

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BOR ESASLI İNTERMETALİK BİLEŞİKLERİN MANYETİK, YAPISAL VE  
TERMAL KARAKTERİZASYONU**

**Hasan AĞIL**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ANKARA**  
**2008**

**Her hakkı saklıdır.**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BOR ESASLI İNTERMETALİK BİLEŞİKLERİN MANYETİK, YAPISAL VE TERMAL KARAKTERİZASYONU

Hasan AĞIL

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali GENCER

Bu tez çalışmasında,  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) bileşiklerine ait kristal yapı ve manyetik özellikler x-ışını toz kırınımı desenleri, mıknatıslanma ve diferansiyel taramalı kalorimetre ölçümleri ile incelenmiştir. Bu bileşikler  $P6/mmm$  uzay grubuna sahip hegzagonal  $\text{CeCo}_4\text{B}$ -tipi yapıda kristallenir. Kobalt'a, Nikel katkısı birim hücre parametresi  $c$ 'nin artmasına yol açarken birim hücre parametresi  $a$  ve birim hücre hacmi  $V$ 'nin azalmasına yol açar. Manyetik ölçümler  $x \leq 2$  olan örneklerin manyetik olarak dizildiğini gösterir.  $x = 3$  ve  $x = 4$  olan örnekler  $4K$ 'nin altında manyetik olarak dizilmemişlerdir ve  $4K$ 'nin üstünde paramanyetiklerdir. Bu durum Curie-Weiss Yasası ile de karşılaştırılarak elde edilen malzemelerin manyetik karakterizasyonu yapılmıştır. Kobalt'a, Nikel katkısı ile Curie sıcaklığının değeri azalmaktadır. Nikel miktarının artması ile doyum mıknatıslanması azalmaktadır.

**Temmuz 2008, 55 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Manyetik malzemeler, manyetik özellikler, x-ışını kırınımı, diferansiyel taramalı kalorimetre

## ABSTRACT

Master Thesis

### MICRO-STRUCTURAL, THERMAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF BORON BASED INTERMETALLIC COMPOUNDS

Hasan AĞIL

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ali GENCER

In this thesis, the crystal structure and the magnetic properties of the  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  compounds for  $0 \leq x \leq 4$  have been studied by X-ray powder diffraction (XRPD), magnetization and differential scanning calorimetry (DSC) measurements. These compounds crystallize in a hexagonal  $\text{CeCo}_4\text{B}$ -type structure with  $P6/mmm$  space group. The substitution of Ni for Co leads to a decrease of the unit-cell parameter  $a$  and unit-cell volume  $V$ , while the unit-cell parameter  $c$  increases. The magnetic measurements indicate that the samples with  $x \leq 2$  are ordered magnetically. The samples with  $x = 3$  and  $x = 4$  do not order magnetically down to 4 K and are paramagnetic above 4 K. This case has been compared with Curie-Weiss Law and the magnetic characterization of the  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  compounds has been investigated. The Curie temperature was depressed by the substitution of Ni for Co. The saturation magnetization decreases with increasing Ni content  $x$ .

**July 2008, 55 pages**

**Key Words:** Magnetic materials, magnetic properties, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC)

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım sırasında gösterdiği büyük ilgi ve yardımlarından dolayı danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali GENCER'e, malzemelerin hazırlanmasında ve yapısal karakterizasyon çalışmalarında büyük desteğini gördüğüm ikinci danışman olarak Nevşehir Üniversitesi'nde öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Selçuk KERVAN'a,  $\text{PrCo}_4$ - $\text{xNi}_x\text{B}$  bileşiklerine ait mıknatıslanma ölçümleri sırasındaki katkılarından dolayı TÜBİTAK MAM' da görev yapmakta olan Sayın Doç. Dr. Hüseyin SÖZERİ' ye ve çalışma arkadaşlarım olan Serap SAFRAN'a ve Özlem ÇİÇEK'e verdikleri destek ve gösterdikleri yardımlardan dolayı teşekkür ederim.

Lisansüstü çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve de arkadaşım Meltem ÖZDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma, Ulusal Bor Enstitüsü tarafından (Proje No: 2006-22-Ç21-15) desteklenmiştir.

Hasan AĞIL

Ankara, Temmuz 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1.GİRİŞ.....	1
2. TEMEL KAVRAMLAR.....	2
2.1 X-Işını Toz Kırınımı.....	2
2.1.1 X-ışını toz kırınım analizi.....	4
2.2 Manyetik Özellikler.....	7
2.2.1 Mıknatıslanma çeşitleri.....	7
2.3 Termal Özellikler.....	15
2.3.1 Termodinamik kavramlar.....	15
2.3.1.1 İç enerji.....	15
2.3.1.2 Entropi.....	16
2.3.1.3 Isı kapasitesi.....	17
2.3.1.4 Termodinamiğin yasaları.....	32
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1 Örneklerin Elde Edilmesi.....	37
3.2 X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri.....	38
3.3 Mıknatıslanma Ölçümleri.....	39
3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
5. SONUÇLAR.....	53
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	56

