ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur NANE

$Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2009

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Onur NANE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez ..../...../2009 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza……..	İmza……..	İmza……..
Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK	Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV	Doç. Dr. Selçuk KERVAN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu Çalışma Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2008YL32

- **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

$Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Onur NANE

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
Yıl **:** 2009, **Sayfa:** 47
Jüri **:** Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
: Doç. Dr. Selçuk KERVAN

Bu çalışmada, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin fiziksel özellikleri araştırıldı. Bu çalışmadaki bileşikler x= 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 için ark fırınında hazırlandı ve toz haline getirilerek XRD ve AC alınganlık ölçümleri yapıldı. Elde edilen veriler analiz edilerek, bileşiklerin x'in değişimine bağlı yapısal ve manyetik karakterizasyonu yapıldı.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak RTB ile aynı yapıdaki manyetik malzemelerle ilgili bir literatür taraması ve bu malzemelerin yapısal ve manyetik özelliklerini içeren temel kavramlar verildi. Diğer kısımlarda ise $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin kristal yapısı ve manyetik özellikleri incelendi ve deneysel sonuçlar yorumlandı.

Anahtar Kelimeler: Manyetik malzemeler, X-ışını analizi, AC alınganlık.

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ COMPOUNDS

Onur NANE

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor : Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
Year : 2009, **Pages:** 47
Jury : Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
: Assoc. Prof. Dr. Selçuk KERVAN

In this study, pyhsical properties of $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ compounds were investigated. In this study the compounds with x= 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 were prepared by arc melting process. Then the XRD and AC susceptibility measurements have been performed on the samples. The structures and magnetic properties depending on x concentrations have been analyzed by using obtained data.

In this thesis, firstly, the literature about magnetic materials which have the same structure with RTB and the fundamental concepts including the structure and magnetic properties of these materials have been summarized. Secondly, the crystal structure and magnetic properties of $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ compounds were investigated and finally the results were concluded.

KeyWords: Magnetic materials, X-ray analysis, AC susceptibility.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam sırasında, tez konumun seçiminde ve bilimsel yeteneklerimin geliştirilmesinde, bana maddi ve manevi imkanlar sunan ayrıca her ihtiyaç duyduğumda değerli vaktini, bilgi ve önerisini paylaşan tez danışmanım sayın Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK' e sonsuz teşekkürler.

Verdikleri değerli yardımlar ve deneysel ölçüm imkanları için Nevşehir Üniversitesi öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Selçuk KERVAN' a, İnönü Üniversitesi öğretim üyesi sayın Prof. Dr. M. Eyüphan YAKINCI ve grubuna, Karadeniz Teknik Üniversitesi öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ekrem YANMAZ ve grubuna, Ankara Üniversitesi öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ali GENCER ve gurubuna teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında hep yan yana olduğum grup arkadaşım Nilay KANTARCI ve her türlü yardımından dolayı Öğr. Gör. Hasan AĞIL' a teşekkürler. Tüm desteğini her zaman arkamda hissettiğim Fulya KARAÇORA' ya sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ.....I
ABSTRACT.....II
TEŞEKKÜR.....III
İÇİNDEKİLER.....IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....VI
1.GİRİŞ.....1
1.1. X-ışını yoz kırınımı.....2
1.1.1. X-ışını toz kırınım analizi.....4
1.2. Manyetik özellikler.....7
1.2.1. Diyamanyetizma ve Paramanyetizma.....8
1.2.2. Ferromanyetizma.....10
1.2.3. Antiferromanyetizma.....11
1.2.4. Manyetik Maddelerin Sıcaklık Bağımlılıkları.....12
1.2.5. Histerisiz Eğrisi ve Manyetik Özellikler.....16
1.2.6. Geçirgenlik.....17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....20
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....25
3.1. Örneklerin Elde Edilmesi.....25
3.2. X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri.....26
3.3. Manyetik Alınganlık Ölçümleri.....27
4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR.....29
4.1. Giriş.....29
4.2. X- ışını kırınım analizi.....30
4.3. Manyetik özellikler.....40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....43
KAYNAKLAR.....44
ÖZGEÇMİŞ.....47

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Kırınım metotları……..…… .2

Çizelge 4.1. $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerine ait ‘a ve c’ örgü parametreleri,
V birim hücre hacmi ve c/a değerleri……..……...…….38

Çizelge 4.2. $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin AC alınganlık T_c ve dönüm noktaları.....42

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. X-ışınlarının bir kristalin düzlemlerinden kırınımı……..….3
Şekil 1.2. Aralarında a) 0, b) $l/2$, c) $l/4$ faz farkı olan aynı dalga boyuna ve genliğine sahip iki dalganın üst üste gelmesi……..….4
Şekil 1.3. Paramanyetik (a) ve Diyamanyetik (b) maddelerin tipik Mıknatıslanma eğrileri……...9
Şekil 1.4. Ferromanyetik madde de mıknatıslanma işlemi…….….10
Şekil 1.5. Ferromanyetik madde de mıknatıslanma işlemi…….….11
Şekil 1.6. Duygunluğun tersinin sıcaklığa göre değişimi (a) antiferromanyetik, (b) paramanyetik ve (c) diamanyetik düzen…….13
Şekil 1.7. Doyum mıknatıslanmasının T_C değerinin altında ve Duygunluğunun tersinin T_C değerinin üzerindeki grafikleri (a) ferromanyetik ve (b) ferrimanyetik düzen…….14
Şekil 1.8. Tipik bir histerisiz eğrisi ve bu eğriden elde edilecek nicelikler…….16
Şekil 1.9. Birinci bölgede tipik bir histerisiz……..….18
Şekil 1.10. Farklı iki materyal için histerisiz eğrileri……..…19
Şekil 3.1. Edmund Bühler-MAM 1 ark fırını ……..……..….25
Şekil 3.2. Örneklerin üretilmesinde kullanılan deneysel düzenek……..26
Şekil 3.3. Kapalı devre soğutuculu Lake Shore 7130 AC alınganlık ölçer çalışma şeması……...27
Şekil 4.1. RNiB bileşiğinin kristal yapısı……....29
Şekil 4.2.a. x = 0 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni…….31
Şekil 4.2.b. x = 0.2 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni……..32
Şekil 4.2.c. x = 0.4 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni……..33
Şekil 4.2.d. x = 0.6 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni……..34
Şekil 4.2.e. x = 0.8 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni……..35
Şekil 4.3. Tüm x değerleri için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait üç boyutlu x-ışını kırınım deseni……....36
Şekil 4.4. $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerine ait a, c, V değerlerinin x'e göre değişimi…….37
Şekil 4.5. Tüm x değerleri için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait FULLPROF

programı ile yapılan prof.u analizleri……...……...39
Şekil 4.6. Değişen sıcaklığa karşı $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin
AC alınganlık ölçümleri…….....….40
Şekil 4.7. Değişen sıcaklığa karşı $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin
AC mutlak alınganlık grafikleri……..41
Şekil 5.1. Tb elementinin H_{AC}= 40A/m ve f= 1KHz
değerlerindeki manyetik alınganlığı…….....…43

1. GİRİŞ

Endüstriyel ve teknolojik uygulamaları, günümüzde baş döndürücü bir hıza ulaşan manyetik malzemeler hakkında çok yoğun bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Her geçen gün farklı atomik yapılardaki manyetik malzemelerin, manyetik alan altında birbirinden farklı ama sadece kendilerine özgü olmayan davranışları incelenmekte ve bu malzemeler teknolojik uygulamaları açısından karekterize edilmektedir. Manyetik malzemeler geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu malzemeler birçok elektrik ve elektronik devresi elemanlarının üretiminde yer almaktadır. Ayrıca elektrik motorlarında, elektromıknatıslarda, manyetik ayrıştırıcılarda, ses, görüntü ve bilgi kayıt eden cihazlarda kullanılmaktadır. Yapılan son çalışmalarda, bor tabanlı manyetik malzemelerin gösterdiği manyetik özellikler, ayrı bir ilgi ve merak konusu oluşturmaktadır. Yüksek teknolojik potansiyele sahip olduğu düşünülen bu bor esaslı manyetik malzemeler farklı atomik yapıda ve kombinasyonlarda, ilginç elektriksel ve manyetik davranışlar göstermektedir.

Dünya bor rezervlerinin %72 si ülkemizde bulunmaktadır. Türkiye' deki bu büyük bor rezervleri düşünüldüğünde, bor esaslı malzemelerin ülkemiz ekonomisi ve teknolojik alt yapısını geliştirme potansiyeli, ülkemiz bilim çevresinde ayrı bir heyecan yaratmakta ve bu alandaki çalışmalar gün geçtikçe yoğunlaşmaktadır.

Nadir toprak elementi içeren intermetalik bileşikler büyük manyeto direnç, spintronik, ağır fermiyon, süperiletkenlik, kondo etkisi, spin cam ve kalıcı mıknatıslık gibi manyetik davranışlar aynı anda göstermektedir. Bu özelliklerinden ötürü nadir toprak elementi içeren manyetik malzemelerin yapıları sürekli olarak değiştirilerek yapısal ve termal karakterizasyonu yapılmaktadır. Bu bilimsel çalışmaların sonucu ya mevcut teknolojiyi geliştirmeye ya da yeni bir teknolojinin keşfedilmesine yardımcı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında ark eritme tekniğiyle üretilen R-T-B (R: Nadir toprak elementi, T: 3d geçiş metali, B: Bor) intermetalik bileşiklerinin kristal yapısı XRD toz metodu ölçümleriyle ve manyetik özellikleri AC alınganlık ölçümleriyle incelendi. İlk bölümde temel kavramlar, önceki çalışmalar ve materyal metod anlatıldı. Son bölümde ise deneysel sonuçlar tartışıldı.

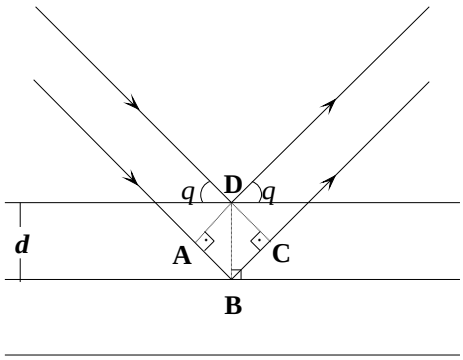
1.1 X-ışını Toz Kırınımı

$\lambda=2d\sin\theta$ Bragg Yasası sağlandığında kırınım meydana gelir. Bu denklem verilen herhangi bir kristal için λ ve θ üzerine çok sınırlayıcı şartlar koyar. Monokromatik bir ışıma ile bir tek kristalin bir x-ışını demeti içine keyfi şekilde konulması halinde, genel olarak hiç kırınım demeti meydana gelmeyecektir. Bragg yasasının sağlanması için bir yol bulunmalıdır ve bu yol deney süresince ya λ' yı ya da θ' yı sürekli değiştirerek yapılabilir. Bu niceliklerin değiştirilme tarzına göre üç esas kırınım metodu bulunur. Bu kırınım metotları Çizelge 1.1 de verilmiştir (Cullity 1956).

Çizelge 1.1 Kırınım Metotları

Metot	**λ**	q
Laue Metodu	Değişken	Sabit
Döner-Kristal Metodu	Sabit	Değişken (kısmen)
Toz Metodu	Sabit	Değişken

Kristal yapı analizinde kullanılan yöntemler, genellikle x-ışınlarının, elektronların veya nötronların madde ile etkileşmesi sonucu oluşan kırınım üzerine kurulmuştur. Bu yöntemlerden biri de x-ışını kırınım yöntemidir. Bir kristalde kırınım olayı, W. L. Bragg tarafından 1912 yılında açıklanmıştır (Giacovazzo *et al*. 1992). Kırınım olayı, şekil 1.1.'de görüldüğü gibi, aralarındaki uzaklık d olan ve aynı Miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. q, gelen x-ışını demeti ile düzlem arasındaki açı olmak üzere,

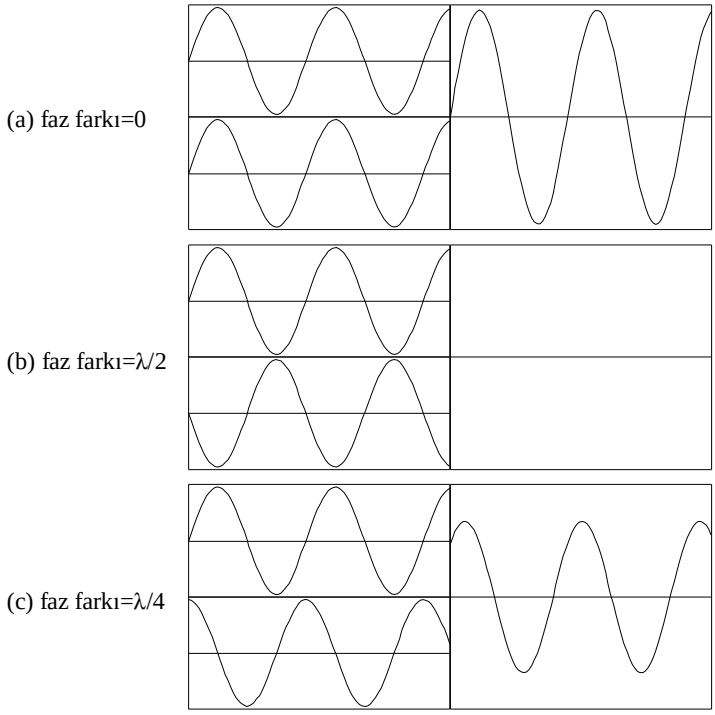


Şekil 1.1. X-ışınlarının bir kristalin düzlemlerinden kırınımı. (Kervan, 2009)

D ve B noktalarından yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı AB+BC=2*dSinq* olur. Burada yansıma sırasında x-ışınlarının esnek olarak saçıldığı varsayılmıştır. Eğer bu yol farkı, dalga boyunun tam katları ise, şekil 1.2.'de görüldüğü gibi, yapıcı girişim, diğer durumlarda ise, yıkıcı girişim oluşur. Böylece Bragg yasası

$$2dSinq=n\,l \qquad (1.1)$$

şeklinde yazılır. Bragg yasasının geçerli olabilmesi için $l \leq 2d$ koşulu gereklidir.



