

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilay KANTARCI

**$\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2009

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

Nilay KANTARCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

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

İmza.....
Prof. Dr.Bekir ÖZÇELİK
DANIŞMAN

İmza.....
Prof.Dr.Emrullah MEMEDOV
ÜYE

İmza.....
Prof.Dr. Ali GENCER
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Aziz Ertunç
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

• **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}Gd_xNi₄B BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Nilay KANTARCI

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

Danışman : Prof.Dr. Bekir ÖZÇELİK
Yıl : 2009,**Sayfa:** 59
Jüri : Prof.Dr. Bekir ÖZÇELİK
Prof.Dr. Emrullah MEMEDOV
Prof.Dr. Ali GENCER

Bu çalışmadaki esas amaç, Sm_{1-x}Gd_xNi₄B malzemesinin fiziksel özelliklerinin araştırılmasıdır. Bu çalışmada örnek arc-melting yöntemiyle hazırlandı.

Malzemenin x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 konsantrasyonları için XRD ölçümleri ve AC magnetik ölçümleri yapıldı. Sm_{1-x}Gd_xNi₄B malzemesinin uzay grubu P6/mmm olan CeCo₄B tipindeki hekzagonal yapıda olduğu gözlenmiştir. Örneklerin genel davranışlarından, faz sisteminin bir spin cam geçişine sahip olduğu kanısındayız.

Anahtar Kelimeler: Nadir toprak elementi, Sm_{1-x}Gd_xNi₄B, AC alınganlık

ABSTRACT

MSc. THESIS

Sm_{1-x}Gd_xNi₄B BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Nilay KANTARCI

**INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES
OF Sm_{1-x}Gd_xNi₄B COMPOUNDS
DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA**

Supervisor : Prof.Dr. Bekir ÖZÇELİK
Year : 2009, **Pages:** 59
Jury : Prof.Dr. Bekir ÖZÇELİK
Prof.Dr. Emrullah MEMEDOV
Prof.Dr. Ali GENCER

The main purpose of this work is to investigate the physical structural properties of Sm_{1-x}Gd_xNi₄B material. The samples were prepared by arc-melting method. The crystal structure and magnetic properties of Sm_{1-x}Gd_xNi₄B compounds have been investigated by means of x-ray diffraction and AC-susceptibility techniques for x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1. These compounds crystallize in a hexagonal CeCo₄B type structure with the P6/mmm space group. We understand that the compounds show spin glass behave.

Key Words: Rare earth elements, Sm_{1-x}Gd_xNi₄B, AC.susceptibility

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans döneminde danışmanlığımı yapan Yüksek Lisans tez çalışmalarım kapsamında çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen akademik ortamda olduğu kadar engin fikirleriyle yoluma ışık tutan danışman hocam sayın Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK'E en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca, malzeme hazırlama aşamasındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Selçuk KERVAN'a, yine çalışmalarım sırasında deneysel ortam sağlanmasında ki çabalarından dolayı Prof.Dr. M.Eyüphan YAKINCI, Dr. Serdar ALTIN ve Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ali GENCER ve çalışma arkadaşlarına teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Tez yazım süresince benden yardımlarını esirgemeyen, çalışma arkadaşlarım Duygu YAZICI ve Onur NANE'ye, manevi desteklerinden dolayı ise Beyza BEYHAN, Selma YILMAZ, Mehmet Cemil GÜLER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili ailem, babam Nihat KANTARCI, annem Nevin KANTARCI ve kardeşlerim Ali Galip ve Gülay KANTARCI'ya maddi manevi tüm desteklerinden dolayı en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
SİMGELER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Tanım	1
1.2. Manyetik Özellikler	3
1.2.1. Diyamanyetizma	4
1.2.2. Paramagnetizma	6
1.2.3. Curie sıcaklığı	7
1.2.4. Ferromagnetizma.....	8
1.2.5. Doyma Mıknatıslanması.....	10
1.2.6. Zorlayıcı Alan	11
1.2.7. Antiferromagnetizma.....	11
1.2.8. Ferrimagnetizma	12
1.2.9. Magnetik Maddelerin Sıcaklık Bağımlılıkları	12
1.2.10. Histerisiz Eğrisi ve Magnetik Özellikler	15
1.3. X Işını Toz Kırınımı Yöntemi	18
1.4. X-Işını Toz Kırınımı Analizi	22
1.5. Bor ve Önemi.....	25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	31
3. MATERYAL METOD	38
3.1 Örneklerin Elde Edilmesi	38
3.2 X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri.....	39
3.3. Manyetik Alınganlık Ölçümleri.....	40
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	42

4.1. Giriş.....	42
4.2. X- Işını Kırınım Analizi	43
4.3. Magnetik Ölçümler	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	59

SİMGELER DİZİNİ

a,c	: Birim hücre parametreleri
C	: Curie-Weiss Sabiti
d	: Düzlemler arası uzaklık
H	: Magnetik alan
I_k	: X-ışını Şiddeti
L	: Parçacık büyüklüğü
M	: Mıknatıslanma
T	: Sıcaklık
T_C	: Curie sıcaklığı
θ	: Saçılma açısı
λ	: Dalga boyu
μ_B	: Bohr magnetonu
R_B	: Bragg Faktörü
χ	: Manyetik alınganlık
V	: Birim hücre hacmi
R	: Nadir toprak elementleri
T	: 3d geçiş metalleri
T_N	: Neel sıcaklığı

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Teknolojik Malzemelerin Kullanım Alanları	2
Çizelge 1.2. Magnetik Niceliklerin Birimleri	4
Çizelge 1.3. Bazı Diamagnet Örnekleri	6
Çizelge 1.4. Bazı Paramagnetik Maddelerin Duyarlılıkları	7
Çizelge 1.5. Kırınım Metotları	20
Çizelge 4.1. $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiklerine ait ‘a ve c’ örgü parametreleri, V birim hücre hacmi ve c/a değerleri	49
Çizelge 4.2. $x=0;0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ konsantrasyonlarına karşılık gelen T_c ’ler	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Paramagnetik (a) ve Diyamagnetik (b) Maddelerin Tipik Mıknatıslanma Eğrileri.....	8
Şekil 1.2. Ferromagnetik Maddede Mıknatıslanma İşlemi.....	9
Şekil 1.3. Histerisis Eğrisi.....	10
Şekil 1.4. Duygunluğun tersinin sıcaklığa göre değişimi (a) antiferromagnetik, (b) paramagnetik ve (c) diamagnetik düzen	13
Şekil 1.5. Doyum mıknatıslanmasının T_C değerinin altında ve duygunluğunun tersinin T_C değerinin üzerindeki grafikleri (a) ferromagnetik ve (b) ferrimagnetik düzen.....	14
Şekil 1.6. Tipik Bir Histerisiz Eğrisi ve Bu Eğriden Elde Edilecek Nicelikler	16
Şekil 1.7. Geçirgenlik Eğrisi	17
Şekil 1.8. Kırınım Olayı.....	19
Şekil 1.9. Kristalografik Düzlemlerden x Işını Saçılması.....	21
Şekil 1.10. Aralarında a)0, b) $l/2$, c) $l/4$ faz farkı olan aynı dalga boyuna ve genliğe sahip iki dalganın üst üste gelmesi	22
Şekil 3.1. Edmud Bühler – MAM 1. Ark Fırın.	38
Şekil 3.2. Örneklerin Üretilmesinde Kullanılan Deneysel Düzenek	39
Şekil 3.3. Kapalı devre soğutuculu Lake Shore 7130 AC alınganlık ölçer çalışma şeması.....	40
Şekil 4.1. RNi_4B Bileşiğinin Kristal Yapısı.....	42
Şekil 4.2a. $x = 0$ için x ışını kırınım deseni	43
Şekil 4.2b. $x = 0,2$ için x ışını kırınım deseni	44
Şekil 4.2c. $x = 0,4$ için x ışını kırınım deseni.....	44
Şekil 4.2d. $x = 0,6$ için x ışını kırınım deseni	45
Şekil 4.2e. $x = 0,8$ için x ışını kırınım deseni.....	45
Şekil 4.2f. $x = 1$ için x ışını kırınım deseni	46
Şekil 4.3. Tüm x değerleri için, $Sm_{1-x}Gd_xNi_4B$ bileşiğine ait üç boyutlu x-ışını kırınım deseni	46
Şekil 4.4. $Sm_{1-x}Gd_xNi_4B$ bileşiklerine ait a, c, V değerlerinin x'e göre Değişimi	47

Şekil 4.5. Tüm x değerleri için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait FULLPROF programı ile yapılan prof.u analizleri.....	48
Şekil 4.6a. $x = 0$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alınganlık grafiği.....	51
Şekil 4.6b. $x = 0$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alınganlık grafiği.....	51
Şekil 4.7a. $x = 0.2$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alınganlık grafiği.....	52
Şekil 4.7b. $x = 0.2$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alınganlık grafiği.....	52
Şekil 4.8a. $x = 0.4$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alınganlık grafiği.....	53
Şekil 4.8b. $x = 0.4$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alınganlık grafiği.....	53
Şekil 4.9a. $x = 0.6$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alınganlık grafiği.....	54
Şekil 4.9b. $x = 0.6$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alınganlık grafiği.....	54
Şekil 4.10a. $x = 0.8$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alınganlık grafiği.....	55
Şekil 4.10b. $x = 0.8$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alınganlık grafiği.....	55

1. GİRİŞ**1.1. Tanım**

Önemli teknolojik uygulama alanları ve ilginç fiziksel özelliklerinden dolayı son yıllarda üçlü –dörtlü yapıya sahip bileşikler (Nadir toprak – Geçiş metali- Bor elementi ya da Si veya Ge) konusunda yapılan araştırmalar dikkat çekici oranda artmaktadır. İleri teknoloji malzemesi olan bu intermetalik bileşikler günümüz teknolojisinde pek çok alanda kullanılmaktadır. Transformatörler, indüktanslar, bilgisayarlarda bilgi depolama, ses veya görüntü kaydeden bantlar bu alanların başında gelmektedir. Çizelge 1.1’de bazı teknolojik malzemelerin kullanım alanının olduğu bilgisi verilmiştir. Görüldüğü gibi element düzeyinin ötesinde birkaç elementin bir araya getirilmesi ile olan magnetik malzeme yapımı günümüz bilim ve teknolojisinin önemli alanlarından biri olmuştur. Kullanılan bu malzemeler farklı şartlarda farklı magnetik özellik gösterirler ve çeşitli magnetik faz geçişleri sergilerler.

Bu tezin konusu $R - T - X$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er}$ gibi nadir toprak elementleri, $T = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ gibi 3d geçiş metalleri, $X = \text{Si, Ge, B, Ga, Sn, In}$ gibi elementler) yapısındaki $\text{Sm}_{1-x} \text{Gd}_x \text{Ni}_4\text{B}$ olmuştur. $R - T - X$ yapıya sahip bileşikler ya uzay grubu $P6/mmm$ olan CeCo_4B tipindeki hekzagonal ya da uzay grubu $I4/mmm$ olan, ThCr_2Si_2 tipindeki cisim merkezli tetragonal örgü yapısına sahip kristallerdir (Ch. Mazumdar, 2000; S. Kervan, 2004). Tez kapsamında önerilen bileşikte Sm yerine Gd eklenmesi birim hücre parametresi olan a ’nın ve birim hücre parametresi olan V ’nin azalmasına yol açarken , birim hücre parametresi c ’nin değişmeden kalmasına yol açmaktadır. Hazırlanan ve araştırılan bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları civarındaki magnetokalorik etkilerinin araştırılması da oldukça ilginç bir hale getirmiştir (V. K. Pecharsky, 1997; P. Kumar, 2007).

Tezin konusunu oluşturan çalışmalardan söz konusu örneklerin fiziksel ve magnetik alandaki çalışmaları henüz yapılmamış veya kısmen yapılmış olduğu, özellikle magnetokalorik etkisinin hiç yapılmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle bu tez, konusuna dayalı araştırma sonuçlarının yayınlanmasından dolayı özgündür. Ayrıca

önerilen $R_{1+n} T_{5+3n} B_{2n}$ üçlü-dörtlü bileşiklerinin kristal yapıları kısmen tamamlanmış olduğu ve yapısında % 16.6 miktarında nadir toprak elementi bulunan bileşiklerin kalıcı mıknatıslanma yapımında kullanıldığı ve yapısının daha da iyileştirilerek ileri teknolojilerde kullanılacağı rapor edilmektedir. Bu kompozisyonun bileşikleri $CeCo_3B_2$, $Ce_3Co_{11}B_4$, $CeCo_4B$, $Ce_2Co_7B_3$, $Nd_3Ni_{13}B_2$, $Lu_5Ni_{19}B_6$ şeklinde kristal yapılarda kristalize olmaktadır (P. Salamakha, 2003).

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. duygunluk ölçümleriyle incelendi. İlk bölümde önceki çalışmalar ve temel kavramlar, ikinci bölümde deneysel yöntemler anlatıldı. Son bölümde ise deneysel sonuçlar tartışıldı.

Çizelge 1.1. Teknolojik Malzemelerin Kullanım Alanları

Uygulama Alanı	Ürünler	Koşullar	Malzemeler
Güç dönüşümü elektrik – mekanik	Motorlar Üreteçler Elektromıknatıslar	Büyük MR Küçük HC Düşük kayıplar = küçük iletkenlik Düşük w	Fe tabanlı malzemeler, Fe + (0,7-5)%Si Fe+(35-50)%Co
Güç Uyarlaması	Güç dönüştürücüler		
İşaret iletimi	Dönüştürücü	Çizgisel M – H eğrisi	
	LF (düşük frekans, 100Hz’e kadar)	Küçük iletkenlik Orta w	Fe+36%Fe/Ni/Co 20/40/40
	HF (yüksek frekans, 100kHz’e kadar)	Çok küçük iletkenlik yüksek w	Ni – Zn ferritler
Manyetik Alan Perdeleme	‘Mü – metal’	Büyük dM/dH, H>>0 için ideal olan mr = 0	Ni/Fe/Cu/Cr 77/16/5/2
Kalıcı mıknatıslar	Hoparlör Küçük üreteçler Küçük motorlar Sensörler	Büyük HC ve MR	Fe/Co/Ni/Al/Cu >>50/24/19/9/3 SmCo ₅ Sm ₂ Co ₁₇ Fe NdFeB (Nd ₂ Fe ₁₄ B)(RTX)

Çizelge 1.1.'in devamı

Analog depolama	veri	Veri bandı Ses bandı	Orta HC (ve MR), mümkün olduğunca dikdörtgen biçimli histerisis döngüsü	NiCo, CuNiFe, CrO ₂ , Fe ₂ O ₃
Sayısal depolama	veri	Ferrit Çekirdek	Özel domain yapısı	Manyetik garnetler (AB ₂ , O ₄ veya A ₃ B ₅ O ₁₂) burada A = Y veya nadir toprak elementi, B = Sc, Ga, Al Örneğin, Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂
		Hard disk Floopy disk		
		Kabarcık bellek		
Kuantum aygıtlar		GMR okuma kafası	Çok tabaklı yapılarda özel spin yapıları	
		MRAM		

1.2. Manyetik Özellikler

Bir maddenin manyetik özellikleri, o maddeyi oluşturan bazı atom ve moleküllerin belirli koşullar altında, herhangi bir dış manyetik alandan etkilenen manyetik dipoller gibi davranmasına dayanır. Buna göre, maddeler içerdikleri atom veya moleküllerin yapısına göre farklı manyetik özellikler gösterirler. Manyetik alandaki davranışlarına göre maddeler paramanyetizma, ferromanyetizma, antiferromanyetizma, ferrimanyetizma ve diamanyetizma şeklinde sınıflandırılırlar. Günümüz modern anlayışına göre, bu sınıflandırmanın özüne inildiğinde paramanyetik bir maddenin manyetik bir madde gibi davrandığı yani belirli koşullar altında mıknatıslık özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Diamanyetik madde denildiğinde manyetik olmayan madde olduğu anlaşılmaktadır. Demir gibi ferromanyetik olarak adlandırılan maddeler ise bir dış manyetik alan etkisinde olmadan da madde içindeki dipollerin ortak yönelimlerinden oluşan domainlerin varlığından dolayı net bir mıknatıslanmaya neden olurlar. Dipol büyüklükleri eşit ve yakın komşu yönelimleri zıt yönelimli olan maddelere antiferromanyetik madde denilmektedir. Birbirine zıt ancak farklı büyüklükte dipoller içeren ferrimanyetik

maddeler ise bir dış manyetik alan yokluğunda bile mıknatıslık özelliği göstermektedirler. Mıknatıslanma birim hacim başına manyetik moment miktarı olarak tanımlanır. Mıknatıslanmadan sorumlu manyetik momentlerin oluşması atomlardaki elektronların hareketinden kaynaklanan mikroskobik elektrik akımları ya da elektronların spin hareketleridir. Tezin ilerleyen kısımlarında bu bilgiler daha ayrıntılı olarak verilecektir. Sonuç olarak manyetik özelliği belirleyen durum, maddeyi oluşturan atom veya moleküllerdeki elektronların, yörüngelerdeki sıralanışlarına bağlıdır.

Magnetik nicelikler arasında

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} \quad (1.1)$$

eşitliği vardır. Burada $\mathbf{B}$, magnetik indüksiyon, $\mathbf{H}$, uygulanan magnetik alan ve $\mathbf{M}$, mıknatıslanmayı göstermektedir. Ayrıca, $\mathbf{B}$, $\mathbf{H}$ ve $\mathbf{M}$ arasında

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{M} = c \mathbf{H} \quad (1.3)$$

ilişkileri vardır. Buna bağlı olarak yapılan deneysel verilerden elde edilen magnetik niceliklerin birimleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Magnetik Niceliklerin Birimleri

Nicelik	Gösterimi	SI Birimi	CGS Birimi (Gaussian)
Magnetik Alan	H	A/m	Oersted
Akı Yoğunluğu (Magnetik Indüksiyon)	B	Tesla	Gauss
Magnetik Duygunluk (Kütle)	X	Birimsiz, m ³ /kg	cm ³ /g, emu/g
Magnetizasyon	M	A/m	erg/Oe-cm ³

1.2.1. Diamagnetizma

Atomik magnetik momente sahip olmayan diyamagnetik malzemelere bir magnetik alan uygulanmadıkça net bir mıknatıslanmaya sahip olmayacaktır. Bu tür

mıknatıslanmaya sahip atomlarda mıknatıslanma nedeni elektronların yörüngesel hareketleridir. Bir alan uygulandığı zaman, uygulanan alanın şiddetine bağlı olarak atomlar üzerine küçük, negatif bir moment indirgenir. Şekil 1.1'den de görüleceği gibi uygulanan alan azaldıkça, indirgenen moment değeri de azalır.