## SİMGELER DİZİNİ

$\lambda$	X-ışınının dalgaboyu
$\theta$	Saçılma açısı
$d$	Düzlemler arası uzaklık
$a, c$	Örgü parametreleri
$V$	Birim hücre hacmi
$h, k, l$	Miller indisleri
$y$	X-ışını sayımı
$I_k$	X-ışını şiddeti
$L_k$	Lorentz, kutuplanma ve çokluk faktörü
$A_k$	Asimetri fonksiyonu
$P_k$	Tercihli yönelim fonksiyonu
$F$	Yapı faktörü
$s$	Skala faktörü
$\Omega(x)$	Pik fonksiyonu
$\chi$	Manyetik alınganlık
$C$	Curie sabiti
$T$	Sıcaklık
$M$	Mıknatıslanma
$M_s$	Doyum mıknatıslanması
$\mu_{eff}$	Etkin Manyetik moment
$\mu_{Ni}$	Nikel'in paramanyetik momenti
$H$	Manyetik Alan
$H_e$	Weiss Moleküler Alanı
$H_{top}$	Toplam Manyetik Alan
$T_C$	Kritik sıcaklık
$T_N$	Neel Sıcaklığı
$\theta$	Paramanyetik Curie sıcaklığı
$T_t$	Manyetik geçiş sıcaklığı
$U$	İç enerji
$W$	İş
$P$	Basınç
$V$	Hacim
$Q$	Isı
$S$	Entropi
$C_{p,v}$	Isı kapasitesi
$\langle n \rangle$	Planck dağılım fonksiyonu
$f(\epsilon)$	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$D(\epsilon)$	Birim enerji aralığındaki yörünge sayısı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	X-ışınlarının bir kristalin düzlemlerinden kırınımı.....	3
Şekil 2.2	Aralarında $(0, \lambda/2, \lambda/4)$ faz farkı olan aynı dalga boyuna ve genliğine sahip iki dalganın üst üste gelmesi.....	4
Şekil 2.3	Bazı paramanyetik malzemelerdeki alınganlığın tersinin sıcaklığa bağımlılığı.....	9
Şekil 2.4	Ferromanyetik bir malzemedeki domen duvarları.....	11
Şekil 2.5	Domen duvarları içinde kalan elektronların spin momentleri.....	12
Şekil 2.6	Ferromanyetik bir maddeye ait mıknatıslanma-sıcaklık eğrisi.....	12
Şekil 2.7	Antiferromanyetik bir malzemenin dışa yansıyan mıknatıslanması ve alınganlığa karşı sıcaklığın şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.8	Ferrimanyetik bir malzemenin birim hücresi.....	15
Şekil 2.9	Debye yaklaşıklığında bir katının $C_v$ ısı sığası.....	23
Şekil 2.10	Silisyum ve germanyumun ısı sığaları.....	24
Şekil 2.11	Katı argonun alçak sıcaklıktaki ısı sığasının $T^3$ 'e göre değişimi.....	25
Şekil 2.12	Einstein modeline göre elmas için deneysel ve teorik ısı sığasının karşılaştırılması.....	26
Şekil 2.13	Üç boyutlu serbest elektron gazında tek-parçacık durum yoğunluğunun enerjile değişimi.....	28
Şekil 2.14	Etkileşmesiz üç boyutlu Fermi gazında kimyasal potansiyelin $k_B T$ sıcaklığına bağımlılığı.....	30
Şekil 2.15	Bir ve üç boyutlu Fermi gazları için $\mu$ kimyasal potansiyelinin sıcaklıkla değişimi.....	31
Şekil 2.16	Isıyı tamamen işe dönüştüren bir cihaz.....	34
Şekil 3.1	Örneklerin üretilmesinde kullanılan deneysel düzenek.....	38
Şekil 3.2	Bruker D8 Advance Difraktometresinde kullanılan geometri.....	39
Şekil 3.3	Mıknatıslanma ölçümlerinde kullanılan SQUID sistemi.....	40
Şekil 3.4	DSC'de ortaya çıkan pik sıcaklık tanımları.....	41
Şekil 3.5	DSC'de ısı akış ölçümü yapılan bölüm.....	42
Şekil 4.1	CeCo <sub>4</sub> B-tipi yapının birim hücresi.....	44
Şekil 4.2	$x=0, 1, 2, 3$ ve $4$ için PrCo <sub>4-x</sub> Ni <sub>x</sub> B bileşiklerine ait x-ışını toz kırınım analizleri.....	46
Şekil 4.3	PrCo <sub>4-x</sub> Ni <sub>x</sub> B bileşiklerine ait $a, c, V$ ve $c/a$ değerlerinin $x$ 'e göre değişimi.....	47
Şekil 4.4	PrCo <sub>4-x</sub> Ni <sub>x</sub> B örneklerine ait mıknatıslanmaların $H=0.1$ Tesla'lık manyetik alanda sıcaklığa göre değişimi.....	49
Şekil 4.5	PrNi <sub>4</sub> B bileşiklerinin paramanyetik alınganlığı. Koyu çizgiler Curie-Weiss yasasına göre modifiye edilen uygun çizgilerdir.....	50
Şekil 4.6	Uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak PrCo <sub>4-x</sub> Ni <sub>x</sub> B örneklerinin mıknatıslanması.....	51
Şekil 4.7	4 K'deki doyum mıknatıslanması.....	51
Şekil 4.8	PrCo <sub>4</sub> B örneği için oda sıcaklığı üstünde yapılan DSC ölçümleri.....	52

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Kırınım metodları.....	2
Çizelge 4.1	Örgü parametreleri (a ve c), birim hücre hacmi (V), $c/a$ , manyetik sıcaklık geçişleri ( $T_i$ ), $T_C$ , $T_{WF}$ ve $PrCo_{4-x}Ni_xB$ bileşikleri için 4 K' deki doyum mıknatıslanması.....	48