Şekil 1.2. Aralarında a) 0, b) $l/2$, c) $l/4$ faz farkı olan aynı dalga boyuna ve genliğine sahip iki dalganın üst üste gelmesi. (Kervan, 2009)

1.1.1 X-ışını toz kırınım analizi

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

$$2q_i=2q_b+(i\text{-}1)\text{ADIM} \qquad (1.2)$$

şeklinde ADIM büyüklüğüne bağlı olarak adım adım artarken, her $2q_i$ konumuna karşı gelen sayım değerleri deneysel olarak ölçülür ve x-ışını toz kırınım deseni elde

edilir. Adım büyüklüğü laboratuarlarda kullanılan x-ışını toz difraktometreleri için 0.005° ile 0.05° arasında olabilir. Herhangi bir $2q_i$ konumunda hesaplanan sayım

$$y_i^h = y_{bi} + s\sum_k I_k W(x_{i,k}) \tag{1.3}$$

$$x_{i,k} = 2q_i - 2q_k \tag{1.4}$$

$$I_k = L_k A_k P_k |F_k|^2 \tag{1.5}$$

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^{5} B_m \left(\frac{2q_i}{TSBK} - 1\right)^m \tag{1.6}$$

s : Skala faktörü

k : Miller indisleri

I_k : Şiddet

$W(x)$: Pik fonksiyonu

A_k : Asimetri fonksiyonu

P_k : Tercihli yönelim fonksiyonu

y_{bi} : Taban sayımı

L_k : Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi ile çokluk çarpanını içeren katsayı

şeklinde verilir. B_m ve taban sayımı başlangıç konumu ($TSBK$) katsayılarının denklem 1.6.'da kullanılması ile taban sayımları (y_{bi}) hesaplanabilir. Bragg pikleri için uygun fonksiyonlardan bazıları aşağıdadır:

Gauss tipi : $$W_G(x_{i,k}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H\sqrt{p}} e^{-\frac{4\ln 2}{H^2}x_{i,k}^2} \tag{1.7}$$

Lorentz tipi : $$W_L(x_{i,k}) = \frac{\frac{2}{pH}}{1 + \frac{4}{H^2}x_{i,k}^2} \tag{1.8}$$

Değiştirilmiş Lorentz tipi : $$W_{DL}(x_{i,k}) = \frac{\frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{pH}}{1+\frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2}x_{i,k}^2} \quad (1.9)$$

Ara Lorentz tipi : $$W_{AL}(x_{i,k}) = \frac{\frac{\sqrt{2^{2/3}-1}}{H}}{1+\frac{4(2^{2/3}-1)}{H^2}x_{i,k}^2} \quad (1.10)$$

Pearson VII tipi : $$W_{PVII}(x_{i,k}) = \frac{\frac{G(m)(2\sqrt{2^{1/m}-1})}{(G(m)-1/2)\sqrt{p}H}}{1+\frac{4(2^{1/m}-1)}{H^2}x_{i,k}^2} \quad (1.11)$$

Gauss ve Lorentz

Karma tipi : $$W_{PV}(x_{i,k}) = hW_L(x_{i,k}) + (1-h)W_G(x_{i,k}) \quad (1.12)$$

$(0 \le h \le 1)$

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

$$H = U\tan^2 q + V\tan q + W \quad (1.13)$$

ile verilir. *U*, *W* ve *V* ise arıtılabilir katsayılardır. Atomlara ait koordinatlar, ısısal titreşim tensörleri gibi kristal yapıya ait bilgiler olmadan, I_k şiddet değerleri hesaplanamaz. Eğer birim hücre parametreleri yaklaşık olarak biliniyorsa ve I_k şiddet değerleri de fit parametreleri olarak varsayılırsa, en küçük kareler yöntemi ile x-ışını toz kırınım analizi yapılabilir (Young 1993, Ritter 1996, Rodriguez-Carvajal 1997). En küçük kareler yönteminde, deneysel olarak elde edilen sayım değerleri (y_i^d) ve denklem 1.3. kullanılarak

$$c^2 = \sum_{i=1}^{N} w_i (y_i^d - y_i^h)^2 \qquad (1.14)$$

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

y_i^d : $2q_i$ konumunda deneysel olarak ölçülen sayım

y_i^h : $2q_i$ konumunda hesaplanan sayım

N : X-ışını toz kırınım desenindeki veri sayısı

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

1.2 Manyetik Özellikler

Açısal momentumu olan herhangi bir yüklü parçacığın daima bir manyetik momenti vardır. Atom teorisine göre, bu manyetik moment üç kaynaktan oluşur. Bunlar sırasıyla;

1) Elektronun kendi ekseni etrafındaki dönme (spin) hareketinden ileri gelen "spin açısal momentumu"

2) Atomun en dışındaki yörünge elektronlarının çekirdek etrafındaki dolanmalarından ileri gelen "yörünge açısal momentumu"

3) Uygulanan manyetik alanın uyardığı yörünge açısal momentumundaki değişmelerdir.

Manyetik momentin ilk iki kaynaktan oluşmasına paramanyetizma ve bu özelliği taşıyan maddeye de paramanyetik madde denir. Manyetik momentin üçüncü kaynaktan oluşmasına diyamanyetizma ve bu özelliği taşıyan maddeye de diyamanyetik madde denir. Atomların elektronik yapılarına bağlı olarak madde kalıcı

(permanent) manyetik momente sahip olabilir. Diyamanyetizma dışındaki diğer manyetik özellikler kalıcı manyetik momentten kaynaklanır. Şöyle ki:

a) Farklı atomların manyetik momentlerinin birbirleriyle etkileşimi çok küçük veya sıfır ise madde paramanyetiktir. Manyetik alan uygulanmadıkça atomik manyetik momentler gelişigüzel yönlenmiştir ve madde bir bileşke manyetik momente sahip değildir.

b) Atomik momentlerin etkileşmesi çok büyük ise madde üç gruba ayrılır:

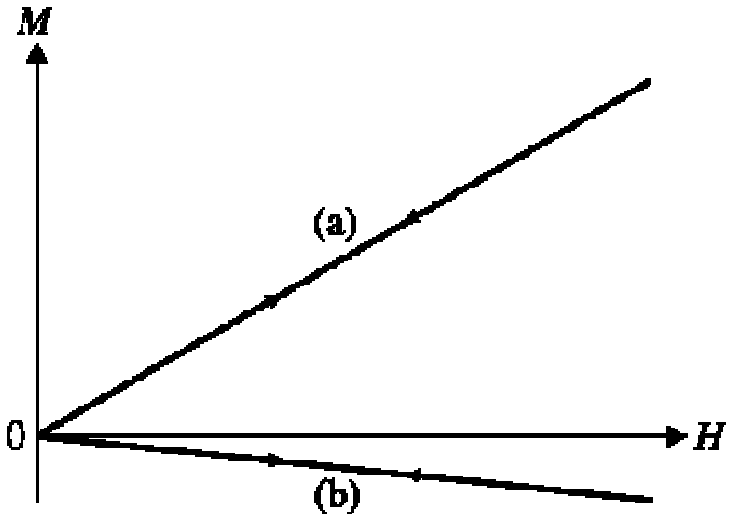
i) Atomik momentler birbirlerine paralel olarak dizilmişse, bu maddelere ferromanyetik maddeler denir. Manyetik alan uygulanmasa da bileşke manyetik momente sahiptirler.

ii) Bazı maddeler birçok küçük manyetik gruplardan oluşmuştur. Grupların manyetik momentleri birbirlerine eşitseler ve ikişer ikişer birbirleriyle zıt yönde yönelmiş iseler madde sıfır manyetik momente sahip olacaktır. Böyle maddelere antiferromanyetik maddeler denir.

iii) Grupların manyetik momentleri eşit değilse ve birbirlerine göre zıt yönde yönlenmişse madde bir bileşke manyetik momente sahip olur. Bu maddelere ferrimanyetik maddeler denir. Şimdi kısaca bu özellikler bir göz atalım.

1.2.1 Diyamanyetizma ve Paramanyetizma

Yukarıda bahsedildiği gibi, atomik manyetik momente sahip olmayan diyamanyetik malzemelere bir manyetik alan uygulanmadıkça net bir mıknatıslanmaya sahip olmayacaktır. Bir alan uygulandığı zaman, uygulanan alanın şiddetine bağlı olarak atomlar üzerine küçük, negatif bir moment indirgenir. Şekil 1.3.b' den de görüleceği gibi uygulanan alan azaldıkça, indirgenen moment değeri de azalır.

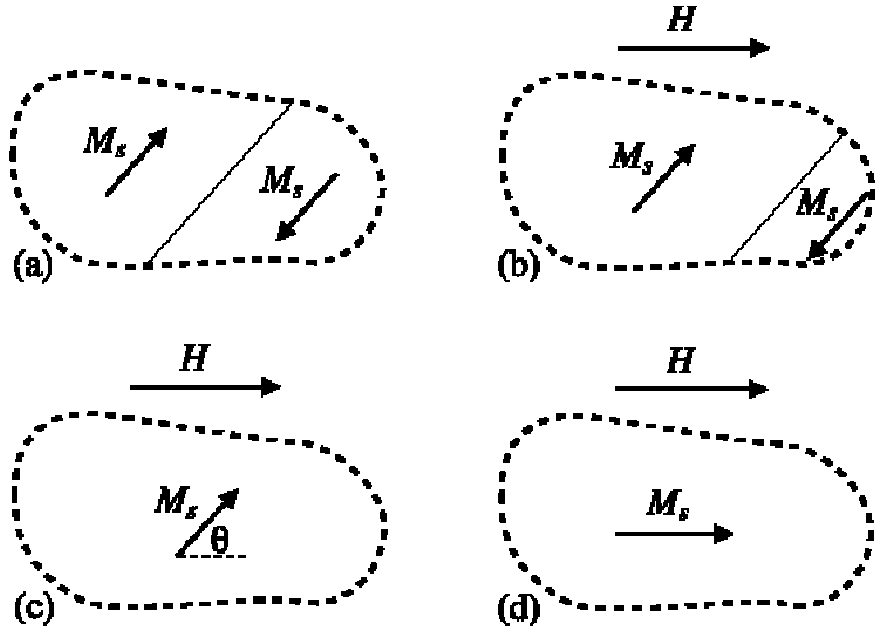


Şekil 1.3. Paramanyetik (a) ve Diyamanyetik (b) maddelerin tipik mıknatıslanma eğrileri. (Özçelik, 2009)

Paramanyetik maddeler net bir manyetik momente sahiptirler. Ancak, ısısal uyarılmalar neticesinde manyetik momentler madde içerisinde rastgele dağıldıklarından net mıknatıslanma sıfır olur. Manyetik momentlere dış bir manyetik alan uygulandığı zaman, momentler alan yönünde yönelmeye çalışarak net bir mıknatıslanmanın oluşmasına neden olurlar. Ortaya çıkan bu mıknatıslanma, $mH << kT$ durumunda, Şekil 1.3.a' dan da görüleceği gibi, uygulanan alanla lineer bir biçimde artarak düzenli bir yapıya doğru yol alır. Alan ortadan kalkınca, manyetik momentler yine ilk düzensiz yapılarına gelirler. Paramanyetik maddelerin en bilinen örnekleri; tek sayıda elektrona sahip tüm atomlar, moleküller ve yapı-örgü bozukluklarına sahip maddeler (serbest Na atomları ve NO gazı), iç enerji kabukları kısmen dolu serbest iyon ve atomlar (geçiş elementleri, nadir toprak elementleri ve uran-ötesi elementler) ile metallerdir.

1.2.2 Ferromanyetizma

Bir ferromanyetik maddenin manyetik yapısı diyamanyetik ve paramanyetik maddelere göre daha karmaşıktır. Ferromanyetik bir maddeye, çok büyük moleküler alanın etkisinde kalmış paramanyetik bir madde gözüyle bakılabilir. Weiss'e göre, ferromanyetik bir madde, kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip ve madde içerisinde manyetik momentlerin rastgele yönlerde yöneldiği "domain" denilen birçok manyetik bölgelerden oluşmaktadır. Manyetik alanın olmadığı durumlarda, bu domainler net mıknatıslanmayı sıfır yapacak biçimde yönelirler. Bu durum iki "domain"li yapı için Şekil 1.4.a' da gösterilmiştir. Bir H alanı uygulandığı zaman, enerjisi daha büyük olan domain boyutça büyümeye başlayarak net bir mıknatıslanma oluşturmaya başlar (Şekil 1.4.b). Alan artmaya devam ettikçe, ferromanyetik madde içerisindeki domainler tek bir domain oluncaya kadar büyümeye devam ederek (Şekil 1.4.c) uygulanan alana paralel yönde tek bir yapılanma içerisine girer (Şekil 1.4.d).

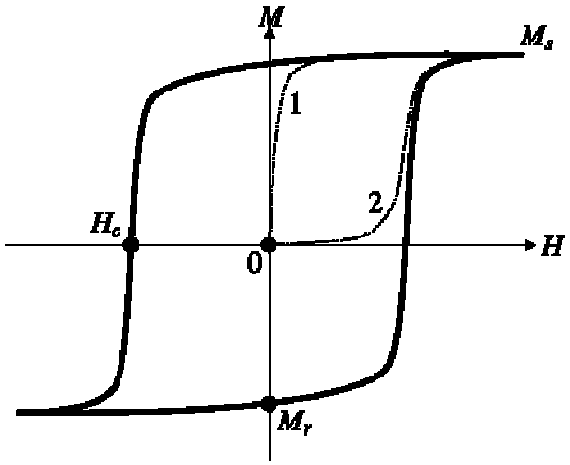


Şekil 1.4. Ferromanyetik madde de mıknatıslanma işlemi. (Özçelik, 2009)

Bu durumda mıknatıslanma,

$$\mathbf{M}=M_s\cos q \qquad (1.15)$$

Şeklindedir. Burada q, doyum mıknatıslanması M_s ile kolay eksen boyunca uygulanan H alanı arasındaki açıdır. Ferromanyetik maddelerdeki bu türlü domain duvarlarının hareketi sonucunda, Şekil 1.5 ' teki histeris eğrisinde 1 ile gösterilen çekirdeklenme (nucleation) ve 2 ile gösterilen çivileme (pinning) etkileri olarak bilinen iki farklı durum ortaya çıkar.



Şekil 1.5. Ferromanyetik madde de mıknatıslanma işlemi. (Özçelik, 2009)

Çekirdeklenme durumunda, mıknatıslanmanın doyum değerine geri çağırıcı-zorlayıcı (Coercive field) alan değerinden daha düşük bir değerde ulaşılır. Bu da, domain duvarlarının kolayca hareket etmesi sonucunda çivilenme etkisinin oluşmasına fırsat verilmediğinin bir göstergesidir. Çivileme durumunda, mıknatıslanmanın doyum değerine geri çağırıcı-zorlayıcı (Coercive field) alan değerine yakın bir alan değerinde ulaşılır.

1.2.3 Antiferromanyetizma

Antiferromanyetizmanın kuramı ilk kez Neel tarafından verilmiştir. Antiferromanyetik bir maddenin manyetik duygunluğu bütün sıcaklıklarda pozitif ve

küçüktür. Fakat sıcaklıkla değişimi sıcaklık azaldıkça duygunluk önce artar, sonra $T=T_N$ sıcaklığında keskin olmayan bir maksimumdan geçerek azalmaya başlar. T_N sıcaklığının üzerinde madde paramanyetiktir, altında ise antiferromanyetiktir. Bu sıcaklığa Neel sıcaklığı denir. Antiferromanyetik maddelerin büyük bir çoğunluğu iyonik bileşiklerdir; oksitler, sülfitler, kloritler, vb. Bu maddeler ticari bir öneme pek sahip değildirler, daha ziyade bilimsel yönden ilginçtirler.