Çizelge 1.3. Bazı Diamagnet Örnekleri

SU	$-0,72 * 10^{-6}$ emu/gr
BUZ	$-0,70 * 10^{-6}$ emu/gr
GÜMÜŞ	$-0,18 * 10^{-6}$ emu/gr
ALTIN	$-0,14 * 10^{-6}$ emu/gr
KALSİYUM KARBONAT	$-0,38 * 10^{-6}$ emu/gr
TUZ	$-0,52 * 10^{-6}$ emu/gr
KUVARA	$-0,50 * 10^{-6}$ emu/gr
BAKIR OKSİT	$-0,14 * 10^{-6}$ emu/gr

1.2.2. Paramagnetizma

Paramagnetik maddeler net bir magnetik momente sahiptirler. Ancak, ısısal uyarılmalar neticesinde magnetik momentler madde içerisinde rastgele dağıldıklarından net mıknatıslanma sıfır olur. Magnetik momentlere dış bir magnetik alan uygulandığı zaman, momentler alan yönünde yönelmeye çalışarak net bir mıknatıslanmanın oluşmasına neden olurlar. Ortaya çıkan bu mıknatıslanma, $\mu H \ll kT$ durumunda, şekil 1.1'den de görüleceği gibi, uygulanan alanla lineer bir biçimde artarak düzenli bir yapıya doğru yol alır. Alan ortadan kalkınca, magnetik momentler yine ilk düzensiz yapılarına gelirler. Paramagnetik 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.

Çizelge 1.4. Bazı Paramagnetik Maddelerin Duyarlılıkları

FAYALİT (Fe_2SiO_4)	$100 * 10^{-6}$	emu/gr
PİROKSEN (FeSiO_4)	$73 * 10^{-6}$	emu/gr
BİYOTİT	$53-76 * 10^{-6}$	emu/gr
GRONA	$31-159 * 10^{-6}$	emu/gr
AMFİBOLLER	$13-75 * 10^{-6}$	emu/gr
BAKIR OKSİT (CuO)	$3,25 * 10^{-6}$	emu/gr
MANGANEZ KARBONAT	$100 * 10^{-6}$	emu/gr
MANGANEZ HİDROKSİT	$152 * 10^{-6}$	emu/gr
MANGANEZ OKSİT (MnO_2)	$50 * 10^{-6}$	emu/gr
MANGANEZ SÜLFİT (MnS)	$65 * 10^{-6}$	emu/gr
NİKEL SÜLFİT (NiS)	$21 * 10^{-6}$	emu/gr
DEMİR KARBONAT (FeCo_2)	$98 * 10^{-6}$	emu/gr
TİTANYUM OKSİT (FeTiO_4)	$0,87 * 10^{-6}$	emu/gr

1.2.3. Curie sıcaklığı

Curie (T_c) sıcaklığı, sıcaklık arttırılırken ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır. Curie sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda kendiliğinden mıknatıslanma çok yüksektir. Weiss'e göre paramanyetik alınganlığın sıcaklıkla değişiminin Curie – Weiss yasasına uygunluk gösterir. Bunu açıklamak için bir etkileşme alanının varlığını öne sürdü ve bunu H_e , Weiss moleküler alanı olarak tanımladı.

$$H_e = a M \quad (1.4)$$

Toplam manyetik alan,

$$H_{\text{toplam}} = H + H_e \quad (1.5)$$

$$H_{\text{toplam}} = H + a M \quad (1.6)$$

Buna göre manyetik malzemenin alınganlığı;

$$\frac{M}{M_{\text{toplam}}} = \frac{C}{T} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{toplam}} - a \mathbf{M} \quad (1.8)$$

Bu bağıntılar

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.9)$$

eşitliğinde yerine yazılırsa

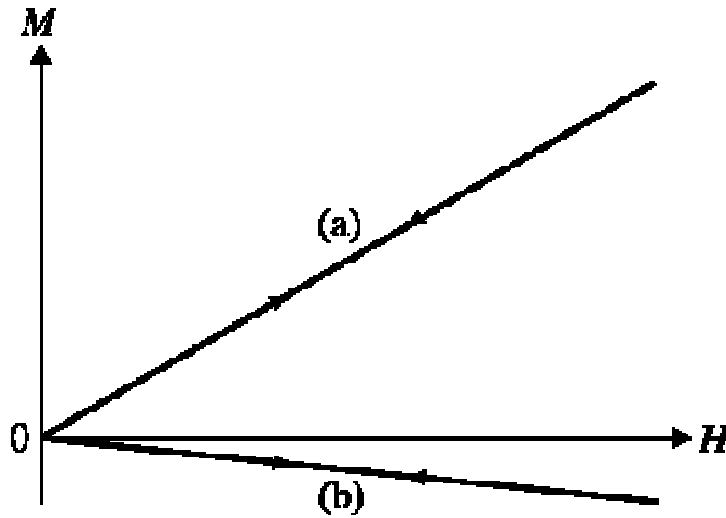
$$\chi = \frac{C}{(T - \alpha C)} \quad (1.10)$$

T_c ifadesi yerine $a C$ ifadesi yazıldığında

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (1.11)$$

Curie-Weiss yasasına ulaşılır.

Paramanyetik malzemelerin çoğu bu yasaya uyarken metallerin çoğunun uymadığı gözlenmiştir.

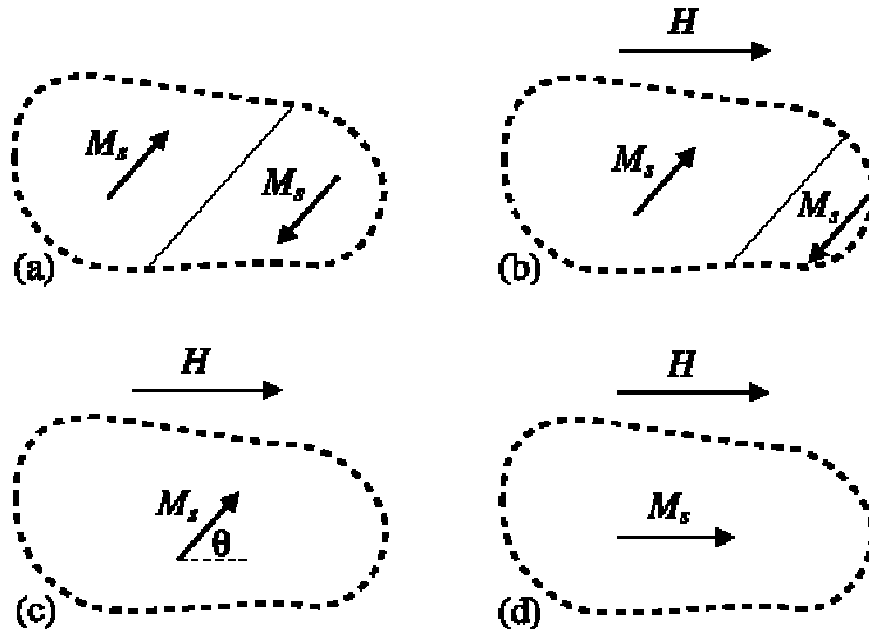


Şekil 1.1. Paramagnetik (a) ve Diyamagnetik (b) Maddelerin Tipik Mıknatıslanma Eğrileri (Özçelik, 2009)

1.2.4. Ferromagnetizma

Bir ferromagnetik maddenin magnetik yapısı diya- ve paramagnetik maddelere göre daha karmaşıktır. Ferromagnetik bir maddeye, çok büyük moleküler alanın etkisinde kalmış paramagnetik bir madde gözüyle bakılabilir. Weiss'e göre, ferromagnetik bir madde, kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip ve madde içerisinde

magnetik momentlerin rastgele yönlerde yöneldiği “domain” denilen birçok magnetik bölgelerden oluşmaktadır. Magnetik alanın olmadığı durumlarda, bu domainler net mıknatıslanmayı sıfır yapacak biçimde yönelirler. Bu durum iki “domain”li yapı için Şekil 1.2a’da gösterilmiştir. Bir H alanı uygulandığı zaman, enerjisi daha büyük olan domain boyutça büyümeye başlayarak net bir mıknatıslanma oluşturmaya başlar (Şekil 1.2b). Alan artmaya devam ettikçe, ferromagnetik madde içerisindeki domainler tek bir domain oluncaya kadar büyümeye devam ederek (Şekil 1.2c) uygulanan alana paralel yönde tek bir yapılanma içerisine girer (Şekil 1.2d).



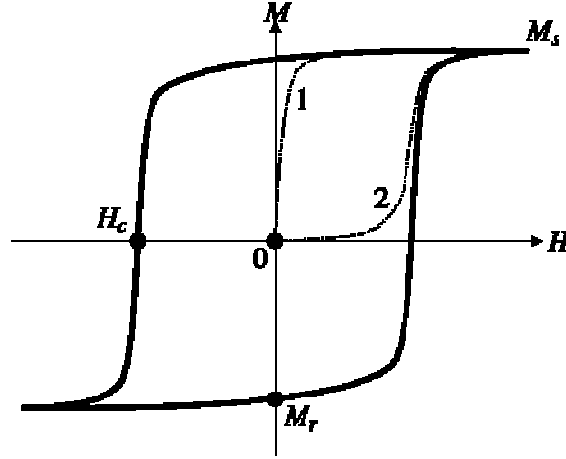
Şekil 1.2. Ferromagnetik Maddede Mıknatıslanma İşlemi (Özçelik 2009)

Bu durumda mıknatıslanma,

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_s \cos q \quad (1.12)$$

şeklindedir. Burada q , doyum mıknatıslanması M_s ile kolay eksen boyunca uygulanan H alanı arasındaki açıdır. Ferromagnetik maddelerdeki bu türlü domain duvarlarının hareketi

sonucunda, Şekil 1.3.'deki histeris eğrisinde 1 ile gösterilen çekirdeklenme ve 2 ile gösterilen çivileme etkileri olarak bilinen iki farklı durum ortaya çıkar.



Şekil 1.3. Histerisis Eğrisi (Özçelik 2009)

Çekirdeklenme durumunda, mıknatıslanmanın doyum değerine geri çağırıcı-zorlayıcı 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 alan değerine yakın bir alan değerinde ulaşılır.

1.2.5. Doyma Mıknatıslanması

Doyma mıknatıslanması bir manyetik malzemeden elde edilebilecek en büyük mıknatıslanma değeridir. En büyük mıknatıslanma değeri malzeme içerisindeki manyetik bölgelerin hepsinin paralel olması ve aynı yöne yönelmesi ile elde edilir. Mıknatıslanma daha fazla artamaz, çünkü atomik manyetik momentler birbirine paralel yönlenmiştir. Doyma mıknatıslanması sıcaklıktan ters orantılı olarak etkilenir. Çünkü ısısal titreşimlerden dolayı atomların manyetik momentlerinin yönelimi değişir ve toplam mıknatıslanma azalır. Doyma mıknatıslanması kavramı, sadece ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde görülmektedir. Diğer manyetik

malzemelerde ise bu doyum halinin olmamasının nedeni ise ısısal titreşimler veya değiş-tokuş etkileşimleridir. Çünkü bu tip etkileşimler örgü içerisindeki atomların manyetik momentlerinin aynı yönde olmalarına izin vermemektedirler.

1.2.6. Zorlayıcı Alan

Manyetik malzemenin mıknatıslanmasını sıfır yapmak için gereken dışarıdan uygulanan manyetik alan değeridir. Manyetik malzemelerde genel olarak zorlayıcı alan değeri 10000 A/m'nin üzerinde olan malzemeler 'sert manyetik malzemeler', zorlayıcı alanı 10000 A/m'nin altında olanlar 'yumuşak manyetik malzemeler' olarak isimlendirilirler. Sert manyetik malzemelerde manyetik bölgeler kolayca düzenlenemez ve bölge duvarları kolayca hareket edemez. Bunun sağlanması için malzeme güçlü bir manyetokristalografik anizotropiye sahip olmalıdır.

1.2.7. Antiferromagnetizma

Antiferromagnetizmanın kuramı ilk kez Neel tarafından verilmiştir. Antiferromagnetik bir maddenin magnetik 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 paramagnetiktir, altında ise antiferromagnetiktir. Bu sıcaklığa Neel sıcaklığı denir. Antiferromagnetik maddelerin büyük bir çoğunluğu iyonik bileşiklerdir; oksitler, sülfidler, kloritler, vb. Bu maddeler ticari bir öneme pek sahip değildirler, daha ziyade bilimsel yönden ilginçtirler.

Eğer, spin eksenine paralel bir magnetik 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

$$\mathbf{M} = |\Delta \mathbf{M}_A| + |\Delta \mathbf{M}_B| \quad (1.13)$$

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

$$2 (H_{mA} \sin \alpha) = H \quad (1.14)$$

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

$$M = 2M_A \sin \alpha \quad (1.15)$$

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

1.2.8. Ferrimagnetizma

Karmaşık yapılı bazı kristallerde iki alt örgünün her biri üzerindeki manyetik momentlerin büyüklüğü tamamen aynı değildir. Bu yüzden kendiliğinden antiparalel dizilim oluştuğunda, maddenin manyetik momenti olacağı yerde net daimi mıknatıslanma gözlenir. Bu olay ferrimanyetizma olarak adlandırılır. Ayrıca hiç demir içermemelerine rağmen bu özelliği gösteren maddeler vardır ki bu maddeler ferrit olarak tanımlanır. Ferritler, çok yüksek elektrik dirençleri ve yüksek manyetik geçirgenlikleri olduğundan teknolojik öneme sahiptirler. Ferrimanyetik malzemeler yalıtkan özellikte olmalarına rağmen ferromanyetlerde görülen yüksek mıknatıslanma değerlerine sahiptirler. Aynı zamanda kalıcı mıknatıslanma özelliği de gösterirler. Ferrimanyetik malzemelerin kullanım yerleri; hafıza depolama, mikrodalga malzemeleri, elektrik endüstrisi gibi alanlardır.

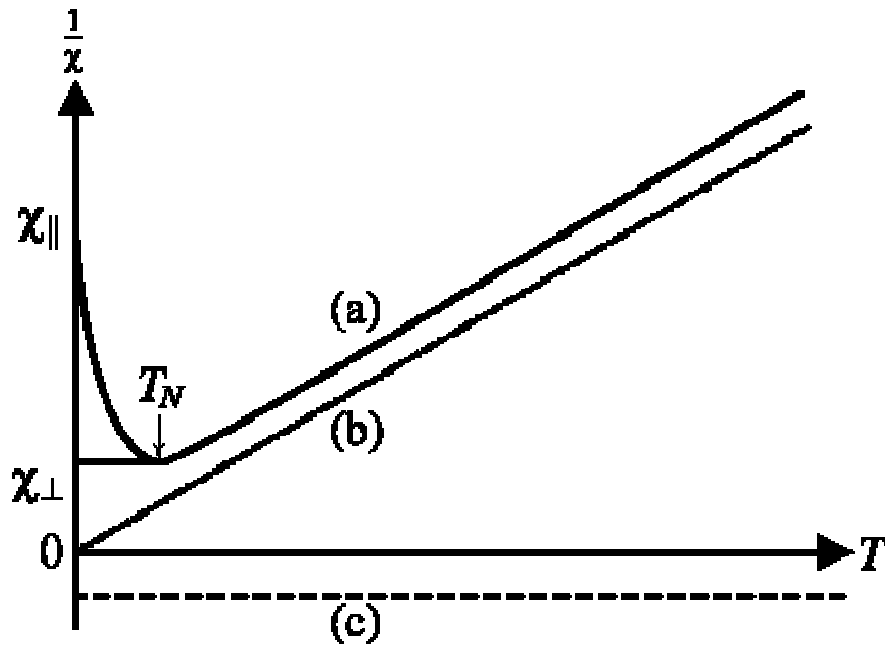
1.2.9. Magnetik Maddelerin Sıcaklık Bağımlılıkları

Histeris eğrisi, değişen magnetik alanla bir magnetik sistem hakkında bilgi vermesine karşın, değişen sıcaklıkla oldukça önemli bilgilerde elde etmek mümkündür. Her bir magnetik düzen kendine has bir sıcaklıkta, kendine özgü bir

mıknatıslanma eğrisi ile betimlenir. Bu eğriler Şekil 1.4 ve Şekil 1.5'te özetlenmiştir. Diyamagnetik bir madde tüm sıcaklık aralığında uygulanan magnetik alanın indirgediği herhangi bir mıknatıslanma göstermemesine karşın, küçük fakat negatif bir duygunluk gösterir. Bir paramagnetik maddenin duygunluğu,

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.16)$$

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



Şekil 1.4. Duygunluğun tersinin sıcaklığa göre değişimi (a) antiferromagnetik, (b) paramagnetik ve (c) diamagnetik düzen (Özçelik 2009)

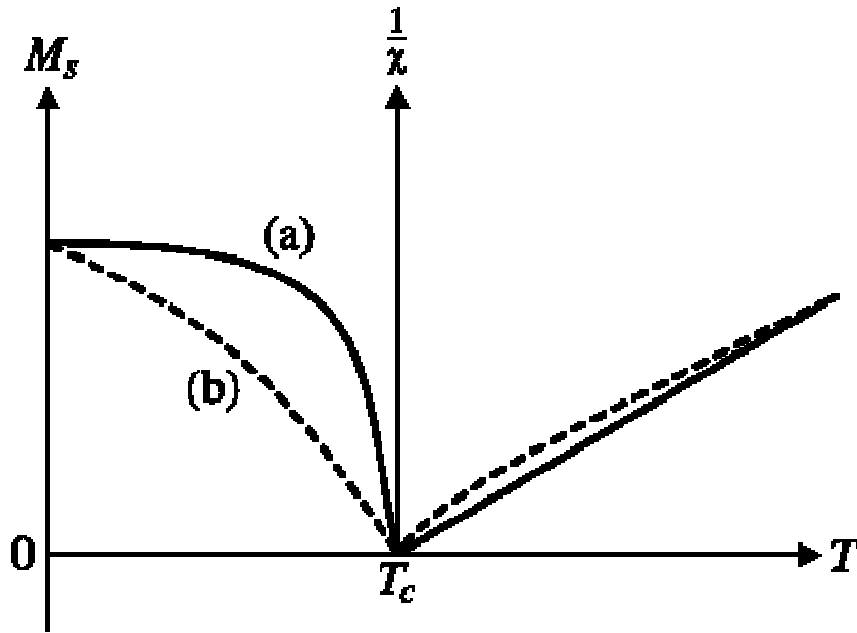
Paramagnetik maddenin duygunluğu için verilen bu bağıntı

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (1.17)$$

ile verilen Curie-Weiss yasasının bir alt kümesidir. Burada θ paramagnetik curie sıcaklığıdır. Paramagnetik bir madde için sıfırdır.

