DEĞİŞ-TOKUŞ ETKİLEŞİMİ ÇİFTLENİMLİ NANOMIKNATISLARIN MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF EXCHANGE-COUPLED NANOMAGNETS

TELEM ŞİMŞEK

PROF. DR. ŞADAN ÖZCAN
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA tezi olarak hazırlanmıştır.

2015

TELEM ŞİMŞEK'in hazırladığı "**Değiş-Tokuş Etkileşimi Çiftlenimli Nanomıknatısların Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Semra İDE :……..
Başkan

Prof. Dr. Şadan ÖZCAN :……..
Danışman

Prof. Dr. Mehmet PARLAK :……..
Üye

Prof. Dr. Mustafa POLAT :…….....
Üye

Doç. Dr. Abdullah CEYLAN :……....
Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında,

- Tez içerisindeki tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

Beyan ederim.

24/04/2015

Telem ŞİMŞEK

ÖZET

DEĞİŞ-TOKUŞ ETKİLEŞİMİ ÇİFTLENİMLİ NANOMIKNATISLARIN MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Telem Şimşek

Doktora, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadan Özcan

24/04/2015, 127 sayfa

Bu çalışmada, değiş-tokuş etkileşim çiftlenimi özelliğinden faydalanarak, nadir yer elementi içermeyen manganbizmut/manganbor (MnBi/MnB) ve demirplatin/manganbor (FePt/MnB) nanokompozit mıknatısların üretilmesi, yapısal ve manyetik özelliklerinin araştırılması amaçlandı. Bu amaca ulaşmak için öncelikle, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) hesaplamaları sonucunda MnB alaşımının yumuşak manyetik faza, metalik özelliğe ve mutlak sıcaklıkta 158 emu/g'a karşılık gelen 1,915 μ_B'na sahip olduğu belirlendi. Ayrıca ark ergitme yöntemi kullanılarak Mn_xB_{100-x} alaşımları üretildi. Alaşımların yapısal karakterizasyonlarından x=55 atomik yüzdesinden tek fazlı ve ortorombik sistemde kristalleşen MnB alaşımının başarı ile sentezlendiği belirlendi. Üretilen MnB alaşımının doyum mıknatıslanması 130 emu/g, anizotropi sabiti $517x10^3$ erg/g ve Curie sıcaklığı ise 566 K olarak belirlendi.

Nanokompozitlerin değiş-tokuş etkileşimi ile çiftlenmesi için, yumuşak ve sert manyetik fazlarının büyüklükleri en önemli etkin parametredir. Bu nedenle, MnB alaşımı mekanik öğütücü ile farklı sürelerde öğütülerek, büyüklüğün yapısal ve manyetik özelliklere etkileri incelendi. 7 saat süre ile öğütme sonrası 11,6 nm kristalit büyüklüğünde ve 85 emu/g doyum mıknatıslanmasına sahip olan örnekler, değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatıslarda kullanılmak üzere yumuşak manyetik faz olarak seçildi.

Çalışma kapsamında ayrıca literatürde ilk kez sonokimyasal yöntem kullanılarak MnB nanoparçacıkların üretimi üzerinde çalışıldı. Sonokimyasal işlemin ardından

800 °C sıcaklığında ve forming gaz atmosferinde ısıl işlem uygulanan örneğin, kütlece %48,2 MnB, %19,9 MnO ve %7 $B_2Mn_3O_6$ ve %24,9 B yapılarını içerdiği belirlendi. Yöntemde tek fazlı MnB yapısının başarı ile elde edilebilmesi için daha fazla araştırma yapılması gerektiğinden, nanokompozit mıknatısların üretiminde bu nanoparçacıklar kullanılmadı.

İkinci olarak, nanokompozit mıknatıslarda sert manyetik faz olarak kullanılması için MnBi alaşımı üzerinde çalışıldı. Teorik olarak mutlak sıcaklıkta 76,3 emu/g doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlenen yığın alaşım, deneysel olarak ark ergitme yöntemi ile hazırlandı. Ardından alaşımın yüksek manyetokristalite anizotropisine sahip olan düşük sıcaklık fazına geçmesi için örnekler, farklı süreler boyunca ve 575 K sıcaklığında vakumda fırınlandı. Örneklerin 10 saat süre ile ıslak öğütme sonrası 51,7 emu/g doyum mıknatıslanmasına ve 12,2 kOe koerziviteye sahip olduğu belirlendi. Bu örnek MnBi/MnB nanokompozitlerde sert manyetik faz olarak kullanılmak üzere seçildi.

Sert manyetik faz olan FePt yapısının YFT hesaplamaları alaşımın FePt birim formülü başına 3,3 μ_B'luk mıknatıslanmaya ve 2,7 meV değerinde anizotropi enerjisine sahip olduğunu gösterdi. Ardından ark ergitme yöntemi ile üretilen yığın alaşımın kristalit büyüklüğü, 12 saat kuru öğütme sonrası 19,3 nm'ye indirildi. Örneğin 2,9 kOe koerziviteye ve 56,4 emu/g doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlendi. Bu örnek FePt/MnB nanokompozit mıknatıslarında sert manyetik faz olarak kullanılmak üzere seçildi.

Çalışmanın son bölümünde ise, MnBi/MnB ve FePt/MnB nanokompozit mıknatısları üretildi ve sert ve yumuşak manyetik fazlar arasındaki değiş-tokuş etkileşimi incelendi. Kütlece %10 MnB içeren MnBi/MnB nanokompozit mıknatısın maksimum enerji çarpanı $(BH)_{maks}$'ın 5,74 MGOe değerinde olduğu belirlendi. Bu sonuç, %10 yumuşak manyetik MnB fazı ile değiş-tokuş etkileşimi çiftleniminin, MnBi/MnB nanokomopozit mıknatısın maksimum enerji çarpanında %12 değerinde bir artış sağladığını göstermektedir. Böylece sert manyetik MnBi ve yumuşak manyetik MnB yapılarını içeren nanokompozit bir mıknatısın performansının, değiş-tokuş etkileşimi çiftlenmesi yoluyla anlamlı bir şekilde artırılabildiği kanıtlandı. Son olarak, FePt/MnB nanokompozit mıknatıslar üretildi. Kütlece %20 oranında MnB içeren mıknatısın 2,32 MGOe değerinde $(BH)_{maks}$ çarpanı olduğu hesaplandı. Sonuç olarak, MnB ve FePt yapılarının değiş-tokuş

etkileşimi çiftlenimi yoluyla FePt mıknatısın performansının %25 artırıldığı gösterildi.

Anahtar Kelimeler: Nadir yer elementi içermeyen mıknatıslar, değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi, yumuşak mıknatıslar, sert mıknatıslar, manyetokristalite anizotropisi, Curie sıcaklığı, MnB, MnBi, FePt, yoğunluk fonksiyonel teorisi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF EXCHANGE-COUPLED NANOMAGNETS

Telem Şimşek

PhD, Physics Engineering Department

Advisor: Prof. Dr. Şadan Özcan

24/04/2015, 127 pages

In this work, high performance exchange-coupled manganesebismuth/manganeseboron (MnBi/MnB) and ironplatinum/manganeseboron (FePt/MnB) nanocomposite magnets were produced. Firstly, the functionality of the magnetically soft MnB phase was proved by density functional theory (DFT) calculations which predicts 1.915 μ_B magnetic property per MnB unit that corresponds to 158 emu/g at 0 K. Mn_xB_{100-x} alloys were fabricated by arc melting technique. Structural analysis showed that starting melting from $Mn_{55}B_{45}$ composition results single phase orthorombic MnB structure. Saturation magnetization, anisotropy constant and Curie temperature of MnB alloy were determined by magnetization measurements as 130 emu/g, $517x10^3$ erg/g and 566 K, respectively. For exchange-coupling with a hard magnetic phase, bulk MnB alloy was milled for controlled durations. Results showed that 7 h of milling reduced the crystallite size to 11.6 nm and saturation magnetization to 85 emu/g.

In the scope of this work, MnB nanoparticles were also produced by sonochemical method for the first time in the literature. After sonication, sample was annealed under forming gas. Structural analysis showed that sample contains %48.2 MnB, %19.9 MnO ve %7 $B_2Mn_3O_6$ ve %24.9 B structures. Because single phase MnB nanoparticles could not be produced by this technique, these particles were not used for the production of nanocomposite magnets.

Secondly, the promising hard magnetic MnBi alloys were fabricated by arc melting. In order to promote transformation into low temperature phase with high magnetic

anisotropy, samples were annealed for controlled durations at 575 K in a vacuum furnace. Then samples were milled for 10 h. As produced MnBi nanoparticles were found to have 51.7 emu/g saturation magnetization and 12.2 kOe coercivity. This sample was chosen to be the hard magnetic phase in MnBi/MnB nanocomposite magnets.

Magnetic properties of FePt which is another promising hard magnetic phase, were also calculated by DFT method. Results showed 3.3 μ_B magnetic property per FePt unit and 2.7 meV of anisotropy energy. Bulk samples were fabricated by arc melting. Afterwards samples were milled for 12 h and crystallite size was reduced to 19.3 nm. As-made nano FePt sample has 2.9 kOe coercivity and 56.4 emu/g saturation magnetization. This sample was chosen as the hard magnetic phase in FePt/MnB nanocomposite magnets.

In the last part of the study, MnBi/MnB ve FePt/MnB nanocomposite magnets were fabricated. When MnBi/MnB composite contains 10% MnB in weight, maksimum energy product $(BH)_{max}$ was increased to 5.74 MGOe value. This result shows that the addition of 10% soft magnetic phase to the MnBi leads 12% increase in the $(BH)_{max}$ of the magnet. Exchange-coupled FePt/MnB nanocomposite magnets were also produced. This nanocomposite has $(BH)_{max}$ of 2.32 MGOe as a result of addition of 20% soft magnetic MnB phase, leading to 25% increase in $(BH)_{max}$. To sum up, the exchange-coupling of the soft magnetic MnB and hard magnetic MnBi, FePt phases increases the magnets performance significantly.

Keywords: Rare-earth free magnets, exchange coupling, soft magnets, hard magnets, magnetocrystalline anisotropy, Curie temperature, MnB, MnBi, FePt, density functional theory

TEŞEKKÜR

Beni bilgi ve deneyimleriyle bu noktaya getiren, desteğini hiçbir konuda benden esirgemeyen ve her konuda fikirlerimi özgürce tartışmama ve uygulamama olanak sağlayan danışmanım Prof. Dr. Şadan Özcan'a çok şey borçluyum. Sevgili hocam'a çok teşekkür ederim.

Tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Semra İde'ye ve Prof. Dr. Mehmet Parlak'a tüm desteklerinden ve öğretici tartışmalarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana hem bilimsel hem de manevi açıdan her zaman destek olan Doç. Dr. Abdullah Ceylan'a, Dr. Mehmet Burak Kaynar'a ve tüm SNTG laboratuvarı üyelerine, bana karşı göstermiş oldukları sabır, iyi niyet ve dostluktan dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca Mehmet Burak Kaynar, Oya Ergeneci, Özlem Coşkun Duyar, Zümra Kavafoğlu, Mustafa Coşkun, Özgür Karcı ve daha ismini sayamadığım dostlarımla bilimsel ve diğer birçok konuda uzun konuşmalarımız oldu. Hepsinin bu teze katkısı var, teşekkürler.

Ayrıca çalışma kapsamında DLS ve TEM ölçümlerinde desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Ismat Shah'a ve SEM ölçümlerinde desteklerinden dolayı Yrd. Doç. Dr. Evren Çubukçu'ya teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 113F078 nolu proje kapsamında Tübitak tarafından desteklenmiştir. Tübitak'a teşekkür ederim.

Aileme hep yanımda oldukları için çok şey borçluyum, hepsine teşekkürler.

Son olarak eşim Eren'e sevgisi, sınırsız sabrı ve tüm fedakarlıkları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Doğa'ya adanmıştır…

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK i
ÖZET ii
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vii
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
1. GİRİŞ 1
2. TEMELLER 6
2.1. Kalıcı Mıknatıslar ve Manyetik Özellikleri 7
2.1.1. Curie Sıcaklığı 12
2.1.2. Koerzivite 14
2.1.3. Manyetik Anizotropi 15
2.1.3.1. Manyetokristalite Anizotropisi 15
2.1.4. Kalıcı Mıknatısların Kullanım Alanları 17
2.2. Değiş-Tokuş Etkileşimli Nanokompozit Mıknatıslar 18
2.3. Motivasyon 23
3. DENEYSEL YÖNTEM 24
3.1. Örnek Hazırlama Teknikleri 24
3.1.1. Ark Ergitme 24
3.1.2. Mekanik Öğütme 25
3.1.2.1. Kuru Öğütme 27
3.1.2.2. Islak Öğütme 28
3.1.3. Isıl İşlem 28
3.1.4. Sonokimyasal Yöntem 29
3.2. Karakterizasyon Teknikleri 30
3.2.1. X-Işını Toz Kırınımmetresi 31

3.2.1.1. Rietveld Analizleri 32
3.2.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi 34
3.2.3. Dinamik Işık Saçılması Tekniği 36
3.2.4. Elektron Mikroskobisi 37
3.2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu 37
3.2.4.2. Geçirmeli Elektron Mikroskobu 38
3.2.5. Titreşimli Örnek Manyetometresi 39
4. TEORİK HESAPLAMALAR 40
4.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) 41
5. MnB ALAŞIMI 44
5.1. Yığın MnB Alaşımının YFT Hesaplamaları 46
5.1.1. Elektronik Özellikler 46
5.1.2. Manyetik Özellikler 49
5.2. Yığın Mn_xB_{100-x} Alaşımının Ark Ergitme Yöntemi ile Üretilmesi 49
5.2.1. Yapısal Özellikler 50
5.2.2. Manyetik Özellikler 54
5.3. MnB Nanoparçacıklarının Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özellikleri 58
5.3.1. Yapısal Özellikler 58
5.3.2. Manyetik Özellikler 60
5.4. MnB Nanoparçacıklarının Sonokimyasal Yöntemle Sentezlenmesi 62
5.4.1. Örneklerin Yapısal Analizi 62
5.4.1.1. XRD Analizleri 62
5.4.1.2. XPS Analizleri 64
5.4.1.3. TEM Analizleri 66
5.4.1.4. DLS Analizleri 68
5.4.2. Manyetik Özellikler 70
6. MnBi ALAŞIMI 70
6.1. Yığın MnBi Alaşımının YFT Hesaplamaları 72
6.2. Yığın MnBi Alaşımının Ark Ergitme Yöntemi ile Üretimi 72
6.3. Yapısal Özellikler 73
6.4. Manyetik Özellikler 75
6.5. MnBi Nanoparçacıklarının Üretilmesi, Yapısal ve Manyetik Özellikleri 76

7. FePt ALAŞIMI 85
7.1. Yığın FePt Alaşımının YFT Hesaplamaları 86
7.2. Yığın FePt Alaşımının Ark Ergitme Yöntemi ile Üretilmesi 87
7.3. Yapısal Özellikler 87
7.4. Manyetik Özellikler 88
7.5. FePt Nanoparçacıklarının Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özellikleri 89
8. DEĞİŞ-TOKUŞ ETKİLEŞİMLİ NANOKOMPOZİT MIKNATISLAR 90
8.1. Değiş-Tokuş Etkileşimli MnBi/MnB Nanokompozit Mıknatısı 90
8.2. Değiş-Tokuş Etkileşimli FePt/MnB Nanokompozit Mıknatısı 95
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 100
ÖZGEÇMİŞ 125

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 2003 ve 2008 yıları arasında NdFeB mıknatısların Çin, Japonya, Amerika ve Avrupa'da üretim (ton), satış değeri (USx10^8$) ve fiyatları (US$/kg) [34]. 5
Çizelge 2 Bazı basit şekiller için demanyetizasyon faktörünün değeri [39] 10
Çizelge 3 Arıtım sonucu sistemde bulunan fazlar ve kütlece yüzdeleri..... 64
Çizelge 4 Farklı süreler boyunca öğütülen MnBi alaşımının kristalit büyüklükleri . 78
Çizelge 5 MnBi_72 örneğinin öğütme süresi ile e büyüklüğünün değişimi..... 81
Çizelge 6 7, 10 ve 13 saat öğütülen MnBi_72 örneklerinin M_s ve H_c değerleri 85
Çizelge 7 MnBi/MnB nanokompozitlerin M_s, H_c, M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$ değerleri..... 95
Çizelge 8 Kütlece %0, %10, %20 ve %30 MnB içeren FePt/MnB nanokompozitlerin M(H) ölçümlerinden elde edilen manyetik özellikler 98

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 Zaman içinde geliştirilen farklı kalıcı mıknatısların $(BH)_{maks}$ enerji çarpanının değişimi 2
Şekil 2 NdFeB mıknatısların yıla göre üretimi ve 2010 yılında farklı kalıcı mıknatısların satış yüzdeleri [19]. 4
Şekil 3 Bazı kaynakların ürettiği manyetik indüksiyon değerleri 9
Şekil 4 Bir mıknatıs için **B**, **M** ve **H** 10
Şekil 5 a) Sert bir mıknatısın M(H) eğrisi. 2. Çeyrekteki eğimi -1/ N olan noktalı doğrunun M(H) eğrisini kestiği nokta çalışma noktasıdır b) İdeal bir histerisis eğrisi [43] 11
Şekil 6 a) 1960lardan önce b) 60lardan sonra en verimli kalıcı mıknatıs şekilleri [43] 12
Şekil 7 Nikelin doyum mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı değişimi [43] 13
Şekil 8 Zaman içinde mıknatısların koerzivitesinin gelişimi [39] 14
Şekil 9 Demir tek kristalinin mıknatıslanma eğrileri [51] 15
Şekil 10 Serbest enerji yoğunluğunun uzayda grafiksel biçimde gösterilmesi. Kolay mıknatıslanma ekseninin oluşması ile küresel simetri kırılır [52] 16
Şekil 11 $(BH)_{maks}$'ın artırılması için olası yaklaşımlar [53] 19
Şekil 12 a) Sert manyetik faz (altta) ve yumuşak manyetik faz (üstte) içeren ikili bir yapı b) mıknatıslanması yüksek bir yumuşak manyetik faz ile koerzivitesi yüksek bir sert manyetik fazın değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi sonucu elde edilen nanokompozit mıknatısın yüksek $(BH)_{maks}$ çarpanlı M(H) eğrisi 20
Şekil 13 Nanokompozit mıknatısların üretiminde uygulanan temel basamaklar [78] 23
Şekil 14 Edmund Bühler Compact Arc Melter MAM-1ark ergitici 25
Şekil 15 Gezegensel öğütmede havandaki topların hareketleri [80] 26
Şekil 16 a) Retsch PM100 öğütücü b) Çeşitli havan ve toplar 27
Şekil 17 Tasarlanan tavlama sistemi 29
Şekil 18 Sonokimyasal yöntem deneysel düzeneğinin şematik gösterimi 30
Şekil 19 Bragg yasasının şematik gösterimi 31
Şekil 20 Rigaku D-Max/B toz kırınımmetresi 32
Şekil 21 Maud yazılımı ile arıtılan $Mn_{55}B_{45}$ alaşımının XRD deseni 34
Şekil 22 Fotoelektronların kinetik enerji dağılımının şematik gösterimi 34
Şekil 23 PHI 5000 VersaProbe XPS cihazı 36
Şekil 24 DLS'de iki farklı örneğin şematik gösterimi 37
Şekil 25 Zeiss Evo 50 model SEM 38
Şekil 26 TEM'in iç yapısının şematik gösterimi 39
Şekil 27 VSM'in iç yapısı 40
Şekil 28 Wien2k yazılımda program akışı 43
Şekil 29 Bethe-Slater eğrisi [51] 44
Şekil 30 Şekil MnB'un kristal yapısı 45
Şekil 31 MnB'nin kristal yapısı (bu resim VESTA yazılımı ile çizilmiştir [121]) 46
Şekil 32 Yığın MnB alaşımının indirgenmiş bant yapısı 47

Şekil 33 Mn ve B atomları ile MnB alaşımının toplam spin polarize olmayan DOS hesaplamaları 48
Şekil 34 MnB alaşımının ve Mn *s, p, d* ve B *s, p* orbitallerinin spin polarize DOS hesaplamaları 49
Şekil 35 Mn-B alaşımının ikili faz diagramı 50
Şekil 36 Mn_xB_{100-x} (x = 30-60) alaşımlarının XRD desenleri 52
Şekil 37 SEM analizi için epoksiye gömülerek parlatılan örnekler 53
Şekil 38 Yığın MnB örneğin aynı bölgeden alınmış a) GSE b) EDS görüntüleri ... 53
Şekil 39 $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin genel XPS spektrumu 54
Şekil 40 a) Mn 2p ve b) B 1s'in XPS spektrumları 54
Şekil 41 Mn_xB_{100-x} alaşımların 300 K M(H) eğrileri 55
Şekil 42 $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin M(H) eğrisinin 1. yüksek alan bölgesi ve doyuma yaklaşma yasası uyuşum eğrisi 56
Şekil 43 $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin M(T) eğrisi 57
Şekil 44 Öğütülen (2, 3, 5 ve 7 saat) MnB örneklerin XRD desenleri 58
Şekil 45 Öğütülen MnB örneklerin kristalit büyüklükleri 59
Şekil 46 7 saat süre ile öğütülen MnB örneğin TEM görüntüsü 59
Şekil 47 Öğütülen MnB örneklerin 300 K sıcaklığında ölçülen M(H) eğrileri 60
Şekil 48 M_s'in öğütme süresine bağlı değişimi 61
Şekil 49 Yığın ve öğütülen MnB örneklerin M(T) eğrileri 62
Şekil 50 Farklı sürelerle sonikasyon uygulanan örneklerin ve öncül malzemelerin (Mn ve B) XRD desenleri 62
Şekil 51 800 °C sıcaklıkta fırınlanan örneğin arıtım deseni 64
Şekil 52 B'nin yüksek-çözünürlüklü XPS spektrumu 65
Şekil 53 Mn'nin yüksek-çözünürlüklü XPS spektrumu 65
Şekil 54 O'nun yüksek-çözünürlüklü XPS spektrumu 66
Şekil 55 2 dk süreyle sonikasyon yapılan örneğin TEM görüntüleri 67
Şekil 56 10 dk süreyle sonikasyon yapılan örneğin TEM görüntüleri 67
Şekil 57 a) 30 dk b) 1 saat süreyle sonikasyon yapılan örneğin TEM görüntüleri . 68
Şekil 58 2 dk sonikasyon işlemi uygulanan örneklerin DLS sonuçları 69
Şekil 59 10 dk sonikasyon işlemi uygulanan örneklerin DLS sonuçları 69
Şekil 60 30 dk sonikasyon işlemi uygulanan örneklerin DLS sonuçları 69
Şekil 61 800 °C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem uygulanan örneğin 300 K M(H) eğrisi 70
Şekil 62 NiAs tipindeki MnBi 72
Şekil 63 Yığın MnBi_24 ve MnBi_72 örneklerinin XRD deseni 73
Şekil 64 Yığın MnBi_72 örneğinin a) SEM, b) GSE c) Bi için EDS, d) Mn için EDS ve e) MnBi için EDS görüntüleri 75
Şekil 65 MnBi_24 ve MnBi_72 örneklerin 300 K sıcaklığındaki M(H) ölçümleri 76
Şekil 66 Farklı sürelerde öğütülen MnBi alaşımının XRD desenleri 77
Şekil 67 Farklı süreler boyunca öğütülen MnBi_24 örneğinin 300K M(H) eğrileri . 79
Şekil 68 Öğütme süresi ile M_s ve H_C'nin değişimi 79
Şekil 69 Öğütme süresi ile M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$ değişimi 80
Şekil 70 MnBi_72 örneğinin 3, 4, 5 ve 6 saat öğütme sonrası XRD desenleri 81
Şekil 71 Farklı süreler boyunca öğütülen MnBi_72 örneğinin 300K M(H) eğrileri . 82

Şekil 72 Öğütme süresi ile MnBi_72 örneği için M_s ve H_c'nin değişimi 82
Şekil 73 Öğütme süresi ile MnBi_72 örneği için Mr/Ms ve $(BH)_{maks}$'ın değişimi 83
Şekil 74 150 rpm hızla ve hekzan varlığında 7, 10 ve 13 saat öğütülen MnBi_72 örneklerinin XRD desenleri..... 84
Şekil 75 150 rpm hızla ve hekzan varlığında 7, 10 ve 13 saat öğütülen MnBi_72 örneklerinin 300 K M(H) eğrileri..... 85
Şekil 76 Tetragonal FePt..... 86
Şekil 77 $Fe_{50}Pt_{50}$ alaşımının XRD deseni..... 88
Şekil 78 Yığın FePt örneğin 300 K M(H) eğrisi..... 88
Şekil 79 12 saat öğütülen FePt örneğin XRD deseni 89
Şekil 80 12 saat öğütülen FePt alaşımının oda sıcaklığı M(H) eğrisi 90
Şekil 81 Kütlece %10 MnB içeren MnBi/MnB nanokompozitin XRD deseni 91
Şekil 82 Kütlece %10 oranında MnB içeren örneğin a) SEM, b) Bi için EDS c) Mn için EDS ve d) Mn ve Bi için EDS görüntüleri..... 92
Şekil 83 Kütlece %0, %10 ve %20 oranında MnB içeren MnBi/MnB örneklerin oda sıcaklığı M(H) eğrileri 93
Şekil 84 MnBi/MnB örneklerde yumuşak MnB fazının kütlece miktarına bağlı olarak M_s ve H_c'nin değişimi 94
Şekil 85 MnBi/MnB örneklerde yumuşak MnB fazının kütlece miktarına bağlı olarak M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$ çarpanının değişimi 94
Şekil 86 %30 MnB içeren örneğin XRD deseni..... 96
Şekil 87 Kütlece %0, %10, %20 ve %30 MnB içeren FePt/MnB nanokompozitlerin oda sıcaklığı M(H) eğrileri 97
Şekil 88 FePt/MnB nanokompozitlerde yumuşak MnB fazının kütlece miktarına bağlı olarak M_s ve H_c'nin değişimi..... 98
Şekil 89 FePt/MnB nanokompozitlerde yumuşak MnB fazının kütlece miktarına bağlı olarak M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$'ın değişimi 98
Şekil 90 Kütlece %20 MnB içeren FePt/MnB nanokompozitin minör eğrileri 100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

B: Manyetik indüksiyon

H: Manyetik alan

M: Mıknatıslanma

H_c: Koerzivite

M_s: Doyum mıknatıslanması

J: Değiş-tokuş integrali

K: Anizotropi katsayısı

T_C: Curie sıcaklığı

A: Manyetik sertlik

$\mathcal{N}$: Demanyetizasyon faktörü

$(BH)_{maks}$: Maksimum enerji çarpanı

m: Manyetik moment

β: Maksimum şiddetin yarısındaki çizgi genişliği

d: Parçacık boyutu

λ: Dalga boyu

E: Enerji

w_u: Enerji yoğunluğu

μ_0: Boş uzayın manyetik geçirgenliği

μ_B: Bohr magnetonu

Kısaltmalar

GSE: Geri Saçılmış Elektronlar

DLS: Dinamik Işık Saçılması

EDS: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi

B(H): Manyetik indüksiyonun alana bağlı değişimi

M(H): Mıknatıslanmanın alana bağlı değişimi

M(T): Mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM: Geçirmeli Elektron Mikroskobu

VSM: Titreşimli Örnek Manyetometresi

XPS: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

YFT: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

1. GİRİŞ

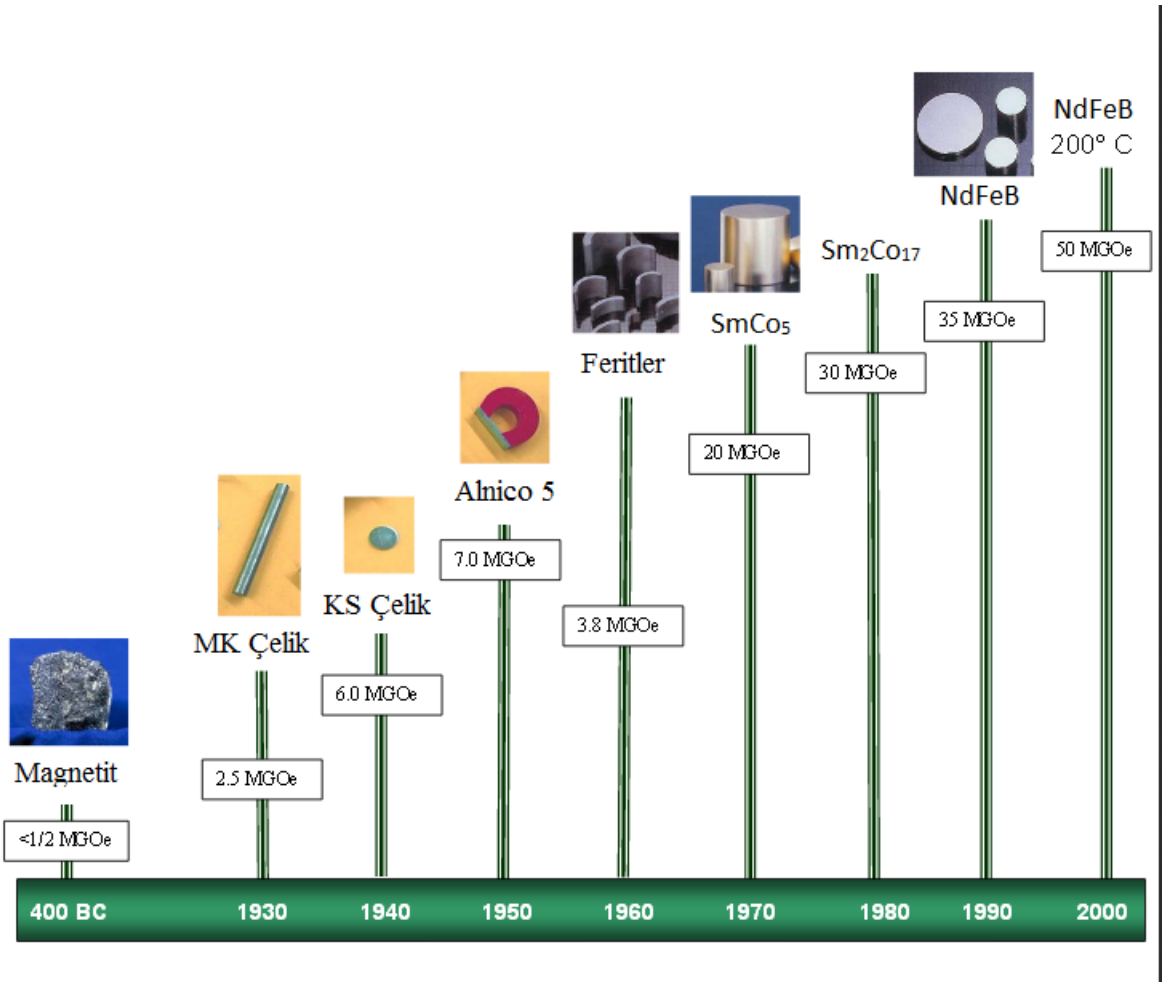
Günlük hayatta farkında olmadan kullandığımız ve modern yaşamın temelini oluşturan malzemelerden biri de kalıcı mıknatıslardır. Örneğin bir arabada motordan, sensörlere kadar yüzlerce mıknatıs bulunur. Elektronik aygıtlarda video, ses üretmek ve kaydetmek için, tıp uygulamalarında MR'lardan hipertermiye, rüzgar tribünleri ve yeni nesil otomobillerde elektrik motorlarına kadar hayatımızın neredeyse her alanında kalıcı mıknatıslar kullanılmaktadır. Ayrıca son yüzyılda endüstrinin hızlı gelişimi daha fazla enerji kaynağına ihtiyaç duyulmasına ve dolayısıyla kalıcı mıknatısların öneminin artmasına neden olmuştur. Elektriğin üretimi, kullanımı ve taşınmasının daha verimli hale gelmesi, endüstrinin sürekliliği, ve akaryakıtın elektrik motorları ile değiştirilerek hem çevreye duyarlı hem de daha verimli sistemlerin geliştirilebilmesi gibi kritik konularda artık yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teknolojilerin geliştirilmesinde sert ve yumuşak mıknatıslar, manyetik soğutma malzemeleri, manyetik mikroelektromekanik sistemler (MEMS), manyetik şekil hafıza sistemleri ve manyetoreolojik sıvılar katkı sağlayabilecek bazı fonksiyonel manyetik malzemelerdir [1].

Mıknatısların hayatımızda bu denli geniş yer kaplamasının temel nedeni, aygıtlarda enerji dönüşümüne yardımcı olmalarıdır. Örneğin jeneratör, sensör ve mikrofonlarda mekanik enerjinin elektriğe dönüşümünü sağlarken motor, aktüatör ve hoparlörlerde elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürürler. Ayrıca elektronik aygıtların daha küçük, hafif ve enerji açısından verimli olmasında mıknatıslar temel rol oynarlar.

Bilinen ilk doğal manyetik malzeme olan magnetitin (Fe_3O_4) ilk kez bin sene önce Çin'de pusula olarak kullanılmasının ardından son 100 yılda kalıcı mıknatısların performansı katbekat artmıştır [2]. Özellikle 20. yy. farklı birçok kalıcı mıknatısın buluşuna ev sahipliği yapmıştır. Örneğin son 25 yılda kalıcı mıknatısların en önemli uygulamalarından biri olan sabit disklerin depolama kapasitesi 10^3 kat artarken fiyatları 5'te biri kadar ucuzlamıştır.

Bir kalıcı mıknatısın performansının ölçüsü maksimum enerji çarpanı $(BH)_{maks}$ ile tanımlanır. Şekil 1'de zamana göre yeni mıknatısların bulunmasıyla $(BH)_{maks}$ çarpanın gelişimi verilmektedir. Magnetitten, çok uzun bir zaman sonra, 1930'larda demir tabanlı tungsten kalıcı mıknatıslar ve hemen ardından da Japonya'da kobalt

tabanlı çelik mıknatıslar üretildi. 1950'lere gelindiğinde ise alüminyum, nikel, kobalt ve demir içeren Alniko mıknatısların bulunması, 7 MGOe'lik maksimum enerji çarpanı ile sert manyetik malzeme çalışmalarını bir adım öteye taşıdı [3]. Bu mıknatıslar öncekilerden farklı olarak Al-Ni matris içine gömülü iğne şeklinde FeCo nanoparçacıklardan oluşan, yüksek şekil anizotropisine sahip çift fazlı yapılardır. Alniko mıknatısların yüksek artık mıknatıslanmaya sahip olmalarına rağmen kolay demanyetize olmaları kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Fakat bu mıknatısların önemli avantajı ise iyi mekanik özelliklere sahip olmaları ve yüksek Curie sıcaklıklarıdır (T_C>1200 K). Bu nedenle genellikle ölçüm cihazlarında ve fırınlarda kullanılırlar.



Şekil 1 Zaman içinde geliştirilen farklı kalıcı mıknatısların $(BH)_{maks}$ enerji çarpanının değişimi

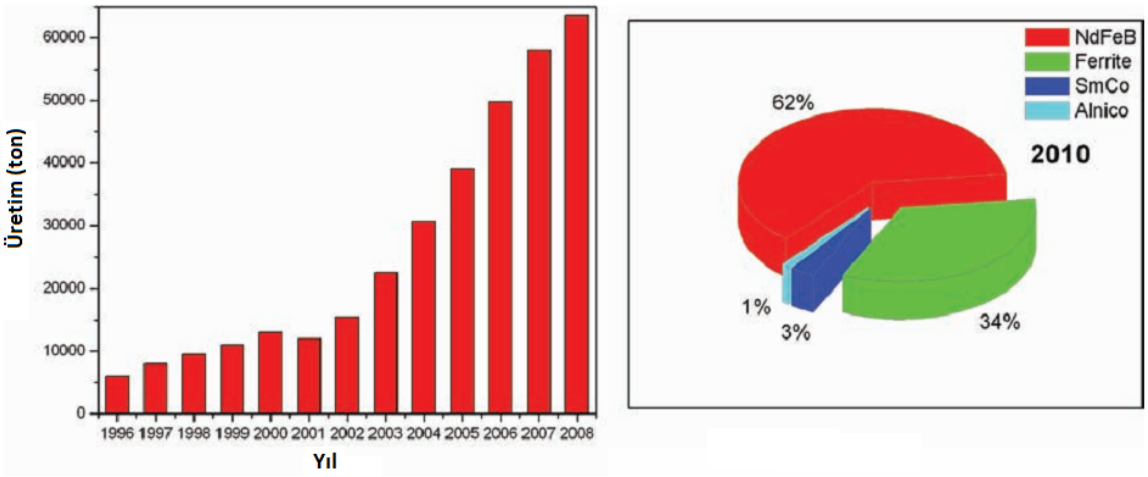
1960'larda ise Philips laboratuvarlarında seramik baryum/stronsiyum hekzagonal ferrit ($(Ba/Sr)Fe_{12}O_{19}$) mıknatısları üretildi [4]. Yüksek manyetokristalite

anizotropilerinden dolayı bu mıknatıslar, önceki mıknatıslar ile karşılaştırıldığında daha yüksek koerziviteye sahiptir. Ancak düşük Curie sıcaklığı ve düşük mıknatıslanmaları performanslarını azaltmaktadır. Hekzagonal ferritler ticari olarak en ucuza mal edilebilen ve oksit yapıda olduklarından mükemmel kimyasal kararlılığa sahip mıknatıslardır. Bu nedenle mıknatıs pazarında pastadan oldukça büyük pay alır. En sık kullanıldıkları yerler ise motorlar ve sensörlerdir.

Son yüzyılda mıknatıs teknolojisindeki en önemli gelişme, 1970'lerde nadir yer elementi (R) ve kobalt içeren RCo_5 tipi kalıcı mıknatısların üretilmesi oldu. Geçmişteki mıknatıslarla karşılaştırıldığında çok daha iyi özelliklere sahip olan bu mıknatıslar, ilk nesil kalıcı mıknatıslar olarak adlandırılırlar. Özellikle hekzagonal kristal yapısındaki samaryumkobalt 1:5 ($SmCo_5$), yüksek manyetokristalite anizotropisi ve yüksek koerzivitesi ile dikkat çeken malzeme haline geldi [5,6]. $SmCo_5$ bileşikleri ilk nadir yer elementi içeren yüksek performanslı kalıcı mıknatıslardır. Geçmişteki sert mıknatıslara göre çok daha yüksek koerzivite ve maksimum enerji çarpanına sahiptirler. Ayrıca yüksek ısıl kararlılıklarından dolayı yüksek sıcaklık uygulamaları için de çok güvenilirdirler. Kısa süre sonra üretilen ve az miktarda Cu, Fe ya da Zr içeren Sm_2Co_{17} mıknatısları ise ikinci nesil sert mıknatıslar olarak adlandırılırlar [7-11]. Önceki nesillere göre yüksek Co miktarı, daha yüksek mıknatıslanmaya ve Curie sıcaklığına sahip olmalarına olanak sağlar. Ancak $SmCo_5$ ile karşılaştırıldığında oldukça düşük manyetokristalite anizotropisine sahiptirler. RCo_5 tipi kalıcı mıknatıslar genellikle uzay araştırmalarında, askeri ve tıp sektöründe farklı amaçlarla kullanılmaktadırlar.

Sm ve Co elementlerinin pahalı olması araştırmacıları 1970'lerden sonra Co içermeyen ancak özellikleri Sm-Co'a benzeyen ve demir-tabanlı nadir yer elementi içeren ikili alaşım mıknatısların araştırılmasına yönlendirdi. Bu özelliklere sahip olan iyi bir ikili alaşım mıknatıs bulunamasa da 1984 yılında Sagawa ve ark. ile Croat ve ark. ilk üçlü alaşım olan sinterlenmiş ve hızlıca soğutulmuş neodyumdemirbor ($Nd_2Fe_{14}B$) kalıcı mıknatıslarını ürettiler [12-15]. Maksimum enerji çarpanı Sm-Co tabanlı mıknatıslardan çok daha yüksek olan NdFeB mıknatıslar, teknolojide üçüncü nesil kalıcı mıknatıslar olarak adlandırılırlar. Bu mıknatısların gelişmiş manyetik özellikleri, nadir yer elementi alt örgüsü ile demirin ferromanyetik çiftleniminden kaynaklanır [16-18]. Mıknatıs teknolojisinde devrim yaratan bu buluş, $Nd_2Fe_{14}B$ kalıcı mıknatısların pazarın büyük bir kısmına hakim

olmasına neden oldu. Sinterlenmiş $Nd_2Fe_{14}B$ mıknatısların üretimi 1996 yılında 6000 ton civarındayken 2008'de 63000 tona yükseldi (Şekil 2).



Şekil 2 NdFeB mıknatısların yıla göre üretimi ve 2010 yılında farklı kalıcı mıknatısların satış yüzdeleri [19].

$Nd_2Fe_{14}B$ mıknatıslar, oda sıcaklığında sahip oldukları iyi manyetik özelliklerden ve enerji yoğunluğu başına düşen fiyatları makul olduğundan son 30 yılda dünya pazarında en önemli payı aldılar. Bu mıknatısların 2003 ve 2008 tarihleri arasındaki Çin, Japonya, Amerika ve Avrupa'daki üretim hacimleri ve fiyatları Çizelge 1'de özetlenmektedir. NdFeB mıknatısların %80'i Çin'de üretilirken Amerika'daki üretimin 2004'den beri durduğu görülmektedir.

$Nd_2Fe_{14}B$ mıknatıslarda üretim hacmi en yüksek olan Çin'in 2009 yılında nadir yer elementi ithaline kota koyması, mıknatıs pazarında bir kriz yaşanmasına neden oldu. 2011'de patlak veren nadir yer elementi kriziyle ise yeni nesil kalıcı mıknatıs arayışları hız kazandı. Aslında hafif nadir yer elementleri yeryüzünde günlük hayatta çok sık kullanılan Cu gibi bazı metallerden daha az bulunmazlar. Ancak NdFeB mıknatısların 100 °C'nin üzerinde çalışabilmesi ve manyetokristalite anizotropisinin artırılabilmesi için Dy ve Tb gibi ağır nadir yer elementleri ile katkılanmaları gerekir [20-28]. Ancak Dy ve Tb'un çok pahalı olması ve pazarda güvenilir olmayan kaynaklarından dolayı fiyatlarının salınması gibi etmenler, katkılama işlemini aşırı derecede pahalı hale getirir. 2011 krizinin temel nedeni bu elementlerin nadir bulunmasında kaynaklanır [29]. Sonuç olarak, literatürde nadir yer elementi olarak adlandırılan kriz aslında Dy krizidir. Bu nedenle son yıllarda

NdFeB'da ağır nadir yer elementi miktarının azaltılması için pek çok araştırma yapılmaktadır [30-34].

Çizelge 1. 2003 ve 2008 yıları arasında NdFeB mıknatısların Çin, Japonya, Amerika ve Avrupa'da üretim (ton), satış değeri (USx10^8$) ve fiyatları (US$/kg) [34].

	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Çin'in üretimi	15 550	22 910	30 160	38 220	45 100	49 880
Değer	5.598	7.7894	9.9528	13.377	18.04	20.9496
Fiyat	36	34	33	35	40	42
Japonya'nın üretimi	6200	7000	8500	10 500	11 800	12 600
Değer	5.084	5.74	7.14	9.345	11.21	12.348
Fiyat	82	82	84	89	95	98
USA'nın üretimi	100	–	–	–	–	–
Değer	0.08					
Fiyat	80					
Avrupa'nın üretimi	810	800	950	1080	1210	1100
Değer	0.6561	0.648	0.779	0.9398	1.1253	1.067
Fiyat	81	81	82	87	93	97
Global üretim	22 660	30 710	39 160	49 800	58 110	63 580
Değer	11.4181	14.1774	17.8718	23.1396	30.3753	34.3646
Fiyat	50.4	46.2	45.1	46.47	52.3	54.1
Çin/Global	68.6%	74.6%	76.1%	76.7%	77.6%	78.5%
Japonya/Global	27.4%	22.8%	21.5%	21.1%	20.3%	19.8%
USA/Global	0.4%	–	–	–	–	–
Avrupa/Global	3.6%	2.6%	2.4%	2.2%	2.1%	1.7%

Nadir yer elementi içeren mıknatısların $(BH)_{maks}$ çarpanı yüksek olmasına karşın, özellikle son yıllarda enerji sektöründe çok önemli hale gelen elektrik arabaları ve rüzgar tribünlerinde kullanım için hem çalışma sıcaklıkları uygun değildir hem de fiyatları yüksektir. Bu nedenle ağır yer elementi içermeyen ve yüksek sıcaklık performansı iyi olan yeni nesil mıknatısların üretimi, tasarımı ve fabrikasyon adımlarının geliştirilmesi son yıllarda sanayide başı çeken ülkelerde en önemli araştırma konusu haline gelmiştir. Bu yeni nesil mıknatısların eskisi gibi tek fazlı alaşımlar içermek yerine, nanobüyüklükte sert ve yumuşak manyetik fazların bir arada bulunduğu ve morfolojinin değiştirilmesi ile nanokompozit mıknatısın özelliklerinin değiştirilebildiği yapılar olabileceği ön görülmektedir. Bu nanokompozit malzemelerde istenen özelliğe göre mıknatısın tasarımı mümkün olacaktır. Böylece yeni nesil mıknatısların Dy krizini çözmesi mümkün görünmektedir. Geleneksel mıknatıslar ile karşılaştırıldığında nanobüyüklükte morfolojiye sahip mıknatısların araştırılması çok kısa bir süredir devam etmektedir.

Bu nedenle, yeni nesil mıknatısların manyetik özelliklerinin morfoloji, nanobüyüklük ve grain sınırlarının özellikleri gibi fiziksel niceliklere bağlılığının araştırılması son yılların en popüler araştırma konularından biridir.

Bu tezde, nanobüyüklükteki sert manyetik faz ile yine nanobüyüklükteki yumuşak manyetik fazın değiş-tokuş etkileşimi ile çiftlenmesi yoluyla yüksek performans göstermesi öngörülen nanokompozit mıknatıslar üzerine çalışıldı. Sert manyetik faz olarak, özellikle yüksek-yoğunluklu manyetik bilgi depolama aygıtlarında kullanılması öngörülen FePt ve nispeten çok daha ucuza mal edilebilen MnBi alaşımları kullanıldı. Yumuşak manyetik faz olarak ise nispeten ucuz olan MnB alaşımı literatürde ilk kez nanobüyüklükte bu çalışmada üretildi. Nanobüyüklükteki sert ve yumuşak manyetik fazların değiş-tokuş etkileşimi ile çiftlenmesi sonucu ucuz, yüksek performanslı ve nadir yer elementi içermeyen nanokompozit mıknatıslar üretildi.

2. **TEMELLER**

Manyetik özellikler elektronların yörünge ve spin hareketlerine ve birbirleri ile etkileşimlerine bağlıdır. Genel kanının aksine her malzeme manyetik özellik gösterir. Ancak bazı malzemelerde atomik manyetik momentler arasında herhangi bir kolektif etkileşme yokken, bazılarında manyetik momentler çok güçlü şekilde etkileşirler. Temelde malzemelerin güçlü ya da zayıf manyetik özellikler göstermeleri bu farktan kaynaklanır.

Malzemelerin manyetik davranışları diyamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, ferrimanyetizma ve antiferrromanyetizma olmak üzere 5 ana başlık altında sınıflandırılabilir [35]. Diyamanyetik malzemelerin manyetik alınganlıkları genellikle -10^{-6} ile -10^{-5} aralığındadır. Eksi manyetik alınganlık, bu malzemelerin dış bir manyetik alan varlığında alan ile ters yönlü bir mıknatıslanma kazanmaları anlamına gelir. Diyamanyetik malzemelerin atomlarının çiftlenmemiş elektronları yoktur. Eksi manyetik alınganlıkları dış manyetik alanın elektronların yörüngesel hareketlerinin şeklini bozmasından kaynaklanır. Bu nedenle tüm malzemeler diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik malzemeler ise pozitif ancak çok küçük manyetik alınganlığa (10^{-4} ile 10^{-5} aralığında) sahiplerdir. Bu

malzemelerin atomlarında çiftlenmemiş elektronlar vardır ancak elektronlar birbirleri ile etkileşmezler.

Ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik malzemelerde atomik manyetik momentler güçlü bir etkileşim içindedirler. Bu etkileşim manyetik momentlerin paralel ya da ters yönlü dizilmesine neden olan "değiş-tokuş etkileşimidir" [36]. Bu etkileşim ferromanyetik malzemelerde manyetik momentlerin paralel yönelmesine neden olur. Atomik manyetik momentlerin değiş-tokuş etkileşiminden dolayı ters yönlü dizilmesi durumunda ise örgüde manyetik momentler aynı büyüklükte ise antiferromanyetizma gözlenir ve net mıknatıslanma sıfır olur. Manyetik momentler farklı büyüklükte olduğunda ise net mıknatıslanma sıfır olmaz ve malzeme ferrimanyetik özellik gösterir.

Kalıcı mıknatıslar ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerden yapılmış aygıtlardır ve daimi manyetik alan üretirler. Günlük hayatta etkin biçimde kullanılabilmeleri için Curie sıcaklıkları 300 K'den yüksek olmalıdır. Ayrıca birim hacim başına yüksek manyetik momentinin olmasının yanısıra manyetik momentlerinin kararlı olması için büyük anizotropiye değerine sahip olmalıdırlar. Bu kesimde kalıcı mıknatısların mıknatıslanmalarının ve manyetik indüksiyonlarının uygulanan dış manyetik alana bağlı değişimini gösteren M(H) ve B(H) histerisis eğrileri, $(BH)_{maks}$ enerji çarpanları, demanyetizasyon faktörleri, anizotropi enerjileri, Curie sıcaklıkları ve koerzivite gibi temel özelliklerinin nelere bağlı olduğu ve bu niceliklerin mıknatısların performansını nasıl etkilediklerinden bahsedilecektir.

