetik terimi genel olarak iyonlarından bir kısmının momenti anti-paralel olan tüm bileşikler için kullanılabilinir. Ferrimagnetiklerin çoğu kötü elektrik iletirler ve bu özelliklerinden dolayı radyo frekanslı transformatör çekirdeğinin yapılmasında kullanılırlar. Ferrimagnetik özellik gösteren maddelere ($Fe^{+3}$, Zn, Cd, Ni,...gibi) ferrit denir. Ferritlerin genel kimyasal formülleri ise $MOFe_2O_3$ şeklinde olup M yerine yukarıda bahsettiğimiz ferritlerden herhangi biri gelebilir (Kittel, 1996).

Ferrimagnetizmada birbirlerine anti-paralel olan alt örgülerin spin magnetizasyonları farklı büyüklüktedir. Antiferromagnetizmada ise spinler geçiş sıcaklığı altında (Néel sıcaklığı) eşit olup, antiparaleldir. Dolayısıyla net magnetik moment sıfırdır. O halde antiferromagnetik düzene, ferrimagnetizmadaki alt örgü spinlerinin eşit magnetizasyona sahip olduğu özel bir durum olarak bakılabilir.

Birim hacim, birim kütle ya da bir mol başına magnetik momentin bileşke değerine mıknatıslanma (**M**) denir. Maddenin magnetik özelliklerini karakterize etmede **M**'nin büyüklüğü ve işareti kadar uygulanan alan **H** ile değişimi de önemli yer tutar.

Maddelerin dış alan içinde kazandıkları magnetik özelliklerin büyüklüğünü nicel olarak anlatabilmek için magnetik duygunluk denilen bir kavramdan yararlanılır. Magnetik alan içinde bulunan atomlar bu alana zıt yada alanla aynı yönde bir magnetik moment oluştururlar. Bu nedenle, ya itilir ya da çekilirler. Bu diyamagnetik veya paramagnetik momentin büyüklüğü, maddenin dış magnetik alandan etkilenme derecesinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle, indüklenme yoluyla oluşan magnetik momentin uygulanan dış magnetik alana oranı magnetik duygunluk olarak tanımlanmıştır.

Bir maddenin magnetik özellikleri bakımından hangi sınıfta yer aldığının saptanması için bir magnetometre yardımıyla maddenin magnetik duygunluğu ($\chi$) ölçülür. Ölçüm sonucundaki duygunluk büyüklüğü ve işareti örneğin hangi tür bir özellik gösterdiğini ifade eder.

Maddelerin temel magnetik özellikleri hakkında genel bir bilgi verdikten sonra şimdi bu özelliklerin nasıl oluştuğunu açıklamaya çalışalım. Bohr'un atom modeline göre, maddeleri oluşturan bütün atomlardaki elektronlar çekirdeklerin çevresinde $\omega$ gibi büyük bir açısal hızla dönmektedir. Öyleyse, her elektronun çekirdek çevresinde bir akım halkası oluşturduğu düşünülebilinir. Kuşkusuz, halkadaki akımın yönü elektronun dolanma yönüne bağlıdır. Atomda tek bir elektron varsa (H atomunda veya hidrojenik iyonlarda olduğu gibi) iki yöndeki dolanma olasılığı eşittir. Yani, maddeyi oluşturan atomların yarısında elektronlar saat yönünde dolanırken, öbür yarısında ters yönde dolanırlar. Dışardan bir magnetik alan uygulanmadığı sürece durum böyledir. Bunun sonucu olarak, atomların yarısının magnetik etkisi öbür yarısının etkisini yok eder ve madde herhangi bir magnetik etkinlik göstermez. Şimdi maddenin bir dış magnetik alan içine konulduğunu düşünelim. Bu durumda yörünge magnetik momentleri dış alanla aynı yönde olan atomlar kendi magnetik momentlerini küçülterek dış alanın etkisini azaltmaya çalışır. Yörünge magnetik momentinin küçülmesi için elektronun $\omega_o$ açısal hızının $\Delta\omega$

kadar küçülmesi gerekir. Yörünge magnetik momenti uygulanan dış alana zıt yönde olan atomlar ise dış alanın etkisini azaltmak için kendi momentlerini büyütmek zorunda kalacaklardır. Bunu, elektronlarının hızını biraz artırarak sağlarlar. Sonuç olarak, bir dış magnetik alan uygulanınca atomların yarısındaki elektronlar daha yavaş, yarısındaki elektronlar ise daha hızlı dönmeye zorlanmış olur. Görüldüğü gibi diyamagnetizma, her türlü atom için geçerli olan evrensel bir özelliktir. Her atom, dolayısıyla her madde, temelde diyamagnetiktir. Diyamagnetizma evrensel bir özellik olduğuna göre, paramagnetik özellik gösteren maddelerde, temelde var olan diyamagnetizmayı örtebilecek güçte başka bir etkinin var olduğunu düşünmek zorundayız. Her elektronun, bir yandan çekirdek çevresinde dolanırken bir yandan da kendi ekseni çevresinde topaç gibi döndüğünü varsayarak bu etkinin kaynağı açıklanabilir. Kendi çevresinde dönen bir elektron, spin denilen bu dönüş nedeniyle bir açısal momentuma ve değişmeyen bir büyüklükte bir magnetik momente sahip olur. Bu magnetik momentin büyüklüğü hep aynı olduğuna göre, uygulanan dış alan elektronun dönüş hızında bir değişiklik yapamayacak ve yalnızca dönme ekseninin durumunu değiştirebilecektir. Burada dış alanın, maddenin içinde bulunan pek çok sayıdaki elektronun spin momentlerini kendi doğrultusuna çevirmeye, yani en az enerjili hale varacak şekilde düzenlemeye çalışacağı söylenebilir. Öte yandan, ısı enerjisi, her zaman olduğu gibi, rastgele ve olabildiğince düzensiz bir ortam yaratmaya çalışır. Bu nedenle, dış alanın bütün gayretine karşın, elektronların spin magnetik momentlerinin yönelişi tam düzenli olamaz. Dış alan en kolay yönelebilecek durumda olan momentleri yöneltir. Öbürleri, dış alan doğrultusundan az veya çok sapmış durumda kalır. Dış alanın şiddeti artırılırsa yönelen spin momentlerinin sayısı artar. Kuşkusuz, dış alanın şiddetini artıracak yerde, ısının dağıtıcı etkisini azaltarak (sıcaklılığı düşürerek) da yönelen spin magnetik momentlerinin sayısı artırılabilir. Sıcaklığın artması yöneltilebilen momentlerin sayısını azaltacaktır. Kısaca, maddedeki elektronların bir kısmının kendi spin momentlerini dış alana uyduracak biçimde yönelterek en küçük enerji durumuna geçtikleri söylenebilir. Geri kalan elektronlarda bu duruma geçmek isterler ama ısının dağıtıcı etkisi buna engel olur. Bu engeli kaldırmanın bir yolu dış alanı kuvvetlendirmektir. Bilindiği gibi atom yörüngelerinde ya bir tane yada spinleri zıt

olmak koşuluyla en çok iki tane elektron bulunabilmektedir. Kimi atomların bütün yörüngeleri çiftleşmiş elektronlarla doludur. Kimi atomların bazı yörüngelerinde ise çiftleşmemiş tek elektronlar bulunmaktadır. Bütün elektronları çiftler halinde bulunan atomlarda zıt spin momentleri birbirini yok edeceğinden, dış alan tarafından yöneltilecek bir spin magnetik momenti oluşamaz. Öyleyse, böyle bir atom paramagnetizma özelliği gösteremez ama, evrensel olan diyamagnetizma özelliğini gösterir. Çiftleşmemiş elektronları olan atomlar ise, bunların spin magnetik momentleri dengelenmediği için, paramagnetik özelliğe sahip olurlar. Çoğu zaman, daha kuvvetli olan paramagnetik özellik evrensel diyamagnetik özelliği örter ve atom paramagnetik özellik gösterir. Atomdaki çiftleşmemiş elektron sayısı ne kadar çoksa paramagnetik özellik de o kadar belirgin olur. Bazı maddeler ise bir dış magnetik alan içinde paramagnetizmayla açıklanamayacak büyüklükte kuvvetlerin etkisinde kalır. Böyle maddelere ferromagnetik maddeler denir. Bütün ferromagnetik maddeler temelde paramagnetiktir. Buna ek olarak, kendileri de bir dış alan olmasa da, sürekli bir magnetik alan kaynağı olabilirler, yani bir bileşke magnetik moment oluşturabilirler. Bu magnetik moment, ters bir dış alan içinde bile ondan bağımsız olarak yönünü ve büyüklüğünü koruyabilir. Paramagnetik (ve dolayısıyla ferromagnetik) maddelerdeki atomların her biri küçük magnetik moment oluşturmaktadır. Bir dış alan uygulanırsa, bu rastgele yönelmiş küçük magnetik momentler alan doğrultusuna yönelir ve böylece paramagnetik özellikler ortaya çıkar. Ama ferromagnetik maddelerde dış alanın yokluğunda da sürüp giden büyük bir bileşke magnetik moment vardır. Yani, atomların küçük magnetik momentleri kendiliğinden aynı yöne dönerek, ya da bir dış alan etkisiyle yöneltildikten sonra artık o yönden ayrılmayarak, büyük bir magnetik moment oluştururlar. Ferromagnetik maddelerin (örneğin demirin) kristallerinde yan yana bulunan atomların spin magnetik momentlerinin rastgele yönelmiş olmaları halindeki enerji düzeyi, hep aynı yöne dönmüş olmaları halindeki enerji düzeyinden daha yüksektir. Yani, spin magnetik momentlerinin düzenli sıralanışı, rastgele yönelmeye göre daha az enerji isteyen bir olaydır. Evrende düzenlilikten karışıklığa geçiş her zaman enerjinin artmasıyla mümkün olur. Bu nedenle, kristaldeki atomlar kendi spinlerini komşularınınkine uydurarak, yani daha düzenli bir yerleşim sağlayarak, daha düşük

enerji düzeyine geçme eğilimi gösterirler. Isı enerjisi ise, düzeni bozmaya ve atomları rastgele yönelmeye zorlar. Fakat, bütün atomların spin magnetik momentlerinin düzenli bir şekilde yönelmesine karşı çıkan başka bir etken daha vardır. Momentlerin kristal içinde belirli bazı doğrultulara yönelmeleri halindeki enerji durumu, diğer herhangi bir doğrultuya yönelmeleri durumundaki enerjiden daha küçüktür. Bir dış magnetik alan uygulanınca, enerji bakımından daha uygun olacağı için, kristaldeki bütün magnetik bölgeler alan doğrultusuna yönelmek isterler. Kuşkusuz bütün bir bölge olduğu gibi dönüp yönelemez. Kendi yönü, uygulanan dış alanınkine eşit olan bölgeler enerji bakımından daha elverişli bir duruma gelir ve dış alan sürdükçe bu durum da devam eder. Dış alan artırıldıkça, yönelen magnetik moment sayısı önce hızla, sonra gitgide yavaşlayarak artar ve sonunda doyuma erişilir. Bundan sonra dış alan ne kadar artırılırsa artırılsın, artık yönlendirilecek moment kalmadığından maddenin bileşke momentinde bir değişiklik olmaz. Buna doyum hali denir.

Öte yandan, seyreltilmiş metal alaşımlarının magnetik özeliklerinin araştırılmasına ilk olarak 1930'lu yıllarda başlanmıştır. Yapılan en önemli çalışma ise, 1931'deki Shih'in altın içerisine demirin katkılanması ile oluşan AuFe alaşımının magnetik duygunluk sonuçlarıdır. Daha sonraları 1960'lı yıllarda magnetik olmayan metallerin içerisine magnetik olan safsızlıkların koyulmasıyla oluşturulan alaşımların yoğun bir şekilde araştırılması bu çalışmaları hızlandırmıştır.

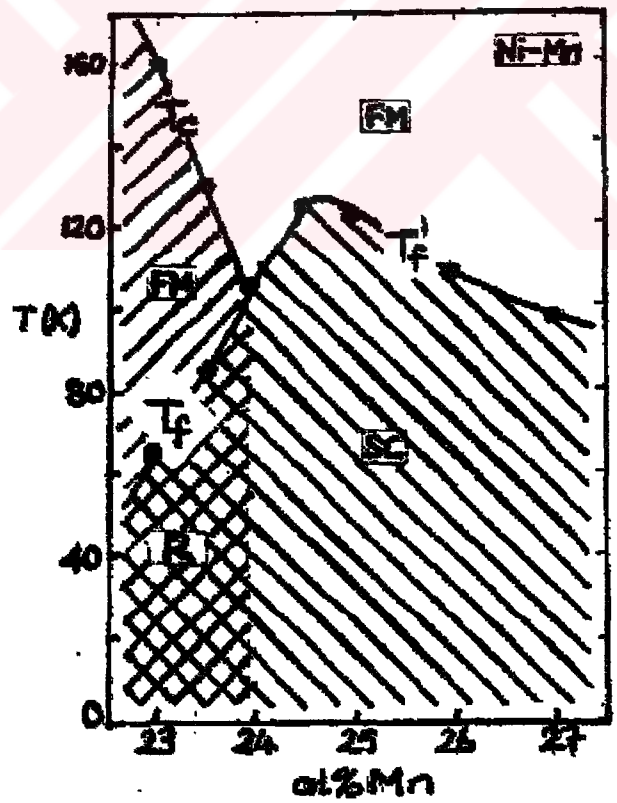
1972'de Cannella ve Mydosh düşük konsantrasyonlu AuFe ($\approx$ %1 Fe) alaşımının düşük alandaki AC- manyetik duygunluğunu, $\chi$(T), ölçmüşler ve duygunlukta oldukça keskin cusp benzeri bir pik gözlemişlerdir.

Daha sonraları $\chi$(T) de gözlenen bu pikin, maddenin bir spin-cam özellik gösterdiğinin en büyük kanıtı olabileceği fikri kabul görmüştür. Genel olarak bir spin cam, oldukça iyi bir şekilde belirlenebilen bir $T_F$ sıcaklığında, spinlerin rastgele yönlerde donmasıyla karakterize edilen, rastgele ve karmaşık etkileşimli, magnetik bir sistemdir. Bu $T_F$ sıcaklığının altında, kesinlikle uzun erimli bir düzen olmaksızın farklı bir magnetik davranış görülür. Bu donma işlevinin fiziksel anlamı şöyledir: Yüksek sıcaklıklarda ($T >> T_F$ ) magnetik sistem, rastgele konumlara yerleşmiş

serbest bir şekilde dönen spinler içermektedir. Bu durumda dış magnetik alana bir bütün olarak yanıt verebilen magnetik kümeler (clusterlar) ya da domainler oluşabilir. Sıcaklık azalırken bu magnetik kümeler büyümeye başlar ancak bazı serbest spinler kalabilir. Bu etkileşen spinlerin sayısı sistemin rastgeleliğine ve sıcaklığına bağlıdır. $T_F$ civarında kümeler arası etkileşimler nedeniyle farklı büyüklükteki magnetik kümelerin spinleri rastgele yönlerde donmaya başlayarak $T_F$ sıcaklığının altında bloke edilirler ve sistem hayli yüksek derecede tersinmez-yarı kararlı durumda tuzaklanır. $T_F$'nin altında bir alan uygulandığında oluşan etki ferromagnetik benzeridir, yani kalıcılık, histerisis ve büyük durulma zaman sabiti gözlenir.