## 1. GİRİŞ

Manyetik malzemelerin günümüz teknolojisinde ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yeri vardır. Manyetik özelliklere sahip malzemeler, elektrik ve elektronik endüstrisinden, bilgisayar teknolojisine kadar birçok uygulama alanına sahiptir. Bu malzemeler elektrik üreteçlerinde, elektrik motorlarında, elektromıknatıslarda, manyetik ayırıcılarında, çeşitli düzeneklerde elektron demetini kontrol etmek için, transformatörlerde, indüktanslarda, ses ve görüntü kaydeden bantlarda, manyetik alan algılayıcılarında ve bilgisayarlarda bilgi depolanmasında kullanılırlar. Yüksek teknolojik potansiyele sahip bor esaslı manyetik malzemeler birçok alanda kullanılmakta olup teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi sonucu bu malzemelerin manyetik özelliklerinin geliştirilmesinin yanında yapısal ve termal özelliklerinin de belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Nadir toprak elementi içeren intermetalik bileşikler Büyük Manyeto Direnç (İngilizce kısaltması GMR olarak bilinir), Spintronik, ağır fermiyon, süperiletkenlik, Kondo etkisi, spin cam ve kalıcı mıknatıslık gibi birçok manyetik özellikleri bir arada sergilemeleri ve bu özelliklerin günümüz teknolojisinde uygulanabilir olması, bilimsel çalışmaların bu alanda yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Bu tez çalışmasında laboratuvar ortamında üretilen R-T-X (R nadir toprak elementleri, T 3d geçiş metalleri, X=Bor) intermetalik bileşiklerinin kristal yapı, manyetik ve termal özellikleri incelendi.

Birinci bölümde temel kavramlar üzerinde duruldu. İkinci bölümde ise deneysel metotlar hakkında bilgi verildi. Son olarak deneyde elde edilen sonuçlar üzerinde tartışmalar yapıldı.

Tezin araştırma konusuna girmeden önce bazı temel kavramlar 2. Bölümde açıklanacaktır.

## 2. TEMEL KAVRAMLAR

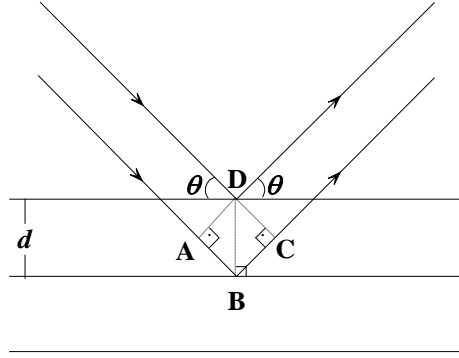
### 2.1 X-ışını Toz Kırınımı

$\lambda=2d\sin\theta$  Bragg Yasası sağlandığında kırınım meydana gelebilir. Bu denklem verilen herhangi bir kristal için  $\lambda$  ve  $\theta$  üzerine çok sınırlayıcı şartlar koyar. Monokromatik bir ışına ile bir tek kristalin bir x-ışını demeti içine keyfi şekilde konulması halinde, genel olarak hiç kırınım demeti meydana gelmeyecektir. Bragg yasasının sağlanması için bir yol bulunmalıdır ve bu yol deney süresince ya  $\lambda$ ' yı ya da  $\theta$ ' yı sürekli değiştirerek yapılabilir. Bu niceliklerin değiştirilme tarzına göre üç esas kırınım metodu bulunur. Bu kırınım metotları Çizelge 2.1' de verilmiştir (Cullity 1956).

Çizelge 2.1 Kırınım Metodları

Metot	$\lambda$	$\theta$
Laue Metodu	Değişken	Sabit
Döner-Kristal Metodu	Sabit	Değişken (kısmen)
Toz Metodu	Sabit	Değişken

Kristal yapı analizinde kullanılan yöntemler, genellikle x-ışınlarının, elektronların veya nötronların madde ile etkileşmesi sonucu oluşan kırınım üzerine kurulmuştur. Bu yöntemlerden biri de x-ışını kırınım yöntemidir. Bir kristalde kırınım olayı, W. L. Bragg tarafından 1912 yılında açıklanmıştır (Giacovazzo *et al.* 1992). Kırınım olayı, şekil 2.1'de görüldüğü gibi, aralarındaki uzaklık  $d$  olan ve aynı Miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur.  $\theta$ , gelen x-ışını demeti ile düzlem arasındaki açı olmak üzere,

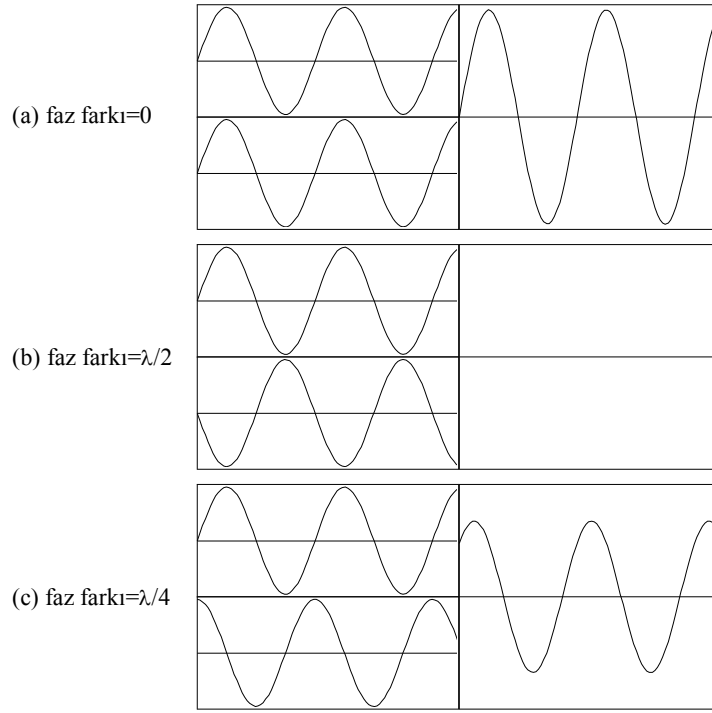


Şekil 2.1 X-ışınlarının bir kristalin düzlemlerinden kırınımı

D ve B noktalarından yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $AB+BC=2d\sin\theta$  olur. Burada yansıma sırasında x-ışınlarının esnek olarak saçıldığı varsayılmıştır. Eğer bu yol farkı, dalga boyunun tam katları ise, şekil 2.2’de görüldüğü gibi, yapıcı girişim, diğer durumlarda ise, yıkıcı girişim oluşur. Böylece Bragg yasası