2.1. Kalıcı Mıknatıslar ve Manyetik Özellikleri

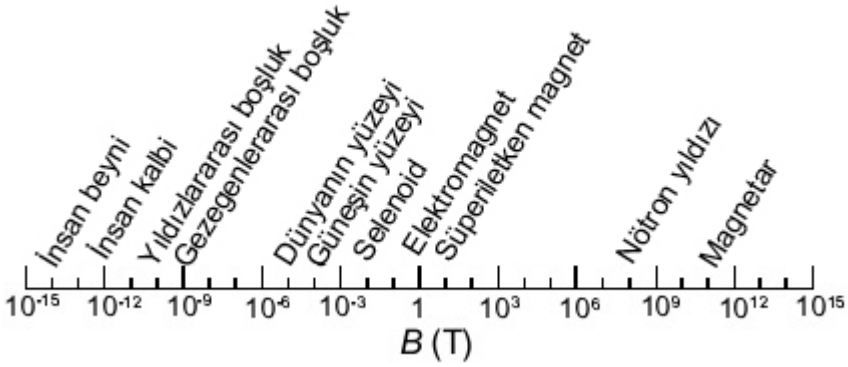
Kalıcı mıknatıslar sürekli **H** manyetik alanı üreten aygıtlardır. Günlük hayatta çeşitli alanlarda kalıcı mıknatıslara ihtiyaç duyulduğundan, amaca yönelik farklı özellikte birçok mıknatıs çeşidi vardır. Örneğin mıknatısın büyüklüğüne bağlı gücü, ters yönlü bir manyetik alan uygulandığı zaman ürettiği alanı koruyabilme özelliği, yüksek sıcaklıkta çalışabilmesi ve fiyatı bu özelliklerden bazılarıdır. Ucuz manyetik malzemeler olan bağlı $SrFe_{12}O_{19}$ mıknatıslar buzdolabınızın üzerindeki yerini alırken, sinterlenmiş ferrit mıknatıslar mikrodalga fırınınızda mikrodalga üretimini sağlar. Evdeki hırsız alarmınızın sensöründe ise genellikle Alniko mıknatıslar bulunur. En pahalı mıknatıslar olan bağlı $Nd_2Fe_{14}B$ mıknatıslar ise CD ve DVD'lerinizi döndürürken sinterlenmiş $Nd_2Fe_{14}B$ bilgisayarınızın sabit diskinde

okuma/yazma kafasını hareket ettirir ve bilgiyi kaydetmenizi ve geri almanızı sağlarlar. Hibrit ve elektrikli araçlarda, rüzgar tribünlerinde, misiller, jet motorları ve uydular gibi askeri uygulamalarda ise farklı özellikte mıknatısların çoğundan bir arada yararlanılmaktadır [37].

Kalıcı mıknatısların manyetik özelikleri ve performansları hem mıknatısın ana yapısının özelliklerine yani içsel özelliklerine, hem de mikro yapısal niteliklerine yani dışsal özelliklerine bağlıdır. Bir kalıcı mıknatısın ürettiği manyetik alan, mıknatısın içsel bir özelliği olan manyetizasyonu **M** ile doğru orantılıdır. M_{at} net mıknatıslanması $M_{at} = m_{at}/V_{at}$ şeklinde tüm atomik mıknatıslanma bileşenlerinin ortalaması şeklinde gösterilir. Burada m_{at} Bohr magnetonu cinsinden atomik manyetik moment ($\mu_B = 9{,}274x10^{-24}$ J/T) ve V_{at} ise atom başına kristal hacmidir. Serbest bir elektronun manyetik momentini tarif etmek için kullanılan Bohr magnetonu evrensel bir niceliktir. Mıknatısa yüksek bir dış manyetik alan uygulanması durumunda atomik manyetik momentler **H** ile aynı yönde yönelirler ve alana bağlı mıknatıslanma M(H)'in maksimum değeri olan doyum mıknatıslanması M_s değerine ulaşılır. M_{at}'in fiziksel kaynağı, geçiş metalleri (3d, 4d, 5d) ya da nadir toprak yer elementleri (4f) atomlarının çiftlenmemiş elektronlarının toplam spin manyetik momenti olan spin açısal momentumu **S**'dir. Ancak bazı bileşik ve alaşımlarda bu elektronların yörüngesel açısal momentumu **L** de önemlidir [38]. SI birim sisteminde **H** ve **M**'in birimi A/m olmakla birlikte, Tesla (T) birimi cinsinden olan $\mu_0\mathbf{H}$ ve $\mathbf{J} = \mu_0\mathbf{M}$'i ele almak fiziksel açıdan daha pratiktir. Burada μ_0 serbest uzayın manyetik geçirgenliğidir ($\mu_0 = 4\pi x10^{-7}$ H/m). Cgs birim sisteminde ise **H**'ın birimi Oersted (Oe; Oe = 10^{-4} T) ve **M**'in birimi ise emu/cm^3 'tür (emu/cm^3 = kA/m). Mıknatısın ürettiği manyetik indüksiyon ise;

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

şeklinde hesaplanır. Serbest uzayda **M** sıfır olduğundan $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$'a eşit olur. Bazı kaynakların manyetik indüksiyon değerleri Şekil 3 'te örnek olarak gösterilmektedir [39].

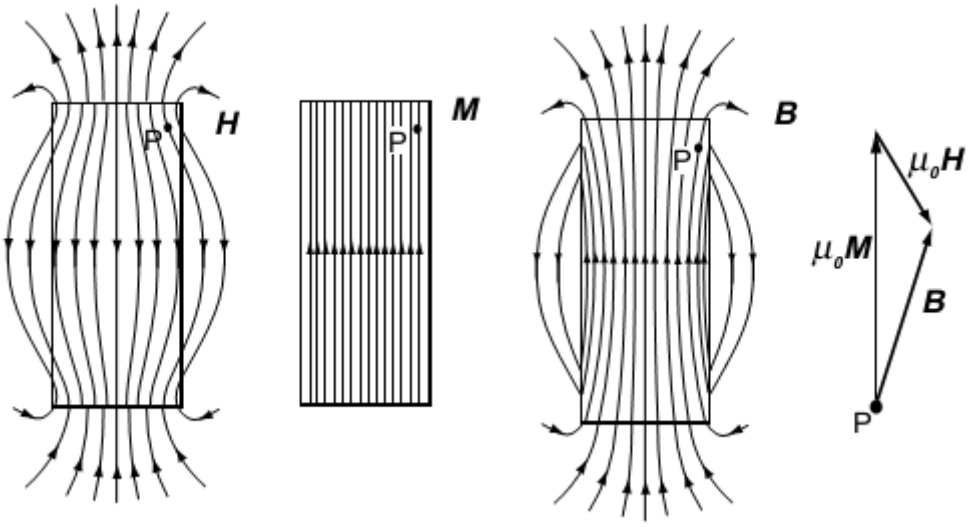


Şekil 3 Bazı kaynakların ürettiği manyetik indüksiyon değerleri

Serbest uzayda düzgün şekilde mıknatıslanmış bir blok için **B**, **M** ve **H** nicelikleri Şekil 4'te gösterilmektedir ve uygulanan dış manyetik alan sıfırdır. Şekil incelendiğinde mıknatısın içinde **B** ve **H**'ın değerlerinin oldukça farklı ve ters yönlü olduğu görülür. **H** mıknatısın içinde **M** ile de ters yönlüdür ve bu nedenle "demanyetizasyon alanı" ismini alır. Elipsoid şeklinde ve düzgün mıknatıslanmış herhangi bir mıknatısın demanyetizasyon alanı $\mathbf{H_d}$;

$$\mathbf{H_d} = \mathcal{N}\mathbf{M}$$

şeklinde verilir. Burada $\mathcal{N}$ demanyetizasyon faktörünü temsil eder ve mıknatısın şekline bağlı olarak değeri 0 ile 1 arasında değerler alır. Bazı farklı şekildeki mıknatısların demanyetizasyon faktörleri Çizelge 2'de özetlenmektedir.



Şekil 4 Bir mıknatıs için **B**, **M** ve **H**

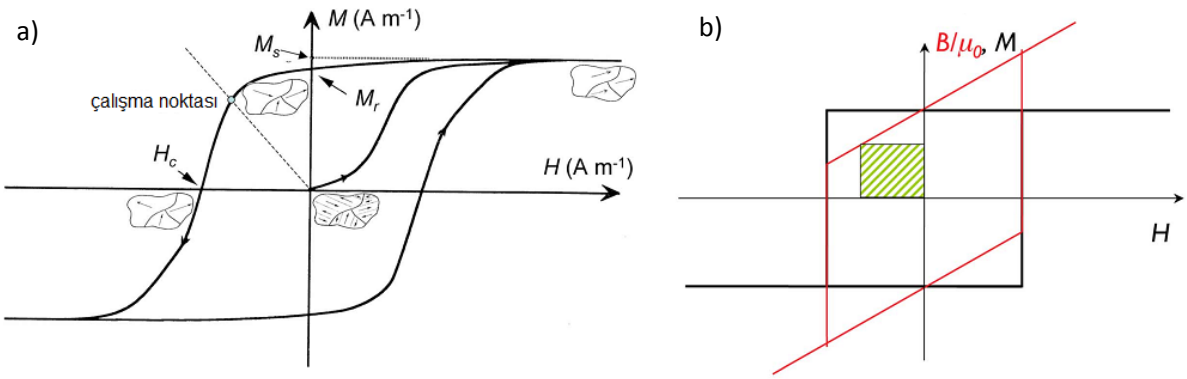
Çizelge 2 Bazı basit şekiller için demanyetizasyon faktörünün değeri [39]

Şekil	Mıknatıslanma yönü	$\mathcal{N}$
Uzun iğne	Eksene paralel Eksene dik	0 1/2
Küre	Herhangi bir yönde	1/3
İnce Film	Yüzeye paralel Yüzeye dik	0 1
Sferoid	$\mathcal{N}_c = (1 - 2\mathcal{N}_a)$	

1950'lerden önce üretilen mıknatısların tümü iğne, çubuk ya da at nalı şeklindeydi [40-42]. Mıknatısların böyle ilginç şekillere sahip olmasının temel nedeni yukarıda bahsedilen demanyetizasyon alanıdır.

Manyetik olarak sert bir mıknatısın mıknatıslanmasının ya da manyetik indüksiyonunun alana bağlı değişimini ifade eden histerisis eğrileri (M(H) ve B(H)) Şekil 5'te gösterilmektedir. M(H) eğrisi incelendiğinde, mıknatısa yeterince yüksek

dış manyetik alan uygulandığında mıknatıslanmanın doyum değeri M_s'e ulaştığı görülür. Bu durumda mıknatısın tüm manyetik dipol mometleri uygulanan dış alan ile aynı yönlü yönelmiştir. Mıknatıs üzerinden alan kaldırıldığında gözlenen mıknatıslanma değeri ise ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelere özgü olup, artık mıknatıslanma (M_r) olarak adlandırılır. M(H) eğrisinde koerzivite (H_c) mıknatıslanmanın sıfır olduğu alan değeridir. Eğer bu eğri 2. çeyrekte $H_c = H_d$ olduğunda mıknatıslanma pozitif bir değer alacak kadar geniş değilse, mıknatıs çoklu domain yapısında olur. Sert bir mıknatısta $H_c > H_d$'dir ve mıknatıs geniş bir histerisis eğrisine sahiptir. Yumuşak bir mıknatısta ise eğri çok dardır ve $H_c \ll H_d$ 'dir [43]. Kapalı bir devrede demanyetizasyon faktörü sıfırken ölçüm yapıldığında sert manyetik malzemelerin 400 kAm^{-1}'den fazla, yumuşak mıknatısların ise 400 kAm^{-1}'ye kadar koerziviteye sahip olması beklenir. Bu iki uç arasındaki malzemeler yarı sert mıknatıslar olarak adlandırılırlar ve genellikle manyetik kayıt ortamlarında kullanılırlar.



Şekil 5 a) Sert bir mıknatısın M(H) eğrisi. 2. Çeyrekteki eğimi -1/ $\mathcal{N}$ olan noktalı doğrunun M(H) eğrisini kestiği nokta çalışma noktasıdır b) İdeal bir histerisis eğrisi [43]

1960'larda Philips laboratuvarlarında, koerzivitesi doyum mıknatıslanmasından yüksek olan ferrimanyetik hekzagonal ferrit mıknatısların bulunması, yukarıda bahsedilen şekil bariyerinin aşılmasına neden oldu. Bu buluşla mıknatıs teknolojisi büyük bir değişim geçirdi. Bugün mıknatıslar istenen şekilde tasarlanabiliyor ve at nalı mıknatıslar teknolojik kullanım alanlarında artık rafa kaldırıldı.

Kalıcı mıknatısların bir diğer özelliği de ürettikleri stray alanıdır. Stray alanı mıknatısın kendi hacmi dışında yarattığı H alanına denir. Örneğin yüzeye dik

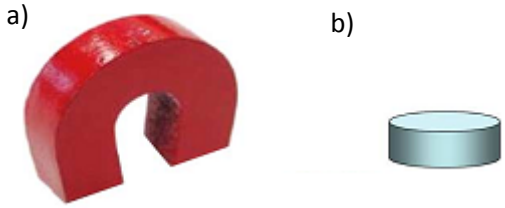
doğrultuda anizotropiye sahip bir ince filmi kalıcı mıknatıs olarak kullanmak mümkün değildir. Çünkü böyle bir mıknatıs, demanyetizasyon faktörü 1 olduğundan stray alanı oluşturmaz. Bir mıknatısın performansı maksimum enerji çarpanı $(BH)_{maks}$ ile verilir. Bu çarpan mıknatıs tarafından üretilen stray alanında depolanan enerjinin 2 katıdır. Maksimum enerji çarpanı Şekil 5b'de gösterilen B(H) eğrisindeki taralı alana eşittir. B(H) eğrisi M(H) eğrisinden, indüksiyon ile mıknatıslanma arasındaki yukarıda verilen bağıntı kullanılarak hesaplanabilir. Şekil 5b'de gösterilen ideal bir B(H) eğrisi için

$$BH = \mu_0(H + M)H = \mu_0(1 - \mathcal{N})\mathcal{N}M_s^2$$

şeklinde hesaplanabilir. $\mathcal{N}$'ye göre türev alınarak maksimum değer bulunduğunda $\mathcal{N} = 1/2$ değeri elde edilir ve maksimum enerji çarpanı

$$(BH)_{maks} = \frac{1}{4}\mu_0 M_s^2$$

olarak hesaplanır. Demanyetizasyon faktörünün ½ olması, mıknatısın yarıçapı yüksekliğine eşit olan bir silindir şeklinde olması anlamına gelir. Kalıcı mıknatısların artık kısa silindirler şeklinde üretilmesinin temel nedeni budur. Şekil 6'da 1960'lara kadar kullanılan ve mıknatısların sembolü haline gelen at nalı mıknatıslar ile $(BH)_{maks}$ enerji çarpanının maksimum olduğu silindir şekilli yeni nesil kalıcı mıknatıslar gösterilmiştir.

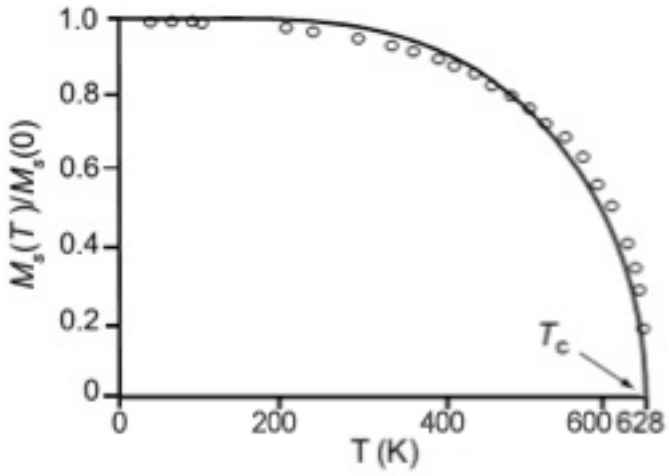


Şekil 6 a) 1960lardan önce b) 60lardan sonra en verimli kalıcı mıknatıs şekilleri [43]

2.1.1. Curie Sıcaklığı

Atomik manyetik momentlerin aynı yönlü diziliminden kaynaklanan doyum mıknatıslanması, sıcaklığa bağlı bir fiziksel niceliktir. Curie sıcaklığı T_C, doyum mıknatıslanmasının sıfır değerine azaldığı sıcaklıktır. T_C'den daha yüksek

sıcaklıklarda $M_s(T)$ sıfırken, T_C'den alçak sıcaklıklarda ise $M_s(T)$ tersinirdir. Örnek olarak, nikelin doyum mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 7'de gösterilmektedir.



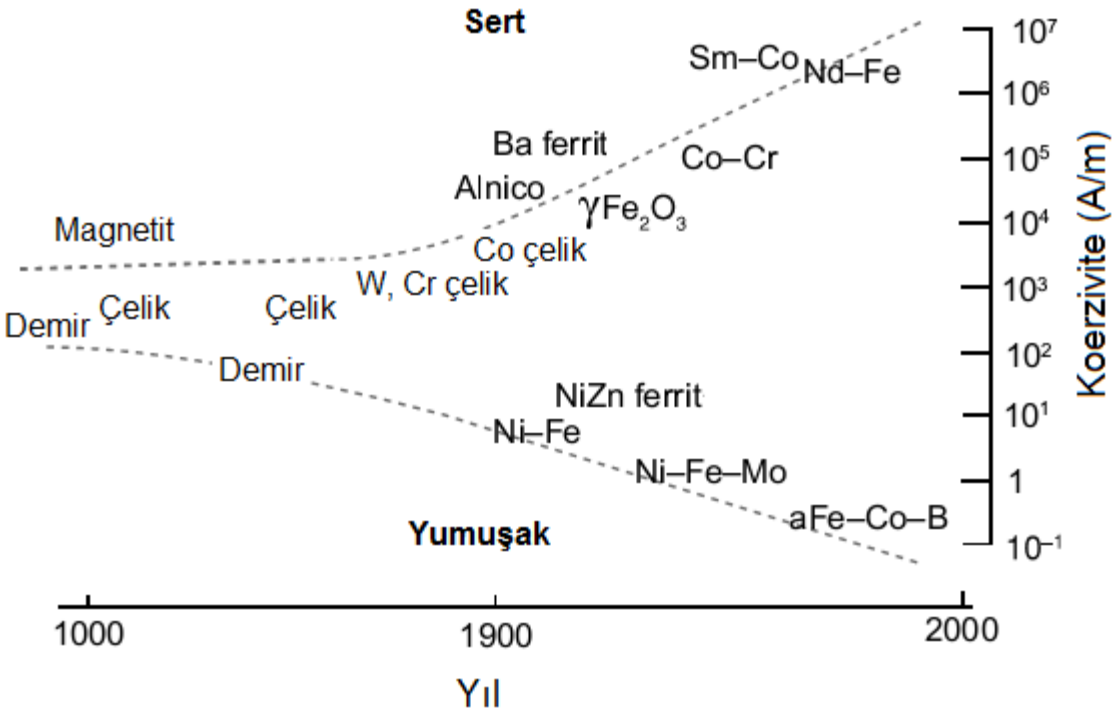
Şekil 7 Nikelin doyum mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı değişimi [43]

Oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren Fe, Co ve Ni'in Curie sıcaklıkları sırasıyla 1044 , 1388 ve 628 K'dir. Bilinen en yüksek Curie sıcaklığına sahip malzeme Co'tır. Çok kullanılan doğal bir mıknatıs olan magnetitin T_C'si ise 856 K'dir.

Mıknatısların çalışma aralığını belirlediğinden, Curie sıcaklığı özellikle kalıcı mıknatıslar için önemli bir fiziksel niceliktir. Örneğin oda sıcaklığında iyi sert manyetik özellikler gösteren hekzagonal ferrit mıknatısları, düşük Curie sıcaklıklarından dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanmak mümkün değildir. Curie sıcaklığı bir mıknatısın manyetik momentleri arasındaki değiş-tokuş etkileşim enerjisinin büyüklüğü, anizotropi enerjisi, parçacık büyüklüğü, basınç gibi birçok etmene bağlıdır. Literatürde mıknatısların Curie sıcaklıkları genellikle katkılama, parçacık büyüklüğü ve ince film kalınlığının azaltılması, ince filmlere belli yönde zor uygulanarak değiş-tokuş integralinin azaltılması, çok-katlı manyetik ince filmlerde katmanlar arası değiş-tokuş etkileşimi integralinin katman cinsine bağlı olarak değiştirilmesi gibi yöntemlerle kontrol edilmiştir [44-50].

2.1.2. Koerzivite

Koerzivite bir mıknatısın demanyetize olmadan ne kadar dış manyetik alana maruz bırakılabildiğini gösterdiğinden, kalıcı mıknatısların performansını etkileyen önemli fiziksel niceliklerden biridir. Koerzivitenin büyüklüğünü ölçmenin en kolay yolu M(H) eğrisinde ilk çeyrekte örneğin doyuma ulaşmasının ardından, ters dış manyetik alan uygulanması ile örneğin mıknatıslanmasının sıfırlanmasıdır. Örneğin manyetizasyonunun sıfır olduğu bu alan değeri koerziv alanı verir (Şekil 5). Koerzivite, manyetik anizotropi ve mikro yapı gibi yapısal özelliklere bağlıdır ve mıknatısların dışsal bir özelliğidir. Bu nedenle özellikle 20. yy.'da kalıcı mıknatısların performansı, malzemelerin mikro yapılarının değiştirilerek koerzivite değerlerinin artırılması yoluyla iyileştirilmiştir. Örneğin, 1900'lerden bu yana doyum mıknatıslanması 1950 kA/m^{-1} olan permendurdan ($Fe_{65}Co_{35}$) daha yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip bir malzeme bulunamamasına rağmen, koerzivitenin 10^4 kat arttırıldığı NdFeB mıknatısları geliştirildi. Zaman içinde malzemelerde mikro yapının da kontrol edilebilmesiyle meydana gelen bu artış Şekil 8'de özetlenmektedir.



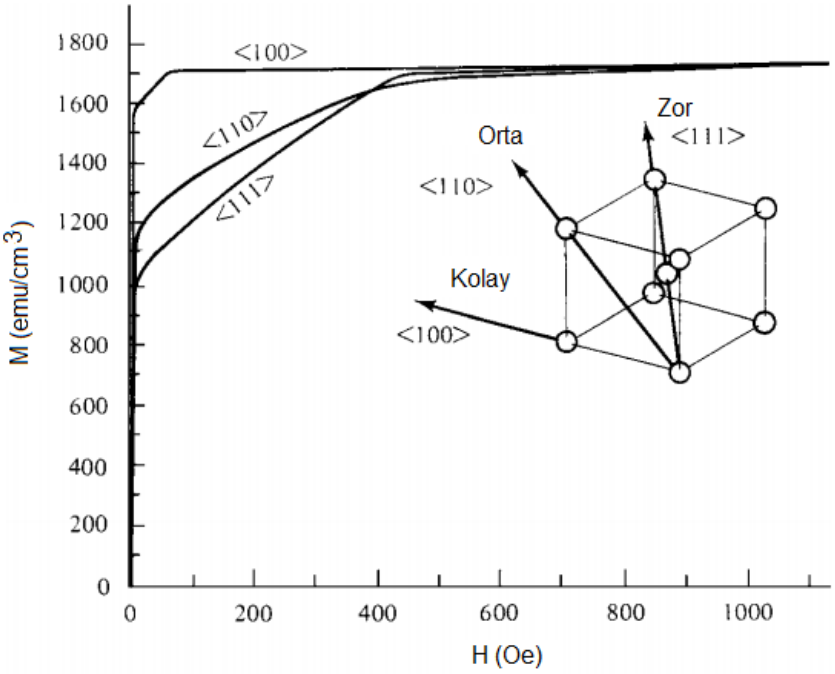
Şekil 8 Zaman içinde mıknatısların koerzivitesinin gelişimi [39]

2.1.3. Manyetik Anizotropi

Manyetik anizotropi, malzemelerde gözlenen manyetik özelliklerin ölçüm yönüne bağımlılığını ifade eder. Kalıcı mıknatıslarda histerisis davranışını belirleyen en önemli fiziksel niceliklerden biri manyetik anizotropidir. Temel anizotropi çeşitleri manyetokristalite anizotropisi, şekil anizotropisi, stres anizotropisi, manyetik fırınlama, plastik deformasyon ya da ışınlama yoluyla indüklenen anizotropiler ve değiş-tokuş anizotropisi olarak sıralanabilir [51]. Bunlardan yalnızca manyetokristalite anizotropisi malzemeye özgü içsel bir özelliktir. Kalıcı mıknatıslarda en baskın anizotropi tipi manyetokristalite anizotropisi olduğundan sonraki kesimde detaylı değinilecektir.

2.1.3.1. Manyetokristalite Anizotropisi

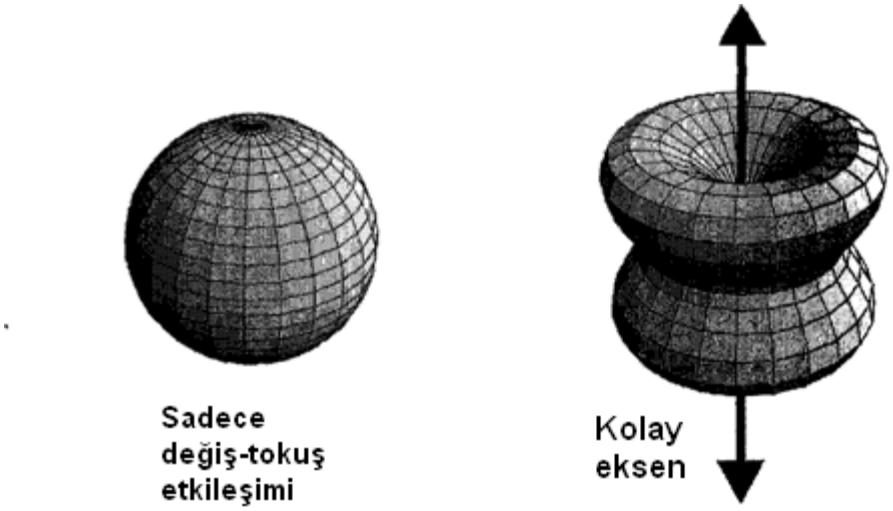
Her mıknatısın histerisis eğrisinde doyuma ulaşma süreci uygulanan alanın yönüne bağlı olarak farklılık gösterir. Örneğin kübik kristal yapıdaki demiri doyum mıknatıslanması değerine ulaştırmak için [100] yönünde 50 Oe alan uygulamak yeterliyken, [111] yönünde uygulanması gereken alan 500 Oe civarındadır (Şekil 9). Bu nedenle kübik demirde [100] yönü kolay eksen olarak adlandırılır. Genel olarak, kristalde kolay eksen yönü, demanyetize durumda bölmelerin sahip olduğu kendiliğinden mıknatıslanmanın yönüdür. Bu yüzden M(H) eğrisinde kolay eksen yönünde uygulanan manyetik alan varlığında doyuma çok daha küçük alanlarla ulaşmak mümkündür.



Şekil 9 Demir tek kristalinin mıknatıslanma eğrileri [51]

Mıknatıslarda yöne bağımlılığın nedeni spin-yörünge etkileşmesinden kaynaklanan manyetokristalite anizotropisidir. Uygulanan dış alan bir elektronunun spinini yönlendirmeye çalışırken aynı zamanda elektronun yörüngesi de değişikliğe uğrama eğilimi gösterir. Ancak yörünge örgü ile sıkı sıkıya bağlıdır. Bu yüzden spin ekseninin yönelmesine zorluk gösterir. Bir bölmedeki spin sistemini kolay eksenden başka yöne döndürmek için gereken enerjiye karşılık gelen manyetokristalite anizotropisi enerjisi, aslında spin-yörünge etkileşiminin üstesinden gelmek için gerekli olan enerjidir.

Heisenberg Hamiltonyeni ile tanımlanan değiş-tokuş etkileşimi uzayda izotropiktir. Yani belirli bir hacim için değiş-tokuş enerjisi mıknatıslanmanın herhangi bir yönelimi için aynıdır. Manyetokristalite anizotropisi enerjisi genellikle değiş-tokuş enerjisine kıyasla küçüktür. Ancak değiş-tokuş etkileşiminin izotropik doğasından dolayı bir mıknatısın mıknatıslanmasının yönü sadece manyetokristalite anizotropisine bağlıdır (Şekil 10) [52].



Şekil 10 Serbest enerji yoğunluğunun uzayda grafiksel biçimde gösterilmesi. Kolay mıknatıslanma ekseninin oluşması ile küresel simetri kırılır [52]

Manyetik malzemeler, tek eksenli manyetokristalite anizotropisi ya da kübik manyetokristalite anizotropisine sahip olmakla birlikte, sert mıknatıslar genellikle tetragonal, rombohedral ya da hekzagonal kristal yapıdadırlar ve tek eksenli manyetokristalite anizotropisine sahiptirler. Bu mıknatısların anizotropi enerjisi yalnızca kolay eksen olan c-ekseni ile mıknatıslanmanın yönü arasındaki θ açısına

bağlıdır ve c-ekseni kolay mıknatıslanma yönüdür. Tek eksenli anizotropi enerjisi mıknatıslanma ile c-ekseni arasındaki açının kosünüsün kuvvet serileri cinsinden açılması yoluyla yazılabilir. Genellikle hesaplamalarda seri açılımından sonra kosinüs terimleri sinüse çevrilerek anizotropi enerji yoğunluğu sinüsün kuvvetleri cisinden yazılır. Sonuç olarak, anizotropi enerji yoğunluğu genel olarak aşağıdaki biçimde ifade edilir [52].

$$w_u = K_1 sin^2\theta + K_2 sin^4\theta$$

Burada K_1 ve K_2 sıcaklığa bağlı anizotropi katsayılarıdır ve J/m^3 birimindedir. θ ise mıknatıslanma vektörünün c ekseni ile yaptığı açıdır. K_2 katsayısı K_1'e kıyasla küçük olduğu için genellikle ihmal edilir ve tek eksenli anizotropi enerji yoğunluğu

$$w_u = K_u sin^2\theta$$

şeklinde ifade edilir. Her biri V hacmine sahip nanoparçacıklardan oluşan bir sistemde ise anizotropi enerji yoğunluğu yerine parçacıkların anizotropi enerjisi

$$E = K_u V sin^2\theta$$

biçiminde gösterilebilir.

2.1.4. Kalıcı Mıknatısların Kullanım Alanları

Kalıcı mıknatıslar günlük hayatta çok çeşitli alanlarda kullanılan malzemelerdir. Mıknatısların bazı kullanım alanları aşağıda listelenmiştir.

- Elektromekanik makine ve aygıtlarda: elektrik motorları, jeneratörler, elektromekanik aktuatörler, ölçüm cihazları, elektrik akımı kontrol cihazları.
- Akustik dönüştürücülerde: ses üreteçleri (hoparlör), ses alıcıları (mikrofon).
- Mekanik kuvvet ve tork uygulamalarında: temas, tutma ve kaldırma cihazları, traksiyon aygıtları, bağlantı parçaları ve frenler, manyetik miller, elektrobalans aygıtları.
- Mikrodalga aygıtlarında ve elektron iyon demeti kontrolünde: güç tüpleri, dalga kılavuzu cihazları, parçacık hızlandırıcıları, sinknotron radyasyon kaynakları, kütle spektrometreleri, katot ışınları tüpü.

- Sensörler ve elektrik sinyal dönüştürücülerinde: kalıcı mıknatıs içeren tüm dönüştürücüler.

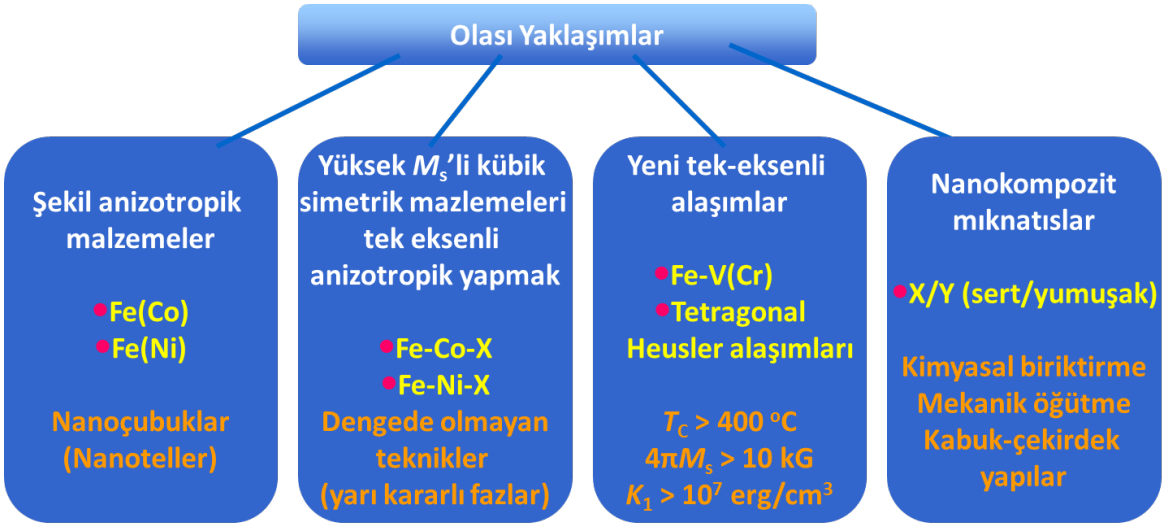
- Otomotiv, endüstri, havacılık ve uzay araştırmalarında, klavye ve okuma/yazma kafası sensörleri, ofis malzemeleri.

- Medikal elektronik ve biyomühendislikte: NMR görüntüleme aygıtları, mekanik protezler, cerrahi parçalarda, tanı ünitelerinde, işitme cihazlarında.

- Farklı uygulama alanlarında: manyetik kilitler, manyetik mücevherler, elektronik bobinler, manyetik bellekler, vakum teknolojisi, oyuncaklar…

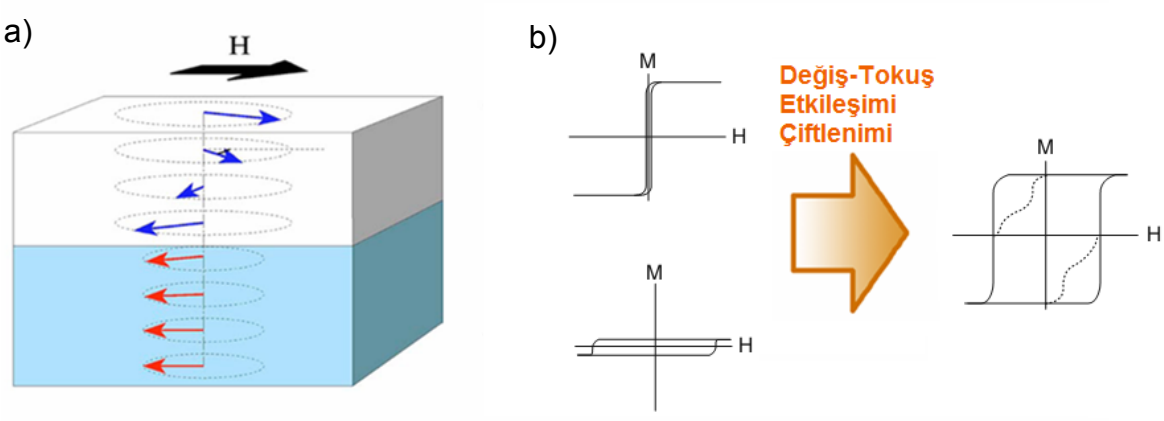
2.2. Değiş-Tokuş Etkileşimli Nanokompozit Mıknatıslar

Bir kalıcı mıknatısın performansının ölçüsü olan $(BH)_{maks}$ çarpanı artık mıknatıslanma ve manyetokristalite anizotropisinden kaynaklanan koerziviteye bağlıdır. Son yy.'da bu çarpan 1 MGOe'den az bir değerden 50MGOe'e artış göstermiştir. Bu inanılmaz artış yeni nadir yer elementi–geçiş elementi bileşiklerinin bulunması ile gerçekleşti. Özellikle en güçlü mıknatıslarda ana faz olan $Nd_2Fe_{14}B$'un bulunmasından beri bilim insanları çalışmalarını sürdürmelerine rağmen son 25 yılda bu mıknatıstan daha güçlü yeni manyetik malzemeler geliştirilememiştir. $Nd_2Fe_{14}B$'un manyetik özellikleri o kadar iyidir ki, onun mıknatıslanmasından, manyetokristalite anizotropisinden ve Curie sıcaklığından daha yüksek değerlere sahip bir malzemenin bulunması belki de çok küçük bir ihtimaldir. Bu nedenle, mıknatısların enerji çarpanını daha da artırmak için yeni malzemeler aramaktansa yeni yaklaşımlar aranması gerekir. Bazı olası yaklaşımlar Şekil 11'de özetlenmektedir [53]. Bunlardan ilki, manyetik bir matris içinde nanoçubuk ya da nanotel gibi yüksek şekil anizotropisine sahip malzemelerin eklenmesi ile $(BH)_{maks}$'ın artırılmasıdır. İkinci bir olası yöntem ise yüksek mıknatıslanmaya sahip kübik simetrili manyetik malzemelere başka bir element katılması ile anizotropilerinin tek eksenli manyetokristalite anizotropisine çevrilmesidir. Ancak bu yaklaşım yarı kararlı fazların üretilmesini gerektirdiğinden oldukça zordur. Üçüncü yaklaşım yeni tek eksenli tetragonal FeV, FeCr ve Heusler alaşımlarının bulunması üzerinde çalışılmasıdır. Son ve tüm yaklaşımlar içinde en umut vaat edeni ise yumuşak ve sert manyetik fazların bir arada bulunduğu değiş-tokuş etkileşimli nankompozit mıknatısların üretilmesidir.



Şekil 11 $(BH)_{maks}$'ın artırılması için olası yaklaşımlar [53]

İlk olarak 1989 yılında Coehoorn ve ark.'nın hızla soğutulmuş çok küçük grain büyüklüğüne sahip $Nd_2Fe_{14}B$−Fe_3B şeritlerde, iki faz arasındaki değiş-tokuş etkileşiminin mıknatıslanmayı ve $(BH)_{maks}$'ı artırdığını deneysel olarak gözlemlemeleri bilim dünyasının dikkatini fazlaca çekemedi [54]. Bunun nedeni, yumuşak manyetik fazların kalıcı mıknatısların koerzivitesini azalttığı için performanslarını düşürdüğünün bilinmesiydi. Ancak iki sene sonra Kneller ve Hawig'in Coohern'ın deneysel sonuçlarına dayanarak ilk kez değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli sert ve yumuşak manyetik fazlı nanokompozit bir mıknatısın (diğer adıyla değiş-tokuş yay mıknatıslar) mikromanyetik teorik modelini yayınladıklarında bilim dünyasının dikkati konu üzerine yoğunlaştı [55]. Modelde manyetik özellikler, ard arda sıralanmış sert ve yumuşak manyetik fazların olduğu tek boyutlu bir mıknatıs için hesaplanmıştı. Şekil 12a'da birbirini izleyen değiş-tokuş etkileşimi ile çiftlenmiş böyle bir nanokompozit mıknatıs şematik olarak gösterilmektedir. Eğer şekilde üstte gösterilen yumuşak faz yeterince ince ise her iki katmandaki manyetik momentler koherent şekilde yön değiştirebilirler. Böylece enerji çarpanı sert fazdan çok daha da iyi olan ve Şekil 12b'de gösterilen M(H) eğrisine sahip yeni bir nanokompozit mıknatıs elde edilmiş olur. Kneller ve Hawig'in öne sürdüğü tek-boyutlu geometride, sert manyetik faz yapıda %10 kadar az olduğunda bile mıknatısda yüksek enerji çarpanı için gereken koerzivitenin korunduğu teorik olarak ispatlanmıştır.



Şekil 12 a) Sert manyetik faz (altta) ve yumuşak manyetik faz (üstte) içeren ikili bir yapı b) mıknatıslanması yüksek bir yumuşak manyetik faz ile koerzivitesi yüksek bir sert manyetik fazın değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi sonucu elde edilen nanokompozit mıknatısın yüksek $(BH)_{maks}$ çarpanlı M(H) eğrisi

Ardından Schrefl ve ark. sert bir faza gömülmüş yumuşak manyetik fazın özelliklerini sonlu element metodunu kullanarak incelediler [56]. Çalışmalarında manyetik sertliğin yumuşak manyetik faz boyunca devam etmesi için, yumuşak manyetik faz bölgesinin büyüklüğünün sert manyetik fazın domain duvarı genişliğinin iki katından küçük olması gerektiğini hesapladılar.

Sert ve yumuşak manyetik fazların farklı geometrileri için ferromanyetik kompozitin özellikleri, Coey ve Skomski tarafından aşağıdaki eşitlik göz önüne alınarak hesaplandı [57];

$$E = \int \left[A \left(\nabla \frac{M}{M_s} \right)^2 - K_1 \frac{(\boldsymbol{n}.\mathbf{M})^2}{M_s^2} - \mu_0 \mathbf{M}.\mathbf{H} \right] dV$$

Bu eşitlikte ilk terim manyetik değiş-tokuş etkileşimi enerjisidir ve *A* değiş-tokuş sertliğidir. İkinci terim ise anizotropi enerjsidir ve K_1 anizotropi sabitini, **n** ise kolay eksen yönündeki birim vektörü temsil eder. Üçüncü terim manyetostatik enerjidir. Manyetik momentlerin düzenlenimi bu terimler arasındaki yarışa bağlıdır. Değiş-tokuş etkileşimi spinleri aynı yönlü yöneltmeye çalışırken, rastgele anizotropi ve manyetostatik alanlar spinlerin hizadan çıkmasına neden olurlar. Enerji minumum yapılarak denge durumları belirlenir ve bazı yaklaşımlar kullanılarak denklemin çözülmesiyle denge parametreleri hesaplanabilir. Hesaplamalardaki en önemli yaklaşım yumuşak manyetik fazın K_1 anizotropi sabitinin sıfır olarak alınmasıdır.

Yaptıkları hesaplamalar sonucu Coey ve Skomski de yumuşak manyetik fazın kritik büyüklüğü için Schrefl ve ark. ile aynı sonuca ulaştılar. Bu çalışmada buldukları sonuçlar ile değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli $Sm_2Fe_{17}N$/FeCo çok katmanlı yapısının teorik olarak 120 MGOe'lik enerji çarpanına sahip olabileceğini hesapladılar.

Bahsedilen mikromanyetik modellerde yumuşak manyetik fazın K_1 anizotropi sabitinin sıfır kabul edilmesi, kompozit mıknatısta hangi yumuşak manyetik faz kullanılırsa kullanılsın değiş-tokuş çiftleniminin gerçekleşmesi için aynı kritik büyüklük kriterinin olduğu sonucunu doğurur. Ancak yumuşak manyetik fazlar çok farklı özeliklere sahip olduğundan bu sonuç gerçekçi değildir. Shan ve ark. ve Guo ve ark.'nın simülasyon ve deneyleri bu sonucun gerçekten de yeterince gerçeğe yakın olmadığını gösterdi. Bu çalışmalar yumuşak fazın hem anizotropi sabitinin hem de mıknatıslanmasının kritik büyüklüğüne etkisinin olduğunu ispatladı ve yumuşak fazın kritik büyüklüğü için aşağıda gösterilen eşitlik türetildi [58,59];

$$t_{y-kritik} = \frac{J/M_y}{\frac{2K_s t_s - J}{M_s t_s} - \frac{2K_y}{M_y}}$$

Burada J değiş-tokuş etkileşimi sabiti, K'lar sert ve yumuşak fazın anizotropi sabitleri, M'ler ise sert ve yumuşak fazın mıknatıslanmasını temsil etmektedir. Ayrıca sert ve yumuşak manyetik faz arasındaki değiş-tokuş alanı H_{dt}'un büyüklüğünü

$$H_{dt} = -\left(2\sqrt{K_y A_y}\right)/M_y t_y$$

şeklinde hesapladılar. Burada A_y yumuşak manyetik fazdaki değiş-tokuş sertliğini (exchange stiffness) temsil eder. Bu iki eşitlik sert ve yumuşak manyetik fazlar arasındaki değiş-tokuş çiftleniminin yumuşak fazın özelliklerine önemli biçimde bağlı olduğunu gösterir. Bu eşitlikler kullanılarak SmCo sert fazında yumuşak Fe ve Co'ın kritik boyutları hesaplanmış ve sonuçların deneysel çalışmalar ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Değiş-tokuş etkileşimli nanokompozit mıknatısların özelliklerinde yumuşak manyetik fazın yanında ara yüzeylerin de etkili olduğu gösterilmiştir [60,61]. SmCo/Fe nanokompozitinde ara yüzeyler nedeniyle orta düzeyde anizotropiye sahip yüzeylerin oluştuğu ve böylece demanyetizasyon sürecinin daha tek adımlı

hale geldiği belirlenmiştir. Ancak ara yüzeylerin etkisinin tam olarak anlaşılması için daha fazla sayıda çalışmaya ihtiyaç vardır. Ara yüzey etkisi gibi koerzivite mekanizması da değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatıslarda henüz tam olarak anlaşılamamış konulardan biridir. Teorik modeller yüksek enerji çarpanına ulaşmak için nanokompozite %50 oranından fazla yumuşak manyetik faz eklenebileceğini gösterse de, pratikte herhangi bir oranda yumuşak manyetik faz eklenmesinin koerziviteyi belirli şekilde azalttığı gözlenmiştir. Mıknatıslanmadan kazanırken koerziviteden fedakarlık edilmesi nanokompozit mıknatıslarda yüksek enerji çarpanına ulaşmada pratikte karşılaşılan en önemli problemdir. Bu nedenle, sert-yumuşak manyetik fazlı nanokompozit mıknatıslarda koerzivite kısıtlayıcı bir faktördür [62].

Değiş-tokuş etkileşimli nanokompozit mıknatıslar üzerine yapılan bir diğer dikkat çekici çalışma ise, Zeng ve ark.'nın nanobüyüklükte morfolojiyi çok iyi kontrol ederek ürettikleri FePt/Fe_3Pt nanokompozitleridir [63]. Bu çalışmada aşağıdan yukarıya yöntem izlenerek üretilen kendiliğinden dizilime sahip FePt nanoparçacıkların faklı koşullarda fırınlanmasıyla çok ince katmanlı FePt/Fe_3Pt nanokompozit mıknatısları üretilmiştir. Tek fazlı FePt ile karşılaştırıldığında nanokompozitin $(BH)_{maks}$ çarpanında %40'lık bir artış gözlenmiştir. Chen ve ark. ise $Nd_2Fe_{14}B$-tabanlı nanoşeritleri şokla sıkıştırarak neredeyse tam yoğunluklu yığın nanokompozit mıknatısları üretmeyi başarmışlardır [64]. Liteartürde ayrıca nanoparçacıkların sıcak sıkıştırılması yöntemi ile üretilen farklı nanokompozitler mevcuttur. Bunlardan en dikkat çekenleri Rong ve grubunun ürettikleri FePt/Fe_3Pt ve $SmCo_5$/α-Fe nanokompozit mıknatıslarıdır. Bu çalışmalarda sert ve yumuşak manyetik faz nanoparçacıkları, birlikte sıcak sıkıştırılarak değiş-tokuş etkileşimli hale getirilmiştir [65]. Üretilen $SmCo_5$/α-Fe nanokompozitlerin maksimum enerji çarpanında %90 değerinde çok yüksek bir iyileşme oranı olduğu belirlenmiştir [66]. Enerji çarpanının tek faz ile karşılaştırıldığında çok yüksek değerlerde arttırıldığı bu çalışmaların yanı sıra hızlı soğutma, mekanik öğütme, ince film biriktirme gibi farklı birçok yöntem kullanılarak $(BH)_{maks}$ çarpanının belirgin şekilde iyileştirildiği farklı manyetik sert ve yumuşak manyetik fazlar içeren nankompozit şerit, toz ve ince film örnekler literatürde mevcuttur [67-74].

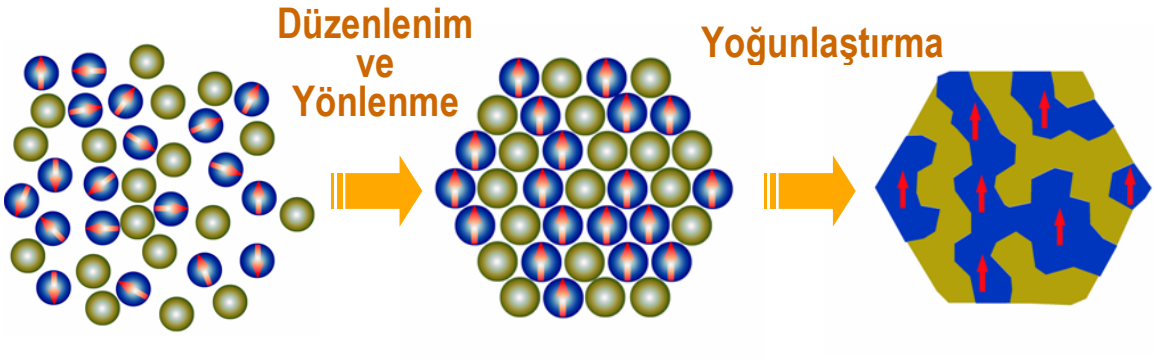
Şimdiye dek değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatıslarda koerzivite klasik domain çekirdeklenmesi ya da domain duvarı sabitlenmesi gibi

modeller ile açıklanmaya çalışılsa da, bu mıknatıslarda mekanizma çok daha karmaşık gibi gözükmektedir. Koerzivitenin yumuşak faza bağlı değişimi literatürde birçok çalışmada incelenmiştir. Örneğin, PrCo−Co nanokompozit mıknatıslarda Co katmanının kalınlığı arttıkça, koerzivite mekanizmasının sabitlenme tipinden çekirdeklenme tipine değiştiği gözlenmiştir [75]. Zhao ve ark. yaptıkları çalışmalarda ise bunun tersine daha ince yumuşak fazların çekirdeklenme tipini indüklerken kompozitte yumuşak fazın daha kalın olmasının sabitlenme mekanizmasını baskın hale getirdiği belirlenmişlerdir [76,77].