Hem deneyciler hem de teorisyenler açısından spin camı özelliği, bir parça gizemli olarak görülmektedir. 30 yıldır süren yoğun araştırmalara, binlerce yayın yapılmasına, çok sayıda spin camı özelliği gösteren bileşik bulunmasına rağmen, spin camı yapısına ilişkin belli başlı temel sorunlar bugün bile tartışma konusudur. Spin camı özellikleri, metaller kadar yarıiletken ve yalıtkanlarda, gerçek camlar kadar kristal bileşiklerde ve magnetik olarak seyreltilmiş sistemler kadar konsantre edilmiş sistemlerde de görülmüştür. Magnetik etkileşmeleri farklı olmasına rağmen tüm bu sistemler, spin camı için iki temel özelliği paylaşırlar; rastgelelik ve bunalma (frustration). Burada bunalma, uyuşmaz etkileşimlerden dolayı ortaya çıkan etkidir. Basit bir örnek olması açısından, ferromagnetik olarak bir komşuyla, antiferromagnetik olarak diğer bir komşuyla çiftleşmiş bir spini gözönüne alalım. Komşu spinlerin her ikisinin de yukarı yönde sıralandığı durumda, merkezi spin uyuşmaz buyruklar alır. Önceki komşu ile etkileşim spini yukarı yönde yöneltmeye, sonraki ile etkileşim ise aşağı yönde yöneltmeye çalışacaktır. İşte bu bunalım, uzun erimli düzenli bir ferromagnetik ya da antiferromagnetik düzenin gelişmesine engel olur. Sonuçta sıcaklık azaldıkça spinler rastgele olarak değişik yönlerde donarlar (Özçelik, 1990).

Seyreltilmiş malzemelerde gözlenen bir başka faz geçişi de reentrant faz geçişidir. Bunlar $T_f$ donma sıcaklığında, paramagnetik fazdan spin camı fazına geçiş gösteren saf spin camlarından farklı olarak, ardışık iki faz geçişi gösteren sistemlerdir (H. Hurdequint and J.S. Kouvel, 1986; W. Abdul-Razzaq and J.S. Kouvel, 1984; S. Senoussi and Y. Öner, 1983). Örneğin NiMn ve AuFe gibi sistemlerin magnetizasyonlarının sıcaklıkla değişimine bakıldığında, $T_c$ Curie sıcaklığının üstünde paramagnetik özellik gösterdikleri halde bu sıcaklığın altında, magnetizasyonları sabit olup, sistemler ferromagnetiktirler. Karakteristik $T_f$ donma sıcaklığının altında ise, sistemler yukarda bahsettiğimiz spin camı özelliği gösterirler. Fakat, ardışık iki faz geçişi, bu alaşımların bütün konsantrasyon değerleri için geçerli değildir.



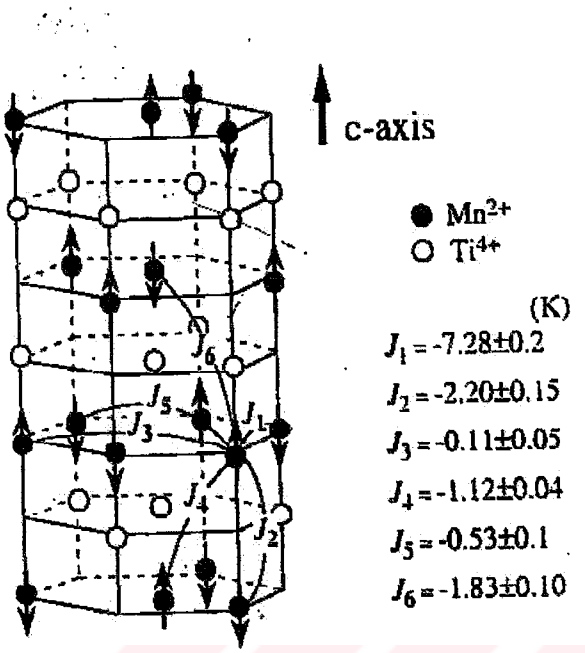

**Şekil 1.1.** NiMn Alaşımının Magnetik Faz Diyagramı (Abdul-Razzaq and Kouvel, 1987)

Şekil 1.1. 'de NiMn alaşımlarının magnetik faz diyagramı bir örnek olarak verilmiştir (Abdul-Razzaq and Kouvel, 1987). Burada faz diyagramına dikkat edilirse, artan Mn konsantrasyonuyla yükselen $T_f$ azalan Mn konsantrasyonuyla yükselerek maksimumdan geçip azalmaya başlayan $T_{f'}$ ile %23.7 Mn içeren değerde birleşir. $T_f$ ve $T_{f'}$ ise sırasıyla "reentrant" ve "normal" fazdaki donma sıcaklıklarıdır. $T_C$'nin artan Mn konsantrasyonuyla azalması ise %23 ve %23.5 Mn içeren konsantrasyon değerlerine karşılık gelir. Şekilde $T_f$ sıcaklığının altında ve yüzdece 24'lik Mn konsantrasyonuna kadar reentrant dediğimiz yani iki geçişin aynı anda gözlendiği durum görünmektedir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi bazı maddelerin değişik sıcaklık ve konsantrasyonlarda magnetik özellikleri değişme eğilimi göstermektedir. Böyle farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda maddelerin farklı magnetik özellik ve faz geçişleri göstermeleri, bilim insanlarını değişik türden örnekleri hazırlamaya ve magnetik faz geçişlerinin doğasını daha iyi anlamaya yöneltmiştir.

Bizim bu çalışmamızın amacı da, seyreltilmiş antiferromagnetik madde olan $Mn_X Mg_{1-X} TiO_3$'ün farklı Mn ve Mg konsantrasyonları yani $x$'in farklı değerleri için magnetik ve elektriksel ölçümlerde gösterebileceği davranış farklılıklarını araştırmak olacaktır.

Böylece, zayıf anizotropili, üç boyutlu bir Heisenberg benzeri sisteme örnek olan seyreltilmiş antiferromagnetik $Mn_X Mg_{1-X} TiO_3$ sistemi incelenmeye başlanmıştır. $MnTiO_3$ ve $MgTiO_3$'ün her ikisi de hekzagonal yapıya sahiptirler. Şekil 1.2. de $MnTiO_3$'ün kristal ve magnetik yapısı gösterilmektedir (Tobo ve ark., 1996).




**Şekil 1.2.** $MnTiO_3$ 'ün kristal ve magnetik yapısı

Karışıklık yapmamak için $O^{-2}$ iyonları şekilde gösterilmemiştir. $Mn^{+2}$ ve $Ti^{+4}$ tabakaları hekzagonal c ekseni boyunca birbirini takiben sıralanmışlardır. Spin kolay ekseni c-ekseni boyuncadır ve her $Mn^{+2}$ spinin doğrultusu oklarla gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi spinlerin tabaka içi ve tabakalar arası eşleşmelerinin (çift oluşturmalarının) her ikisi de antiferromagnetiktir. Bu bileşiğin tek eksenli anizotropisi dipolar etkileşmelerden kaynaklanmaktadır ve çok zayıftır. Bu bileşik için yapılan çalışmada, anizotropi alanının değiş-tokuş alanına oranı duygunluk ve magnetizasyon ölçümleri yardımıyla $1{,}5.10^{-3}$ bulunurken (H. Yamauchi, H. Hiroyoshi ve ark., 1983), nötron saçılma ölçümleri yardımıyla 1,4. $10^{-3}$ bulunmuştur (Y. Todate, Y. Ishi Kawa ve ark., 1986). Bu nedenle, bu sistem yaklaşık olarak bir Heisenberg tipi sistem diye bilinir. c-tabakaları arasındaki değiş tokuş etkileşmeleri birbirlerini yok ettiğinden dolayı, $MnTiO_3$ bileşiği iki boyutlu bir karakter gösterir. $MnTiO_3$ 'ün Neél sıcaklığı $T_N$ = 63,6 K olarak bulunmuştur (H. Yamauchi, H. Hiroyoshi ve ark., 1983). Şekilde ayrıca, nötron saçılma ölçümleriyle

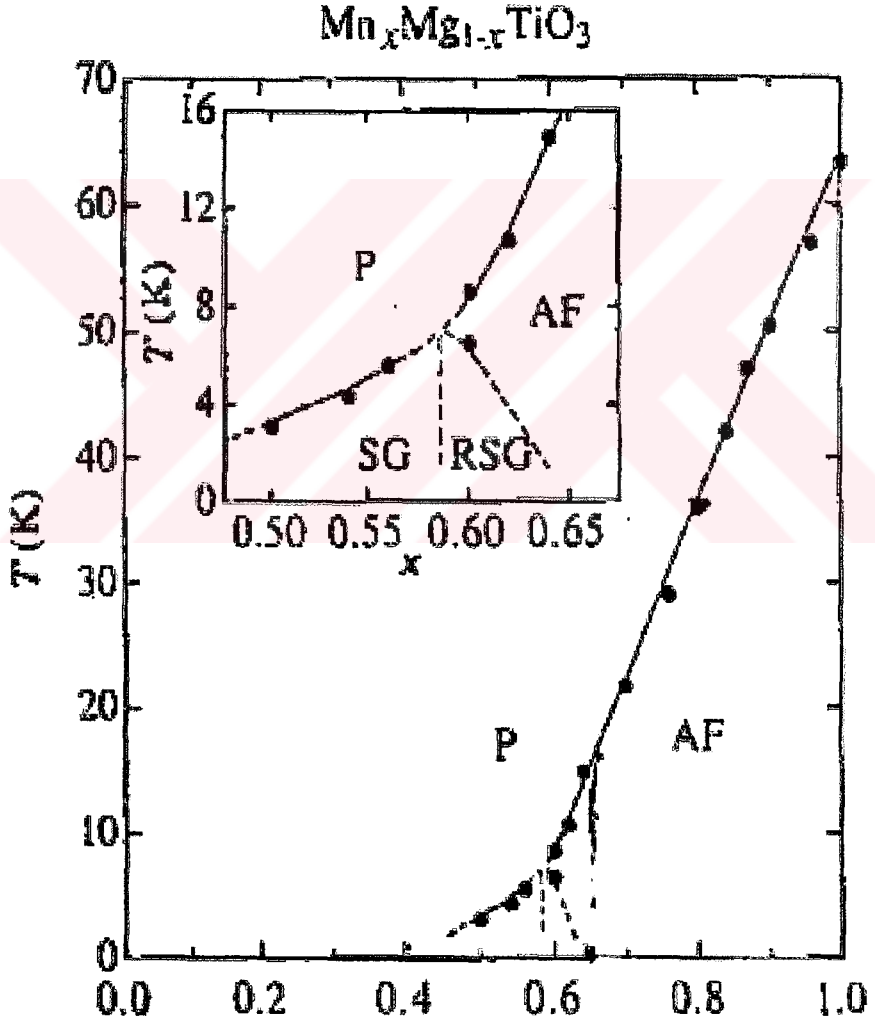


T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

bulunan 6. en yakın komşuluğa kadar $Mn^{+2}$ iyonları arasındaki değiş-tokuş etkileşmeleri de gösterilmiştir. Bu altı değiş-tokuş etkileşmesinin hepsi negatiftir.

Ayrıca 3. komşu ve 4. komşu spinler arasında etkileşmeye dikkat edilirse burada gizli değiş-tokuş bunalımlarının (frustration) varlığından söz edilebilinir.

Şimdi de, magnetizasyon nötron saçılma ve ac-duygunluk ölçüm sonuçlarından faydalanılarak $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ sisteminin sıcaklık-konsantrasyon düzlemindeki magnetik faz diyagramına bir göz atılırsa,




**Şekil 1.3.** $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ sisteminin magnetik faz diyagramı. P: Paramagnetik faz, AF: Antiferromagnetik faz, SG: Spin-cam benzeri faz, RSG: Reentrant-spin cam benzeri faz.

Şekilden de görülebileceği gibi, $0,62 \leq x \leq 0,96$ konsantrasyonları arasındaki magnetik iyonca zengin örnekler, $T_N$'nin altında uzun-erimli antiferromagnetik düzen içerisinde bulunurken, $0,50 \leq x \leq 0,56$ konsantrasyonları arasındaki düşük Mn konsantrasyonuna sahip örnekler, spin-cam benzeri davranış içerisinde bulunurlar. Ara konsantrasyon olan $x$ =0,60 konsantrasyonlu örnekte $T_N$'nin altında, uzun-erimli antiferromagnetik düzenle spin-cam düzeninin birlikte oluştuğu reentrant-spin cam fazı görülür.

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ toz örneklerinin kristal yapısı ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

# 2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1988 yılında Montenegro ve arkadaşları (F. C. Montenegro, S. M. Rezende, and M. D. Countinko-Fillp, J. Appl. Phys. 63(1988),3755), ideal bir 3-boyutlu rastgele alan Isıng Modeline örnek olarak bilinen seyreltilmiş antiferromagnet $Fe_xZn_{1-x}F_2$ sisteminin $x \rangle$ 0,4'den büyük değerleri için oldukça geniş bir şekilde araştırmalar yapmış ve hatta deneyler perkolasyon konsantrasyonu olan $x_p = 0{,}243$ değerinin altındaki $x$-değerlerine kadar genişletilmiş ve sonuçta bu sistemin belirli konsantrasyonlarda spin-cam benzeri davranış gösterdiğini saptamışlardır. Bununla birlikte, rastgele-alan (random-field) davranışı gösteren spin-sistemine geçiş mekanizması iyi bir şekilde anlaşılamamıştır. Bu davranışın fiziksel mekanizmasını daha iyi bir şekilde anlamak için, araştırmacılar farklı spin boyutlarına sahip olan başka sistemleri araştırmaya yönelmişlerdir.

Kato ve arkadaşları (1995) seyreltilmiş 3-boyutlu Ising antiferromagneti olan $Fe_xMg_{1-x}TiO_3$ sisteminin düşük alanlarda dc-magnetizasyon ölçümlerini yapmış ve bu sistemin $0{,}13 \le x \le 0{,}25$ aralığındaki konsantrasyonlarda spin-cam benzeri bir davranış sergilediğini ayrıca $x = 0{,}3$ ve 0,35 konsantrasyonlu örneklerin ise tipik olarak reentrant spin-cam benzeri bir davranış sergilediklerini rapor etmişlerdir. Yapmış oldukları magnetik ölçümleri sonucunda, bu türlü spin-cam ve reentrant spin cam benzeri davranışların sebebinin belirli sıcaklıklarda antiferromagnetik kümelerin (domainlerin), rastgele olarak donmalarından ötürü oluştuğunu önermişlerdir.

Aya Tobo ve arkadaşları (1995), $0{,}5 \le x \le 0{,}96$ değerleri için $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ tek kristal örneğinin, sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) dc-magnetizasyon sonuçlarını kullanarak konsantrasyon-sıcaklık faz diyagramlarını oluşturmuşlardır. Çalışmalarında rastgele alandan-spin cama tam geçişinin deneysel olarak tahmin edilen $x_p = 0{,}57$ perkolasyon konsantrasyonu civarında oluştuğunu belirtmişlerdir. Magnetizasyonun sıcaklığa göre değişim eğrilerinin şekillerinin, azalan Mn konsantrasyonu ile değiştiğini, düşük sıcaklıklarda

tüm örneklerin gerek ZFC gerekse FC magnetizasyon sonuçlarında histeresis davranış gösterdiklerini rapor etmişlerdir.

Aya Tobo ve arkadaşları (1996), seyreltilmiş antiferromagnetlerde spin-cam donma mekanizmasını araştırmak için $0,5 \le x \le 0,96$ konsantrasyon aralıklarında $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ tek kristal örneklerinin dc-magnetizasyonlarını, ac-duygunluklarını ve nötron saçılmalarını ölçmüşlerdir. Bu ölçümlerin sonucunda, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ sisteminde, düşük sıcaklıklarda $0,62 \le x \le 0,96$ konsantrasyonlarında uzun erimli antiferromagnetik düzenin oluştuğunu, $x = 0,6$ konsantrasyonunda sistemin re-entrant spin cam gibi davrandığını ve $0,5 \le x \le 0,56$ konsantrasyonları için yine sistemin bir spin cam gibi davrandığını rapor etmişlerdir. Tüm bu sonuçları kullanarak, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ sisteminin konsantrasyon sıcaklık düzleminde, magnetik faz diyagramını ayrıntılı bir biçimde vermişlerdir.