Eğer, spin eksenine paralel bir manyetik alan uygulanırsa A alt örgüsünün sıfır alan mıknatıslanma değeri ΔM_A kadar artarken B alt örgüsününki ΔM_B kadar azalır. Alan yönündeki net mıknatıslanma değeri

$$M = |\Delta M_A| + |\Delta M_B| \tag{1.16}$$

olur. Eğer manyetik alan spin eksenine dik olarak uygulanırsa, her bir alt örgü mıknatıslanması spin ekseni ile küçük bir a açısı yapacak bir şekilde yeniden yönelirler ve bunun sonucunda

$$2\left(H_{mA}\sin\alpha\right) = H \tag{1.17}$$

olur, burada H_{mA} moleküler alan değeridir. Bu durumda mıknatıslanma,

$$M = 2M_A\sin\alpha \tag{1.18}$$

ile verilir. Bu mıknatıslanma uygulanan alanla lineer olup, herhangi bir histeris etkisi göstermez.

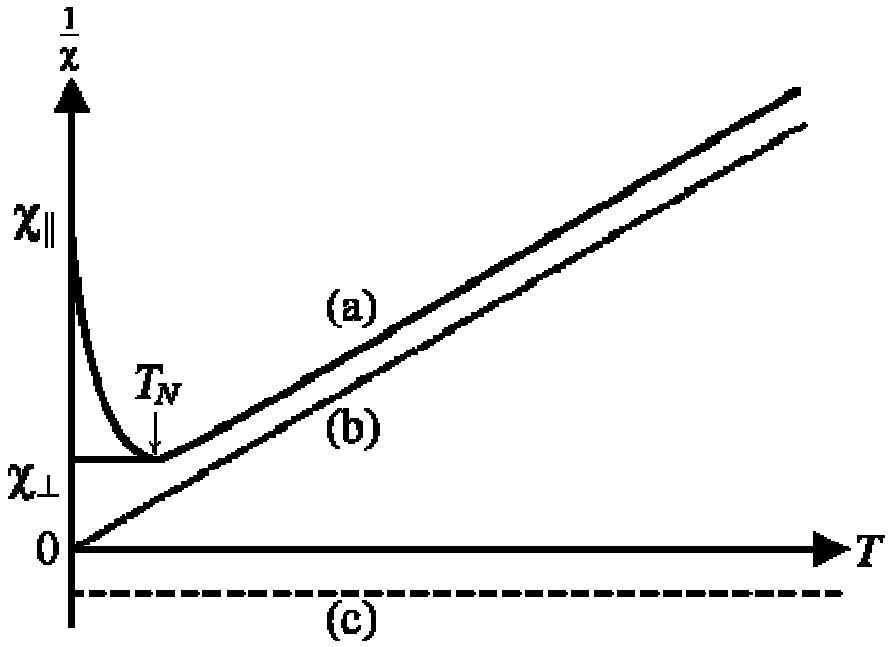
1.2.4 Manyetik Maddelerin Sıcaklık Bağımlılıkları

Histeris eğrisi, değişen manyetik alanla bir manyetik sistem hakkında bilgi vermesine karşın, değişen sıcaklıkla oldukça önemli bilgilerde elde etmek mümkündür. Her bir manyetik düzen kendine has bir sıcaklıkta, kendine özgü bir mıknatıslanma eğrisi ile betimlenir. Bu eğriler Şekil 1.6 ve Şekil 1.7' de özetlenmiştir. Diyamanyetik bir madde tüm sıcaklık aralığında uygulanan manyetik

alanın indirgediği herhangi bir mıknatıslanma göstermemesine karşın, küçük fakat negatif bir duygunluk gösterir. Bir paramanyetik maddenin duygunluğu,

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{1.19}$$

ile verilen Curie yasasına uyar ve ekseni T=0 da keser.



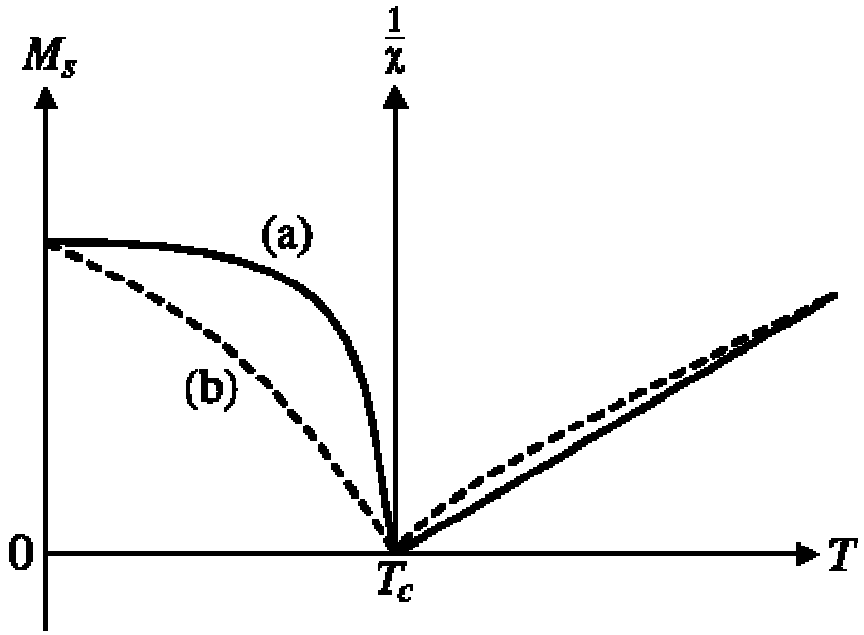
Şekil 1.6. Duygunluğun tersinin sıcaklığa göre değişimi (a) antiferromanyetik, (b) paramanyetik ve (c) diamanyetik düzen. (Özçelik, 2009)

Paramanyetik maddenin duygunluğu için verilen bu bağıntı

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \tag{1.20}$$

ile verilen Curie-Weiss yasasının bir alt kümesidir. Burada θ paramanyetik Curie sıcaklığıdır. Paramanyetik bir madde için sıfırdır.

T_N ve T_C nin üzerinde, hem ferromanyetik hem de antiferromanyetik maddeler, duygunluğun tersinin, sıcaklıkla doğrusal bir şekilde değiştiği, bir paramanyetik madde gibi davranırlar. Ancak, bunları ayıran en önemli özellik $1/c$ eğrisinin uzantısının sıcaklık eksenini kestiği $T=q$ sıcaklık değeridir. Ferromanyetik maddeler, güçlü etkileşimi temsil eden büyük ve pozitif bir q değerine sahip iken; antiferromanyetik maddeler için negatiftir.



Şekil 1.7. Doyum mıknatıslanmasının T_C değerinin altında ve duygunluğunun tersinin T_C değerinin üzerindeki grafikleri (a) ferromanyetik ve (b) ferrimanyetik düzen. (Özçelik, 2009)

Atom başına manyetik moment, bir paramanyetik iyon için $1/c$ 'nın sıcaklığa karşı grafiğinin lineer kesiminin eğiminden, Curie yasasının,

$$\mu = \sqrt{\frac{3Ak}{Nx}} \tag{1.21}$$

şeklinde yeniden düzenlenmesi ile hesaplanabilir. Burada A atomik kütle, k Boltzmann sabiti, N birim hacimdeki atom sayısı ve x ise doğrunun eğimidir.

Ferromanyetik bir madde kritik T_C sıcaklığının altında kendiliğinden mıknatıslanma değerine sahiptir. T_C sıcaklığının üzerindeki paramanyetik bölgede duygunlukları;

$$\chi = \frac{J(J+1)Ng^2m^2}{3k(T-\theta)} \tag{1.22}$$

şeklindeki Curie-Weiss yasasıyla verilir. Burada, g jiromanyetik sabittir. $T \leq T_C$ ferromanyetik faz durumunda M(T) ;

$$M(T) \approx (T_c - T)^{\beta} \tag{1.23}$$

ile verilen kuvvet yasası geçerlidir. Burada, b üssü, 3-boyutlu bir manyetik düzen için tipik olarak 0.33 değerine sahiptir.

Antiferromanyetik bir maddenin, spin eksenine paralel duygunluğu $(c_{\parallel})$ sıcaklıkla azalırken, spin eksenine dik duygunluğu $(c_{\perp})$ sabit kalır. Bu durumlar,

$$\chi_{\perp} = \frac{C}{2\theta} \tag{1.24}$$

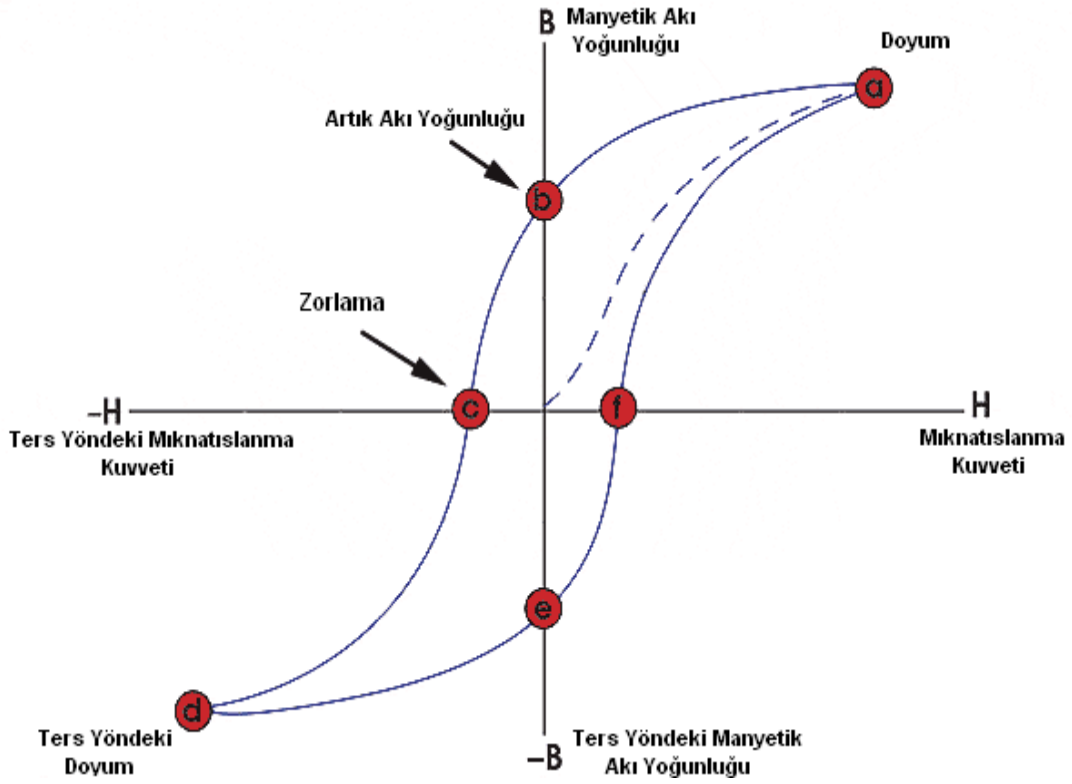
burada C, Curie sabiti, q spin ekseninden uzaktaki iki alt örgünün açısındaki toplam değişimi ifade ederken, ve

$$\chi_{\parallel} = \frac{2n_g\mu_H^2 B'(J,a_0')}{2kT + n_g\mu_H^2\gamma\rho B'(J,a_0')} \tag{1.25}$$

n_g, gram başına manyetik atom sayısı, B' Brillouin fonksiyonunun a' argümanına göre türevini m_H atom başına manyetik moment ve g moleküler alan sabitini, göstermektedir.

1.2.5 Histerisiz Eğrisi ve Manyetik Özellikler

Histerisiz eğrisi çalışarak, manyetik bir maddenin manyetik özelliği ile ilgili oldukça geniş bir bilgiye sahip olunabilinir. Bir histerisiz eğrisi indirgenmiş manyetik akı yoğunluğu B ile mıknatıslanma kuvveti H arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu nedenle B-H eğrisi olarak da tanımlanır. Tipik bir histerisiz eğrisi ve bu eğriden elde edilecek veriler Şekil 1.8‘ de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Tipik bir histerisiz eğrisi ve bu eğriden elde edilecek nicelikler. (Özçelik, 2009)

Eğri, bir ferromanyetik madde için mıknatıslanma alanı değişirken, manyetik akının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Öncelikle hiçbir şekilde mıknatıslanmamış ya da baştan demanyetize edilmiş bir ferromanyetik madde H artarken kesikli çizgi ile belirtilmiş yolu (a) noktasına kadar izler. Bu noktada hemen hemen tüm manyetik domainler alan yönünde yönelmiş olup artan manyetik alanla manyetik akıda az bir artış görülür. Sonra madde manyetik doyum değerine ulaşır. H sıfıra doğru azalırken,

eğri yolu (a) noktasından (b) noktasına doğru olur. Bu noktada, manyetik alan sıfır olmasına rağmen madde içerisinde bir miktar manyetik akının hala var olduğunu gösterir. Bu grafik üzerindeki kalıcı mıknatıslık (remanence), B_r, olarak da bilinen artık (Retentivity) noktayı ifade etmektedir (bu noktada bazı manyetik domainler alan yönünden saparken bazılarının hala alan yönünde sıralı halde kaldığını göstermektedir. Manyetik alan kuvveti terslendirildiği zaman eğri, indüksiyon akısının sıfır olduğu c noktasına doğru hareket eder. Bu noktaya zorlayıcı alan değeri denir ve H_c ile gösterilir. Bu alan değeri madde içerisinde alan yönünde kalmış olan manyetik momentleri döndürerek manyetik indüksiyonu sıfır değerine getirir.

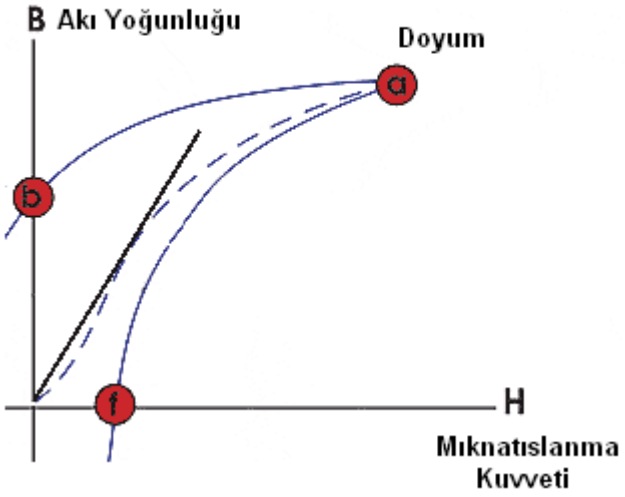
Manyetik alan negatif yönde artarken, madde yeniden ters yönde doyum mıknatıslanma değerine yaklaşır (d noktası). Yeniden azalan H değeri eğriyi (e) noktasına getirir. Bu noktada kalıcı indüksiyon pozitif yöndeki değerine eşittir. Artan alanla beraber eğri önceki yolunu izlemeden tekrar (f) noktasından geçerek tekrar (a) noktasına ulaşarak döngüsünü tamamlar.