2.3. Motivasyon

Bu tezin temel amacı, değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli yeni nanokompozit mıknatısların üretilmesi ve manyetik özelliklerinin araştırılmasıdır. Teorik olarak, bir mıknatısın sert ve yumuşak manyetik fazları arasında değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi sağlanabilirse, mıknatısın $(BH)_{maks}$ çarpanı, dolayısıyla da performansı büyük ölçüde artırılabilir.

Değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatısların üretiminde temel basamaklar şematik olarak Şekil 13'te gösterildiği gibi üç aşamadan oluşmaktadır. Öncelikle uygun sert ve yumuşak manyetik fazların belirlenmesinin ardından, büyüklüklükleri nanoboyuta indirilmeli ve iki manyetik faz bir araya getirilerek manyetik momentler yönlendirilmelidir. Ardından ticari kullanım için son aşama olan yoğunlaştırma (consolidation) işlemi yapılmalıdır.



Şekil 13 Nanokompozit mıknatısların üretiminde uygulanan temel basamaklar [78]

3. DENEYSEL YÖNTEM

Tezin bu bölümünde öncelikle yığın ve nanobüyüklükteki örneklerin üretimi için kullanılan ark ergitme, kuru öğütme, ıslak öğütme, ısıl işlem ve sonokimyasal yöntemlerden bahsedildi. Ardından üretilen örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon teknikleri anlatıldı.

3.1. Örnek Hazırlama Teknikleri

Çalışmada yığın MnB, MnBi ve FePt alaşım örneklerin hazırlanmasında ark ergitme yöntemi kullanıldı. Hazırlanan örneklerin özelliklerine bağlı olarak kuru ya da ıslak öğütme tekniği kullanılarak hazırlanan yığın alaşımlar nanobüyüklüğe indirildi. Yumuşak ve sert manyetik fazlar arasında değiş-tokuş etkileşiminin sağlanması için örnekler birlikte tekrar kısa süreler boyunca öğütüldü ya da ısıl işleme maruz bırakıldı. Ayrıca nanobüyüklükte MnB örnekler tek fazlı olmamakla birlikte sonokimyasal metodla da hazırlandı.

3.1.1. Ark Ergitme

Ark ergitme yöntemi, genelde karbon ya da tungsten elekrotlar arasına yüksek gerilim uygulanarak oluşturulan ark yardımıyla örneklerin ergitilmesi prensibine dayanır. Yöntemde 3500 °C gibi yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılabildiğinden, ergime sıcaklıkları çok yüksek malzemeler bile birlikte ergitilerek alaşımlanabilir. Alaşımların üretilmesinde bu tekniğin kullanılmasının nedeni, hem ergime sıcaklıkları birbirinden çok farklı malzemelerin egitilerek homojen örneklerin üretilmesine hem de metalik özellik göstermeyen malzemelerin ergitilmesine olanak sağlamasıdır. Yığın MnB, MnBi ve FePt alaşımlarının üretilmesi amacıyla Edmund Bühler marka Compact Arc Melter MAM-1ark ergitici kullanıldı (Şekil 14). Ergitme işleminde yüksek saflıkta (%99,9) Mn, B, Bi, Fe ve Pt parçaları kullanıldı. Alaşımı oluşturan malzemeler ±0,0001g duyarlılıklı terazi ile tartıldı. Sistemde malzemeler, ergitme işlemi için su soğutmalı bakır pota içerisine yerleştirildi. Ortamdan safsızlıkların uzaklaştırılması için ergitme odacığı turbomoleküler vakum pompası aracılığıyla 10^{-5} mbar değerine kadar vakuma alınıp, sonra odacığa Ar gazı verildi. Ergitme işlemi iki aşamada gerçekleştirildi. Öncelikle Mn ve Fe metalleri 3 defa ergitilerek, yüzeylerinde oluşabilecek oksit tabakasının alaşıma karışması engellendi. Daha sonra alaşıma girmesi istenen metaller birlikte üç defa ters çevrilerek ergitildi. Bu şekilde alaşımların homojen olması sağlandı.



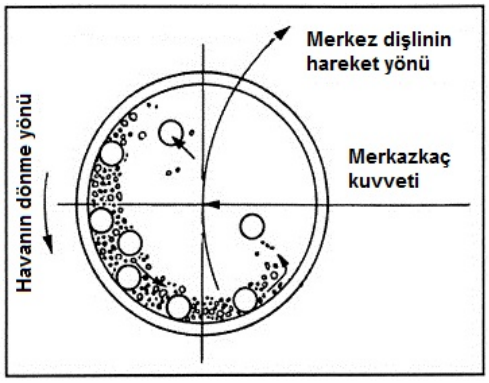
Şekil 14 Edmund Bühler Compact Arc Melter MAM-1ark ergitici

3.1.2. Mekanik Öğütme

Mekanik öğütme tekniği temelde malzemelerin havan içinde toplar varlığında öğütülmesi ilkesine dayanır. Mekanik öğütme yönteminin pek çok alt türü vardır. Bunların başında gezegensel öğütme, aşındırma ve çarpıştırıcı-bilye gelir. Bu çalışmada gezegensel öğütücü kullanıldı.

Gezegensel öğütmede havan, öğütücünün merkez dişlisi ile farklı merkezli olacak şekilde tasarlanmıştır. Merkez dişlinin hareket yönü havanın hareket yönüne zıttır. Aradaki hareketin oranı 1:-2 olarak tarif edilir. Bu oran dişli bir kez sağa döndüğünde havanın 2 kez sola döndüğü anlamına gelir. Sistemde havandaki öğütme topları, üst üste binmiş döndürücü hareketlere, Koriolis kuvvetlerine, maruz kalırlar (Şekil 15). Toplar ile havan arasındaki hız farkları, sürtünme ve çarpışma kuvvetleri arasında etkileşim üretir ve bu etkileşim yüksek enerjilerin açığa çıkmasını sağlar. Bu etkileşim örnek büyüklüğünün azalmasına neden olur [79]. Teknikte oluşacak malzemenin tanecik büyüklüğünü ve istenen tepkimelerin

oluşup oluşmayacağını belirleyen pek çok değişken vardır [80,81]. Öğütme süresi bu değişkenlerin başında gelir. Öğütme süresi arttıkça parçacık büyüklüğü genellikle azalır. Ancak sürenin artması malzemedeki safsızlıkları da arttırır. Bunun nedeni öğütme süresince havanın ve topların az da olsa aşınmasıdır. Öğütme süresi öğütülen malzeme cinsi, top kütle oranı, havan hacmi, öğütme sıcaklığı gibi birçok parametreye bağlı olan kritik bir değeri aştığında ise parçacık birleşmeleri gerçekleşir ve ortalama parçacık büyüklüğü artmaya başlar [82].



Şekil 15 Gezegensel öğütmede havandaki topların hareketleri [80]

Öğütmede bir diğer önemli değişken ise öğütme hızıdır. Öğütme hızı arttıkça malzeme üzerinde harcanan enerji artacağında parçacık büyüklüğü azalır. Ancak yüksek hızlara gidildikçe çarpışma enerjisi arttığından çarpışma anındaki anlık sıcaklık da artacaktır. Bunun sonucu olarak istenen ya da istenmeyen tepkimeler, bozulmalar veya parçacık birleşmeleri oluşabilir.

Tanecik büyüklüğünü azaltan değişkenlerden bir diğeri de top kütle oranıdır. Topların kütlesinin malzemenin kütlesine oranı arttıkça tanecik büyüklüğü azalır. Ancak bu oran arttıkça top-top ve top-havan çarpışmaları da artacağından örneğe karışan safsızlık miktarı artar. Bu oranın artması ayrıca daha yüksek enerji gerektiren tepkimelerin meydana gelmesine yardımcı olur.

Çalışmada mekanik öğütme yönteminin tercih edilmesinin nedeni yığın alaşımların parçacık büyüklüklerinin küçültülmesi için ucuz ve kolay bir yöntem olmasıdır. Ayrıca sürekli ve yüksek miktarda üretime olanak sağladığından, mekanik öğütme tekniği mıknatıs üretiminde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Ark ergitme yöntemi ile

üretilen MnB, MnBi ve FePt alaşımları Retsch PM100 model öğütme sistemi kullanılarak öğütüldü (Şekil 16a). Yığın alaşımlar 50 ml ZrO_2 havan içerisinde ve ZrO_2 toplar varlığında öğütüldü (Şekil 16b). Öğütme işlemi kuru ve ıslak olmak üzere iki farklı yöntemle yapıldı. Sistemde çoğu çalışmada kullanılan çelik havan ve toplar yerine ZrO_2 malzemesinin seçilmesinin nedeni, ferromanyetik safsızlıkların engellenerek manyetik özelliklerde yalnızca nanoparçacıklardan gelen katkının baskın olmasının amaçlanmasıdır. Öğütme işlemi oksitlenmenin engellenmesi amacıyla Ar atmosferinde yapıldı.



Şekil 16 a) Retsch PM100 öğütücü b) Çeşitli havan ve toplar

3.1.2.1. Kuru Öğütme

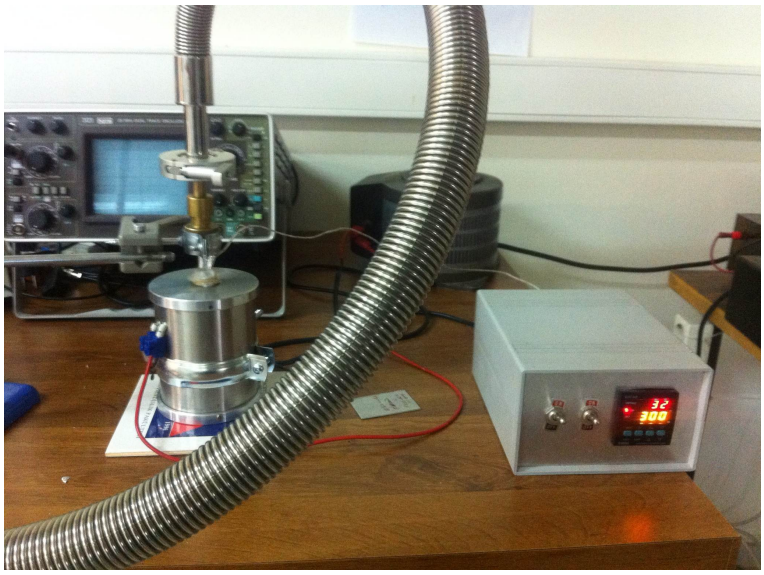
Kuru mekanik öğütmede adından da anlaşıldığı gibi örnekler herhangi bir sıvı eklenmeksizin kuru toz şeklinde öğütülür. Yöntem ıslak öğütme ile karşılaştırıldığında daha kolay olsa da, havandan ve toplardan karışan safsızlıkların fazla miktarda olması ve üretilen malzemenin geniş parçacık büyüklük dağılımına sahip olması gibi dezavantajlara sahiptir. Islak öğütme ile karşılaştırıldığında en önemli avantajı ise daha kısa süreli öğütmelerle parçacık büyüklüğünün küçültülebilmesidir.

3.1.2.2. Islak Öğütme

Özellikle kimyasal reaksiyonların havan içinde gerçekleşmesi amaçlandığında, reaksiyona girecek tozların yanı sıra gerekli çözücü de sisteme eklenerek öğütme işlemi gerçekleştirilebilir. Böylece noktasal olarak ulaşılan yüksek sıcaklıklar, başka yöntemlerde zor ya da mümkün olmayan bazı reaksiyonların ıslak öğütme ile kolayca gerçekleşmesine olanak sağlar. Ayrıca ıslak öğütme üretilen parçacıklar kuru öğütme ile karşılaştırıldığında daha dar parçacık büyüklüğü dağılımına sahiptirler. Çalışmada ıslak öğütme yöntemi MnBi nanoparçacıkların üretilmesi için kulanıldı. Bu yöntemin tercih edilmesinin nedeni, öğütme işleminde hekzan sıvısı kullanılarak sistemin ısınmasının ve böylece ergime sıcaklığı düşük olan Bi'nin yapıdan ayrılmasının engellenmesidir. Süreç ayrıntılı şekilde Kesim 6.5'de anlatılmaktadır.

3.1.3. Isıl İşlem

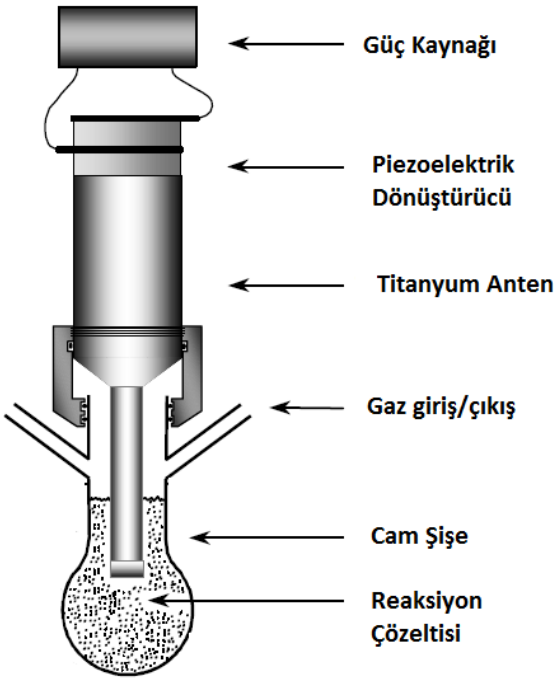
Isıl işlem malzemelerin farklı fazlara geçirilmesi için metalürjide sıklıkla kullanılan basit bir yöntemdir. Bu çalışmada ısıl işlem iki farklı amaçla kullanıldı. İlki ark ergitme yöntemi ile üretilen MnBi alaşımının, yüksek manyetik anizotropiye sahip olan düşük sıcaklık fazına geçirilmesidir. Bu amaçla çalışma kapsamında Şekil 17'de gösterilen yüksek vakum fırını ($<10^{-5}$ mbar) tasarlandı. Uygulanan ısıl işlemin detayları ve MnBi'un faz diagramı Bölüm 6'da anlatılmaktadır. İkinci olarak ise, FePt-MnB nanokompozit mıknatıslarda değiş-tokuş etkileşim çiftleniminin sağlanması amacıyla örnekler tüp fırında ve indirgeyici özelliği olan forming gaz (%95 Ar + %5 H_2) atmosferinde ısıl işleme maruz bırakıldı (Bkz. Bölüm 8).



Şekil 17 Tasarlanan tavlama sistemi

3.1.4. Sonokimyasal Yöntem

Çalışmada MnB nanoparçacıkların sentezi için ark ergitme ve öğütmeye alternatif olarak sonokimyasal yöntem kullanıldı. Bunun nedeni, sonokimyasal süreçte MnB nanoparçacıkların sentezi için uygun koşulların ortaya çıkmasıdır. Sonokimya, yüksek güçlü ses üstü radyasyonun (20kHz-10MHz) kullanılması yoluyla moleküllerin kimyasal reaksiyonları için uygun ortamların yaratıldığı bir sentez yöntemidir [83]. Sesüstü radyasyon sıvılarda geçici kavitelerin oluşmasına neden olur. Bu süreç sıvıda kabarcık oluşumu, büyümesi ve kabarcıkların çok hızlı patlaması olarak özetlenebilir. Kabarcıkların patlaması sıvıda sesüstü hızlarda ilerleyen şok dalgalarının oluşmasına neden olur [84,85]. Bu şok dalgaları, sıvı içindeki katı parçacıkların çarpışmaları gibi sonokimyasal sonuçlar doğurur. Bu çarpışmalar, noktasal erimelere ve birçok katı-sıvı tepkime hızlarında olağanüstü artışlar ile sonuçlanan noktasal aşırı ısınmalara neden olur [86-89]. Metotta, ses-ötesi dalgalar ile oluşturulan kavitelerde bölgesel olarak 5000 °C civarında sıcaklıklar, 1000 atm civarında yüksek basınçlar ve 10^{10} K/s civarında soğuma hızları elde etmek mümkündür [90,91].



Şekil 18 Sonokimyasal yöntem deneysel düzeneğinin şematik gösterimi

Sonikasyon sürecinde kullanılan deneysel düzenek Şekil 18'de şematik olarak gösterilmektedir. Yöntem temelde bir piezoelektrik dönüştürücü ile titreştirilen Ti antenin reaksiyon sıvısında oluşturduğu ses üstü dalgaların reaksiyon oluşturmak amacıyla kullanılmasına dayanmaktadır.

3.2. Karakterizasyon Teknikleri

Çalışma boyunca MnB, MnBi, FePt alaşımlarının ve MnBi/MnB, FePt/MnB nanokompozit örneklerin fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla farklı yapısal ve manyetik karakterizasyon teknikleri kullanıldı. Yapısal özellikler X-ışını toz kırınımmeteresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve dinamik ışık saçılması (DLS) teknikleri ile belirlendi. Bu ölçümler ile kristal yapı, örgü parametreleri, parçacık büyüklüğü, kristalit büyüklüğü ve kristal yönelimleri gibi mikroskobik özellikler hakkında bilgi edinildi. Örneklerin kimyasal kompozisyonu ve elementlerin değerlik durumları SEM'in bir modülü olan enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve XPS ile belirlendi. Örneklerin M_s, H_c, T_C, $(BH)_{maks}$ ve değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi gibi manyetik özellikleri ise fiziksel özellikler ölçüm sisteminin (PPMS) titreşimli örnek manyetometresi (VSM) kullanılarak analiz edildi.

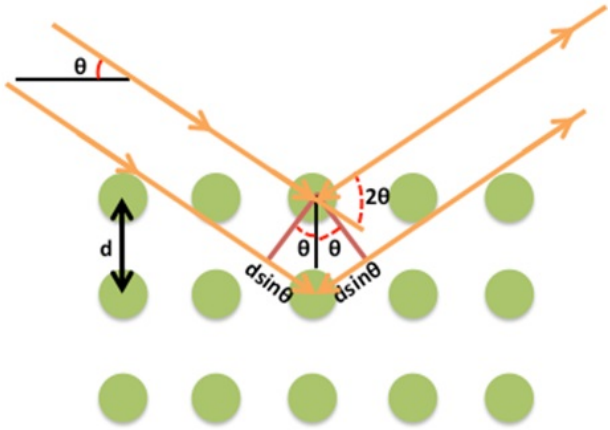
Tüm bu analiz yöntemleri ve kullanılan cihazlardan aşağıda kısaca bahsedilmektedir.

3.2.1. X-Işını Toz Kırınımmetresi

X-ışını kırınımı tekniği, malzemelerin kristal yapılarının, kristalit büyüklüklerinin ve seçimli yönelim özelliklerinin incelenmesi için etkili bir yöntemdir. X-ışınlarının kırınımı, iki ya da daha fazla sayıda dalga arasındaki belirli faz ilişkisine bağlıdır. Bu dalgalar faz ilişkilerine bağlı olarak yapıcı ya da yıkıcı biçimde girişime uğrarlar. X-ışını kırınımının yapıcı olması belirli açı değerlerinde mümkündür. Bunun için

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Bragg koşulunun sağlanması gerekir. Burada θ gelen ışın ile kristal düzlemi arasındaki açı, n tamsayı, λ X-ışınının dalga boyu ve d atomik düzlemler arası mesafedir (Şekil 19). Bir kristal malzeme için, her pikin bir atomik düzleme karşılık geldiği karakteristik bir kırınım deseni vardır. Bu desen kullanılarak malzemeler birbirinden ayırt edilebilir.



Şekil 19 Bragg yasasının şematik gösterimi

Kırınım deseninin şiddeti hem her bir atomun X-ışınını ne kadar saçtığına hem de kristal örgüde bu atomların birbirlerine göre nasıl yerleştiğine (kristal simetrisine) bağlıdır. Bir kristal düzlemden yansımanın açısal büyüklüğü kristalit büyüklüğü, dış fiziksel etkiler ya da malzemedeki kusurlar gibi pek çok parametreye bağlıdır. Scherrer formulü ile kırınım piki şiddetinin yarı değer genişliği kullanılarak ortalama kristalit büyüklüğünü hesaplamak mümkündür [92];

$$d = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}$$

Burada λ gelen X-ışınının dalga boyu, 2θ Bragg açısı ve β radyan cinsinden maksimum şiddetin yarısındaki çizgi genişliğidir. K ise 0,89 ile 1 arasında değişen bir sabittir ve genellikle 0,9 değerinde alınır. Kristalitin ortalama büyüklüğü azaldıkça tanecikli sistemden yansımanın açısal yayılması artacaktır. Bu yüzden ortalama parçacık boyutu küçüldükçe kırınım deseni pikinin yarı genişliği artar.

Bu çalışmada X-ışını toz kırınımı ölçümleri Şekil 20'de gösterilen SNTG laboratuvarı'ndaki Rigaku D-Max/B toz kırınımmetresi kullanılarak yapıldı. Ölçümler $Cu_{K\alpha}$ (0,154 nm) radyasyonu kullanılarak 0,02° adımlarla ve her adımda 1 saniyelik bekleme süresi ile alındı.



Şekil 20 Rigaku D-Max/B toz kırınımmetresi

3.2.1.1. Rietveld Analizleri

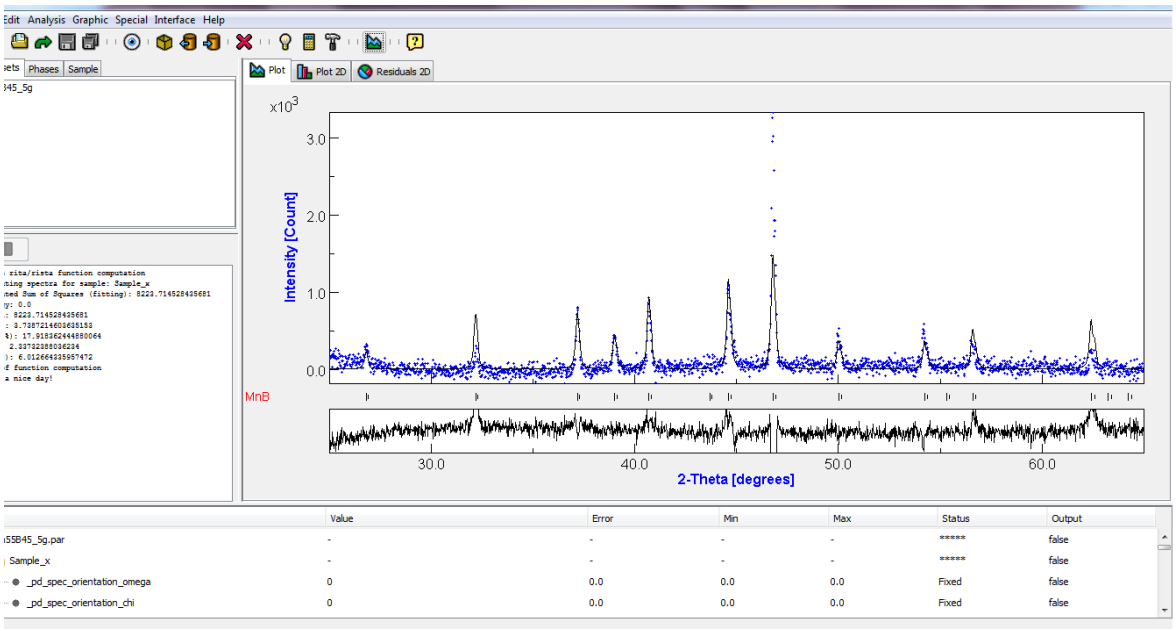
Toz kırınım yönteminde farklı kristal fazların kırınım desenlerinin üst üste binmesinden dolayı, yapının kesin olarak tayin edilmesi oldukça zordur. 1964 yılında Rietveld, üst üste binen verilerin etkin bir biçimde ayrımını yaparak, yapının ayrıntılı bir biçimde belirlenmesini sağlayan Rietveld yöntemi'ni geliştirmiştir [93]. Rietveld yöntemi temelde deneysel desenin teorik olarak oluşturulan bir desen ile en küçük kareler yöntemi kullanılarak karşılaştırılması ve arıtılması prensibine

dayanır. En küçük kareler yöntemi, gözlenen ve hesaplanan şiddetler arasındaki farkın karelerinin, ağırlıklı toplamını en aza indirmektedir.

Çalışmada XRD desenlerinin nitel faz analizleri, Rietveld yöntemine dayanan açık kaynak kodlu "Materials Analysis Using Diffraction" (MAUD) yazılımı kullanılarak yapıldı [94]. Analizde öncelikle yapıda olması muhtemel fazlar belirlenerek teorik desenin oluşturulması için programa yüklendi. Arıtımda kullanılan kristal faz bilgilerini içeren cif dosyaları "Crystallography Open Database" veri tabanından temin edildi [95-97]. Ardından deneysel desene uyuşum yapılarak teorik desen tek adımda oluşturuldu. Son olarak ise uyuşumun güvenilirliğinin artırılması için atomik pozisyonlar, atomik pozisyonlardaki düzensizlik, örgü parametreleri, pik şekli gibi profil parametreleri ve arka plan gürültüsü arıtıldı. Yapılan arıtımların güvenilirliği ağırlıklı profil parametresi R_{wp} ve σ parametreleri kullanılarak değerlendirildi. Bu parametreler aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}[w_i(I_i^{den} - I_i^{hes})]}{\sum_{i=1}^{N}[w_i I_i^{den}]^2}} \qquad \sigma = \frac{R_{wp}}{R_{den}} \qquad R_{den} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum_{i=1}^{N}[w_i I_i^{den}]^2}}$$

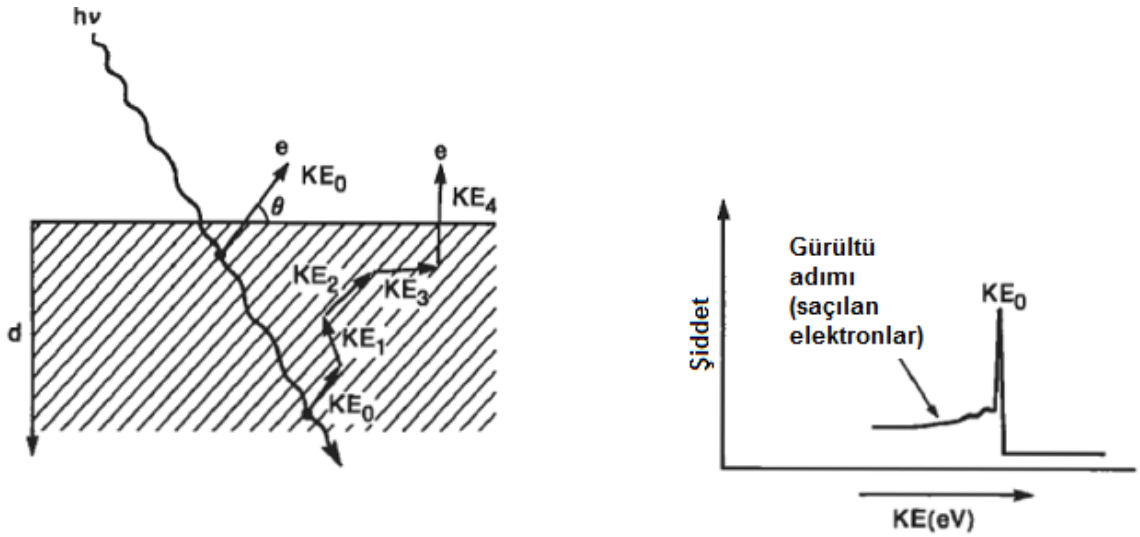
Burada N deneysel nokta sayısını, P parametre sayısını, w_i i. noktanın ağırlık faktörünü, I^{den} ve I^{hes} deneysel ve hesaplanan şiddetleri temsil eder. Güvenilir bir arıtımda R_w<15.0 and σ<2.0 koşulu sağlanmalıdır [98]. Bir MAUD analizi örnek olarak Şekil 21'de gösterilmektedir.



Şekil 21 Maud yazılımı ile arıtılan $Mn_{55}B_{45}$ alaşımının XRD deseni

3.2.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi tekniği, örneğin vakum altında tek enerjili yumuşak X-ışınları (<5 keV) ile bombardıman edilmesi ve örnekten koparılan fotoelektronların enerjilerinin ölçülmesi prensibine dayanan bir yüzey analiz yöntemidir [99]. Prensip şematik olarak Şekil 22'de gösterilmektedir.



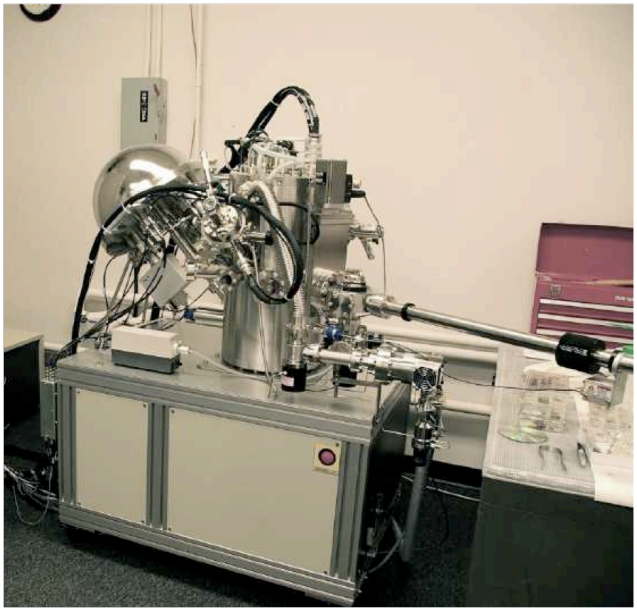
Şekil 22 Fotoelektronların kinetik enerji dağılımının şematik gösterimi

Fotoelektronların kinetik enerjisi Einstein'ın teorisine göre

$$KE = h\gamma - BE - \emptyset$$

şeklindedir. Burada $h\gamma$ fotonun enerjisi, BE bağlanma enerjisi ve $\emptyset$ iş fonksiyonudur. Elektronun bağlanma enerjisi atoma özgü bir nicelik olduğundan her elementin kendine özgü bir spektrumu vardır ve farklı elementlerin olduğu bir örnekte spektrum pikleri her elemente özgü piklerin toplamı şeklinde gözlenir. Bu yöntem elementin kimyasal çevresi ve değerlik durumu hakkında bilgi verir. Farklı kimyasal çevrelerle ilişkili atomlar, kimyasal kayma olarak adlandırılan küçük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji pikleri üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır. Spektrumdaki pik yüksekliği ya da pik altında kalan alandan, örneğin nicel analizini yapmak mümkündür. Ayrıca pik pozisyonları ve pikler arası mesafe tam olarak ölçülerek elementlerin kimyasal durumu hakkında bilgi elde edilebilir. Elektronların ortalama serbest yolu çok küçük olduğundan, ölçümde yalnızca örneğin yüzeye yakın atomik katmanlarından gelen elektronlar algılanabilir (10-100 Å).

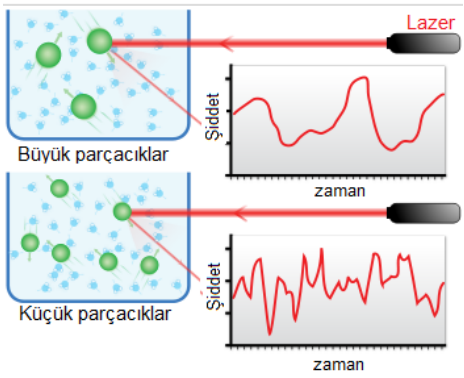
Çalışmada XPS tekniği, üretilen MnB alaşımlarının kimyasal kompozisyonlarının ve alaşımlarda Mn'nin değerlik durumunun belirlenmesi için kullanıldı. Örnekler ODTÜ Merkez Laboratuvarı bünyesindeki PHI 5000 VersaProbe cihazı kullanılarak analiz edildi (Şekil 23). Öncelikle Ar iyon tabancası kullanılarak örnek yüzeyleri aşındırıldı. Ölçümün ardından örneklerin atomik yüzde oranları PHI firmasina ait Multipak yazılımı kullanılarak hesaplandı. Multipak yazılımı kullanılarak belirlenen atomik yüzde oranlarının hatası %0,2 değerindedir.



Şekil 23 PHI 5000 VersaProbe XPS cihazı

3.2.3. Dinamik Işık Saçılması Tekniği

Dinamik ışık saçılması yöntemi (DLS) bir sıvı içindeki küçük parçacıkların ya da polimerlerin büyüklük dağılım profilinin belirlenmesinde kullanılan yöntemidir. Teknikte genellikle lazer gibi monokromotik bir ışık polarizatörden geçirilerek örneğin üzerine düşürülür. Örnekten Rayleigh saçılmasına uğrayan ışık ikinci bir polarizatörden geçirilerek fotoçoğaltıcı tüpte toplanır ve görüntü bir ekrana yansıtılır. Parçacıklar sıvı içinde Brownian hareketi yaptıklarından saçılan ışık, zamana bağlı ölçüldüğünde yapıcı ya da yıkıcı girişim sonucu oluşan dalgaların toplamı şeklindedir. Zamana bağlı ışığın şiddetindeki bu değişimin ölçülmesi ile sıvıdaki parçacıkların büyüklük dağılımı elde edilir [100]. Farklı parçacıklar için DLS yöntemi şematik olarak Şekil 24'te gösterilmektedir. Çalışmada sonokimyasal yöntemle üretilen örneklerin parçacık büyüklükleri DLS yöntemi ile belirlendi. Bu yöntemin tercih edilmesinin nedeni, sıvı içinde üretilen örneklerin parçacık büyüklüğünün kolay şekilde belirlenmesine olanak sağlamasıdır.



Şekil 24 DLS'de iki farklı örneğin şematik gösterimi

3.2.4. Elektron Mikroskobisi

Elektron mikroskobisi, dalgaboyu görünür ışıktan yüzbin kat küçük olan elektronların kullanılması sayesinde çözünürlüğü optik mikroskoptan çok daha gelişmiş olan bir görüntüleme tekniğidir. Hızlandırılmış bir elektron demeti örnek yüzeyine düşürüldüğünde elektronlar saçılırlar ya da tünelleyerek yollarına devam ederler. Bu elektronlar bir görüntü plakası ya da bir CCD üzerine düşürüldüğünde örneğin görüntüsü oluşur. Elektron mikroskopları taramalı elektron mikroskobu ve geçirmeli elektron mikroskobu olmak üzere iki ana çeşittedir.

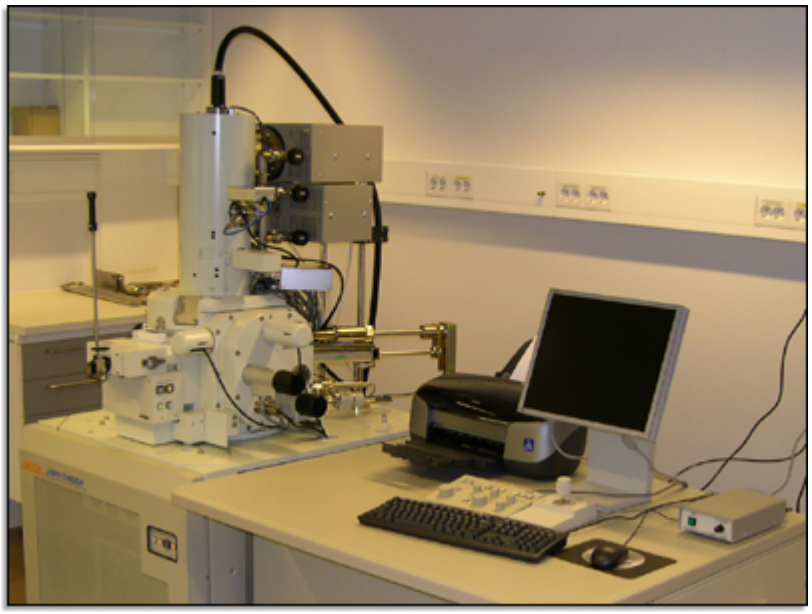
3.2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örnek yüzeyine odaklı bir elektron demeti düşürülerek yüzeyin taranmasıyla örneğin görüntüsünün oluşturulduğu bir mikroskobi tekniğidir. Örneğin atomları ile etkileşen elektronlar, algılanabilen ve örnek yüzeyinin topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi içeren sinyaller üretirler. SEM'de 1 nm'den daha iyi çözünürlüğe ulaşılabilir. Bu teknikte örnekler yüksek vakumda, alçak vakumda, ıslakken ve farklı sıcaklıklarda incelenebilir.

SEM'in en çok kullanılan modu elektron demeti tarafından uyarılan atomların yaydığı ikincil elektronların algılandığı moddur. İkincil elektronlar, enerjileri yaklaşık 5 eV olan düşük enerjili parçacıklardır. Örnek taranarak ve ikincil elektronlar algılanarak, yüzeyin topografisini gösteren bir görüntü elde edilir. SEM'in ikinci modu ise geri saçılan elektronların algılandığı GSE modudur. Elektron tabancasından çıkan elektronlar atomların çekirdeğine çarptığında örnekten geri saçılırlar. GSE modunda gelen demet örnek yüzeyini taradığında örnekten geri

saçılan elektronlar yayılır. Örneğin düşük atom numaralı atomlarının olduğu alanlarından olan saçılma, yüksek olanlara göre daha az sayıda olur. Böylece örneğin yüzey kompozisyonunu gösteren bir görüntü elde edilir. SEM'de ayrıca düşürülen yüksek enerjili elektron demetinden dolayı örnekten çıkan X-ışınları da elemental kompozisyonun belirlenmesi için algılanabilir. X-ışınının enerjisi, ışının yayımlandığı elementin karakteristik özelliğidir. Bu teknik ise enerji ayırıcı X-ışını spektrometresi (EDS) olarak adlandırılır [101].

Çalışmada Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Bölümü'ndeki Zeiss Evo 50 model SEM kullanılmıştır (Şekil 25).



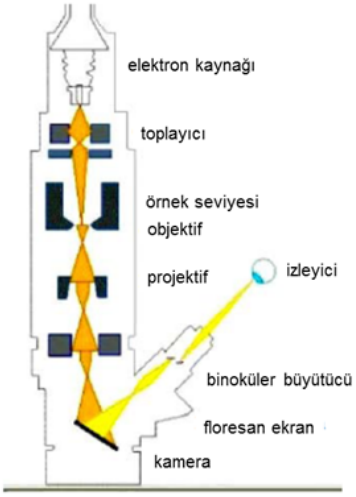
Şekil 25 Zeiss Evo 50 model SEM

3.2.4.2. Geçirmeli Elektron Mikroskobu

Geçirmeli elektron mikroskopları yüksek enerjili elektron demeti kullanılarak atomik boyutlarda irdelemeler yapılması amacıyla tasarlanmıştır. Işık mikroskoplarında ışığın dalga boyu çözünürlüğü kısıtladığından, ışık yerine elektronlar kullanılarak mikroskobi yöntemleri geliştirilmiştir. Ernst Ruska 1931 yılında ilk elektron mikroskobunu geliştirerek 1986'da Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür. İlk mikroskobun çözünürlüğü 100 nm iken bugün bu değer 1 Å kadar inmiştir.

TEM'de hızlandırılan yüksek enerjili elektronlar dalga-parçacık ikiliğine sahiptirler ve örnekten geçerken dalga özelliği gösterirler. Elektronların dalga boyu kristal yapının atomik uzunlukları ile aynı mertebede olduğundan aynı XRD tekniğinde

olduğu gibi örneğin kırınım deseni elde edilir. Bu yöntem genellikle seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) olarak bilinir. İkinci olarak ise elektron demeti ince bir örnek boyunca geçerken bazı elektronlar örnekle etkileşerek saçılır ve demet doğrultusundan saparlar. Aydınlık alan modunda, saçılan elektronlar geçirmeli elektron mikroskobunun objektif aralığı tarafından durdurulurlar. Böylece örneğin elektronları en çok saçan kısmı örnek düzleminde karanlık kalırken örnekten geçen elektronlar örneğin görüntüsünü oluştururlar [102]. Şekil 26'da TEM'in iç yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 26 TEM'in iç yapısının şematik gösterimi

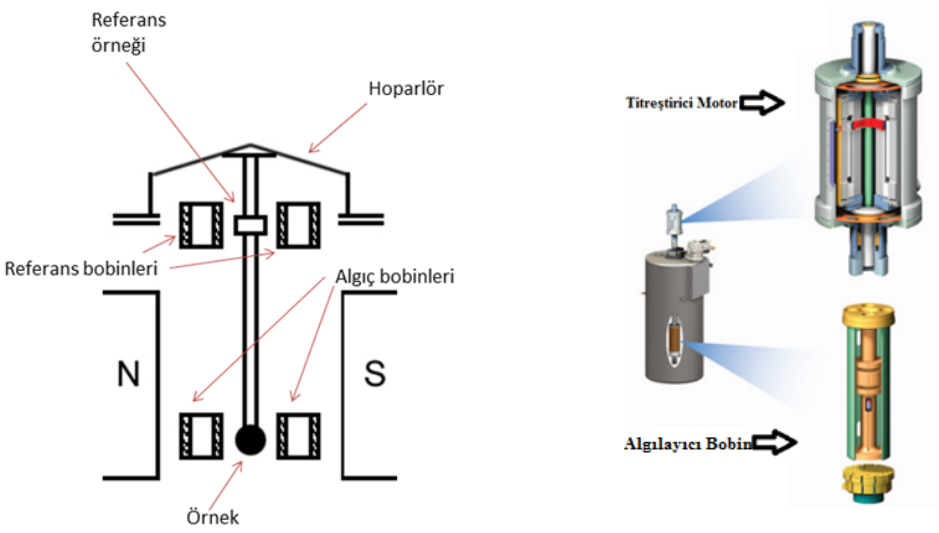
Çalışmada sentezlenen parçacıkların şekil ve boyut analizi Delaware Üniversitesi W.M. Keck Elektron Mikroskobi Laboratuvarı'ndaki Jeol/JEM 3010 model Geçirmeli Elektron Mikroskobu ve UNAM'daki FEI/Tecnai G2 F30 Geçirmeli Elektron Mikroskobu kullanılarak yapıldı.

3.2.5. Titreşimli Örnek Manyetometresi

Titreşimli örnek manyetometresi yöntemi, manyetik alan içindeki örneğin bir bobin yakınında titreştirildiğinde, Faraday yasası uyarınca bobinde akı değişimi oluşması prensibine dayanır. Şekil 27'de görüldüğü gibi, bir titreştirici aracılığı ile titreşen örneğin manyetik alanı algıç bobinlerinde alternatif emk indüklenmesine neden olur. Eş zamanlı olarak titreşen referans örneği de referans bobinlerinde bir alternatif emk indükler. Referans ve algıç bobinlerinde indüklenen gerilimler

karşılaştırıldığında aradaki fark örneğin manyetik momenti ile orantılı bir değer verir. Ölçüm kolay ve hassastır. Tipik bir VSM de gözlenebilecek en düşük manyetizasyon değeri 1 x 10^{-6} emu mertebesindedir.

Bu çalışmada örneklerin dış manyetik alana ve sıcaklığa bağlı DC manyetik özellikleri, SNTG Laboratuvarı'ndaki Quantum Design Model 600 Fiziksel Özellikler Ölçüm Düzeneği (PPMS)'in VSM opsiyonu kullanılarak ölçüldü. Sistemde 1,9-1000 K sıcaklık aralığında ve ±9 T manyetik alan varlığında ölçüm yapmak mümkündür.



Şekil 27 VSM'in iç yapısı

4. TEORİK HESAPLAMALAR

Kuantum mekaniğinin 20. yy.'da temellerinin atılmasıyla, katıların özellikleri hakkında çok daha geniş bilgiye sahip olmamız mümkün oldu. Ancak katıların karmaşık yapısı nedeniyle tam çözümlere ulaşılması hala oldukça zordur ve çok sayıda yaklaşım yapılmasını gerektirir. Günümüzde katıların elektronik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en popüler teori Yoğunluk Fonksiyonel Teorisidir (YFT). YFT yığından nanomalzemeye birçok farklı yapının modellenmesine olanak sağladığından, yapıların fiziksel özelliklerinin öngörülerek deneysel çalışmaların desteklenmesini mümkün kılar. Bu çalışmada, MnB, MnBi

ve FePt yapılarının elektronik ve manyetik özellikleri YFT'ye dayanan Wien2k yazılımı kullanılarak hesaplandı. Yöntem ve bazı yaklaşımlardan aşağıda kısaca bahsedilmektedir.

4.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Metallerde manyetik özellikler temel olarak serbest elektron modeli ya da yarı serbest elektron modeli kullanılarak açıklanır [103]. Gerçek sistemlerde ise elektronlar ile elektronlar arasındaki Coulomb etkileşiminin değişimini ve değiş-tokuş etkileşiminin elektronların hareketine etkisini ihmal etmek mümkün değildir. Tüm parçacıkların konumları ve hareketleri, parçacıklar birbirleri ile etkileşim içinde oldukları ve hareket ederken birbirlerine kuvvet uyguladıkları için ilişkilidir. Bu ilişkileri teorik olarak çözmek çok zor olsa da bu duruma çok etkili bir yaklaşım "Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi"dir.

Bu teoride çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisi, elektron yoğunluğu ρ(**r**)'nin fonksiyoneli olarak şu şekilde yazılır [104];

$$E_{top}(\rho_{\mathbf{r}}) = T_s(\rho_{\mathbf{r}}) + E_{ee}(\rho_{\mathbf{r}}) + E_{Ne}(\rho_{\mathbf{r}}) + E_{dt}(\rho_{\mathbf{r}}) + E_{NN}$$

Burada T_s etkileşmeyen parçacıkların kinetik, E_{ee} elektronlar arası itme, E_{Ne} çekirdek-elektron çekim, E_{dt} değiş-tokuş korelasyon ve E_{NN} çekirdekler arası itici Coulomb enerjilerini göstermektedir. Dalga fonksiyonu $\psi(\mathbf{r})$ ile ilgilenmektense, YFT'de yalnızca elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})=|\psi(\mathbf{r})|^2$ ile çalışılarak hesaplamalar büyük ölçüde kolaylaştırılır. Hesaplamalarda enerji fonksiyoneli minimize edilerek temel durum enerjisinin bulunabileceği bir eşitliğe ulaşılabilir. Dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanarak fonksiyonelin minimize edilmesinin taban durum enerjisini verdiği ispat edilmiştir [104].

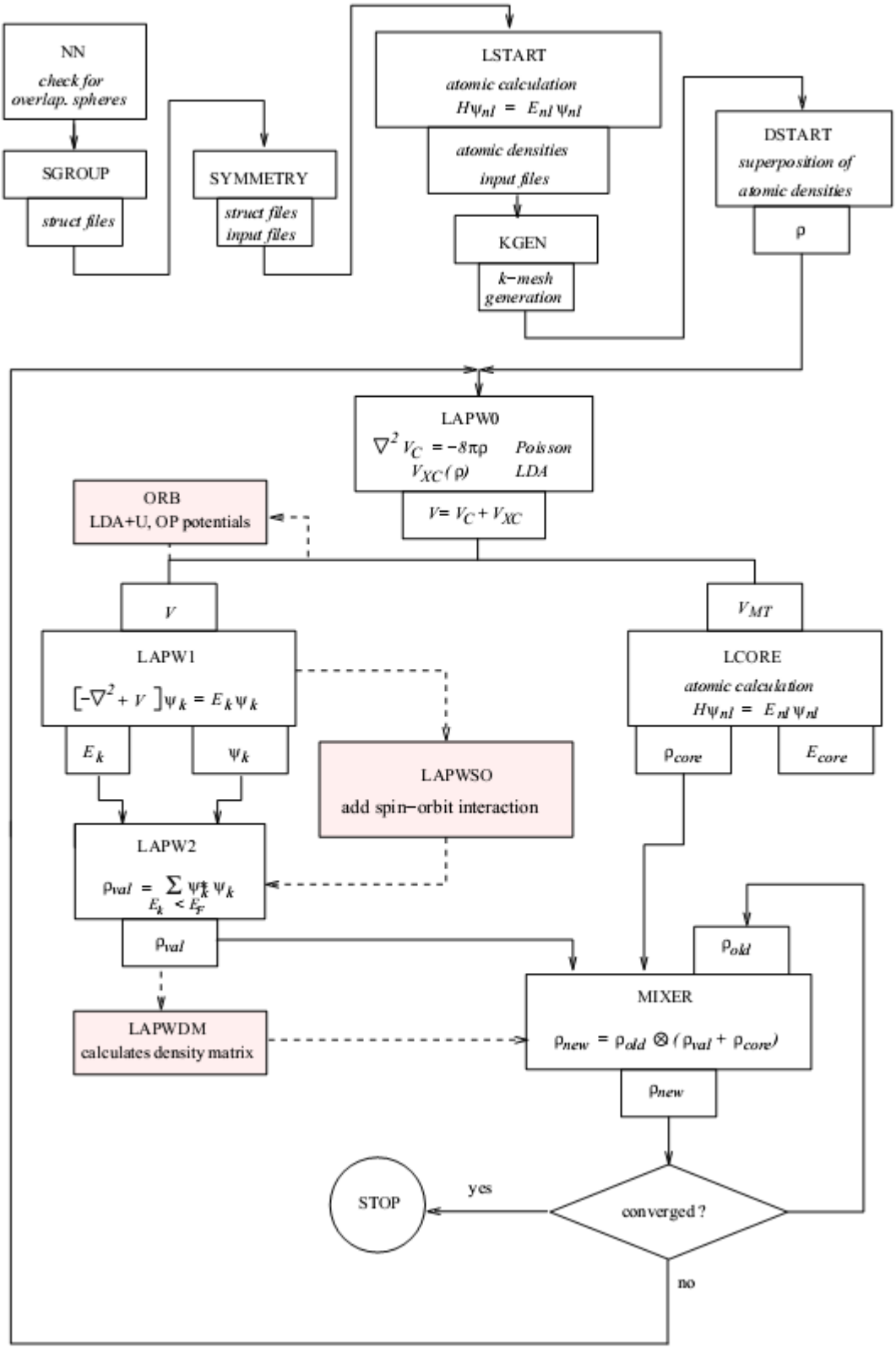
Kinetik enerji ve Coulomb enerjisi belliyken, değiş-tokuş korelasyon enerjisi tam olarak bilinmemektedir ve enerji fonksiyonelinin tam bir şekilde bilinmemesi hesaplamaları zorlaştırır. Ancak homojen elektron gazındaki (sabit yoğunluklu elektron sistemi) çok elektron etkileşiminin sonuçlarından bilinen değiş-tokuş korelasyon enerjisinin değeri hesaplamalarda kullanılabilir. Bu yöntem yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation; LDA) olarak adlandırılır ve elektron yoğunluğunun ρ(**r**) olduğu uzaydaki tüm **r** konumlarında bir elektronun

çok cisim etkileşimine, sanki tüm uzaydaki (yani **r'≠r** konumlarında) elektron yoğunluğu ρ(**r**) değerindeymiş gibi girmesi anlamına gelir . Uzaydaki farklı noktalardan enerjiye gelen tüm katkılar toplanır, bu katkılar yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak her bir hacim elemanı için farklıdır. LDA yaklaşımı mükemmel bir metal için geçerlidir ancak elektron yoğunluğunun uzaysal olarak değiştiği sistemlerde çok iyi sonuçlar vermez.