Aya Tobo ve Atsuka Ito (1998), $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ sisteminin spin cam ve reentrant spin cam özellik gösteren örneklerinin lineer ve lineer olmayan duygunluklarının sıcaklıkla değişimlerini ölçmüşlerdir. $x = 0,54$ ve $x = 0,56$ konsantrasyonlu örneklerin lineer olmayan duygunluklarının sıcaklık değişimlerinde, donma sıcaklığı olarak adlandırılan sıcaklıklarda spin camların karakteristik özelliklerinden olan ıraksama-benzeri (divergence-like) bir pik, $x = 0,60$ konsantrasyonlu örnekte ise re-entrant geçiş sıcaklığında, belirli bir anomali gözlendiğini bildirmişlerdir.

Fukuya ve arkadaşları (1999), alan altında nötron saçılma deneyleri yaparak $x \rangle 0,6$ konsantrasyonları için $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ sisteminin alan-sıcaklık faz diyagramını oluşturmuşlardır. Yapılan ölçüm sonuçlarında antiferromagnetik, spin-flop ve paramagnetik fazların sınırladığı dar bir bölgede yeni bir faz oluştuğunu ve bu fazın spinler arasında kısa erimli korelasyon sonucunda ortaya çıkabileceğini rapor etmişlerdir.

Tetsuya Kato ve ark. (2001) bir başka seyreltilmiş antiferromagnet olan $Fe_{1-x}Mg_xBr_2 (x \approx 0,15)$ kristal örneği üzerinde nötron kırınım ve magnetizasyon ölçümleri yaparak sıfır magnetik alan altında sırasıyla $T_{N1} \approx 12\ K$ ve $T_{N2} \approx 10K$ de

faz geçişlerinin ortaya çıktığını ve ayrıca $T_{N2}$ nin tam altında enine bir ferromagnetik moment algıladıklarını bildirmişlerdir.

A.Rosales-Rivera ve ark. (2001), sonlu dc alanlar (H) altında magnetizasyon ölçümleri yaparak, rastgele-alan–Ising modeline örnek olan $Mn_{0,39}Zn_{0,61}F_2$ sisteminin magnetik faz sınırlarını belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, düşük alanlarda (H<12 kOe), paramagnetik fazdan düzenli bir antiferromagnetik faza geçişte kritik bir faz sınırının olduğunu, 12<H<18 kOe gibi orta şiddetli alanlar için, antiferromagnetik düzenle beraber spin-flop kümenin ortaya çıktığını ve daha şiddetli alanlarda ise H-T faz diyagramının üst kısımlarında bu spin-flop fazının daha baskın olduğunu bildirmişlerdir.

Spin-cam ve reentrant spincama faz geçiş davranışlarının doğasının daha iyi anlaşılabilmesi için gerçekleştirilen bu çalışmalarda farklı spin sistemlerine sahip değişik türde malzemelerden yararlanılmıştır. Bu geçişlerin doğası bugün bile hala tam olarak anlaşılamadığından dolayı güncelliğini korumaktadır. Değişik türden malzemeler farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak farklı ölçüm teknikleri de kullanılarak araştırmalara devam edilmektedir.

# 3. MATERYAL VE METOD

Magnetik malzemelerin hazırlanmasında birçok yöntem kullanılır. Bu yöntemlerden birisi de toz numunelerin karıştırılıp, öğütülmesi, tablet haline getirilip sinterlenmesinden oluşmaktadır. Bu kısımda, malzemenin hazırlanmasıyla birlikte, malzemenin yapısının anlaşılması için uygulanan deneysel çalışmalar da anlatılacaktır.

## 3.1. $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ Bileşiğinin Hazırlanması

Örneklerin hazırlanmasında %99,99 saflıkta $MnO_2$, MgO ve $TiO_2$ tozları kullanıldı. Tozlar hassas terazide tartıldı (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Tozların tartıldığı hassas terazi

$MnO_2$+ MgO+ $TiO_2 \rightarrow Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ başlangıç denklemine göre $x$'in farklı değerleri için bileşikler hazırlandı.

### 3.1.2. Toz Bileşenlerinin Karışımı

Uygun oranlarda $MnO_2$, MgO ve $TiO_2$ başlangıç maddeleri akik taşından yapılmış havan içerisine aktarıldı ve havan tokmağı yardımıyla tozların birbiri içinde homojen bir şekilde karışması sağlandı. Elde edilen karışım, öğütülmeden önce açık gri renkteyken, öğütmeden sonra koyulaştığı siyaha yakın bir renk aldığı gözlendi.

**Çizelge 3.1.** Başlangıç kompozisyonlarını oluşturan bileşiklerin saflık dereceleri ve atom ağırlıkları.

| BİLEŞİK | SAF(%) | MOL KÜTLESİ(gr) |
|---|---|---|
| $MnO_2$ | 99.9 | 86.94 |
| MgO | 99.9 | 40.31 |
| $TiO_2$ | 99.9 | 79.9 |

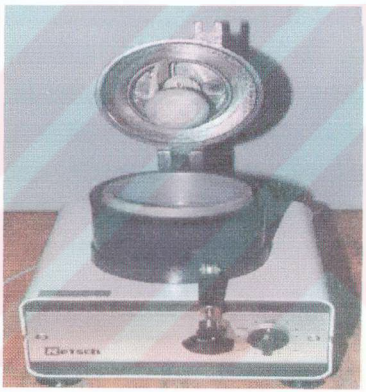
Kimyasal malzemeler 10 gr'lık numune hazırlamak için aşagıdaki çizelgede belirtilen miktarlarda alındı.

**Çizelge 3.2.** Başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşikler ve kullanılan miktarlar

| BİLEŞİK FORMÜLÜ | KULLANILAN MİKTARLAR | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $x$ =0,70 | $x$ =0,75 | $x$ = 0,80 | $x$ = 0,85 | $x$ = 0,90 |
| $MnO_2$ | 3,9815 | 4,2018 | 4,4156 | 4,6231 | 4,8247 |
| MgO | 0,7911 | 0,6493 | 0,5118 | 0,3782 | 0,2485 |
| $TiO_2$ | 5,2273 | 5,1487 | 5,0725 | 4,9985 | 4,9267 |

### 3.2. Toz Karışıma Uygulanan Başlangıç Isıl ve Mekaniksel İşlemleri

$MnO_2$, MgO ve $TiO_2$ tozlarından oluşan karışımın homojenliğinin sağlanması için toz numune yaklaşık olarak yarım saat Retsch marka öğütme aletinde öğütüldü (Şekil 3.2). Daha sonra bu karışım, alimüna potaya konularak fırına yerleştirildi.



**Şekil 3.2.** Retsch marka öğütücü

### 3.2.1 Kalsinasyon

Karıştırılmış tozlar önce bir kalsinasyon işleminden geçirildi. Bu işlem toz karışımın ilk termo kimyasal işlemini oluşturur. Bu işlem sayesinde toz karışımın içindeki karbondioksitlerin, oksitlerin ve yabancı maddelerin sıcaklıkla ayrışması sağlanır. Bunun için, tozlar bir $Al_2O_3$ potaya konuldu ve sıcaklığı programlanabilir

fırında 800 $^{o}$C 'de 5 saat, hava ortamında tutuldu (Şekil 3.3). Bu sırada pota içerisinde buharlaşma yoluyla malzeme kaybını önlemek için potaların ağızları altın folyo ile kaplandı. Daha sonra örnek potadan alınarak, bir seramik havan içinde tekrar toz haline getirildi.

Kalsinasyon işleminden sonra elde edilen bu toz karışım tekrar Retsch marka öğütücüde yeterli incelikte olması için yarım saat boyunca öğütüldü. Öğütme işleminden sonra toz karışım siyah-gri bir renk aldığı gözlendi. Daha sonra bu tozlardan farklı $x$ değerlerinde beş ayrı tablet hazırlama işlemine geçildi. Bunun için tozlara yaklaşık 5 tonluk bir basınç altında presleme işlemi uygulandı ve 5 ayrı tablet elde edildi. Kullanılan presleme aleti Şekil 3.4 de görülmektedir. Elde edilen tabletler ise Şekil 3.5 de görülmektedir.



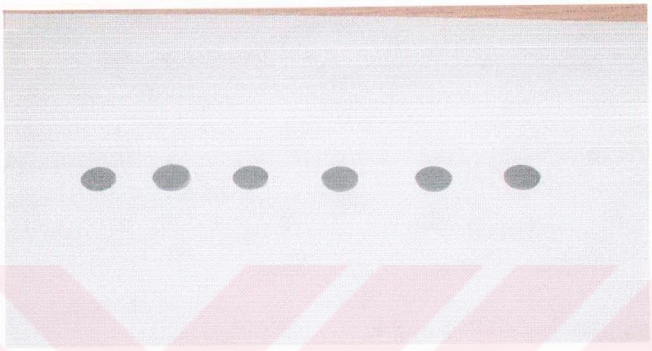
**Şekil 3.3.** Isıl işlemlerin yapıldığı fırın



**Şekil 3.4.** Presleme aleti



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU DOKÜMANTASYON MERKEZİ



**Şekil 3.5.** Oluşturulan tabletler

Elde edilen bu tabletler tekrar fırına yerleştirildi. Fırın $1050^{\circ}C$ ye ve sinterleme süresi de 10 saate ayarlandı. Yine malzemenin buharlaşma yoluyla kaybını önlemek için sinterleme esnasında altın folyo kullanıldı. Tabletler yine siyah renkteydi. Aynı zamanda tabletlerden ayrı olarak toz örneklerimizde $1050^{\circ}C$ ye ayarlanmış fırında 10 saatlik sinterleme işlemine tabi tutuldu. *X* ışınları deneyinde bu toz örnekler kullanılmıştır.

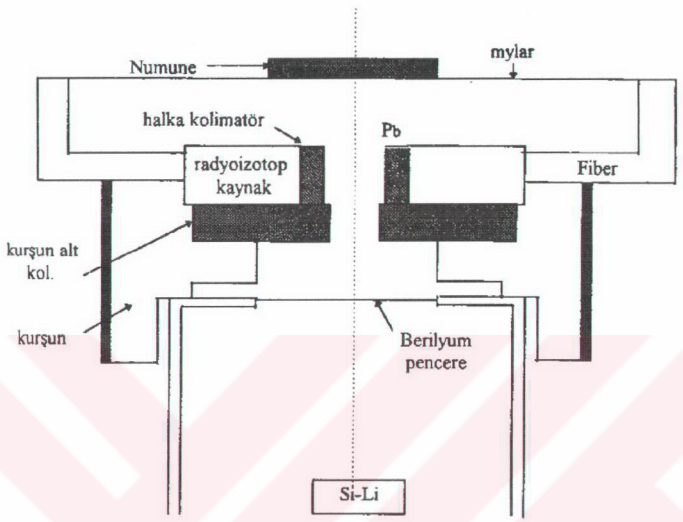
### 3.2.2 Tabletlerin Sinterlenmesi

Sinterleme, malzemenin erime sıcaklığının hemen altındaki sabit bir sıcaklıkta uzun süre ısıtılma işlemidir. Sinterleme sayesinde karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağlar kuvvetlenerek kristal kusurları ortadan kaldırılmaya çalışılır.

### 3.3 Metod

#### 3.3.1 X-Işını Kırınımı Ölçümleri

$1050^{\circ}$C de sinterlenen farklı x değerlerindeki 5 ayrı tabletin x-ışını kırınım desenleri $3^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$ aralığında Rigaku $D/_{Max}$ - III C difraktometresi kullanılarak elde edildi. Burada toz halindeki örneklerimiz sıkıştırılmış düzgün bir katman elde etmek amacıyla iki dikdörtgen cam arasına konularak iyice ezildi. Daha sonra elde edilen bu düzgün katman x-ışını difraktometresine yerleştirildi. X- ışını kırınım desenleri $2\theta = 3\text{-}60^{o}$ aralığında ve $6^{o}/_{dak}$ ölçüm hızında elde edildi. Ölçümlerde $Cu_{k\alpha}$ ışınım tüpü kullanıldı. X-ışını tüpü içerisine gelen şehir ceyranı öncelikle 30kV'a kadar yükseltilerek flamadan 15mA kadar akım geçirilmesi sağlanır. Bu sayede kopartılan elektronların önlerine yerleştirilen bakır levhaya çarparak x-ışınlarını oluşturulur. Böylece x-ışını üretilmiş olur. Üretilen bu ışınlar belirli bir açı aralığında döndürülen malzemenin üzerine gönderilir. Sonuçlar, bilgisayar programı yardımıyla grafiğe aktarılarak, grafikte görünen saçılma piklerinden malzemenin yapısı hakkında bilgi elde edilir. X- ışını difraktometresinin şeması şekil 3.6 da verilmiştir.

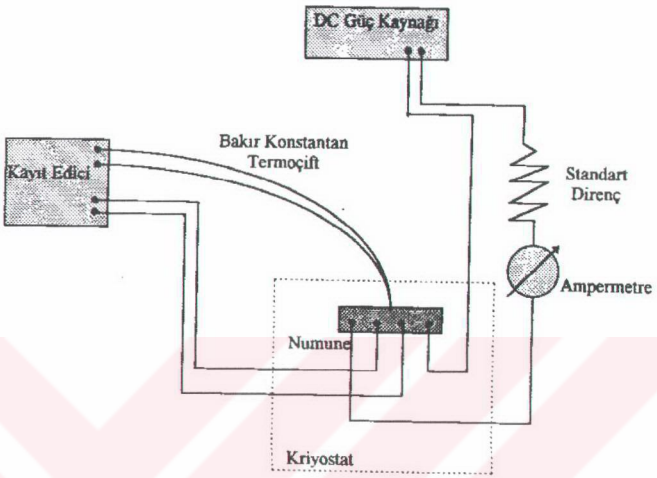



**Şekil 3.6.** X- ışını difraktometresinin resmi

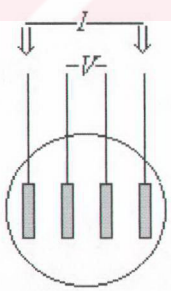
### 3.3.2 Elektriksel Direnç Ölçümleri

Elde edilen beş ayrı tabletin elektriksel ölçümleri, standart dört nokta yöntemi kullanılarak Leybold-Heraeus marka kriyostat içinde yapıldı (şekil 3.7). Bunun için numuneler dikdörtgen şeklinde kesildi, gümüş pasta kullanılarak bakır tellerle kontak yapıldı (3.8). Daha sonra dış kontaklardan akım verilerek, iç kontaklardan gerilim değerleri ölçülüp ohm yasası ($R = \frac{V}{I}$) yardımıyla da direncin değeri tespit edildi.

Ayrıca malzeme yüzeyindeki çatlakların ek bir direnç oluşturmaması için tabletler mümkün olduğu kadar pürüzsüz yüzey elde edilinceye kadar zımparalandı.




**Şekil 3.7.** Düşük sıcaklık kriyostat sisteminin Şematik gösterimi




**Şekil 3.8.** Kontak yapılmış numune

### 3.3.3 DTA Analizi

Bu analiz yöntemi numune içerisinde ısı alışverişinden dolayı oluşacak faz geçişlerini gözlemlemek amacıyla kullanılır. Bu analizde numune dakikada 10, 20, 30°C 'lik sabit hızlarla ısıtılır. Bu sırada numunede ısıtmayla birlikte kimyasal dönüşümler olmaya başlar. Bu teknikte alınan veya verilen ısı miktarı ölçülerek grafiğe aktarılır. Grafikte negatif pikler endotermik (ısı verme) geçişleri, pozitif piklerde ekzotermik (ısı alma) geçişleri gösterir. Böyle bir grafikte piklerin görülmesi örnek içerisinde bir kristalleşmenin oluştuğunu ifade eder.

### 3.3.4 Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Elektron mikroskobu analizi, taneciklerin yapısı, boyutları,geometrisi gibi mikro yapılarının araştırılması konusunda en iyi analizlerden birisidir.

Hazırlanan örneklerin mikro yapıları hakkında bilgi edinebilmek için, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nde Cam Scan Series Four model taramalı Elektron Mikroskobu kullanıldı (SEM) ve numunelerin mikrografları çekildi. Elektron Mikroskobu analizinden önce numunelerin yüzeyleri parlatıldı. Ölçek olarak 1000 kat büyütme alındı. Bu yolla, numunelerin yüzey yapısı, tane boyutları hakkında ve tavlamanın taneler üzerindeki etkisi hakkında bilgi edinildi.