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2.1)$$

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



Şekil 2.2 Aralarında a) 0, b)  $\lambda/2$ , c)  $\lambda/4$  faz farkı olan aynı dalga boyuna ve genliğine sahip iki dalğanın üst üste gelmesi

### 2.1.1 X-ışını toz kırınım analizi

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

$$2\theta_i = 2\theta_b + (i-1)ADIM \quad (2.2)$$

şeklinde ADIM büyüklüğüne bağlı olarak adım adım artarken, her  $2\theta_i$  konumuna karşı gelen sayım değerleri deneysel olarak ölçülür ve x-ışını toz kırınım deseni elde edilir. Adım büyüklüğü laboratuarlarda kullanılan x-ışını toz difraktometreleri için  $0.005^\circ$  ile  $0.05^\circ$  arasında olabilir. Herhangi bir  $2\theta_i$  konumunda hesaplanan sayım

$$y_i^h = y_{bi} + s \sum_k I_k \Omega(x_{i,k}) \quad (2.3)$$

$$x_{i,k} = 2\theta_i - 2\theta_k \quad (2.4)$$

$$I_k = L_k A_k P_k |F_k|^2 \quad (2.5)$$

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left( \frac{2\theta_i}{TSBK} - 1 \right)^m \quad (2.6)$$

- $s$  : Skala faktörü  
 $k$  : Miller indisleri  
 $I_k$  : Şiddet  
 $\Omega(x)$  : Pik fonksiyonu  
 $A_k$  : Asimetri fonksiyonu  
 $P_k$  : Tercihli yönelim fonksiyonu  
 $y_{bi}$  : Taban sayımı  
 $L_k$  : Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi ile çokluk çarpanını içeren katsayı

şeklinde verilir.  $B_m$  ve taban sayımı başlangıç konumu ( $TSBK$ ) katsayılarının denklem 2.6.'da kullanılması ile taban sayımları ( $y_{bi}$ ) hesaplanabilir. Bragg pikleri için uygun fonksiyonlardan bazıları aşağıdadır:

$$\text{Gauss tipi} : \Omega_G(x_{i,k}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H\sqrt{\pi}} e^{-\frac{4\ln 2}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (2.7)$$

$$\text{Lorentz tipi} : \Omega_L(x_{i,k}) = \frac{2}{1 + \frac{4}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (2.8)$$

$$\text{Değiştirilmiş Lorentz tipi} : \Omega_{DL}(x_{i,k}) = \frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (2.9)$$

$$\text{Ara Lorentz tipi} \quad : \Omega_{AL}(x_{i,k}) = \frac{\sqrt{2^{2/3}-1} H}{1 + \frac{4(2^{2/3}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \quad (2.10)$$

$$\text{Pearson VII tipi} \quad : \Omega_{PVII}(x_{i,k}) = \frac{\Gamma(m)(2\sqrt{2^{1/m}-1})}{1 + \frac{4(2^{1/m}-1)}{H^2} x_{i,k}^2} \frac{(\Gamma(m)-1/2)\sqrt{\pi}H}{\Gamma(m)} \quad (2.11)$$

Gauss ve Lorentz

$$\text{Karma tipi} \quad : \Omega_{PV}(x_{i,k}) = \eta\Omega_L(x_{i,k}) + (1-\eta)\Omega_G(x_{i,k}) \quad (2.12)$$

(0 ≤ η ≤ 1)

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

$$H = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.13)$$

ile verilir.  $U$ ,  $W$  ve  $V$  ise arıtılabilir katsayılarıdır. Atomlara ait koordinatlar, ısısal titreşim tensörleri gibi kristal yapıya ait bilgiler olmadan,  $I_k$  şiddet değerleri hesaplanamaz. Eğer birim hücre parametreleri yaklaşık olarak biliniyorsa ve  $I_k$  şiddet değerleri de fit parametreleri olarak varsayılırsa, en küçük kareler yöntemi ile x-ışını toz kırınım analizi yapılabilir (Young 1993, Ritter 1996, Rodriguez-Carvajal 1997). En küçük kareler yönteminde, deneysel olarak elde edilen sayım değerleri ( $y_i^d$ ) ve denklem 2.3. kullanılarak

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N w_i (y_i^d - y_i^h)^2 \quad (2.14)$$

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

$y_i^d$  :  $2\theta_i$  konumunda deneysel olarak ölçülen sayım

- $y_i^h$  :  $2\theta_i$  konumunda hesaplanan sayım  
 $N$  : X-ışını toz kırınım desenindeki veri sayısı

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

## 2.2 Manyetik Özellikler

### 2.2.1 Mıknatıslanma çeşitleri

Mıknatıslanma birim hacim başına manyetik moment miktarı olarak tanımlanır. Mıknatıslanmadan sorumlu manyetik momentlerin ortaya çıkışı ya atomlardaki elektronların hareketinden kaynaklanan mikroskobik elektrik akımları ya da elektronların spini olabilir. Net mıknatıslanma bir dış manyetik alana bir malzemenin tepkisinden ileri gelir. Mıknatıslanma çeşitleri:

- i) Diamanyetizma
- ii) Paramanyetizma
- iii) Ferromanyetizma
- iv) Antiferromanyetizma
- v) Ferrimanyetizma

Atom düzeyinde mıknatıslanmanın iki nedeni vardır:

1. Elektronların yörüngesel hareketleri
2. Elektronların spin hareketleri

i) Diamanyetizma: Bu tür mıknatıslanmaya sahip atomlarda mıknatıslanmanın nedeni elektronların yörüngesel hareketleridir. Bu tür maddelere bir dış alan uygulandığında,

madde “Lenz Kanununa” uygun tepkide bulunur. Yani elektronlar uygulanan dış alana zıt yönlü bir alan oluşturma gayreti ile ya izlemekte oldukları yörünge düzlemini değiştirmeye ya da yörünge hareketlerinin hızını azaltmaya çalışırlar. Her iki davranışın dışa karşı yansıyan net sonucu maddeye uygulanan dış alana zıt yönlü bir alandır.

Diamanyetik maddelerin mıknatıslık özellikleri çok şiddetli ( $\sim 10^3$  Oe) dış alanlarda gözlenebilir. Diamanyetizma çok şiddetli dış alan uygulandığı sürece vardır. Dış alan kaldırıldığında diamanyetizma yok olur. Kısaca, diamanyetizma “kalıcı mıknatıslık” oluşturmaz.

ii) Paramanyetizma: Paramanyetik maddelerin mıknatıslığından elektronların “spin manyetik momentleri” sorumludur. Paramanyetik maddeleri oluşturan elektronların spin manyetik momentleri, maddenin içinde bulunduğu sıcaklığın neden olduğu titreşimler nedeniyle, sürekli olarak yönlerini değiştirir. Paramanyetik maddeye dünyanın manyetik alanından (0,5 Oe) çok daha şiddetli dış alan uygulanırsa maddeyi oluşturan atomların bazı elektronları spin manyetik momentlerini uygulanan dış alan yönünde yönlendirme gayreti içine giriyorlar; ancak bunda kısmen başarılı oluyorlar. Bu nedenle kuvvetli dış alan devam ettiği sürece uygulanan dış alan yönünde çok zayıf bir mıknatıslanma gösterebiliyorlar. Dış alan kaldırıldığında mıknatıslanmalarını kaybediyorlar. Bu nedenle manyetik duyarlılıkları çok düşük fakat “pozitif” işaretlidir.

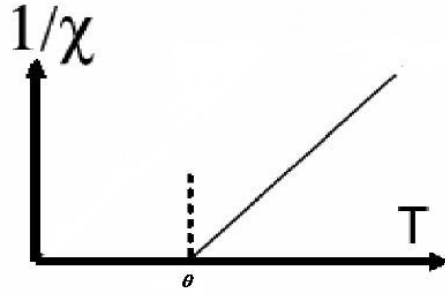
Paramanyetik maddelerin dünyanın manyetik alanı gibi zayıf dış alanlar içinde gösterdikleri paramanyetik özellikler kesinlikle algılanamaz.

Pek çok paramanyetik metalde alınganlık Curie-Weiss yasasına uyar.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.16)$$

Burada  $\theta$  paramanyetik Curie sıcaklığıdır.





Şekil 2.3 Bazı paramanyetik malzemelerdeki alınganlığın tersinin sıcaklığa bağımlılığı

Curie sıcaklığı denilen  $T_C$  sıcaklığında malzeme paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçiş yapar.  $T_C$  pozitif, negatif veya sıfır olabilir. Eğer  $T_C=0$  ise bu Curie yasasına karşılık gelir.  $T_C > 0$  ise paramanyetikten ferromanyetik duruma geçişe,  $T_C < 0$  ise paramanyetikten antiferromanyetik duruma geçişe karşılık gelir. Ancak bu antiferromanyetik duruma geçiş sıcaklığı  $T_N$  olarak bilinen Neel sıcaklığıdır (Jiles, 1991).

Weiss, paramanyetik alınganlığın sıcaklıkla değişiminin Curie-Weiss yasasına uyduğunu gösterdi. Bunu her bir atomik manyetik momentin birbirleriyle etkileşmesiyle açıkladı. Bir etkileşme alanının olduğunu öne sürdü ve bunu  $H_e$ , Weiss moleküler alanı olarak adlandırdı.

Paramanyetik malzemelerin mıknatıslanması yerel olarak homojen olup, birim hacme düşen manyetik moment her yerde eşittir. Ancak ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanma buna uymaz. Domenlerin varlığından dolayı hacimsel mıknatıslanma ile kendiliğinden olan mıknatıslanma arasında bir ilişki yoktur. Bu nedenle her bir manyetik moment ile yerel hacim içerisindeki diğer momentler arasındaki etkileşim, bulk mıknatıslanma ve verilen manyetik moment arasındaki etkileşim olarak açıklanabilir.

$$H_e = \alpha M \quad (2.17)$$

Toplam manyetik alan

$$H_{top} = H + H_e \quad (2.18)$$

buradan

$$H_{top} = H + \alpha M \quad (2.19)$$

Bu durumda manyetik malzemenin alınganlığı;

$$\frac{M}{H_{top}} = \frac{C}{T} \quad (2.20)$$

$$H = H_{top} - \alpha M \quad (2.21)$$

$\chi = \frac{M}{H}$  eşitliğinde verilenleri yerine yazarsak

$$\chi = \frac{C}{(T - \alpha C)} \quad (2.22)$$

$\alpha C = \theta$  eşitliği yerine yazılırsa

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (2.23)$$

Curie-Weiss yasasına ulaşılır. Burada  $C = \frac{N\mu_{et}^2}{3k_B}$  dir.