YFT'nin spin polarizasyonu etkilerini de kapsadığı uzantısı, spin-yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı (Local Spin Density Approximation; LSDA) olarak adlandırılır. Bu yaklaşımda, değiş-tokuş korelasyon enerjisi yalnızca yerel elektron yoğunluğuna değil, yerel spin yoğunluğuna da bağlıdır [105,106]. Bu teknik gerçekçi elektronik bant yapısı hesaplamaları için ve gerçek sistemlerde spin yoğunluğu hakkında nicel bilgiler edinmek için etkin biçimde kullanılmaktadır.

Tez kapsamında yığın MnB, FePt ve MnBi'un elektronik yapıları ve manyetik özellikleri Wien2k programı kullanılarak hesaplandı [107,108]. Programın temeli YFT'ye dayanan doğrusallaştırılmış düzlem dalga metodu (Linearized Augmented Planewave; LAPW) ve LSDA'ya dayanmaktadır. Wien2k yazılımında program akışı Şekil 28'de şematik olarak gösterilmektedir [107]. Temelde LAPW, Kohn-Sham denklemlerinin temel durum yoğunluğu, toplam enerji ve özdeğerlerin (enerji bantları) çoklu-elektron sistemleri için sisteme uygun bir baz setinin seçilerek çözülmesidir. Kohn-Sham denklemine göre toplam enerji, yukarıdaki eşitlikte gösterilen elektron yoğunluğu yerine spin yoğunluğunun yazılması ile elde edilir [109,110].

Değiş-tokuş korelasyon enerjisine elektron yoğunluğunun gradyen terimlerinin eklenmesi ile LSDA'nın da ötesine geçilerek daha da gerçekçi çözümler elde edilebilir. Bu yaklaşıma birçok parametrenin ele alınmasında farklılık içeren genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation; GGA) denir [111,112].



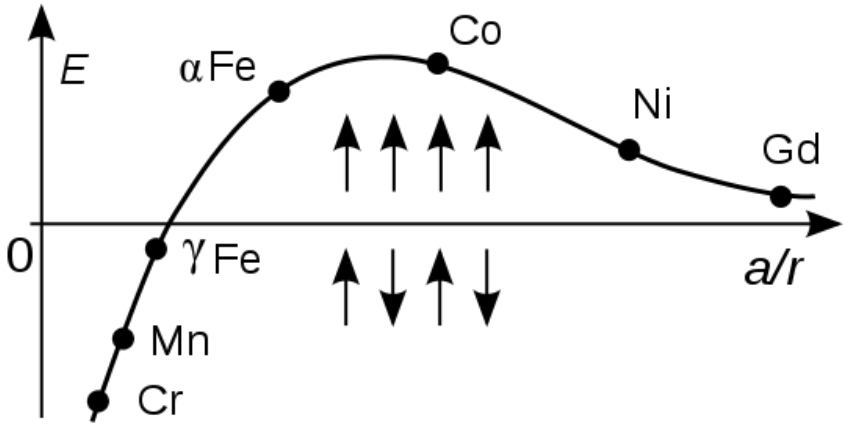
Şekil 28 Wien2k yazılımda program akışı

5. **MnB ALAŞIMI**

Mangan (Mn), periyodik tabloda teknolojik uygulamalarda her alanda kullanılan Fe elementine komşudur ve 25 elektrona sahiptir. Geçiş elementleri olan Mn, Fe, Co ve Ni atomlarının manyetik özellikleri basitçe Hund kuralları kullanılarak hesaplandığında; Mn'nin 5, Fe'nin 4, Co'ın 3 ve Ni'in 2 μ_B değerinde spin manyetik momentine sahip oldukları görülür. Atomik olarak oda sıcaklığında ferromanyetik olan Fe, Co ve Ni'den daha fazla spin manyetik momenti olan Mn'nin metallik halde yüksek mıknatıs özellik göstermemesinin nedeni, bölgesel elektronları arasındaki değiş-tokuş etkileşiminin negatif olmasıdır. Genellikle α-Mn fazında bulunan mangan kübik yapıdadır (uzay grubu, I-43m) ve Neel sıcaklığı 100 K'dir [113,114].

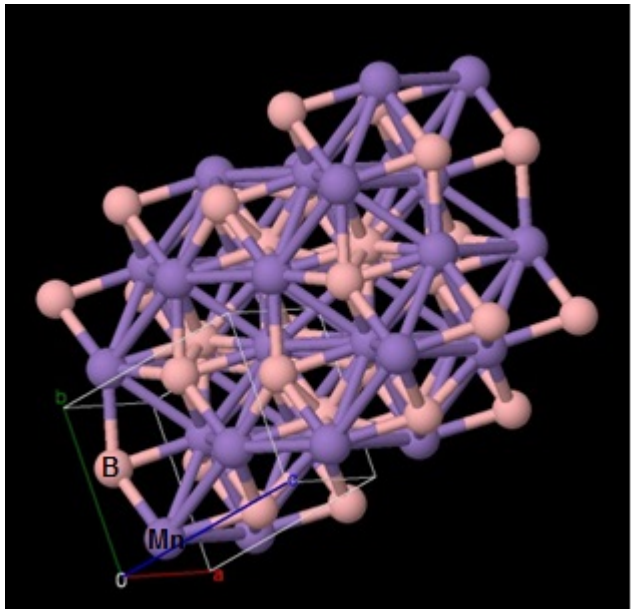
Metalik Mn yapısında spinler arası değiş-tokuş etkileşiminin pozitif olması sağlanabilirse, oda sıcaklığında Fe'den daha yüksek mıknatıslanmaya sahip yeni bir malzeme elde edilmiş olur. Bu özelliğe sahip bir malzemeden teknolojide elektrik motorlarından tıp uygulamalarına kadar çok geniş bir yelpazede faydalanmak mümkün olacaktır.

Şekil 29'da geçiş elementleri için değiş-tokuş enerjisinin, atomlar arası uzaklığın 3d elektron kabuğunun çapına oranına bağlı değişimi gösterilmektedir (Bethe-Slater eğrisi) [115]. Bu eğriye göre, değiş-tokuş enerjisi negatif olan ve antiferromanyetik özellik gösteren Mn'nın atomlar arası uzaklığı (a) yeterince arttırılabilirse enerji pozitif değerlere kayar ve Mn'nın ferromanyetik özellik göstermesi teorik olarak mümkün olur.



Şekil 29 Bethe-Slater eğrisi [51]

Mn atomları arası mesafeyi arttırmak için atomik yarıçapı hem etkileşim enerjisini pozitife kaydıracak kadar büyük olan, hem de etkileşimin erim sınırları içinde kalacak kadar küçük olan B atomu çok uygun bir adaydır. Mn ve B atomlarının oluşturdukları kararlı ortorombik yapı Şekil 30'da gösterilmiştir [116].



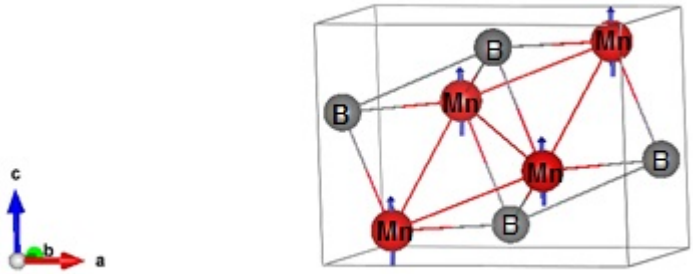
Şekil 30 Şekil MnB'un kristal yapısı

Literatürde MnB alaşımı üzerine çalışma oldukça azdır. Zhu ve arkadaşları 2005'te Mn ve B çiplerini ark ergitme yöntemiyle alaşım haline getirmişlerdir [117]. MnB alaşımının yığın şekilde elde edildiği bu çalışmada, malzemenin oda sıcaklığında 113 emu/g değerinde yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değer, örneğin teknolojik uygulamalarda çok sık kullanılan yığın magnetitin oda sıcaklığındaki doyum mıknatıslanmasından 31 emu/g daha yüksektir [118]. Nanobüyüklükte ise MnB alaşımı literatürde henüz sentezlenmemiş ve özellikleri incelenmemiş bir alaşımdır.

Bu bölümde, MnB alaşımının yığın ve nanobüyüklükteki özellikleri irdelendi. Sonuç olarak, ortorombik MnB yapısının yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu ve neredeyse sıfır koerzivite ile ferromanyetik özellik gösterdiği VSM ölçümleri ile belirlendi.

5.1. Yığın MnB Alaşımının YFT Hesaplamaları

Eşit atomik sayıdaki yığın MnB alaşımı, birim hücresinde 4 MnB birimi olan FeB tipi ortorombik kristal yapıdadır [119,120] (Şekil 31). Manyetik özelliklerin teorik olarak belirlenmesi için yapılan YFT hesaplamalarında a = 5,560 Å, b = 2,977 Å ve c = 4,145 Å örgü parametreleri kullanıldı .

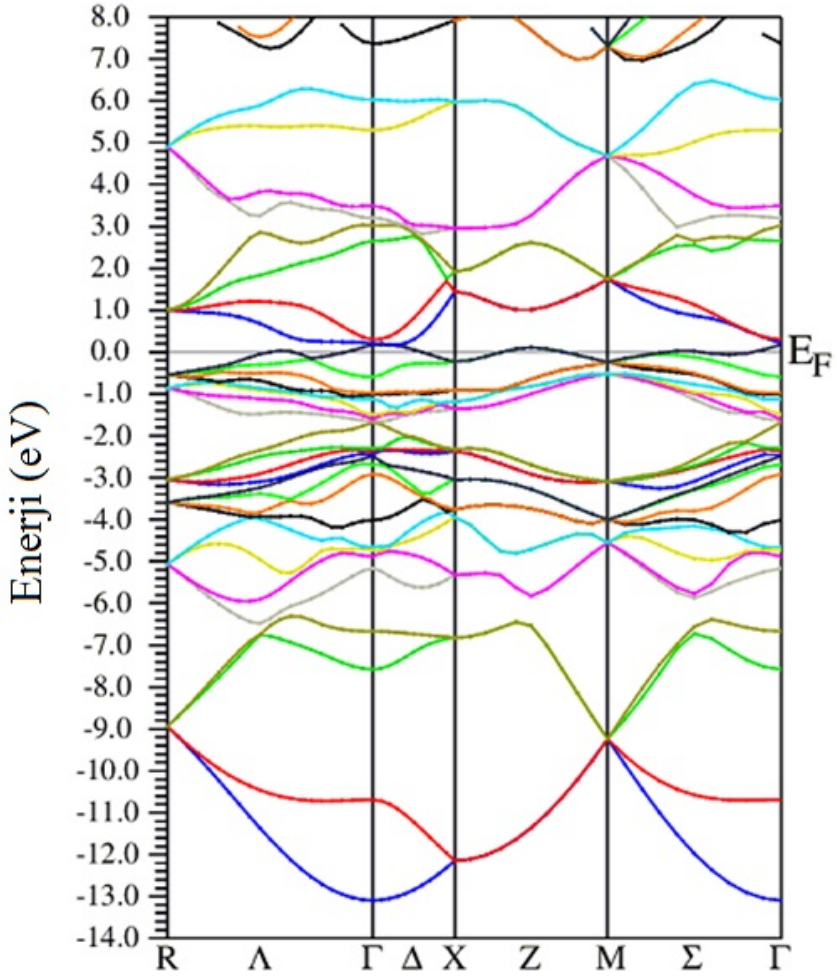


Şekil 31 MnB'nin kristal yapısı (bu resim VESTA yazılımı ile çizilmiştir [121])

Yığın MnB alaşımının elektronik ve manyetik özellikleri, tam potansiyel (doğrusal) artırılmış düzlem dalga (LAPW + yerel yörüngeler (lo)) metoduna dayanan Wien2k yazılımı kullanılarak hesaplandı [122,123]. YFT yöntemi temelinde yapılan hesaplamalarda değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu olarak Perdew–Burke–Ernzerhof genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) kullanıldı [124]. Hesaplamalarda Mn atomunun 1s, 2s, 2p ve B atomunun 1s orbitali çekirdek yörüngeler olarak tanımlandı. Muffin-tin yarıçapları Mn için 2,1 a.u. ve B için 1,6 a.u. olarak seçildi. Valens ve çekirdek durumları arasındaki ayrımı gösteren enerjiyi ifade eden kesilim enerjisi −6 R_y olarak alındı. Hesaplamalar Stoner kriterinin sağlanıp sağlanmadığının test edilmesi için spin polarize olmayan ve manyetik özelliklerin belirlenmesi için spin polarize durumlar için yapıldı.

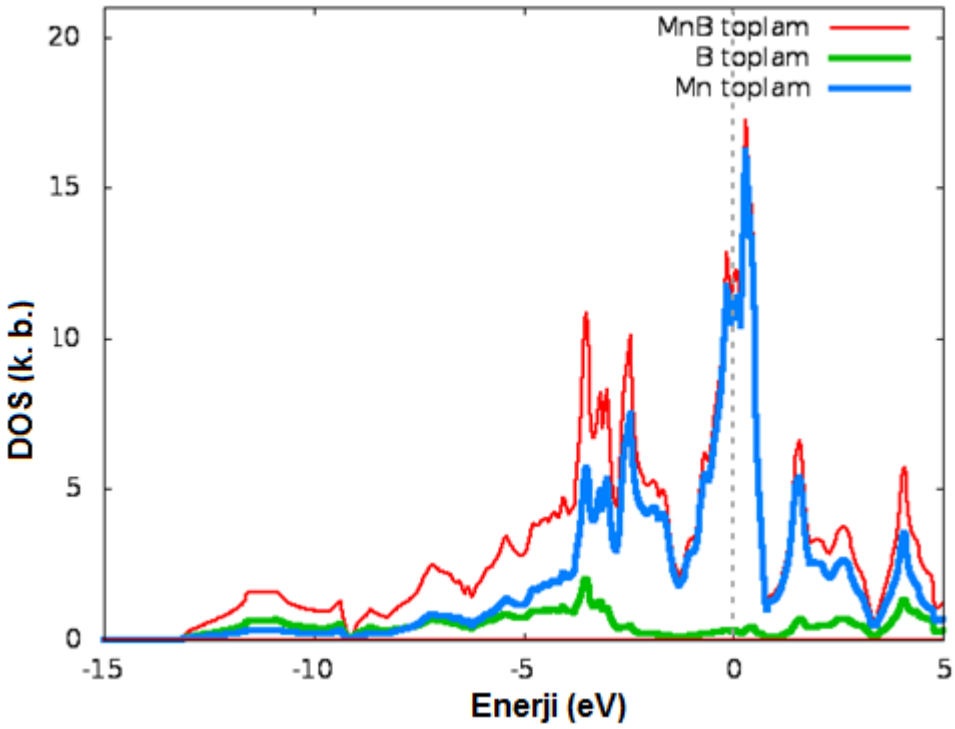
5.1.1. Elektronik Özellikler

Yığın MnB alaşımının hesaplanan indirgenmiş bant yapısı Şekil 32'de gösterilmiştir. Şekilde Fermi düzeyinin belirli bir bant içerisinde kaldığı ve FeB tipindeki MnB alaşımının metalik özellik gösterdiği görülmektedir.



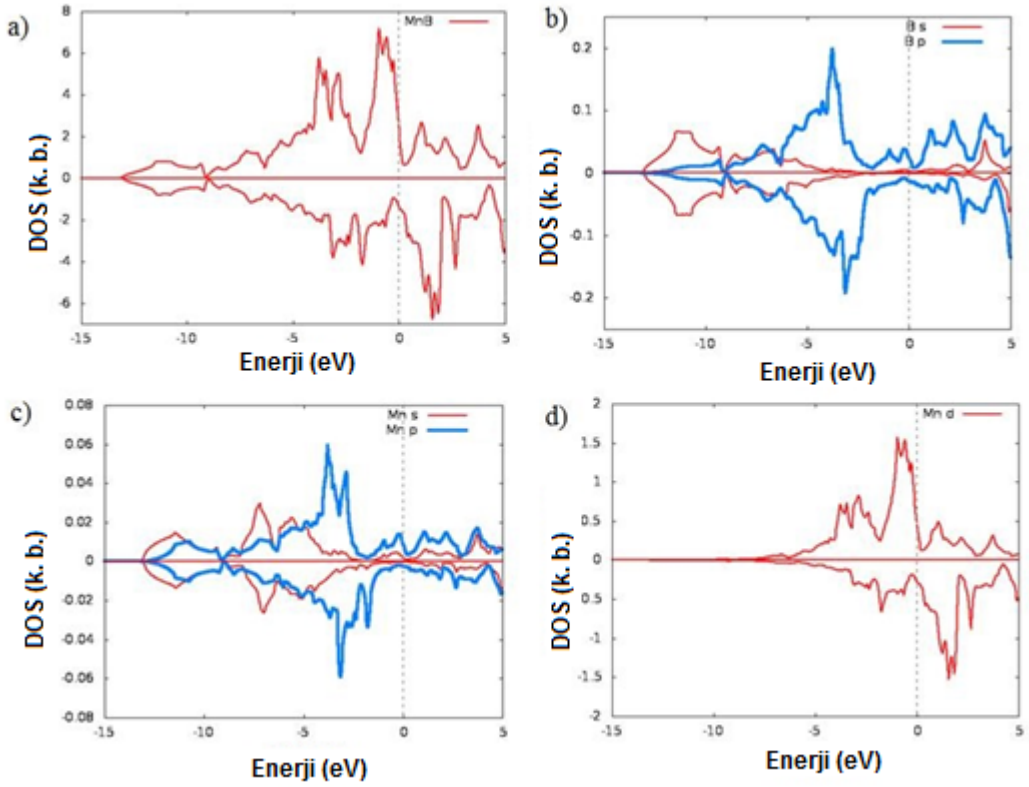
Şekil 32 Yığın MnB alaşımının indirgenmiş bant yapısı

MnB alaşımının ve Mn ve B atomlarının toplam spin polarize olmayan DOS hesaplamaları aşağıda gösterilmiştir. Malzemenin ferromanyetizma özelliği 3d geçiş metalinin DOS hesaplamalarından Stoner kriterinin test edilmesiyle öngörülebilir [115]. Şekilde Mn metalinin Fermi düzeyindeki spin polarize olmayan DOS değeri ve Mn'ın değiş-tokuş korelasyon integralinin değeri olan 0,41 eV çarpılarak, ferromanyetizmanın MnB için kararlı olduğunu kanıtlayan Stoner kriterinin sağlandığı hesaplandı [125,126].



Şekil 33 Mn ve B atomları ile MnB alaşımının toplam spin polarize olmayan DOS hesaplamaları

MnB alaşımının ve Mn *s, p, d* ve B *s, p* orbitallerinin spin polarize DOS hesaplamaları sonuçları ise Şekil 34'te gösterilmektedir. MnB alaşımının DOS eğrileri incelendiğinde çoğu spin yukarı durumların dolu olduğu, spin aşağı durumlarının ise Fermi düzeyinin üzerinde ve boş olduğu belirlenmiştir. Fermi düzeyi bölgesi incelendiğinde ise spin aşağı ve yukarı elektronların eşit olmayan popülasyonu, MnB alaşımının teorik olarak ferromanyetik özellik gösterdiğinin kanıtıdır. Mn *s, p, d* ve B *s, p* orbitallerinin DOS hesaplamaları ise Fermi düzeyindeki durumların çoğunlukla Mn, *d* elektronlarından oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 34 MnB alaşımının ve Mn *s, p, d* ve B *s, p* orbitallerinin spin polarize DOS hesaplamaları

5.1.2. Manyetik Özellikler

YFT hesaplamaları sonucu, bir MnB biriminin 1,915 μ_B'lik manyetik momente sahip olduğu belirlendi. Bu değer gerekli birim dönüşümü yapıldığında 0 K sıcaklığında gram başına 158 emu manyetizasyona karşılık gelir. Yapılan hesaplamalar yığın MnB alaşımında 1,986 μ_B'luk ferromanyetik özelliğin spin polarize Mn 3d elektronlarından kaynaklandığı gösterirken, B 2p elektronlarının toplam manyetik özelliğe -0,071 μ_B kadar negatif katkı sağladığı belirlendi. Sonuçlar MnB alaşımının teorik olarak yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğunu gösterdi ve alaşımın üretilecek nanokompozit mıknatıslarda yumuşak manyetik faz olarak kullanılması için uygun bir aday olduğu kanıtlanmış oldu.

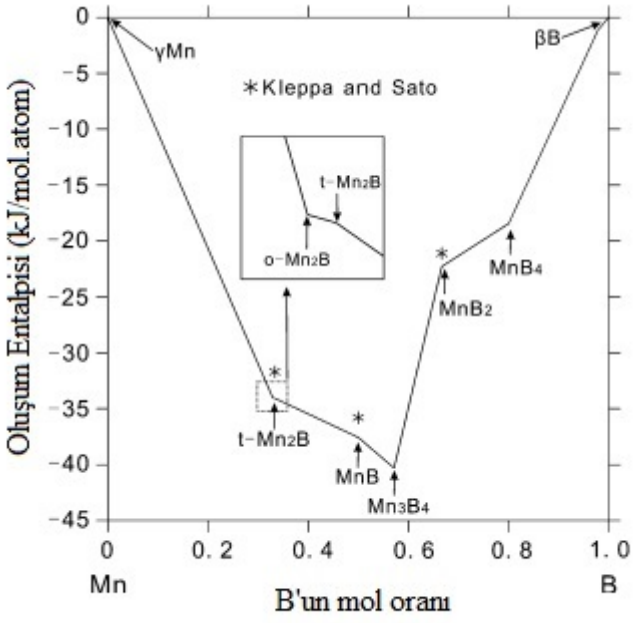
5.2. Yığın Mn_xB_{100-x} Alaşımının Ark Ergitme Yöntemi ile Üretilmesi

MnB alaşımları Bölüm 3'te çalışma prensibi özetlenen ark ergitme yöntemi kullanılarak üretildi. Teorik olarak en yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olan $Mn_{50}B_{50}$ atomik kompozisyona sahip alaşımın üretimi için, Mn_xB_{100-x} alaşımında x =

30 – 60 kompozisyon aralığı taranarak elde edilen alaşımların yapısal ve manyetik özellikleri incelendi. Ergitme işleminde Mn (Aldrich, %99,9) ve B (Aldrich, %99,5) çipleri kullanıldı. Çipler x = 30–60 atomik yüzde oranlarına göre ±0,0001g duyarlılıklı terazi ile tartıldı. Çipler ark ergitme sisteminin su soğutmalı bakır potasına yerleştirildi. Ortamdan safsızlıkların uzaklaştırılması için ergitme odacığı turbomoleküler vakum pompası aracılığıyla 10^{-5} mbar değerine kadar vakuma alınıp, ardından odacığa Ar gazı verildi. Ergitme işlemi iki aşamada gerçekleştirildi. Öncelikle Mn çipler üç defa ergitilerek yüzeyinde oluşabilecek oksit tabakasının alaşıma karışması engellendi. Daha sonra uygun atomik oranlarda tartılan Mn parçalar ve B çipler birlikte ergitildi. Homojen bir alaşım elde edilmesi için, örnek 3 defa ters çevrilerek ergitme işlemi tekrar edildi. Alaşımlar toplamda 0,5 g olarak üretildi.

5.2.1. Yapısal Özellikler

Şekil 35'de Mn-B alaşımının faz diagramı gösterilmektedir [127]. Faz diagramında Mn_2B, MnB, Mn_3B_4, MnB_2 ve MnB_4 fazlarının kararlı bileşikleri görülmektedir.

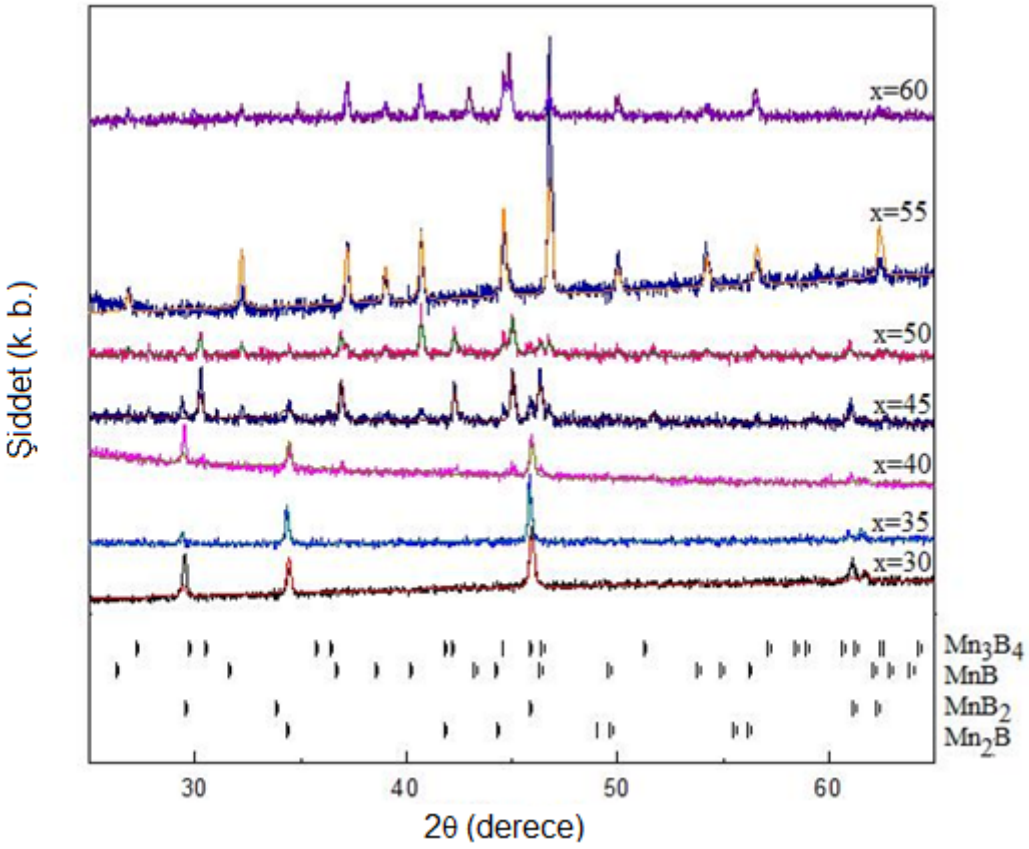


Şekil 35 Mn-B alaşımının ikili faz diagramı

Mn_xB_{100-x} (x = 30-60) alaşımlarının XRD desenleri Şekil 36'da gösterilmektedir. Desenler üzerindeki uyuşum eğrileri Rietveld yöntemi ile hesaplandı. Alaşımda x'in değeri 30, 35 ve 40 olduğunda, örneklerin faz diagramında kararlı bir faz olan tek fazlı tetragonal (uzay grubu, I4/mcm) MnB_2 yapısında olduğu belirlendi [119].

Arıtım sonuçları $Mn_{45}B_{55}$ örneğinin tek fazlı olmadığını ve MnB yapısının yanı sıra Mn_3B_4 (ortorombik, Immm) ve Mn_2B kristal yapılarını da içerdiğini gösterdi. $Mn_{50}B_{50}$ örneğinde ise Mn_2B, MnB_2 (hekzagonal, P6/mmm), MnB ve Mn_3B_4 kristal fazlarının var olduğu tespit edildi [128]. Yalnızca $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin deseni incelendiğinde tek fazlı ortorombik FeB tipinde MnB alaşımının elde edildiği belirlendi. Alaşımda x'in değeri 60'a çıkarıldığında ise tek fazlı MnB yapısının kaybolduğu ve örneğin MnB'nin yanı sıra Mn_3B_4 ve Mn_2B kristal yapılarını da içerdiği gözlendi.

Tek fazlı MnB kristal yapısında olduğu belirlenen $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin örgü parametreleri a = 5,5355±(9) Å, b = 2,9626±(7) Å ve c = 4,132836±(8) Å olarak hesaplandı. Örnek hazırlanmasında fazla Mn varlığında istenen 1:1 atomik kompozisyona ulaşılmasının nedeni, Mn ve B elementlerinin ergime sıcaklıklarının oldukça farklı olmasından kaynaklanıyor olabilir. Mn metalinin ergime sıcaklığı 1246 °C iken B 2076 °C ergime sıcaklığına sahiptir [129,130]. Bu nedenle ergitme işlemi sırasında B ergime sıcaklığına ulaştığında Mn ergimiş olur ve bir miktar Mn karışımdan istemsiz olarak uzaklaşabilir. $Mn_{55}B_{45}$ kompozisyonunun istenen MnB yapısına ulaşmanın tekrarlanabilirliği, aynı ergitme işlemi 10 defa tekrarlanarak test edildi. Her defasında örneklerin tek fazlı ortorombik MnB yapısında olduğu XRD ölçümleri ile kanıtlandı.

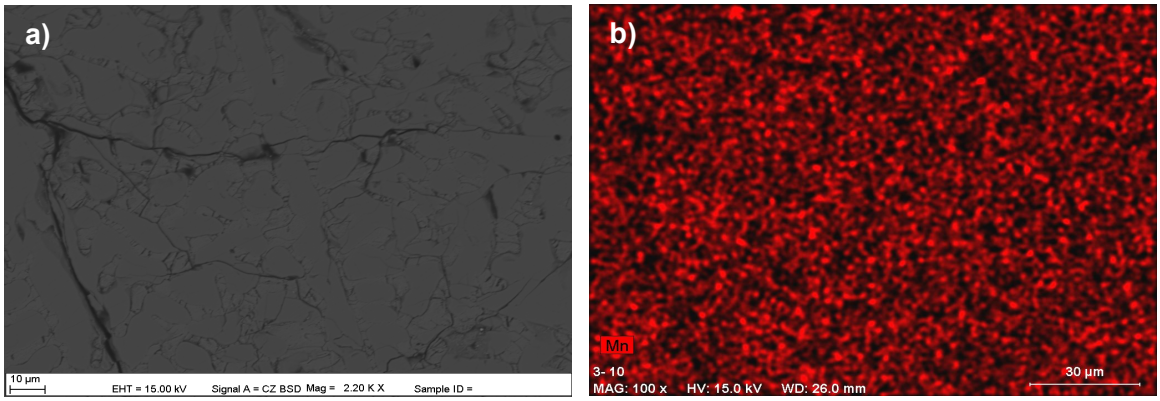


Şekil 36 Mn_xB_{100-x} (x = 30-60) alaşımlarının XRD desenleri

Üretilen yığın MnB örneğinin yapısı ve içerdiği fazların incelenmesi için SEM ve GSE görüntülerinin analiz edilmesi gerekir. Analizlerde örnek yüzeyindeki atom numarası farkından kaynaklanan kontrastın yüzeyin topolojisinden kaynaklanan kontrasttan ayırt edilmesi amacıyla, örnekler öncelikle epoksiye gömülerek parlatma makinesi ile aşamalı olarak parlatıldı. Böylece pürüzsüz yüzeyler elde edildi. Hazırlanan örneklerin resimleri Şekil 37'da gösterilmektedir. Yığın MnB örneğinin GSE görüntüsü ve aynı bölgeden alınmış EDS haritalaması ise Şekil 38'de verilmektedir. Örneklerin homojen olduğu GSE görüntüsünden ve Mn elementinin haritalamada eşit dağılımından anlaşılmaktadır. Hafif B elementi SEM'de sayılamadığı için haritalamasını yapmak mümkün değildir.



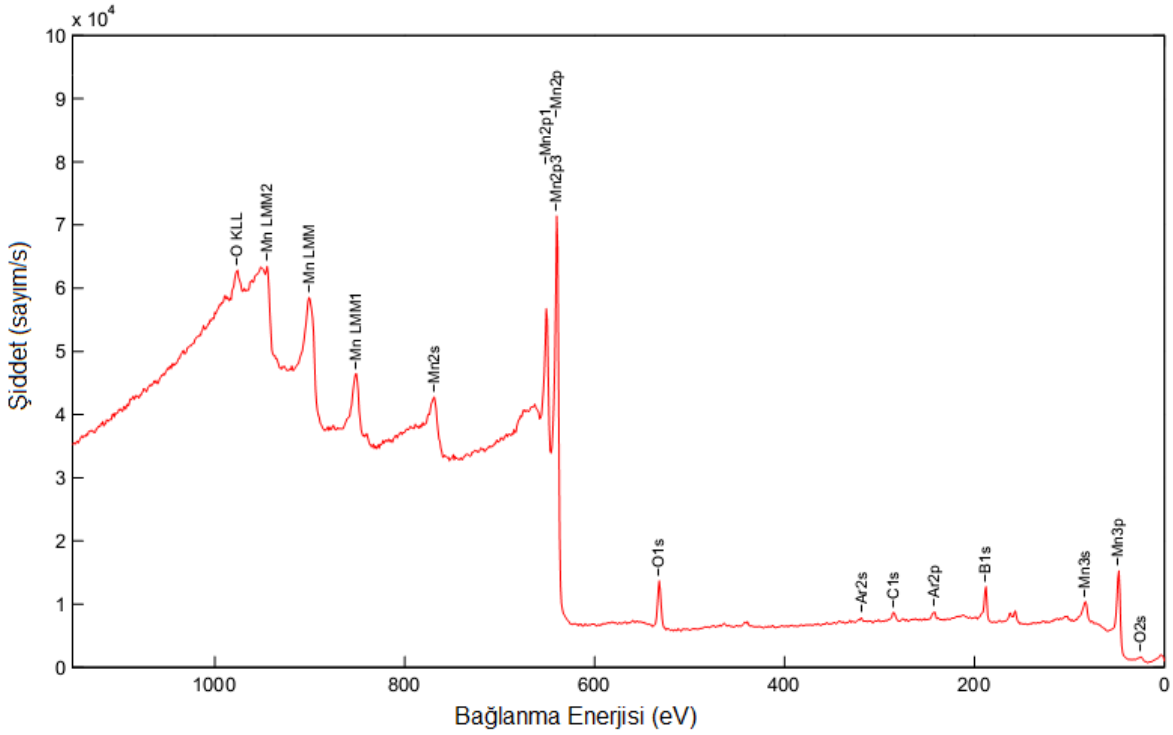
Şekil 37 SEM analizi için epoksiye gömülerek parlatılan örnekler



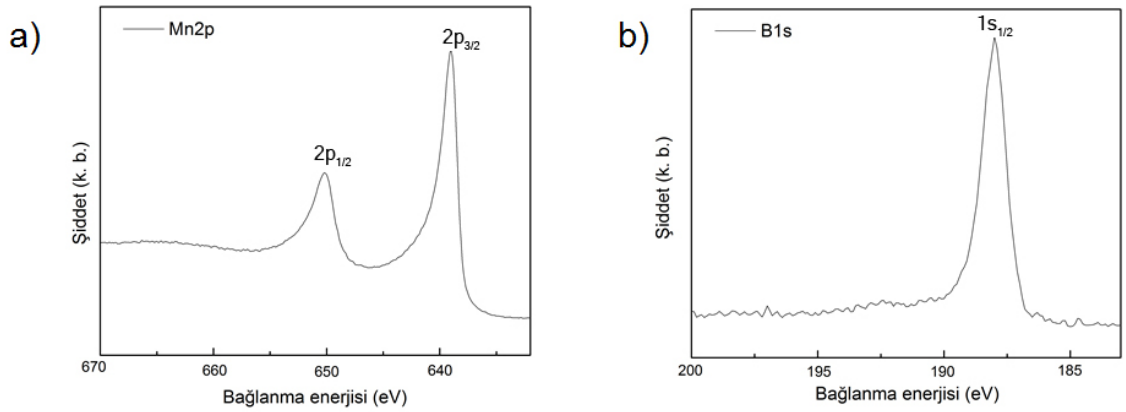
Şekil 38 Yığın MnB örneğin aynı bölgeden alınmış a) GSE b) EDS görüntüleri

Örneklerde atomik kompozisyonunun belirlenmesi için XPS ölçümleri yapıldı. Öncelikle örnekler arasından seçilen $Mn_{30}B_{70}$ ve $Mn_{55}B_{45}$ parçalarının yüzeyleri argon iyonu aşındırması ile temizlendi. Ardından 10 kez üst üste yapılan taramalar alınarak Kesim 3.2.2'de bahsedilen Multipak yazılımı ile örneklerin atomik kompozisyonu belirlendi. Sonuçlar $Mn_{30}B_{70}$ örneğinin $Mn_{27,3}B_{72,7}$ ve $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin ise $Mn_{48,2}B_{51,8}$ atomik yüzdelerine sahip olduğunu gösterdi. $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin genel tarama XPS spektrumu Şekil 39'da, Mn ve B için ayrıntılı tarama sonuçları ise Şekil 40'ta gösterilmektedir. Ayrıntılı tarama sonucunda $Mn2p_{3/2}$ düzeyinin bağlanma enerjisi 638,8 eV olarak hesaplandı. Bu değer literatürde metalik Mn'ye karşılık gelmektedir [131]. Ayrıca $Mn2p_{3/2}$ pikinin asimetrik şekli ve

Δ2p'nin 10,8 eV'luk değeri, Mn'nin örnekte metalik halde bulunduğunu kanıtlamaktadır [132].



Şekil 39 $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin genel XPS spektrumu



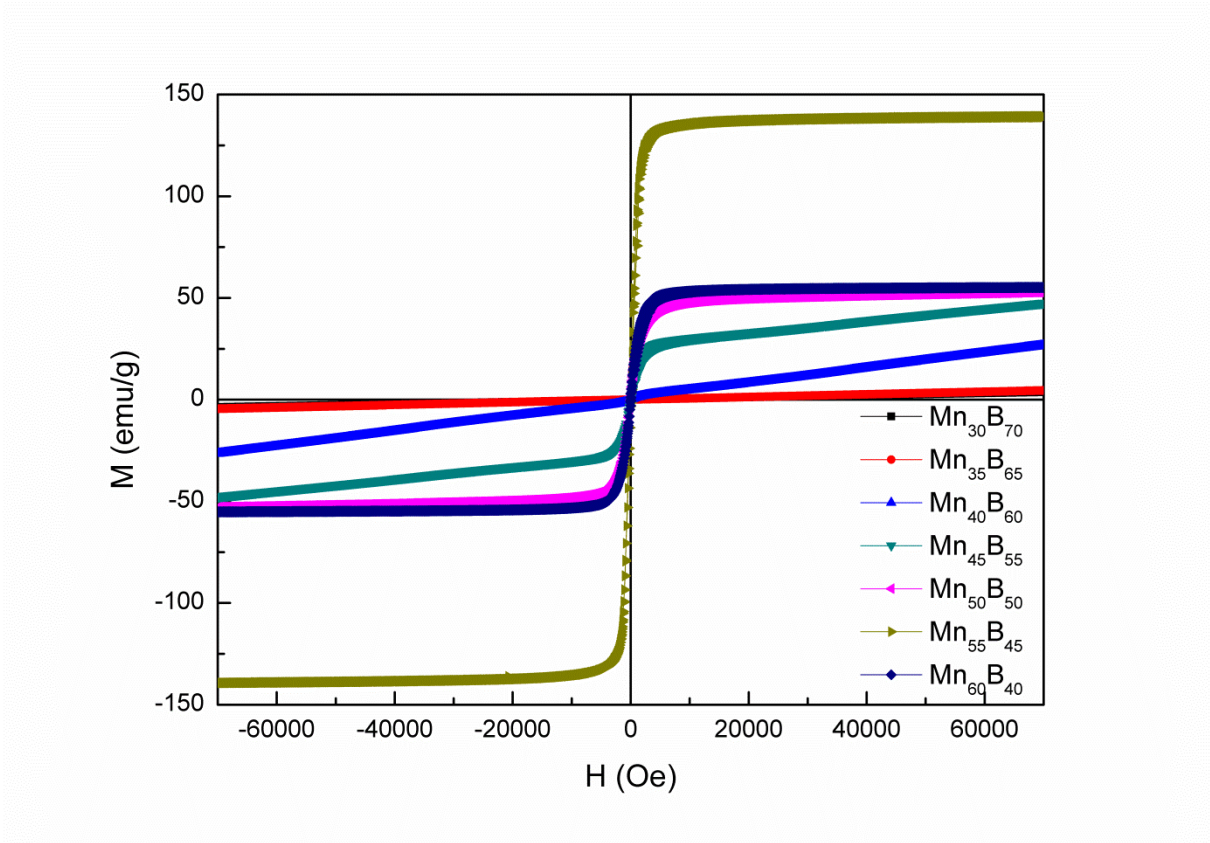
Şekil 40 a) Mn 2p ve b) B 1s'in XPS spektrumları

5.2.2. Manyetik Özellikler

Hazırlanan Mn_xB_{100-x} alaşımların 300 K sıcaklığında ölçülen M(H) eğrileri Şekil 41'de gösterilmektedir. Örneklerde x'in değeri 30'dan 55'e değiştikçe, doyum mıknatıslanmasının 3,5'den 130 emu/g'a arttığı belirlendi. $Mn_{55}B_{45}$ atomik

kompozisyona sahip alaşımın 130 emu/g değerinde yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlendi. MnB'un yığın yoğunluğu kullanılarak yapılan hesaplamalar, bu değerin 839 G'lık hacimsel mıknatıslanmaya karşılık geldiğini gösterdi. Bu değer literatürde elde edilen en yüksek değer olan 739 G'dan %13 kadar fazla, CRC el kitabındaki belirtilen değerden (150 G) ise %82 fazladır [117,114].

$Mn_{55}B_{45}$ örneği yapısal analizler ile belirlendiği gibi ortorombik MnB yapısında olduğu için, yüksek mıknatıslanmaya sahip olması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca YFT yöntemi ile yığın MnB alaşımının mutlak sıcaklıkta 158 emu/g mıknatıslanmaya sahip olduğu hesaplanmıştı. Isıl etkilerin manyetik momentleri 300 K'de az da olsa rastgele yöneltmesinden dolayı, 300 K sıcaklığında mıknatıslanmanın deneysel olarak 130 emu/g ölçülmesi hesaplanan teorik değer ile uyum içindedir. Tüm alaşımların beklendiği şekilde neredeyse sıfır koerziviteye sahip olduğu belirlendi. Alaşımda Mn miktarı daha da arttırıldığında ise ($Mn_{60}B_{40}$) doyum mıknatıslanmasının tekrar 50 emu/g değerine azaldığı saptandı.



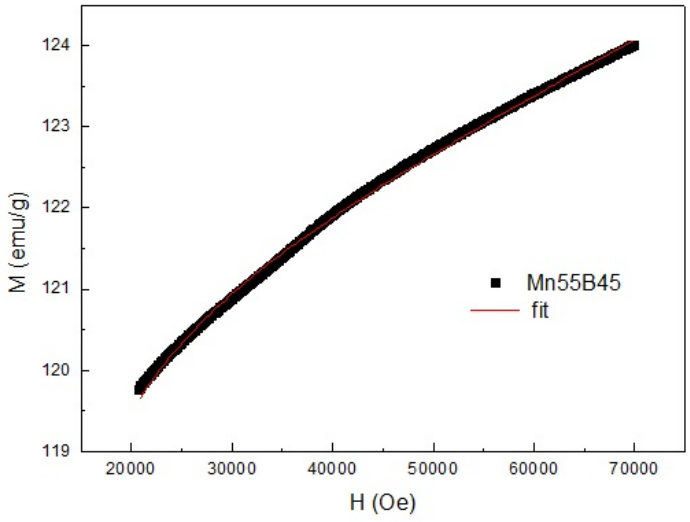
Şekil 41 Mn_xB_{100-x} alaşımların 300 K M(H) eğrileri

Ferromanyetik malzemeler yüksek manyetik alan uygulandığında, tüm mümkün domain duvarı yer değiştirmelerinin tamamlandığı doyum durumlarına ulaşırlar. Bu durumda malzemenin mıknatıslanması uygulanan alana neredeyse paralel hale gelir. Bu olay teorik olarak "Doyum Mıknatıslanmasına Yaklaşma Yasası" ile açıklanır [133];

$$M = M_0\left(1 - \frac{A}{H^2}\right) + \chi H; A = \frac{4K^2}{15M_o^2}$$

Bu eşitlikte M_0 doyum mıknatıslanmasını, A anizotropi sabiti K'ya bağlı bir sabiti ve χ yüksek alan duygunluğunu temsil eder. Bu eşitlik kullanılarak M(H) eğrilerinin yüksek alan kesimine uyuşum yapılması ile ferromanyetik malzemenin anizotropi değeri hesaplanabilir.

En yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlenen $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin anizotropi sabiti, M(H) eğrisinin 1. yüksek alan bölgesi doyuma ulaşma eşitliğine uyuşum yapılarak 517x10^3 erg/g değerinde hesaplandı (Şekil 42). Yığın MnB yapısının yoğunluğu olan 6,45 g/cm^3 değeri kullanılarak anizotropi sabiti 3,3 Merg/cm^3 olarak hesaplandı [114]. Bu değer ferromanyetik 3d metallerinden Fe (0,48 Merg/cm^3) ve Co'ın (4,1 Merg/cm^3) manyetik anizotropi sabitlerinin tam arasında bir değerdir. Oda sıcaklığında 130 emu/g'lık yüksek doyum mıknatıslanmasına ve düşük manyetik anizotropiye sahip olduğu belirlenen örneğin, nanokompozit mıknatıslarda yumuşak manyetik faz olarak kullanım potansiyeli deneysel olarak da doğrulanmıştır.

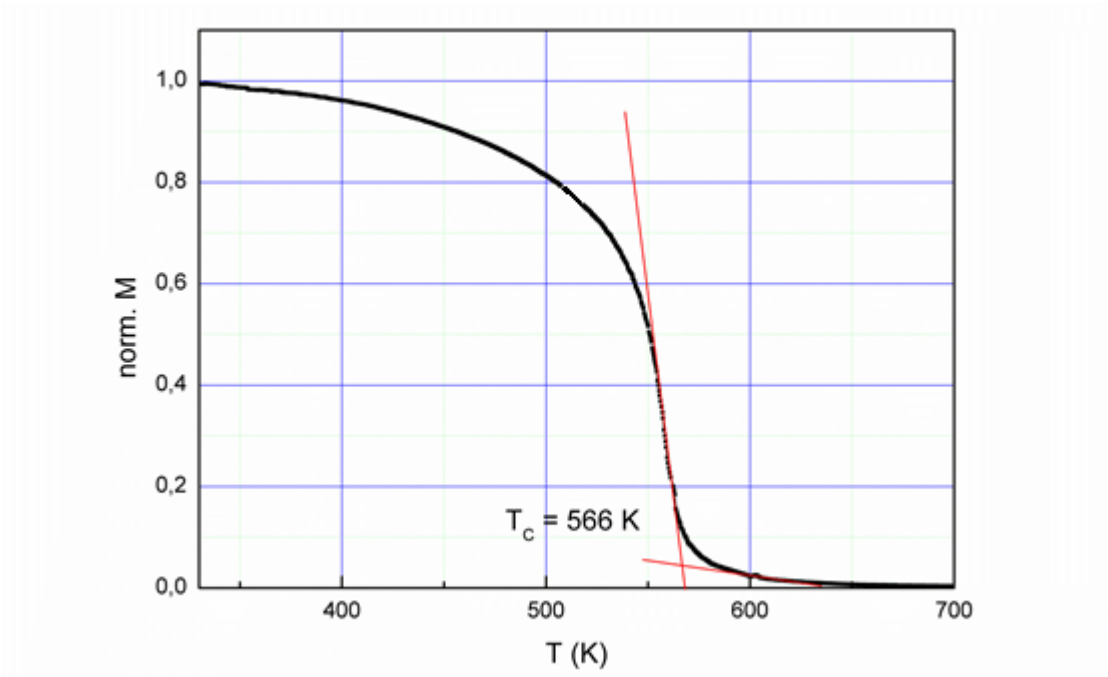


Şekil 42 $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin M(H) eğrisinin 1. yüksek alan bölgesi ve doyuma yaklaşma yasası uyuşum eğrisi

$Mn_{55}B_{45}$ örneğinin ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçtiği sıcaklık olan Curie sıcaklığı M(T) ölçümü ile belirlendi. Ölçüm Şekil 43'te görüldüğü gibi, 500 Oe dış alan varlığında ve 300-700 K sıcaklık aralığında yapıldı. Manyetik faz geçiş bölgesi doğrusal fonksiyona uyuşum yapılarak Curie sıcaklığı deneysel olarak 566 K bulundu. Bu değer ve YFT hesaplamaları ile belirlenen 0 K manyetizasyon değeri kullanılarak;

$$\frac{M_s}{M_{0K}} = tanh\frac{(M_s/M_{0K})}{(T/T_C)}$$

eşitliğinden örneklerin oda sıcaklığı doyum mıknatıslanması hesaplanabilir. Burada M_{0K}, 0 K sıcaklığındaki doyum mıknatıslanmasıdır [115]. Eşitlikten yığın MnB'nin oda sıcaklığı doyum mıknatıslanması 149 emu/g olarak hesaplandı. Deneysel olarak ise doyum mıknatıslanması 130 emu/g olarak ölçülmüştü. Sonuç olarak yapılan hesaplama, literatürden daha yüksek ölçülen oda sıcaklığı doyum mıknatıslanması değerini teorik olarak desteklemektedir.