# 4.ARAŞTIRMA VE BULGULAR

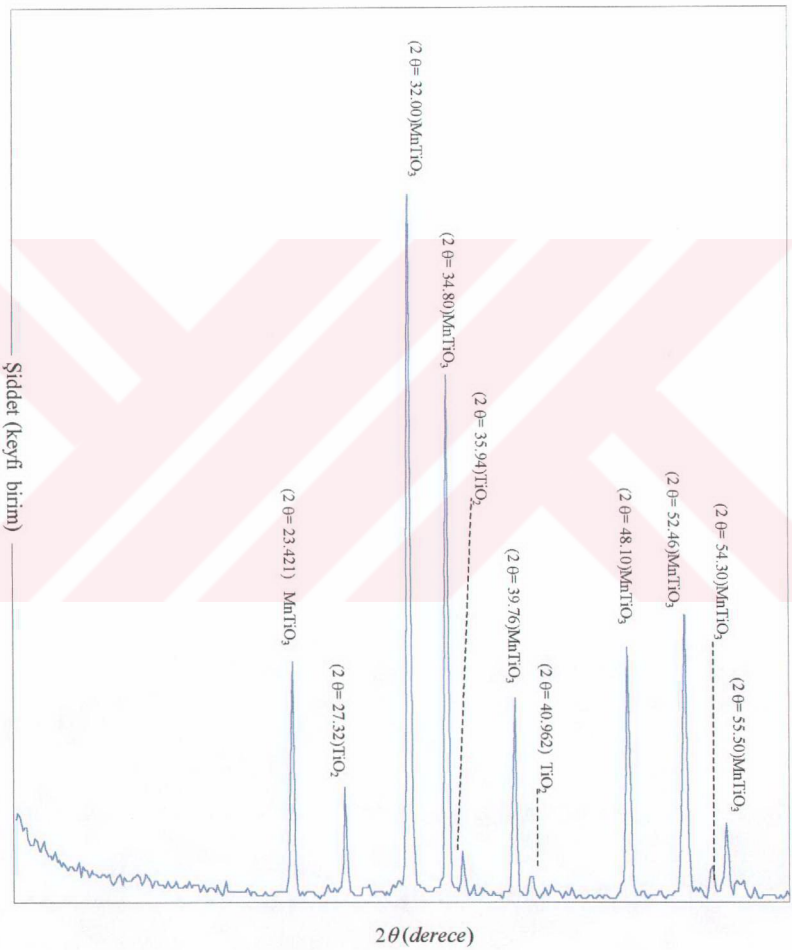
## 4.1. X- Işınları Toz Kırınım Ölçümleri

İki farklı yöntem kullanılarak elde edilen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$; 0.95, 0.90, 0.85, 0.80, 0.75, 0.70, 0.65) numuneleri, 1050 $^{O}$C de 10 saat süreyle sinterlendi. İlk yöntemde, hazırlanan örnekler ($x$; 0.95.....,0.65) sinterleme esnasında tabletler ağzı açık krozelere konularak ısısal işleme tabi tutuldular. İkinci yöntemde, hazırlanan örnekler ise, kalsinasyon ve sinterleme esnasında açık krozelerin üzeri altın folyo ile kapatılarak hava ile teması önlendikten sonra ısısal işleme tabi tutuldu. Burada asıl amaç, kolayca buharlaşma yoluyla sistemden uzaklaşma eğiliminde olan Magnezyum (Mg) atomlarının tekrar difüzyon yoluyla bileşiğe girişini sağlamaktır. Böylece kayıplar çok aza indirgenmiş olmaktadır.

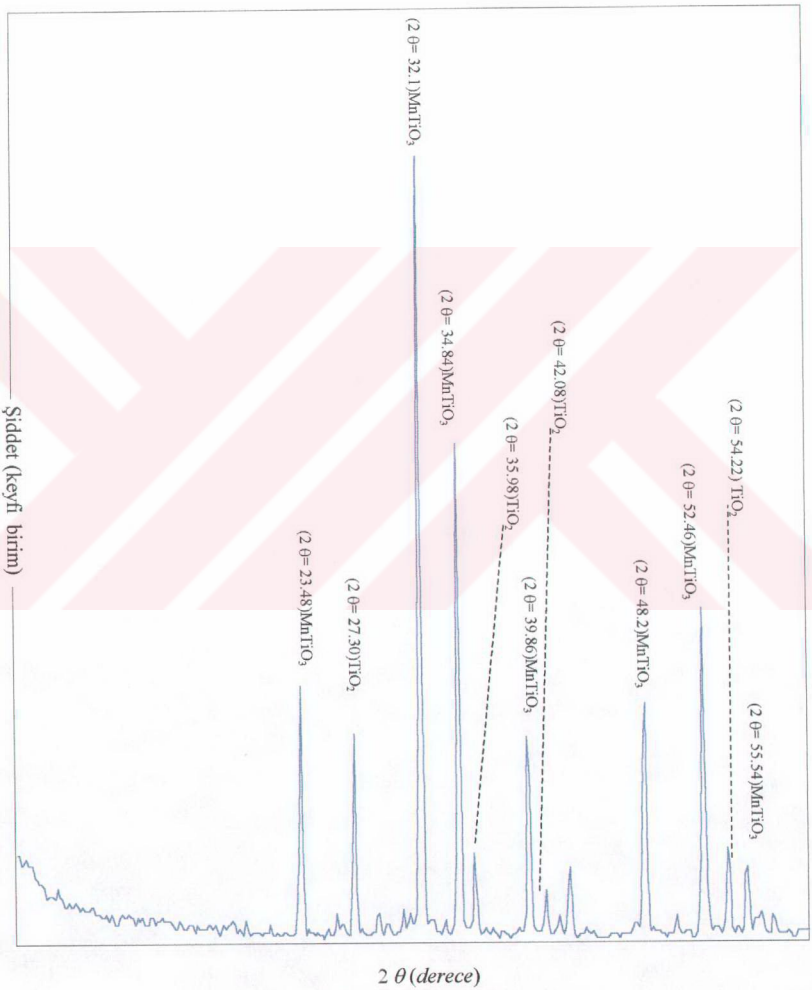
Bu örneklere ait $x$-ışınımı kırınım desenleri $2\theta = 3^{o} - 60^{o}$ arasında elde edildi ve sırasıyla Şekil 4.1.(a) ,(b), (c), (d), (e), (f), (g) olarak verildi.

İlk hazırlanan örneklerde (ağzı kapatılmamış açık krozelerde ) göze batan en önemli şey yapı içerisinde Mg atomlarına ait herhangi bir pikin var olmamasıydı. Bu sonuçtan yola çıkarak ısıl işlem esnasında Mg atomlarının yapı içerisinden buharlaşarak uzaklaştığı kanısına varıldı.

Meydana gelen yapının ağırlıklı olarak $MnTiO_3$ fazını içerdiği görüldü. Bu fazın yanı sıra, elde edilen numunelerde, $2\theta = 27.34,\ 41.12,\ 54.20,\ 57.3$ açılarında $TiO_2$ fazı görülmüştür. Elde edilen örneklerin ağırlıklı olarak $MnTiO_3$ ve $TiO_2$ fazlarından oluştuğu $x$-ışını kırınım desenlerinden görülmektedir. Yapıda ağırlıklı olarak $MnTiO_3$ fazının bulunması, Titanyumun erime sıcaklığının çok yüksek olması ve ısıl işlem esnasında tamamen yapıya girememesinden dolayı olduğu sonucuna varılmıştır.



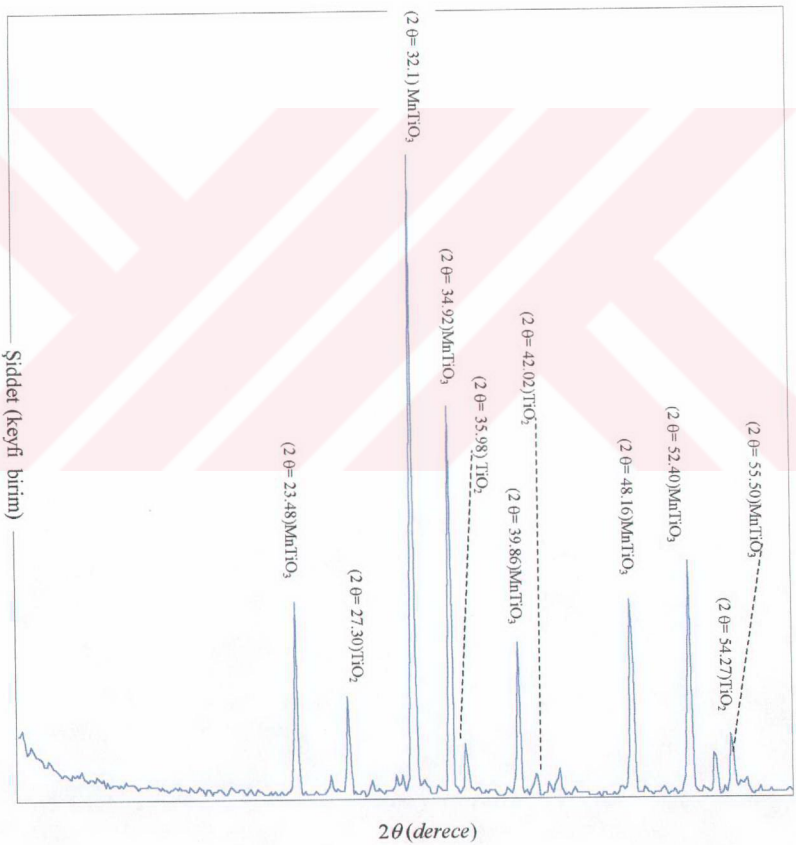

**Şekil 4.1.a.** $x = 0{,}95$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni.




**Şekil 4.1.b.** $x = 0{,}90$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni.



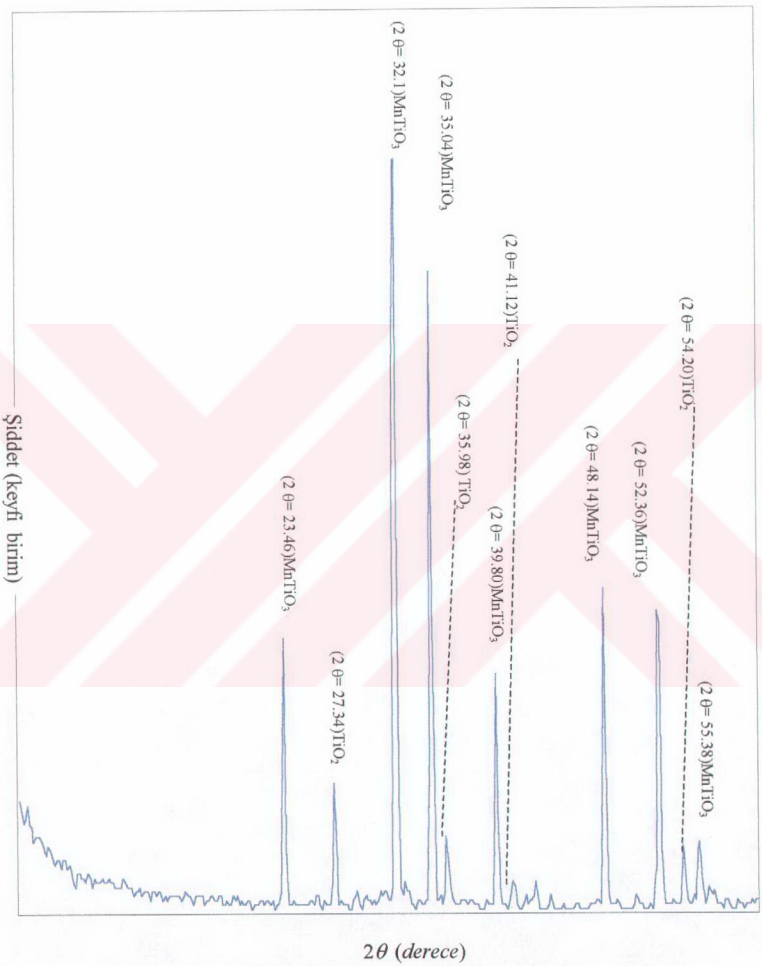

**Şekil 4.1.c.** $x = 0{,}85$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni.



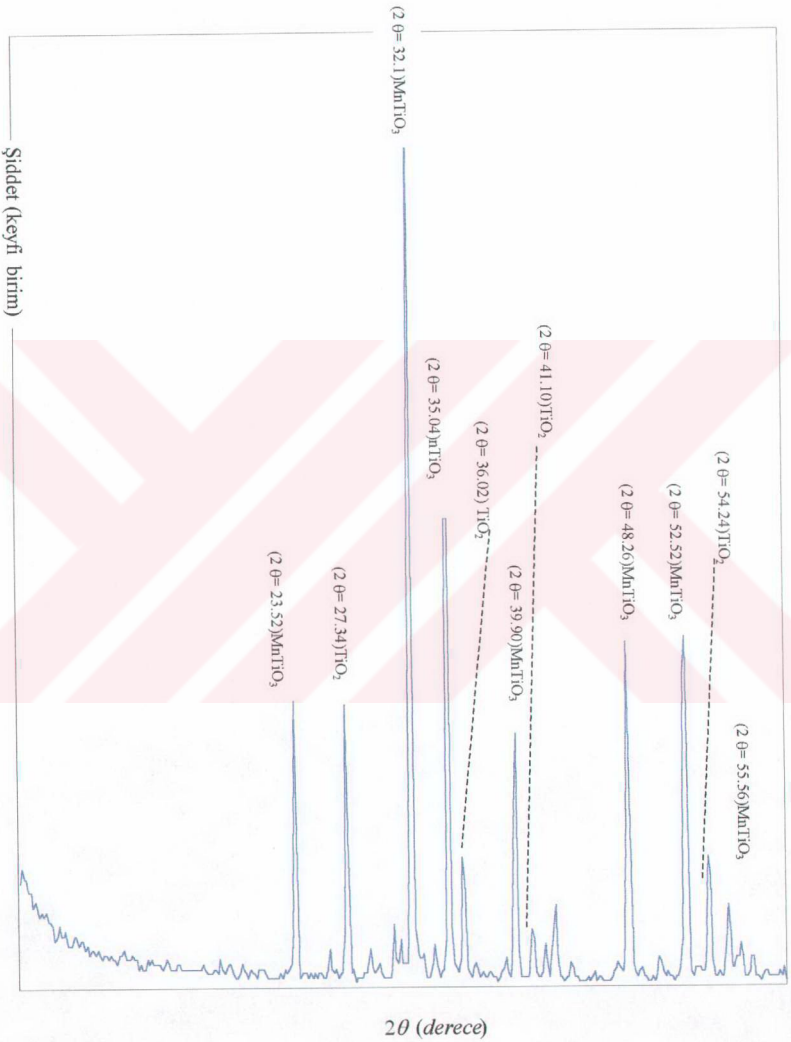

**Şekil 4.1.d.** $x = 0{,}80$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni.




**Şekil 4.1.c.** $x = 0,75$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni.




**Şekil 4.1.f.** $x = 0{,}70$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni.

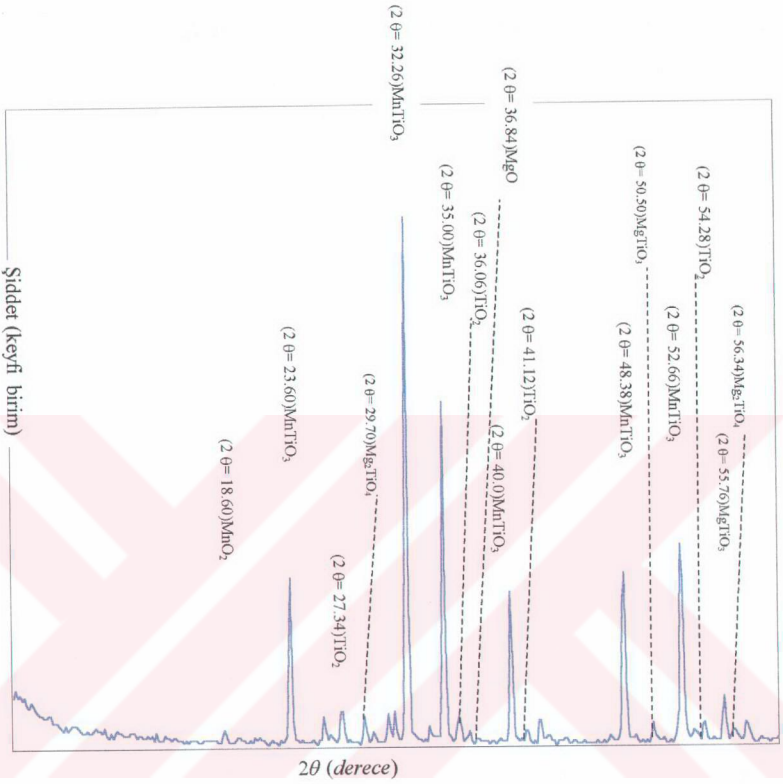



**Şekil 4.1.g.** $x = 0{,}65$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni.

$x$ konsantrasyonuna bağlı olarak hazırlanan örneklerden elde edilen $x$-ışınların kırınım desenlerinin birbirlerinden çok farklı olmadığı görülmektedir. Bu gerçekten yola çıkarak farklı $x$ değerlerinde elde edilen örneklerin, $x$ konsantrasyonuna bağlı olarak kristal yapılarında göze batan bir farklılık olmadığı söylenebilir. Bu da kristalografik olarak düşündüğümüzde, Mn ve Mg iyonlarının yer değişmeye açık olduğunu, yapısal ve elektronik olarak bir değişime neden olmadığı sonucunu doğurmaktadır. Buradan da iyonik yarıçaplarının ara yer atomu oluşumunda önemli olduğu görülmektedir.