T_N ve T_C 'nin üzerinde, hem ferromagnetik hem de antiferromagnetik maddeler, duygunluğun tersinin, sıcaklıkla doğrusal bir şekilde değiştiği, bir paramagnetik madde gibi davranırlar.

Ancak, bunları ayıran en önemli özellik $1/c$ eğrisinin uzantısının sıcaklık eksenini kestiği $T = \theta$ sıcaklık değeridir. Ferromagnetik maddeler, güçlü etkileşimi temsil eden büyük ve pozitif bir q değerine sahip iken; antiferromagnetik maddeler için negatiftir.



Şekil 1.5. Doyum mıknatıslanmasının T_c değerinin altında ve duygunluğunun tersinin T_c değerinin üzerindeki grafikleri (a) ferromagnetik ve (b) ferrimagnetik düzen (Özçelik 2009)

Atom başına magnetik moment, bir paramagnetik iyon için $1/c$ 'nın sıcaklığa karşı grafiğinin lineer kesiminin gradientinden, Curie yasasının,

$$\mu = \sqrt{\frac{3Ak}{Nx}} \quad (1.18)$$

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

Ferromagnetik bir madde kritik T_C sıcaklığının altında kendiliğinden mıknatıslanma değerine sahiptir. T_C sıcaklığının üzerindeki paramagnetik bölgede duygunlukları;

$$\chi = \frac{J(J+1)Ng^2m^2}{3k(T-\theta)} \quad (1.19)$$

şeklindeki Curie-Weiss yasasıyla verilir. Burada, g jiromagnetik sabittir. $T \leq T_C$ ferromagnetik faz durumunda

$$M(T) \approx (T_c - T)^b \quad (1.20)$$

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

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

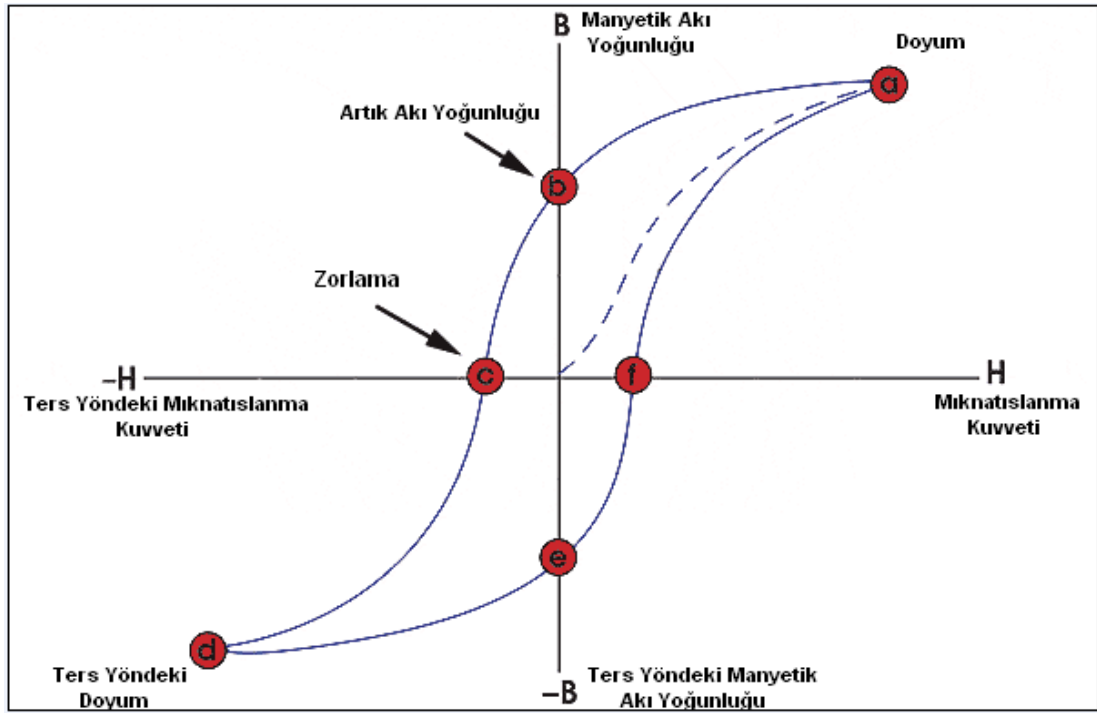
$$\chi^{\perp} = \frac{C}{2\theta} \quad (1.21)$$

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

$$\chi_{\parallel} = \frac{2n_g\mu_H^2B'(J,a_0)}{2kT+n_g\mu_H^2\gamma B'(J,a_0)} \quad (1.22)$$

n_g , gram başına magnetik atom sayısı, B' Brillouin fonksiyonunun a' argümanına göre türevini m_H atom başına magnetik moment ve g moleküler alan sabitini, göstermektedir. 1.2.10. Histerisiz Eğrisi ve Magnetik Özellikler

Histerisiz eğrisi ile, magnetik bir maddenin magnetik özelliği ile ilgili oldukça geniş bir bilgiye sahip olunur. Bir histerisiz eğrisi indirgenmiş magnetik 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 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Tipik Bir Histerisiz Eğrisi ve Bu Eğriden Elde Edilecek Nicelikler (Özçelik 2009)

Eğri, bir ferromagnetik madde için mıknatıslanma alanı değişirken, magnetik akının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Öncelikle hiçbir şekilde mıknatıslanmamış ya da baştan demagnetize edilmiş bir ferromagnetik madde H artarken çizgi ile belirtilmiş yolu (a) noktasına kadar izler. Bu noktada hemen hemen tüm magnetik *domain*ler alan yönünde yönelmiş olup artan magnetik alanla magnetik akıda az bir artış görülür. Sonra madde magnetik doyum değerine ulaşır. H sıfıra doğru azalırken, eğri yolu (a) noktasından (b) noktasına doğru olur. Bu noktada, magnetik alan sıfır olmasına rağmen madde içerisinde bir miktar magnetik akının hala var olduğunu

gösterir. Bu grafik üzerindeki kalıcı mıknatıslık B_r , olarak da bilinen artık noktayı ifade etmektedir. Bu noktada bazı magnetik *domain*ler alan yönünden saparken bazılarının hala alan yönünde sıralı halde kaldığını göstermektedir.

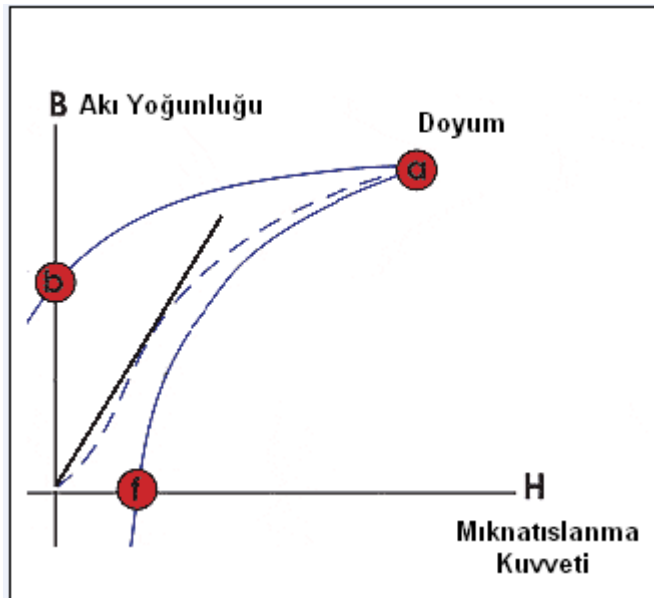
Magnetik alan kuvveti terslendirildiği zaman eğri, indüksiyon akısının sıfır olduğu c noktasına doğru hareket eder. Bu noktaya zorlayıcı alan değeri denir ve H_c ile gösterilir. Bu alan değeri madde içerisinde alan yönünde kalmış olan magnetik momentleri döndürerek magnetik indüksiyonu sıfır değerine getirir.

Magnetik 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.

Geçirgenlik madde içerisine magnetik akının kolaylıkla yerleşebildiğini ifade eden bir özellik olup,

$$\mu = B/H \quad (1.23)$$

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



Şekil 1.7. Geçirgenlik Eğrisi (Özçelik 2009)

Genellikle, araştırma sonuçlarında maksimum geçirgenlik ya da maksimum bağıl geçirgenlik verilir. Maksimum geçirgenlik, magnetize 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 geçirgenliğine oranı olarak verilen

$$\mu_{\text{(bağıl)}} = \mu_{\text{(materyal)}} / \mu_{\text{(hava)}} \quad (1.24)$$

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

Histerisiz eğrisinin şekli magnetize olmuş madde hakkında oldukça geniş bir bilgi verir.

Geniş histerisiz eğrisine sahip olan madde,

- Daha düşük geçirgenliğe
- Daha yüksek kalıcı mıknatıslanmaya
- Daha yüksek zorlayıcı alana

sahiptir.

Dar histerisiz eğrisine sahip olan madde,

- Daha yüksek geçirgenliğe
- Daha düşük kalıcı mıknatıslanmaya
- Daha düşük zorlayıcı alana,

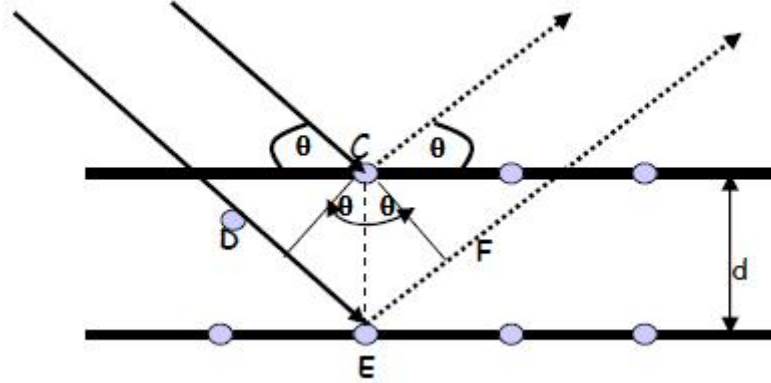
sahiptir.

1.3. X Işını Toz Kırınımı Yöntemi

X ışınları, Wilhelm Conrad Roentgen tarafından 1895 yılında keşfedilmiş 0.1nm mertebesindeki ve yüksek enerjili elektromanyetik dalgalarıdır. Kristal yapının analizinde kullanılan yöntem olan x-ışını kırınımı kristal olarak elde edilen malzemenin yapısını inceleme amaçlı kullanılır. Bu yöntemle malzemenin yapısı incelenebilir ve içerisinde yabancı fazların olup olmadığı gözlemlenebilir. Bilinmeyen fazlar bulunur, fazın safsızlığı belirlenir. Örgü parametreleri ve tanecik

büyüklüğü bulunur. Sıcaklığa bağlı faz değişimleri bulunur. Kristal yapı çözümü ve arıtımı yapılır. X ışını kırınımı yöntemi maddelerin yapısını anlama konusunda çok önemli bir tekniktir.

Bir kristalde kırınım olayı, W.L.Bragg tarafından 1912 yılında açıklanmıştır. Kırınım olayı şekil 1.8’de görüldüğü gibi, aralarında d uzaklık bulunan ve aynı Miller indislerine sahip olan düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur.



Şekil 1.8. Kırınım Olayı

Gelme açısı θ 'dır. x-ışınlarının saçılma açısı, θ gelme açısına eşittir. Kırınım açısı bu iki açının toplamıdır. Yani, 2θ 'dır.

İki x-ışını farklı yollardan ilerler. Bu fark, paralel düzlemler arasındaki mesafe ile ilişkilidir.

Bu iki ışına C noktasından dikmeler çizilir. (CD ve CF), CE (düzlemler arası mesafe) ile iki özdeş dik üçgen oluşur.

$$\sin\theta = \frac{DE}{d} \quad (1.25)$$

$$d\sin\theta = DE \quad (1.26)$$

$$DE = EF \quad (1.27)$$

$$d\sin\theta = EF \quad (1.28)$$

$2d\sin q$ ifadesi iki ışın arasındaki yol farkına eşit olup, gönderilen x-ışınının tam katları ise yapıcı girişim olayı, değilse yıkıcı girişim olayı oluşur.

x-ışını kırınımı sırasında x-ışınlarının kristal düzlemlerinde esnek olarak saçıldığı düşünülürse Bragg yasası aşağıdaki gibi yazılır (Kittel et al.1986).

$$2d\sin q = n \lambda \quad (1.29)$$

$n\lambda=2d\sin\theta$ Bragg Yasası sağlandığında kırınım meydana gelebilir. Bu denklem verilen herhangi bir kristal için λ ve θ üzerine çok sınırlayıcı şartlar koyar. Monokromatik bir ışınla 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 1.5’de verilmiştir (Cullity 1956).

Çizelge 1.5. Kırınım Metotları

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

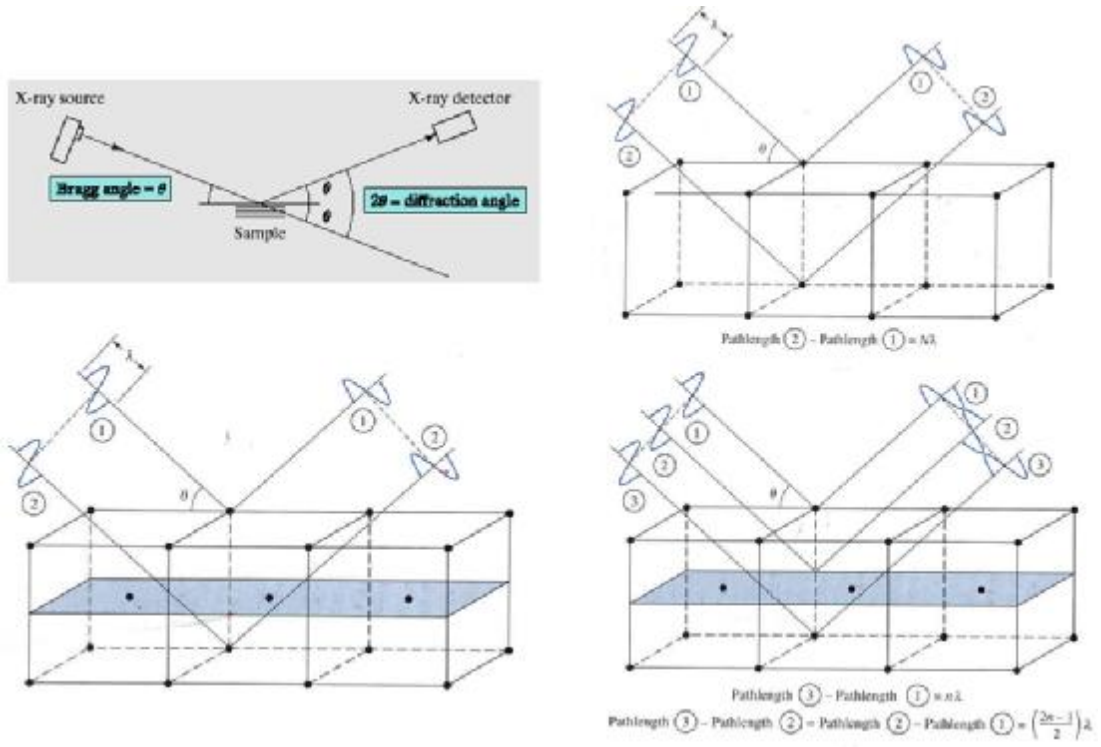
Kristal yapı analizinde kullanılan yöntemler, genellikle x-ışınlarının, elektronların veya nötronların madde ile etkileşmesi sonucu oluşan kırınım üzerine kurulmuştur.

X ışını dalga boyu ve ölçülen açı kullanılarak d uzaklıkları

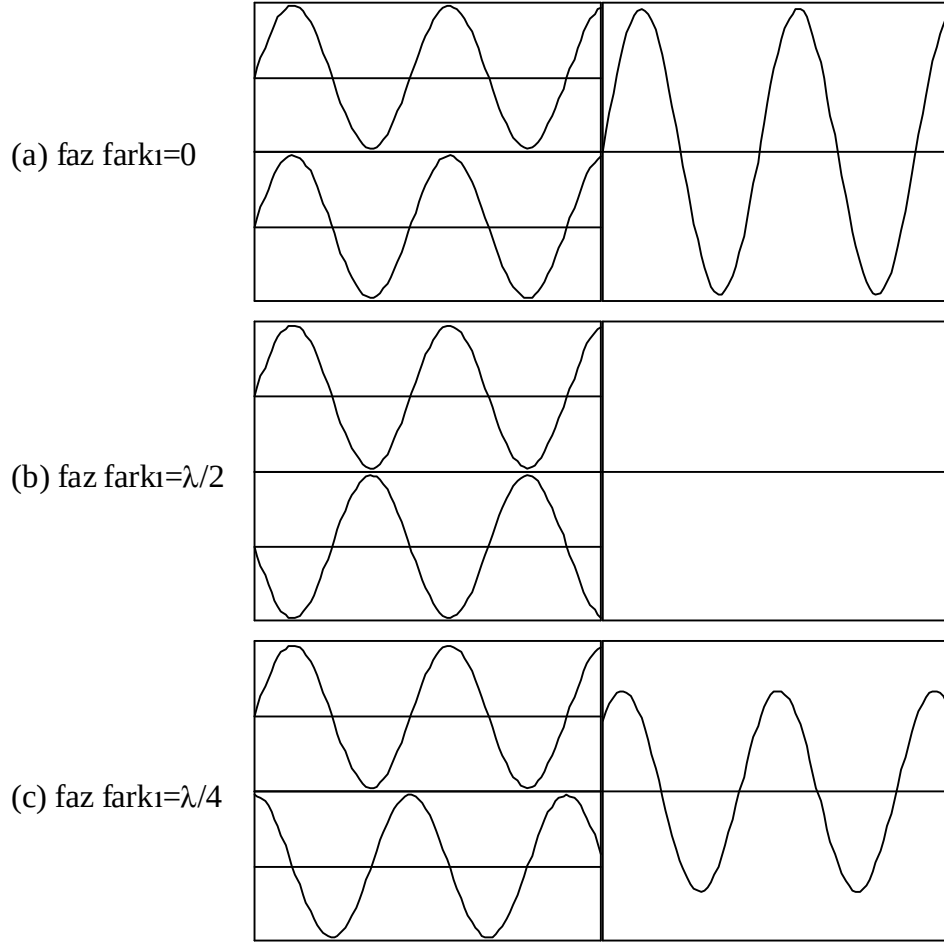
$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin q} \quad (1.30)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

Elde edilen d değerleri, veri tabanı ile karşılaştırılarak bilinmeyen fazlar bulunabilir.