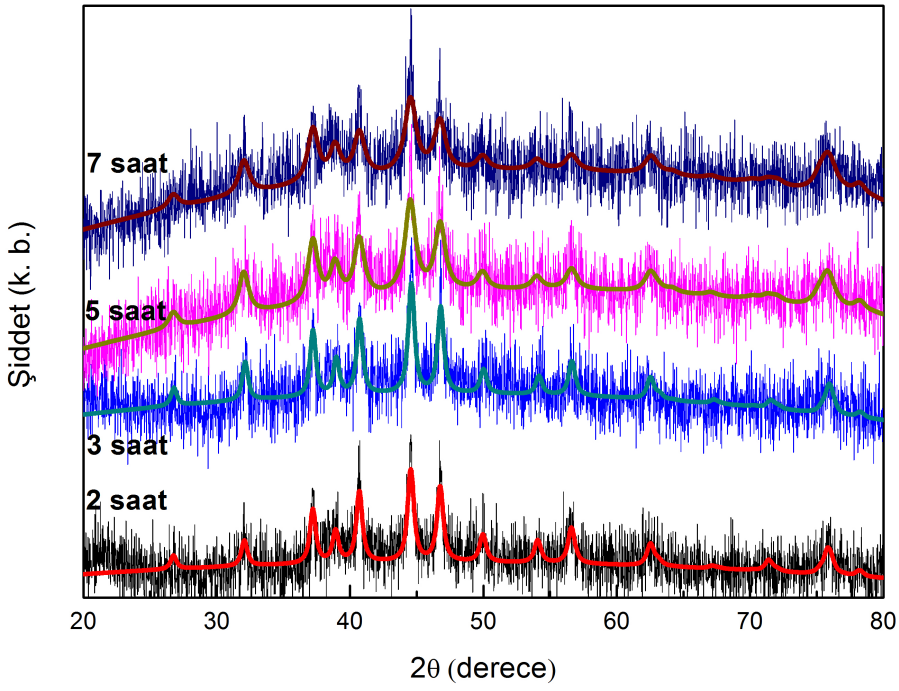
Şekil 43 $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin M(T) eğrisi

5.3. MnB Nanoparçacıklarının Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özellikleri

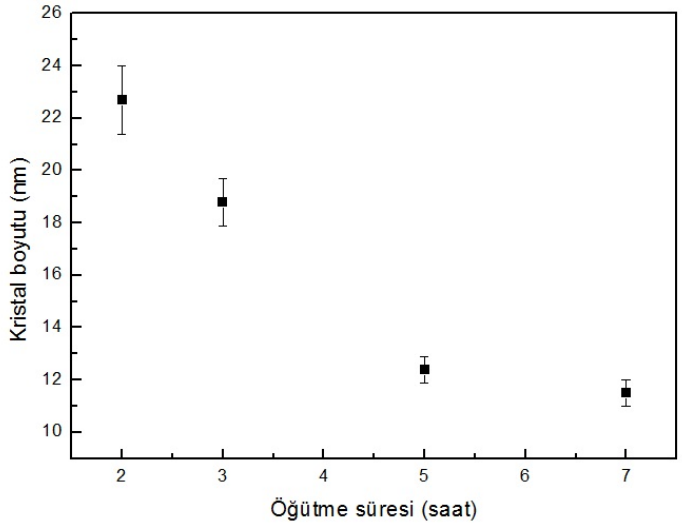
MnB nanoparçacıklarının üretiminde, tek fazlı ortorombik MnB kristal yapısında olduğu ve 130 emu/g'lık yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlenen $Mn_{55}B_{45}$ örneği öncül malzeme olarak kullanıldı. $Mn_{55}B_{45}$ örneği detayları Bölüm 3'te anlatılan kuru öğütme tekniği kullanılarak nanobüyüklüğe indirildi. Öğütme hızı 400 rpm ve bilye:malzeme kütle oranı 15:1 olarak ayarlandı. Öğütme işlemi 2, 3, 5 ve 7 saat süreler boyunca tekrarlanarak MnB nanoparçacıkları üretildi.

5.3.1. Yapısal Özellikler

2, 3, 5 ve 7 saat süreler boyunca öğütülen örneklerin XRD desenleri Şekil 44'te gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, örnekler tek fazlı MnB yapısını korurken kristalit büyüklükleri azalmaktadır. Kristalit büyüklüğünün öğütme süresi ile değişimi ise Şekil 45'te gösterilmektedir. Rietveld analizi sonucu MnB nanoparçacıkların kristalit büyüklüklerinin 22 nm'den 11 nm büyüklüğüne kadar kontrol edilebildiği belirlendi. Tüm arıtımlarda $R_w<15.0$ and $\sigma<2.0$ koşulunun sağlandığı belirlendi.

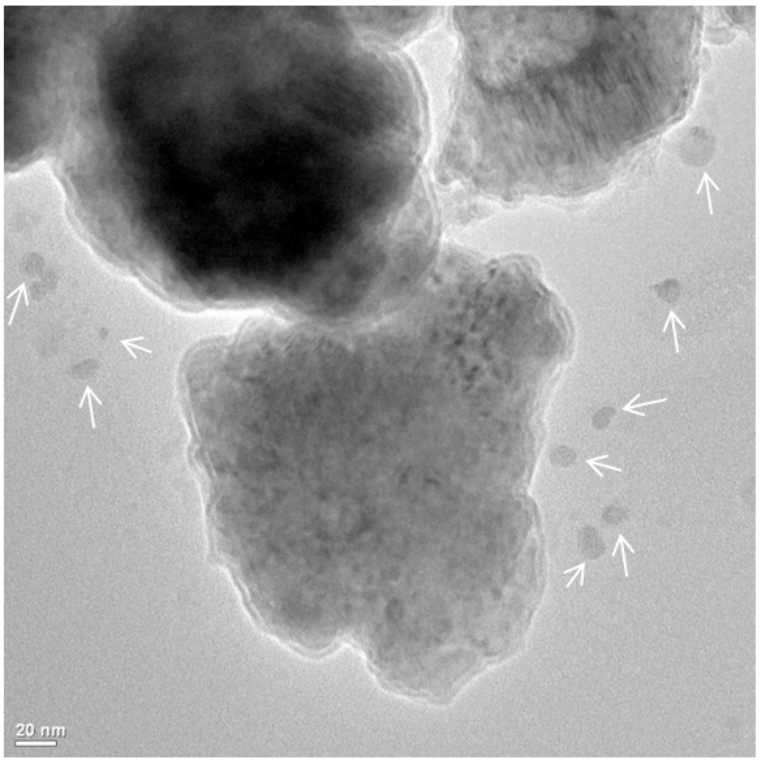


Şekil 44 Öğütülen (2, 3, 5 ve 7 saat) MnB örneklerin XRD desenleri



Şekil 45 Öğütülen MnB örneklerin kristalit büyüklükleri

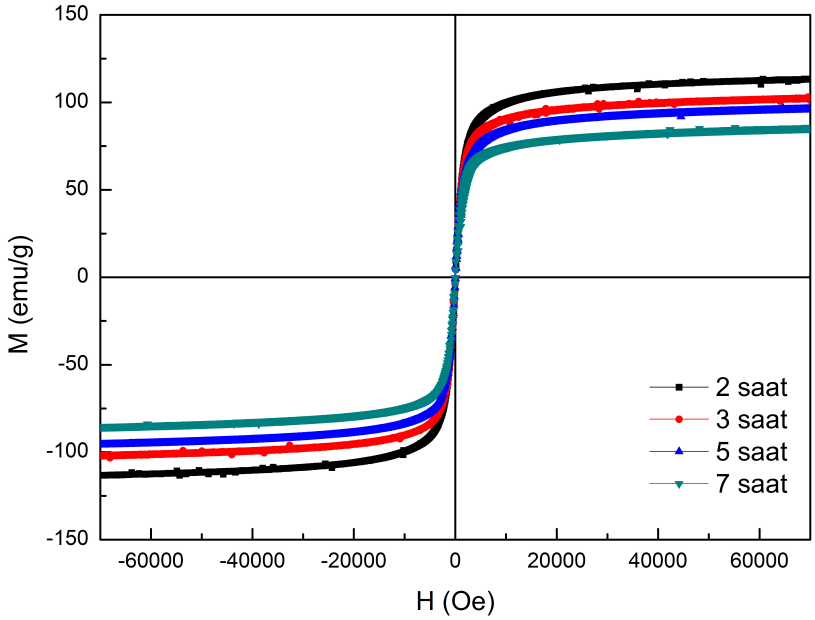
7 saat süre ile öğütülen MnB örneğin TEM görüntüsü ise Şekil 46'da gösterilmektedir. Örneklerin bir kısmı topaklanmış olmasına rağmen, bazılarının nanobüyüklükte parçalar halinde grid üzerine dağıldığı görülmektedir. Bu bölgeler resimde okla gösterilmektedir.



Şekil 46 7 saat süre ile öğütülen MnB örneğin TEM görüntüsü

5.3.2. Manyetik Özellikler

Öğütme sonrası elde edilen örneklerin 300 K sıcaklığında ölçülen M(H) eğrileri Şekil 47'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde, örneklerin neredeyse sıfır koerziviteye sahip oldukları ve azalan kristalit büyüklüğü ile doyum mıknatıslanmasının da azaldığı görülmektedir.

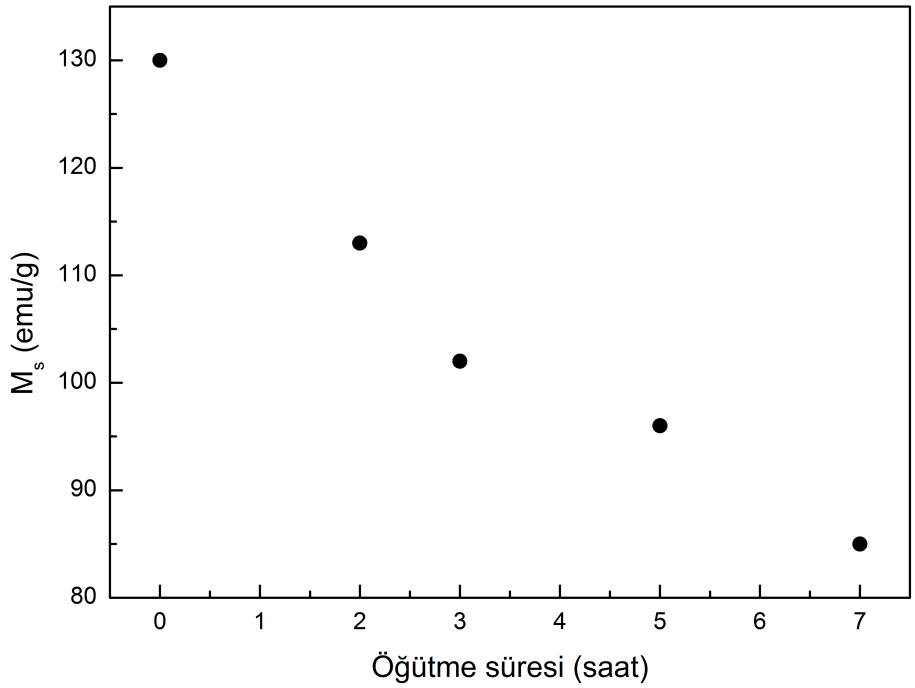


Şekil 47 Öğütülen MnB örneklerin 300 K sıcaklığında ölçülen M(H) eğrileri

Artan öğütme süresi ile örneklerin doyum manyetizasyonunun 130 emu/g'dan 85 emu/g değerine azaldığı belirlendi (Şekil 48). Parçacık büyüklüğünün azalması ile yüzey alanı artar ve buna bağlı olarak yüzeydeki spin sayısı da artar. Bu yüzey spinlerinin düzensizliğinden dolayı, artan öğütme süresi ile M_s değerinin azalması nanomıknatıslarda genellikle gözlenen bir sonuçtur [134-136]. Ayrıca parçacık büyüklüğünün azalması parçacık yüzeylerinin reaktivitesinin artmasına ve nanoparçacık yüzeylerinde ölü bir oksit tabakasının oluşmasına neden olabilir. Bu ölü tabaka da örnekte toplam manyetik moment değerinin azalmasına, dolayısıyla da doyum mıknatıslanmasının azalmasına neden olur [137]. Son olarak ise, literatürde öğütme süresinin artması ile ara yüzeylerdeki yapısal düzensizliklerin artmasının doyum mıknatıslanmasını azalttığı gözlenmiştir [138]. Bu nedenlerden dolayı örneklerde artan öğütme süresi ile doyum mıknatıslanmasının yığın değeri ile karşılaştırıldığında azalması beklenen bir sonuçtur.

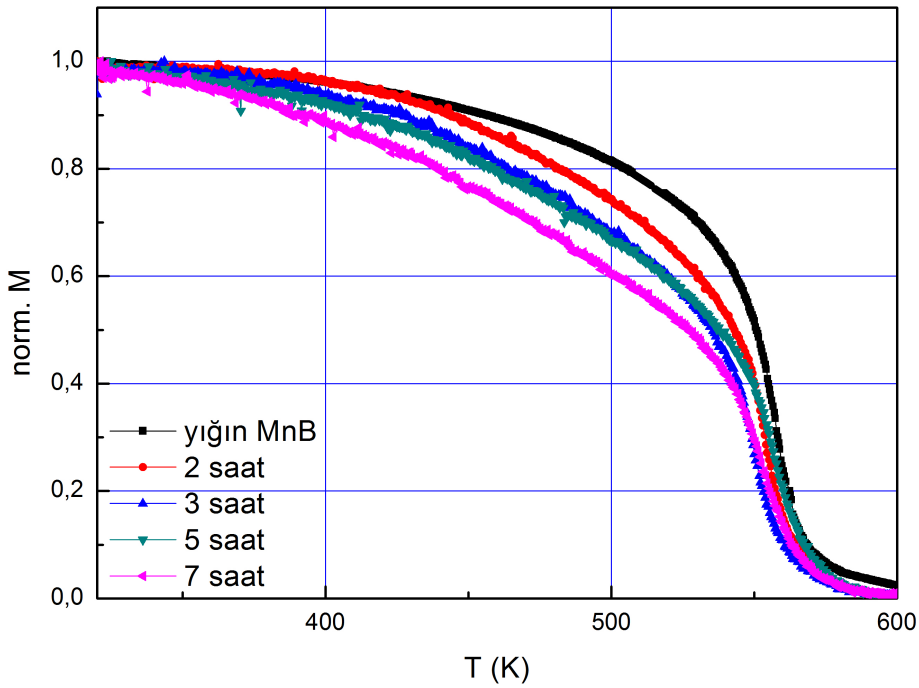
Yığın halde yumuşak manyetik özellik gösteren ve neredeyse sıfır koerziviteye sahip olan MnB'nin öğütme ile koerzivitesinde belirgin bir değişme olmadığı

gözlendi. Bunun nedeni deneylerde çok düşük alanlarda örneklerin koerzivitesindeki değişimin yeterince hassas ölçülmemesidir. Örneğin Ghesiari ve ark. yumuşak manyetik özellik gösteren FeNi alaşımında artan öğütme hızı ile örneklerin koerzivitelerinin 13 Oe'den 1,5 Oe'ye azaldığını raporlamışlardır. Yumuşak manyetik MnB alaşımında da koervizitedeki bu denli küçük değişimlerin ölçülebilmesi için VSM'nin ultra düşük alan opsiyonunun (VSM ultra-low field option) kullanılması gerekir [139].



Şekil 48 M_s'in öğütme süresine bağlı değişimi

Mıknatıslarda ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı olarak bilinen Curie sıcaklığının (T_C) belirlenmesi, mıknatısın çalışma aralığının belirlenmesi açısından önemlidir. Bu amaçla parçacık büyüklüğünün T_C'ye etkisi, M(T) ölçümleri ile belirlendi. Ölçüm sonuçları Şekil 49'da gösterilmektedir. Ölçümler 320 – 600 K sıcaklık aralığında ve 500 Oe değerinde DC dış manyetik alan varlığında gerçekleştirildi. Artan öğütme süresi ile T_C değerinde belirgin bir değişme olmadığı gözlendi. Bu sonuç, nanobüyüklükte örneklerin hala yüksek Curie sıcaklığına sahip olduğunu kanıtladığından, kalıcı mıknatıslarda yumuşak manyetik faz olarak kullanım için MnB nanoparçacıklarının uygun adaylar olduğunu gösterir.



Şekil 49 Yığın ve öğütülen MnB örneklerin M(T) eğrileri

5.4. MnB Nanoparçacıklarının Sonokimyasal Yöntemle Sentezlenmesi

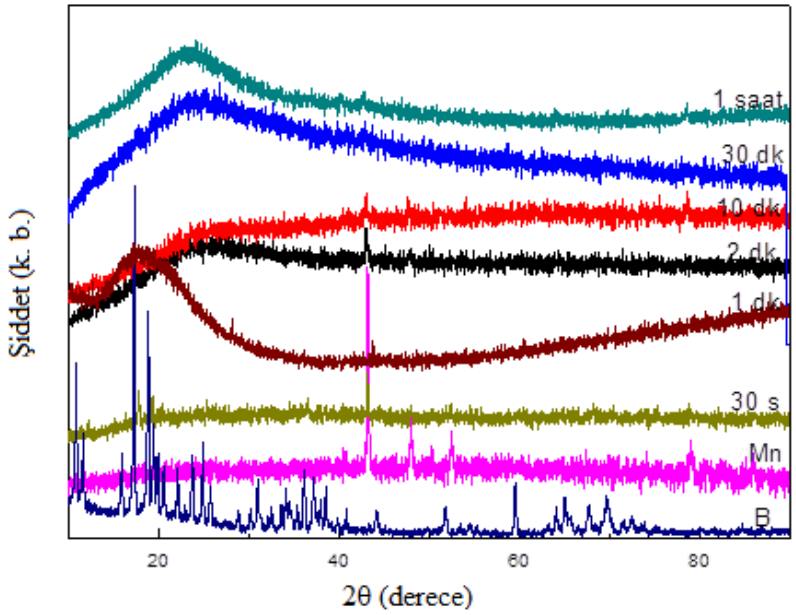
Sonokimyasal yöntem dar parçacık büyüklüğüne sahip MnB nanoparçacıklarının hazırlanması amacıyla tercih edildi. Deneyde öncül malzeme olarak yüksek saflıkta Mn (99,9%, Aldrich) ve B (99,9%, Aldrich) tozları 1:1 atomik oranı elde edilecek şekilde tartılarak kullanıldı. Çözeltinin hazırlanması için sıvı olarak triethylenetetramine (TETA) seçildi. Sistemde anten frekansı 20 kHz ve aktarılan güç 50 W seçildi. Sonikasyon işlemi Sonics Vibracell sonikatör ile 30 s, 1, 2, 10, 30 dk ve 1 saat süre ile azot gazı akışı altında gerçekleştirildi. 1 saat süreyle sonikasyon uygulanan örneğe 800 ºC sıcaklıklarda 1 saat forming gaz (%95Ar+%5H_2) atmosferi altında ısıl işlem uygulandı.

5.4.1. Örneklerin Yapısal Analizi

5.4.1.1. XRD Analizleri

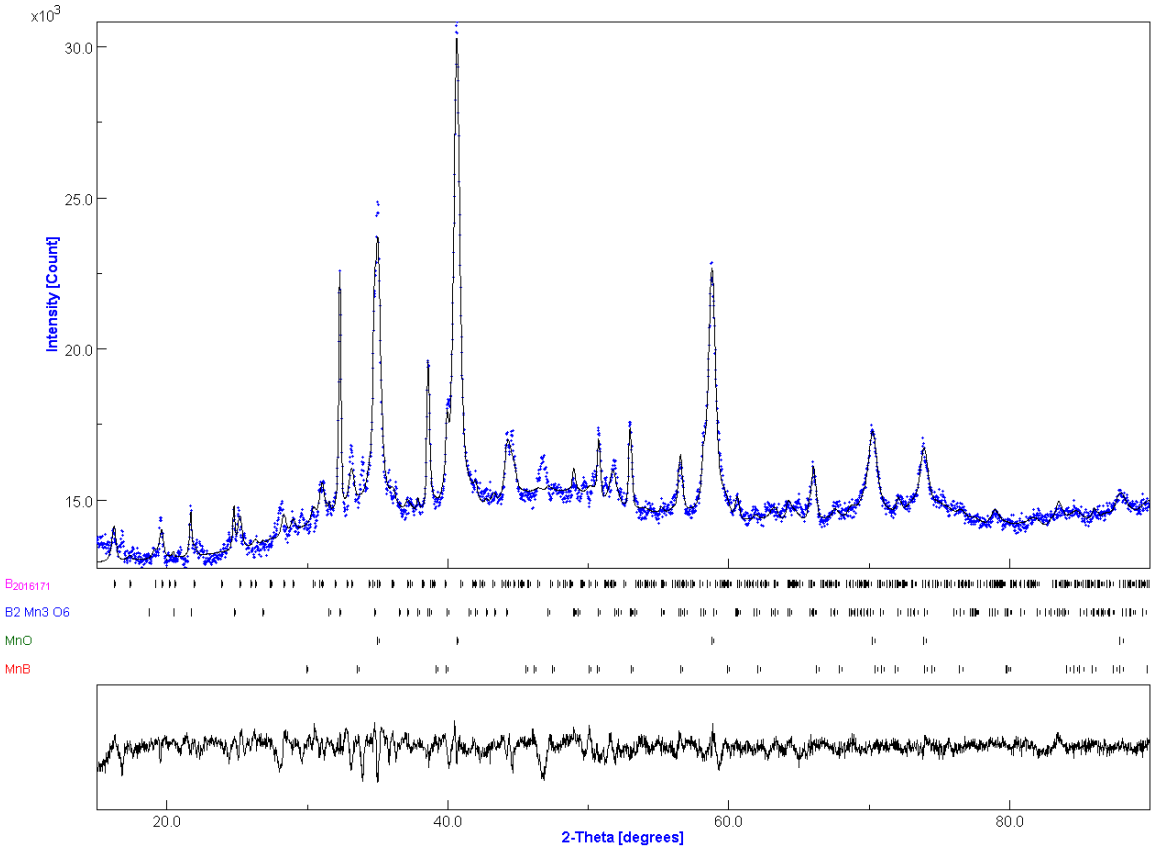
Şekil 50'de faklı sürelerde sonikasyon işlemi uygulanmış örneklerin XRD desenleri verilmiştir. Şekilde, kullanılan öncül malzemeler olan Mn ve B tozlarının kırınım desenleri, sonuçların karşılaştırılması için referans olarak gösterilmektedir. Sonikasyon işlemi sonrası tüm örneklerde, Mn'nın ana pikinin şiddetinin artan sonikasyon süresine bağlı olarak azaldığı gözlendi. Pikin yarı-genişliğinin ise artan sonikasyon işlemi ile arttığı belirlendi. Bu sonuç, sonikasyon işleminin Mn'nin parçacık büyüklüğünü küçülttüğünün bir kanıtıdır. Parçacık büyüklüğünün Scherrer

formülü ile hesaplanması mümkün olsa da, ölçümlerdeki yüksek gürültü seviyesi nedeniyle parçacık büyüklükleri dinamik ışık saçılması metoduyla belirlendi. Ölçümlerde gürültünün nedeni, tutucunun düşük açılarda daha belirgin olan amorf sinyali ve artan sonikasyon işleminin kristal tozların amorf yapıya gitmesine neden olmasıdır [140,141]. B öncül malzemesinin kırınım piklerinin örneklerde gözlenememesinin nedeni, B'nin atomik saçılma faktörünün Mn'ye göre çok küçük olmasından ve Cu K_α radyasyonu için manganın kütlece güç yitirim katsayısının büyük olmasından kaynaklanmaktadır [142].



Şekil 50 Farklı sürelerle sonikasyon uygulanan örneklerin ve öncül malzemelerin (Mn ve B) XRD desenleri

1 saat süreyle sonikasyon işlemine maruz bırakılan örnek, 800 °C sıcaklıklarda 1 saat süreyle forming gaz atmosferinde fırınlandı. Isıl işlemin amacı, MnB alaşımının oluşabilmesi için gerekli enerjinin sisteme aktarılmasıdır. Rietveld metodu ile analiz edilen örneğin XRD deseni Şekil 51'de, analiz sonuçları ise Çizelge 3'te gösterilmektedir. Arıtma sonucu sistemde kütlece %48,2 MnB, %19,9 MnO, %7 $B_2Mn_3O_6$ ve % 24,9 B var olduğu hesaplandı.



Şekil 51 800 °C sıcaklıkta fırınlanan örneğin arıtım deseni

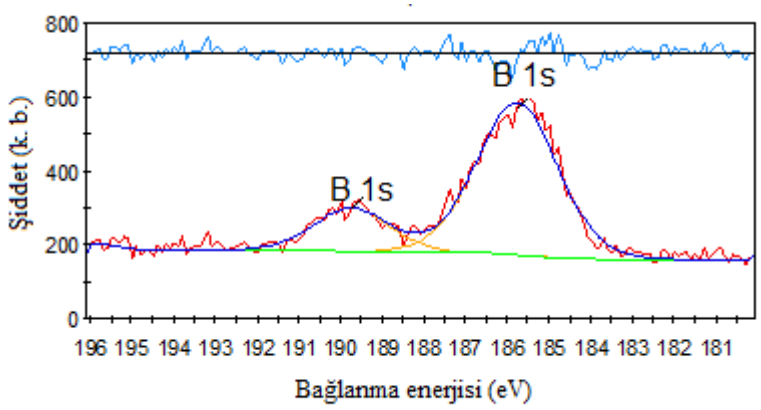
Çizelge 3 Arıtım sonucu sistemde bulunan fazlar ve kütlece yüzdeleri

faz	MnB (rombohedral)	MnO (kübik)	$B_2Mn_3O_6$ (ortorombik)	B (beta-rombohedral)
kütle %	48,2	19,9	7,0	24,9

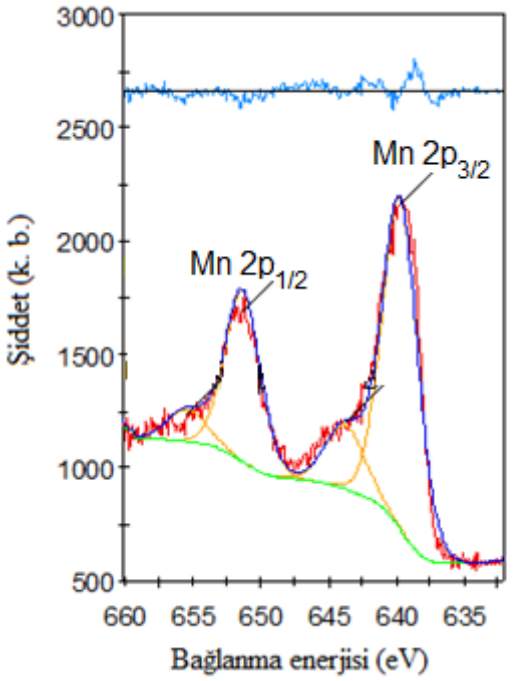
5.4.1.2. XPS Analizleri

1 dakika süreyle sonikasyon yapılan örneğin XPS analizi Şekil 52-54'de gösterilmektedir. Tüm ölçümlerde karbon düzeltmesi yapılmıştır. Yapılan uyuşumlar sonucu sistemde metalik B olduğu belirlendi. Şekil 53'te gösterilen Mn'nin yüksek-çözünürlüklü XPS spektrumu incelendiğinde, ana Mn $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ piklerinin yanında var olan uydu pikler görülmektedir. Bu uydu pikleri arası mesafe 11,7 eV değerindedir ve Mn'ın +2 değerlikli durumuna karşılık gelir. Ayrıca yüksek

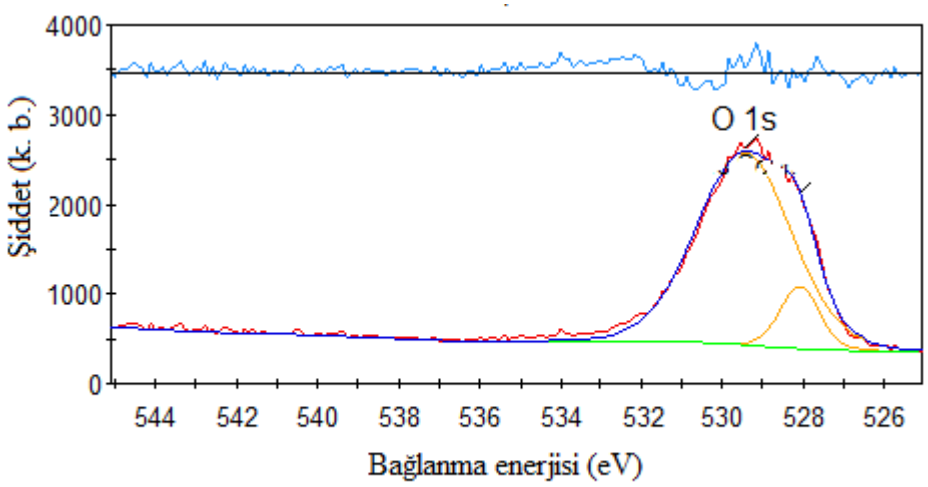
çözünürlüklü taramada O'nun 1s pikinin varlığı (Şekil 54), sistemde metalik Mn'nin yanı sıra MnO'nun varolduğunu kanıtlar.



Şekil 52 B'nin yüksek-çözünürlüklü XPS spektrumu



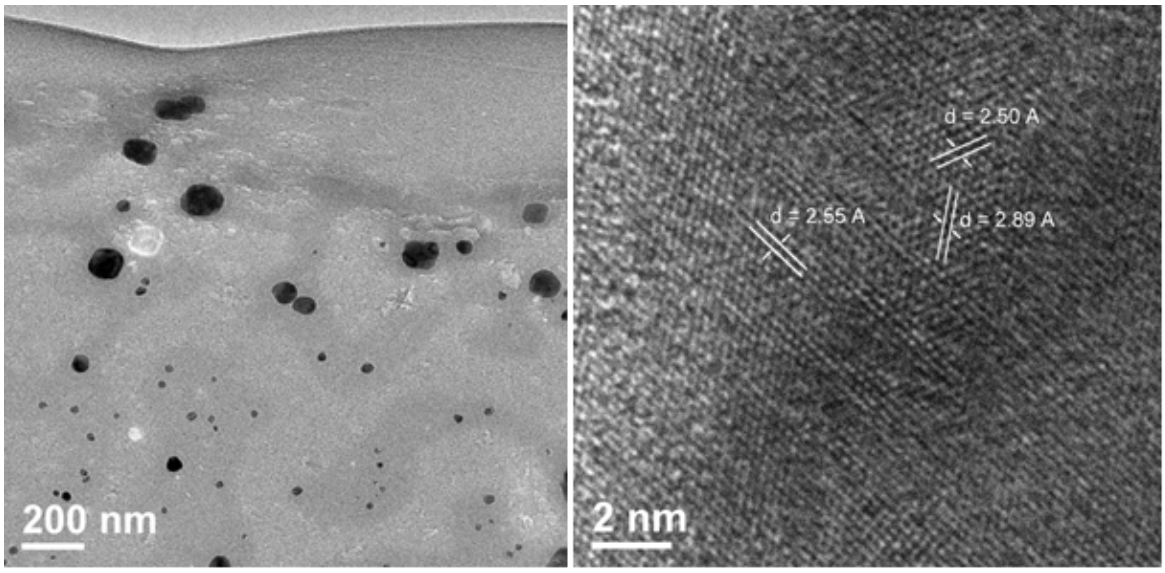
Şekil 53 Mn'nin yüksek-çözünürlüklü XPS spektrumu



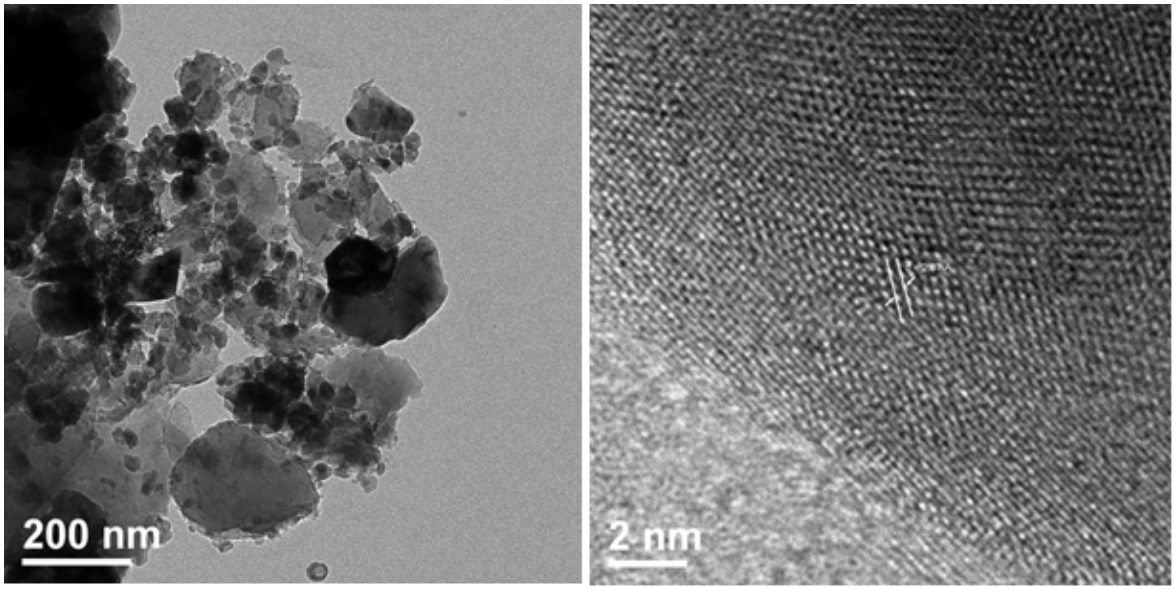
Şekil 54 O'nun yüksek-çözünürlüklü XPS spektrumu

5.4.1.3. TEM Analizleri

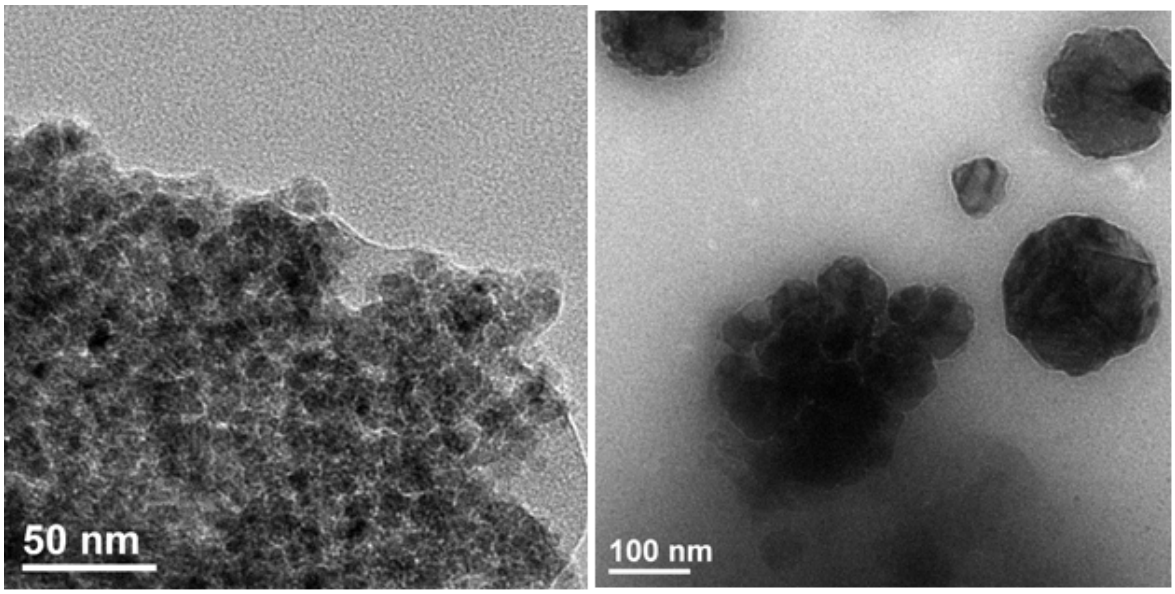
Sonikasyon işlemi sonunda yapının analiz edilmesi için 2 dk, 10 dk, 30 dk ve 1 saat süre işlem görmüş örneklerin TEM ölçümleri gerçekleştirildi. Görüntüler açık kaynak kodlu ImageJ programı kullanılarak analiz edildi. Şekil 55'te 2 dk sonikasyon işlemi uygulanmış örneğin TEM görüntüleri verilmiştir. Parçacıkların geniş bir büyüklük dağılımına sahip olduğu görülmektedir. HRTEM görüntüsü incelendiğinde parçacıkların düzgün bir kristal düzenlenime sahip oldukları söylenebilir. Düzlemler arası mesafeler 2,89 Å, 2,55 Å ve 2,50 Å olarak ölçüldü. Bu mesafeler B kristaline yakın olduğundan, HRTEM görüntüsünün B parçacığından alınmış olması muhtemeldir. Bu sonuç, XRD desenlerinde B piklerinin gözlenmemesinin nedeninin, B'nin sonikasyon sonrası amorfa dönüşmesinden kaynaklanmadığının kanıtıdır.



Şekil 55 2 dk süreyle sonikasyon yapılan örneğin TEM görüntüleri



Şekil 56 10 dk süreyle sonikasyon yapılan örneğin TEM görüntüleri

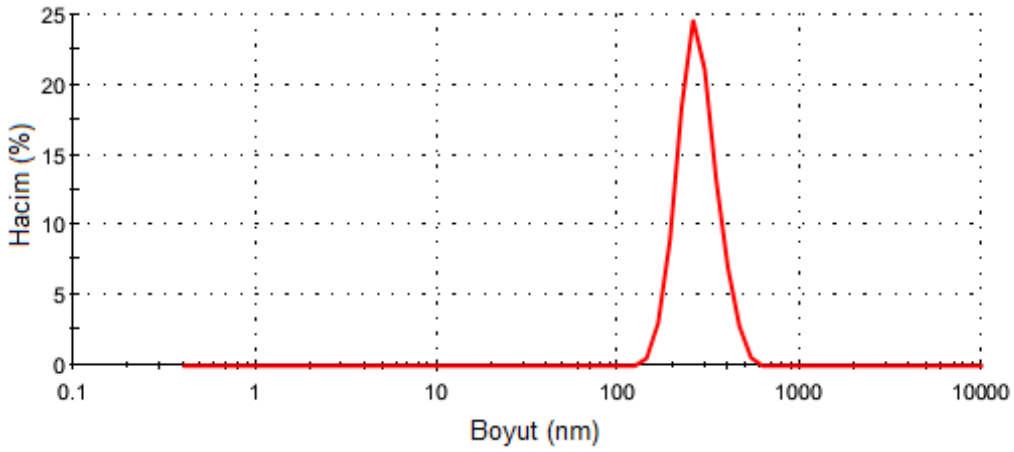


Şekil 57 a) 30 dk b) 1 saat süreyle sonikasyon yapılan örneğin TEM görüntüleri

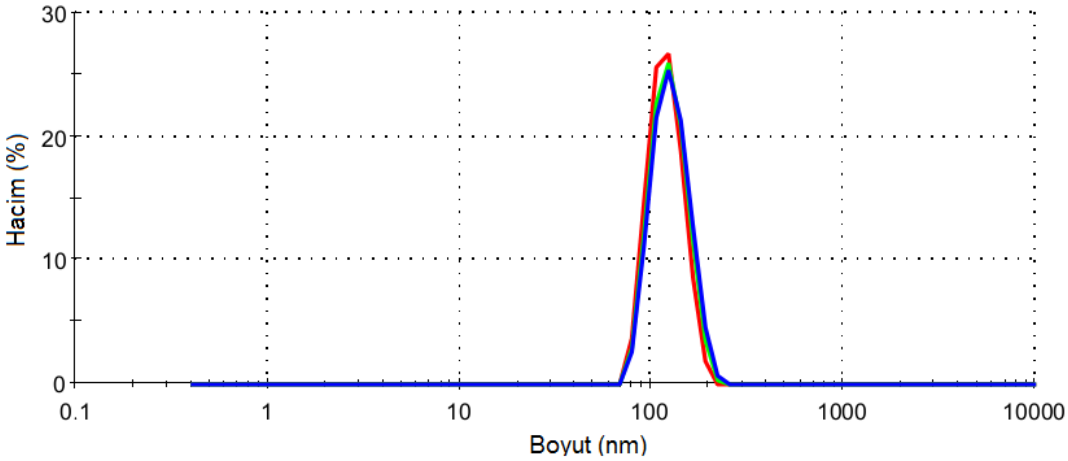
10 dk, 30 dk ve 1 saat sonikasyon işlemine maruz bırakılan örneklerin görüntüleri parçacık büyüklük dağılımlarının yüksek olduğunu göstermektedir (Şekil 56, 57). Sonikasyon işleminde kullanılan ve artık kalan çözücü TEM çözünürlüğünü düşürdüğünden, parçacık büyüklüğü bu görüntülerden hesaplanamadı. Büyüklüğün belirlenmesi amacıyla, deneyin parçacıkların sıvıda koloid olarak asılı olduğu durumda gerçekleştirilebildiği DLS ölçümleri yapıldı.

5.4.1.4. DLS Analizleri

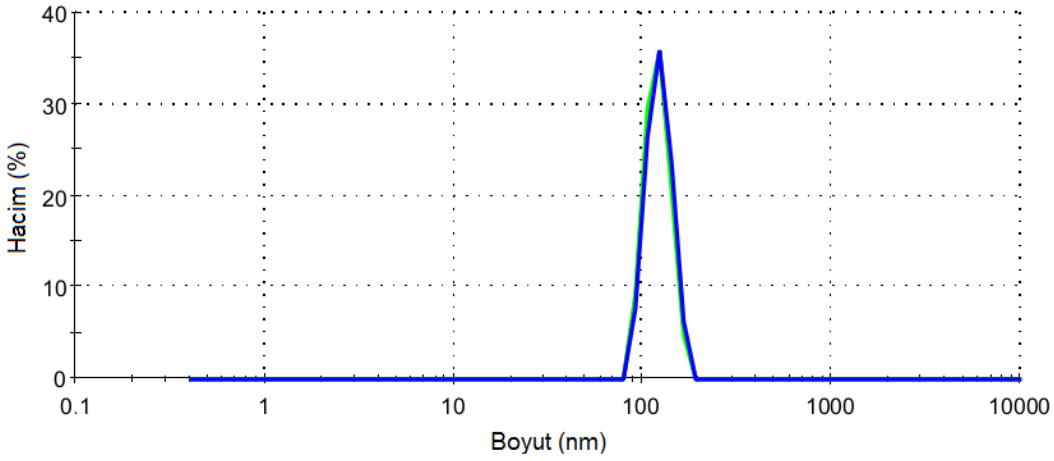
2, 10 ve 30 dakika sonikasyon işlemi uygulanan örneklerin dinamik ışık saçılması ölçümleri Şekil 58-60'da verilmektedir. Parçacık büyüklüklerinin artan sonikasyon süresi ile sırasıyla 276,6 nm, 127,4 nm ve 122,8 nm değerinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 58 2 dk sonikasyon işlemi uygulanan örneklerin DLS sonuçları



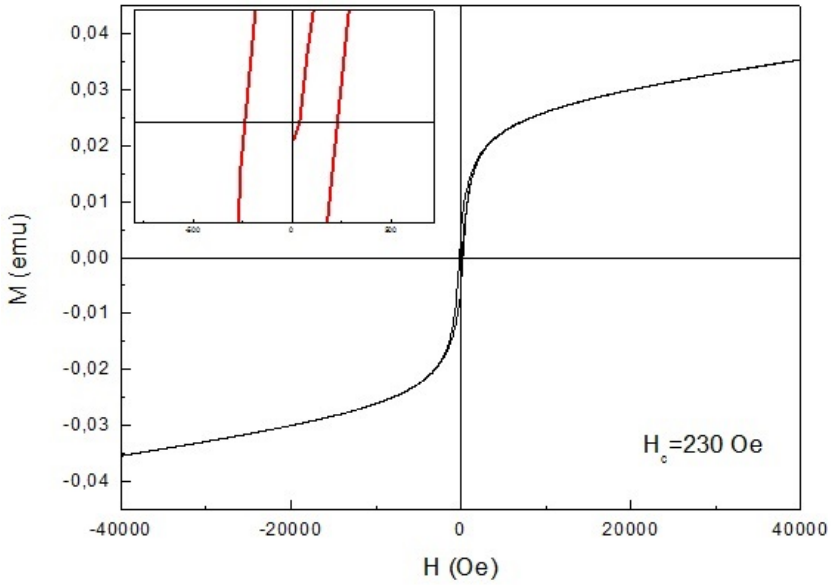
Şekil 59 10 dk sonikasyon işlemi uygulanan örneklerin DLS sonuçları



Şekil 60 30 dk sonikasyon işlemi uygulanan örneklerin DLS sonuçları

5.4.2. Manyetik Özellikler

Şekil 61'de 800 °C sıcaklıkta ve forming gaz atmosferinde 1 saat fırınlanan ve yaklaşık kütlece %50 MnB alaşımın bulunduğu örneğin, M(H) eğrisi verilmiştir. Ölçüm oda sıcaklığında ve ±4T dış magnetik alan değerleri arasında 50 Oe'lik adımlar taranarak yapıldı. Ferromanyetik özellik göstermeyen Mn ve B ile başlanarak sentezlenen bu örneğin, 230 Oe koerziviteye sahip olduğu ve örneğin ferromanyetik özellik gösterdiği belirlendi. Sonuç olarak, sonokimyasal yöntem ile üretilen örneklerin tek fazlı olmadığı ve %48 oranında MnB içerdiği belirlendi.



Şekil 61 800 °C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem uygulanan örneğin 300 K M(H) eğrisi

6. MnBi ALAŞIMI

MnBi alaşımı ilginç manyetik özellikleri, iyi manyeto-optik özelikleri ve karmaşık faz diagramından dolayı uzun süredir araştırmacıların ilgisini çeken bir malzemedir [143-151]. MnBi'nin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren düşük sıcaklık fazı, 628 K sıcaklığında yapısal ve manyetik faz geçişine uğrar [152]. Bu faz yüksek sıcaklık fazı olarak bilinir ve paramanyetik özelliktedir. MnBi düşük sıcaklık fazının anizotoropi sabiti sıvı He sıcaklıklarında negatifken, 100 K'de pozitif olur ve 490 K'de 22 M erg/cm^3'lük maksimum değerine ulaşır. Alaşımın yüksek sıcaklıkta manyetik anizotropi sabiti $Nd_2Fe_{14}B$ mıknatısından bile yüksektir. Bu nedenle

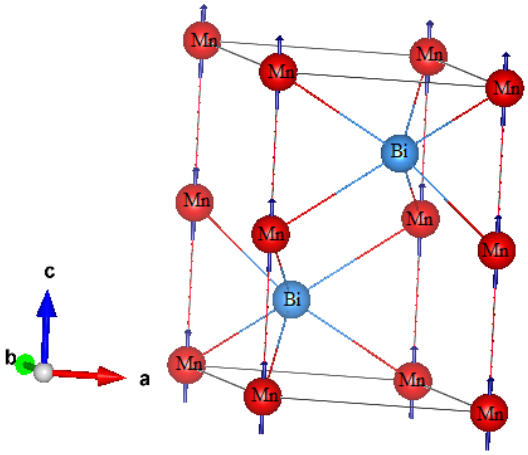
alaşım özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için iyi bir malzemedir. Yığın halde MnBi oda sıcaklığında 75 emu/g doyum mıknatıslanmasına sahiptir ve M(H) eğrisi mükemmel bir kare olarak düşünüldüğünde teorik olarak 17 MGOe'lik $(BH)_{maks}$ çarpanı vardır. Teorik olarak MnBi yapısı iyi manyetik özellikler gösterse de pratikte üretimi oldukça zordur. Bunun bir nedeni Mn ile Bi'nin reaksiyonunun peritektik özellikte olması, diğeri ise Mn'nin kolay oksitlenerek mıknatısın performansını düşürmesidir. Bu sebeplerden dolayı pratikte maksimum enerji çarpanının 10 MGOe değerininden yüksek olması zor görünmektedir. Bu değer MnBi'nin, pazarda geniş yere sahip Alniko ve hekzagonal ferit mıknatıslardan çok daha performanslı olduğunu gösterse de, maksimum enerji çarpanı nadir yer elementi içeren mıknatıslar ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür [153]. Bu nedenle MnBi yapısı tek başına kullanılmaktansa, özellikle değiş-tokuş etkileşimli nanokompozit mıknatıslarda sert manyetik faz olarak kullanılırsa kalıcı mıknatıslanması artırılabilir ve yüksek performanslı yeni nesil bir mıknatısın üretimi mümkün olur [154,155].