1.2.6 Geçirgenlik

Geçirgenlik (permeability), madde içerisine manyetik akının kolaylıkla yerleşebildiğini ifade eden bir özellik olup,

$$\mu = B/H \tag{1.26}$$

eşitliğiyle betimlenir. Dikkat edilirse bu eşitlik histerisiz eğrisin herhangi bir noktasındaki eğimi ifade etmektedir.



Şekil 1.9. Birinci bölgede tipik bir histerisiz. (Özçelik, 2009)

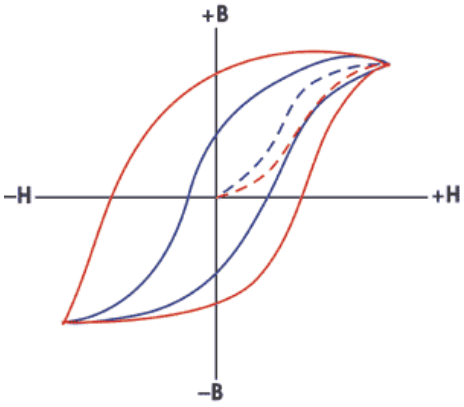
Genellikle, araştırma sonuçlarında maksimum geçirgenlik (permeability) ya da maksimum bağıl geçirgenlik verilir. Maksimum geçirgenlik, manyetize olmamış bir madde için B/H eğrisinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Bu nokta genellikle, orjinden düz bir doğru olarak tanımlanan ve B/H eğrisine teğet olan nokta olarak seçilir.

Bağıl geçirgenlik, maddenin geçirgenliğinin serbest uzayın (havanın) geçirgenliğine oranı olarak verilen

$$\mu_{(bağıl)} = \mu_{(materyal)} / \mu_{(hava)} \qquad (1.27)$$

eşitlik ile tanımlanır, burada $\mu_{(hava)} = 1.256 \times 10^{-6}$ H/m' dır.

Histerisiz eğrisinin şekli manyetize olmuş madde hakkında oldukça geniş bir bilgi verir. Farklı iki materyal için histerisiz eğrileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.10. Farklı iki materyal için histerisiz eğrileri. (Özçelik, 2009)

Daha geniş histerisiz eğrisine sahip olan madde,

- Daha düşük geçirgenliğe
- Daha yüksek kalıcı mıknatıslanmaya
- Daha yüksek zorlayıcı (Coercivity) alana

sahiptir. Daha dar histerisiz eğrisine sahip olan madde,

- Daha yüksek geçirgenliğe
- Daha düşük kalıcı mıknatıslanmaya
- Daha düşük zorlayıcı (Coercivity) alana,

sahiptir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hong ve arkadaşları (1994) RNi_4B (R= Y, La, Ce) bileşiklerinin manyetik özelliklerini AC-DC duygunluk ve mıknatıslanma ölçümleri yardımıyla incelemişlerdir

Chacon ve arkadaşları (2001) $YCo_{4-x}Fe_xB$ bileşiklerinin, nötron toz kırınım analizini yaparak Co ile birlikte Fe katkısının, kristal yapıda önemli modifikasyonlara neden olduğunu ve Fe 'nin iki kobalt bölgesinden (2c ve 6i) biri olan (2c) bölgesini öncelikli olarak işgal ettiğini tespit ettiler. Ayrıca YCo_4B bileşiğine yapılan Fe katkısının T_c değerini 380 K' den başlayarak yükselttiğini bulmuşlardır.

Tolinski ve arkadaşları (2002) altıgen $NdNi_4B$ ve $DyNi_4B$ bileşiklerinin, x-ışını fotoemisyon spektroskopisi ölçümlerini kullanarak, değerlik bandı ve çekirdek seviyelerini analiz etmişlerdir. Fermi seviyesinin altında Ni (3d) piki ile Nd (4f) düzeylerinin güçlü bir şekilde üst üste bindiğini saptamışlar, Dy (4f) düzeylerinin iyi bir şekilde lokalize olduğunu gözlemlemişlerdir. $NdNi_4B$ bileşiğinin $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$ bantlarının ekstra uyduları olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca 3d spin-orbit yarılmasının E_{LS} değerleri, R= Nd için 22,8 eV, R= Dy için 38 eV ve $NdNi_4B$ için yapılan, f-orbitalleri ve iletim durumları arasındaki çiftlenim için hesaplanan Δ= 23 meV olduğunu tespit etmişlerdir.

Tolinski ve arkadaşları (2002) RNi_4B (R= Ce, Nd, Gd, Dy) bileşiklerinin 0-6 T ve 4-300K değerleri arasında manyetik özelliklerini incelemişlerdir. R= Nd, Gd, Dy'li RNi_4B alaşımları sırasıyla T_c= 12, 35 ve 15 K'de ferromanyetik, $CeNi_4B$ ise paramanyetik fazda olduğunu ve paramanyetik bölgede $\mu_{eff} \approx 0{,}52\ \mu_B$/f.u. ve θ = -10,7 K değerleriyle Curie-Weiss yasasını sağladığını tespit etmişlerdir. Bileşiklerin zorlayıcı H_c değerlerini, T= 4,2 K'de 1,2-6 mT değerleri arasında olduğunu ve nadir toprak elementlerinin manyetik moment değerlerinin, serbest iyon değerlerinden daha düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Tolinski ve arkadaşları (2002) RNi_4B (R= Y, Pr, Sm, Tb, Ho ve Er) bileşiklerinin manyetik özelliklerini araştırmışlardır. Tüm bileşikler P6/mmm uzay gruplu altıgen bir yapıda kristallenmiştir. $PrNi_4B$ bileşiğinde paramanyetik, YNi_4B

bileşiğinde, T≈ 12 K altında ferromanyetik safsızlık içeren süperiletken bir davranış gözlemlemişlerdir. R= Sm, Tb, Ho ve Er bileşikleri için sırasıyla 38 , 21,6 ve 12 K'de manyetik geçişler tespit etmişlerdir. T= 5 K'de SmNi4B bileşiği geniş bir histerisis eğrisine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Tolinski ve arkadaşları (2002) XPS ölçümlerini kullanarak, RNi_4B (R= Ce, Pr, Nd) bileşiklerinin karşılaştırmalı yapısal karakteristiklerini, çekirdek seviyelerini ve değerlik bantlarını incelediler. RNi_4B bileşiklerinin değerlik bantları genellikle R(4f) ve Ni(3d) durumlarından oluşmaktadır.$3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$ durumlarının XPS spektrumunda ekstra yörüngeler gözlemlemişlerdir. $CeNi_4B$, $PrNi_4B$ ve $NdNi_4B$ bileşikleri için Δ değerlerini sırasıyla $\Delta \approx 85$ meV, 63 meV , 23 meV ve 3d spin-orbit yarılması E_{LS} değerlerini 18.4 eV, 20.8 eV ,22.8 eV olarak bulmuşlardır.

Tolinski ve arkadaşları (2003) $TmNi_4B$ bileşiğinin manyetik ve elektriksel ölçümlerini kullanarak, T= 1,5 K'e kadar, 1 kHz' de AC alınganlığın χ' gerçek, χ" sanal eğrilerinde, T_{c1}= 4,6 K T_{c2} = 3,2 K değerlerinde iki manyetik geçiş gözlemlemişlerdir. Ayrıca elektriksel direncin sıcaklığa bağımlılığı eğrilerinde de aynı geçişleri gözlemlemişlerdir. Bu davranışları, iki ferromanyetik faz arasındaki geçiş olarak yorumlamışlardır. Sıcaklığa bağlı DC manyetizasyon ölçümlerinde, sıfır alan soğutmalı ve alan soğutmalı eğrilerde bir tersinmezlik saptamışlar. Paramanyetik bölgedeki direnç eğrisinde, spin dalgalanması ve fonon uyarılmalarının tipik bir katkısının gözüktüğünü bildirmişlerdir.

Salamakha ve arkadaşları (2003) üçlü $NdNi_4B$ boritlerinin kristal yapısını, x- ışını ölçümlerini kullanarak araştırdılar. Bileşiğin kristalize olduğunu ve uzay grubunun Imma, Z=12, örgü parametrelerinin a=5,057(2)A^0, b= 6,980(2)A^0, c=26,271(3)A^0, birim hücre hacminin V=927,38(1)$A^{0\,3}$, yoğunluğunun ρ=8,378 gcm^{-3} , μ= 40,10 mm^{-1} olduğunu belirlediler. NdNi4B kristal yapısının, örgü parametreleri $a=a_1$, $b=c_1$ ve $c= 3a_1\sqrt{3}$ olan altıgen $CeCo_4B$ kristal yapısına benzediğini tespit etmişlerdir.

Tolinski ve arkadaşları (2004) ağır nadir toprak elementi tabanlı altıgen $TbNi_4Al$ ve $DyNi_4Al$ bileşiklerinin AC ve DC manyetik alınganlık ile x-ışını kırınım ölçümlerini kullanarak $DyNi_4Al$ bileşiği için Curie sıcaklığını T_c= 11 K, manyetik

momenti 6,4 μ_B/f.u. ve $TbNi_4Al$ için T_c= 23 K, manyetik momenti 5,5 μ_B/f.u. olarak saptamışlardır.

Pugaczowa ve arkadaşları (2004) üçlü $ErNi_4B$ bileşiğinin**,** P6/mmm uzay gruplu altıgen $CeCo_4B$ yapıda kristallenmesini, x-ışını fotoelektron spektroskopisi ve ab-micro hesaplamalarını kullanarak incelediler. Çekirdek düzeylerini, değerlik bantlarını araştırdılar ve XPS spektrumun değerlik bandının çoğunlukla Ni(3d) ve Er(4f) bantlarıyla tanımlandığını gözlemlediler. Pik konumlarının, metalik erbiyum ve nikel bağlanma enerjileriyle uyumlu olduğunu ayrıca hesapladıkları durum yoğunluklarından, 4 eV dan fermi düzeylerine olan bölgede, Ni(3d) durumlarının baskın olduğunu tespit ettiler.

Kowalczyk ve arkadaşları (2005) RNi_4Si (R= Ce, Yb) bileşiklerinin, manyetik alınganlığı χ , x-ışını fotoemisyon spektrumu (XPS) ve elektriksel direnç ölçümlerini kullanarak $CeNi_4Si$ bileşiğinin paramanyetik ve μ_{eff} = 0,52 μ_B/f.u., θ= -2K değerlerinde Curie-Weiss yasasıyla uyumlu olduğunu. Ayrıca bu etkin paramanyetik momentin serbest Ce^{+3} iyon değerinden daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Hem alınganlık hem de XPS spektrumu datasının, Ce iyonlarının, $CeNi_4Si$ bileşiğinde orta seviyede bulunan değerlik durumu olduğunu ayrıca YbNi4Si bileşiğinde ise, iterbiyum iyonlarının değerlik durumunun 3+ yakın olduğunu tespit etmişler ve sonuçlardan yola çıkarak, RNi_4M (M= B, Al, Ga, Cu) seri bileşiklerindeki Si yerine M katkısının, bu bileşiklerin genel özelliklerini bozmadığını tespit etmişlerdir.

Kowalczyk ve arkadaşları (2006) RNi_4Cu (R= Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy ve Yb) bileşiklerini, x-ışını toz kırınımı, manyetizasyon, DC manyetik alınganlık ve elektriksel direnç ölçümleri aracılığıyla incelediler. Bileşikler, 3,7 K (Pr) ve 36,5 K (Gd) değerleri arasında ferromanyetik yapıda olduğunu ayrıca elektriksel direncin sıcaklığa bağımlılığı ρ (T) grafiklerini analiz ederek bu bileşiklerin metalik karakterlerini yansıttığını ve eğimlerin karakteristik değişimlerinin, manyetik geçişleri doğruladığını tespit etmişlerdir. YNi_4Cu manyetik olmayan referans malzemedir. $CeNi_4Cu$ paramanyetik olup μ_{eff}=0,9 μ_B/f.u. değeri ile modifiye Curie-Weiss yasasıyla uyumlu olduğunu ve bu etkin manyetik moment değerinin, serbest Ce^{3+} iyon değerinden daha düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Düşük sıcaklıklarda

p(T) grafiklerinde Kondo etkisi gözlemlemişlerdir. $YbNi_4Cu$ 4 K'den aşağıda manyetik değildir ve θ= - 195 K , $\mu_{eff} \approx 5\ \mu_B$/f.u. değerleriyle Curie-Weiss yasası ile uyumludur. Ayrıca etkin manyetik moment değeri $4f^{13}$ değerininkine yakındır.

Falkowski ve arkadaşları (2006) RNi_4Si (R= La, Ce, Pr, Yb) bileşiklerini, x-ışını toz kırınım, manyetizasyon ve manyetik alınganlık ölçümleriyle araştırdılar. Bu bileşiklerin *P6/mmm* uzay guruplu altıgen $CaCu_5$ yapıda kristallendiğini ve La, Ce, Pr, Yb elementlerinin yanı sıra, bu bileşiklerin 5,7 K (Tm)ve 22 K (Gd) arasında ferromanyetik düzene sahip olduğunu gözlemlediler. Manyetik momentin sıcaklığa bağımlılığı ölçümlerinde sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) durumlarda, R (nadir toprak elementi) iyonunun manyetokristal anizotropisinden kaynaklanmış olabilecek farklılıklar tespit ettiler.

Devang ve arkadaşları (2006) $SmNi_4Ga$, $GdNi_4Ga$ ve $TbNi_4Ga$ bileşiklerinin, ferromanyetik düzen durumundaki anormal manyetik özelliklerini açıklamak için, manyetizasyon ve özgül ısı (SH) ölçümleri ile detaylı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Düzen sıcaklığı altında, $GdNi_4Ga$ bileşiği, dolu bir 3d bant ve sarmal spin düzeninin olasılığını göstermiştir. $TbNi_4Ga$ bileşiğinde baskın bir kristal alan etkisi gözlemişler ve $SmNi_4Ga$ bileşiğinde düşük sıcaklıklarda büyük bir zorlama tespit etmişlerdir ayrıca $SmNi_4Ga$ bileşiğinin domain duvar kalınlığını 8 A^o olarak hesaplamışlardır.