Şekil 1.9. Kristalografik Düzlemlerden x Işını Saçılması



Şekil 1.10. Aralarında a) 0, b) $\lambda/2$, c) $\lambda/4$ faz farkı olan aynı dalga boyuna ve genliğe sahip iki dalganın üst üste gelmesi. (Kervan, 2009)

1.4. X-Işını Toz Kırınımı 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,

$$2q_i = 2q_b + (i-1)\Delta\text{ADIM} \quad (1.31)$$

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

$$y_i^h = y_{hi+s \sum_k 1_k n(x_{i,k})} \quad (1.32)$$

$$x_{i,k} = 2\theta_i - 2\theta_k \quad (1.33)$$

$$I_k = L_k A_k P_k |F_k|^2 \quad (1.34)$$

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left(\frac{2q_i}{TSBK} - 1 \right)^m \quad (1.35)$$

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 1.35.'te kullanılması ile taban sayımları (y_{bi}) hesaplanabilir. Bragg pikleri için uygun fonksiyonlardan bazıları aşağıdadır:

$$\text{Gauss tipi : } W_G(x_{i,k}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H\sqrt{p}} e^{-\frac{4\ln 2}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (1.36)$$

$$\text{Lorentz tipi} \quad : W_L(x_{i,k}) = \frac{\frac{2}{pH}}{1 + \frac{4}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (1.37)$$

$$\text{Değiştirilmiş Lorentz tipi} \quad : W_{DL}(x_{i,k}) = \frac{\frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{pH}}{1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (1.38)$$

$$\text{Ara Lorentz tipi} \quad : W_{AL}(x_{i,k}) = \frac{\frac{\sqrt{2^{2/3}-1}}{H}}{1 + \frac{4(2^{2/3}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (1.39)$$

$$\text{Pearson VII tipi} \quad : W_{PVI}(x_{i,k}) = \frac{\frac{G(m)(2\sqrt{2^{1/m}-1})}{(G(m)-1/2)\sqrt{p}H}}{1 + \frac{4(2^{1/m}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (1.40)$$

Gauss ve Lorentz

$$\text{Karma tipi} \quad : W_{PV}(x_{i,k}) = hW_L(x_{i,k}) + (1-h)W_G(x_{i,k}) \quad (1.41)$$

(0 ≤ h ≤ 1)

Burada H , bir pikin yarı şiddet değerindeki genişliğidir ve

$$H = U \tan^2 q + V \tan q + W \quad (1.42)$$

ile verilir. U , W ve V ise arıtılabilir katsayılarıdır. Atomlara ait koordinatlar, ısısal titreşim tensörleri gibi kristal yapıya ait bilgiler olmadan, I_k şiddet değerleri hesaplanamaz. Eğer birim hücre parametreleri yaklaşık olarak biliniyorsa ve I_k şiddet değerleri de fit parametreleri olarak varsayılırsa, en küçük kareler yöntemi ile x-ışını toz kırınım analizi yapılabilir (Young 1993, Ritter 1996, Rodriguez-Carvajal 1997).

En küçük kareler yönteminde, deneysel olarak elde edilen sayım değerleri (y_i^d) ve denklem 1.43. kullanılarak

$$c^2 = \sum_{i=1}^N w_i (y_i^d - y_i^h)^2 \quad (1.43)$$

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.

1.5. Bor ve Önemi

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu 2,84 gr/cm³, ergime noktası 2200°C ve kaynama noktası 2250°C olan, siyah renkte, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Tabiatda yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri) kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması

altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, tüvenan, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Bor madenleri, topraktan çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemlerinin ardından, ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale getirilmektedir.

Türkiye bor kaynaklarında dünyanın en büyük rezerv ülkesidir. Dünya toplam rezervinin 65-70%'i Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'deki bor rezervlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırmanın henüz yapılmadığı göz önünde bulundurulduğunda, Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir. Yeni arama çalışmalarının yapılmasıyla Türkiye bor rezervlerinin iki katına bile çıkabileceği iddia edilmektedir. Türkiye'den sonra ikinci kaynak ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13-24'ü arasında bir payı olduğu bilinmektedir. Ancak ABD, boru uzun süredir endüstrinin çeşitli alanlarında kullanmakta olduğundan, yakın gelecekte bor rezervlerinin tükenmesi tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu sebeple ABD, kalan bor madenlerinin bir kısmını stratejik rezerv ilan ederek çıkarılmasını durdurmuştur. Türkiye'deki bor madenlerinin kalitesi ABD'ndekinden yüksektir. ABD Türkiye'den yılda 350-400.000 ton ham ve rafine bor ithal etmektedir. Dünya bor rezervlerinin kalan kısmı Arjantin, Bolivya, Şili, Çin, İran, Kazakistan, Peru ve Rusya'da bulunmaktadır.

Bor ve bileşiklerinin sanayide çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Türkiye'nin büyük ölçüde ham veya yarı işlenmiş olarak ihraç ettiği, ülke içinde sabun, deterjan ve cam sanayilerinde kullandığı bor, ABD'nde uzay mekiklerinden, savaş uçaklarına ileri teknoloji isteyen pek çok alanda kullanılmaktadır. Bor ve bileşikleri cam, porselen ve seramik eşya sanayinde, yanmaz eşya yapımında (itfaiye giysileri, elektrik kabloları, fren balataları, atom reaktörleri, vb. sistemlerde soğutucu veya ısınmayı geciktirici, yüksek enerjili yağ), cam yünü, tekstil kimyasalları, deri giysileri, fotoğraf kimyasalları, mobilya ve benzeri ahşap eşyayı koruyan sıvılar, yapay gübre katkı maddesi, kağıt sanayi ürünleri, yapıştırıcılar, böcek öldürücüler, krem, pudra ve deodorant gibi kozmetikler, diş macunu, merhem, deri ve göz hastalıkları antiseptikleri gibi ilaçların üretiminde kullanılmaktadır.

Dünya bor üretim ve tüketimi 1970 yılından bu yana iki katından fazla artmıştır. Dünya borat tüketiminin %43'ü fiberglas ve cam sektöründe, %19'u deterjan sektöründe, %11'i seramik sektöründe gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de ise bor tüketimi çok düşük seviyede olup, dünya tüketiminin %1-2'si civarındadır. 2000 yılı itibariyle Türkiye'de bor'un %27'si demir-çelik, %12'si cam ve cam elyafı, %38'i seramik ve firit, %12'si deterjan, %5'i kimya ve %6'sı diğer sektörlerde tüketilmiştir.

Bor madeninin en büyük kullanıcıları Batı Avrupa ve Kuzey Amerika'dır. Bu iki bölge dünya tüketimin yaklaşık %72'sini oluşturmaktadır. Güney Amerika %12'sini, Asya/Pasifik ülkeleri %10'unu, Doğu Avrupa ise kalan miktarın büyük kısmını tüketmektedir. Bor elementinin birçok diğer elementle kolayca bileşikler oluşturabilmesi, çeşitli özellikteki maddelerin bordan elde edilebilmesine yola açmaktadır. Borun çelikten daha sağlam ve her türlü camdan daha saydam olması nedeniyle uzay mekiklerinin camları bordan yapılmaktadır. Uzay teknolojilerinde çelik yerine bor çubuklarının kullanılması gündeme gelmektedir. Hafifliği, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı sebebiyle; plastiklerde, sanayi elyafı üretiminde, lastik ve kağıt endüstrisinde, tarımda, nükleer enerji santrallerinde, roket yakıtlarında da bor kullanılmaktadır. Camın ısıyla genleşmesini önemli ölçüde indirgediği, camı aside ve çizilmeye karşı koruduğu, titreşim, yüksek ısı ve ısı şoklarına karşı dayanıklılığı sağladığı için ısıya dayanıklı cam gereçleri ve elektronik ve uzay araştırmalarında kullanılacak üstün nitelikli camların üretiminde de borun önemli yeri vardır.

ABD'li bir kimyager tarafından, sodyum bor hidrat maddesi ile suyun oluşturduğu hidrojenin yakıt pillerine ulaşması ve açığa çıkan enerjinin mekanik enerjiye dönüşmesi ile hareket eden araç geliştirilmiştir. Sodyum bor hidritle çalışan otomobiller, normal yakıtla çalışan otomobillerin yaptığı kilometrenin iki katına kadar çıkabilmektedir. Bu araçlar akaryakıtla çalışanlara göre daha güvenli olmakta, çevre kirliliği yaratmamaktadır. Yakıt kullanıldıktan sonra tekrar değerlendirilebilmektedir. Japon bilim adamlarınca, 2001 yılı Şubat ayında, magnezyum diboridin geleceğin süper iletkeni olabileceği keşfedilmiştir. Süper iletkenlik, kritik sıcaklığın altına düşürülmesiyle her türlü elektriksel direncin

kaybolması durumudur. Süper iletkenliğin genellikle -273°C olan mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıkta gerçekleşmesi ve bu derece düşük bir sıcaklığı gerçekleştirmenin pahalı oluşu, çok daha yüksek kritik sıcaklığa sahip olan magnezyum diboridi ucuz ve verimli bir alternatif haline getirmektedir. Süper iletkenler, çok yüksek akım yoğunluklarını hiçbir enerji kaybına neden olmadan taşıyabildikleri için santrallerden şehirlere verimli enerji iletimi, güçlü mıknatıs isteyen uygulamalar (magnetik rezonans, maglev trenleri vs.), büyük miktarlarda enerjinin manyetik alan depolanması ya da mikro elektronikte istenmeyen ısının önlenmesi gibi bir çok uygulama alanına sahiptir.

Diz üstü bilgisayarlar, cep telefonları, avuç içi bilgisayarları ve diğer mobil iletişim araçlarında kullanılan akım levhalarının vazgeçilmez hammaddelerinden biri bordur. Piyade tüfeği, tabanca, top, tank üretiminde, zırhlı personel taşıyıcıların zırhlarını güçlendirici seramik plaklarda da bor kullanılmaktadır. Borla güçlendirilmiş cam malzemelerin iletken olmayan ve düşük dielektrik özelliği onları radara karşı görünmez kıldığı için askeri teçhizat yapımında önemlidir. ABD ordusu tarafından kullanılan gizli teknoloji ürünü Stealth Fighter (hayalet uçaklar) ve donanımlarının imalinde de bor ve rafine bor ürünlerinin kullanıldığı düşünülmektedir. BTNC (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle beyin kanserinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Tarımda bor mineralleri "bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla biyolojik gelişim ve kontrol kimyasallarında kullanılmaktadır.

Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrattan mamul bir gübre kullanılmaktadır. Ayrıca suda eriyebilen sodyum pentaborat veya disodyum ektaborattan mahsulün üzerine püskürtülmek suretiyle faydalanılmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte yabancı otların yok edilmesi veya toprağın arındırılması gereken durumlarda da kullanılmaktadır. Atom

reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B10) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır. Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık % 3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca, bor, demir ve nadir toprak elementleri birleşimi (METGLAS) % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüler, otomobillerde direk akım-motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır. Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır." Borun önemli bir hammadde olarak kullanıldığı ürün sayısının yüzlerce olduğu tahmin edilmektedir. Sadece ABD patent ofisinde tescilli 600'ün üzerinde borlu yakıt patenti olduğu bildirilmektedir. Birçok üründe bor, alternatifi olmayan bir girdidir. Araştırmalar sürdürüldükçe bor ürünlerine hızla yenileri eklenmektedir. Hemen hemen tüm sanayi sektörlerinde girdi olarak kullanılması nedeniyle bora "sanayinin tuzu" da denilmektedir.

Bor madeninin stratejik önemi, ülkeleri bu konuda çıkarlarını düşünmeye ve planlı davranmaya sevk etmektedir. Bor hakkında sürdürülen araştırmaların, bor bileşiklerinin yüksek teknoloji ürünlerdeki yeni kullanım alanlarını keşfetmesi, bu madeni yakın gelecekte, petrol gibi üzerinde oyunların oynandığı, uluslararası mücadelelerinin yaşandığı bir ürün konumuna getirebilecektir. Türkiye, dünyanın en zengin bor yataklarına sahip olduğu halde, yurt dışına ihraç ettiği tinkal ve borakstan üretilen sodyum per boratın ithalatçısı konumundadır. Slovenya, Türkiye'den satın aldığı boraksa karşılık Türkiye'ye sodyum per borat satmakta, Slovenya'dan yapılan per borat ithalatı bu ülkeye yaptığımız boraks satışının hemen hemen %25'ine ulaşmaktadır.

Türkiye en büyük rezerv sahip olarak bor dünya piyasasını ve fiyatlarını belirleyebilecek konumdadır. Gelişmiş ülkeler sanayilerinin pek çok alanında

alternatifi olmayan, ikamesi imkansız bir hammadde büyük oranda Türkiye'ye bağımlıyken, Türkiye bu avantajını iyi değerlendirememekte, bordan kazandığı ihracat geliri çok düşük oranlarda kalmaktadır. Dünya rezervleri ve bu rezervlerin tüketim artış hızları göz önünde bulundurulduğunda 50-80 yıl sonra ülkemiz bor yataklarının dünyadaki tek bor kaynağı olma olasılığı yüksektir. Türkiye'nin dışındaki ülkelerde dünyanın ancak 50-60 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek bor rezervi varken, ülkemizde tüm dünyanın 450 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek rezerv bulunmaktadır. Türkiye'nin bor madenlerinden yeterince yararlanamaması bugüne kadar konuya stratejik bir yaklaşım getirilememiş olmasından kaynaklanmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

Cyril Chacon ve arkadaşı (2001), $YCo_{4-x}Fe_xB$ bileşiğini nötron toz kırınım yöntemiyle araştırmışlardır. Co ile Fe katkısının kristal yapıda önemli modifikasyonlara neden olduğunu saptamışlardır. Demirin iki kobalt bölgesinden (2c ve 6i) biri olan (2c) bölgesini öncelikli işgal ettiğini görmüşlerdir. YCo_4B 'nin Curie sıcaklığının Fe katkısıyla $T_c = 380$ K'e yükseldiğini ve aynı zamanda bir spin yön değiştirmesinin bastırıldığını gözlemlemişlerdir. Manyetik olayı, 6i bölgesindekiyle neredeyse benzer bir manyetik moment düzeni 2c bölgesinde taşıyan Fe'nin öncelikli işgaline göre açıklamışlardır.

S. Kervan ve arkadaşları (2001), $PrMn_{2-x}Fe_xGe_2$ ($0,0 < x < 1,0$) bileşiklerinin yapı ve magnetik özelliklerini x ışını saçılma ve magnetik ölçümlerle incelemişlerdir. Bütün bileşiklerin $I4/mmm$ uzay grubuyla $ThCr_2Si_2$ kristallendiğini, örgü sabitlerinin birim hücre hacminin Vegard yasasına uyduğunu görmüşler. $x < 0,4$ örnekleri ferromagnetik olduğundan ve düşük sıcaklıklarda Pr alt magnetik düzeniyle ilgili olarak magnetizasyonda ek bir artış gözlemlemişler. $x = 0$ için reentrant ferromagnetizma gözlemlemişler. $x = 0,8$ ve $x = 1$ bileşiklerinin antiferromagnetik olduğunu belirtmişler.

S. Kervan ve arkadaşları (2001), $Nd_{1-x}Gd_xMn_2Ge_2$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşiklerinin magnetik özelliklerini x – ray diffraction ve DSC magnetizasyon ölçümleriyle incelemişlerdir. Ayrıca Nd yerine Gd eklemenin kristal yapıya ve magnetik özelliklere etkisini araştırmışlardır. Bütün bileşiklerin $I4/mmm$ uzay grubuyla $ThCr_2Si_2$ tipi yapısında kristallenmiştir. Örgü parametreleri ve birim hücre hacminin vegard yasasına uyduğunu göstermişlerdir. $x < 0,6$ numunelerinin ferromagnetik ve $x = 0,8$ ve $x = 0,85$ için reentrant ferrimagnetizma gözlemlemişlerdir. $RMnX$ intermetalik bileşiklerinde R-nadir toprak elementi, X – Si,Ge olup ilginç magnetik özelliklerinden dolayı genişçe incelenmiştir. Bu bileşikler $I4/mmm$ uzay grubunda $ThCrSi$ tipinde kristallenirler. Bu yapıda atomların yerleşme şekilleri $R\ 2a(0, 0, 0)$;

Mn 2d (0,1 / 2 ,1/4) X 4e(0, 0, z) şeklindedir.yapının atomik tabakaları c ekseninde sırasıyla Mn – X – R – X – Mn düzenine sahiptir. Yapılan çalışmalar bu bileşik magnetik özellikleri bakımından tabaka içi Mn-Mn, R_{Mn-Mn} atomlar arası uzaklığa çok hassas şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. R_{Mn-Mn} değerinin 2,85 Å'dan büyük olduğu durum ferromagnetik faz küçük olduğu durumda ise antiferromagnetik faz gözlemlenmiştir.

P. Salamakha ve arkadaşları (2002), üçlü NdNi₄B boritlerinin kristal yapısını x-ışını tek kristal kırınımını kullanarak araştırmışlardır. Yeni yapıda bileşik kristalize bulunmuştur, uzay grubu Imma, Z=12, a=5,057(2)Å, b=6,980(2)Å, c=26,271(3)Å, V=927,38(1)Å³, p=8,378gcm⁻³, $\mu=40,10$ mm⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca NdNi₄B bileşiğinin yapısının, a = a₁, b = c₁ ve c = 3a₁ $\sqrt{3}$ altıgen CeCo₄B yapısından türediğini belirtmişlerdir.