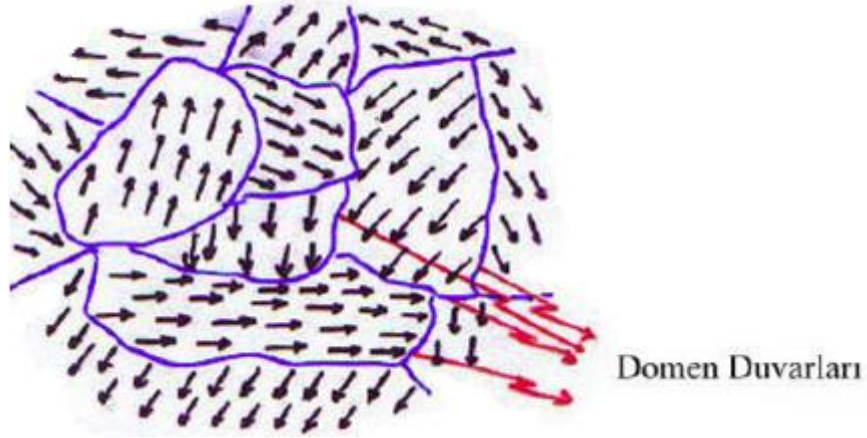
Çok sayıda paramanyetik malzeme Curie yasasına uymasına rağmen birçok metalin buna uymadığı gözlenmiştir. Çünkü metallerde manyetik elektronlar atomun en dış kabuğundaki elektronlar olup serbest hareket edebiliyorlardı. Buna karşın Curie-Weiss yasası Nikel gibi birçok metal için iyi işliyordu.

iii) Ferromanyetizma: Ferromanyetizma da maddeyi oluşturan atomların spin momentleri önemlidir. Geçiş serisi elementlerinin (Fe, Ni, Co, Mn,...) son

yörüngelerinde çiftlenmemiş 4-5 elektron bulunur. Bu elektronların spin momentleri dengelenmemiştir. Diğer elektronların momentleri ise dengelenmiştir. Bir dış alan uygulandığında spin momentleri dengelenmemiş elektronlar zayıf bir dış alan dahi uygulansa spin momentlerini uygulanan dış alan yönünde kolayca yönlendirebiliyor. Bu nedenle mıknatıslıkları dışarıdan kolayca algılanabiliyor.

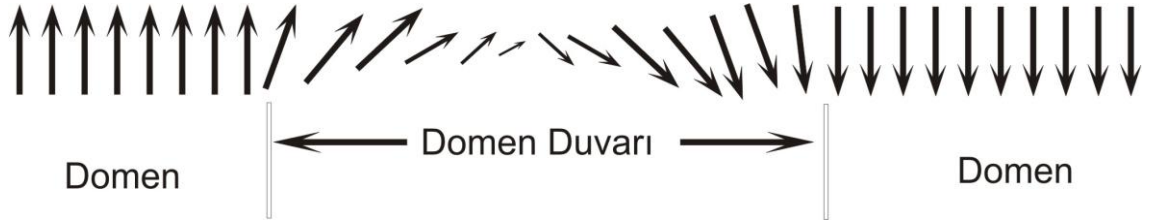
Geçiş serisi elementleri Fe, Ni, Co, Mn,... maddeleri oluşturmak için kristallenirken, madde içindeki enerji dengelenmeleri nedeniyle “Homojen mıknatıslanma bölgeleri” oluştururlar. Bu bölgelere “manyetik domen” veya kısaca “domen” adı verilir. Domenler içinde, enerji dengeleşiminin bir sonucu olarak, yapıcı “değişim enerjisi” adı verilen bir enerji oluşur. Bu enerjinin varlığı nedeniyle domen içindeki maddeyi oluşturan bir atomun elektronları spin momentlerini bir doğrultuya yönlendirir ise domen içindeki diğer atomların spin momentleri de aynı doğrultuyu alırlar.

İki domen arasındaki sınır domen duvarı olarak adlandırılır. Domen duvarları mıknatıslanma doğrultularının hemen değiştiği bir süreksizlik sınırı değildir, belli bir kalınlığı vardır. Şekil 2.4’te ferromanyetik bir malzeme için domen duvarları gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Ferromanyetik bir malzemedeki domen duvarları

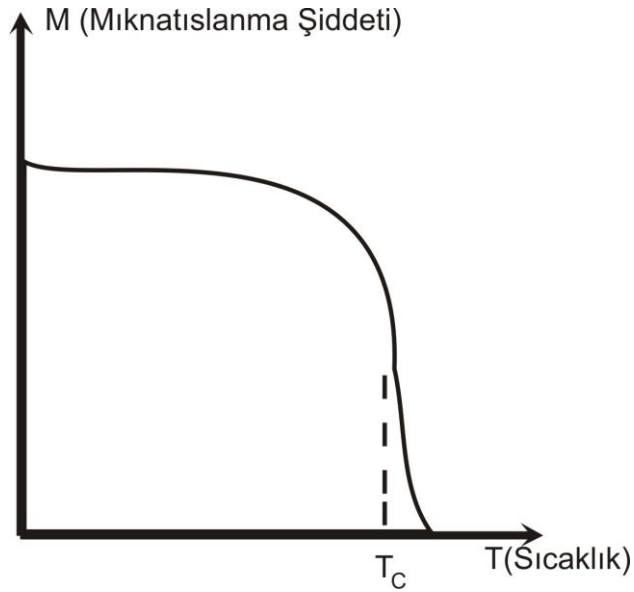
Domen duvarının kalınlığı kristale ait atomlar arası uzaklığın 100-200 katı kadardır. Domen duvarı içinde kalan elektronların spinleri sürekli değişir. Şekil 2.5'te bu domen duvarları içinde kalan elektronların spin momentleri gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Domen duvarları içinde kalan elektronların spin momentleri