Kervan ve arkadaşları (2008), x-ışını kırınımı, manyetik ölçümleri ve DSC yöntemlerini kullanarak, $Pr_{1-x}Gd_xCo_4B$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşiğinde Pr yerine Gd koyulmasının etkisini araştırmışlardır. Bu bileşiklerin $CeCo_4B$ tipi bir yapıya ve uzay gurubunun P6/mmm yapısında olduğunu saptamışlardır. Ayrıca Pr yerine Gd eklenmesiyle a birim hücresinde ve V hacminde bir azalma, c birim hücresinde az bir miktar artma olduğunu gözlemlemişlerdir. Tüm örneklerin oda sıcaklığı altında manyetik bir düzene sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Kervan ve arkadaşları (2008), x-ışını kırınımı, manyetik ölçümleri ve DSC yöntemlerini kullanarak, $Nd_{1-x}Gd_xCo_4B$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşiğinin kristal yapısını ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Tüm bileşiklerin $CeCo_4B$ tipinde ve P6/mmm uzay yapısında olduğunu saptamışlardır. Nd yerine Gd koyulmasıyla a birim örgü parametresi ve V birim hücre hacminde bir azalma, c örgü parametresinde herhangi bir değişim olmadığını bildirmişlerdir. Oda sıcaklığı altında tüm örneklerin manyetik

bir düzene sahip olduğunu, Curie sıcaklıklarının Gd miktarının artmasıyla lineer bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir.

Ağıl ve arkadaşları (2009), $0 \leq x \leq 4$ değerleri için $PrCo_{4-x}Ni_xB$ bileşiğinin kristal yapısını ve manyetik özelliklerini x-ışını kırınımı, manyetizasyon ve DSC yöntemleri yardımıyla çalışmışlardır. Tüm bileşiklerin $CeCo_4B$ tipinde ve P6/mmm uzay yapısında olduğunu saptamışlardır. Co yerine Ni koyulmasıyla a birim örgü parametresi ve V birim hücre hacminde bir azalma ve c'de bir artış olduğunu bulmuşlardır. $x \leq 2$ için örneklerin manyetik olarak bir düzene girdiğini, x=3 ve x=4 için örneklerin paramanyetik özelliğe sahip olduğunu bildirmişlerdir. Curie sıcaklıkları ve doyum mıknatıslanmaları artan Ni miktarıyla azaldığını gözlemlemişlerdir.

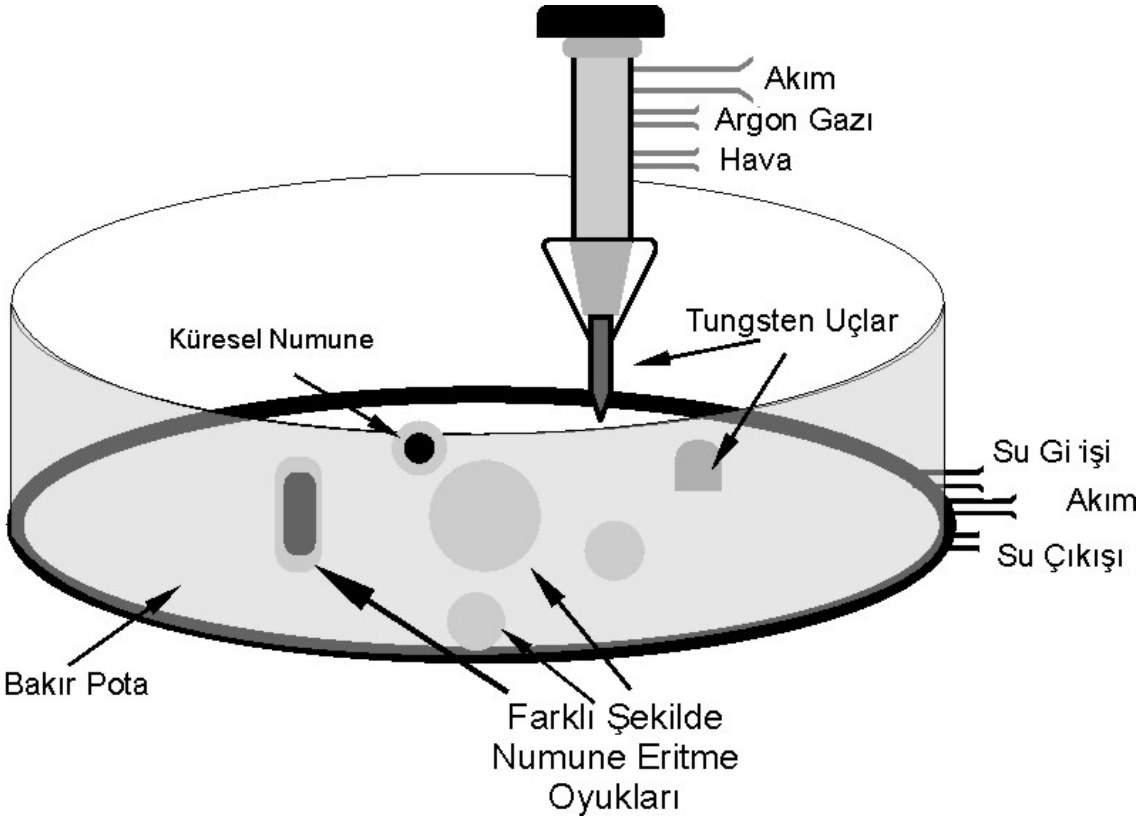
3. MATERYAL VE METOD

3.1 Örneklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada kullanılan $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşikleri (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8), bileşiği oluşturan elementlerin ark fırınında eritilmesi ile üretilmiştir. Eritme işleminden önce saflığı % 99.9 ve üzerinde olan parça şeklinde saf elementler duyarlı elektronik terazi ile mol oranlarına göre tartılmıştır. Örneklerin homojen olması için eritme işlemi birkaç kez tekrar edilmiştir.



Şekil 3.1. Edmund Bühler-MAM 1 ark fırını. (Ağıl, 2009)



Şekil 3.2. Örneklerin üretilmesinde kullanılan deneysel düzenek. (Ağıl, 2009)

Eritme sırasında su soğutmalı bakır pota kullanılmıştır. Oksitlenmeyi engellemek için eritme işlemi argon atmosferi altında yapılmıştır. Kullanılan bu deneysel düzenek Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

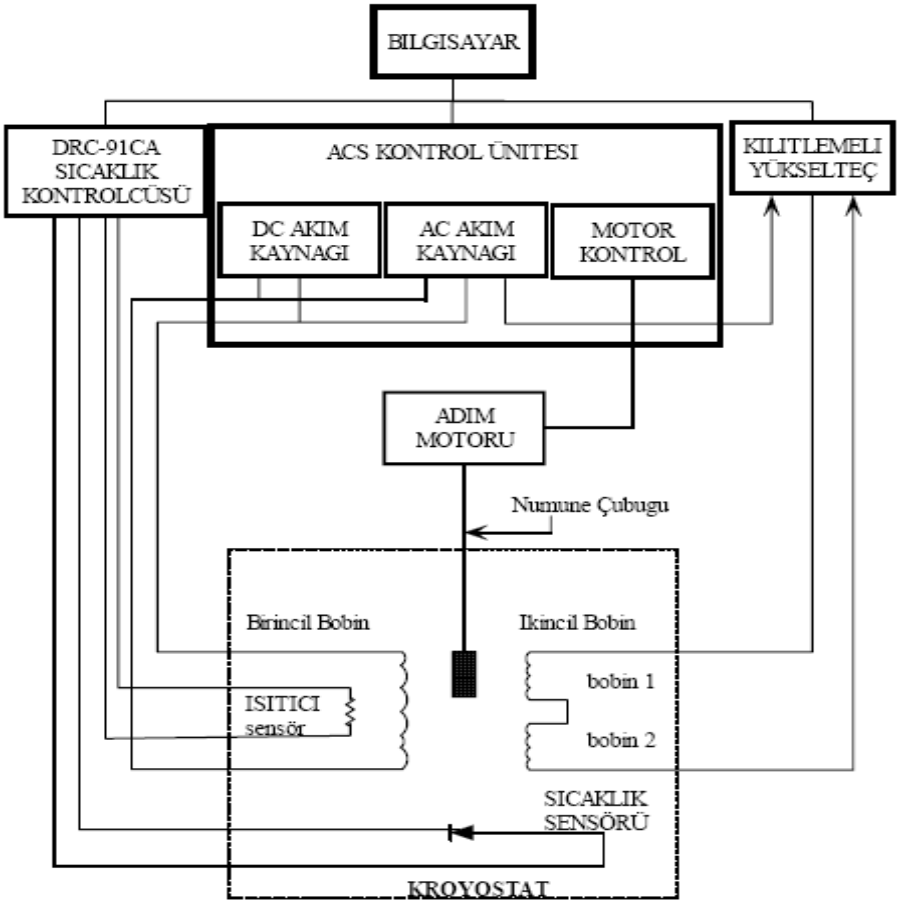
3.2 X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri

Ark fırınında elde edilen örneklerin kristalografik analizleri x-ışını toz kırınım yöntemi ile Rikagu RadB-MAX-II bilgisayar kontrollü CuKα (λ= 1.5405 A^0) x-ışını difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen örnekler toz haline getirilerek özel cam örnek tutucular kullanılarak ölçüm için difraktometrenin içine

yerleştirilmiştir. Ölçümler, tarama hızı tüm örnekler için standart 3^0/dk olacak şekilde 2 =20^0'den 80^0'ye kadar alınmıştır. Elde edilen verilerin x-ışını toz kırınım analizleri, FullProf (Rodriguez-Carvajal 1997) programı ile yapılmıştır. Bu analizler ile elde edilen örneklerde yabancı fazlar kontrol edilmiştir.

3.3 Manyetik Alınganlık Ölçümleri

Elde edilen toz numunelerin manyetik ölçümleri kapalı devre soğutuculu Lake Shore 7130 AC alınganlık ölçer kullanılarak yapılmıştır. AC alınganlık ölçüm cihazının çalışma şeması şekil 3.3 deki gibidir.



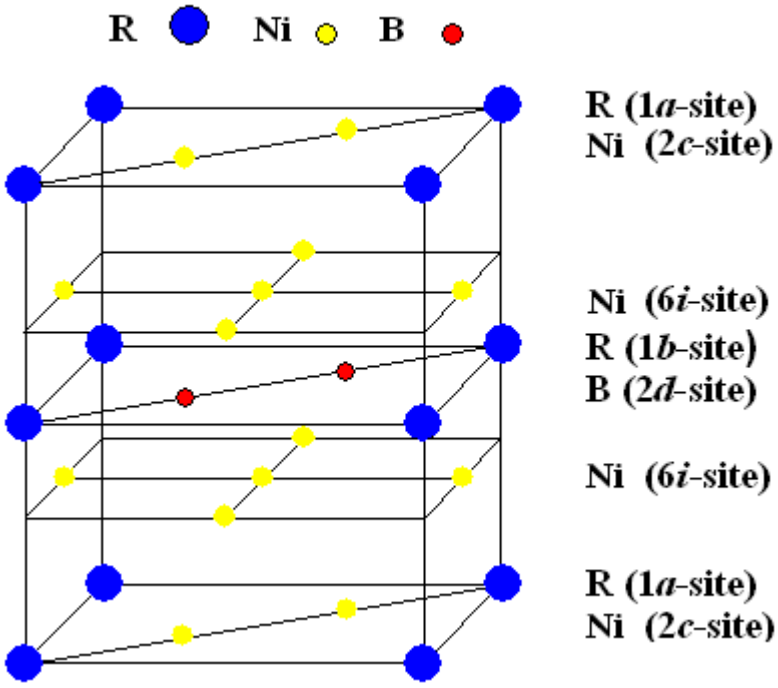
Şekil 3.3. Kapalı devre soğutuculu Lake Shore 7130 AC alınganlık ölçer çalışma şeması. (Akgün, 2007)

Numune çubuğunun içine yerleştirilen numune, adım motorunun yardımıyla bobinler arasında hareket ettirilir. Ölçümler sırasında AC manyetik alan 80 A/m, frekans ise 1 KHz olarak girilmiştir. Şekil 3.3 deki birincil bobin, uyguladığımız manyetik alanın meydana getirdiği akımın numune ve ikincil bobinler tarafından algılanmasını sağlamaktadır. İkincil bobinler ise ters olarak sarılmış iki bobinden oluşur. Bobinlerin ters olarak sarılmasının sebebi dışarıdan gelen gürültülerin yok edilmesidir. Numune iki bobinin içine sarkıtılarak iki bobinden de ölçüm alınması sağlanmıştır. İki bobinden alınan ölçümlerin ortalaması alınarak daha doğru bir sonuç elde edilmesi sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen veriler bilgisayara iletilerek alınganlığın sıcaklığa bağlı grafiği çizdirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1. Giriş

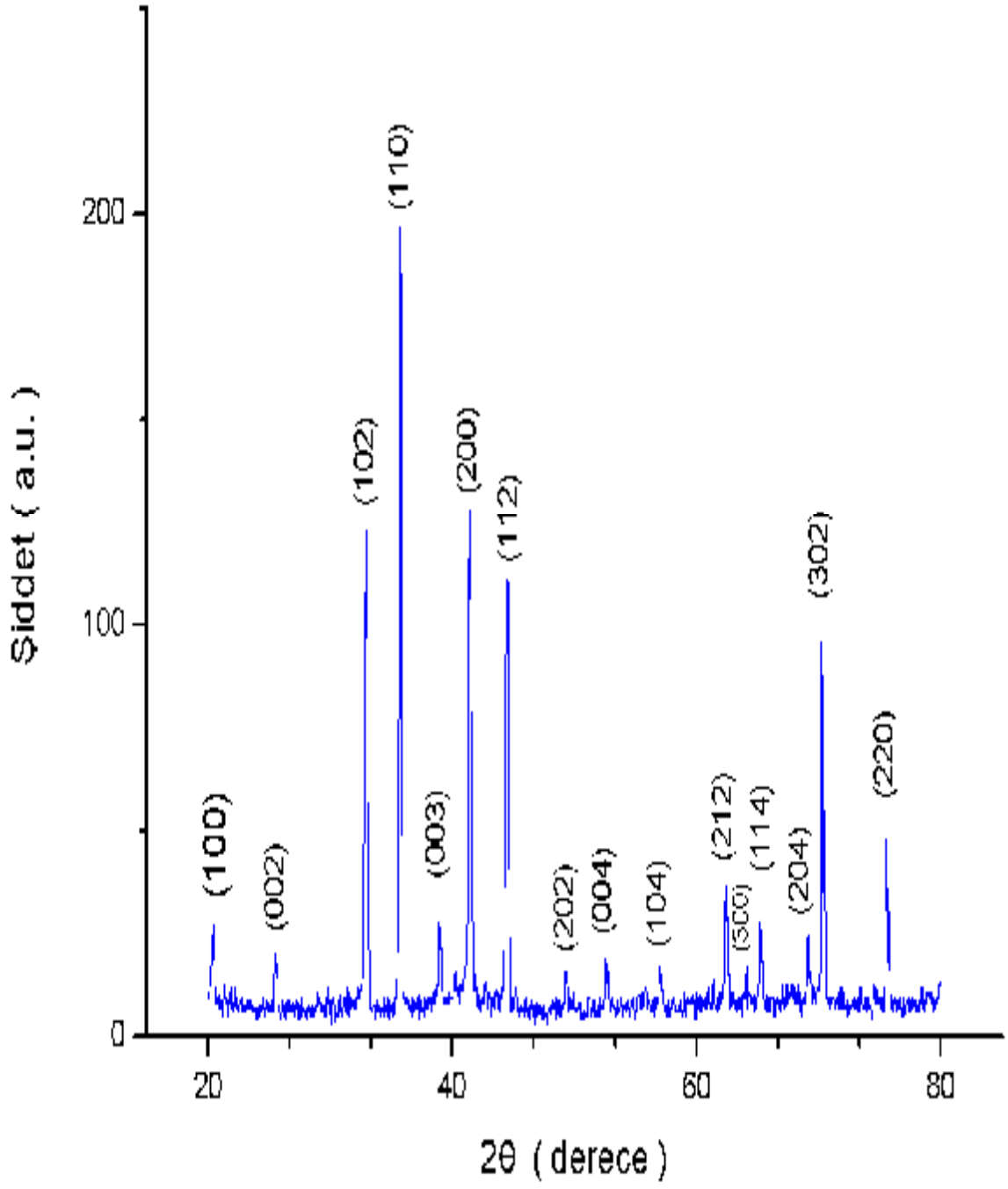
Üçlü-dörtlü nadir toprak elementli ve geçiş metalli boritler, çok ilginç manyetik ve süperiletken davranışlar göstermesinden ötürü büyük ilgi çekmektedir (Salamakha 2002). Üçlü RNi_4B bileşiklerinin kristal yapısı ilk olarak Niihara (1973) tarafından araştırılmıştır. Paramagnet yapımında kullanılan RNi_4B bileşikleri, hekzagonal ($P6/mmm$) $CeCo_4B$-tipi yapıda kristallenirler. Bu yapı, $CaCu_5$-tipi yapının her ikinci tabakasında nikele bor eklenmesi ile elde edilir. Aşağıda Şekil 4.1' de RNi_4B bileşiğinin kristal yapısı verilmiştir. R atomları 1a(0,0,0) ve 1b(0,0,1/2) konumlarında, Ni atomları 2c(1/3, 2/3,0) ve 6i(1/2,0, z) konumlarında ve B atomları da 2d(1/3, 2/3,1/2) konumlarında bulunurlar (Kuzma 1974).