S. Kervan ve arkadaşları (2002), polikristal Nd_{1-x}Gd_xMn₂Si₂ (0 < x < 1) bileşiklerinde x-ışını toz saçılma ve dc magnetizasyon çalışmaları yapmışlar. 50 kOe'e kadar uyguladıkları magnetik alana 5 ve 700 K arasında magnetik özelliklerini incelemişlerdir. Bütün bileşiklerin I4/ mmm uzay grubuyla uyumlu olduğunu ve ThCr₂Si₂ tip kristal yapısında olduğunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada Nd yerine Gd eklemenin örgü sabitleri ve birim hücre hacminde lineer bir azalmaya neden olduğunu saptamışlar. Bu çalışmada oda sıcaklığı üzerinde x(t) eğrilerinde bütün numunelerin ferromagnetik Mn tabakalarının antiferromagnetik etkileşimiyle ilgili olarak Neel sıcaklığına denk gelen bir pik gözlemlemişler. Yaklaşık 60 K altındaki düşük sıcaklıklarda nadir toprak alt örgüsünü düzenlemişler ve ferromagnetik Mn tabakalarındaki antiferromagnetik etkileşimlerin ferromagnetik hale geldiğini gözlemlemişler.

T. Tolinski ve arkadaşları (2002), RNi₄B (R = Ce, Nd, Gd, Dy) intermetalik fazların magnetik özelliklerini incelemişlerdir. Magnetik alanın $H \leq 6$ Tesla ve sıcaklığın 4-300 K değerleri için manyetik moment bağımlılığını incelemişlerdir. R = Nd, Gd, Dy içeren RNi₄B alaşımlarının sıra ile T_c = 12,35 ve 15 K değerlerinde ferromanyetik iken CeNi₄B'un paramagnetik olduğunu gözlemlemişlerdir. Paramanyetik bölgede, CeNi₄B, $\mu_{eff} \approx 0,52$ μ_B /f.u. ve $\theta = -10,7$ K değerleri ile Curie-Weiss yasasını sağladığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak nadir toprak

elementlerinin magnetik momentlerinin serbest iyon değerlerine göre düşük olduğunu belirttiler. Bu bileşiklerin zorlayıcı H_c 'lerinin $T = 4,2$ 'de $1,2 - 6$ mT değerinde olduğunu gözlemlemişlerdir.

T.Tolinski ve arkadaşları (2002), RNi_4B ($R = Y, Pr, Sm, Tb, Ho$ ve Er) bileşiklerinin magnetik özellikleri üzerine çalışmışlardır. Bu bileşiklerin $P6/mmm$ uzay gruplu hekzagonal yapıda kristalize olduklarını gözlemlemişlerdir. $PrNi_4B$ 'in paramagnetik iken $T \approx 12$ K altında Yni_4B alaışımının süperiletken davranış gösterdiğini fakat ferromagnetik bir safsızlık fazının katkısını içerdiğini belirtmişlerdir. $R = Sm, Tb, Ho$ ve Er bileşikleri için sırasıyla 38; 21,6 ve 12 K'de magnetik düzen durumuna geçişler görmüşlerdir. Ve diğer nadir toprak elementlerinin RNi_4B bileşiklerinin $T=5K$ 'de $H_c < 7$ Tesla durumunda geniş bir histerisis eğrisi gözlemlemişlerdir.

T. Tollinski ve arkadaşları (2002), yaptıkları çalışmada altıgen yapıdaki $NdNi_4B$ ve $DyNi_4B$ bileşiklerini x-ışını fotoemisyon spektroskopisi ile çalıştılar. Hem değerlik bantlarını hem de çekirdek seviyelerini analiz ettiler. Fermi seviyesi altındaki $Ni(3d)$ piki ile $Nd(4f)$ düzeyleri güçlü bir şekilde kaplı olduğunda değerlik bantlarının karşılaştırılması sonucu $Py(4f)$ düzeylerinin iyi yerleştiğini gözlemlemişlerdir. $NdNi_4B$ bileşiğinin $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$ bantlarının extra uyduları

tanımladığını gözlemlemişlerdir. $3d$ spin – orbit yarılmasının E_{LS} değerlerinin, $R = Nd$ için 22,8 eV ve $R = Dy$ için 38 eV olduğunu bulmuşlardır. Gunnarsan – Schönhammer modelini baz alarak, $NdNi_4B$ için, f orbitalleri ve iletim durumları arasındaki çiftlenim için E_{LS} değerindeki değişimi 23 meV buldular.

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 uydular gözlemlemişlerdir. Δ değerlerini $CeNi_4B$, $PrNi_4B$ ve $NdNi_4B$ bileşikleri için sırasıyla $\Delta \approx 85$ meV, 63 meV, 23 meV ve $3d$ spin-orbit yarılması E_{LS} değerleri 18,4 eV, 20,8 eV, 22,8 eV olduğunu bulmuşlardır.

Tolinski ve arkadaşları (2003) $TmNi_4B$ bileşiğinin manyetik ve elektriksel ölçümlerini kullanarak, $T = 1,5$ K altında, 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.

M. Pugaczawa – Michalska ve arkadaşları (2004), üçlü $ErNi_4B$ bileşiğinin elektronik yapısı ile altıgen $CeCo_4B$ yapısındaki kristalizasyonu, x ışını fotoelektron spektroskopisi ve ab iç hesaplamasıyla çalıştılar. Çekirdek düzeylerini ve değerlik bantlarını araştırdılar. XPS spektrumunun değerlik bandını çoğunlukla $Ni(3d)$ ve $Er(4f)$ bantlarıyla tanımlamışlardır. Pik konumları metalik erbiyum ve nikel, bağlanma enerjileri ile iyi uyumlu olduğu görülmüştür. Deneysel değerlik bant spektrumu yanı sıra hesaplanan durum yoğunluklarının 4 ev'dan fermi düzeylerine olan bölgede $Ni(3d)$ durumlarının baskınlığı gözlenmiştir.

S. Kervan ve arkadaşları (2004), $LaMn_{2-x}Fe_xSi_2$ ($0,0 < x < 1,0$) silisitlerinde magnetik faz geçişi, x ışını saçılma, differential scanning calorimetry (DSC) tekniği ve AC magnetik duygunluk ölçümleri ile çalışmışlardır. Bütün bileşikler $I4/mmm$ uzay grubuyla $ThCr_2Si_2$ tipi yapısında kristallenmiştir. Örgü sabitleri ve birim hücre hacmi Vegard's yasasına uymaktadır. $x < 0,4$ numuneleri için Curie sıcaklığının altında Mn altörgüleri arasında ferromagnetik etkileşim olduğunu Mn yerine Fe eklenince Curie sıcaklığının lineer olarak azaldığını belirtmişler. $T_c(Mn)$ altında $x < 0,3$ numunelerinde sıcaklığa bağlı AC duygunluğunun farklı bir özellik gösterdiğini gözlemlemişler. Bu numunelerin ferromagnetik ve antiferromagnetik fazdan oluşan karışık bir durumda olduğunu belirtmişler. Diğer numunelerin oda sıcaklığı üzerinde antiferromagnetik iken $x > 0,6$ numunelerinin oda sıcaklığının altında Neel sıcaklığına sahip olduğunu ve bu sonuçların magnetik faz diagramı yapısına liderlik ettiğini belirtmişlerdir.

T. Tolinski ve arkadaşları (2004) hekzagonal yapılı ağır nadir toprak elementi içeren TbNi₄Al ve DyNi₄Al bileşiklerini AC ve DC magnetometre ile nötron kırınım ölçümlerini kullanarak araştırmışlardır. Teknikler hem magnetik momentin hem de sıcaklık düzeninin değerlerini sağlamıştır. Uzun magnetik düzenin, altıgen düzleme kurulduğunu ve TbNi₄Al bileşiği durumunda kısa aralık düzeninin ek bir katkısının olasılığını gözlemlemişlerdir. DyNi₄Al için curie sıcaklığının T_c = 11K, magnetik momentin 6,4 μ_B /f.u. ve TbNi₄Al için bu değerlerin T_c = 23K ve magnetik momentin 5,5 μ_B /f.u. olduğunu belirtmişlerdir.

A. Kowalezyk ve arkadaşları (2005) RNi₄Si (R = Ce, Yb) bileşiklerinin manyetik alınganlığı χ , x ışını fotoemisyon spektrumu (XPS) ve elektriksel direnç çalışmaları üzerine çalışmışlardır. CeNi₄Si bileşiğinin paramanyetik olduğunu ve $\mu_{eff} = 0,52 \mu_B$ /f.u., $\theta = -2K$ değerlerinde Curie – Weiss yasasıyla uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir. Etkin paramagnetik momentin serbest Ce⁺³ iyon değerinden daha düşük olduğunu, F doluluk oranının nf ile f düzeyleri ile iletim durumları arasındaki çiftlenimin 0,91 meV ve 36 meV olduğunu gözlemlemişlerdir. Alınganlık datasının ve XPS spektrumunun gösterdiğine göre Ce iyonları; CeNi₄Si bileşiğinde ise iterbiyum iyonlarının değerlik durumunun +3'e yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre RNiM (M = B, Al, Ga; Cu) seri bileşiklerindeki Si yerine M katkısının bu bileşiklerin genel özelliklerini koruduğunu gözlemişlerdir.

Kowalczyk ve arkadaşları (2005) RNi₄Si (R= Ce, Yb) bileşiklerinin, manyetik alınganlığı χ , x-ışını fotoemisyon spektrumu (XPS) ve elektriksel direnç ölçümlerini kullanarak CeNi₄Si bileşiğinin paramanyetik ve $\mu_{eff} = 0,52 \mu_B$ /f.u., $\theta = -2K$ 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, CeNi₄Si bileşiğinde orta seviyede bulunan değerlik durumu olduğunu ayrıca YbNi₄Si bileşiğinde ise, iterbiyum iyonlarının değerlik durumunun 3+ yakın olduğunu tespit etmişler ve sonuçlardan yola çıkarak, RNi₄M (M= B, Al, Ga, Cu) seri bileşiklerindeki Si yerine M katkısının, bu bileşiklerin genel özelliklerini bozmadığını tespit etmişlerdir.

A. Kowalezyk ve arkadaşları (2005), RNi₄Cu (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy ve Yb) bileşiklerinin x – ışını toz kırınımı, magnetizasyon, DC magnetik alınganlık ve

elektriksel direnç ölçümleri aracılığıyla incelemişlerdir. Bu bileşiklerin 3,7 K (Pr) ve 36,5K (Gd) arasında ferromagnetik yapıda olduklarını belirtmişlerdir. $P(T)$ elektriksel direncin sıcaklığa bağımlılığının bu bileşiklerin metalik karakterini yansıttığını ayrıca $p(T)$ grafiklerinde eğimlerin karakteristik değişimlerinin magnetik geçişleri onayladığını belirtmişlerdir. YNi_4Cu bileşiği magnetik olmayan referans malzeme olarak kullanılmıştır. $CeNi_4Cu$ bileşiğinin paramagnetik olduğunu ve $\mu_{eff} = 0,9 \mu_B/f.u.$ parametre değerleri ile Curie-Weiss yasası ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Bu etkin magnetik momentin, serbest Ce^{+3} iyon değerinden daha fazla düşük olduğunu belirtmişlerdir. Düşük sıcaklıklarda $p(T)$, Kondo-like etkisinin yüzeysel bir minimum karakteristiği gösterdiğini gözlemlemişlerdir. $YbNi_4Cu$ 'nun 4K'den düşük değerlerde magnetik olmadığını belirtmişlerdir. 100 – 300 K sıcaklık değerlerinde magnetik alınganlığın $\theta = -195K$ ve $\mu_{eff} \approx 5\mu_B/f.u.$ parametre değerleriyle Curie-Weiss yasasını sağladığını gözlemişlerdir. Bu etkin magnetik momentin, $4f^{13}$ konfigrasyonu için $4,54\mu_B$ beklenen değerine yakın olduğunu belirtmişlerdir.

Devang A. Joshi ve arkadaşları (2006), $SmNi_4Ga$, $GdNi_4Ga$ ve $TbNi_4Ga$ bileşiklerinin, ferromagnetik düzen durumundaki farklı magnetik özelliklerini açıklamak için, magnetizasyon ve özgül ısı (SH) ölçümleri ile çalıştılar. $GdNi_4Ga$ bileşiğinin düzenli sıcaklıklar altında dolu bir 3d bant ve sarmal spin düzeninin olasılığını gösterdiğini gözlemlediler. $TbNi_4Ga$ bileşiğinin de-Gennes ölçeklemesi ve özgül ısıdaki olası schotthy anormalliklerinden, Tc sapması ile sonuçlanan baskın bir kristal alan etkisi gösterdiğini gözlemlediler. Ayrıca, $SmNi_4Ga$ bileşiğinin düşük sıcaklıklarda büyük bir zorlama gösterdiğini ve domain duvar kalınlığının $8A^0$ olduğunu hesapladılar.

M. Falkowski ve arkadaşları (2006), RNi_4Si (R = nadir toprak elementi) bileşiğini; x-ışını toz kırınım, magnetizasyon ve magnetik alınganlık ölçümleriyle incelediler. Bu bileşiğin altıgen $CaCu_5$ tipinde, $P6/mmm$ uzay grubunda kristalize olduğunu belirttiler. La, Ce, Pr ve Yb elementlerini yanı sıra, bu bileşikler 5,7 K (Tm) ve 22 K (Gd) arasında ferromagnetik düzenlidirler. Ayrıca güçlü bir tersinmezlik gözlemişlerdir. Magnetik momentin sıcaklığa bağımlılığı, sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve (FC) magnetizasyon eğrilerindeki farkın, R (nadir toprak

elementi) iyonunun manyetokristal anizotropisinden kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir.

Kervan ve arkadaşları (2008), x-ışını kırınımı, manyetik ölçümleri ve DSC yöntemlerini kullanarak, $\text{Pr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_4\text{B}$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşiğinde Pr yerine Gd katkısının 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, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_4\text{B}$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşiğinin kristal yapısını ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Tüm bileşiklerin CeCo_4B tipinde ve $P6/mmm$ uzay yapısında olduğunu saptamışlardır. Nd yerine Gd katkısıyla 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.

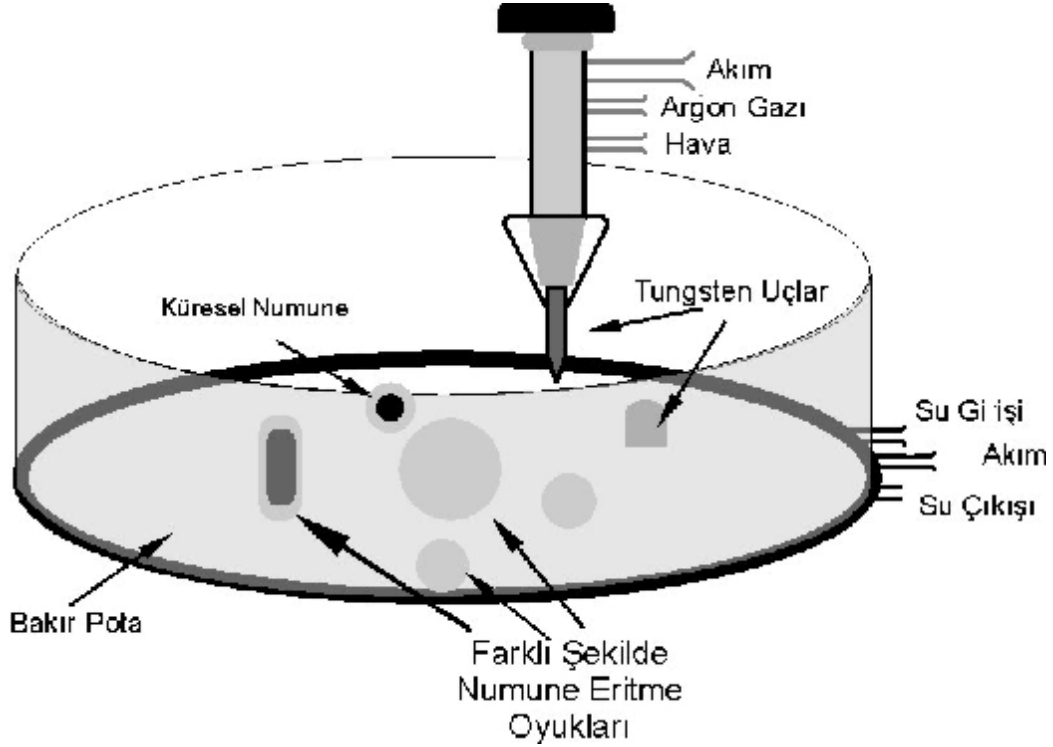
Ağıl ve arkadaşları (2009), $0 \leq x \leq 4$ değerleri için $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$ bileşiğinin kristal yapısını ve manyetik özelliklerini x-ışını kırınımı, manyetizasyon ve DSC yöntemleri yardımıyla çalışmışlardır. Tüm bileşiklerin CeCo_4B tipinde ve $P6/mmm$ uzay yapısında olduğunu saptamışlardır. Co yerine Ni katkısıyla 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 METOD**3.1 Örneklerin Elde Edilmesi**

Bu çalışmada kullanılan polikristal $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşikleri ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$), 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. Edmud Bühler – MAM 1. Ark Fırın (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.