Ergime sıcaklıkları birbirinden oldukça farklı olan Mn (1246 °C) ve Bi'yi (271 °C) kullanarak MnBi alaşımını sentezlemek oldukça zor bir iştir. Geçmişte yüksek saflıkta tek fazlı MnBi'un üretimi için hızlı katılaştırma, ark ergitme, ergitme-döndürme, sinterleme gibi pek çok farklı yöntem kullanılmıştır [156-159]. Hiçbir yöntemde tek fazlı MnBi üretimi mümkün olmamıştır. Yapılan en başarılı çalışma, 2013 yılında Rao ve ark. tarafından geleneksel mıknatıs üretim yöntemlerinden döküm-fırınlama ve sıcak sıkıştırma ile yoğunlaştırma yöntemini kullanarak gerçekleştirilmiştir ve %90 oranında tek fazlı yapıya ulaşılmıştır [160,161].

Çalışmada amaç, değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozitlerde kullanılabilecek yüksek performansta sert MnBi nanoparçacıkların üretilmesidir. Bu bölümde öncelikle yığın MnBi yapısı için YFT hesaplamaları yapıldı ve manyetik özellikleri teorik olarak belirlendi. Ardından yığın MnBi örneklerin ark ergitme ve vakumda fırınlama teknikleri ile üretiminin ayrıntılarından ve örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerinden bahsedildi. Bölümün son kesiminde ise, yığın MnBi'un öncül malzeme olarak kullanılmasıyla MnBi nanoparçacıklarının üretim aşamaları ve yapısal ve manyetik özellikleri anlatıldı.

6.1. Yığın MnBi Alaşımının YFT Hesaplamaları

Yığın MnBi alaşımı Şekil 62'de gösterildiği gibi, NiAs tipinde hekzagonal simetriye (P63mc) sahiptir. YFT hesaplamalarında a = 4,309 Å ve c = 6,105 Å değerleri kullanıldı [162]. Ayrıca Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş korelasyon enerjisi kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi.



Şekil 62 NiAs tipindeki MnBi

Spin polarize durumda manyetik özellikler incelendiğinde yapıda Mn atomu başına 3,771 μ_B, Bi atomu başına ise -0,125 μ_B manyetik momentin olduğu hesaplandı. Toplamda ise MnBi birim formulü başına 3,646 μ_B manyetik momentin varlığı hesaplandı. Bu değer MnBi'un yığın yoğunluğu olan 9,37 g/cm^3 değeri kullanılarak hesaplandığında 76,3 emu/g mıknatıslanmaya karşılık gelir. Bu değer neutron kırınımı deneyleri ile elde edilen 3,9 μ_B değeri ile uyum içindedir [163].

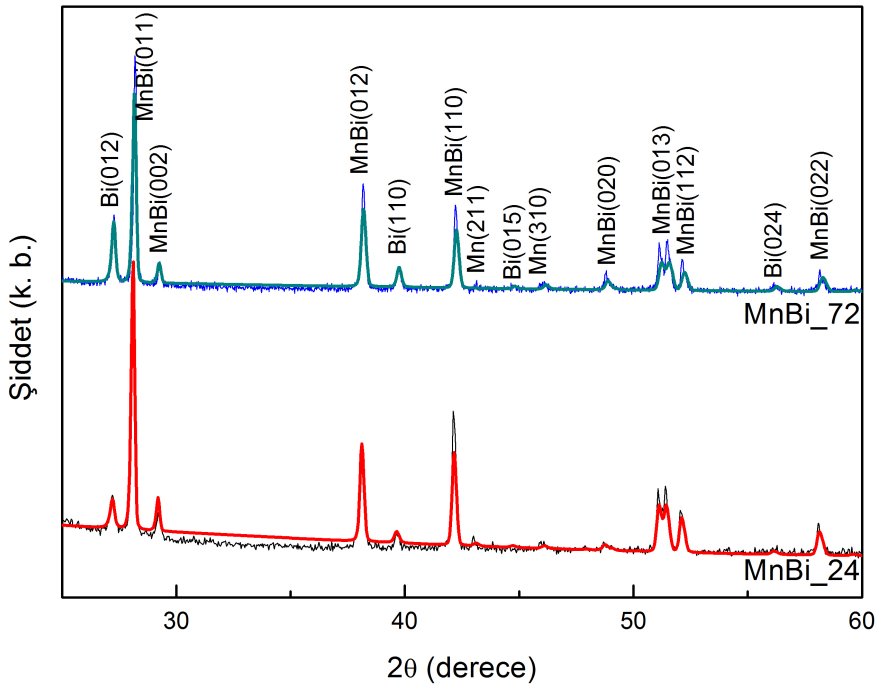
6.2. Yığın MnBi Alaşımının Ark Ergitme Yöntemi ile Üretimi

Yığın MnBi alaşımları Bölüm 3'te ayrıntılarından bahsedildiği şekilde hazırlandı. Deneysel çalışmada, teorik olarak yüksek manyetik anizotropiye sahip olan $Mn_{50}Bi_{50}$ atomik orana sahip alaşımları üzerine yoğunlaşıldı. Ergitme işleminde başlangıç malzemesi olarak saflık yüzdesi %99,9 Mn ve %99,9 Bi parçaları kullanıldı. Ergitme işlemi homojenizasyon için 3 defa tekrarlandı. Ergitme sonrası MnBi düşük sıcaklık fazının elde edilmesi amacıyla örnek, 24 ve 72 saat süre ile

301 °C sıcaklığında yüksek vakumda (<10^{-5} mbar) fırınlandı. Örnekler kolay anlaşılabilirlik için sırasıyla MnBi_24 ve MnBi_72 olarak adlandırıldı.

6.3. Yapısal Özellikler

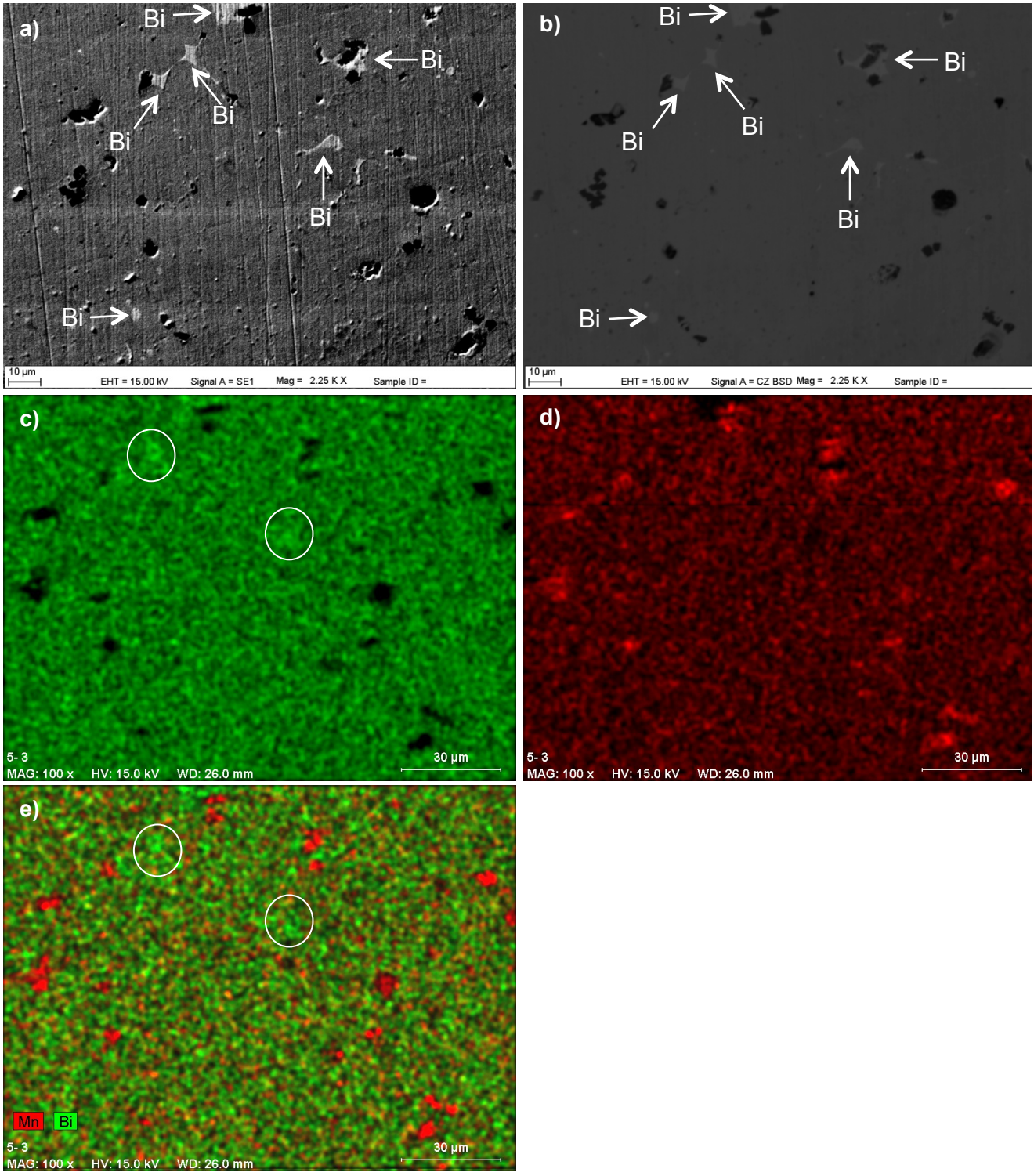
Üretilen MnBi_24 ve MnBi_72 örneklerinin XRD deseni Şekil 63'te verilmektedir. Rietveld analizi sonucunda MnBi_24 örneğinin tek fazlı olmadığı ve örnekte %84 MnBi, %12 Bi ve %4 Mn var olduğu belirlendi. MnBi_72 örneğinde ise elemental Mn'nin neredeyse tamamen kaybolduğu ve örneğin %87 MnBi ve %13 Bi içerdiği belirlendi. Literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında örneğin %87 MnBi içermesi oldukça iyi bir sonuçtur [160,161].



Şekil 63 Yığın MnBi_24 ve MnBi_72 örneklerinin XRD deseni

Yığın MnBi_72 örneğinin SEM, GSE ve EDS görüntüleri Şekil 64'de verilmektedir. SEM görüntüsünde örnek parlatılmasına rağmen çukurlar olduğu gözlendi (Şekil 64a). Bunun nedeni üretim sırasında örnekte hava kabarcıkları oluşmasıdır. Bu nedenle aynı bölgenin Şekil 64e'deki EDS haritalaması incelendiğinde, Mn zengin gibi görünen bölgelerin aslında SEM görüntüsündeki çukurlara denk gelmektedir.

Aynı bölgenin hem SEM hem de GSE görüntüsü incelendiğinde ise açık renkli bölgeler Bi fazına karşı gelmektedir. Bu bölgeler görüntüler üzerinde oklarla gösterilmektedir. Şekil 64c, d ve e'de ise Bi, Mn ve MnBi için EDS görüntüleri verilmektedir. Görüntülerden yapıda deneysel hata sınırlarında Mn ve Bi'nin eşit olarak dağıldığı gürülmektedir. Şekillerde örneğin çoğunluğunu oluşturan orta kontrasta sahip 5 farklı bölgeden noktasal olarak yapılan EDS analizlerinin ortalaması bu bölgelerin $Mn_{52,4}Bi_{47,6}$ atomik yüzdesinde olduğu belirlendi. SEM ve BSE görüntülerinde okla gösterilen açık renkli bölgelerin ise EDS analizi sonucu Bi olduğu anlaşıldı. Bu bölgelerden belirgin şekilde ayırt edilebilenler, Bi ve MnBi için EDS haritalamasında yuvarlak içine alındı. Bu sonuçlar, örneğin %87 MnBi ve %13 Bi içerdiğini belirlediğimiz XRD sonuçları analizi ile uyum içindedir.

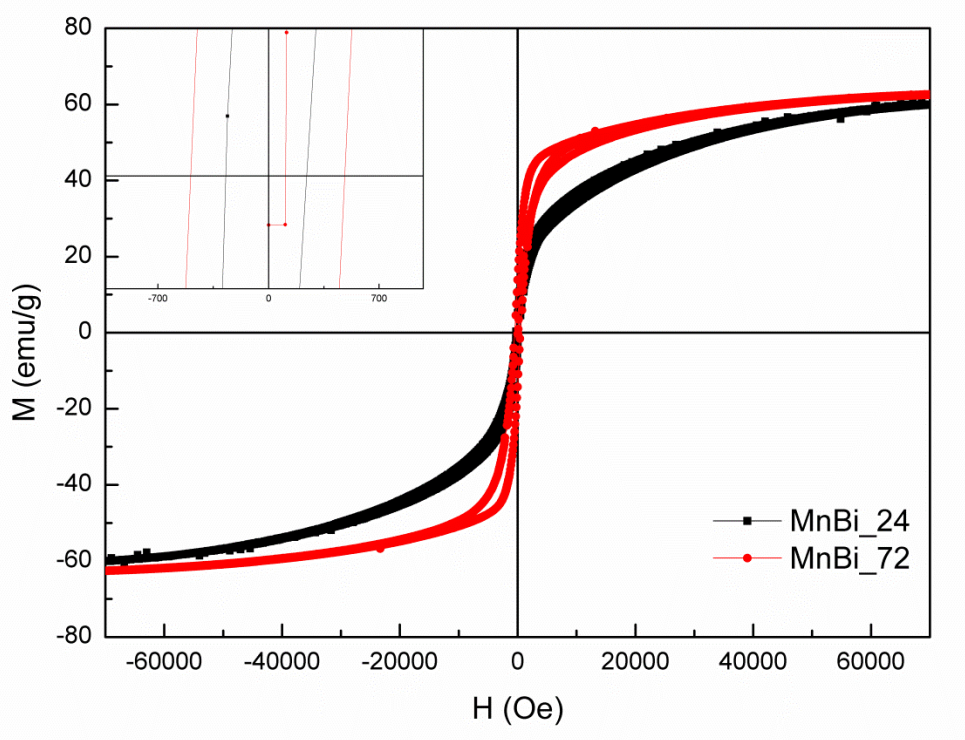


Şekil 64 Yığın MnBi_72 örneğinin a) SEM, b) GSE c) Bi için EDS, d) Mn için EDS ve e) MnBi için EDS görüntüleri

6.4. Manyetik Özellikler

Üretilen yığın MnBi_24 ve MnBi_72 örneklerin 300 K sıcaklığındaki M(H) ölçümleri Şekil 65'te verilmektedir. MnBi_24 örneğinin 7 T alanda 59 emu/g mıknatıslanmaya ve 255 Oe'lik koerziviteye sahip olduğu belirlendi. Ayrıca örneğin

7 T alan varlığında dahi doyuma ulaşmadığı görülmektedir. MnBi_72 örneği ise 53,5 emu/g değerinde doyum mıknatıslanmasına sahip iken, koerzivitesinin 487 Oe' dir. Yüksek manyetokristal anizotropisine sahip olması beklenen yığın MnBi örneklerin bu denli düşük koerziviteye sahip olması beklenmeyen bir sonuçtur. Bu durum Nyugen ve ark. tarafından Bitter deseni ölçümleri ile incelenmiş ve polikristal örneklerdeki her bir kristalitteki mıknatıslanma terslenmesinin duvar çakılması mekanizması yerine düşük alan çekirdeklenmesi ile ilerlediği gösterilmiştir [164]. Bu nedenle yığın örneklerde düşük koerzivite gözlenmektedir.

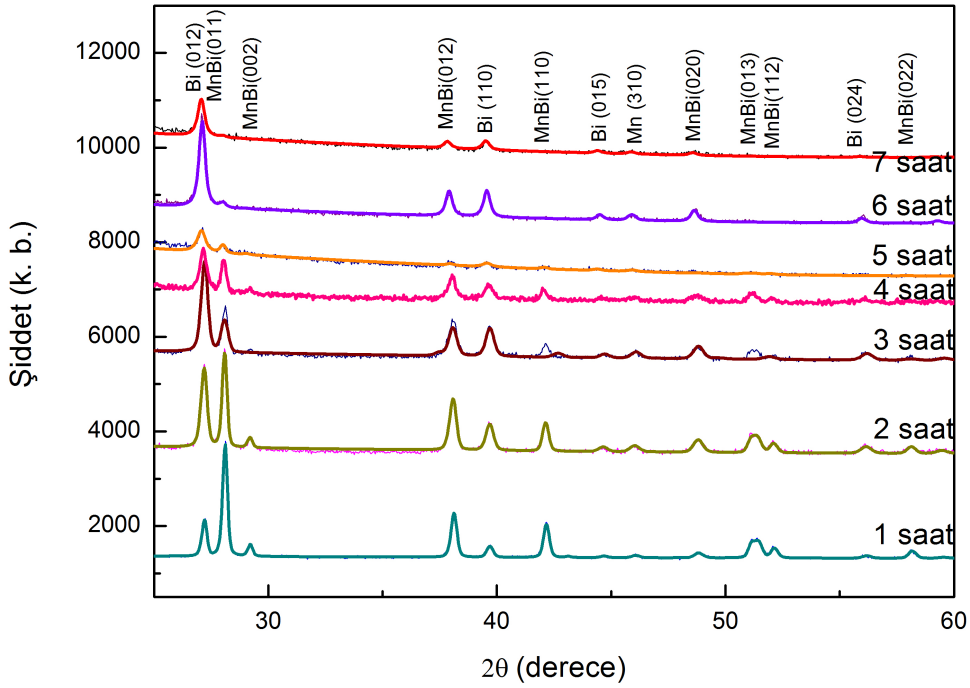


Şekil 65 MnBi_24 ve MnBi_72 örneklerin 300 K sıcaklığındaki M(H) ölçümleri

6.5. MnBi Nanoparçacıklarının Üretilmesi, Yapısal ve Manyetik Özellikleri

Nanokompozit mıknatıslarda sert manyetik faz tekli-domain yapıdadır ve spin düzensizlikleri alan değerine bağlı olarak yumuşak faz boyunca ilerler [165]. Bu nedenle kompozitlerde kullanılan sert manyetik fazın büyüklüğünün tekli-domain büyüklüğünden az olması gerekir. MnBi için tekli-domain büyüklüğü 250 nm'dir [166]. Bu nedenle üretilen yığın MnBi alaşımın nanobüyüklüğe indirilmesi gerekir. Daha önce belirtildiği gibi bu işlem mekanik öğütme yöntemi kullanılarak yapıldı.

Hazırlanan yığın MnBi_24 örneği öğütme işlemi ZrO_2 havan ve toplar ile gerçekleştirildi. Öğütmede top malzeme kütle oranı 15-1 ve öğütme hızı 400 rpm olarak seçildi. Öğütme işlemi 1 saatten 7 saate kadar süreler boyunca yapıldı. MnBi_24 örneğinin öğütme sonrası elde edilen XRD desenleri Şekil 66'da gösterilmektedir. Öğütme süresi arttıkça MnBi'a ait (011) kırınım pikinin şiddeti azalırken, Bi'a ait (012) yansımasının şiddetinin artması, Bi fazının artan öğütme süresi ile yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Bi'un erime sıcaklığı 544 K (271 °C)'dir. Bu nedenle yüksek öğütme hızı ve süresi Bi'un yapıdan ayrılmasına neden olmaktadır. Öğütme süresi 1 saatten 3 saate arttıkça kristalit büyüklüğünün 28,3 nm'den 20,1 nm ye azaldığı, sürenin daha da fazla artması ile ise parçacıkların birleşerek büyüklüğün 43,2 nm'ye arttığı belirlendi (Çizelge 4). Artan öğütme süresi ile parçacıkların birleşmesi nedeniyle ortalama parçacık büyüklüğünün artması, mekanik öğütme yönteminde beklenen bir durumdur (Bkz. Kesim 3.1.2).

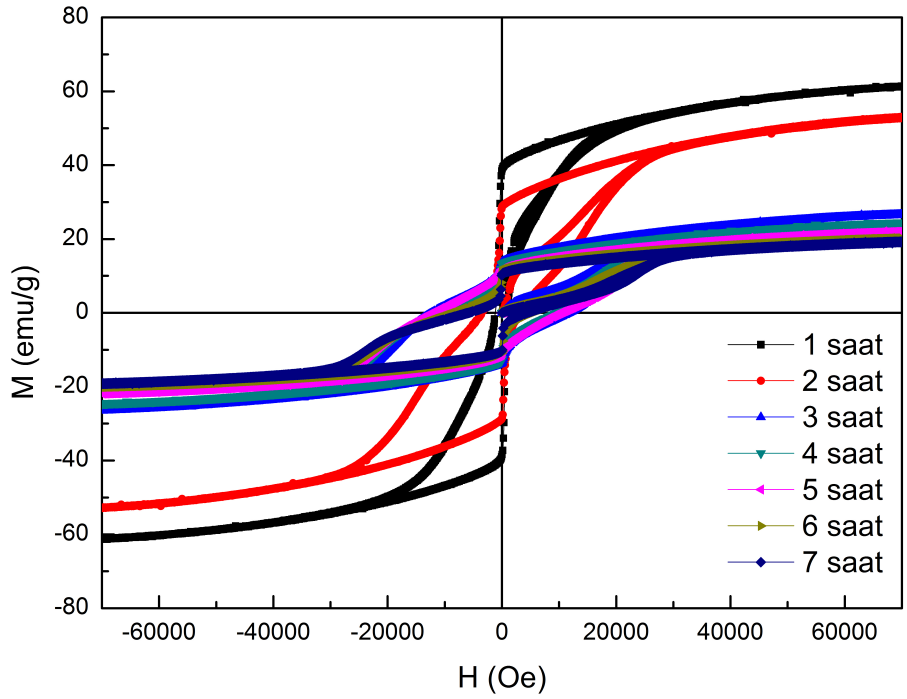


Şekil 66 Farklı sürelerde öğütülen MnBi alaşımının XRD desenleri

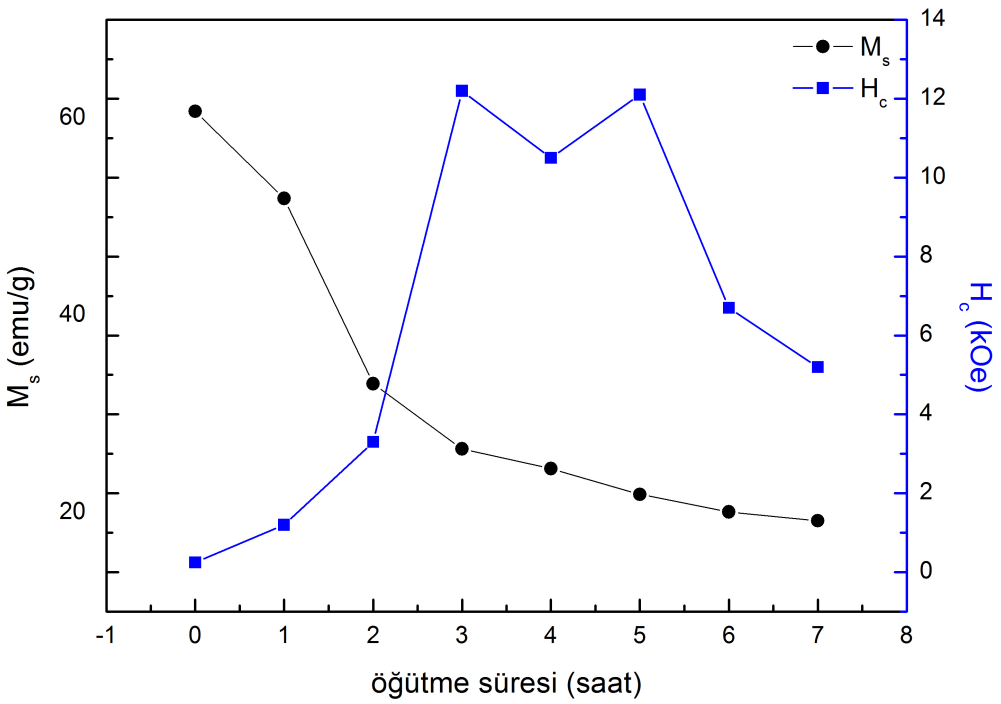
Çizelge 4 Farklı süreler boyunca öğütülen MnBi alaşımının kristalit büyüklükleri

Öğütme süresi (saat)	1	2	3	4	5	6	7
Kristalit büyüklüğü	28,3	23,5	20,1	23,6	27,0	21,5	43,2

Öğütme süresine bağlı olarak M_s, H_c, M_r ve $(BH)_{maks}$ değerlerinin değişimi oda sıcaklığı M(H) ölçümleri ile belirlendi (Şekil 67). Söz konusu parametrelerin öğütme süresine bağlı değişimi Şekil 68 ve 69'de verilmektedir. Artan öğütme süresi ile doyum mıknatıslanması 60 emu/g'dan 19,4 emu/g'a kadar azalmaktadır. Koerzivitenin ise 5 saat öğütme sonrası 0,25 kOe'den 12,2 kOe değerine artarken, süre daha da arttırıldığında ise tekrar 5,2 kOe değerine azaldığı belirlendi. M(H) eğrilerinde gözlenen omuzlar XRD desenlerinde de belirlendiği gibi örneğin tek fazlı olmamasından kaynaklanmaktadır.

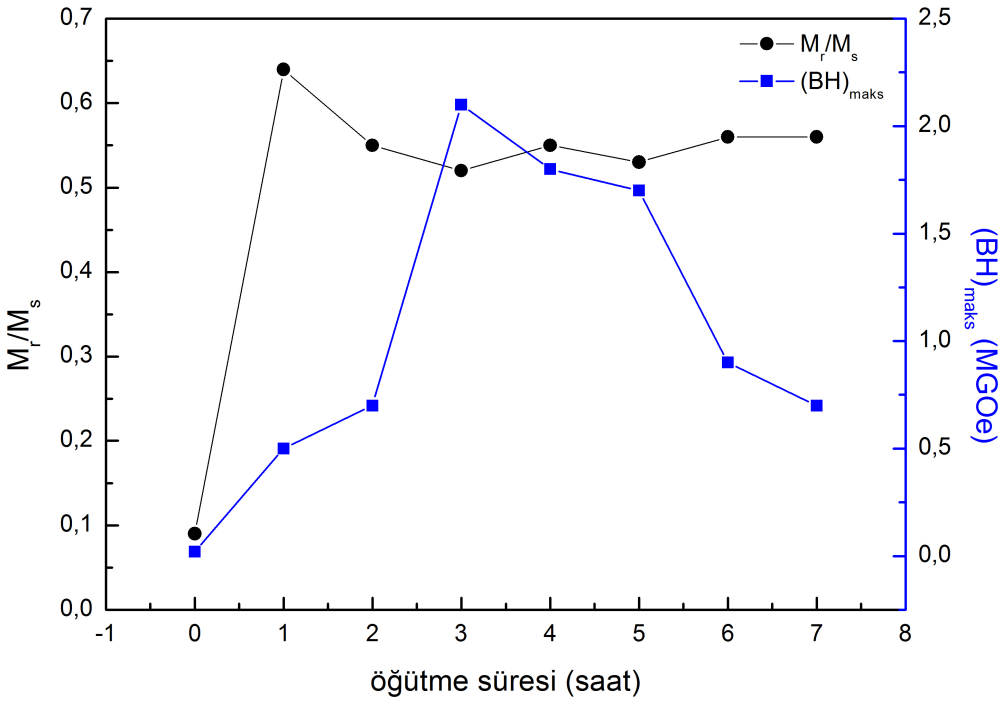


Şekil 67 Farklı süreler boyunca öğütülen MnBi_24 örneğinin 300K M(H) eğrileri



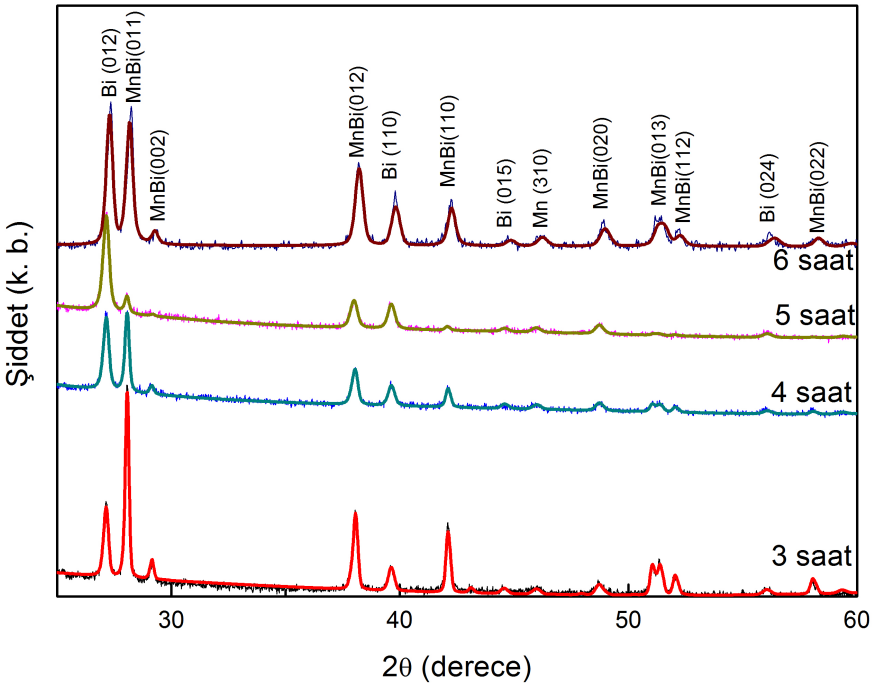
Şekil 68 Öğütme süresi ile M_s ve H_C'nin değişimi

Mıknatısların depoladığı enerjinin ya da performansının bir ölçüsü olan $(BH)_{maks}$ çarpanının ise 3 saat öğütme sonrası 2,1 MGOe'lik en yüksek değerine ulaştığı hesaplandı (Şekil 69). Maksimum enerji çarpanının yeterince büyük olmamasının nedeni, M(H) eğrilerinde gözlenen omuzlar ve XRD analizleri ile de kanıtlandığı gibi artan öğütme süresi ile Bi'un MnBi yapısından ayrılmasıdır.



Şekil 69 Öğütme süresi ile M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$ değişimi

MnBi_72 örneğinin 3, 4, 5 ve 6 saat süreleri boyunca öğütme sonrası elde edilen XRD desenleri ise Şekil 70'te gösterilmektedir. 5 saat öğütme sonrası kristalit büyüklüğünün 21,9 nm' ye kadar düştüğü, süre 6 saate çıkarıldığında ise büyüklüğün 28,2 nm'ye tekrar arttığı belirlendi. Öğütme süresi ile kristalit büyüklüğünün değişimi Çizelge 5'de özetlenmektedir.

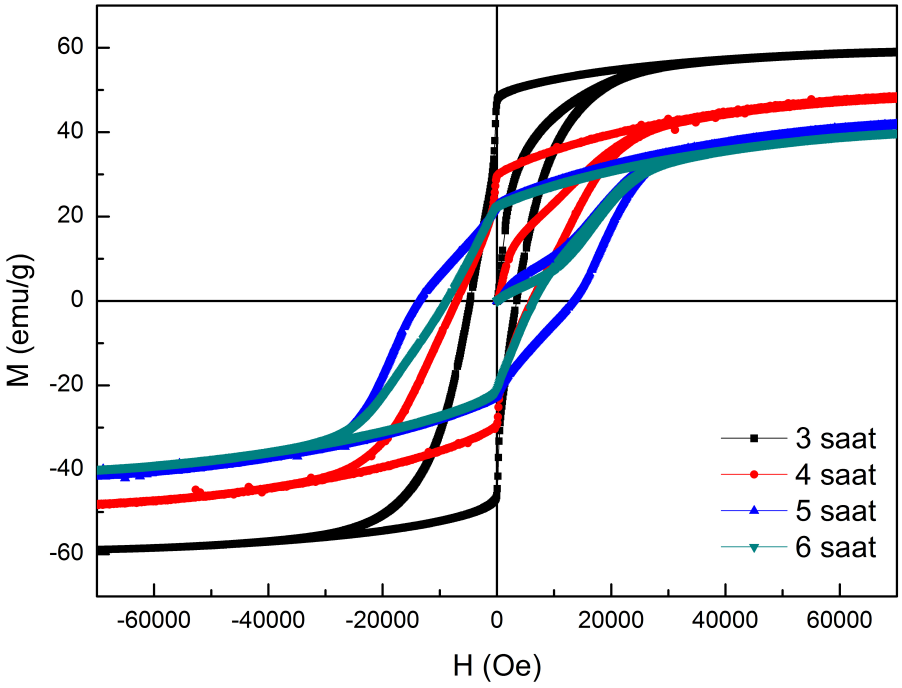


Şekil 70 MnBi_72 örneğinin 3, 4, 5 ve 6 saat öğütme sonrası XRD desenleri

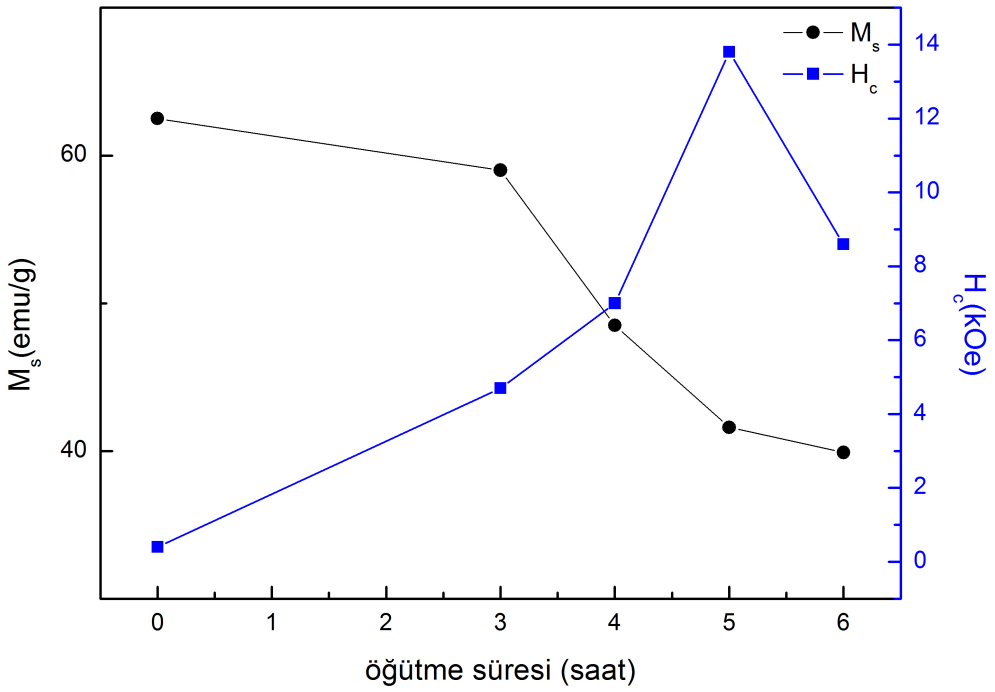
Çizelge 5 MnBi_72 örneğinin öğütme süresi ile e büyüklüğünün değişimi

Öğütme süresi (saat)	3	4	5	6
Kristalit büyüklüğü (nm)	34,2	27,1	21,9	28,2

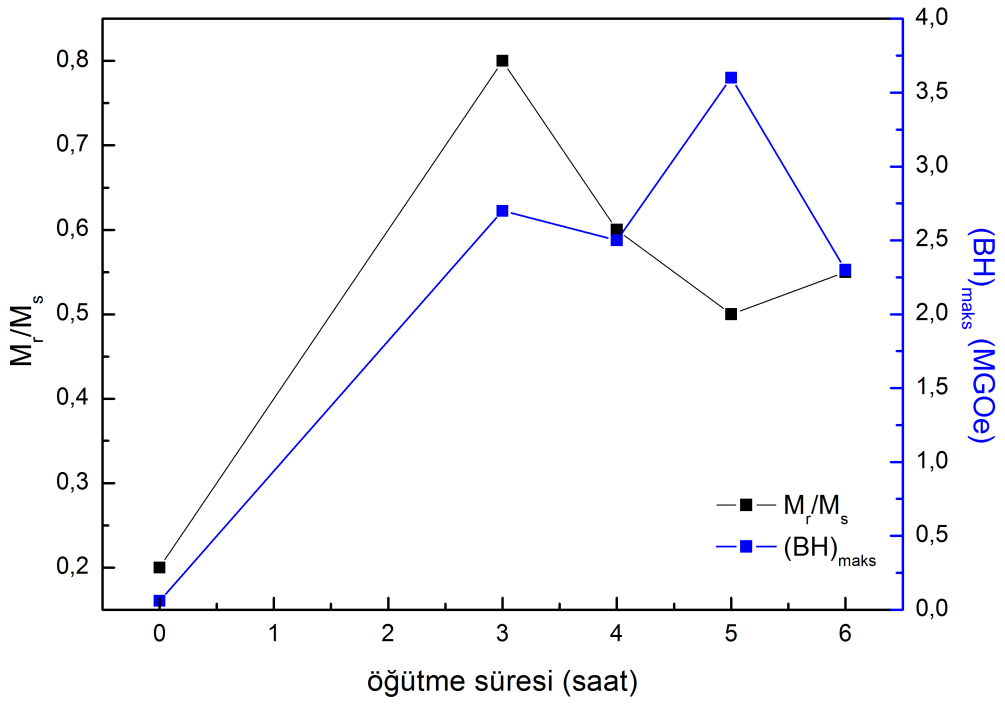
Farklı sürelerde öğütme sonrası MnBi_72 örneğinin oda sıcaklığı M(H) eğrileri Şekil 71'de gösterilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen M_s, H_c, M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$ değerleri ise Şekil 72 ve 73'de verilmektedir. Örneklerde artan öğütme süresi ile doyum mıknatıslanmasının 40 emu/g değerine kadar azaldığı belirlendi. Koerzivitenin ise 5 saat öğütme süresi sonunda 1,4 kOe değerine kadar arttığı, ancak 6 saat öğütme sonrası tekrar azaldığı belirlendi. Bu sonuç, XRD desenlerinin Rietveld analizleri ile hesaplanan kristalit büyüklüğü değişimi ile uyum içindedir. Örneklerde M_r/M_s değerinin ise 3 saat öğütme sonrası 0,8'lik yüksek bir değere ulaştığı belirlendi. Tüm bu verilerle hesaplanan maksimum enerji çarpanının ise 3,6 MGOe değerine ulaştığı hesaplandı. Bu değer MnBi_24 örneğine göre %41 daha yüksektir.



Şekil 71 Farklı süreler boyunca öğütülen MnBi_72 örneğinin 300K M(H) eğrileri

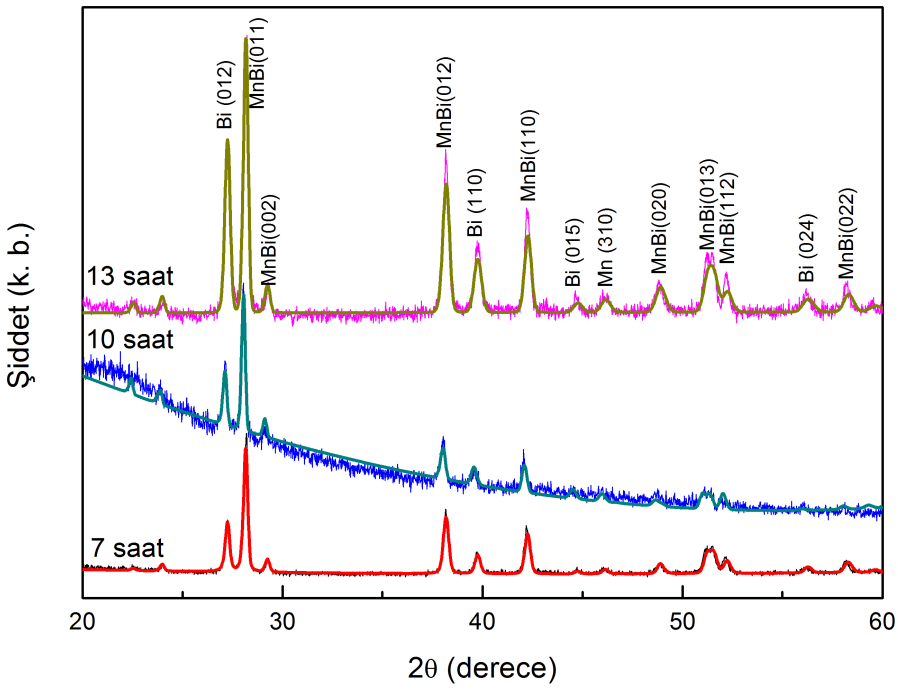


Şekil 72 Öğütme süresi ile MnBi_72 örneği için M_s ve H_c'nin değişimi



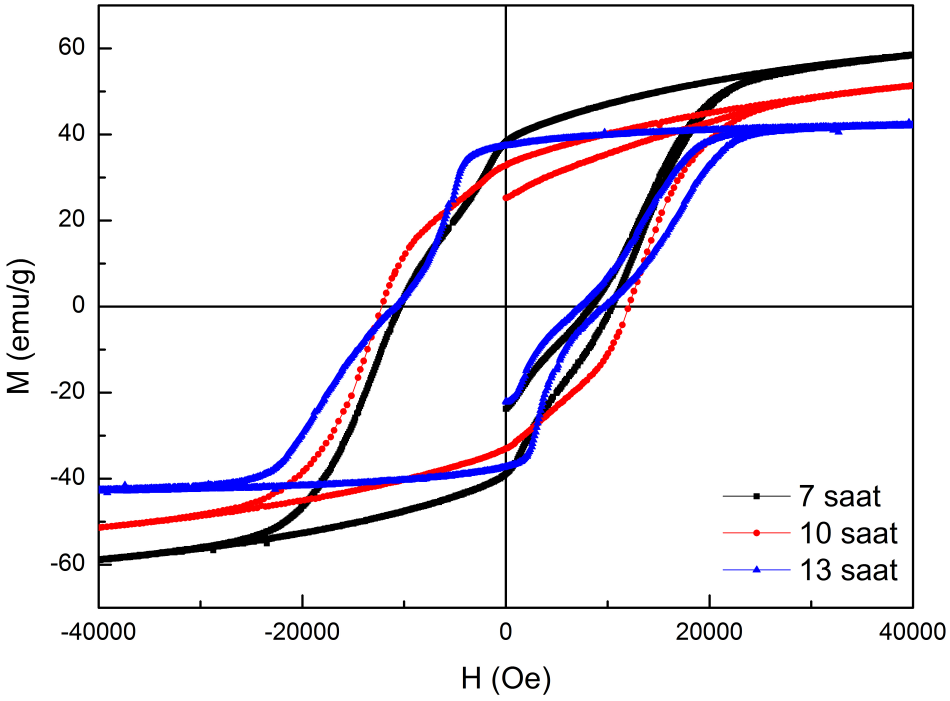
Şekil 73 Öğütme süresi ile MnBi_72 örneği için Mr/Ms ve $(BH)_{maks}$'ın değişimi

MnBi_24 ve MnBi_72 örneklerinin öğütme sonrası M(H) eğrileri incelendiğinde eğrilerde belirgin omuzlar olduğu ve omuzların $(BH)_{maks}$ çarpanını azalttığı gözlendi. M(H) eğrilerinde gözlenen bu omuzlar, örneklerde MnBi'un yanı sıra başka fazların da olmasından kaynaklanmaktadır. Bizmut metalinin ergime sıcaklığı 271,4 °C olması nedeniyle, yüksek hızla kuru öğütme sırasında bizmutun yapıdan ayrılması olasıdır. M(H) eğrilerindeki bu omuzdan kurtularak $(BH)_{maks}$ çarpanının daha da iyileştirilmesi amacıyla MnBi_72 örneği, 150 rpm hızda ve sistemi ısınmasını engellemek amacıyla hekzan varlığında 7, 10 ve 13 saat sürelerde öğütüldü. Ayrıca öğütme işlemi, sistemin soğuması için her saat basında 15 dk bekleme süresi verilerek gerçekleştirildi. Öğütme sonrası elde edilen XRD desenleri Şekil 74'te gösterilmiştir.



Şekil 74 150 rpm hızla ve hekzan varlığında 7, 10 ve 13 saat öğütülen MnBi_72 örneklerinin XRD desenleri

Şekil 75'te 7, 10 ve 13 saat süreler boyunca öğütülen örneklerin 300 K M(H) eğrileri verilmektedir. Grafikte virjin eğrilerinin orijinden başlamamasının nedeni, örneklerin ölçümden önce 2 T manyetik alan altında epoksiye gömülerek yönlendirilmesidir. Bu işlem örneklerin $(BH)_{maks}$ çarpanlarının MnBi/MnB nanokompozit mıknatıs ile karşılaştırılması amacı ile yapıldı. Artan öğütme süresi ile doyum mıknatıslanmasının beklendiği gibi 59,7 emu/g'dan 42,6 emu/g'a azaldığı belirlendi. Örneklerde koerzivitenin ise öğütme süresi ile 10,4 kOe, 12,2 kOe ve 9,7 kOe şeklinde değiştiği gözlendi. Sonuçlar Çizelge 6'da özetlenmektedir. 10 saat öğütme sonrası örneğin istenen özelliklerde olmasının yanı sıra, M(H) eğrisindeki omuzun neredeyse kaybolduğu saptandı. Bu örnek MnB yapısı ile değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatısların üretimi için seçildi.



Şekil 75 150 rpm hızla ve hekzan varlığında 7, 10 ve 13 saat öğütülen MnBi_72 örneklerinin 300 K M(H) eğrileri

Çizelge 6 7, 10 ve 13 saat öğütülen MnBi_72 örneklerinin M_s ve H_c değerleri

	7 saat	10 saat	13 saat
M_s (emu/g)	59,7 ± 0,3	51,7 ± 0,3	42,6 ± 0,2
H_c (kOe)	10,4 ± 0,1	12,2 ± 0,1	9,7 ± 0,1

7. **FePt ALAŞIMI**

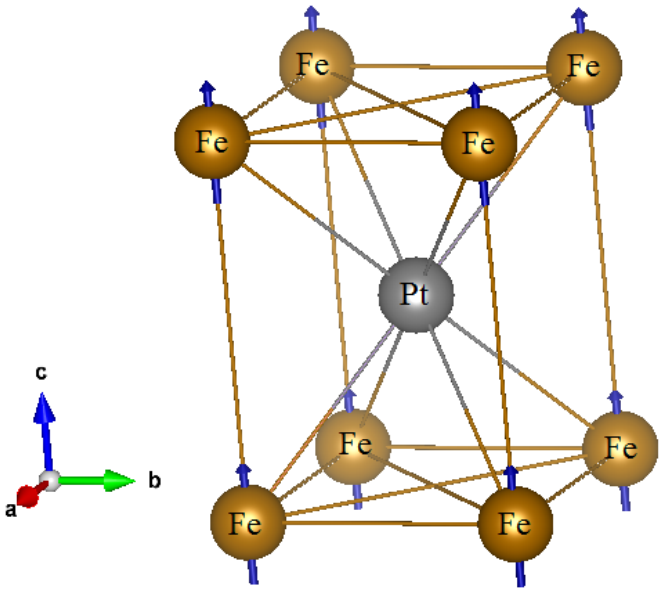
Yüzey-merkezli tetragonal yapıda ve eşit atomik yüzdede FePt alaşımı yüksek manyetokristalite anizotropisine ($K_u \approx 7x10^6$ J/m^3) ve dolayısıyla 2,2 nm gibi oldukça küçük süperparamagnetik limite sahip olması nedeniyle özellikle yüksek yoğunluklu bilgi depolama aygıtlarında uygulamalar için uzun süredir araştırılan bir malzemedir [167-172].

Bu bölümde öncelikle yüksek manyetokristalite anizotropisine sahip olması öngörülen ve değiş-tokuş etkileşimli nanokompozit mıknatıslarda sert manyetik faz

olmaya aday olan FePt yapısının yığın halinin YFT hesaplamalarının sonuçları tartışıldı. Sonrasında ise deneysel olarak ark ergitme yöntemi ile üretilen FePt örneklerin yapısal ve manyetik özellikleri irdelendi. Son olarak ise, kuru öğütme tekniği ile 12 saat öğütülen FePt örneklerin kristalit büyüklükleri ve bu büyüklerin manyetik özeliklere etkileri özetlendi.

7.1. Yığın FePt Alaşımının YFT Hesaplamaları

Yüksek manyetik anizotropiye sahip FePt alaşımı yüzey-merkezli tetragonal (fct; P4/mmm) yapıdadır (Şekil 76). Alaşımın YFT hesaplamalarında a = 2.723 Å, b = 2.723 Å, c = 3.720 Å örgü parametresi değerleri kullanıldı [173]. Manyetik özellikler iki farklı manyetik yapı göz önünde bulundurularak hesaplandı. Öncelikle spin polarize durumda manyetik özellikler incelendiğinde, yapıda Fe atomu başına 2,963 μ_B'luk, Pt atomu başına ise 0,374 μ_B'luk manyetik momentin varolduğu belirlendi. Toplamda FePt'nin birim formulü başına 3,337 μ_B'luk manyetik momente sahip olduğu hesaplandı.