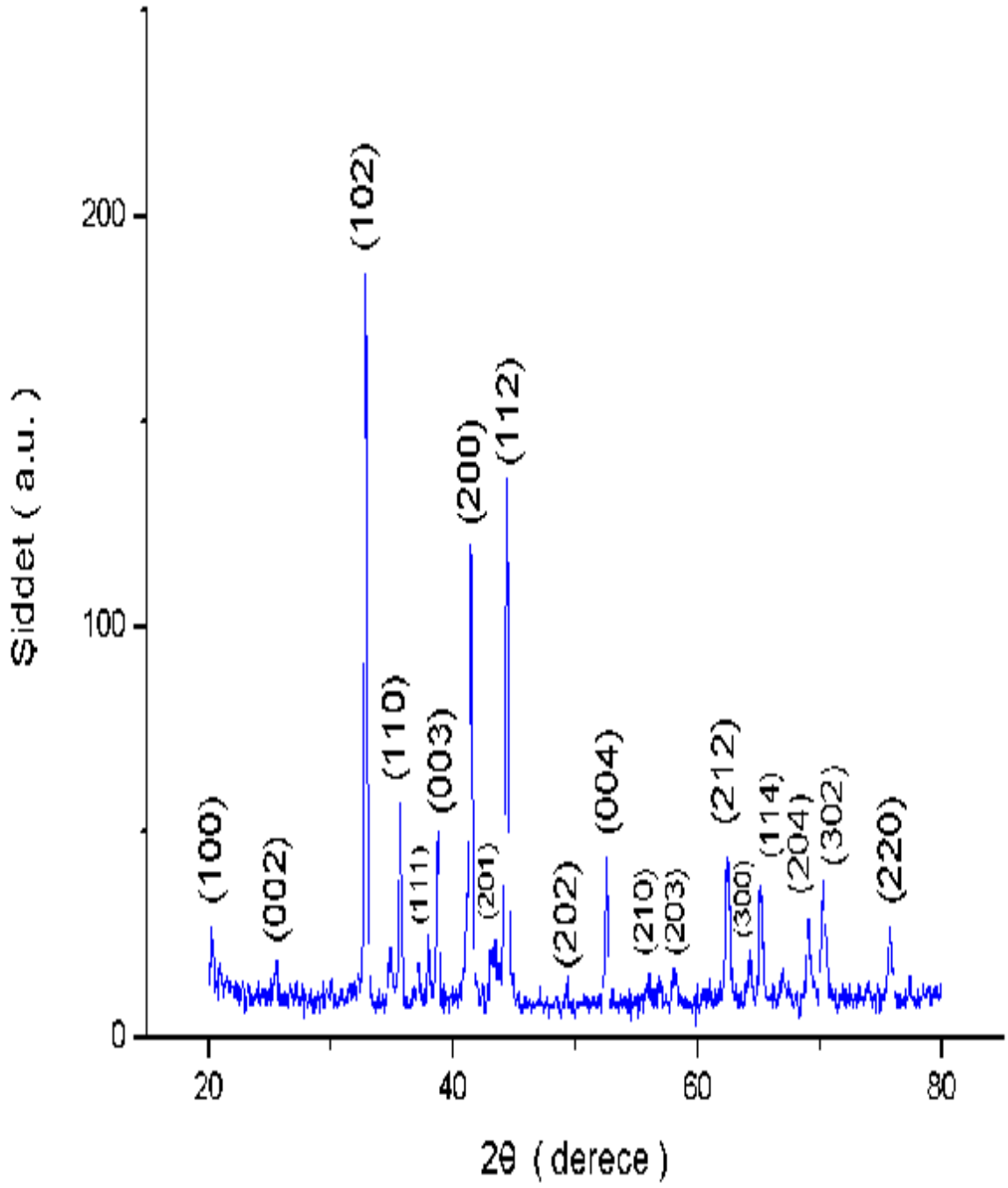
Şekil 4.1. RNi_4B bileşiğinin kristal yapısı.

4.2 X- ışını kırınım analizi

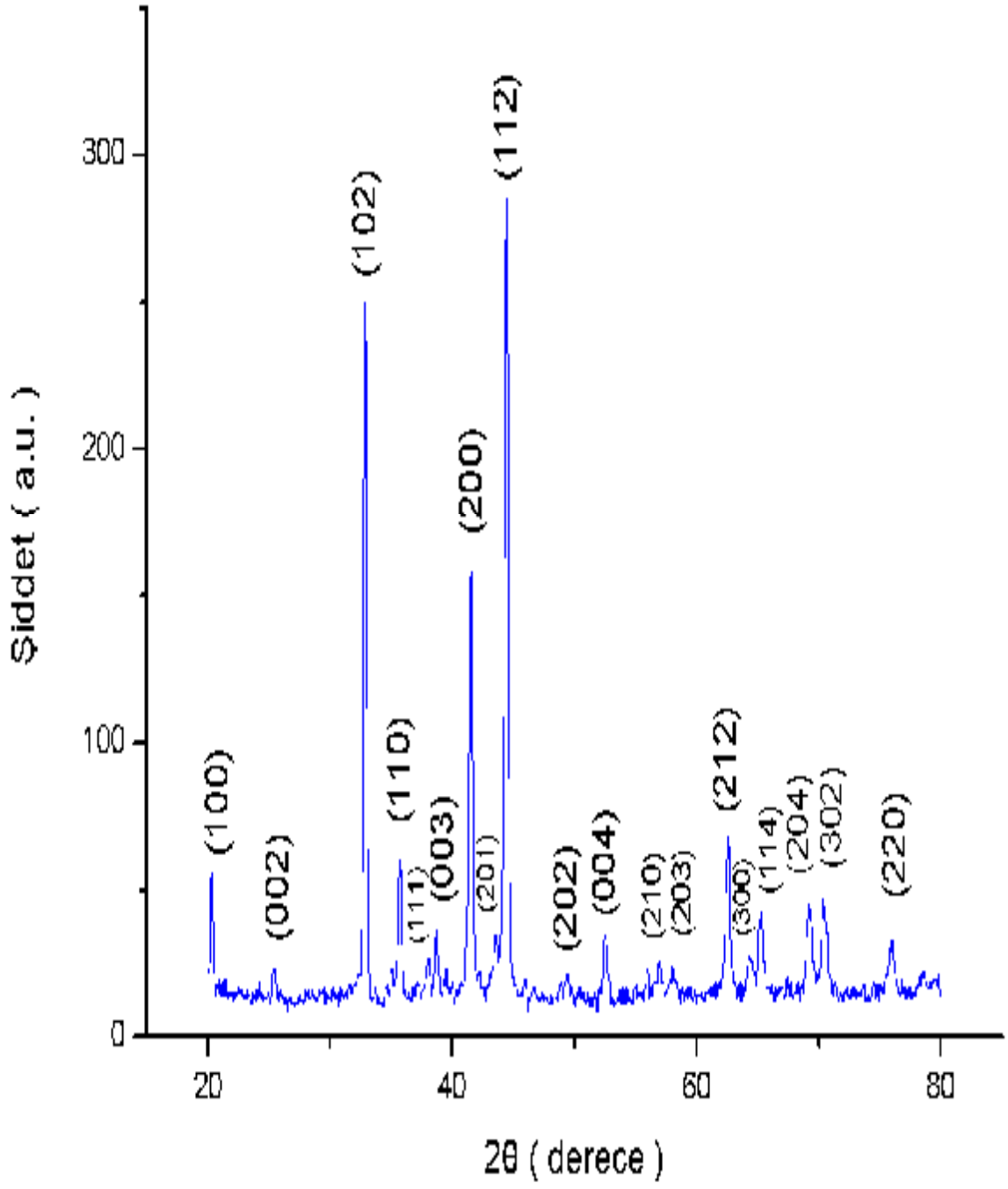
Ark fırını ile üretilen tüm $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) toz bileşikleri için x-ışını kırınım desenleri $2\theta = 20^o - 80^o$ arasında elde edildi ve sırasıyla Şekil 4.2.(a),(b),(c),(d),(e) olarak verildi. Tüm desenler üç boyutlu olarak Şekil 4.3'de görülmektedir. FULLPROF programı kullanılarak (Rodriguez-Carvajal 1993) belirlenen örgü parametreleri a, c ve birim hücre hacmi V'nin x' e göre değişimi Şekil 4.4 'de gösterildi. Birim hücre parametreleri Çizelge 4.1 özetlendi. Son olarak FULLPROF programı ile arındırılan, tüm örneklerin x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5 'de verilmiştir.



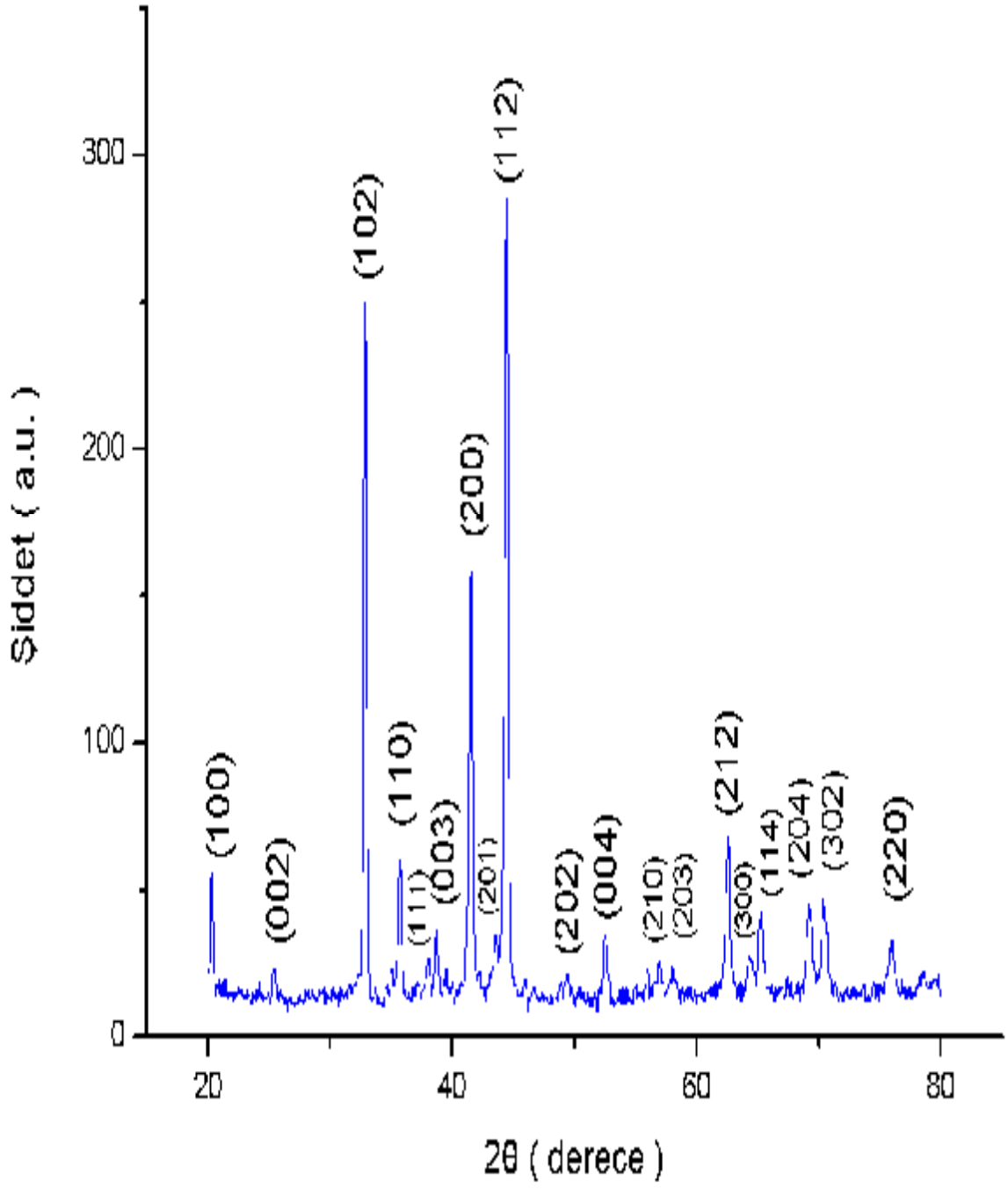
Şekil 4.2.a. x = 0 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni.