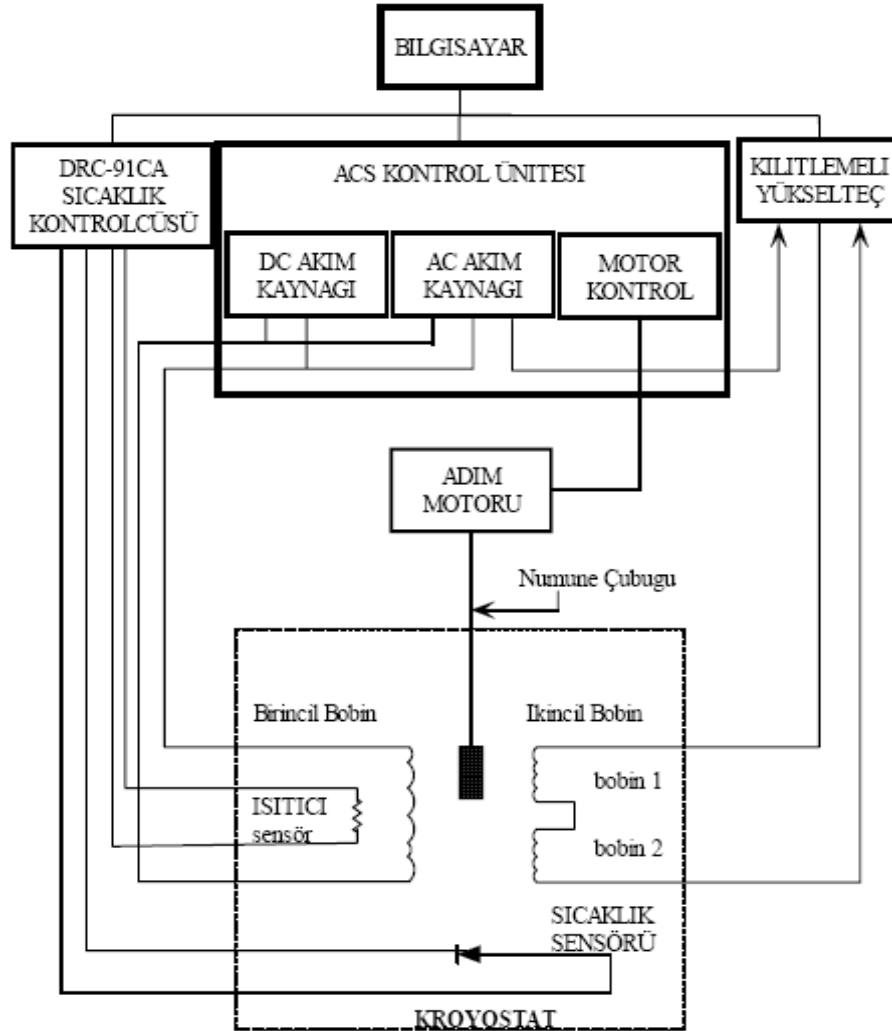
3.2 X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri

Ark fırınında elde edilen örneklerin kristalografik analizleri x-ışını toz kırınım yöntemi ile Rikagu RadB-MAX-II bilgisayar kontrollü $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) 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 $3^\circ/\text{dk}$ olacak şekilde $2\theta = 20^\circ$ ’den 80° ’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)

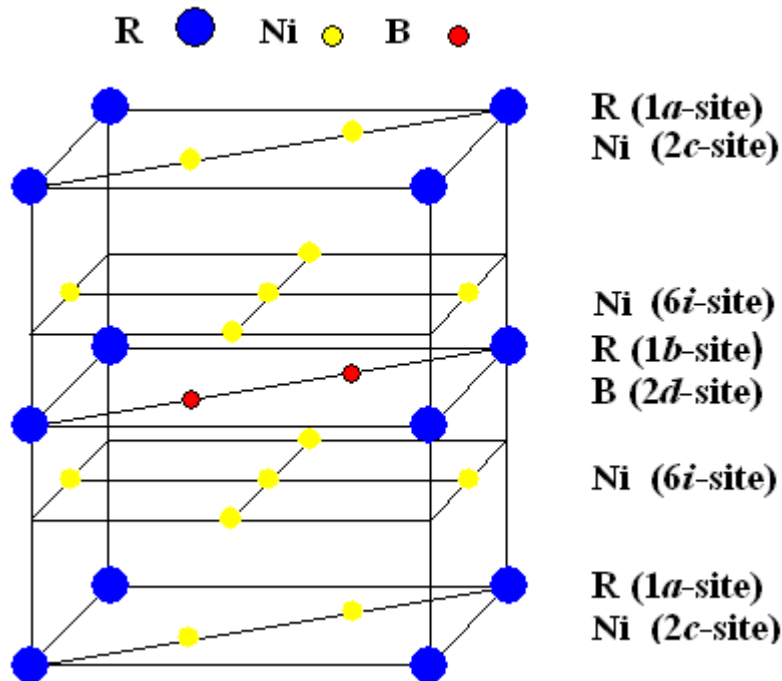
Numune çubuğunun içine yerleştirilen numune, adım motorunun yardımıyla bobinler arasında hareket ettirilir. Ölçümler sırasında AC Manyetik Alan 80 A/m, Frekans ise 1 KHz olarak girilmiştir. Şekil 3.3'deki birincil bobin, uyguladığımız manyetik alanın meydana getirdiği akımın numune ve ikincil bobinler 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

RNi₄B bileşikler kalıcı mıknatıs malzemesi olarak kullanılır ve elementlerinin manyetik özelliklerinin araştırılmasından dolayı dikkat çekmektedir. Tezin önceki kısımlarında söz edildiği gibi üçlü RNi₄B bileşiklerinin kristal yapısı ilk olarak Niihara (1973) tarafından araştırılmıştır.

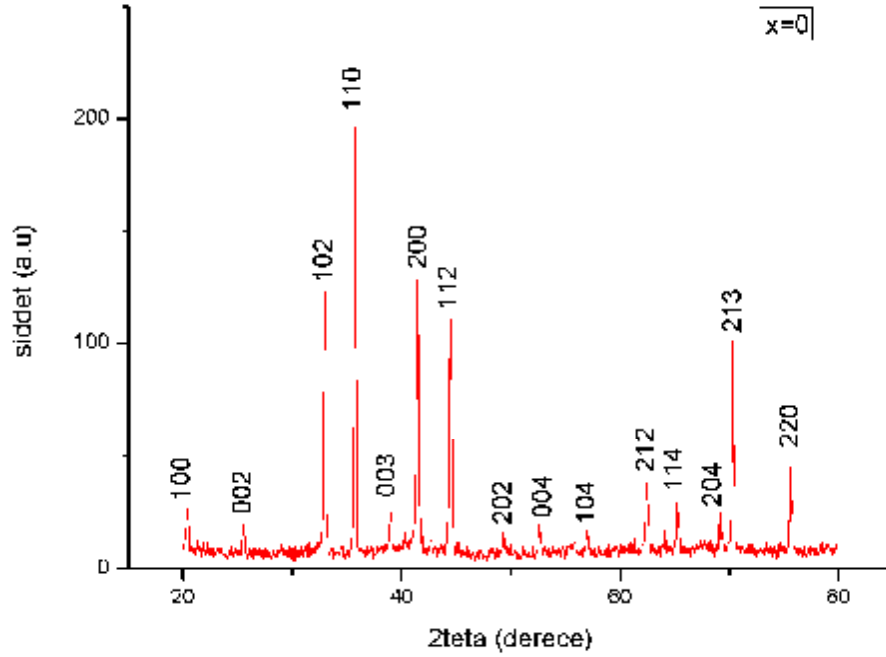
Paramagnet yapımında kullanılan RNi₄B bileşikler, hekzagonal (*P6/mmm*) CeCo₄B-tipi yapıda kristallenirler. Bu yapı, CaCu₅-tipi yapının her ikinci tabakasında nikel bor eklenmesi ile elde edilir. Aşağıda Şekil 4.1’de RNi₄B bileşiğinin kristal yapısı verilmiştir. R atomları 1a(0,0,0) ve 1b(0,0,1/2) konumlarında, 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).



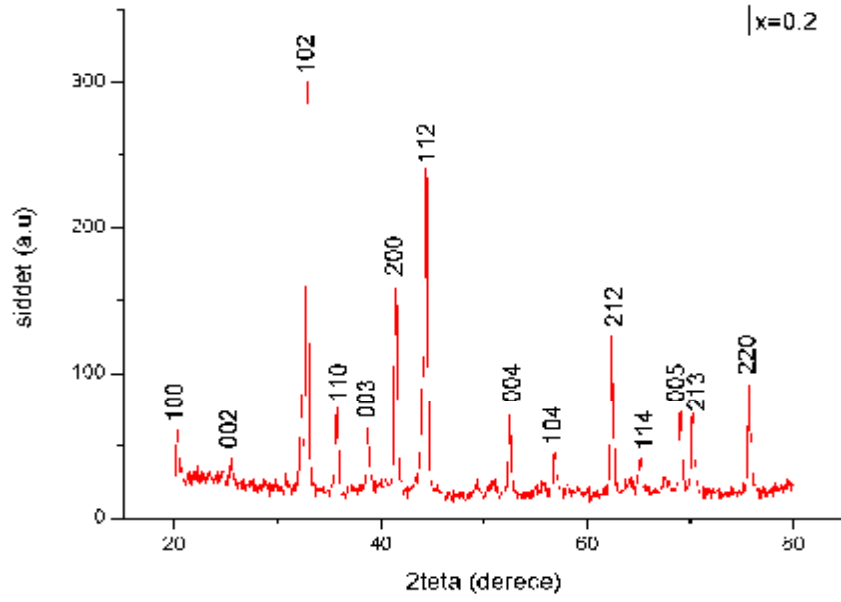
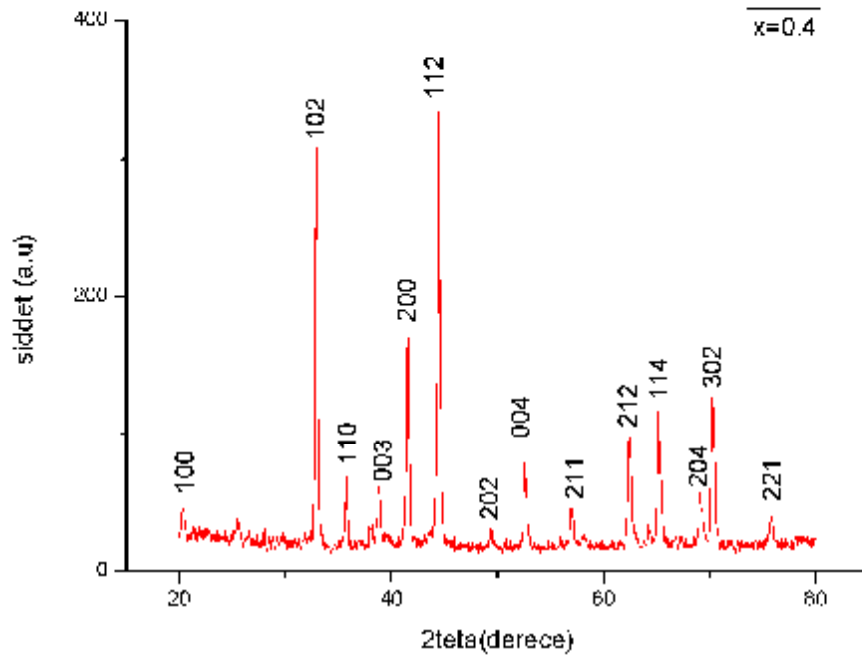
Şekil 4.1. RNi₄B Bileşiğinin Kristal Yapısı

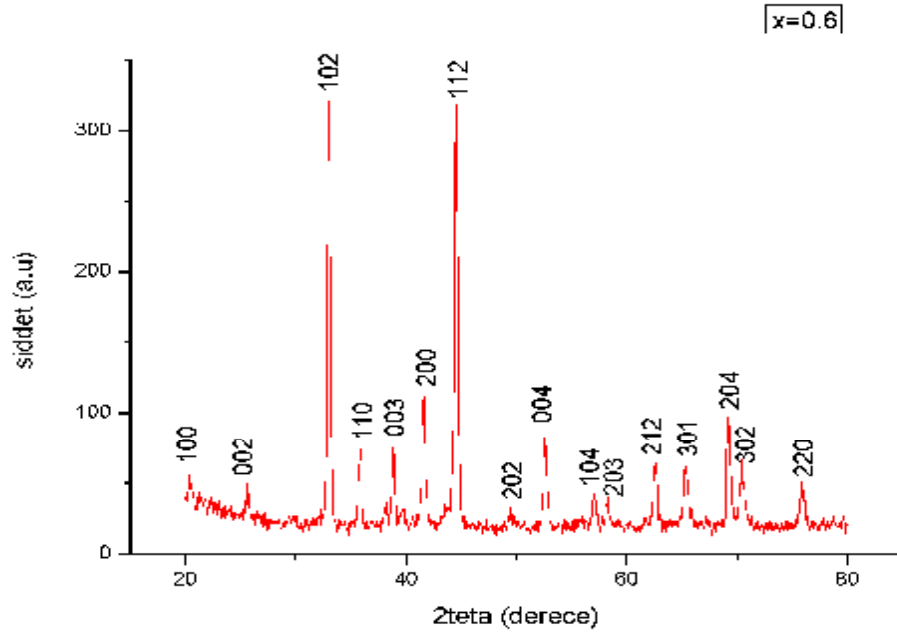
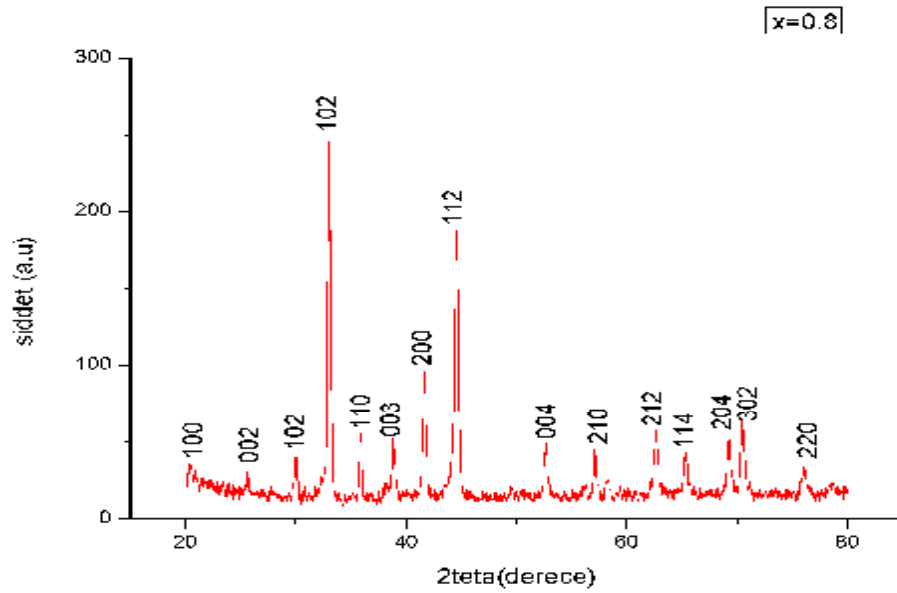
4.2. X- Işını Kırınım Analizi

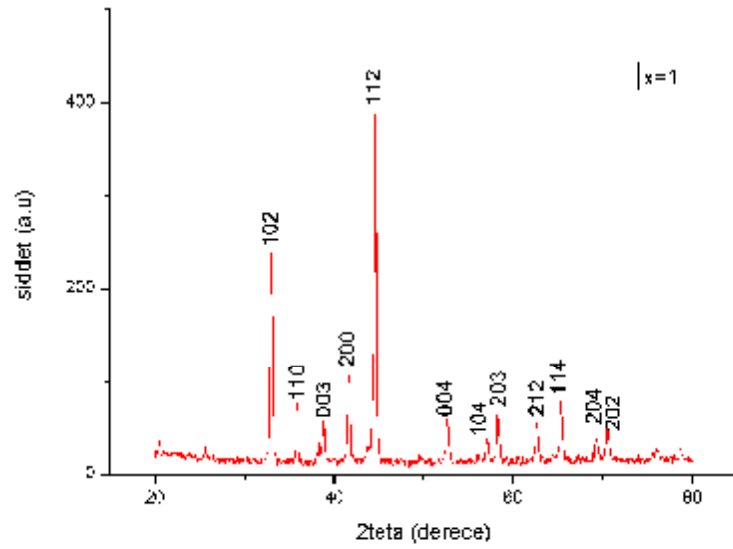
Ark fırını ile üretilen tüm $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ ($x= 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,1$) toz bileşikleri için x-ışını kırınım desenleri $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ arasında elde edildi. $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,1$ konsantrasyonlarının x-ışını kırınım desenine ait grafikler şekil 4.2a, 4.2b, 4.2c, 4.2d, 4.2e, 4.2f’de görülmektedir. Ayrıca tüm desenler üç boyutlu olarak Şekil 4.3’te görülmektedir.