Ferromanyetik maddelere sıcaklığın etkisi:

Madde ısıtılıyor ve çeşitli sıcaklıklara sahip iken kalıcı mıknatıslanmanın (M) Şiddeti lclyor. Şekil 2.6'da ferromanyetik bir maddeye ait mıknatıslanma-sıcaklık eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Ferromanyetik bir maddeye ait mıknatıslanma-sıcaklık eğrisi

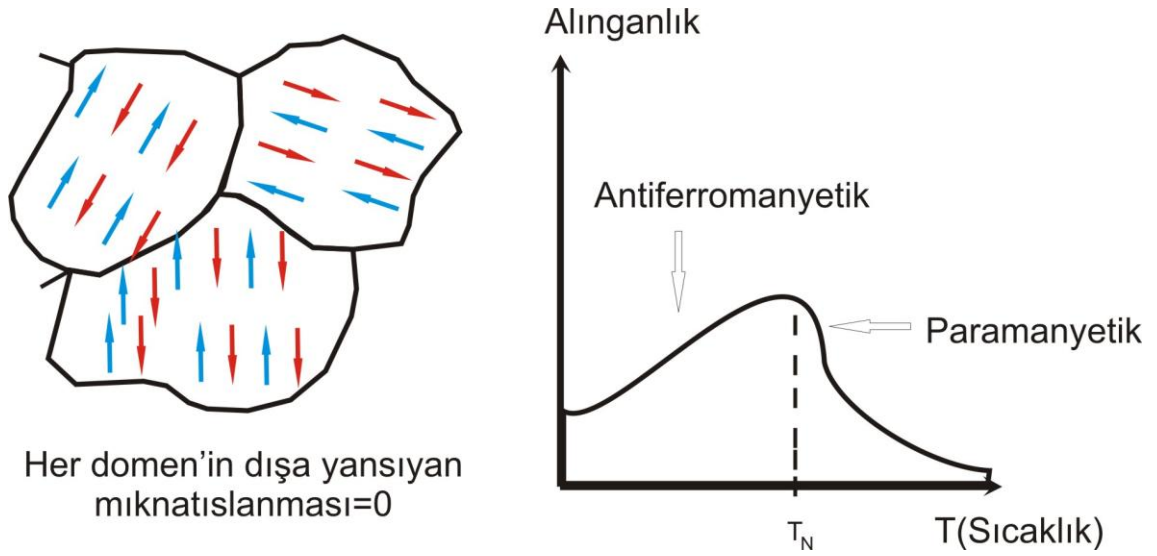
Ferromanyetik maddeler tek tip mıknatıslanma-sıcaklık eğrisine sahiptir. Maddeye ısı enerjisi verildikçe madde içindeki atomlar daha büyük genlik ve frekansta titreşiyor. Bu

titreşimler uygulanan dış alan yönünde dizilmiş olan spin momentlerinin yönlerinin saçılmasına neden oluyor. Böylece M artan sıcaklıkla sürekli azalıyor. Verilen ısı enerjisi yeterli düzeye yükselince madde “ $T_c$  “ ile gösterilen bir kritik sıcaklığa (Curie Sıcaklığı) ulaşıyor. Bu sıcaklık değerine ulaşıncaya madde içindeki tüm spin momentleri gelişigüzel doğrultulara yöneliyor ve duruma göre sürekli yön değiştiriyor.

Curie sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ferromanyetik madde paramanyetik madde gibi davranıyor. Ferromanyetik bir madde Curie sıcaklığından itibaren dış alanın bulunmadığı bir ortamda soğumaya terk edilirse, oda sıcaklığına ulaştığında bir kalıcı mıknatıslanma kazanır. Bu mıknatıslanmanın yönü ve şiddeti bir soğutmadan diğerine değişir. Ferromanyetik madde bu kez Curie sıcaklığından itibaren zayıf bir dış alan içinde soğumaya terk edilirse dış alan yönünde ve dış alan içinde etki ile kazanılacak mıknatıslanma şiddetinden çok daha büyük şiddette, kalıcı mıknatıslanma kazanır. Maddelerin bir dış alan etkisinde soğurken kazandığı mıknatıslanmaya “Isıl kalıcı mıknatıslanma” denir.

iv) Antiferromanyetizma: Bu mıknatıslanma türünde de elektronların spin momentleri mıknatıslanmadan sorumludur. Elektronların yörüngesel hareketlerinden kaynaklanan manyetik moment bu mıknatıslanmada da var olup çok çok küçük olduğundan kendisini hissettirmiyor. Atomlar maddeyi oluşturmak üzere birim kristalde yerlerini alırken öyle dizilirler ki “değişim enerjisi” bozucu (negatif) olur. Kristal şebekesi içindeki her atomun spin momentleri komşu atomun spin momentine göre  $180^\circ$  farklı yönde yönelir.

Antiferromanyetik maddeler mıknatıslık kazanır, ancak her atomun dışa yansıyacak manyetik momentleri komşu atomun zıt yönlü manyetik momentleri tarafından giderildiğinden, maddenin mıknatıslanması dışarıdan algılanmaz. Bu durum Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Antiferromanyetik bir malzemenin dışa yansıyan mıknatıslanması ve alınganlığa karşı sıcaklığının şematik gösterimi

v)Ferrimanyetizma: Ferrimanyetizma, antiferromanyetizmanın bir özel hali gibi düşünülebilir. Elektronların spin momentleri, bu mıknatıslanma çeşidinde de önemlidir. Ferrimanyetik maddelerin “Birim kristalinde” “A” ve “B” olarak adlandırılan iki kısım vardır.