Şekil 76 Tetragonal FePt

FePt alaşımı fct yapıda yüksek manyetik anizotropiye sahip olduğu için hesaplamalarda spin polarizasyonuna ek olarak spin-orbit etkileşiminin de katkısının göz önünde bulundurulması gerekmektedir [174,175]. Bu amaçla, ikinci durumda spin-orbit etkileşimin de katkısı hesaplanarak, mıknatıslanma vektörünün c-ekseni boyunca ($\vec{M}//c$) ve a-ekseni boyunca yöneldiği ($\vec{M}//a$) durumlar ayrı ayrı

hesaplandı. İlk durumda Fe/Pt başına 2,946/0,367 μ_B hesaplanırken, $\vec{M}//a$ olduğunda 2,949/0,369 μ_B'luk manyetik moment olduğu hesaplandı. Anizotropik bir mıknatısda mıknatıslanmayı kolay eksenden zor eksene döndürmek için gereken enerji, mıknatısın manyetik anizotropi enerjisine (MAE) eşittir. Bu nedenle mıknatıslanmanın kolay c-ekseninden zor a-eksenine döndürülmesi sonucu oluşan enerji farkı hesaplanarak MAE değeri bulunabilir;

$$MAE = \Delta E = E(\vec{M}/c) - E(\vec{M}/a) = -0{,}2mR_y = -2{,}7meV$$

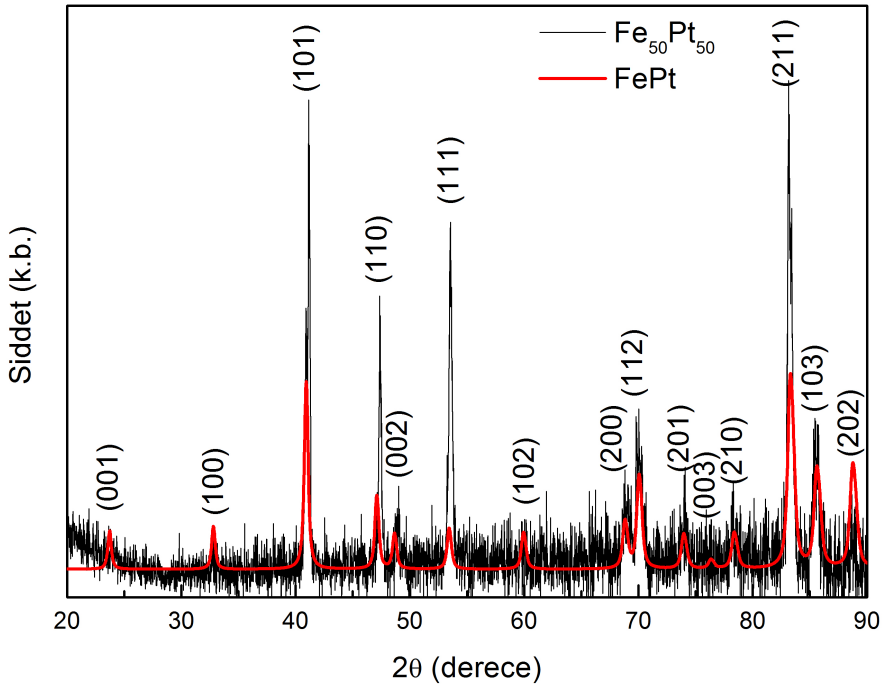
Hesaplama sonrasında elde edilen 2,7 meV'luk anizotropi enerjisi literatürdeki sonuçlar ile uyum içindedir [176].

7.2. Yığın FePt Alaşımının Ark Ergitme Yöntemi ile Üretilmesi

Yığın FePt alaşımları Bölüm 3'te belirtildiği gibi hazırlandı. Farklı olarak bu örnekte atomik kompozisyon optimizasyonu yapılmadan $Fe_{50}Pt_{50}$ alaşımları hazırlandı. Bunun nedeni atomca 50:50 kompozisyonundan ergitme işlemine başlandığında yüksek manyetokritalite anizotropisine sahip olan $Fe_{50}Pt_{50}$ kompozisyonlu öreklerin elde edilebilmesidir. Ergitme işleminde başlangıç malzemesi olarak saflık yüzdesi %99,9 Fe ve %99,9 Pt kullanıldı.

7.3. Yapısal Özellikler

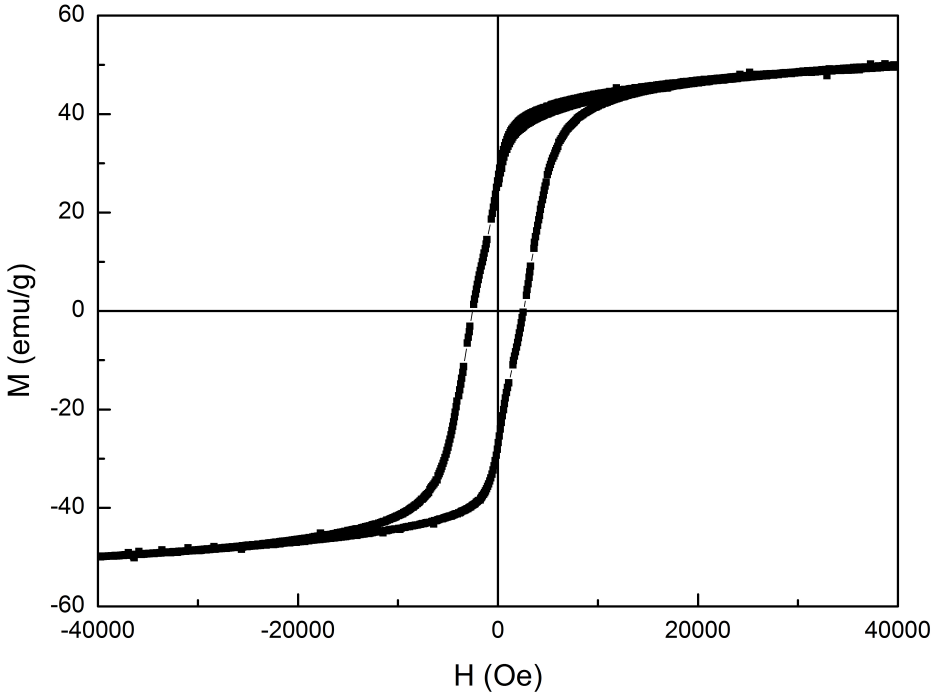
Hazırlanan yığın $Fe_{50}Pt_{50}$ alaşımının XRD deseni Şekil 77'de gösterilmektedir. Şekildeki kırmızı desen ise Rietveld analizi sonucu elde edilen teorik FePt desenidir. Teorik uyuşum eğrisi hazırlanan alaşımın XRD deseni ile çok iyi uyum içinde olması, örneğin tek fazlı tetragonal FePt yapısında olduğunu kanıtlamaktadır. Örneğin örgü parametreleri a=2,7266±(4) Å ve c=3,740±(1) Å olarak hesaplandı.



Şekil 77 $Fe_{50}Pt_{50}$ alaşımının XRD deseni

7.4. Manyetik Özellikler

Yığın FePt örneğin 300 K sıcaklığında ölçülen M(H) eğrisi Şekil 78'de verilmektedir. Örneğin 50 emu/g doyum mıknatıslanmasına ve 2,6 kOe koerziviteye sahip olduğu belirlendi.

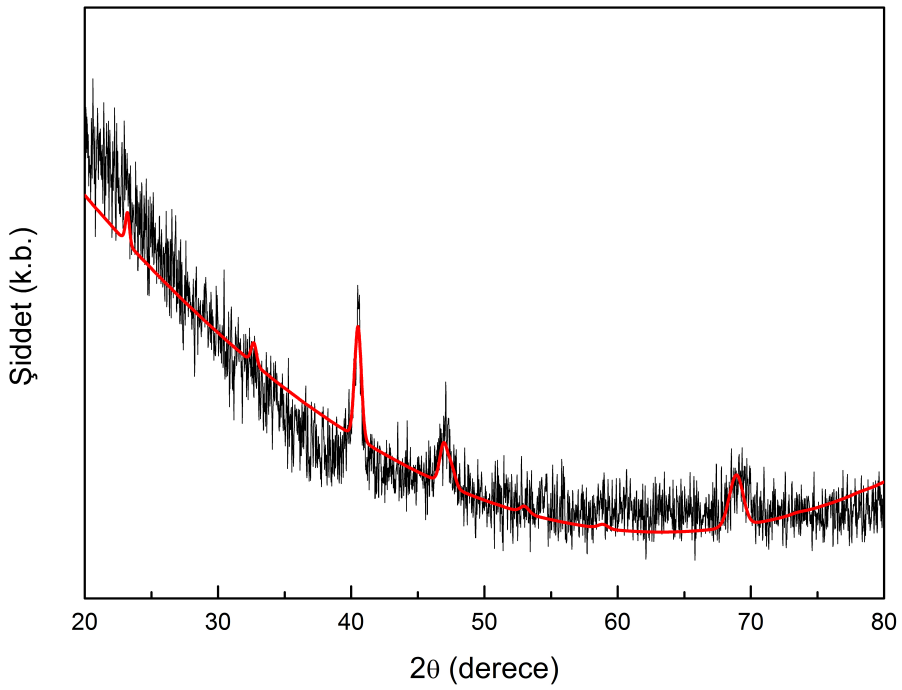


Şekil 78 Yığın FePt örneğin 300 K M(H) eğrisi

Şekil 78'de 1. yüksek alan bölgesi doyuma ulaşma denklemine uyuşum yapılarak anizotropi katsayısı deneysel olarak 621x10^3 erg/g olarak hesaplandı.

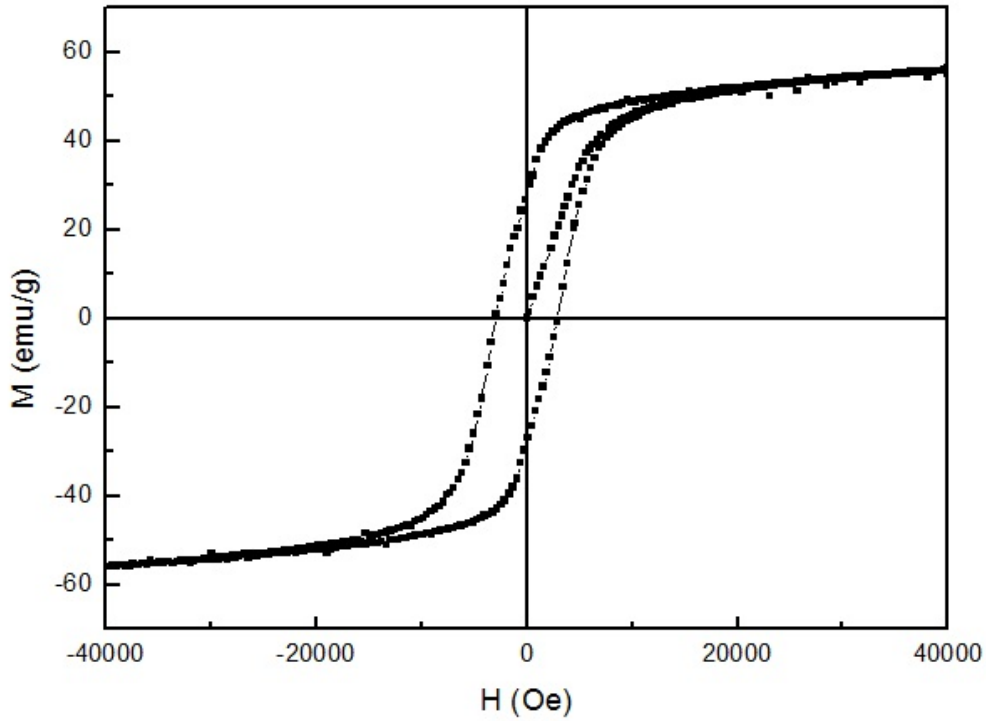
7.5. FePt Nanoparçacıklarının Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özellikleri

Değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatıslarda sert faz olarak kullanılabilmesi için, yığın FePt alaşımının tekli-domain büyüklüğü olan 200 nm büyüklüğünün altına indirilmesi gerekir [177]. Bu amaçla üretilen yığın FePt alaşımları 12 saat boyunca kuru olarak öğütüldü. Öğütülen FePt örneğinin XRD deseni Şekil 79'da gösterilmektedir. Öğütme sonrası örneğin yapısal değişim olmadığı yani fct yapıda olduğu ve örgü parametrelerinin a=2,736±(2) Å ve c=3,824±(5) Å olduğu hesaplandı. FePt örneğin ortalama kristalit büyüklüğü ise Scherrer Formülü kullanılarak 19,3 nm olarak hesaplandı.



Şekil 79 12 saat öğütülen FePt örneğin XRD deseni

12 saat boyunca öğütülen FePt alaşımının oda sıcaklığı M(H) eğrisi ise Şekil 80'de gösterilmektedir. Örneğin oda sıcaklığında 2,9 kOe koerziviteye ve 56,4 emu/g doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlendi.

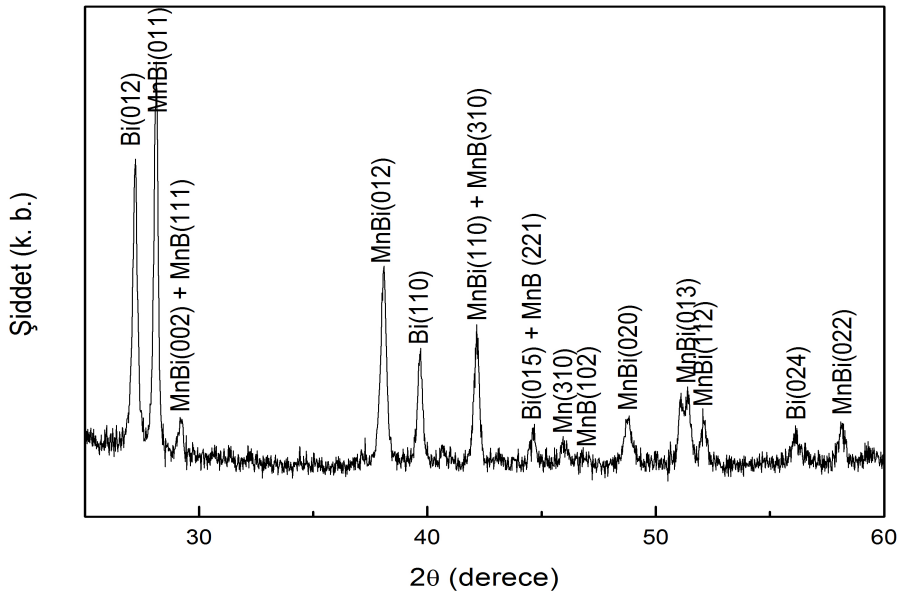


Şekil 80 12 saat öğütülen FePt alaşımının oda sıcaklığı M(H) eğrisi

8. DEĞİŞ-TOKUŞ ETKİLEŞİMLİ NANOKOMPOZİT MIKNATISLAR

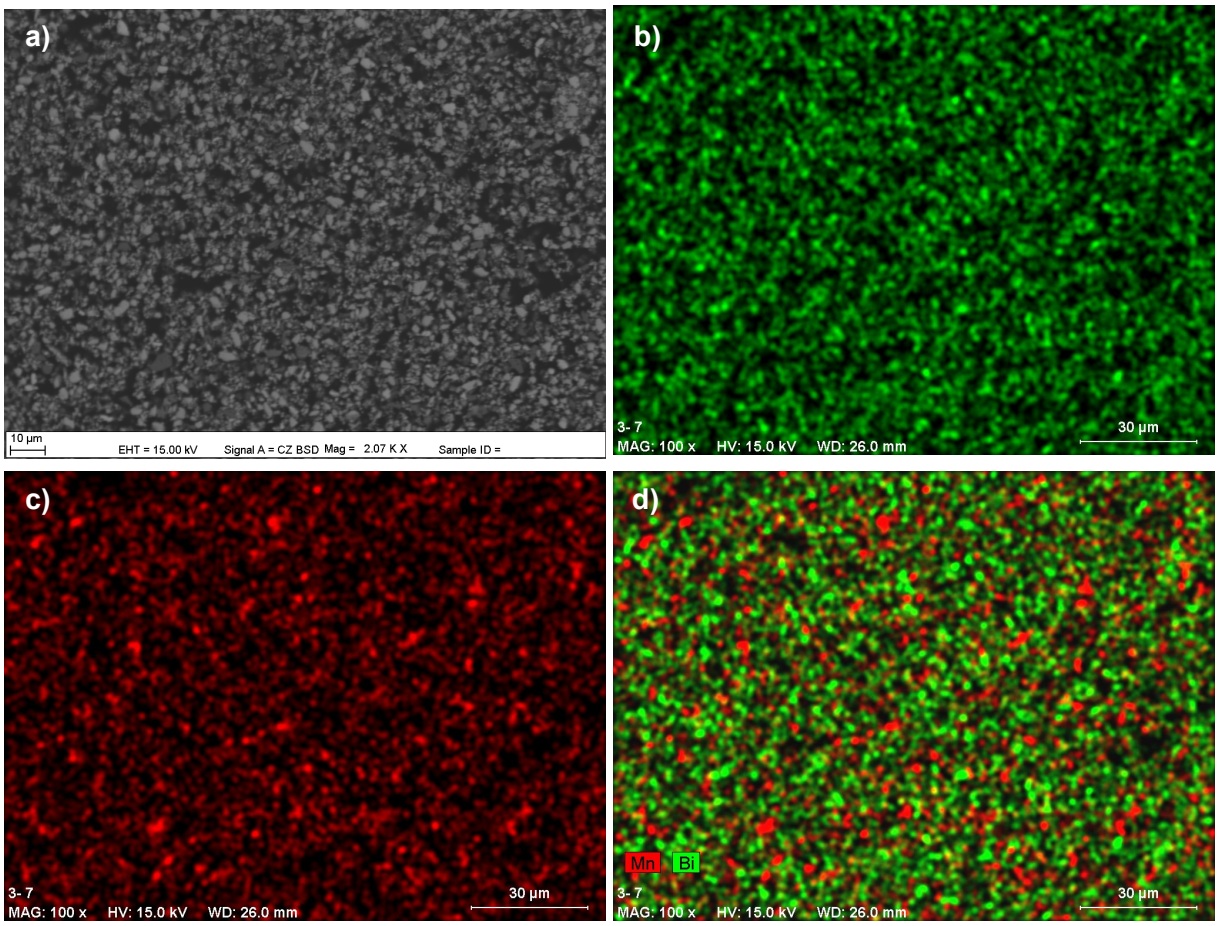
8.1. Değiş-Tokuş Etkileşimli MnBi/MnB Nanokompozit Mıknatısı

Değiş-tokuş etkileşimli nanomıknatısların üretimi için, en iyi özellik gösterdiği belirlenen ve 10 saat süre ile 150 rpm hızla hekzan varlığında öğütülen MnBi_72 örneği ve 7 saat boyunca öğütülen MnB örneği kullanıldı. İki örnek öncelikle kütlece %0, %10 ve %20 MnB olacak şekilde agat havanda 15 dk boyunca karıştırıldı. Ardından örnekler değiş-tokuş etkileşiminin sağlanması amacıyla 150 rpm hızla ve hekzan varlığında 2 saat süreyle öğütüldü. Deneyde top malzeme kütle oranı 20-1 yapıldı. Örnekler sert manyetik fazın yönlendirilmesi amacıyla epoksiye gömülerek 10 dk boyunca 2 T şiddetinde dış manyetik alanda bekletildi. Şekil 81'de kütlece %10 MnB içeren nanokompozitin öğütme işleminin ardından ölçülen XRD deseni gösterilmektedir. Desende MnBi yapısının yanı sıra MnB fazının (111), (310) ve (102) yansımaları gözlenmektedir.



Şekil 81 Kütlece %10 MnB içeren MnBi/MnB nanokompozitin XRD deseni

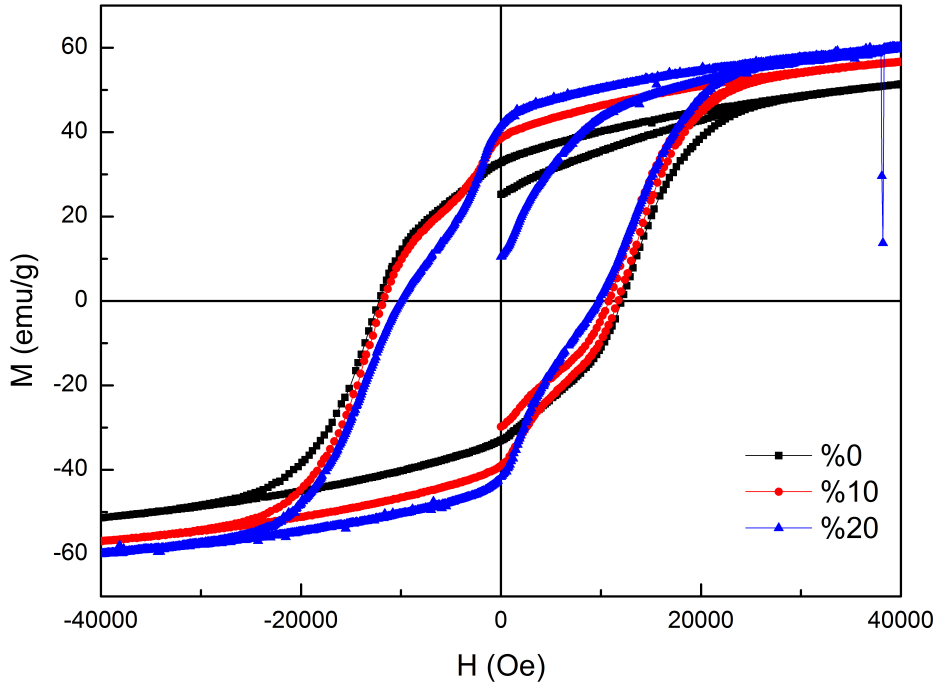
MnBi/MnB mıknatısta yumuşak ve sert manyetik fazın homojen dağılıp dağılmadığının belirlenmesi amacıyla, kütlece %10 oranında MnB içeren örnek seçilerek SEM analizleri yapıldı (Şekil 82). Analizde B elementinin miktarı küçük atom numarasına sahip olmasından dolayı belirlenemediği için EDS haritalaması Mn ve Bi elementleri için gösterilmektedir. Ölçümlerden Mn ve Bi elementlerinin yapıya homojen şekilde dağıldığı saptandı.



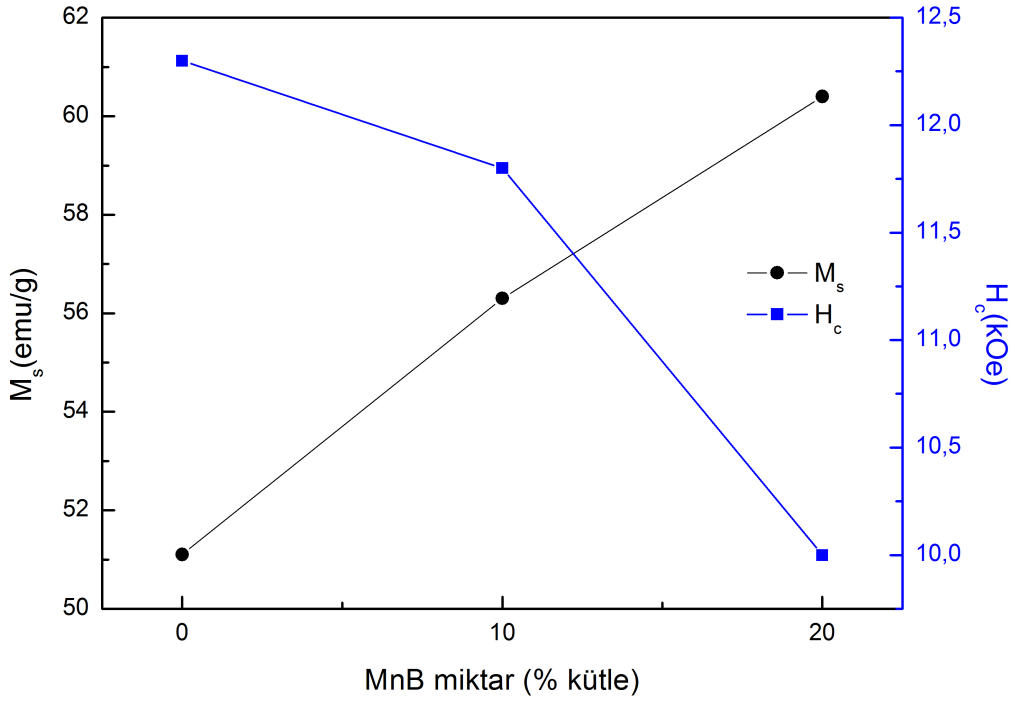
Şekil 82 Kütlece %10 oranında MnB içeren örneğin a) SEM, b) Bi için EDS c) Mn için EDS ve d) Mn ve Bi için EDS görüntüleri

Farklı oranlarda yumuşak MnB fazı içeren MnBi-MnB örneklerin değiş-tokuş etkileşim özelliklerinin incelenmesi amacıyla oda sıcaklığında M(H) ölçümleri yapıldı. Sonuçlar Şekil 83'de gösterilmektedir. %20 oranında MnB içeren MnBi/MnB örneğindeki belirgin biçimde gözlenen omuz, yumuşak ve sert manyetik fazlar arasındaki çiftlenimin yeterince yüksek olmadığını ve mıknatıslanma terslenmesinin sert ve yumuşak faz boyunca koherent şekilde gerçekleşmediğini göstermektedir. 300 K M(H) eğrilerinden elde edilen M_s, H_c, M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$ bilgileri Şekil 84, 85 ve Çizelge 7'de özetlenmektedir. Örnekler %10 MnB içerdiğinde doyum mıknatıslanmasının 51,1 emu/g'dan 56,3 emu/g değerine artış gösterdiği belirlendi. Yumuşak manyetik fazın %20 oranına artırılması ile ise mıknatıslanmanın 60,4 emu/g'a kadar arttığı ancak artan MnB oranının koerzivitede azalmaya neden olduğu gözlendi. Artan yumuşak manyetik faz oranı ile M_r/M_s oranının ise 0,630'dan 0,691'e arttığı belirlendi. M_r/M_s oranı bir örnekte parçacıklar arası etkileşmenin tipi hakkında bilgi verir. Oranın 0,5 değerinde

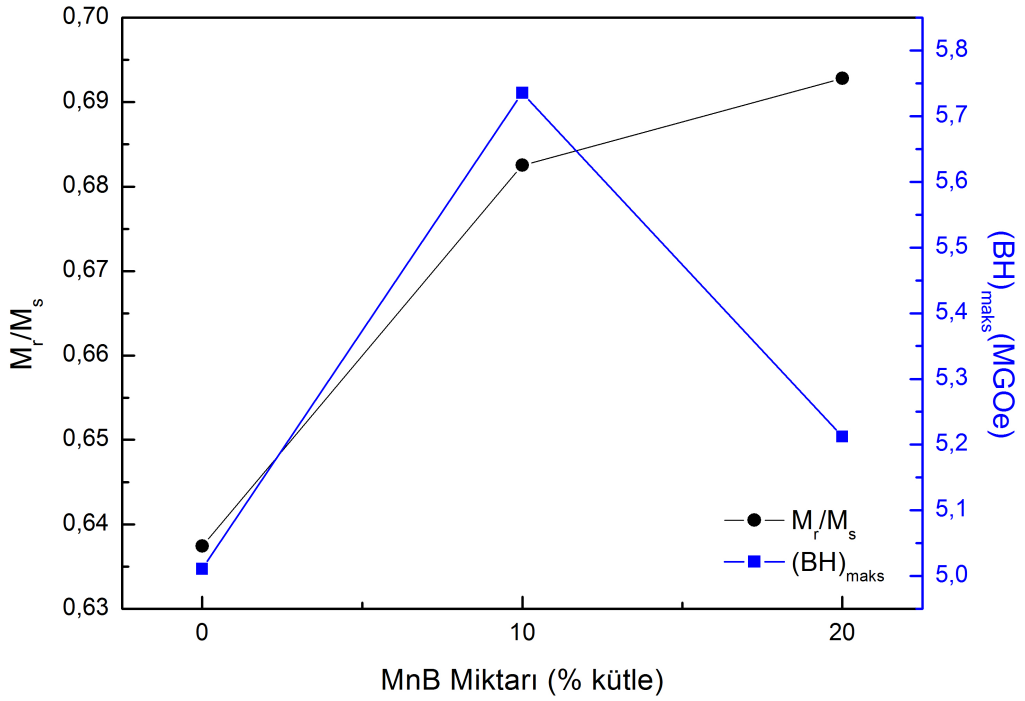
olması parçacıkların etkileşmediğini, 0,5'ten küçük olması parçacıkların manyetostatik etkileşim içinde olduklarını ve 0,5'ten büyük olması da parçacıkların değiş-tokuş etkileşimi içinde olduklarını gösterir [178,179]. Dolayısıyla bu oranın 0,5'ten büyük olması üç örnekte de parçacıkların değiş-tokuş etkileşmesi içinde olduğunu gösterir. %10 MnB içeren örnekte ise M_r/M_s oranının en yüksek olması, bu etkileşimin diğer iki örnek ile kıyaslandığında daha fazla olduğunu kanıtlar.



Şekil 83 Kütlece %0, %10 ve %20 oranında MnB içeren MnBi/MnB örneklerin oda sıcaklığı M(H) eğrileri



Şekil 84 MnBi/MnB örneklerde yumuşak MnB fazının kütlece miktarına bağlı olarak M_s ve H_c'nin değişimi



Şekil 85 MnBi/MnB örneklerde yumuşak MnB fazının kütlece miktarına bağlı olarak M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$ çarpanının değişimi

Çizelge 7 MnBi/MnB nanokompozitlerin M_s, H_c, M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$ değerleri

	M_s (emu/g)	H_c (kOe)	M_r/M_s	$(BH)_{maks}$ (MGOe)
%0 MnB	51,1 ± 0,3	12,3 ± 0,1	0,630 ± 0,005	5,01 ± 0,05
%10 MnB	56,3 ± 0,3	11,8 ± 0,1	0,691 ± 0,005	5,74 ± 0,06
%20 MnB	60,4 ± 0,3	10,0 ± 0,1	0,657 ± 0,005	5,27 ± 0,06

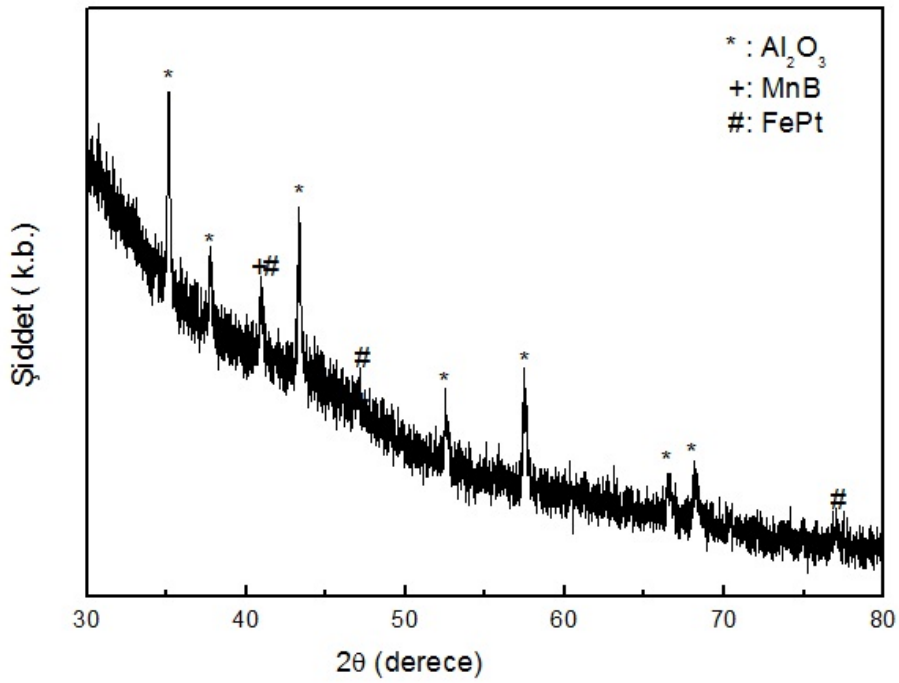
M_s, H_c, M_r/M_s değerlerinin üretilen nanokompozit MnBi/MnB mıknatısların verimine toplam etkisinin irdelenmesi amacıyla hesaplanan $(BH)_{maks}$ çarpanları Şekil 84'te verilmektedir. $(BH)_{maks}$ çarpanının %10 MnB varlığında 5,0 MGOe'den 5,7 MGOe'e arttığı belirlendi. Bu sonuç, %10 yumuşak MnB fazının varlığının mıknatısın maksimum enerji çarpanında %12,3 değerinde bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Literatürde ilk kez yapılan bu çalışmada, sert manyetik MnBi ile yumuşak manyetik MnB yapılarının değiş-tokuş etkileşimi çiftlenmesi yoluyla verimliliğin anlamlı bir şekilde arttırılabildiği kanıtlandı. MnB miktarı %20 oranına çıkarıldığında ise maksimum enerji çarpanının 5,2 MGOe değerine azaldığı belirlendi. Bunun nedeni artan yumuşak manyetik faz oranı ile doyum mıknatıslanması artmasına rağmen, koerzivitenin azalmasıdır. Sonuç olarak, değiş-tokuş etkileşimi ile çiftlenmiş MnBi/MnB nanokompozit mıknatıslarda en yüksek verimliliğe, yumuşak manyetik MnB fazın kütlece %10 miktarında olduğunda ulaşıldığı belirlendi.

8.2. Değiş-Tokuş Etkileşimli FePt/MnB Nanokompozit Mıknatısı

Tez çalışması kapsamında son olarak FePt/MnB değiş-tokuş etkileşimli nanomıknatısları incelendi. Nanokompozit mıknatısların üretilmesi amacıyla 12 saat boyunca öğütülen ve yapısal ve manyetik özellikleri Bölüm 7'de incelenen 19,3 nm kristalit büyüklüğüne sahip FePt ve 7 saat boyunca öğütülen 11,6 nm kristalit büyüklüğüne sahip MnB örnekleri farklı oranlarda karıştırıldı. FePt/MnB nanokompozitlerde MnB oranı kütlece %0, %10, %20 ve %30 şeklinde ayarlandı. Ardından örnekler Al_2O_3 matrise gömülerek ve kuruyana kadar (~ 20 dk boyunca) 2 T manyetik alan altında yönlendirildi. Son olarak ise örnekler 650 °C sıcaklığında

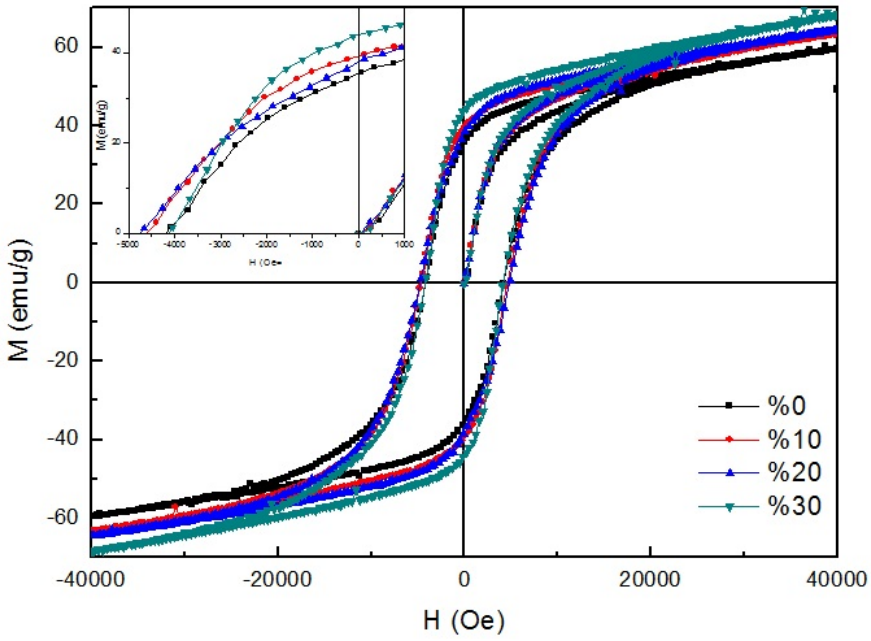
2 saat boyunca ısıl işleme maruz bırakıldı. Bu işlemde indirgeyici gaz olarak forming gaz kullanıldı.

Örnekler Al_2O_3 matrise gömülü olduğundan XRD desenlerinde bu yapının kırınım deseninin gözlenmesi beklenmektedir. %30 MnB içeren örneğin XRD deseni örnek olarak Şekil 86'da gösterilmektedir. Al_2O_3 yapısının tüm kırınım pikleri şekilde gözlenirken, MnB ve FePt'nin ise ancak bazı düzlemlerden kaynaklanan kırınım pikleri ölçülebildi. Sonuç olarak, matris içine gömülü FePt/MnB yapısının varlığı gözlendi.



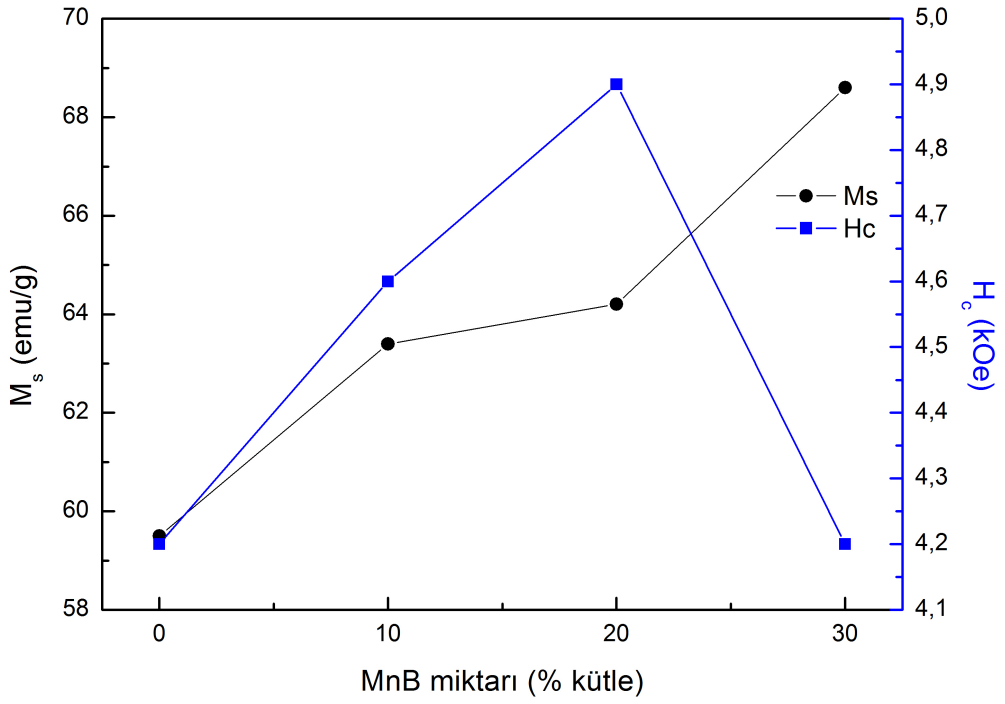
Şekil 86 %30 MnB içeren örneğin XRD deseni

Yukarıda bahsedilen adımlar sonrası elde edilen mıknatısların oda sıcaklığı M(H) ölçümleri ise Şekil 87'de gösterilmektedir. Eğriler incelendiğinde tipik tek manyetik fazlı davranış gözlenmesi, sert ve yumuşak manyetik fazlar olan FePt ve MnB'un değiş-tokuş etkileşimi aracılığıyla çiftlendiğini ispatlamaktadır.

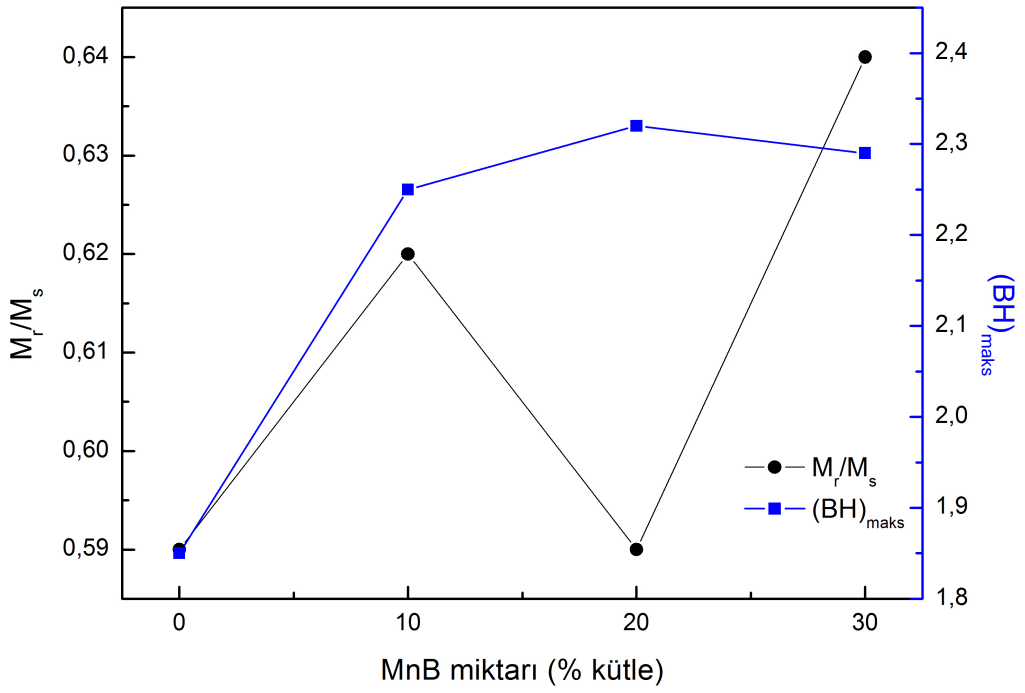


Şekil 87 Kütlece %0, %10, %20 ve %30 MnB içeren FePt/MnB nanokompozitlerin oda sıcaklığı M(H) eğrileri

Kütlece %0, %10, %20 ve %30 MnB içeren FePt/MnB nanokompozitlerin M(H) ölçümlerinden elde edilen H_c, M_s, M_r ve $(BH)_{maks}$ bilgileri Şekil 88, Şekil 89 ve Çizelge 8'de özetlenmektedir. Sonuçlar artan yumuşak manyetik faz olan MnB oranı ile beklendiği şekilde doyum mıknatıslanmasının 59,5 emu/g değerinden 68,6 emu/g'a artmaktadır. Örneklerin koerzivitesinin ise artan MnB oranı ile beklendiğinin tersine önce arttığı, %30 MnB içeren nankompozitte ise tekrar azaldığı belirlendi.



Şekil 88 FePt/MnB nanokompozitlerde yumuşak MnB fazının kütlece miktarına bağlı olarak M_s ve H_c'nin değişimi

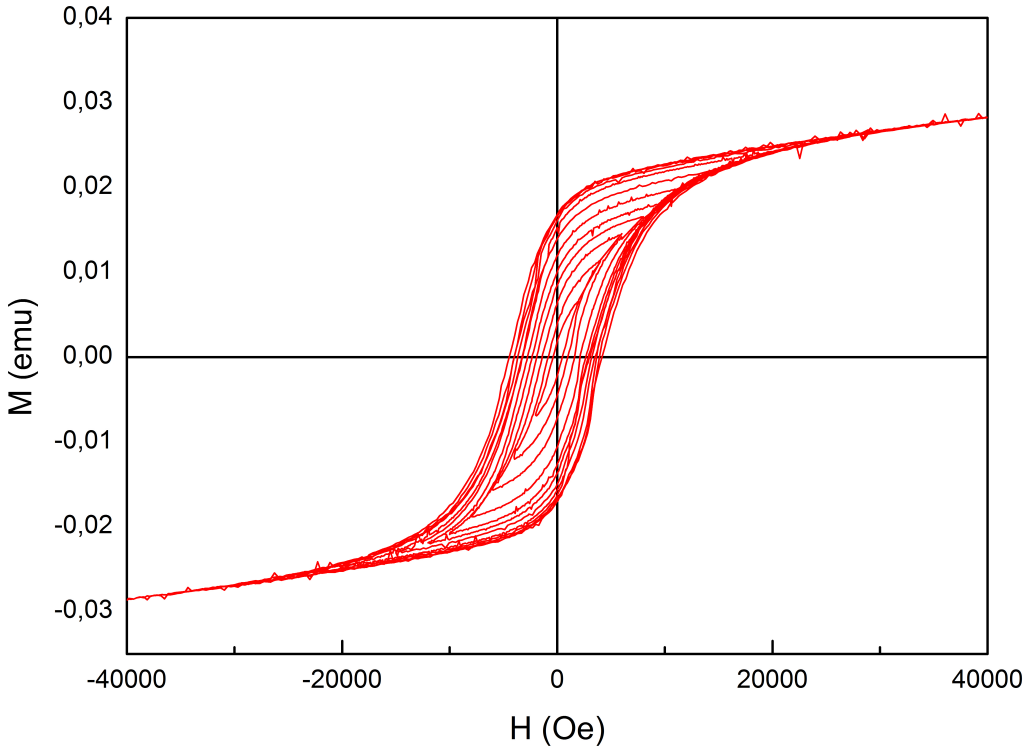


Şekil 89 FePt/MnB nanokompozitlerde yumuşak MnB fazının kütlece miktarına bağlı olarak M_r/M_s ve $(BH)_{maks}$'ın değişimi

Çizelge 8 Kütlece %0, %10, %20 ve %30 MnB içeren FePt/MnB nanokompozitlerin M(H) ölçümlerinden elde edilen manyetik özellikler

FePt ve	%0 MnB	%10 MnB	%20 MnB	%30 MnB
H_c (kOe)	4,2 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,2 ± 0,1
M_s (emu/g)	59,5 ± 0,3	63,4 ± 0,3	64,2 ± 0,3	68,6 ± 0,3
M_r (emu/g)	35,2 ± 0,2	39,0 ± 0,2	38,1 ± 0,2	43,9 ± 0,2
$(BH)_{maks}$ (MGOe)	1,85 ± 0,02	2,25 ± 0,02	2,32 ± 0,02	2,29 ± 0,02

Nanokompozit mıknatıslarda sert ve yumuşak manyetik fazlar arasındaki ara yüzey etkileşimleri koerzivite mekanizmasını oldukça karmaşık hale getirir [180,181]. Üretilen FePt/MnB nanokompozit mıknatıslarda yumuşak manyetik fazın artması, sert ve yumuşak manyetik fazlar arasındaki ara yüzeylerde çakılma merkezlerinin artmasına neden olabilir. Bu nedenle mıknatısta baskın olan koherent terslenme zayıflarken, baskın mekanizma domain duvarı çakılmasına dönüşür ve artan yumuşak-sert manyetik faz ara yüzeyleri ile koerzivite de artabilir. Koerzivite mekanizmasının araştırılması için %20 MnB içeren FePt/MnB nanokompozit mıknatısın Şekil 90'da gösterilen minör eğrileri ölçüldü. Bu eğrilerde koerzivitenin yüksek alanlarda düşük alanlar ile karşılaştırıldığında daha hızlı artması, mıknatısta baskın mekanizmanın domain duvarı çakılması olduğunu kanıtlar.



Şekil 90 Kütlece %20 MnB içeren FePt/MnB nanokompozitin minör eğrileri

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın temel amacı, kalıcı mıknatısların performansını artırmak için son yıllarda bilinen en umut vaat eden yöntemlerden biri olan değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi özelliğinden faydalanarak MnBi/MnB ve FePt/MnB nanokompozit mıknatısların üretilmesidir. Sert ve yumuşak manyetik fazlar arasında değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi sağlandığında kalıcı mıknatısların performansının artması teorik olarak öngörülse de, pratikte bu konu üzerine yapılan çalışma sayısı henüz yeterli değildir. Özelikle mikroyapı ve koerzivite mekanizmaları gibi dışsal fiziksel özelliklerin sert ve yumuşak manyetik fazlı nanokompozit mıknatısların manyetik özelliklerine etkisi hala tam anlamıyla anlaşılamamıştır. Bu çalışma kapsamında bu sorulara cevaplar aranmıştır.

Çalışma 4 ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan ilk üçü yığın ve nanobüyüklükte MnB, MnBi ve FePt alaşımlarının üretilmesi ve yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesidir. Son bölümde ise üretilen MnBi/MnB ve FePt/MnB nanokompozit mıknatısların özellikleri incelenmiştir.

Nanokompozit mıknatıslarda kullanılacak yumuşak ve sert manyetik fazlara karar verilmesi için YFT metodu kullanıldı. FeB tipi ortorombik kristal yapıda olan yığın MnB için yapılan elektronik hesaplamalar alaşımın metalik özellik gösterdiğini ortaya çıkardı. MnB alaşımının spin polarize olmayan DOS hesaplamalarından ise Stoner kriterinin sağlandığı görüldü ve ferromanyetizmanın MnB yapısı için kararlı olduğu kanıtlandı [115,125,126].

Yapılan hesaplamalar yığın MnB alaşımında 1,986 μ_B'luk manyetik momentin spin polarize Mn 3d elektronlarından kaynaklandığını, B 2p elektronlarının ise toplam manyetik özelliğe -0,071 μ_B'luk eksi katkı sağladığını gösterdi. Toplamda MnB birimi başına 1,915 μ_B manyetik momentin varlığı hesaplandı. Bu değer 0 K sıcaklığında 158 emu/g manyetik özelliğe karşılık gelir. Bu sonuç, MnB yapısının teorik olarak yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğunu ve nanokompozit mıknatıslarda yumuşak manyetik faz olarak kullanım için uygun olduğunu gösterdi.

Deneysel olarak yığın MnB alaşımları ark ergitme yöntemi ile hazırlandı. Doyum mıknatıslanmasının yüksek olduğu belirlenen $Mn_{50}B_{50}$ atomik kompozisyona sahip alaşımın üretilebilmesi amacıyla, Mn_xB_{100-x} yapısında x = 30–60 kompozisyonu taranarak farklı alaşımlar üretildi. XRD analizlerinden x'in 30, 35 ve 40 değerlerinde örneklerin faz diagramında kararlı bir faz olan tek fazlı tetragonal MnB_2 yapısında olduğu belirlendi [119]. $Mn_{45}B_{55}$ ve $Mn_{50}B_{50}$ örneklerinin ise sırasıyla MnB, Mn_3B_4, Mn_2B ve Mn_2B, MnB_2 MnB, Mn_3B_4 kristal fazlarını içerdikleri tespit edildi [128]. Alaşımda x'in değeri 60'a çıkarıldığında ise tek fazlı MnB yapısının kaybolduğu ve örneğin MnB'un yanı sıra Mn_3B_4 ve Mn_2B kristal yapılarını da içerdiği belirlendi. İstenen tek fazlı ortorombik FeB tipinde MnB alaşımının $Mn_{55}B_{45}$ atomik kompozisyonunda elde edildiği saptandı.