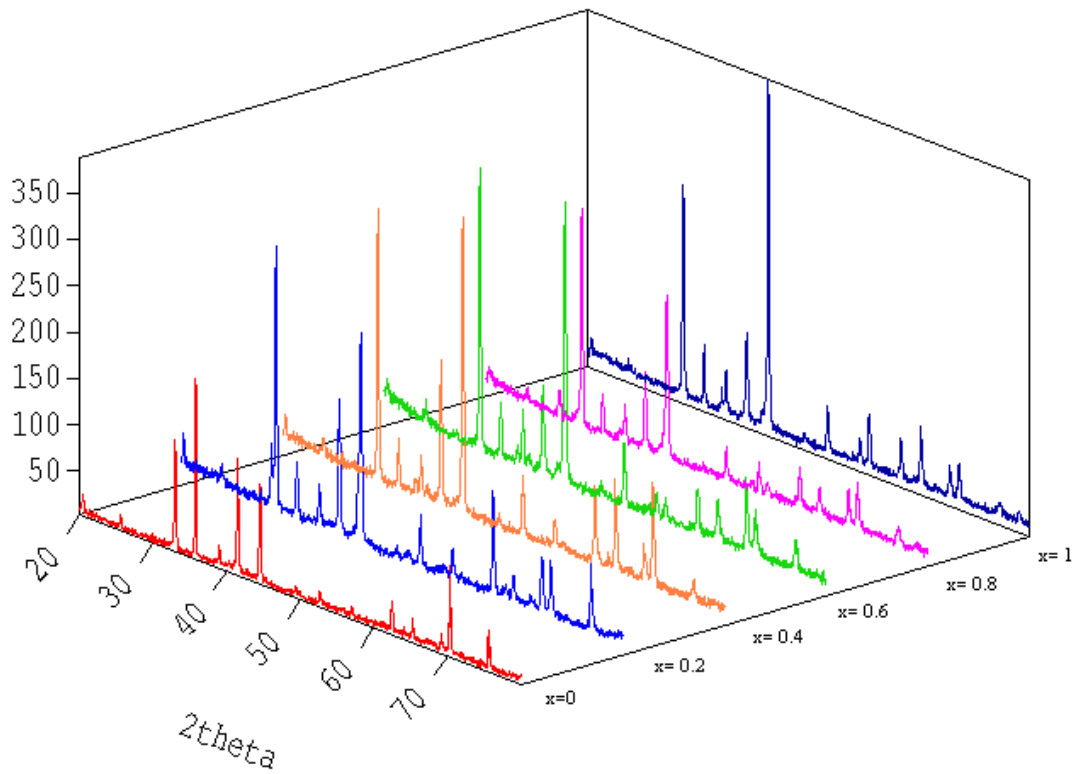
Şekil 4.2a. $x = 0$ için x ışını kırınım deseni

Şekil 4.2b. $x = 0,2$ için x ışını kırınım deseniŞekil 4.2c. $x = 0,4$ için x ışını kırınım deseni

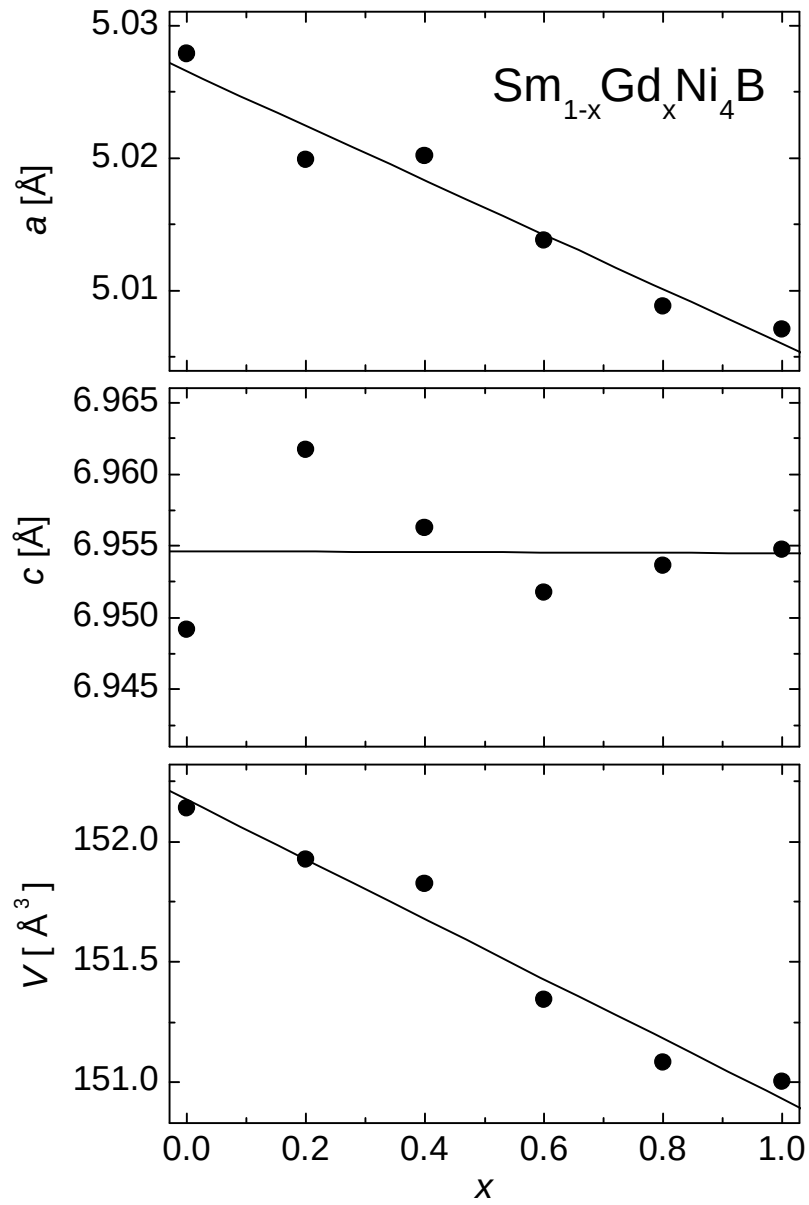
Şekil 4.2d. $x = 0,6$ için x ışını kırınım deseniŞekil 4.2e. $x = 0,8$ için x ışını kırınım deseni



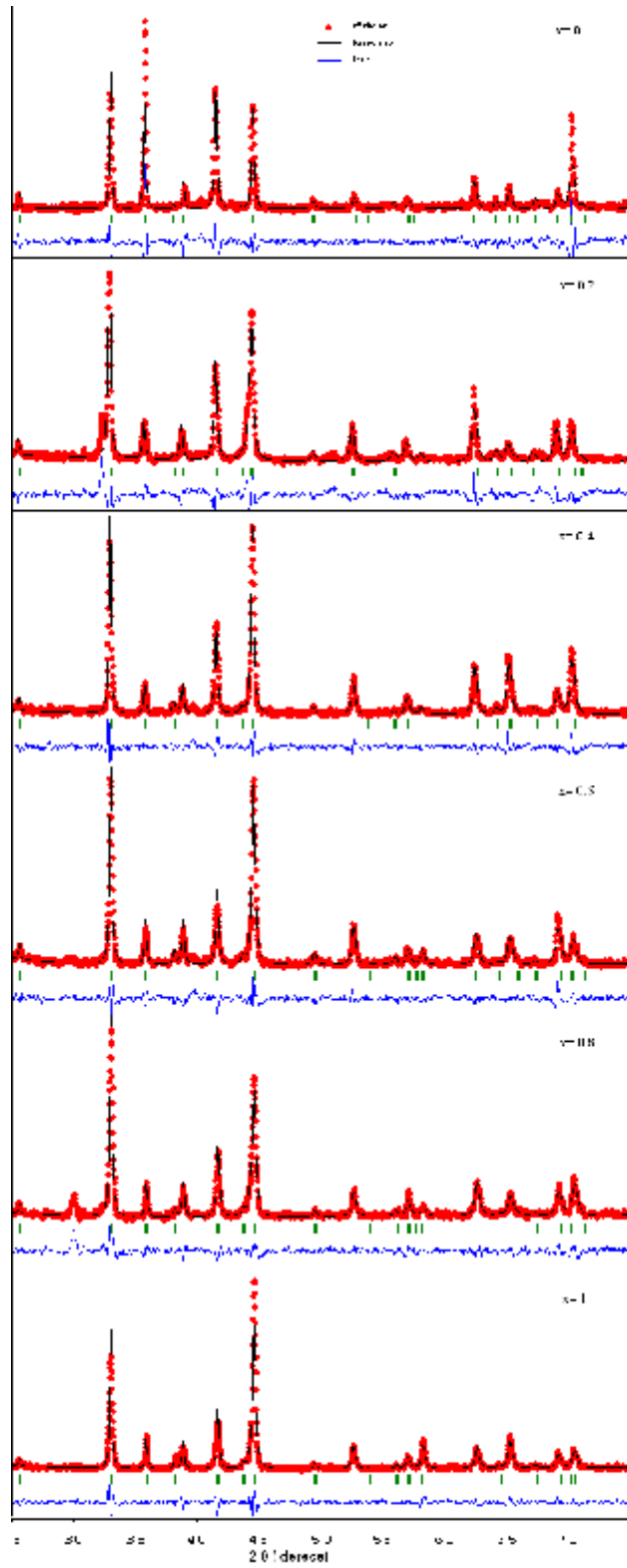
Şekil 4.2f. $x = 1$ için x ışını kırınım deseni



Şekil 4.3. Tüm x değerleri için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait üç boyutlu x-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.4. $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiklerine ait a , c , V değerlerinin x 'e göre değişimi



Şekil 4.5. Tüm x değerleri için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait FULLPROF programı ile yapılan prof.u analizleri

Ark fırını ile elde edilen tüm $Sm_{1-x}Gd_xNi_4B$ bileşikleri için yukarda görülen prof.u analizleri “Fullprof” programı ile yapılmıştır. Buradaki kırmızı desen deneysel x-ışını desenini, siyah desen hesaplanan teorik x-ışını 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.

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’de özetlendi. Son olarak FULLPROF programı ile arındırılan, tüm örneklerin x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5’de verilmiştir.

Yukarıda ki şekilden, Sm atomlarına Gd katkısının örgü sabiti a ve birim hücre hacmi V ’de doğrusal bir azalmaya sebep olurken c ’de bir değişime neden olmadığı görülmektedir (Chernyak 1982). $x = 0$ için elde edilen örgü parametreleri ile x göre değişimi literatürde daha önce bildirilen değerler (Niihara 1973, Kuzma 1983) ile iyi bir uyum içerisindedir.

Çizelge 4.1. $Sm_{1-x}Gd_xNi_4B$ bileşiklerine ait ‘ a ve c ’ örgü parametreleri, V birim hücre hacmi ve c/a değerleri.

x	a	c	V	c/a
0	5.02786	6.94921	152.13598	1.38214
0.2	5.01989	6.96173	151.92757	1.38683
0.4	5.02014	6.9563	151.8243	1.38568
0.6	5.01383	6.9518	151.34477	1.38652
0.8	5.00883	6.95363	151.08274	1.38827
1	5.00712	6.95474	151.00368	1.38897

Atomlar arası mesafe ve kristal yapının değerlendirilmesi sonucunda, c örgü parametresinin Ni(2c) – Ni(6i) ve Ni(6i) – B(2d) mesafelerine bağımlı iken, a örgü parametresi R(1a) – Ni(2c) ve R(1b) – B(2d)atomları arasındaki atomlar arası mesafeyle belirlenir. Bu nedenle, alaşımın yapılması esnasında nadir toprak

elementinin metalik yarıçaplarındaki değişim a örgü parametresini önemli bir biçimde etkiler (C. Chacon ve ark. ve Kervan ve ark.). Dolayısıyla a örgü parametresindeki azalma Gd'un metalik yarıçapının Sm'un yarıçapından karşılaştırıldığından daha küçük olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

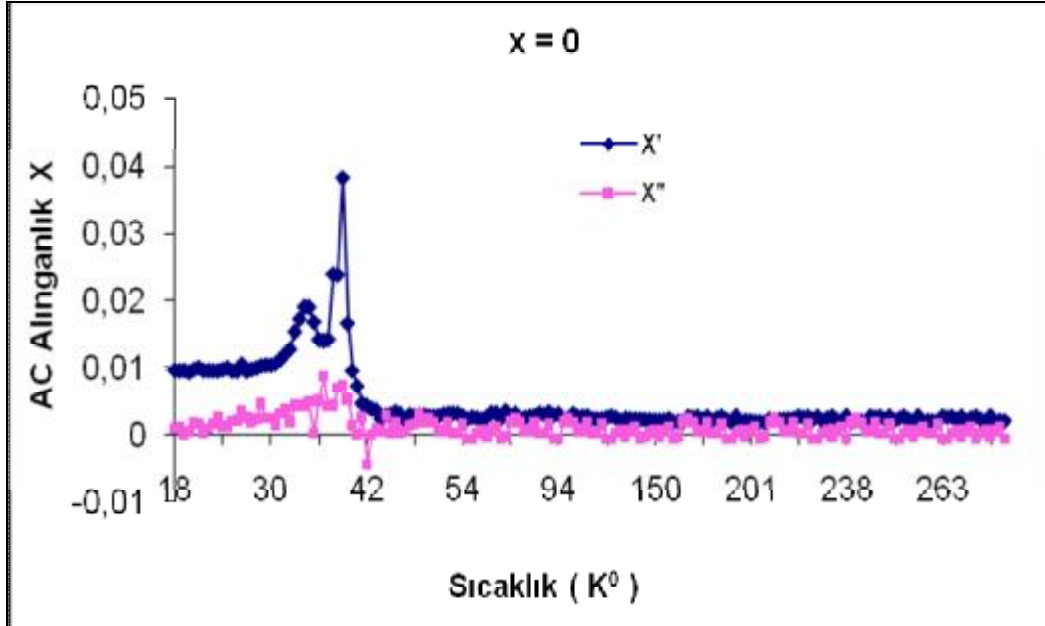
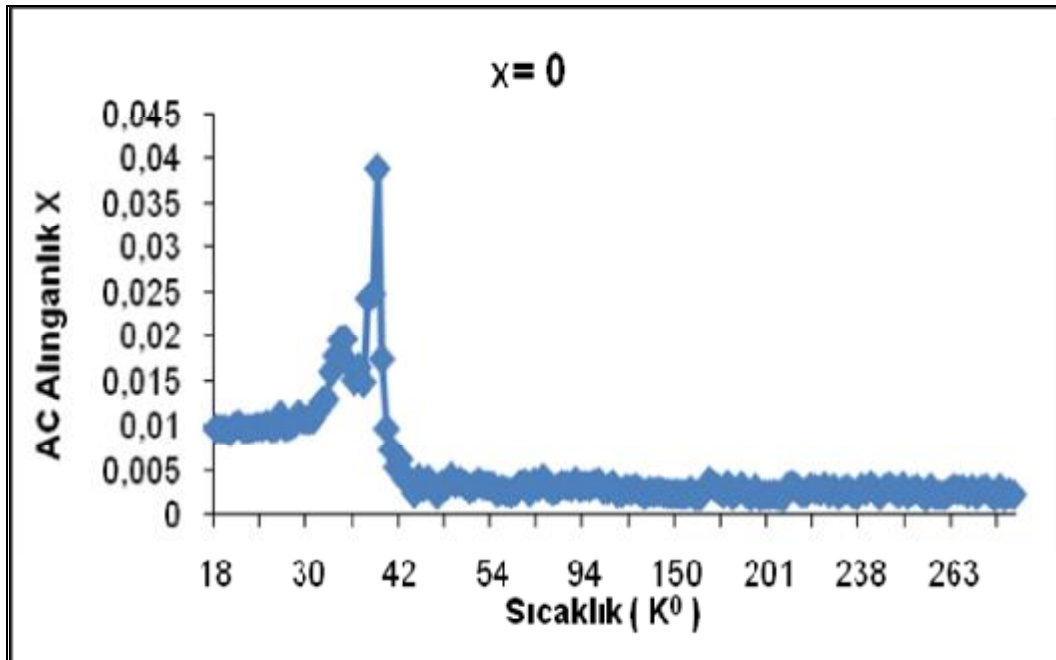
$x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ve $0,8$ için $ac - duygunluğunu$ lineer kısmının faz içi (χ') ve faz dışı (χ'') bileşenlerin sıcaklığa göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.6a – 4.10a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.6b – 4.10b'de $ac - duygunluğun$ lineer kısmının mutlak değerlerinin ($\chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}$) sıcaklığa göre değişimleri verilmektedir.

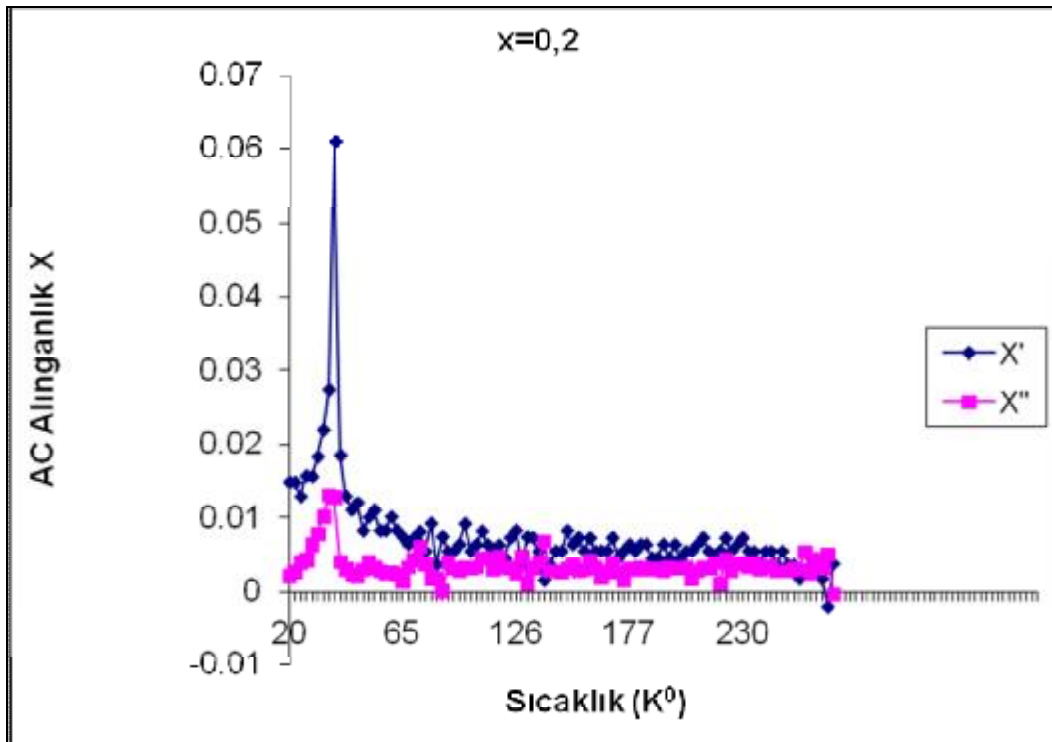
Bu grafiklerden elde edilen kritik sıcaklıklar çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ konsantrasyonlarına karşılık gelen T_c 'ler

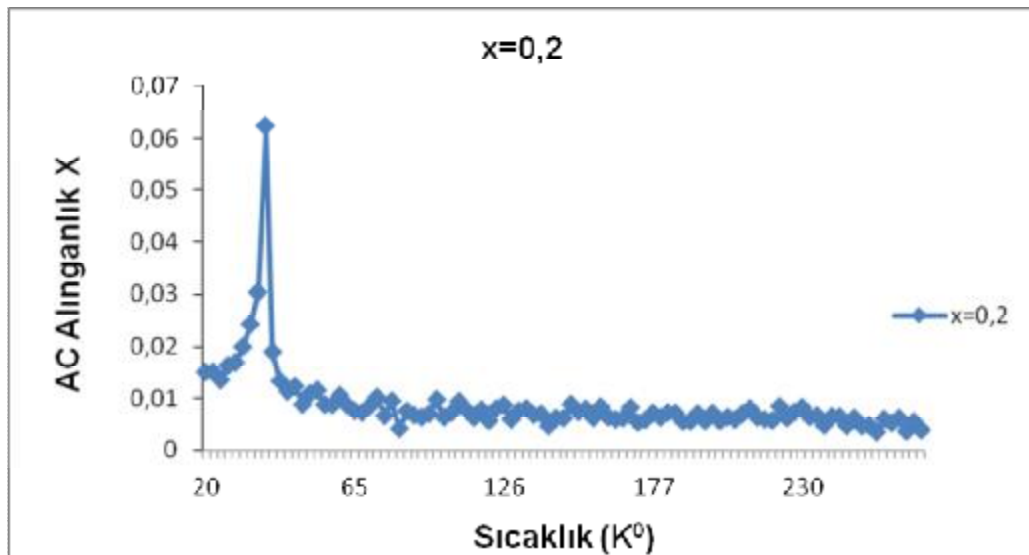
X	T_c	Dönüm noktaları
0	39	41
0,2	37,77	44,49
0,4	37,22	42,3
0,6	36,75	41,68
0,8	35,74	41