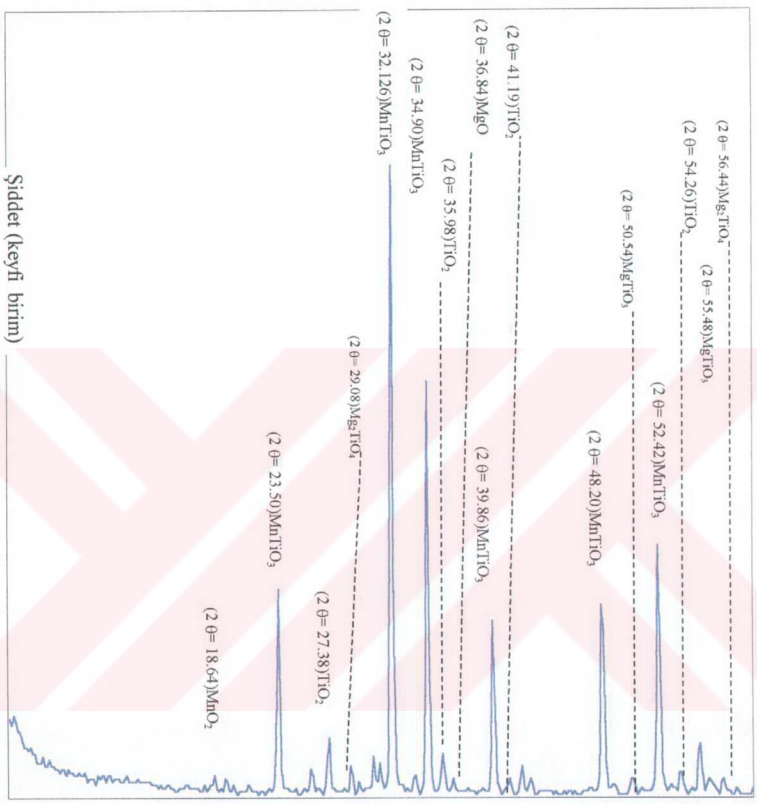
$x$- ışınları deseninde, şiddeti en büyük pikler, $2\theta = 32.121^{o}$ ve $2\theta = 34.88^{o}$ görülen $MnTiO_3$ fazına aittir. Bu piklerin şiddetinde, $x$ konsantrasyonuna bağlı olarak Mg miktarı arttığında azda olsa bir azalmanın olduğu görülmektedir. Artan Mn ile aslında $MnTiO_3$ fazının şiddetinin artması beklenir, fakat bu artış $MnTiO_2$'de gözlenmiştir. Buna benzer olarakta yapıda oluşan $TiO_2$ fazının piklerinin şiddetinde de çok az değişiklikler göze batmaktadır. $x$ konsantrasyonu 0.95 olduğunda $2\theta = 32.12^{o}$'de görülen $MnTiO_3$ fazına ait pikin şiddetinin tüm konsantrasyonlar içerisinde en büyük değere sahip olduğu bulunmuştur.

İkinci aşamada, altın folyoya sarılarak ısıl işlemlere tabi tutulan örneklerin $x$-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.1 (h), (ı), (i), (j), (k) de sergilendi. Bu örneklerin $x$-ışınlarında göze çarpan en önemli bulgu, yapı içerisinde Mg atomlarına ait fazların olmasıydı. Bu fazların görülmesiyle örneklerin altın folyoya sarılıp hazırlanması yönteminin daha iyi sonuçlar verdiği ve Mg atomlarının ısıl işlem esnasında difüzyon sağlanarak yapıdan tamamen uçmasının engellendiği sonucuna varılmıştır.

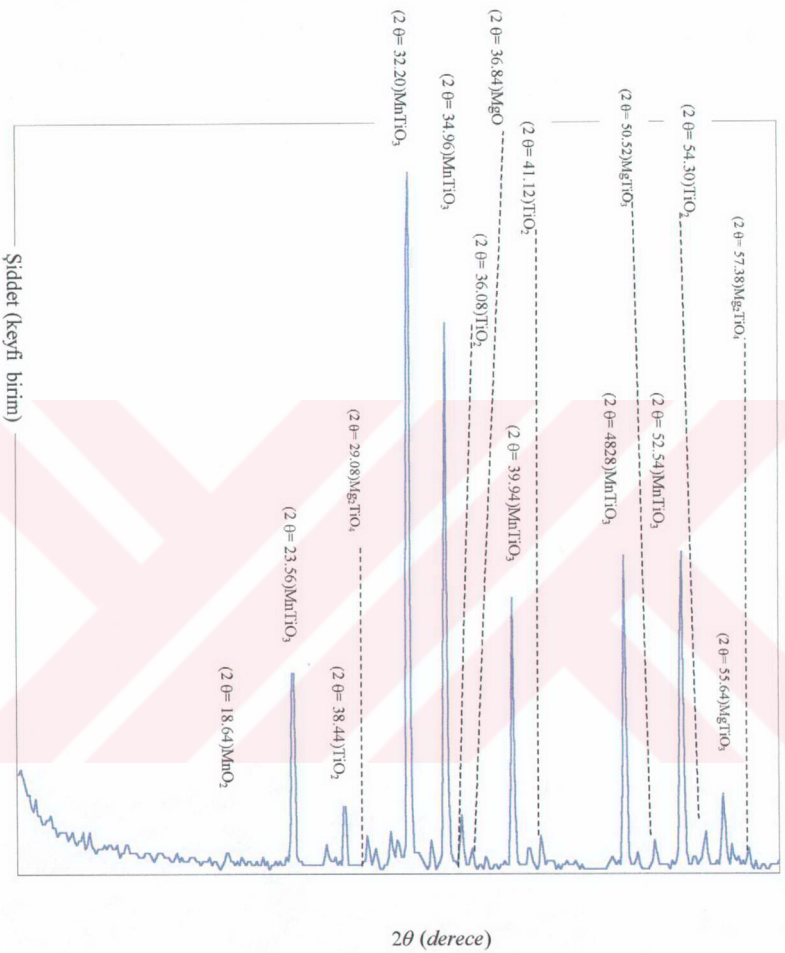



**Şekil 4.1.h.** $x = 0{,}90$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyoya sarılı).

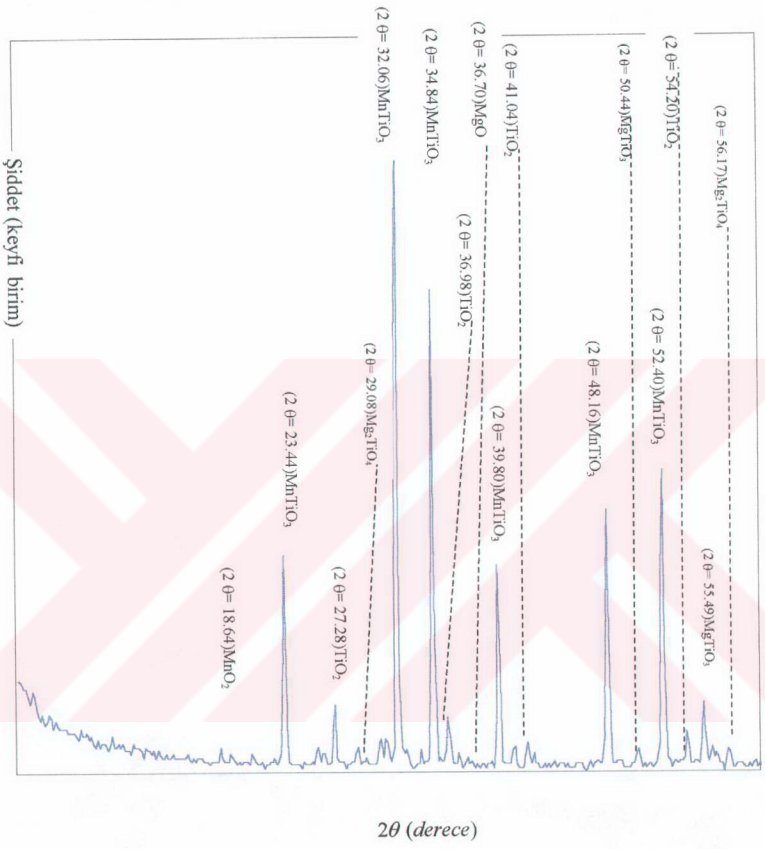
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



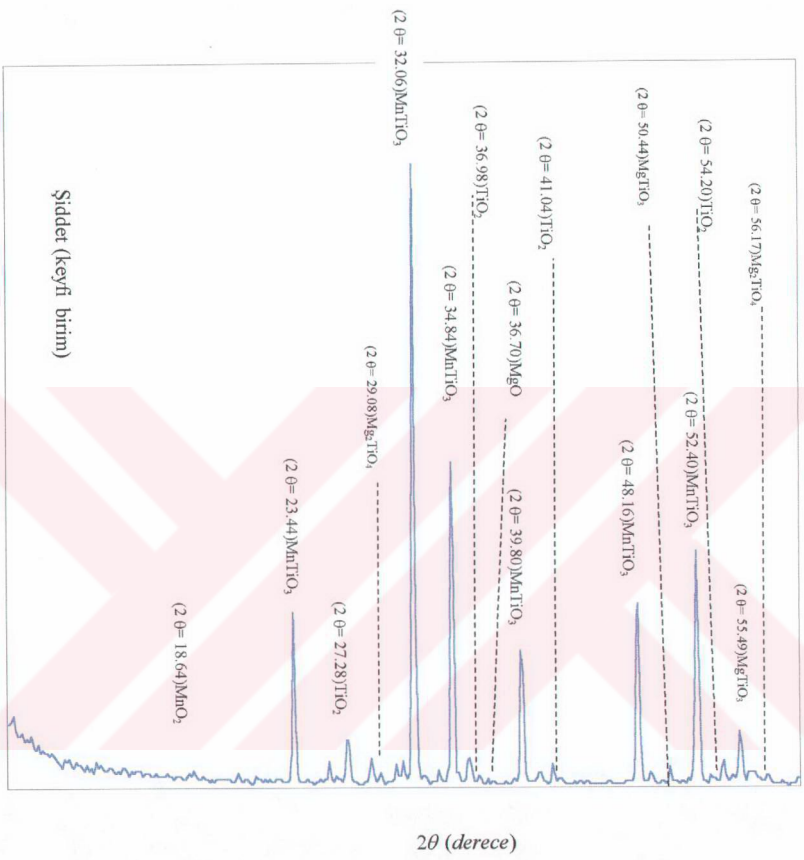

**Şekil 4.1.1.** $x = 0{,}85$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyoya sarılı).




**Şekil 4.1.i.** $x = 0{,}80$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyoya sarılı).




**Şekil 4.1.j.** $x = 0{,}75$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyoya sarılı).




**Şekil 4.1.k.** $x = 0{,}70$ için, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyoya sarılı).

Örnekler içerisinde, $MgTiO_3$ ve $TiO_2$ fazının yanısıra, $MnO_2$, $MgO$, $Mg_2TiO_4$, $MgTiO_3$ fazlarının da oluştuğu görülmektedir. Benzer şekilde tüm örneklerde en yüksek piklerin $2\theta = 32.26$ ve $2\theta = 35.00$ da görülen $MnTiO_3$ olduğu anlaşılmaktadır.

Bu örneklerin tamamında elde edilen fazlara ait piklerin şiddetlerinin folyosuz sisteme göre çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum Mg atomlarının yapı içerisinde var olmasından dolayı oluşan fazlardaki iyileşmeden kaynaklanmış olabileceği kanısına varıldı.

Tüm örneklerde $x$ konsantrasyonunun değişmesi ile oluşan kırınım desenlerinde çok küçük piklerin oluşması dışında yeni oluşan faz gözlenmemiştir. Yine benzer şekilde yapıda Mg atomlarının olmasına rağmen örneklerin hiçbirinde değişen $x$ konsantrasyonuna bağlı olarak kristal yapılarında göze batan değişiklikler olmamıştır.

X-ışınları kırınım desenlerinde $2\theta = 29{,}12$ civarında tüm $x$ konsantrasyonları için elde edilen fazlarda $MgO_2$ fazı gözlenmektedir. Bu pikin şiddetinin $x = 0.70$ değeri için en yüksek olduğu görülmektedir. Bu faz aynı zamanda $2\theta = 36.84$ değerinde de tüm konsantrasyonlar içerisinde $x = 0.70$ değeri ile şiddet olarak en yüksek değere ulaşmıştır.

$MgTiO_3$ fazının gözlendiği pikler tüm $x$ konsantrasyonları için yaklaşık olarak $2\theta = 50.50,\ 53.58,\ 55.76$ açılarında görülmektedir. Özellikle $2\theta = 55.76$ görülen bu faza ait pikin şiddeti diğerlerinden oldukça büyüktür. Konsantrasyonun değişmesiyle de bu faza ait pik şiddetinde göze batan bir değişiklik oluşmamıştır. Daha öncede belirtilen $x$ konsantrasyonun değişmesi ile kristal yapıda çok farklılık olmadığı yorumuyla da uyuşmaktadır.

$2\theta = 29.70$ ve $2\theta = 56.34$ derecelerinde ise farklı olarak $Mg_2TiO_4$ fazının varlığı gözlenmiştir. $2\theta = 56.34^o$ görülen faza ait pikin şiddetini $2\theta = 29.70^o$ de görülen faza ait piklerden daha büyük olduğu fakat değişen konsantrasyonlarla beraber piklerin şiddetinde değişmelerin olmadığı yine x-ışınları desenlerinden kolaylıkla görülmektedir.

Desenlerde Mg ye ait olan fazların oluşmasının, yapı içerisinde Mg atomlarının Mn atomlarıyla yer değiştirmesi ile oluştuğu sonucuna varıldı. Fakat bu yer değiştirme sonucunda kristal yapıda herhangi bir şekilde göze batan değişiklik olmamıştır ve kristal yapı oluşumu değişen $x$ konsantrasyonu devam etmiştir ve yabancı hiçbir faza rastlanmamıştır.