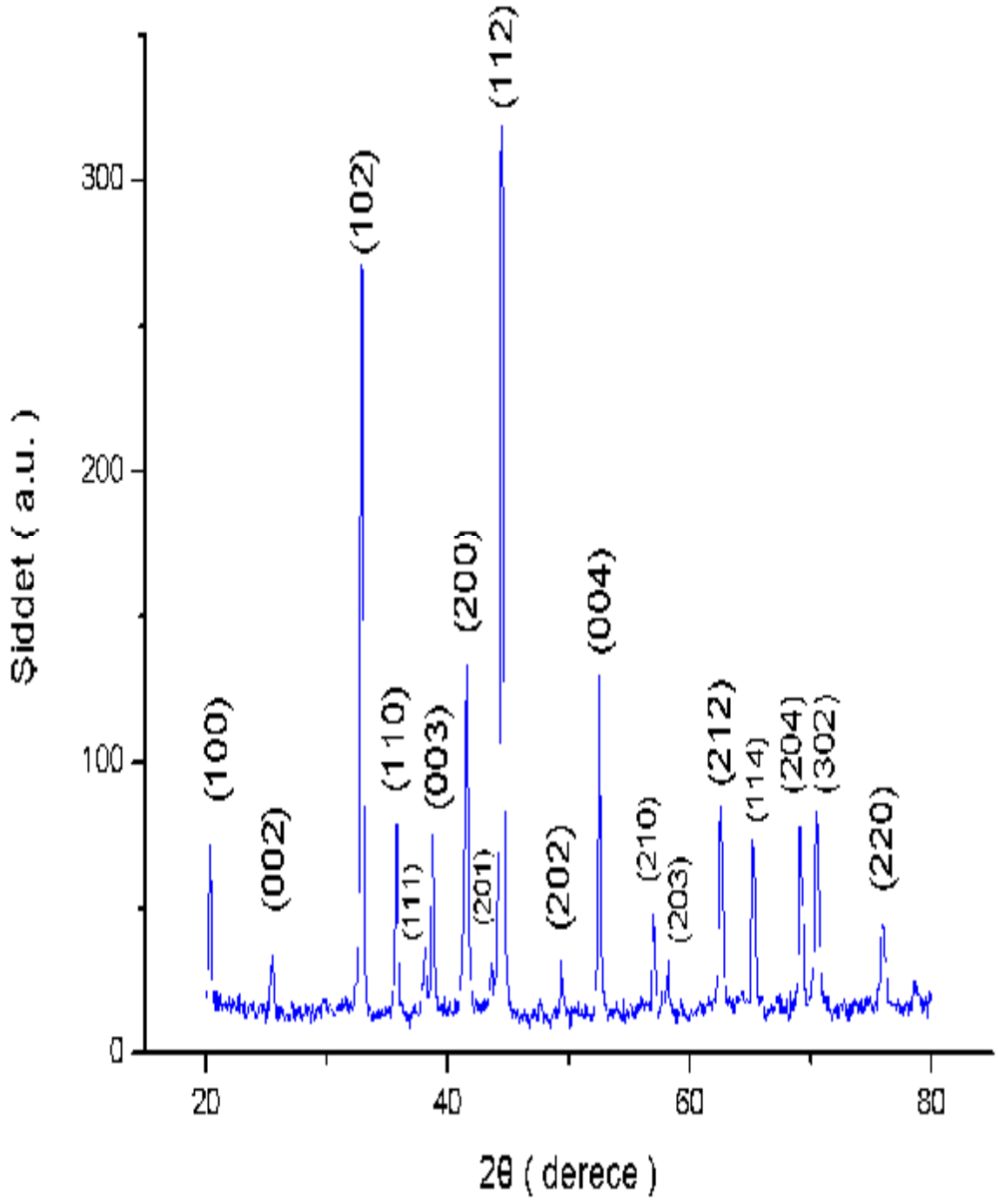
Şekil 4.2.b. x = 0.2 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni.



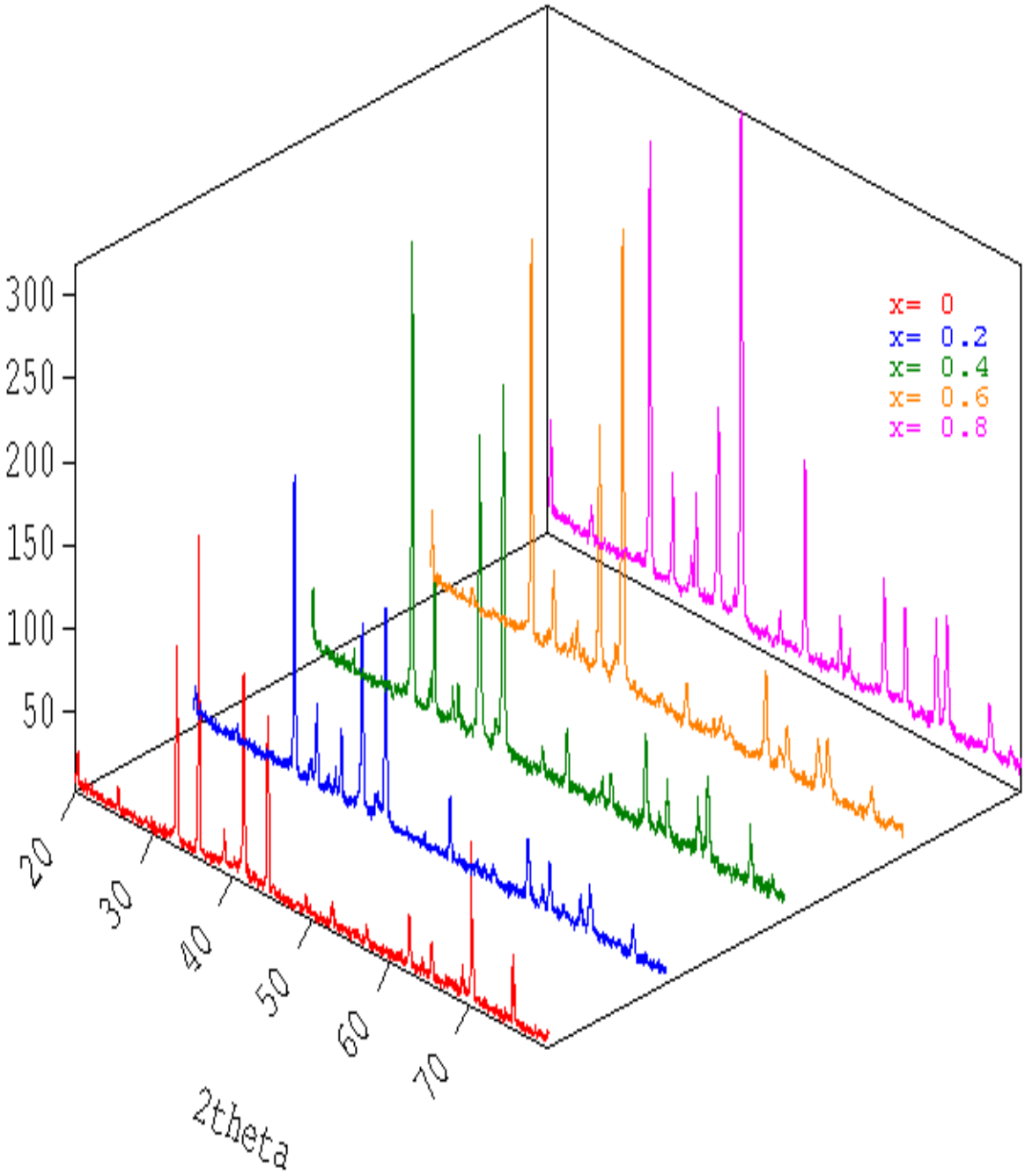
Şekil 4.2.c. x = 0.4 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.2.d. x = 0.6 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni.

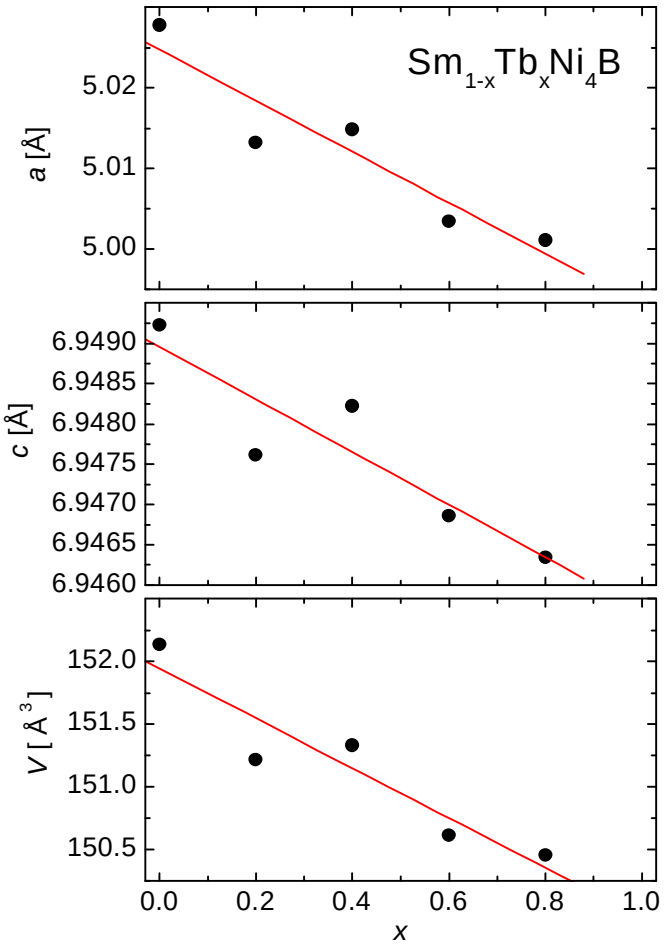


Şekil 4.2.e. x = 0.8 için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait x-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.3. Tüm x değerleri için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait üç boyutlu x-ışını kırınım deseni.

Yukarda ki grafikte x-ışını desenindeki x konsatrasyonunun değişimine bağlı faz şiddet kaymaları üç boyutlu gösterimde görülmektedir

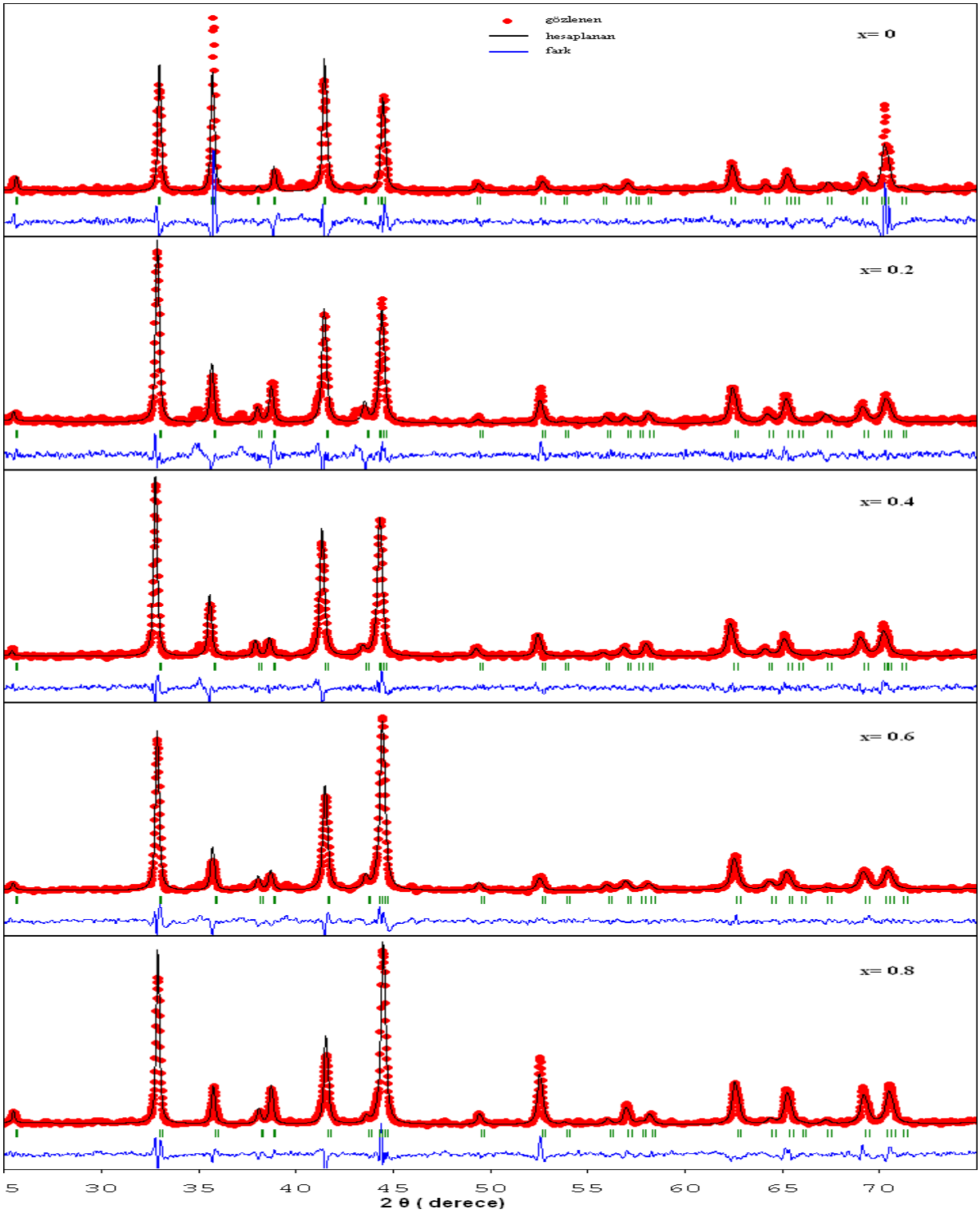


Şekil 4.4. $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerine ait a, c, V değerlerinin x'e göre değişimi.

Yukarıda ki şekilden, Sm atomlarına Tb katkısının örgü sabiti a, c ve birim hücre hacmi V' de doğrusal bir azalmaya sebep olduğu görülür. x = 0 için elde edilen örgü parametreleri literatürde daha önce bildirilen değerler (Niihara 1973, Kuzma 1983) ile iyi bir uyum içerisindedir. Ayrıca yine örgü parametrelerinin x göre değişim eğilimi literatür ile iyi uyumludur (Niihara 1973, Chernyak 1982).