Artık Mn varlığında istenen 1:1 atomik kompozisyona ulaşılmasının nedeni, Mn ve B elementlerinin ergime sıcaklıklarının oldukça farklı olmasından kaynaklanır. Ergitme işlemi sırasında B ergime sıcaklığına ulaştığında Mn çoktan ergimiş olur ve bu nedenle bir miktar Mn sistemden uzaklaşır. GSE ve EDS analizleri, $Mn_{55}B_{45}$ kompozisyonundan başlanarak üretilen yığın MnB örneğinin homojen olduğunu gösterdi. Yapılan XPS ölçümleri ise $Mn_{55}B_{45}$ örneğinin $Mn_{48,2}B_{51,8}$ atomik yüzdesinde olduğunu kanıtladı.

300 K sıcaklığında ölçülen M(H) eğrisi $Mn_{55}B_{45}$ atomik kompozisyonuna sahip alaşımın nerdeyse sıfır koerziviteye ve 130 emu/g değerinde yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğunu gösterdi. 839 G'lık hacimsel mıknatıslanmaya karşılık gelen bu değer literatürde elde edilen en yüksek değer olan 739 G'dan %13, CRC el kitabındaki belirtilen değerden (150 G) ise %82 fazladır [114,117]. Mutlak sıcaklıkta teorik olarak 158 emu/g mıknatıslanmaya sahip olduğu hesaplanan alaşımın doyum mıknatıslanmasının, ısıl etkilerin manyetik momentleri 300 K'de az da olsa rastgele yöneltmesinden dolayı 300 K sıcaklığında deneysel olarak 130 emu/g değerine azalması hesaplanan teorik değer ile uyum içindedir. M(H) eğrisinin 1. bölgesi kullanılarak yapılan hesaplamalar, örneğin anizotropi sabiti K'nın $517x10^3$ erg/g değerinde olduğunu gösterdi. 3,3 Merg/$cm^{3'}$e karşılık gelen bu değer ferromanyetik 3d metallerinden Fe (0,48 Merg/cm^3) ve Co'ın (4,1 Merg/cm^3) manyetik anizotropi sabitlerinin tam arasındadır. Yüksek doyum mıknatıslanması ve düşük manyetik anizotropiye sahip olduğu belirlenen örneğin, nanokompozit mıknatıslarda yumuşak manyetik faz olarak kullanım potansiyeli deneysel olarak kanıtlandı. Üretilen tek fazlı MnB örneğin Curie sıcaklığı M(T) ölçümlerinden 566 K olarak bulundu. Bu değer ve YFT hesaplamaları ile belirlenen 0 K manyetizasyon değeri kullanılarak, yığın MnB'un oda sıcaklığı doyum mıknatıslanması 149 emu/g olarak hesaplandı [115]. Bu hesaplama, literatürden daha yüksek ölçülen oda sıcaklığı doyum mıknatıslanması değerini teorik olarak açıklamaktadır.

Üretilen MnB alaşımı öncül malzemesi kullanılarak literatürde ilk kez MnB nanoparçacıkları sentezlendi. Bunun için mekanik öğütme yöntemi ile kullanıldı.2 ila 7 saat öğütme sonrası örneklerin kristalit büyüklüklerinin 22 nm'den 11 nm büyüklüğüne kadar kontrol edilebildiği belirlendi. Oda sıcaklığı M(H) ölçümleri örneklerin neredeyse sıfır koerziviteye sahip olduklarını ve azalan kristalit büyüklüğü ile doyum mıknatıslanmasının da 130 emu/g'dan 85 emu/g değerine azaldığını gösterdi. Artan yüzey spinlerinin düzensizliğinden dolayı, artan öğütme süresi ile M_s değerinin azalması nanomıknatıslarda beklenen bir sonuçtur [134-136]. Örneklerin T_C değerinin ise öğütme işlemi ile belirgin şekilde değişmediği belirlendi.

Yine literatürde ilk kez sonokimyasal yöntemle yüksek saflıkta Mn (99,9%, Aldrich) ve B tozlarında başlayarak MnB nanoparçacıklarının üretimi üzerinde çalışıldı. Bu

yöntemin öğütmeye alternatif olarak seçilmesinin temel nedeni, dar parçacık büyüklüğü dağılımını mümkün kıldığından, nanokompozit mıknatıslarda daha verimli olabilecek MnB nanoparçacıkların sentezlenmesinin amaçlanmasıdır. Farklı süreler boyunca sonikasyon işlemi uygulanmasının ardından örneklerin yapısal özellikleri XRD, XPS, DLS ve TEM ölçümleri ile belirlendi (Bkz. Bölüm 5.4.1.). 1 saat süreyle sonikasyon işlemine maruz bırakılan örnek 800 °C sıcaklığında 1 saat süreyle forming gaz atmosferinde fırınlandı. XRD deseni Rietveld metodu ile analiz edilen örneğin tek fazlı yapıda sentezlenemediği belirlendi. Örneğin kütlece %48,2 MnB, %19,9 MnO, %7,0 $B_2Mn_3O_6$ ve % 24,9 B içerdiği hesaplandı. Ferromanyetik özellik göstermeyen Mn ve B ile başlanarak sentezlenen bu örneğin, 230 Oe koerziviteye sahip olduğu ve örneğin ferromanyetik özellik gösterdiği belirlendi.

Çalışmanın diğer bölümünde ise sert manyetik özellik gösteren MnBi yapısı araştırıldı. Bu malzemenin yüksek manyetokristalite anizotropisine sahip olduğu uzun yıllardır bilinmesine rağmen üretimindeki zorluklar nedeniyle henüz pratikte kalıcı mıknatıslarda kullanılamamaktadır. Bu zorluklardan bazıları Mn ile Bi'un reaksiyonunun peritektik özellikte olması, Mn'ın kolay oksitlenmesi ve mıknatısın doyum mıkntıslanmasının yığın halde bile ancak 75 emu/g kadar olmasıdır [153-155]. Bu nedenle çalışmada bu bölümde hedeflenen, yüksek saflıkta MnB nanoparçacıklarının üretilerek MnB yumuşak fazı ile değiş-tokuş çiftleniminin sağlanmasıdır. Bu amaçla öncelikle MnBi'un spin polarize durumda manyetik özellikleri YFT kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar yapıda Mn atomu başına 3,771 μ_B ve Bi atomu başına ise -0,125 μ_B olmak üzere toplamda MnBi birim formulü başına 3,646 μ_B'luk manyetik momentin varlığını gösterdi. Bu değer MnBi'un yığın yoğunluğu olan 9,37 g/cm^3 değeri kullanıldığında, 76,3 emu/g mıknatıslanmaya karşılık gelir. Bu sonuç, neutron kırınımı deneyleri ile 300 K'de ölçülen 3,8 μ_B değeri (0 K'de 3,9 μ_B karşılı gelir) ile uyum içindedir [163]. Deneysel olarak ise ark ergitme yöntemi ile üretilen yığın MnB alaşımları, düşük sıcaklık fazının elde edilmesi amacıyla 24 ve 72 saat süre ile 575 K sıcaklığında yüksek vakumda (< 10^{-5} mbar) fırınlandı. XRD analizleri 24 saat fırınlanan MnBi örneğinin %84 MnBi, %12 Bi ve %4 Mn, 72 saatin ise %87 MnBi ve %13 Bi içerdiğini gösterdi. 72 saat fırınlanan örneğin SEM, GSE ve EDS ölçümleri de bu sonucu destekler niteliktedir.

Yığın MnBi örnekleri kullanılarak öncelikle kuru öğütme tekniği ile MnBi nanoparçacıkları üretildi. Öğütme ile 24 saat fırınlanan örneğin kristalit büyüklüğünün 20,1 nm'ye kadar azaldığını ancak Bi'un da yapıdan bir miktar ayrıldığını gösterdi. $(BH)_{maks}$ çarpanının ise 3 saat öğütme sonrası 2,1 MGOe'lik en yüksek değerine ulaştığı hesaplandı. 72 saat fırınlanan örnek 5 saat öğütüldüğünde ise kristalit büyüklüğünün 21,9 nm'ye azaldığı ve $(BH)_{maks}$ çarpanının 3,6 MGOe değerine ulaştığı hesaplandı. Bu değer MnBi_24 örneğine göre %41 daha yüksek olmasına rağmen hala beklenenden düşük bir değerdir. 24 ve 72 saat fırınlanan örneklerin öğütme sonrası M(H) eğrileri incelendiğinde belirgin omuzlar gözlenmektedir. Bu omuzlar, örneklerde MnBi'un yanı sıra başka fazların da olmasından kaynaklanır. Bu omuzlar mıknatısların $(BH)_{maks}$ çarpanının azalmasına neden olmaktadır. Bi metalinin erime sıcaklığı 271,4 °C'dir. Bu nedenle, yüksek hızla kuru öğütme sırasında bizmutun yapıdan ayrılması olasıdır. M(H) eğrilerindeki bu omuzdan kurtularak $(BH)_{maks}$ çarpanının daha da iyileştirilmesi amacıyla 72 saat fırınlanan örnek, 150 rpm hızla ve sistemi soğutmaya yarayan hekzan varlığında farklı saat süreler boyunca öğütüldü. Böylece Bi'un yapıdan ayrılması engellenmeye çalışıldı. 7, 10 ve 13 saat süreler boyunca öğütülen örneklerin 300 K M(H) eğrileri incelendiğinde artan öğütme süresi ile doyum mıknatıslanmasının beklendiği gibi 59,7 emu/g'dan 42,6 emu/g'a azaldığı belirlendi. Örneklerde koerzivitenin ise öğütme süresi ile 10,4 kOe, 12,2 kOe ve 9,7 kOe şeklinde değiştiği gözlendi. 10 saat öğütme sonrası örneğin istenen özelliklerde olmasının yanı sıra, M(H) eğrisindeki omuzun neredeyse kaybolduğu gözlendi. Bu örnek MnB yapısı ile değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatısların üretimi için seçildi.

Değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatıslarda sert manyetik faz olarak kullanmak üzere, son olarak FePt alaşımı incelendi. YFT hesaplamaları yapıda Fe atomu başına 2,963 μ_B, Pt atomu başına 0,374 μ_B ve toplamda FePt birim formulü başına 3,337 μ_B manyetik moment olduğunu gösterdi. Alaşımın manyetokristalite anizotropisi ise 2,7 meV değerinde hesaplandı. Bu değer Lyubina ve ark.'nın sonuçları ile uyumludur [176]. Ark ergitme yöntemi ile üretilen yığın FePt alaşımları 12 saat öğütülerek 19,3 nm büyüklüğüne indirildi. Öğütülen örneğin oda sıcaklığında 2,9 kOe koerziviteye ve 56,4 emu/g doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlendi.

Tezin son bölümü ise üretilen ve yapısal ve manyetik özellikleri belirlenen MnB, MnBi ve FePt nanoparçacıklarını kullanılarak değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli MnBi/MnB ve FePt/MnB nanokompozit mıknatıslarının üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesine ayrıldı. Öncelikle 10 saat süre ile 150 rpm hızla ve hekzan varlığında öğütülen MnBi örneği ve 7 saat boyunca öğütülen MnB örneği kütlece %0, %10 ve %20 MnB olacak şekilde karıştırıldı. Ardından örnekler 150 rpm de hekzan varlığında 2 saat süreyle öğütüldü. Yapısal analizler sert ve yumuşak manyetik fazın yapıda homojen şekilde dağıldığını gösterdi. Örneklerin değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi özellikleri oda sıcaklığı M(H) ölçümleri ile belirlendi. Örnekler kütlece %0, %10 ve %20 MnB fazı içerdiğinde doyum mıknatıslanmasının sırasıyla 51,1 emu/g, 56,3 emu/g, 60,4 emu/g'a kadar artış gösterdiği belirlendi. Ancak artan MnB oranının koerzivitede azalmaya neden olduğu belirlendi.

Kalıcı mıknatısın performansının bir ölçüsü olan $(BH)_{maks}$ çarpanının %0, %10 ve %20 MnB varlığında 5,01 MGOe, 5,74 MGOe ve 5,27 MGOe değerinde olduğu hesaplandı. Bu sonuç, %10 yumuşak MnB fazı ile değiş-tokuş etkileşimi çiftleniminin mıknatısın maksimum enerji çarpanında %12 artırdığını göstermektedir. Bu sonuç literatürde ilk kez yapılan bu çalışmada, sert MnBi ile yumuşak MnB yapılarının değiş-tokuş etkileşimi çiftlenmesi yoluyla verimliliğin anlamlı bir şekilde artırılabildiğini kanıtlamaktadır. Nanokompozitte MnB miktarının %20 oranına çıkarıldığında maksimum enerji çarpanının azalmasının nedeni, artan yumuşak manyetik faz oranı ile doyum mıknatıslanması artmasına rağmen, koerzivitenin azalmasıdır. Sonuç olarak, değiş-tokuş etkileşimi ile çiftlenmiş MnBi/MnB nanokompozit mıknatıslarda en yüksek verimliliğe, yumuşak manyetik MnB faz kütlece %10 miktarında olduğunda ulaşıldığı belirlendi.

Çalışma kapsamında son olarak ise sert manyetik FePt fazı ile yumuşak manyetik MnB fazı arasındaki değiş-tokuş etkileşiminin nanokompozit mıknatısın manyetik özellikleri üzerine etkisi incelendi. Nanokompozit mıknatısların üretimi için öncelikle 12 saat öğütülen 19,3 nm kristalit büyüklüğüne sahip FePt ve 7 saat öğütülen 11,6 nm kristalit büyüklüğüne sahip MnB örnekler kütlece %0, %10, %20 ve %30 oranında karıştırıldı. Ardından örnekler Al_2O_3 matrise gömülerek ve kuruyana kadar (~ 20 dk boyunca) 2 T manyetik alan altında yönlendirildi. Son olarak ise örnekler 650 °C sıcaklığında 2 saat boyunca forming gaz akışı altında ısıl işleme maruz bırakıldı. Örneklerin M(H) eğrileri incelendiğinde tipik tek fazlı

manyetik fazlı davranış gözlenmesi, sert ve yumuşak manyetik fazlar olan FePt ve MnB'un değiş-tokuş etkileşimi çiftenimi özelliğini kazandığını ispatladı. Kütlece %0, %10, %20 ve %30 MnB içeren FePt/MnB nanokompozitlerin sırasıyla 59,5 emu/g, 63,4 emu/g, 64,2 emu/g ve 68,6 emu/g doyum mıknatıslanmasına sahip oldukları gözlendi. Artan yumuşak manyetik faz oranı ile doyum mıknatıslanmasının artması, nanokompozit mıknatıslarda yumuşak manyetik faz yüksek manyetizasyon kaynağı olduğundan beklenen bir sonuçtur [55]. Kütlece %0, %10, %20 ve %30 MnB içeren örneklerin koerzivitelerinin ise sırasıyla 4,2 kOe, 4,6 kOe, 4,9 kOe ve 4,2 kOe değerinde olduğu belirlendi. Koerzivitenin nanokompozit mıknatıslarda artan yumuşak faz oranı ile azalması beklenir. Bu çalışmada tersinin gözlemesinin nedeni manyetik malzemelerde mıknatıslanma terslenmesinin ya da koerzivite mekanizmasının faz kompozisyonu, mikro yapı gibi birçok özelliğe bağlı olmasıdır [180,181]. Farklı şekilde hazırlanan örneklerde mıknatıslanma terslenmesi, bilinen domain çekirdeklenmesinden ya da domain duvarı çakılmasından, yumuşak-sert ara yüzeylerde çakılmaya doğru değişebilir. Nanokompozit mıknatıslarda nanometre büyüklüğündeki domainlerden, çok fazla sayıda ara yüzey varlığından ve grainler arası değiş-tokuş etkileşimi etkisinden dolayı koerzivite mekanizması oldukça karmaşıktır. Üretilen FePt/MnB nanokompozit mıknatıslarda yumuşak fazın artması, sert ve yumuşak manyetik fazlar arasındaki ara yüzeylerde çakılma merkezlerinin artmasına neden olur. Bu nedenle mıknatısta baskın olan koherent terslenme zayıflar ve koerzivitede yumuşak manyetik fazın artışı ile beklenmeyen bir artış gözlenebilir. Kütlece %0, %10, %20 ve %30 oranında MnB içeren FePt/MnB nanokompozit örneklerin $(BH)_{maks}$ çarpanının ise sırasıyla 1,85 MGOe, 2,25 MGOe, 2,32 MGOe ve 2,29 MGOe değerinde olduğu hesaplandı. Bu değerler %20 yumuşak MnB fazı ile FePt'nin değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimi sonucu mıknatısın performansının %25 artırıldığını göstermektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen bilgilerle ileride sıcak sıkıştırma yöntemi kullanılarak MnBi/MnB ve FePt/MnB nanokompozit mıknatısların üretimi mümkündür. Bu süreçte yumuşak ve sert manyetik fazlar yüksek vakumda ve dış manyetik alan varlığında preslenerek yüksek yoğunluklu anizotropik nanokompozit mıknatıslar üretilebilir. Ayrıca ince film biriktirme tekniği de MnB yumuşak manyetik fazı ve MnBi ya da FePt manyetik sert fazlarının bulunduğu çok katmanlı değiş-

tokuş etkileşimli yapıların sentezlenmesinde kullanılabilir. Bu katlı yapılarda katman kalınlıkları daha hassas şekilde ayarlanabileceğinden, yumuşak ve sert manyetik fazlar arasındaki değiş-tokuş etkileşimi çok daha hassas şekilde kontrol edilebilir. Böylece performansı katman kalınlığına ve katman sayısına bağlı değiştirilebilen MnBi/MnB ve FePt/MnB nanokompozit mıknatısların üretimi mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., Ping Liu J., Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient, *Advanced Materials*, 23, 821–842, **2011.**

[2] Andrade, E.N.D.C., The early history of the permanent magnet, *Endeavour,* 17, 1-9, **1958.**

[3] Strnat, K.J., Modern permanent magnets for applications in electro-technology, *Proceedings of IEEE*, 78, 923-946, **1990.**

[4] Cochardt, A., Recent Ferrite Magnet Developments, *Journal of Applied Physics,* 37, 1112, **1966.**

[5] Strnat, K.J., The recent development of permanent magnet materials containing rare earth metals, *IEEE Transactions on Magnetics*, 182-190, **1970.**

[6] Becker, J.J., Rare-earth-compound permanent magnets, *Journal of Applied Physics,* 41, 1055, **1970.**

[7] Strnat, K.J., The hard-magnetic properties of rare earth-transition metal alloys, *IEEE Transactions on Magnetics,* 8, 511-516, **1972.**

[8] Ojima, T., Tomizawa, S., Yoneyama, T., Hori, T., Magnetic properties of a new type of rare-earth cobalt magnets $Sm_2(Co, Cu, Fe, M)_{17}$, *IEEE Transactions on Magnetics,* 13, 1317-1319, **1977.**

[9] Ray, A.E., Liu, S., Recent progress in 2:17-type permanent magnets, *Journal of Materials Engineering and Performance,* 1 183-191, **1992.**

[10] Mishra, R.K., Thomas, G., Yoneyana, T., Fukono, A., Ojim, T., Microstructure and properties of step aged rare earth alloy magnets, *Journal of Applied Physics,* 52, 2517, **1981.**

[11] Hadjipanayis, G.C., Tang, W., Zhang, Y., Chui, S.T., Liu, J.F., Chen, C., Kronmuller, H., High temperature 2:17 magnets: relationship of magnetic properties to microstructure and processing, *IEEE Transactions on Magnetics*, 36 3382-3387, **2000.**

[12] Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., Matsuura. Y, New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe, *Journal of Applied Physics,* 55 2083, **1984.**

[13] Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., Matsuura, Y., Hiraga, K., Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds, *IEEE Transactions on Magnetics,* 1584-1589, **1984.**

[14] Croat, J. J., Herbst, J.F., Lee, R.W., Pinkerton, F.E., Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets, *Journal of Applied Physics,* 55, 2078, **1984.**

[15] Croat, J.J., Herbst, J.F., Lee, R.W., Pinkerton, F.E., High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets, *Applied Physics Lettters,* 44, 148, **1984.**

[16] Slusarek, B., Nd-Fe-B dieloectromagntes, *Wroclaw University of Technology*, 53/12, **2001.**

[17] Tumanski, M., Modern magnetic materials – the review, *Przeglad elektrotechniczny*, 4, 1-15, **2010.**

[18] Leonowicz, M., Modern hard magnetic materials, *Warsaw University of Technology*, **1996.**

[19] US Magnetic Materials Association, http://www.usmagnetmaterials.com/documents/usmma-presentation-general-5-08.ppt

[20] Herbst, J.F., $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects, *Reviews Modern Physics*, 63, 819, **1991.**

[21] Kim, A.S., Camp, F.E., High performance NdFeB magnets, *Journal of Applied Physics,* 79 5035, **1996.**

[22] Gong, W., L,i Q., Yin, L., Temperature feature of NdDyFeB magnets with ultrahigh coercivity, *Journal of Applied Physics,* 69, 5512, **1991.**

[23] Pan, M., Zhang, P., Li, X., Ge, H., Wu, Q., Jiao, Z., Liu, T., Effect of Terbium addition on the coercivity of the sintered NdFeB magnets, *Journal of Rare Earths*, 28, 399, **2010.**

[24] Li, S., Gu, B.X., Sen, Y., Hong, B., Yaodong, D., Zongjun, T., Guozhi, X., Youwei, D., Zuanru, Y., Thermal behaviour and magnetic properties of B-

rich NdFeB nanocomposite hard magnetic alloys with partial substitution of Dy for Nd, *Journal of Physics D: Applied Physics,* 35, 732, **2002.**

[25] Gong, W.J., Wang, X., Liu, W., Guo, S., Wang, Z.H., Cui, W.B., Zhu, Y.L., Zhang, Y.Q., Zhang, Z.D., Enhancing the perpendicular anisotropy of NdDyFeB films by Dy diffusion process, *Journal of Applied Physics,* 111, 07A729, **2012.**

[26] Kim, A.S., Camp, F.E., High coercivity Nd-Fe-B magnets with lower dysprosium content, *IEEE Transactions on Magnetics*, 31, 3620, **1995.**

[27] Sugimato, S., Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets, *Journal of Physics D: Applied Physics,* 44, 064001, **2011.**

[28] Liu, Z., Davies, H.A., The practical limits for enhancing magnetic property combinations for bulk nanocrystalline NdFeB alloys through Pr, Co and Dy substitutions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 313, 337, **2007.**

[29] Poudyal, N., Ping Liu, J., Advances in nanostructured permanent magnets research, *Journal of Physics D: Applied Physics,* 46, 043001, **2013.**

[30] Li, D.S., Suzuki, S., Kawasaki, T., Machida K.I., Grain Interface Modification and Magnetic Properties of Nd–Fe–B Sintered Magnets, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 7876, **2008.**

[31] Sepehi-Amin, H., Ohkubo, T., Hono, K*.,* Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd–Fe–B sintered magnets, *Journal of Applied Physics*, 107 09A745, **2010.**

[32] Nakamura, H., Hirota, K., Ohashi, T., Minowa, T., Coercivity distributions in Nd–Fe–B sintered magnets produced by the grain boundary diffusion process, *Journal of Physics D: Applied Physics,* 44, 064003, **2011.**

[33] Hirota, K., Ohashi, T., Nakamura, N., Minowa, T., Honshima, M., *Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications*, 122, **2008.**

[34] Luo, Y., *Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications*, 27, **2008.**

[35] Jiles, D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 1st edition, Chapman&Hall, London, 177-196, **1991.**

[36] Aharoni, A., *Introduction to Theory of Ferromagnetism*, 2nd edition, Oxford Science Publications, 16, **2000.**

[37] McCallum, R.W., Lewis, L.H., Skomski, R., Kramer, M.J., Anderson I.E., Practical aspects of modern and future permanent magnets, *Annual Reviews of Material Research*, 44, 451–77, **2014.**

[38] Skomski, R., *Simple Models of Magnetism*, Oxford, UK: Oxford Univ. Press, **2008.**

[39] Coey, J.M.D., *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 32, **2010.**

[40] Needham, J., *Science and Civilization in China*, Cambridge, U.K.:Cambridge University Press, IV:1, **1962.**

[41] Kloss, A., *Geschichte des magnetismus*, Germany: VDE Berlin, 318, **2004.**

[42] Fara, P., *Fatal attraction; magnetic mysteries of the enlightenment*, London, U.K.: Ikon Books, 204, **2005.**

[43] Coey, J.M.D., Hard magnetic materials: a perspective, *IEEE Transactions on Magnetics,* 47, 4671- 4681, **2011.**

[44] McNerny, K.L., Kim, Y. Laughlin, D.E., McHenry, M.E., Chemical synthesis of monodisperse **γ**-Fe–Ni magnetic nanoparticles with tunable Curie temperatures for self-regulated hyperthermia, *Journal of Applied Physics,*107, 09A312, **2010.**

[45] Kravets, A., Timoshevskii, A.N., Yanchitsky, B.Z., Bergmann, M., Buhler, J., Andersson, S., Korenivski, V., Temperature-controlled interlayer exchange coupling in strong/weak ferromagnetic multilayers: a thermo-magnetic Curie-switch, *Physical Review B*, 86, 214413, **2012.**

[46] Jun-ichi, I., Yasuharu, I., Shigeki, N., Control of Curie temperature of FePt(Cu) films prepared from Pt(Cu)/Fe bilayers, *IEEE Transactions on Magnetics,* 44, 3543 – 3546, **2008.**

[47] Wang, J., Zhao, F., Wu, W., Zhao, G., Finite-size scaling relation of the Curie temperature in barium hexaferrite platelets, *Journal of Applied Physics,* 110, 123909 - 123909-5, **2011.**

[48] Wang, J., Wu, W., Zhao, F., Zhao, G., Curie temperature reduction in SiO_2-coated ultrafine Fe_3O_4 nanoparticles: quantitative agreement with a finite-size scaling law, *Applied Physics Letters,* 98, 083107, **2011.**

[49] Wang, J., Wu, W., Zhao, F., Zhao, G., Finite-size scaling behavior and intrinsic critical exponents of nickel: comparison with the three-dimensional Heisenberg model, *Physical Review B*, 84, 174440, **2011.**

[50] Almahmoud, E., Kornev, I.,Bellaiche, L., Dependence of Curie temperature on the thickness of an ultrathin ferroelectric film, *Physical Review B,* 81, 064105, **2010**.

[51] Cullity, B.D., Graham C.D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009.**

[52] Bertotti, G., *Hysteresis in magnetism*, Academic Press, London, 145, **1998.**

[53] Hadjipanayis, G.C., Moving Beyond Neodymium-Iron Permanent Magnets for Electric Vehicle Motors, *Trans-Atlantic Workshop on Rare-Earth Elements and Other Critical Materials for a Clean Energy Future,* Cambridge, Massachusetts, December 3, **2010.**

[54] Coehoorn, R., Mooij, D.B., Waard, C., Meltspun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 80, 101-104, **1989.**

[55] Kneller E.F., Hawig, R., The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2, 3588-3600, **1991.**

[56] Schrefl, T., Kronmüller, H., Fidler, J., Exchange hardening in nano-structured two-phase permanent magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 127, L273-L277, **1993.**

[57] Skomski, R., Coey, J.M.D., Giant energy product in nanostructured two-phase magnets, *Physical Review B*, 48, 15812- 15816, **1993.**

[58] Shan, Z.S., Liu, J.P., Chakka, V.M., Zeng, H., Jiang, J.S., Energy barrier and magnetic properties of exchange-coupled hard-soft bilayer, *IEEE Transactions on Magnetics*, 38, 2907-2909, **2002.**

[59] Guo, Z.J., Jiang, J.S., Pearson, J.E., Bader S.D., Liu, J.P., Exchange-coupled Sm–Co/Nd–Co nanomagnets: correlation between soft phase anisotropy and exchange field, *Applied Physics Letters*, 81, 2029-2031, **2002.**

[60] Jiang, J.S., Pearson, J.E., Liu, Z.Y., Kabius, B., Trasobares, S., Miller, D.J., Bader, S.D., Lee, D.R., Haskel, D., Srajer, G., Liu, J.P., Improving exchange-spring nanocomposite permanent magnets, *Applied Physics Letters*, 85, 5293, **2004.**

[61] Choi, Y., Jiang, J.S., Ding, Y., Rosenberg, R.A., Pearson, J.E., Bader, S.D., Zambano, A., Murakami, M., Takeuchi, I., Wang, Z.L., Liu, J.P., Role of diffused Co atoms in improving effective exchange coupling in Sm-Co/Fe spring magnets, *Physical Review B,* B75, 104432-1-6, **2007.**

[62] Liu, J.P., Fullerton, E., Gutfleisch, O., Sellmyer, D.J., *Nanoscale magnetic materials and applications*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, **2009.**

[63] Zeng, H., Li, J., Liu, J.P., Wang, Z.L., Sun, S., Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly, *Nature*, 28, 4395-8, **2002.**

[64] Chen, K.H., Jin, Z.Q., Li, J., Kennedy, G., Zeng, H., Cheng, S.F., Wang, Z.L., Thadhani, N.N., Liu, J.P., Bulk nanocomposite magnets produced by dynamic shock compaction, *Journal of Applied Physics*, 96, 1276–1278, **2004.**

[65] Rong, C.B., Nandwana, V., Poudyal, N., Liu, J.P., Kozlov, M.E., Baughman, R.H., Ding, Y., Wang, Z.L., Bulk FePt-based nanocomposite magnets with enhanced exchange coupling, *Journal of Applied Physics*, 101, 023908, **2007.**

[66] Rong, C., Poudyal, N., Liu, X.B., Zhang, Y., Kramer, M.J., Ping Liu, J., High temperature magnetic properties of SmCo5/a-Fe(Co) bulk nanocomposite magnets, *Applied Physics Letters,* 101, 152401, **2012.**

[67] Manaf, A., Buckley, R.A., Davis, H.A., New nanocrystalline high-remanence Nd-Fe-B alloys by rapid solidification, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 128, 302, **1993.**

[68] Withanawasam, L., Hadjipanayis, G.C., Krause, R.F., Enhanced remanence in isotropic Fe-rich melt-spun Nd-Fe-B ribbons : 38th annual conference on magnetism and magnetic materials, *Journal of Applied Physics,* 75, 6646-6648, **1994.**

[69] Ding, J., McCormick, P.G., Street, R., Remanence enhancement in mechanically alloyed isotropic Sm_7Fe_{93}-nitride, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 124, **1993.**

[70] Donnell, O., Kuhrt C., Coey, J.M.D., Influence of nitrogen content on coercivity in remanence‐enhanced mechanically alloyed Sm‐Fe‐N, *Journal of Applied Physics*, 76 ,7068, **1994.**

[71] Al-Omari, I.A., Sellmyer, D.J., Magnetic properties of nanostructured CoSm/FeCo films, *Physical Review B*, 52, 3441, **1995.**

[72] Lewis, L.H., Welch D.O., Panchanathan, V., Curie-temperature enhancement of $Nd_2Fe_{14}B$ in nanocomposite exchange-spring alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 175, 275, **1997.**

[73] Ddahlgren, M., Grossinger, R., de Morais, E., Gama, S., Mendoza, G., Liu, J.F., Davis, H.A., Enhancement of the Curie temperature for exchange coupled Nd-Fe-B and Pr-Fe-B magnets, *IEEE Transactions on Magnetics,* 33, 3895, **1997.**

[74] Liu, J.P., Luo, C.P., Liu, Y., Sellmyer, D.J., High energy products in rapidly annealed nanoscale Fe/Pt multilayers, *Applied Physics Letters,* 72 483–485, **1998.**

[75] Liu, J.P., Liu Y., Sellmyer, D.J., Coercivity and exchange coupling in PrCo:Co nanocomposite films, *Journal of Applied Physics,* 83, 6608-6610, **1998.**

[76] Zhao, G.P., Wang, X.L., Nucleation, pinning, and coercivity in magnetic nanosystems: an analytical micromagnetic approach, *Physical Review B,* 74, 012409-4, **2006.**

[77] Zhao, G.P., Zhao, M.G., Lim, H.S., Feng, Y.P., Ong, C.K., From nucleation to coercivity, *Applied Physics Letters,* 87, 162513, **2005.**

[78] Hadjipanayis, G.C., Moving beyond neodymium-iron permanent magnets for electric vehicle motors, Trans-Atlantic Workshop on Rare-Earth Elements and Other Critical Materials for a Clean Energy Future Cambridge, Massachusetts, Dec. 3, **2010.**

[79] Retsch, http://www.retsch.com/products/milling/planetary-ball-mills/

[80] Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184, **2001.**

[81] Meyers, M.A., Mishra, A., Benson, D.J., Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science*, 51, 427-556, **2006.**

[82] Cui, B.Z., Zheng, L.Y., Waryoba, D., Marinescu, M., Hadjipanayis, G.C., Anisotropic $SmCo_5$ flakes and nanocrystalline particles by high energy ball milling, *Journal of Applied Physics*, 109, 07A728, **2011.**

[83] Mason, T.J., *Sonochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1990.**

[84] Suslick, K.S., Crum, L.A., *In Encyclopedia of Acoustics*; Crocker, M.J., John Wiley & Sons:, 271-282, **1997.**

[85] Vogel, A., Lauterborn, W.J., Acoustic transient generation by laser produced cavitation bubbles near solid boundaries, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 84, 719, **1988.**

[86] Luche, J. L., *Organic Sonochemistry*, Plenum: New York, **1998.**

[87] Suslick, K.S., Doctycz, S.J., The Sonochemistry of Zinc*, Journal of American Chemical Society*, 111, 2342-2344, **1989.**

[88] Suslick, K.S., Casadonte, D.J.; Doktycz, S.J., Ultrasonic Irradiation of Copper Powder, *Chemical Materials*, 1, 6, **1989.**

[89] Suslick, K.S., Docktycz, S.J., The effects of ultrasound on solids, *Advances in Sonochemistry*, 1, 197-230, **1990.**

[90] Suslick K.S., Price G.J., Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annual Review of Materials Science*, 29, 295–326, **1999.**

[91] Prozorov, T., Prozorov, R., Suslick K.S., High Velocity Interparticle Collisions Driven by Ultrasound, *Journal of American Chemical Society*, 126, 13890-13891, **2004.**

[92] Cullity, B.D., Stock, S.R., *Elements of x-ray diffraction*, Prentice Hall, 664, **2001.**

[93] Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, 22, 65-71, **1969.**

[94] Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H.R., MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld rexture analysis and more, *Proceedings of the 12th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12),* 1,1599-1604, **1999.**

[95] Gra9.OM-, S., Da.OM-12, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirer, M., Serebryanaya, N.R., Moeck, P., Downs, R.T., LeBail, A., Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration, *Nucleic Acids Research,* 40, D420-7, **2012.**

[96] Grazulis, S., Chateigner, D., Downs, R.T., Yokochi, A.T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A., Crystallography Open Database COD): an open-access collon of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography,* 42:726-9, **2009.**

[97] Downs, R.T., Hall-Wallace M, The american mineralogist crystal structure database, *American Mineralogist,* 88, 247-50, **2003.**

[98] http://www.ing.unitn.it/~maud/Tutorial/QPA2/main.html, **2012.**

[99] Watts J.F., Wolstenholme, J., *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, J. Wiley, Chichester, West Sussex, England; New York, **2003.**

[100] Berne B.J., *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*, Dover Publications Inc.; Dover Ed edition, 384, **2003.**

[101] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel E., Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters*, 49, 57, **1982.**

[102] Rosenauer, A., Krause, F.F., Müller, K., Schowalter, M., Mehrtens, T., Conventional transmission electron microscopy imaging beyond the diffraction and information limits, *Physical Review Letters,* 113, 096101, **2014.**

[103] Aschroft N.W., Mermin N.D., *Solid State Physics*, College Ed., Harcourt Inc., 29, **1976.**

[104] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Reviews,* 140, A1133–A1138, **1965.**

[105] Ceperley, D.M., Alder B.J., Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical Review Letters,* 45, 566, **1980.**

[106] Perdew, J.P., Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23, 5048, **1981.**

[107] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., *WIEN2k User's Guide*, **2001.**

[108] Blaha, K., Schwarz, G.K.H., Madsen, D., Kvasnicka, J., Luitz, A., *WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, **2001.**

[109] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136, B864, **1964.**

[110] Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140, A1133, **1965.**

[111] Perdew, J.P., Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review*, B45, 13244, **1992.**

[112] Perdew, J.P., Burke S.., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77, 3865, **1996.**

[113] Patrick, L., Antiferromagnetism of manganese, *Physical Review Letters,* 93, 3, **1954.**

[114] Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., sCRC Press, Boca Raton, 12-119, **2003.**

[115] Chikazumi, S., *Physics of ferromagnetism*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 125, **1997.**

[116] Jain, A., Ong, S.P., Hautier, G. et al., The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *Applied Physics Letters Materials*, 1, 011002, **2013.**

[117] Zhu, H., Ni, C., Zhang, F., Du, Y., Xiao, J.Q., Fabrication and magnetic property of MnB alloy, *Journal of Applied Physics*, 97, 10M512, **2005.**

[118] O'Grady, K., Bradbury, A., Particle size analysis in ferrofluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 39, 9, **1983.**

[119] Kiessling, R., The borides of manganese, *Acta Chemica Scandinavica*, 4, 146-159, **1950.**

[120] Liao, P.K., Spear, K.E., The B-Mn (Boron-Manganese) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7, 543-549, **1986.**

[121] Momma, K., Izumi, F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272-1276, **2011.**

[122] Sjöstedt, E., Nordstrom, L., Singh, D.J., An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*, Solid State Communications*, 114, 15, **2000.**

[123] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.*, WIEN2K, An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties*, 3-9501031-1-2Karlheinz, Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, **2000.**

[124] Perdew, J.P., Burke, S., Ernzerhof, M., *Physical Review Letters*, 77, 386, **1996.**

[125] Kervan, S., Magnetic properties of the MnB boride by density functional theory, *Journal of Supercondivity and Novel Magnetism*, 24, 815–818, **2011.**

[126] Janak, J.F., Uniform susceptibilities of metallic elements, *Physical Review B*, 16, 255, **1977.**

[127] Sun, W., Du, Y., Liu, S., Huang, B., Jiang, C., Thermodynamic assessment of the Mn-B system, *JPEDAV*, 31, 357–364, **2010.**

[128] Bowan, A.L., Nereson N.G., Manganese boride, MnB_2, *AIP Conference Proceedings*, 1974, 34-36, **1974.**

[129] Dharwadkar, S.R., Venugopal, V., Hilpert, K., Kobertz, D., Phase transitions in manganese for temerature calibration of differential thermal analysers, *Journal of Materials Science Letters*, 10, 480-482, **1991.**

[130] Kimpel, R.F., Moss, R.G., Melting point of 98.9 to 99.6% pure boron, Journal of Chemical & Engineering Data, 13, 231–234, **1968.**

[131] Jenks, C.J., Chang S.L., Anderegg J.W., Thiel P.A., Lynch D.W., Photoelectron spectra of an $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$ quasicrystal and the cubic alloy $Al_{60}Pd_{25}Mn_{15}$, *Physical Review B*, 54, 6301, **1996.**

[132] Naumkin, A.V., Stephen A.K., Gaarenstroom, W., Powell, C.J., *NIST x-ray photoelectron spectroscopy database NIST standard reference database 20,* Version 4.1, **2012.**

[133] Kharel, P., Shah, V.R., Skomski, R., Shield, J.E., Sellmyer, D.J., Magnetism of MnBi-based nanomaterials, *IEEE on Magnetics*, 49, 7, **2013.**

[134] Chen, J.P., Sorensen, C.M., Klabunde, K.J., Hadjipanayis, G.C., Devlin, E., Kostikas, A., Size-dependent magnetic properties of $MnFe_2O_4$ fine particles synthesized by coprecipitation, *Physical Review B,* 54, 9288, **1996.**

[135] Morales, M.P., Veintemillas-Verdaguer S., Montero, M.I., Serna,C.J., Surface and internal spin canting in γ-Fe_2O_3 nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 11, 3058–3064, **1999.**

[136] Gangopadhyay, S., Hadjipanayis, G.C., Dale, B., Sorensen, C.M., Klabunde, K.J., Papaefthymiou, V., Kostikas, A., Magnetic properties of ultrafine iron particles, *Physical Review B,* 45, 9778, **1992.**

[137] Klaubunde, K.J., *Nanoscale materials in chemistry*, John Wiley&Sons, Inc., NY 216, **2001.**

[138] Koch, C.C., Nanostructured materials, processing, properties and applications, William Andrew Inc., 2nd Ed., NY, 249, **2007.**

[139] Gheisari, K., Javadpour, S., Oh, J.T., The effect of milling speed on the magnetic properties of mechanically alloyed Fe-45%Ni powders, *Journal of Physics: Conference Series,* 153, 012051, **2009.**

[140] Arruda, L.B., Orlandi, M.O., Lisboa-Filho, Morphological modifications and surface amorphization in ZnO sonochemically treated nanoparticles, *Ultrason Sonochemistry*, 20, 799-804, **2012.**

[141] Suslick, K.S., Sonochemistry, *Science*, 247, 1939-1445, **1990.**

[142] Zschornack, G., *Handbook of X-Ray Data,* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007.**

[143] Chen, T., Stutius, W.E., The phase transformation and physical properties of MnBi and $Mn_{1.08}Bi$ compounds*, IEEE Transactions on Magnetics*, 10, 581, **1974.**

[144] Di, G.Q., Iwata, S., Tsunashima, S., Magnetooptical kerr effects of MnBi and MnBiAl films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104 107, 1023-1024, **1992.**

[145] Zhang, D.T., Cao, S., Yue, M., Liu, W.Q., Zhang, J.X., Qiang, Y., Structural and magnetic properties of bulk MnBi permanent magnets, *Journal of Applied Physics*, 109, 07A722, **2011.**

[146] Roberts, B.W., Neutron diffraction study of the structures and magnetic properties of Manganese Bismuthide, *Physical Review,* 104, 607, **1956.**

[147] Yang, J.B. et al, Magnetic properties of the MnBi intermetallic compound, *Applied Physics Letters*, 79, 1846, **2001.**

[148] Di, G.Q., Iwata, S., Tsunashima, S., Uchiyama, S., Magneto-optical kerr effects of MnBi and MnBiAl films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1023, 104–107, **1992.**

[149] Shanavas, K.V., Parker, D., Singh, D.J., Theoretical study on the role of dynamics on the unusual magnetic properties in MnBi, *Scientific Reports,* 4, 7222, **2014.**

[150] Suzuki, K. et al., Spin reorientation transition and hard magnetic properties of MnBi intermetallic compound, *Journal of Applied Physics,* 111, 07E303, **2012.**

[151] Coehoorn, R., Groot, R.A.D., The electronic structure of MnBi, *Journal of Physics F: Metal Physics,* 15, 2135, **1985.**

[152] Chen, T., Magnetic materials for optical recording, *Journal of Applied Physics*, 45, 2358, 1**974.**

[153] Yang, J.B., Yang, Y.B., Chen, X.G., Ma, X.B., Han, J.Z., Yang, Y.C., Guo, S., Yan, A.R., Huang, Q.Z., Anisotropic nanocrystalline MnBi with high coercivity at high temperature, *Applied Physics Letters*, 99, 082505, **2011.**

[154] Yanga, J.B., Yelon, W.B., James, W. J., Cai, Q., Roy, S., Ali, N., Structure and magnetic properties of the MnBi low temperature phase, *Journal of Applied Physics*, 91, 7866-7868, **2002.**

[155] Cui, J., Choi, J.P., Li, G. et al., Thermal stability of MnBi magnetic materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26, 0642110, **2014.**

[156] Yoshida, H., Shima, T., Takahashi, T., Fujimori, H., Preparation of highly pure MnBi intermetallic compounds by arc-melting, *Materials Transactions*, 40, 455–8, **1999.**

[157] Guo, X., Zaluska, A., Altounian, Z., Stromolsen, J.O., The formation of single-phase equiatomic MnBi by rapid solidification, *Journal of Material Research*, 5 2646–5, **1990.**

[158] Roberts, B.W., Neutron diffraction study of the structures and magnetic properties of manganese bismuthide, *Physical Review*, 104 607–16, **1956.**

[159] Guo, X., Altounian, Z., Stromolsen, J.O., Formation of MnBi ferromagnetic phases through crystallization of the amorphous phase, *Journal of Applied Physics*, 69, 6067–9, **1991.**

[160] Rao, N.V.R., Gabay, A.M., Hadjipanayis, G.C., Anisotropic fully dense MnBi permanent magnet with high energy product and high coercivity at elevated temperatures, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46, 062001, **2013.**

[161] Rao, N.V.R., Gabay, A.M., Li, W.F., Hadjipanayis, G.C., Nanostructured bulk MnBi magnets fabricated by hot compaction of cryomilled powders *Journal of Physics D: Applied Physics,* 46, 265001, **2013.**

[162] Wyckoff, R.W.G., *Ideal nickel arsenide structure crystal structures,* Interscience Publishers, New York, 2nd ed, 1, 85-237, **1963.**

[163] Heikes, R.R., Magnetic Transformation in MnBi, *Physical Review*, 99, 446–447, **1955.**

[164] Nguyen P., Berkowitz A.E., Jin S., Anomalous Magnetic Domain Behavior in LTP-MnBi, *Center For Magnetic Recording Research*, October **2015.**

[165] Bick, J.P., Honecker, D., Döbrich, F. et al., Magnetization reversal in Nd-Fe-B based nanocomposites as seen by magnetic small-angle neutron scattering, *Applied Physics Letters*, 102, 022415, **2013.**

[166] Yang, Y.B., Chen, X.G., Guo, S., Yan, A.R., Huang, Q.Z., Wu, M.M., Chen, D.F., Yang, Y.C., Yang, J.B., Temperature dependences of structure and coercivity for melt-spun MnBi compound, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 330, 106–110, **2013.**

[167] Inomata, K., Sawa, T., Hashimoto, S., Effect of large boron additions to magnetically hard Fe-Pt alloys, *Journal of Applied Physics*, 64, 2537-2540, **1988.**

[168] Li, Q. et al., New approach to fully ordered fct-FePt nanoparticles for much enhanced electrocatalysis in acid, *Nanoletters*, 15, 2468–2473, **2015.**

[169] Suber, L. et al., Pure magnetic hard fct FePt nanoparticles: chemical synthesis, structural and magnetic properties correlations, Materials *Chemistry and Physics*, 144, 186-93, **2014.**

[170] Nguyen, L.H. et al., Synthesis of size-Controlled fcc and fct FePt nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 18, 6414-6424, **2006.**

[171] Jones, B.A. et al., Magnetic properties of FePt nanoparticles annealed with NaCl, *IEEE Transactions on Magnetics*, 42, 3066-3068, **2006.**

[172] Sun, S., Murray, C.B., Weller, D., Folks, L., Moser, A., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science*, 287, 1989-1992, **2000.**

[173] Bayliss, P., Revised unit cell dimensions, space group, and chemical formua of some metallic minerals, *The Canadian Mineralogist*, 28, 751-755, **1990.**

[174] Novak, P., $WIENROOT/SRC/novak lecture on spinorbit.ps, **1997.**

[175] Singh, D., *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic, **1994.**

[176] Lyubina, J., Opahle, I., Müller, K., Gutfleisch, O., Richter, M., Wolf, M., Schultz, L., Magnetocrystalline anisotropy in $L1_0$ FePt and exchange coupling in FePt/Fe_3Pt nanocomposites, *Journal of Physics: Condensed Matter,* 17, 4157–4170, **2005.**

[177] Takahashi, Y.K., Seki, T.O., Hono, K., Shima T., Takanashi, K., Microstructure and magnetic properties of FePt and Fe/FePt polycrystalline films with high coercivity, *Journal of Applied Physics,* 96, 475, **2004.**

[178] Zeng, H., Li, J., Wang, Z.L., Liu, J.P., Sun, S., Interparticle interactions in annealed FePt nanoparticle assemblies, *IEEE Transactions on Magnetics,* 38i 2598–2600, **2002.**

[179] Tamion, A., Hillenkamp, M., Tournus, F., Bonet, E., Dupuis, V., Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nano-structures, *Applied Physics Letters,* 95, 1–3, **2009.**

[180] G. C. Hadjipanayis and A. Kim, Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets, *Journal of Applied Physics,* 63, 3310, **1988.**

[181] H. Kronmüller, K.-D. Durst, and M, Sagawa, Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 74, 291, **1988.**

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Telem Şimşek

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Evli

E-Posta : telem@hacettepe.edu.tr

Adresi : Merkez Sahil Sitesi, B Blok, No:43 100.Yıl/ANKARA

Eğitim

Lise : Acıpayam Anadolu Lisesi 1997 -2000

Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Öğretmenliği Bölümü 2000-2006

Y. Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 2006-2009

Doktora : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 2009-2014

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (iyi)

Almanca (orta)

İş Tecrübesi

Araştırma Görevlisi (Hacettepe Üniversitesi) 2007-…

Deneyim Alanları

Manyetik nanomalzemeler, Katıların manyetik özellikleri, Yapısal ve Manyetik Karakterizasyon

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tübitak Projesi: MnB Nanoparçacıkların Sentezi, Manyetik Özellikleri ve Uygulama Alanlarının Araştırılması (113F078)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Telem Şimşek, Şadan Özcan, “Structural and Magnetic Properties of Mn_xB_{100-x} Alloys”, IEEE Trans. on Magn., Kabul Edildi, doi: 10.1109/TMAG.2015.2392715

Tezden ÜretilmişTebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Telem Şimşek, Şadan Özcan, “Investigation of magnetic properties of MnB Nanoparticles”, 8th International Conference on Fine Particle Magnetism, June 2013, Perpignan, France