İki farklı yöntemle elde edilen desenlerde açıkça görülen bazı farklılıklar oluşmuştur. İlk yöntemde yapı içerisinde Mg atomuna ait bir pik olmamasına karşın, altın folyoya sarılıp elde edilen örneklerde Mg atomlarına ait farklı fazların oluştuğu görülmüştür. Bu oluşan piklerin $2\theta$ değerlerine bakıldığında bu atomların, Mn atomlarıyla yer değiştiği görülmüştür. 1. hazırlanan yöntemde $2\theta = 55.54^{o}$ görülen $MnTiO_3$ fazı, ikinci yöntemde görülmemiş fakat yerine $2\theta = 55.76^{o}$ de $MgTiO_3$ fazı oluşmuştur. Yine benzer şekilde $2\theta = 50.46^{o}$ görülen $MnTiO_3$ fazının yerine $2\theta = 50.50$ de $MgTiO_3$ fazı oluşmuştur. Desenler daha dikkatli incelendiğinde buna benzer sonuçlara rastlanmaktadır. Sonuç olarak yapı içerisinde bulunan Mg atomları, kristal yapı içerisinde Mn atomları ile yer değiştirip yeni bir yapı oluşturmuşlardır. Fakat bu yeni yapı özellik olarak diğerinin aynısıdır, tek farklılığı Mn yerine Mg olmasıdır.

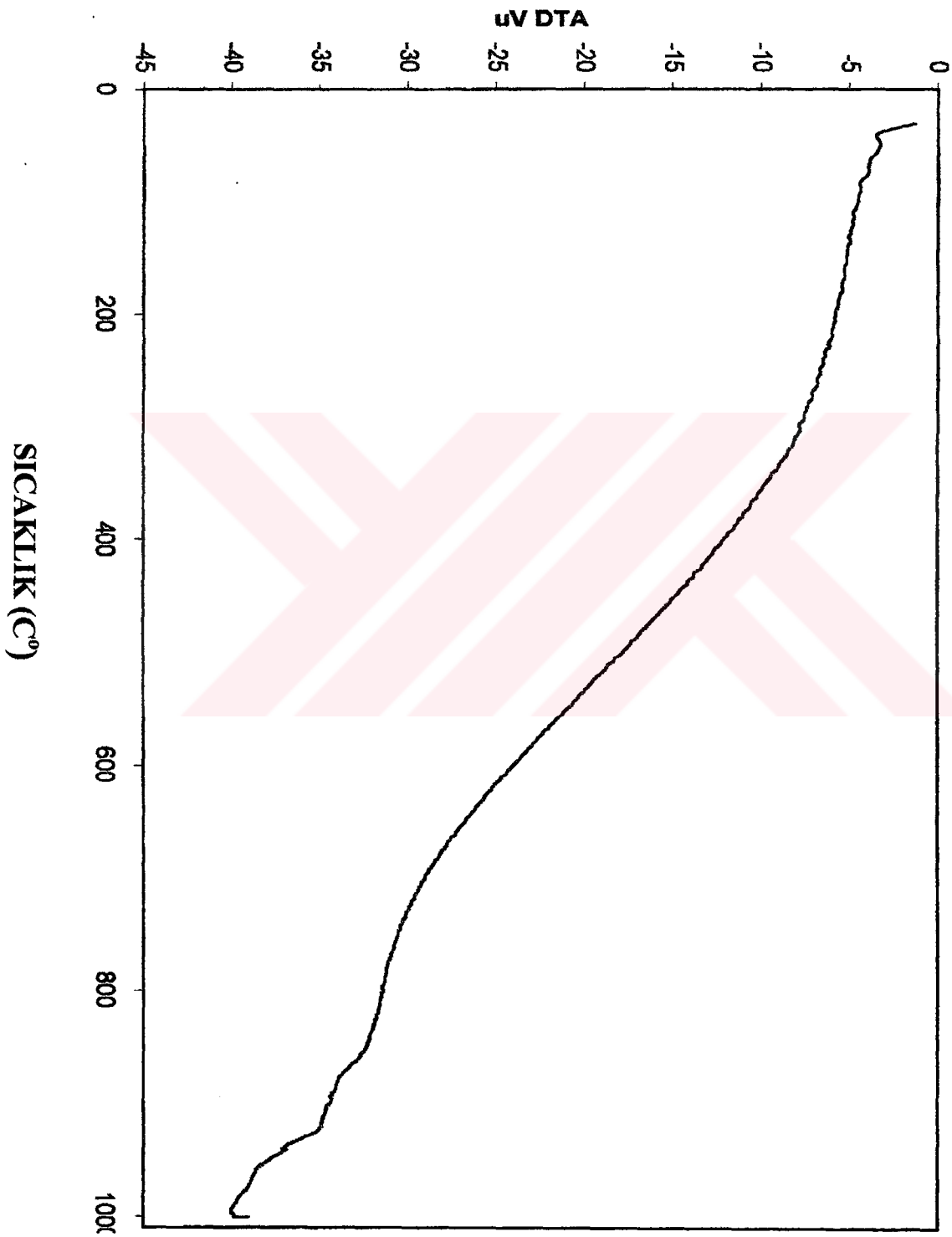
### 4.2. DTA Analizi

Kristalleşme kinetiklerinin incelenmesinde ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında termal analiz teknikleri büyük öneme sahiptir. Sistemdeki yapısal değişiklik ve kristal fazların oluşması sistemin ısı alışı veya verişi ile ilgilidir. DTA analizi 20 miligramlık toz örnek için 20 $^{o}C/_{dak}$ ısıtma hızında alındı. Şekil 4.2 $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ kompozisyonunda $x = 0{,}95$ değerine ait D.T.A eğrisini göstermektedir.

D.T.A eğrisinden görüldüğü gibi, 850-950 $^{o}C$ sıcaklık aralığında örnekte bir kristallenme başlangıcı görülmektedir. Çünkü eğim artmaktadır. Bu artış bize malzemenin yapısında yeni bir düzenlemenin oluştuğunu göstermektedir. Eğriden malzemenin erime sıcaklığına ait herhangi bir bilgi elde edilemedi. Çünkü malzemenin erime sıcaklığı, ölçüm yapan cihazın, ölçüm aralığının daha yukarısında kalmaktadır.

400-750 $^{o}C$ sıcaklık aralığında eğrinin eğimi oldukça fazla görülmektedir. Bu eğim bize, yeni bir faz oluşumu için önemli bir ipucu vermektedir. Bu yüzden ilk

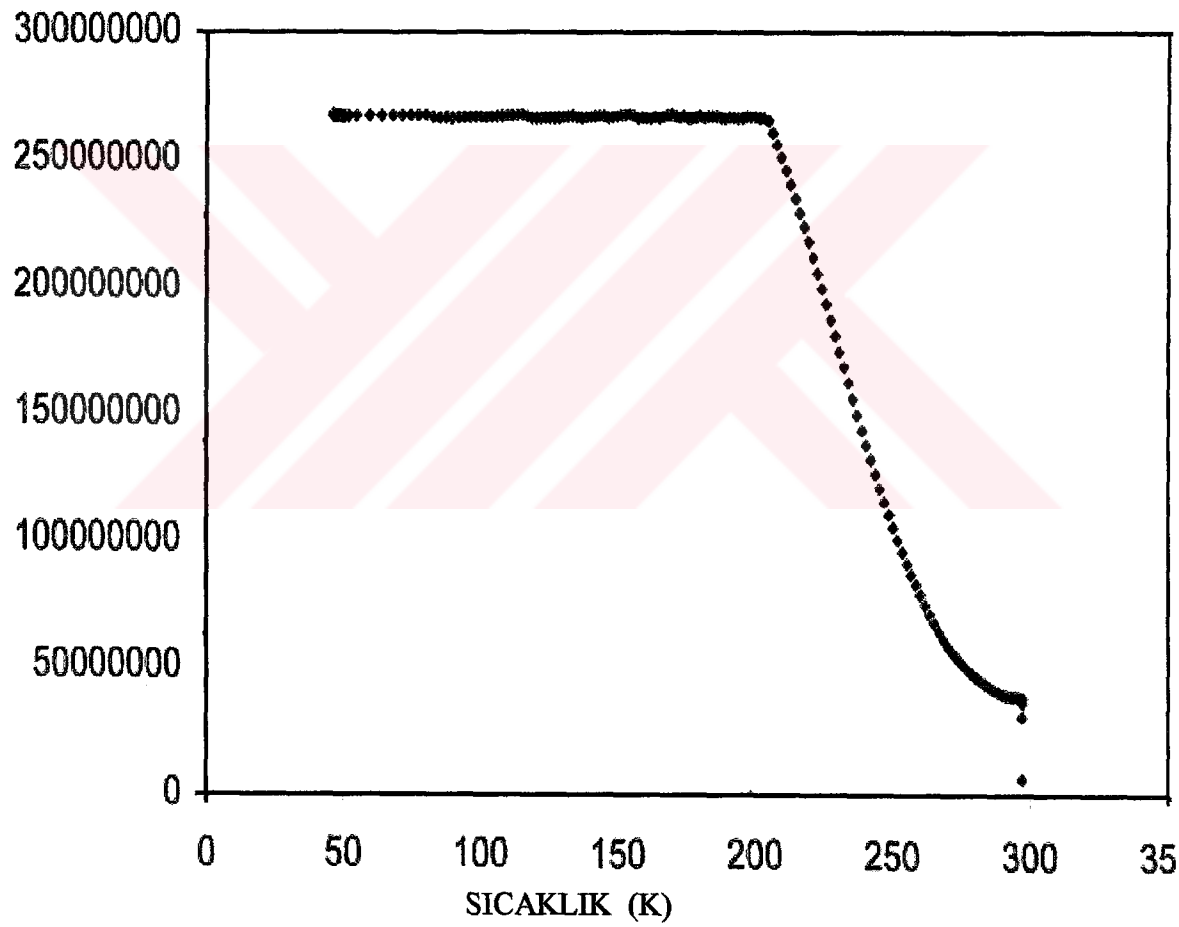
aşamada hazırlanan örneklerde Mg atomlarının yapıdan uzaklaşmasının bu sıcaklık aralığında oluşmuş olabileceği sonucuna varıldı.




**Şekil 4.2.** $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,95) örneğine ait D.T.A eğrisi.

### 4.3. R-T Ölçümü

$Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ kompozisyonunda $x = 0{,}95$ değeri için, malzemeye ait R-T grafigi Şekil 4.3. de verilmiştir. Malzeme 200 K 'e kadar normal bir direnç gösterirken, 200 K'den daha düşük sıcaklıklarda tam bir yalıtkan davranış göstermektedir. Örnek çok büyük dirence sahip olduğundan 40 K' nin altında cihaz örneğe ait herhangi bir değer kaydedememiştir.




**Şekil 4.3** $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,95) örneğine ait R-T grafiği.

## 4.4. SEM Analizi

950 °C' de 10 saat ısısal işleme tabi tutulan ve altın folyoya sarılarak hazırlanan $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ malzemesinde, $x=0.70, 0.80, 0.90$ değerleri için elde edilen örnekler için çekilen SEM fotoğrafları ve E.D.A.X şekil 4. 4 (a, b, c, d, e, f) de gösterilmiştir.

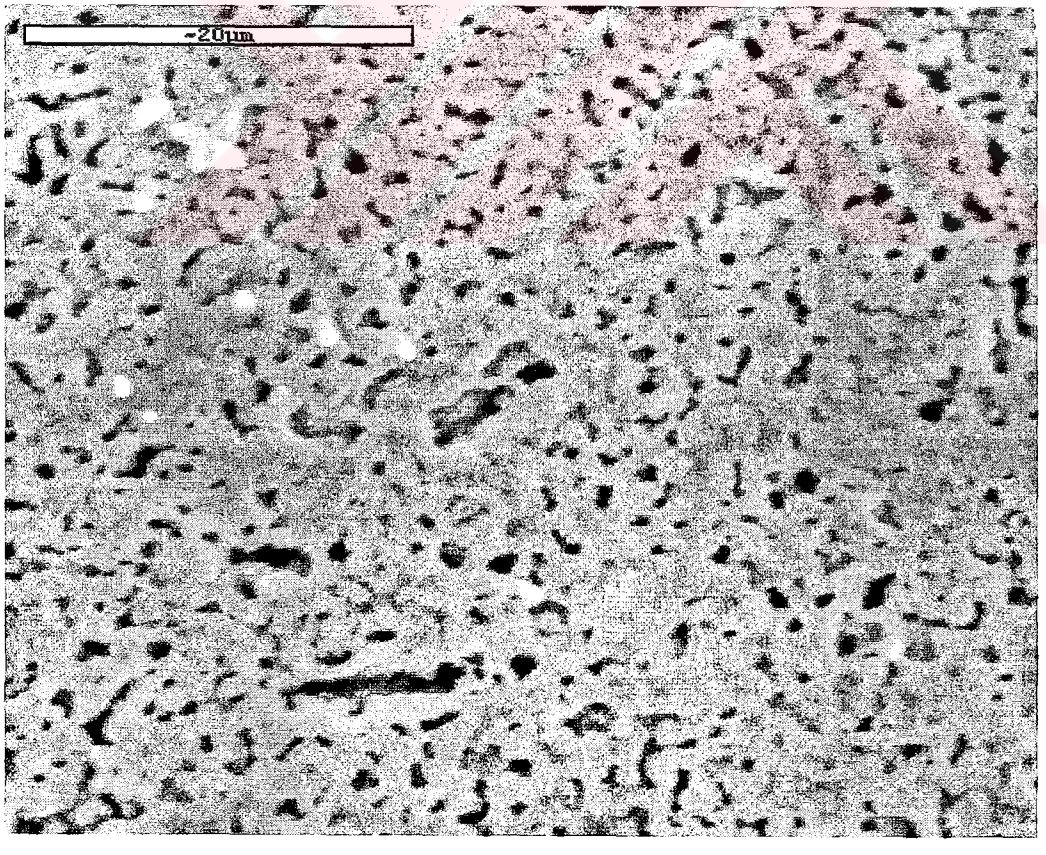
Her üç örnek içinde göze batan ilk şey, siyah boşlukların (prozite) varlığıdır. Bu boşlukların yapı içerisindeki magnezyum miktarı artışıyla fazlalaştığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak, ısısal işlem esnasında magnezyum atomlarının buharlaşmasından kaynaklanmış olabileceği kanısına varıldı. Prozitenin ortadan kaldırılması, seçilen kompozisyona, malzemeyi tavlama zamanına ve sıcaklığına, fırının sıcaklığının artma ve azaltma hızına, ortama ve malzemenin üretme tekniğine bağlıdır.

Her üç örnekte de koyu gri bölgelerin SEM fotoğraflarında baskın olduğu görülmektedir. Yapılan x-ray ve E.D.A.X analizleri sonucunda, bu bölgelerin *x*-konsantrasyonuna bağlı olarak malzeme içerisinde baskın olan $MnTiO_3$ fazından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu fazların çokluğu, gri bölgelerin miktarıyla doğru orantılı olarak değişmektedir.