Çizelge 4.1. $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerine ait ‘a ve c’ örgü parametreleri, V birim hücre hacmi ve c/a değerleri.

x	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	c/a
0	5.02778	6.94923	152.13176	1.38217
0.2	5.01323	6.94761	151.21755	1.38585
0.4	5.01484	6.94822	151.32763	1.38553
0.6	5.00346	6.94686	150.61189	1.38841
0.8	5.00105	6.94634	150.45571	1.38898

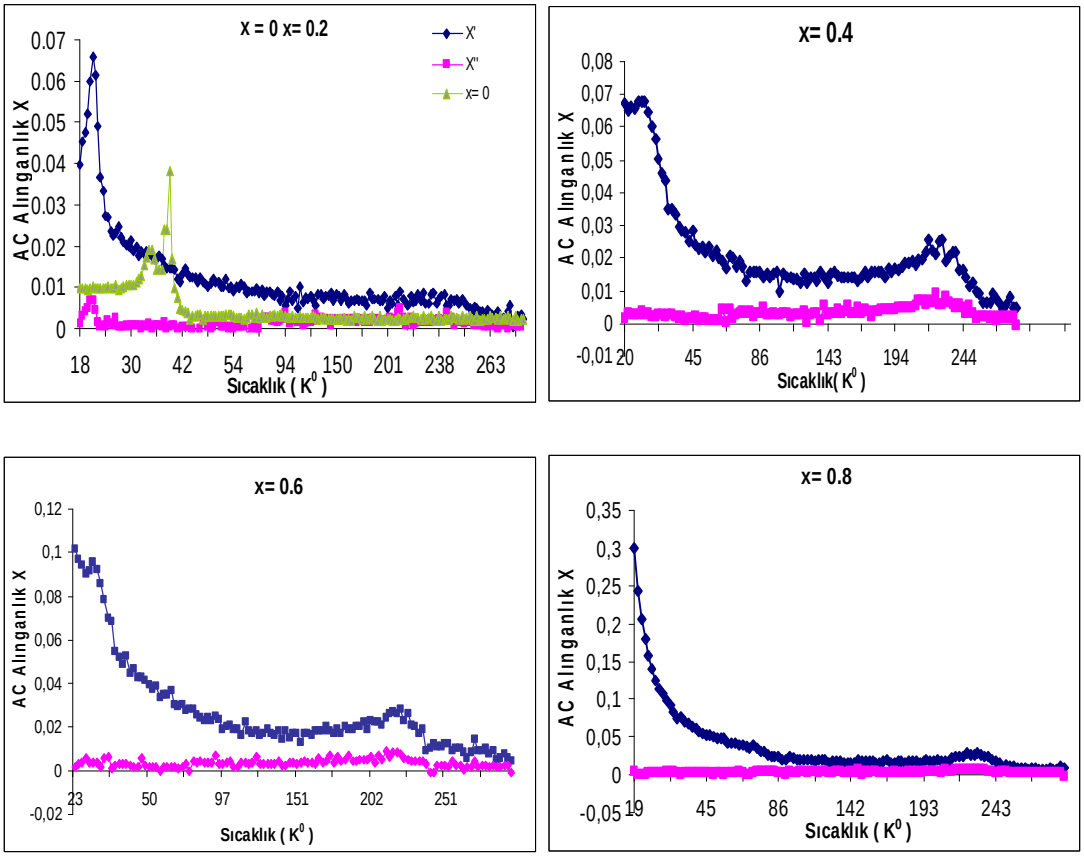


Şekil 4.5. Tüm x değerleri için, $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiğine ait FULLPROF programı ile yapılan prof.u analizleri.

Ark fırını ile elde edilen tüm $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşikleri için yukarda görülen prof.u analizleri "Fullprof" programı ile yapılmıştır. Buradaki kırmızı desen deneysel x-ışını desenini, siyah desen hesaplanan teorik x-ısını desenini, yeşil çizgiler sistemde bulunması gereken Bragg piklerini gösterirken, mavi desen ise hesaplanan teorik değer ile deneysel değer arasındaki farkı göstermektedir. Bu grafikte yabancı fazların sistemde bulunmadığı görülmektedir.

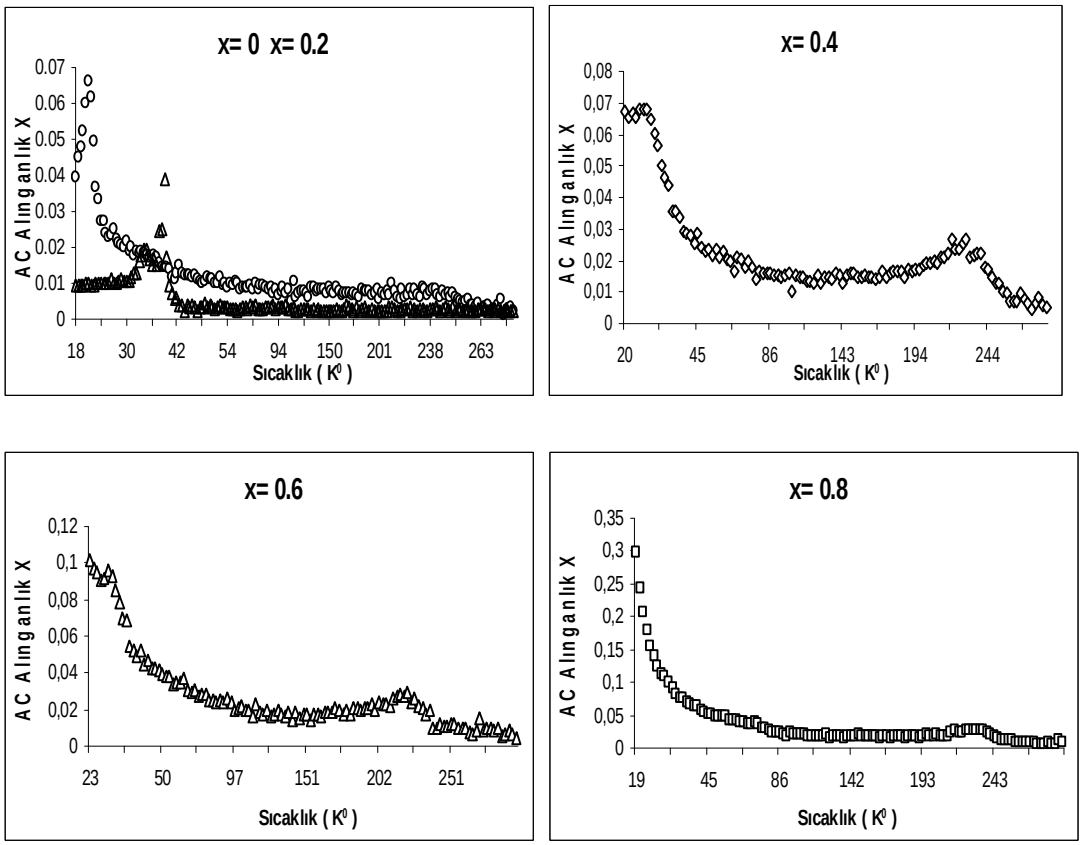
4.3 Manyetik özellikler

Örneklerin sıcaklık bağımlı AC alınganlık ölçümleri şekil.4.6' da görülmektedir. Tüm örnekler oda sıcaklığı altında manyetik bir düzene sahiptirler.



Şekil 4.6. Değişen sıcaklığa karşı $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin AC alınganlık ölçümleri.

Şekil.4.7’ de lineer duygunluğun mutlak değerinin sıcaklıklara göre değişimi verilmiştir. Örneklerin Tc sıcaklık değerleri ve dönüm noktaları AC alınganlığın pik değerlerinden elde edilmiş ve çizelge.4.2’ de verilmiştir.



Şekil 4.7. Değişen sıcaklığa karşı $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin AC mutlak alınganlık grafikleri.

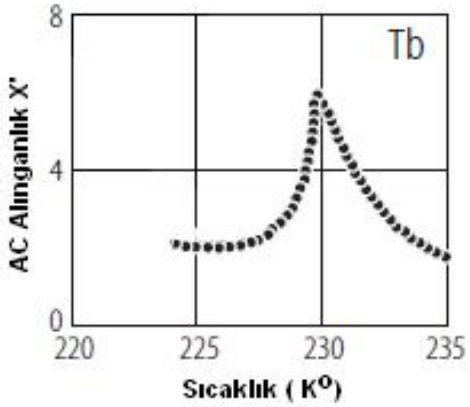
Çizelge 4.2. $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin AC alınganlık Tc ve dönüm noktaları.

x	Tc (K^0)	Dönüm Noktası (K^0)
0.2	21.12	43.92
0.4	26.23	44.18
0.6	30.17	44.50
0.8	19.41	42.49

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ark eritme tekniğiyle hazırlanan $Sm_{x-1}Tb_xNi_4B$ bileşiklerinin x konsantrasyonuna bağlı bazı fiziksel özellikleri XRD ve AC alınganlık ölçümleri ile araştırıldı.

XRD analizi sistemin önemli bir safsızlık ihtiva etmediğini ve katkı miktarına bağlı olarak faz şiddetlerinin değiştiği göstermiştir. AC alınganlık ölçümleri tüm numunelerin manyetik düzenli olduğunu göstermiştir. Manyetik ölçümlerde 230 K^0 civarındaki geçişin şekil.5.1' de görüldüğü gibi sistemde bulunan Tb-Tb arasındaki etkileşimden kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil.5.1. Tb elementinin H_{AC}= 40A/m ve f= 1KHz değerlerindeki manyetik alınganlığı. (McKenna, 1993)

Bundan sonraki yapılabilecek çalışmalarda, bu bileşiklerin 15-300 K^0 sıcaklık aralığında dc manyetik duygunluk, FC-ZFC manyetik ölçümleri ile histerisiz eğrisi analizleri yapılabilir ve örneklerin manyetik faz diyagramları çıkarılabilir.

KAYNAKLAR

AGIL, H., KERVAN, N., KERVAN, S., SOZERI, H., GENCER, A., 2009. Magnetic properties of the $PrCo_{4-x}Ni_4B$ borides. Journal of Alloys and Compounds, 478: 437-440.

BURZO E., PLUGARU N., CREANGA I., URSU M., 1989. Magnetic behaviour of RCo_4B compounds where R ≡ Ce, Tb, Dy and Ho. J. Less-Common Met. 155: 281.

CHACON C., ISNARD O., 2000. Magnetic Properties of the RCo_4B Compounds (R=Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb). J. Solid State Chem. 154: 242.

CHACON C., ISNARD O., 2001. Crystal and magnetic structure of $YCo_{4-x}Fe_xB$. J. Appl. Phys. 89: 71.

CULLITY, B. D., 1956. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts.

GOMORY F., 1997. Supercond.Sci.Tech., 10:523.

GOLDFARB R.B., LELENTAL M., THOMPSON C.A.,"Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems", Edited by: HEIN R.A.; FRANCAVILLA T.L.

HONG, N.M., HOLUBAR, T., HILSCHER, G., VYBORNOV, M., ROGL, P., 1994. Magnetic Properties of RNi_4B (R= Rare Earth Metal), Magnetics, IEEE Transactions 30:4966-4968.

ISNARD O., CHACON C., 2007. Relation between crystal structure and physical properties of $R_{n+1}M_{5+3n}B_{2n}$ phases. J. Alloys Comp. 442: 22.

JILES, D., 1991. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hall, 185-187.

JOSHI Devang A., TOMY C. V., NAGARAJAN R., MALIK S. K., 2006. Magnetization and specific heat studies of RNi_4Ga (R=Sm, Gd and Tb). Journal of magnetism and magnetic materials, 313:151

KERVAN N., KERVAN S., GENCER A., 2008. Magnetic properties of the $Pr_{1-x}Gd_xCo_4B$ compounds. J. Mag. Mag. Mat. 320:2839

KERVAN N., KERVAN S., GENCER A., 2008. Effects of the substitution of gadolinium for neodymium on the crystal and magnetic properties of the $Nd_{1-x}Gd_xCo_4B$ compounds. J. Phys. Chem. Solids 69:2791-2795.

KERVAN, S., 2009. X-Işını Toz Kırınım Analizi (A. GENCER, İ. BELENLİ, M. E. YAKINCI, M. A. AKSAN editörler). Süperiletkenliğin Temel Prensipleri, Teorileri ve Teknolojik Uygulama Alanları Kış Okulu, Ankara, s.413-419.

KITTEL, C., 2005. Introduction to Solid State Physics Eight Edition, New York: Wiley, 107-117.

KOWALCZYK A., TOLINSKI T., ANDRZEJEWSKI B., SZLAFEREK A., 2006. Physical properties of the RNi_4Cu (R=rare earth) compouns. Journal of Alloys and Compounds, 413:1.

KUZMA Yu.B., BILONZHKO N.S., 1974.Sov. Phys. Crystallogr., 18:447.

KUZMA Yu.B., KHABURSKAYA M. P., 1975. Inorg. Mater. 10:1625.

Lake Shore 7300 serisi kullanıcı el kitabı.

LIEBENBERG D.H., 1992. Plenum Pres, New York.

MARUYANA F., AMAKO Y., NAGAI H., 2007. Magnetic properties of $ErCo_{4-x}Fe_xB$ compounds. Solid State Commun. 429:72.

McKENNA, T.J., CAMPBELL, S.J., CHAPLIN, D.H., WILSON, G.V.H., 1993. Time dependent effects in the ferromagnetic susceptibility of Tb - II. J. Magn. Magn. Mater., 124:105.

NIIHARA K., KATAYAMA Y., YAJIMA S., 1973. The YNi_4B compond in Yttrium-Nickel-Boron System. Chem. Lett. 6:613.

ÖZÇELİK, B., 2009. Manyetizmada Deneysel Yöntemler (A. GENCER, İ. BELENLİ, M. E. YAKINCI, M. A. AKSAN editörler). Süperiletkenliğin Temel Prensipleri, Teorileri ve Teknolojik Uygulama Alanları Kış Okulu, Ankara, s.255-284.

RODRIGUEZ J., CARJAVAL J., 1993. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction**.** Physica B, 192: 55.

RODRIGUEZ J., CARJAVAL J., 1997. An Introduction to the Program FullProf.

SALAMAKHA P., SOLOGUB O., MAZUMDAR Ch., ALLENO E., NOEL H., POTEL M., Godart C., 2002. $NdNi_4B$, new structure type of ternary intermetallic borides. J. Alloys and Com. 351:190-195.

SHAULOV A., KRAUSE J.K., DODRILL B.C., WANG V., Lake Shore Cryo. Appl.Notes,12/91 M2.

TOLINSKI T., KOWALCZYK A., SZLAFAREK A., ANDRZEJEWSKI, KOVAC B. J., TIMKO M., 2002. Magnetic characteristics of RNi_4B compounds (R=Y, Pr, Sm, Tb, Ho and Er) . J. Alloys Comp., 347: 31.

TOLINSKI T., KOWALCZYK A., SZLAFAREK A., TIMKO M., KOVAC J., 2002. Magnetic properties of hexagonal RNi_4B (R=Ce, Nd, Gd, Dy) compounds. Solid State Commun., 122:363.

TOLINSKI T., CHELKOWSKA G., KOWALCZYK A., 2002. $NdNi_4B$ and $DyNi_4B$ compounds studied by X-ray photoemission spectroscopy. Solid State Commun., 122:145.

YOUNG, R. A., 1993. The Rietveld Method Oxford University Press Oxford.

ÖZGEÇMİŞ

1984 Karaisalı'da doğdu, İlkokulu Nigahi Soykan İlkokulunda, Ortaokulu Yavuzlar Ortaokulunda, Liseyi Enver Kurttepeli Lisesinde tamamladı. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyet Fakultesi Fizik Bölümünü kazandı ve aynı yıl YADİM İngilizce hazırlık programına başladı. Fizik bölümünde özel olarak kurulan, fizik (İngilizce) lisans programından 2007 yılında mezun oldu. Lisans öğrenimi sırasında yan dal programını kazanıp, Elektrik-Elektronik Mühendisliğinde öğrenim gördü. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans öğrenimime başladı.