4.3. Magnetik Ölçümler

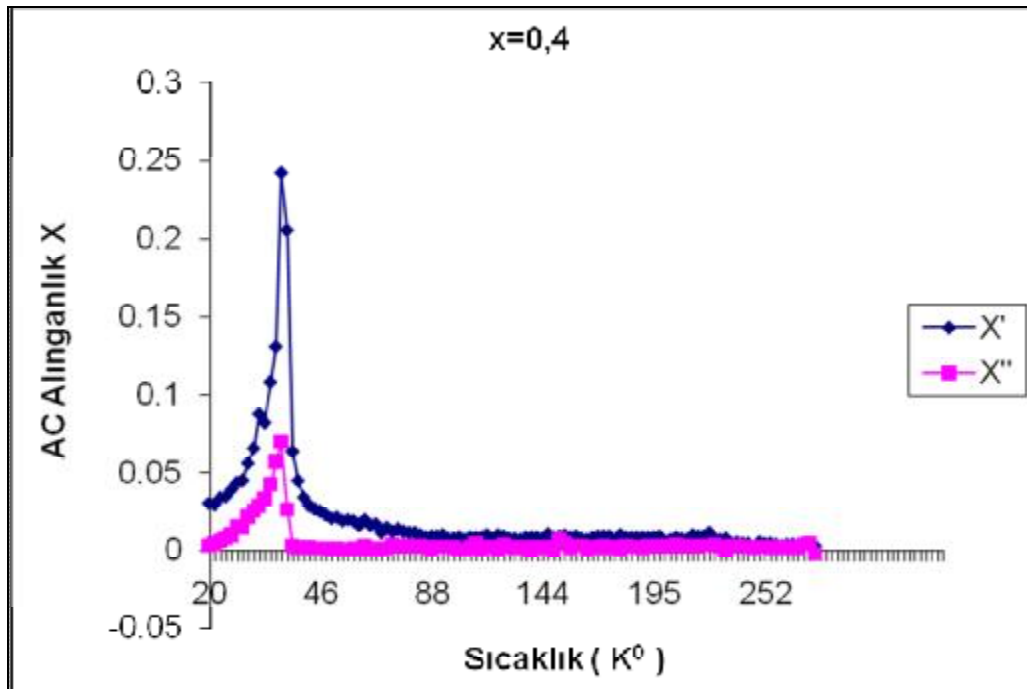
Şekil 4.6a. $x = 0$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alinganklık grafiğiŞekil 4.6b. $x = 0$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alinganklık grafiği



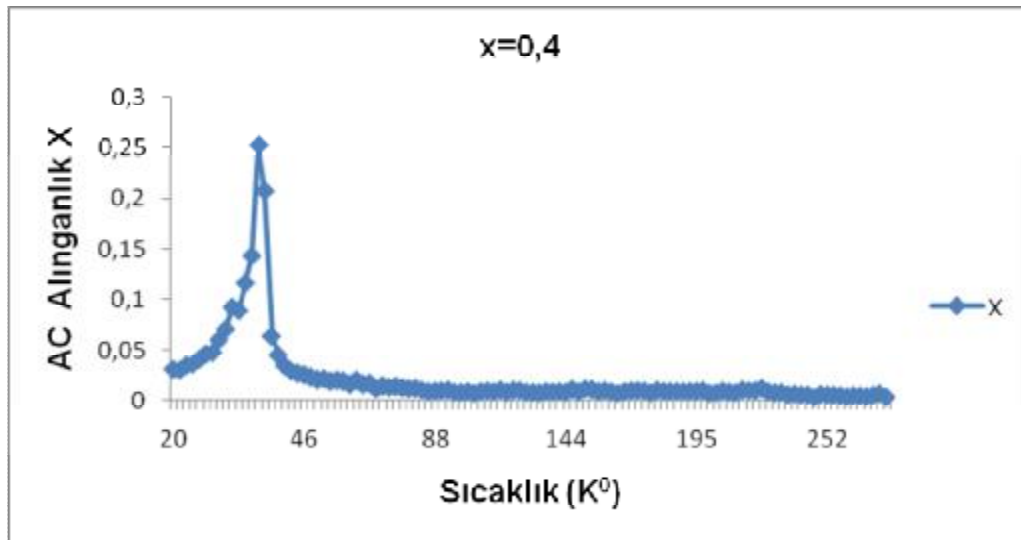
Şekil 4.7a. $x = 0.2$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alinganlılık grafiği



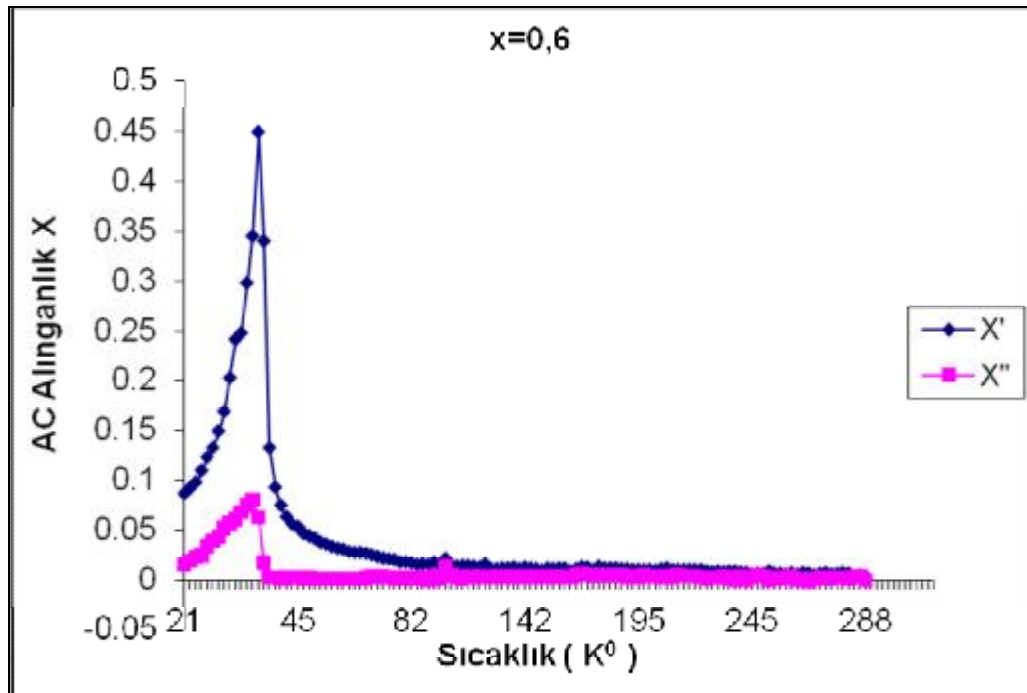
Şekil 4.7b. $x = 0.2$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alinganlılık grafiği



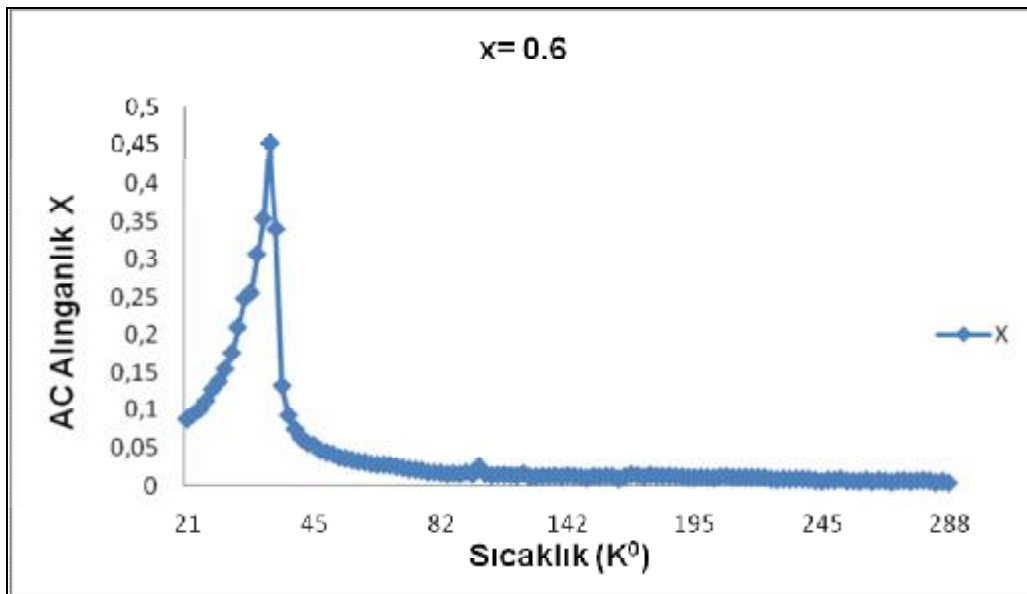
Şekil 4.8a. $x = 0.4$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alinganklık grafiği



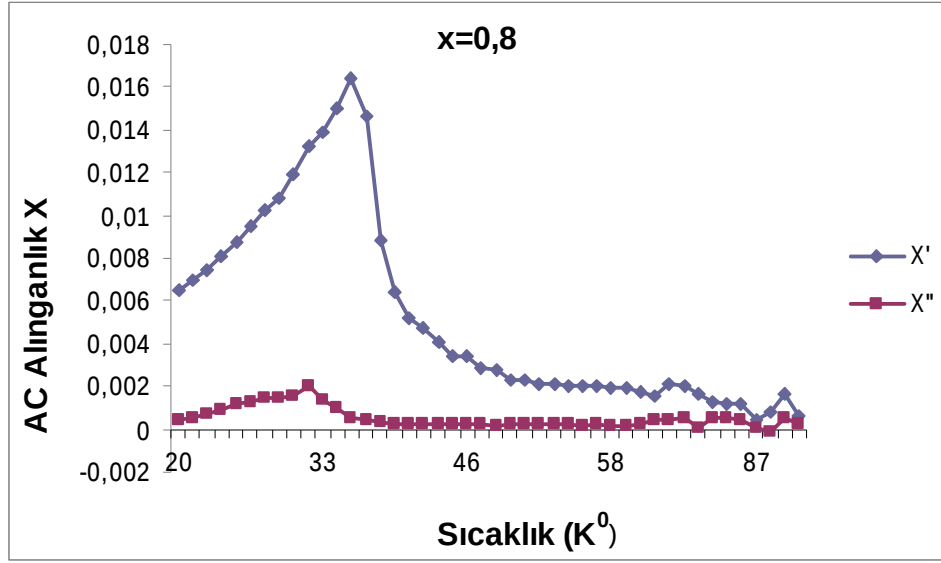
Şekil 4.7b. $x = 0.4$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alinganklık grafiği



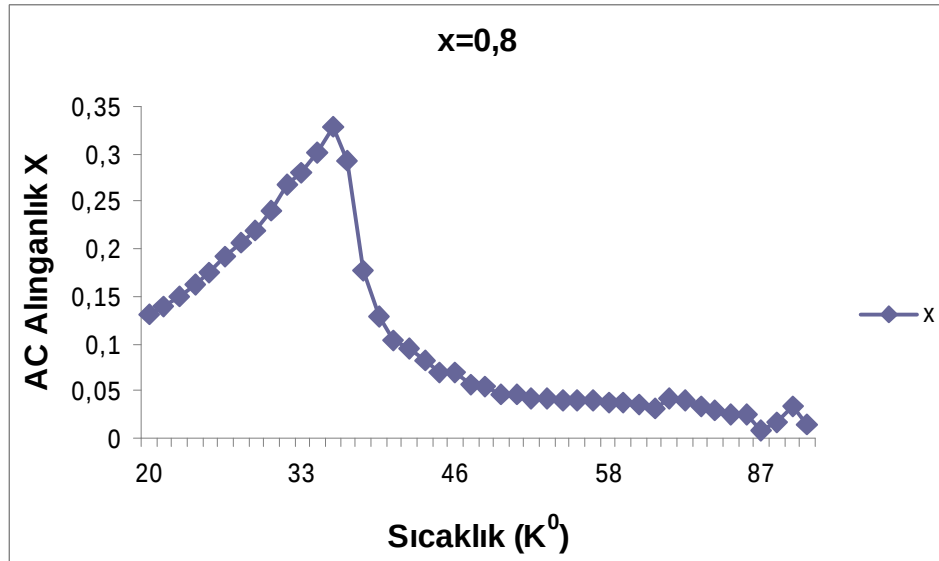
Şekil 4.9a. $x = 0.6$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait sanal ve reel alinganklık grafiği



Şekil 4.9b. $x = 0.6$ için, $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_4\text{B}$ bileşiğine ait hesaplanmış alinganklık grafiği



Şekil 4.10a. $x = 0.8$ için, $Sm_{1-x}Gd_xNi_4B$ bileşiğine ait sanal ve reel alinganklık grafiği



Şekil 4.10b. $x = 0.8$ için, $Sm_{1-x}Gd_xNi_4B$ bileşiğine ait hesaplanmış alinganklık grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

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 duygunluk tekniğiyle incelendi. Sm atomlarına Gd katkısının örgü sabiti a 'da ve birim hücre hacmi V 'de doğrusal bir azalmaya sebep olduğu, c 'de değişim yapmadığı 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). XRD ölçümleri sonucunda elde edilen X ışını desenleri yapılan prof.u analizleri ile incelenmiştir. İnceleme sonucu malzemede yabancı faz gözlenmemiştir. Ayrıca $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ konsantrasyonları için magnetik alınganlık ölçümleri yapılmıştır. Malzemenin bazı yerlerde spin-glass benzeri davranış gösterdiği gözlenmiştir. Şekil 4.6, 4.9'daki grafikler incelendiğinde çok küçük sıcaklık aralığında oldukça keskin 'cusp'benzeri pikin olduğu dikkat çekmektedir. Benzer davranış, SmNi_4B malzemesinde $T=39$ K civarında görülmüş ve bu keskin pikin, örnek içerisindeki oldukça büyük magnetokristal anizotropisinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Ayrıca $T=31,7$ K civarında ikinci bir pik gözlenmiş olup bunun da spinlerin yeniden yönelmesi sonucunda oluştuğu rapor edilmiştir (N.M.Hong,1994). Ancak biz bunun bir spin cam geçişi olabileceğini ve bu pikin bu faz geçişinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.

Bu nedenle ileriki çalışmalarda, söz konusu malzemelerin AC –frekans ve AC– alan bağımlı 3. ve 5. harmonik ölçümleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

- AGIL, H., KERVAN, N., KERVAN, S., SOZERI, H., GENCER, A., 2009.** Magnetic properties of the $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_4\text{B}$ borides. J. Alloys Comp. , 478: 437-440.
- ARNOLD Z., J. KAMARAD, Y. SKOROKHOD, N. M. HONG, N. P. THUY, C. V. THANG, (2003).** J. Magn. Magn. Mater. 262-382.
- BURZO E., I. CREANGA, M. URSU, (1987).** Solid State Commun. 64: 585.
- BURZO E., N. PLUGARU, I. CREANGA, M. URSU, (1989).** J. Less-Common Met. 155: 281.
- BURZO E., R. TETEAN, L. CHIONCEL, V. POP, (2007).** J. Magn. Magn. Mater. 316: e379.
- CASPI E.N., M. DUBMAN, H. ETTEDEGUI, H. SHAKED, M. MELAMUD, L. KELLER, M. AVDEEV, (2006).** Physica B 385-386-339.
- CHACON C., O. ISNARD, (2000).** J. Solid State Chem. 154: 242.
- CHACON C., O. ISNARD, (2001).** J. Appl. Phys. 89: 71.
- CULLITY, B. D., 1956.** Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts.
- 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., C. CHACON, (2007).** J. Alloys Comp. 442: 22.
- JILES, D., 1991.** Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hall, 185-187
- KERVAN, N., KERVAN, S., GENCER, A., (2008).** J. Phys. and Chemistry of Solids, 69, No:11, 2791-2795.
- KERVAN N., KERVAN S., GENCER A., 2008.** Magnetic properties of the $\text{Pr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_4\text{B}$ compounds. J. Mag. Mag. Mat. 320:2839
- KITTEL, C., 2005.** Introduction to Solid State Physics Eight Edition, New York: Wiley, 107-117.

- MAZUMDAR CH, R. NAGARAJAN, L.C.GUPTA, B.D.PADALIA, R. VIJAYARAGHAVAN, (2000).** App. Phys. Lett., 77, 895
- KUZMA YU.B., N.S. BILONZHKO, (1974).** Sov. Phys. Crystallogr. 18: 447.
- KUZMA YU.B., N.S. BILONIZHKO, N. F. CHABAN, G. V. CHERNYAK, (1983).** J.Less- Comm. Met. 90, 217
- McELFRESH, M. 1994,** Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements: Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System. Quantum Design, San Diego.
- NIIHARA K., KATAYAMA Y., YAJIMA S., 1973.** The YNi₄B compound in Yttrium-Nickel-Boron System. Chem. Lett. 6:613.
- ÖZÇELİK, B., (2009).** ICSM 2009 Kış Okulu Ders Notları
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J., (1993).** Physica B 192: 55.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., 1997.** An Introduction to the Program FullProf. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- SALAMAKHA P., O. SOLOGUB, CH. MAZUMDAR, E. ALLENO, H. NOEL, M. POTEL, C. GODART, (2003).** J. Alloys Comp. 351: 190.
- TOLINSKI T., A. KOWALCZYK, A. SZLAFEREK, B. ANDRZEJEWSKI, J. KOVAC, M. TIMKO, (2002).** J. Alloys Comp. 347: 31.
- TOLINSKI T., A. KOWALCZYK, A. SZLAFEREK, M. TIMKO, J. KOVAC, (2002).** Solid State Commun. 122: 363.
- TOLINSKI T., G. CHELKOWSKA, A. KOWALCZYK, (2002).** Solid State Commun. 122: 145.
- YOUNG, R. A., 1993.** The Rietveld Method Oxford University Press Oxford.

ÖZGEÇMİŞ

08.08.1979 tarihinde Antakya’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Antakya’da tamamladı. 1999 yılında Isparta Süleyman Demirel Üniversitesini kazandı. 2004 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2005 yılında Çukurova Üniversitesinde yüksek lisans eğitimine başladı. 2005-2006 eğitim öğretim yılında bir yıl süre ile Yabancı Diller Eğitim Merkezinde hazırlık eğitimi aldı.