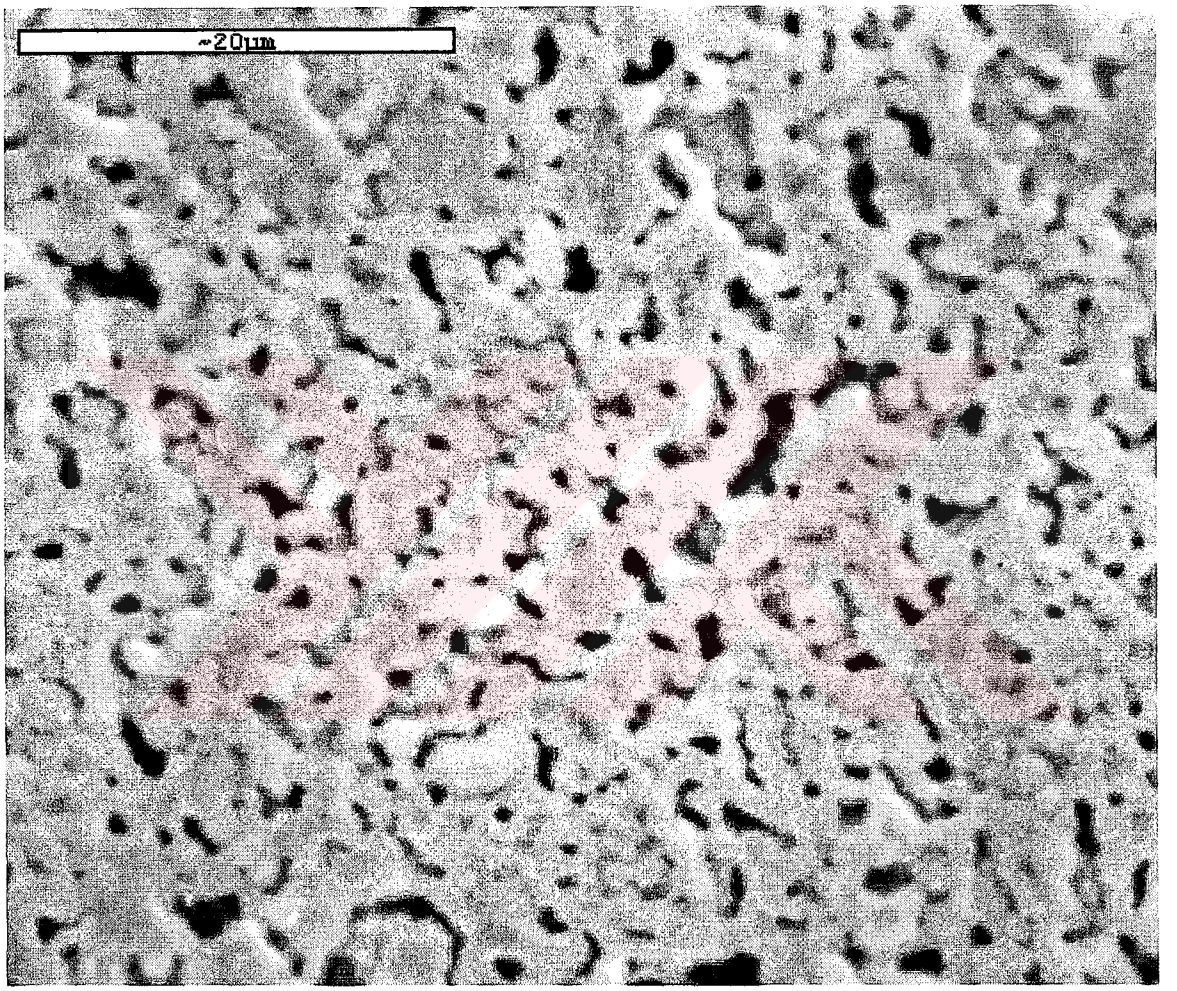
Örnekler içerisinde magnezyum miktarının fazla olduğu durumlarda, kristal yapı içerisindeki bu bölgelerin küçüldüğü gözlenmektedir. Ayrıca *x'* in büyüyen değerleriyle ise manganez atomlarının artması sonucunda, bu atomların Titanyum ve Oksijen atomlarıyla reaksiyona girerek daha sıkı bir kristal yapı oluşturdukları öngörülmektedir. Magnezyum miktarı az olan örneklerdeki gri bölgelerin büyük olması vizkositenin düşük olduğu sonucuyla ilişkilendirilmiştir. Çünkü ısısal işlemde vizkosite değeri düşük olduğunda kristalleşme daha kolay olmakta ve bunun sonucunda büyük ve geniş bölgeler oluşmaktadır. Yani, yapıya $MnTiO_3$ fazı hakimdir. $x=0.70$ değerli örnek için vizkositenin daha büyük olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü bu örneğe ait SEM fotoğrafında yapının küçük tanecikler halinde bölgeler şeklinde olduğu görülmektedir (siyah ve gri küçük bölgelere dikkat edelim).

Örnekler içerisinde düzgün ve homojen olmayan tanecik şekli ve büyüklüğü gözlenmektedir. Tabakalı kristal yapı tanecik içerisinde de tabakalı büyümeye neden olmaktadır. Malzemelerin içerisinde farklı konsantrasyonlara sahip tabakalar gözlenmiştir. Konsantrasyon farkının elemental bileşimleri farklı olan $MnTiO_3$, $TiO_3$, $MgTiO_3$ fazlarından kaynaklandığı söylenebilir.

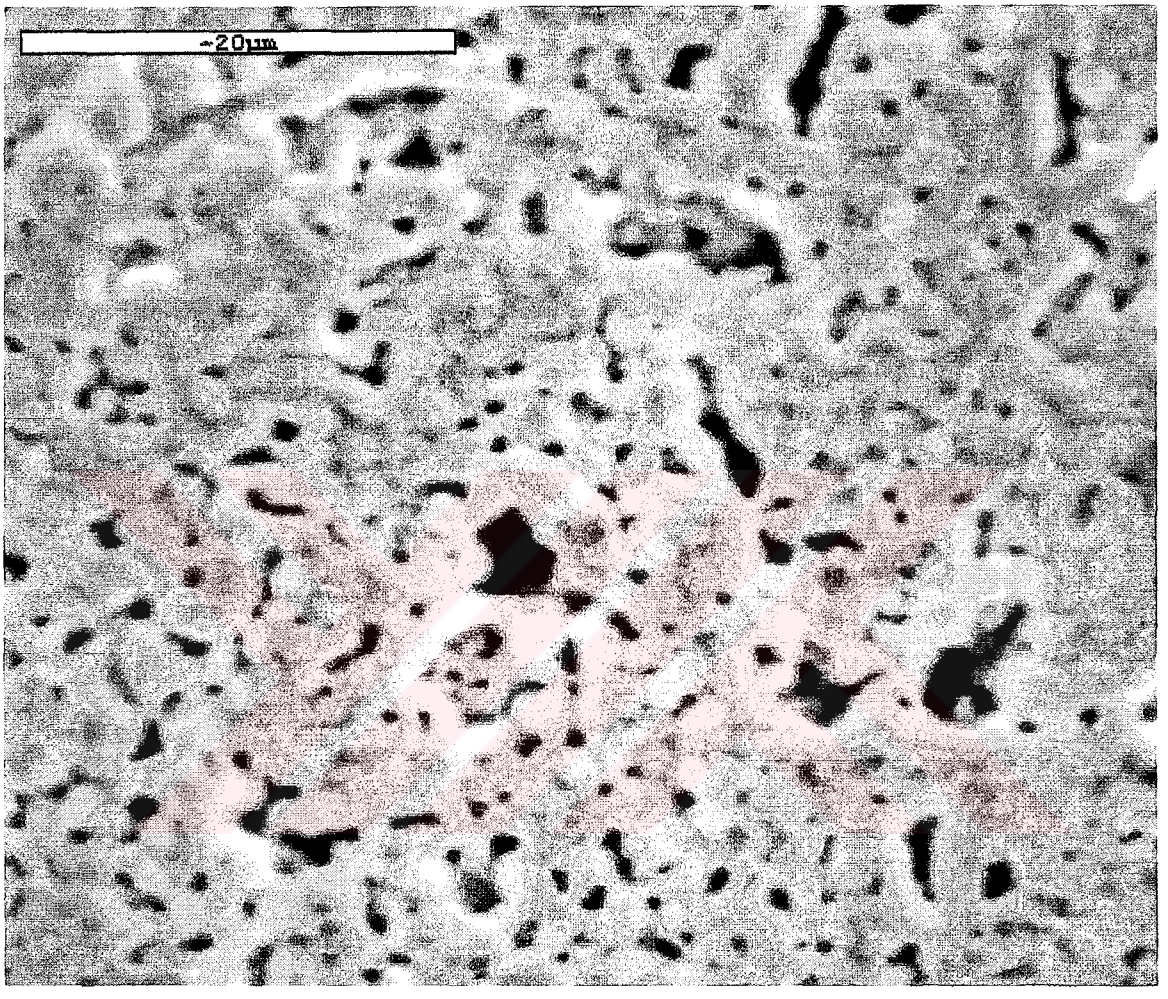
Sonuç olarak $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ malzemesine ait SEM fotoğrafları şunu göstermiştir ki, malzeme, gri, siyah ve beyaz olmak üzere başlıca üç bölgeden oluşmaktadır. Malzemede büyük gri bölgeler yoğunlukta olup bunlar, EDAX analizinden de anlaşılacağı gibi, malzemeye hakim olan $MnTiO_3$ fazlarına ait bölgelerdir. Küçük siyah tanecikler halindeki bölgeler ise prozite olarak değerlendirilirken, az sayıdaki beyaz tanecikler halindeki bölgeler Mg atomlarıdır. Yine EDAX analizinden anlaşıldığı gibi tüm $x$ değerleri için $MnTiO_3$ fazı yapıya hakimdir.



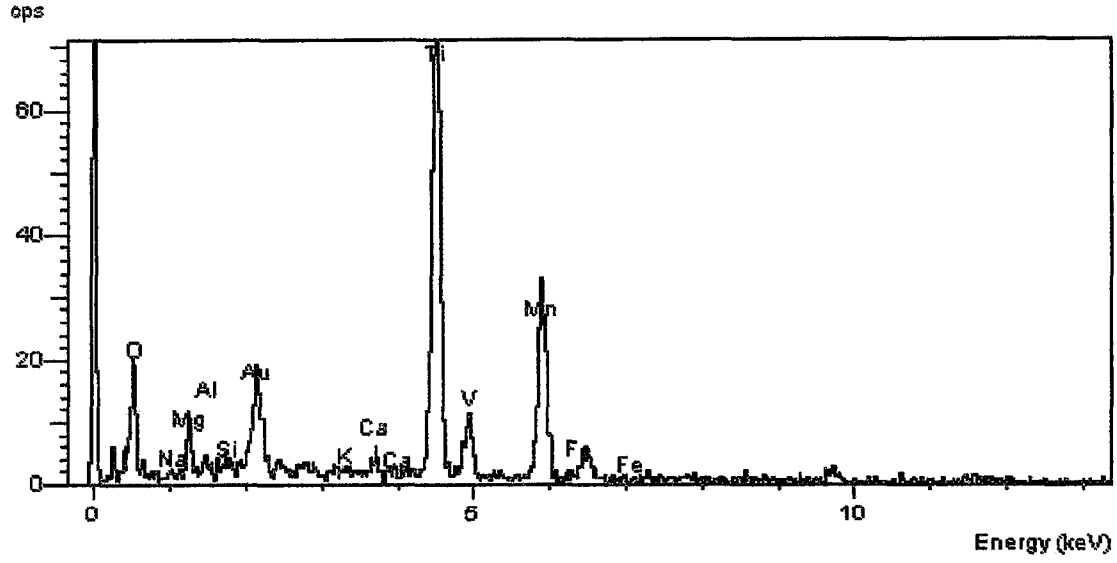

**Şekil 4.4.a.** 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,70) örneğine ait SEM fotografı.



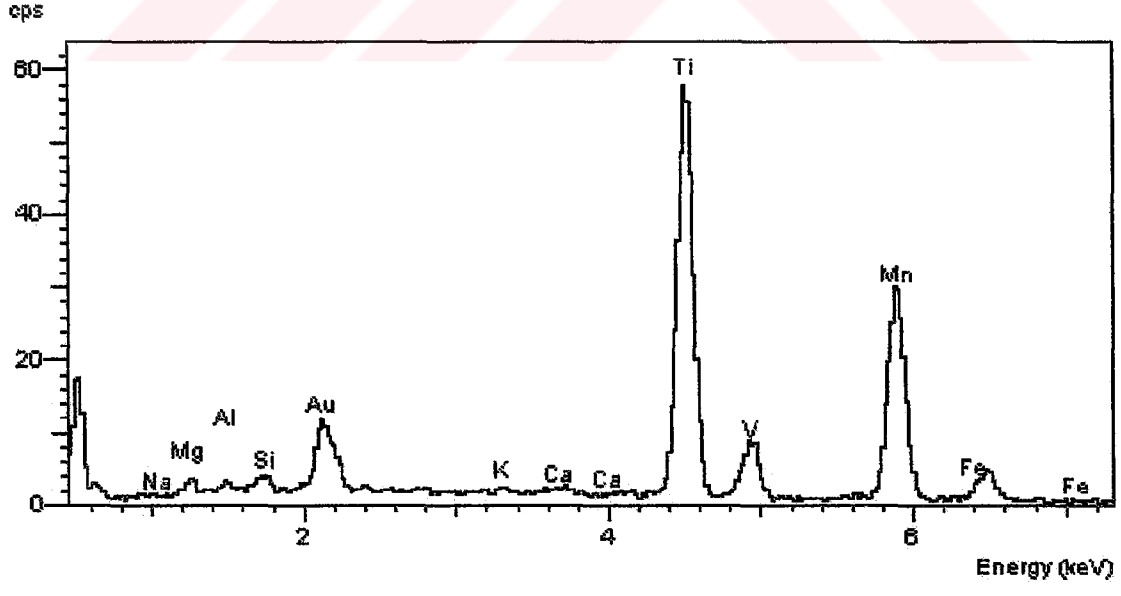

**Şekil 4.4.b.** 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,80) örneğine ait SEM fotografı.




**Şekil 4.4.c.** 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,90) örneğine ait SEM fotografı.



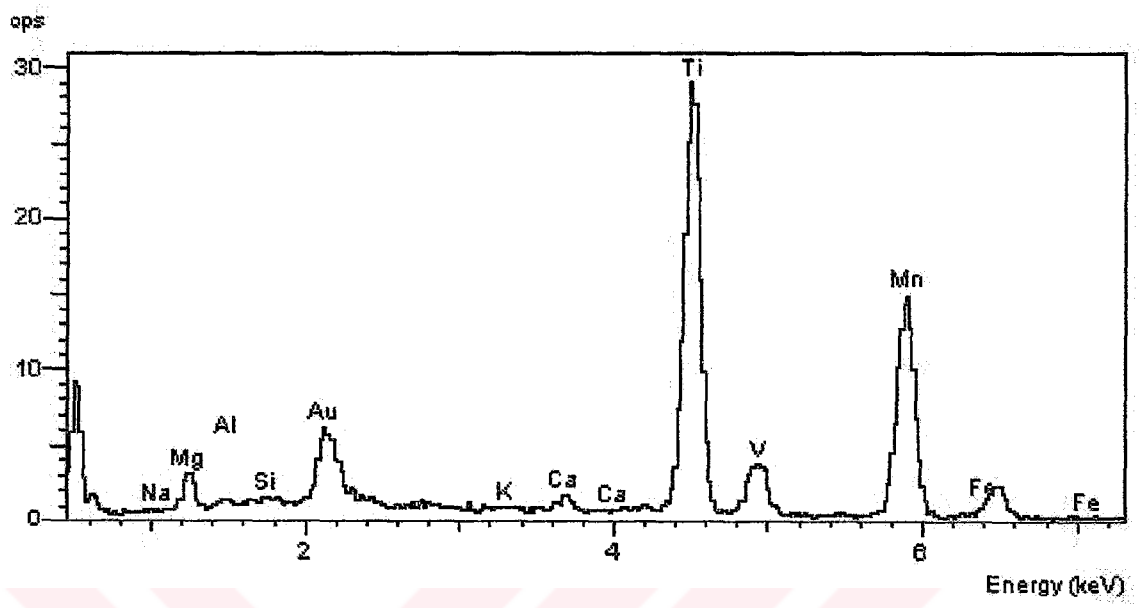

**Şekil 4.4.d.** 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,70) örneğine ait EDAX analizi.




**Şekil 4.4.e.** 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,80) örneğine ait EDAX analizi.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ




**Şekil 4.4.f.** 10 saat sinterlenen $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x$=0,90) örneğine ait EDAX analizi.

# 5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

## 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğinin $x = 0.95, 0.90, 0.85, 0.80, 0.75$ 0.70, 0.65, 0.60 (altın folyosuz) ve $x = 0.90, 0.85, 0.80, 0.75, 0.70$ (altın folyolu) değerleri için örneklerin elektriksel ve yapısal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için DTA, R-T, *X*RD ve SEM analizleri yapılmıştır.

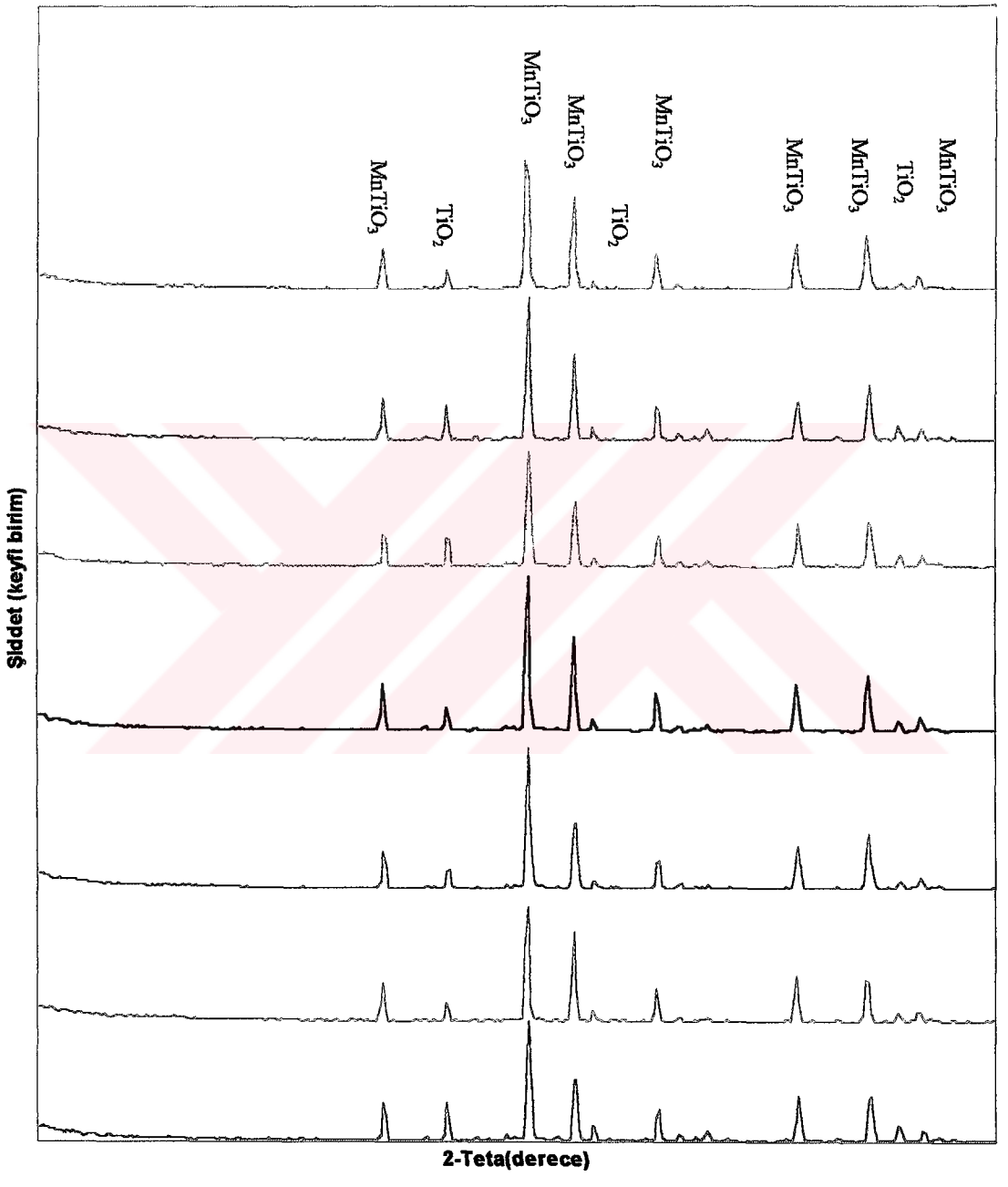
$Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğinin $x = 0.95$ değerinde örneğe ait DTA eğrisi bir önceki Bulgular ve Tartışma kısmında (Bölüm 4 de) verilmiştir. Bu eğride kristalleşme sıcaklığı ile ilgili olarak 800-1000 $^oC$ sıcaklık aralığında geniş bir bölge ortaya çıkmaktadır. Buda bize kristalleşmenin bu malzeme için yavaş olduğuna dair ip uçları vermektedir. Yani sistemin termodinamik dengeye ulaşması zaman almaktadır.

Direnç ölçüm sonuçları için yine bir önceki bölümdeki eğriye bakarak şunu söyleyebiliriz ki malzeme düşük sıcaklıklarda çok yüksek ohm mertebesinde bir dirence sahiptir. Yani malzeme yalıtkan fazları oldukça fazla miktarda içermektedir. *x*' in değişik değerleri içinde bu direnç değerinin çok yüksek olacağı tahmin edilmektedir. Çünkü *x*' in değişik değerlerinde malzeme yapısal olarak çok fazla bir değişim göstermemiştir.

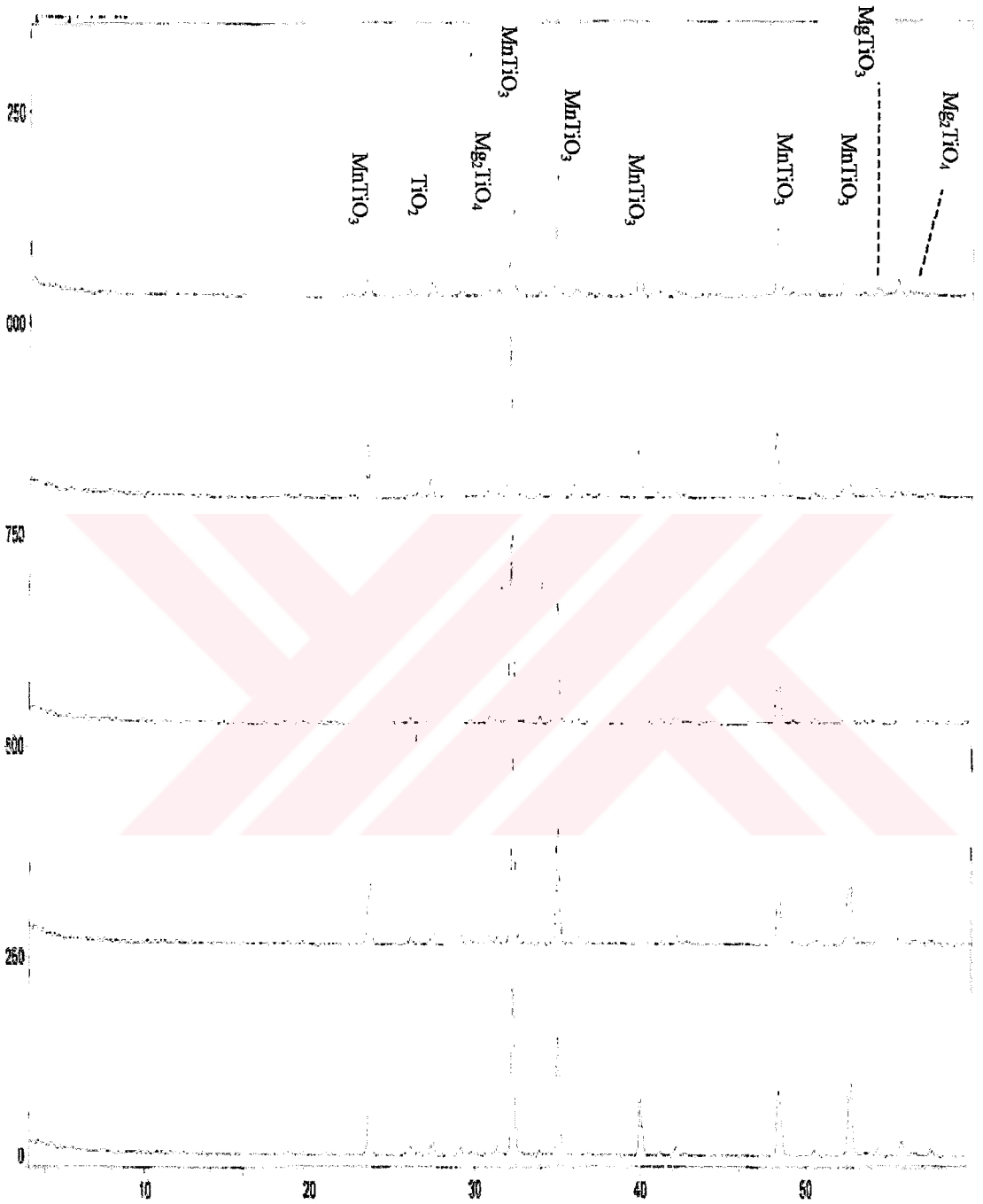
$Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait *X*RD sonuçlar altın folyolu sistem ve altın folyosuz sistem olarak iki ayrı kısımda detaylı olarak bir önceki bölüm olan Bulgular ve Tartışma kısmında incelenmiştir.

Bu çalışmada her iki sistemde de göze çarpan en önemli sonuç, Mg atomlarının varlığıyla ilgilidir. Folyosuz sistemde bu atoma ait hiçbir bileşiğin pikine rastlanmamakla beraber (şekil 5.1), altın folyoya sarılarak yapılan örneklerde Mg atomuna ve bu atoma ait bileşiklerin piklerine rastlanmıştır (şekil 5.2). Bu sonuçtan yola çıkarak folyoya sararak elde edilen örnekler içerisindeki magnezyum atomları bileşikten buharlaşmak yerine difuzyon yoluyla tekrar bileşiğin içerisine girmiş olabileceği sonucuna varıldı.

Ayrıca magnezyum miktarının artması ile yapıda hemen hemen hiç değişikliğin olmaması sistemde Mn yerine eklenen Magnezyumun, Mn' ın yerine




**Şekil 5.1.** Tüm $x$ değerleri için üst üste bindirilen, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyaya sarılmamış örnekler için).




**Şekil 5.2.** Tüm $x$ değerleri için üst üste bindirilen, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ bileşiğine ait $x$-ışınımı kırınım deseni (altın folyoya sarılmış örnekler için).

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON

rahatlıkla difuz olduğunun da bir göstergesidir. Bu durumda, bağ kordinasyonu bozulmamaktadır ve sistem sürekliliğini korumaktadır denilebilir.

Bununla birlikte folyosuz sistemde oluşan faz ağırlıklı olarak $MnTiO_3$ fazıdır, ve bu faz değişik açı değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Bu da bileşik için ana fazın $MnTiO_3$ olduğunu göstermektedir. Ayrıca bileşikteki $x$ değerinin değişmesiyle bu faz ana faz olma özelliğini korumuştur ve fazların şiddetinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum şekil 5.1. de görülmektedir.

Folyolu sistemde ise ana yapı yine $MnTiO_3$ olmasına rağmen hazırlama yönteminin sonucu olarak magnezyum atomu ve buna ait bileşiklerin piklerine rastlanmıştır. Bununla beraber kristal yapıda çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durumda şekil 5.2 de açıkça görülmektedir

Yine bu çalışmada kristal yapıya ait önemli bir sonuçta, yapılan *X*RD analizlerinde $MnMgTiO_3$ fazına rastlanmamış olmasıdır. Bunun nedeni olarak malzemenin sinterleme sıcaklığının ve süresinin bu çalışmadakinden daha yüksek değerlerde olabileceği tahmin edilmektedir. Yani kristalleşme sıcaklığı 1000 $^oC$' nin üzerinde bir değerde olabilmektedir. Zaten yapılan DTA analizi sonucunda 1000 $^oC$ kadar olan ölçüm aralığında malzemenin erime sıcaklığına ait herhangi bir endotermik pikin gözlenmemiş olması bu sonucun bir göstergesidir.

## 5.2. Öneriler

Bu çalışmada katıhal toz yöntemiyle hazırlanan $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ numunesinin farklı $x$ değerlerindeki birtakım yapısal özellikleri incelenmiştir. Bunun için DTA, R-T, *X*RD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Bundan sonraki yapılabilecek çalışmalarda $x$ değerlerinin aralığı $x = 0.50$ ve $x = 0.95$ olmak üzere, farklı frekans değerlerinde yaklaşık 15-325 K sıcaklık aralığında malzemenin düşük-alan ac- harmonik duygunlukları, DC. magnetik ölçümleri yapılabilir. Bu ölçüm sonuçlarında yapılacak analiz sonuçlarından malzemeye ait faz diyagramı elde edilerek, faz geçişleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu faz geçişleri bize malzemenin hangi oranlarda, hangi tip magnetik özellik gösterdiğini belirtmesinin yanı sıra, bu geçişlere ait kritik sıcaklıkları hakkında da bilgi verecektir.

Ayrıca yapılacak ileri çalışmalarda, $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$ malzemesinde Mn yerine Fe elementi eklenerek, iki bileşiğin özellikleri kıyaslanabilir ve bu yeni malzemenin özellikleri de tespit edilebilir.

## KAYNAKLAR


ABDUL-RAZZAQ, W. and KOUVEL, J.S., 1987. Phys. Rev. B, 35, 1764.

CHİKAZAWA, S., YOUCHUNAS, Y.G., and MİYAKO, Y., 1980. J. Phys. Soc. Jpn. 49: 1276.

FUKAYA, A., ITO, A., NAKAJİMA, K., KAKURAİ, K.,1999. Magnetic phase diagram of the diluted antiferromagnet $Mn_{0,81}Mg_{0,19}TiO_3$ in the field-temperature plane. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60: 1241-1243.

KATO, H., IWAİ, K., ITO, A., NAKAGAWA, Y., 1995. Spin-glass-like behavior in the diluted antiferromagnet $Fe_xMg_{1-x}TiO_3$ near the percolation concentration. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 140-144: 1801-1802.

KATO, T., BİNEK, C., PETRACİC, O., ve ark., 2001. Transverse magnetism of the diluted antiferromagnet $Fe_{1-x}Mg_xBr_2$ ($x \approx 0,15$). Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 226-230: 618-620.

KITTEL, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul, 434s.

LEVY, L.P., 1988. Phys. Rev. B 38: 4963.

MONTENEGRO, F.C., REZENDE, S.M., and COUNTİNKO-FİLLP, M.D., 1988. J. Appl. Phys. 63: 3755.

ÖZÇELİK, B., 1990. Bazı Magnetik Maddelerin A.C. Alanda Ölçülen Lineer Olmayan Duygunlukları. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, 121s.

ÖZÇELİK, B., KIYMAÇ, K., VERSTELLE, J.C., van DUYNEVELDT, A.J., and MYDOSH, J.A., 1992. Condens Matter. J. Phys, 4: 6639.

_____, 1992. Condens Matter. J. Phys, 4: 5801.

ROSALES-RİVERA, A., FERREİRA, J.M., MONTENEGRO, F.C., RAMOS, C.A., 2001. Magnetic behavior of the diluted antiferromagnet $Mn_{0,39}$ $Zn_{0,61}F_2$ at strong fields. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 226-230: 1343-1345.

TOBO, A., FUKAYA, A., ITO, A., MOTOYA, K., 1995. Concentration-temperature phase diagram of the diluted antiferromagnet $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 140-144: 1537-1538.

TOBO, A., ITO, A., MOTOYA, K., 1996. Magnetic Property and Phase Diagram of the Diluted Antiferromagnet $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$. Journal of the Physical Society of Japan, 65(7): 2249-2258.

TOBO, A., and ITO, A., 1998. Linear and Nonlinear ac-Susceptibilities of the Spin-Glass and Reentrant-Spin-Glass $Mn_xMg_{1-x}TiO_3$. Journal of the Physical Society of Japan, 67(1): 297-301.

TODATE, Y., ISHİKAWA, Y., TAJİMA, K.,TOMİYOSHİ, S., and TAKE, H., 1986. J. Phys. Soc. Jpn. 55: 4464.

YAMAUCHİ, H., HİROYOSHİ, H., YAMADA, M., WATANABE, H., and TAKAİ, H., 1983. J. Magn. Mater, 31-34: 1071.

ZEREN, M.A., 1998. Atomlar Moleküller. Birsen Yayınevi, İstanbul, 566s.

## ÖZGEÇMİŞ

06. 01. 1978 yılında Adana'da doğdu. İlk, Orta, Lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 1995 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 1999 yılında mezun oldu. 2000 yılında Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Aynı yıl fizik bölümünün açmış olduğu araştırma görevlisi sınavını kazandı. Halen fizik bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