- i) Her iki kısım içinde “değişim enerjisi” yapıcı  $\rightarrow (+)$
- ii) Kısımlar arasındaki “değişim enerjisi” bozucu  $\rightarrow (-)$

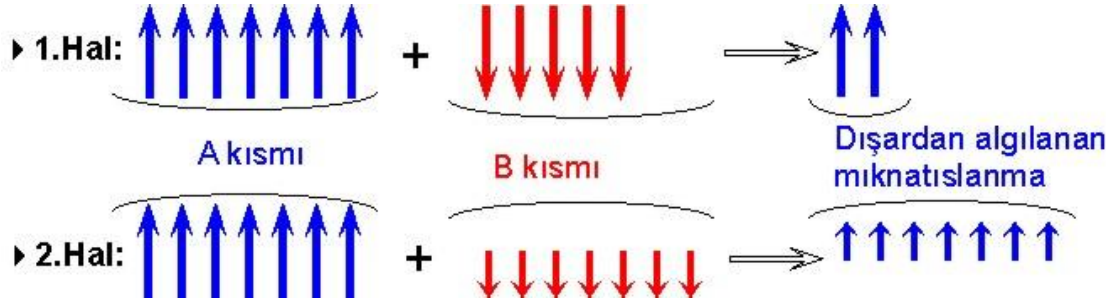
Antiferromanyetik maddelerin mıknatıslanması dışa yansımadağı halde (dışarıdan algılanamadığı halde) ferrimanyetik maddelerin mıknatıslanması dışa yansır (maddenin dışında algılanabilir).

Ferrimanyetik maddeler nasıl dışa yansıyan bir kalıcı mıknatıslanma kazanabiliyor?

Bunun için iki olasılık vardır:

- i) Birim kristalin “A” ve “B” kısımlarında eşit sayıda atom bulunmayabilir veya
- ii) “A” ve “B” kısımlarında eşit sayıda atom bulunmakla birlikte, “A” ve “B” kısmını dolduran atomların spin momentlerinin büyüklükleri birbirinden farklıdır.

Bu iki olasılığın hangisi geçerli olursa olsun birim hücre, şekilde gösterilmeye çalışıldığı gibi dışa yansıyan net mıknatıslanma gösterir.



Şekil 2.8 Ferrimanyetik bir malzemenin birim hücresi

Ferrimanyetik maddeler de domen yapısına sahiptir.

- Her domenin kendisine özgü mıknatıslanma doğrultusu vardır.
- Hiçbir dış alan olmasa da ferrimanyetik maddeler kendiliğinden kalıcı mıknatıslanma kazanabilirler.

Ferrimanyetik maddeler de manyetik histerezis gösterir. Domenlerin uygulanan dış alana karşı davranışları ferromanyetik maddelerde ki gibidir. Ferrimanyetik maddeler ısıtılınca, ısı enerjisinin kristal şebekesinde neden olduğu bozucu titreşimler nedeniyle Curie sıcaklığında ( $T_c$ ) kalıcı mıknatıslanmalarını yitirip paramanyetik hale dönüşürler.

## 2.3 Termal Özellikler

### 2.3.1 Termodinamik kavramlar

#### 2.3.1.1 İç enerji

Klasik mekanikte, sistemin toplam enerjisinin (tüm parçacıkların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı) sabit olduğu, yani zamanla değişmediği gösterilebilir. Fakat Joule deneyinde kütle azalırken, kütle ile ilgili potansiyel enerji de azalır. Sistemin enerjisinin azaldığı görülür. Eğer kaybolan enerjinin gittiği yer açıkça belirtilebilirse, enerji her zaman korunur kavramı anlaşılabilir.

Sistemin denge durumunda verilen bir değişiklik etkisi için yapılan iş miktarının ara süreçlere bağlı olmadığı gözlemlendi. Bu gözlemin bir sonucu olarak sistemin iç enerjisi kavramı tanımlanabilir. U ile gösterilir. Termal olarak yalıtılmış bir sistem bir durumdan diğer bir duruma W işi yapılarak getirilirse, iç enerjinin W' ye eşit olan bir  $\Delta U$  miktarı kadar arttırıldığı söylenir. Potansiyel enerjideki herhangi bir kayıp iç enerjideki kazanç ile dengelenir.

Toplam yapılan iş ilk durumdan son denge durumuna kadar seçilen yoldan bağımsızdır. Bunun sonucu olarak U niceliği sadece ilk ve son durumların bir fonksiyonudur. Bu yüzden U bir durum fonksiyonudur.

U' yu tamamen belirtmek için bir referans değeri ( $U_0$ ) seçilmeli ve daha sonra herhangi bir diğer denge durumu için iç enerji  $U=U_0+\Delta U$  eşitliği kullanılarak elde edilebilir. Referans enerjisinin seçimi keyfidir.

Termal olarak yalıtılmamış bir sistemin iç enerjisi değiştirilebilir. Çünkü sisteme enerji girebilir veya sistemden enerji çıkabilir. Enerjinin korunumu yasası gereği iç enerjideki değişim ilk değeri olan  $U_i$  den son değeri olan  $U_f$  ye kadar yazılırsa:

$$\Delta U=U_f-U_i=W-Q \quad (2.24)$$

olur. Burada Q sisteme eklenen ısı olarak tanımlanır ve W' de sistem üzerine yapılan iştir. İç enerjideki değişim, sistem üzerinde yapılan iş ve eklenen ısının toplamıdır. Q ekstra terimi termal olarak yalıtılmamış sistemlerde enerjinin korunumu yasasını sağlayabilmesi için ilave edilir. Termodinamiğin 1. yasası göz önüne alınırsa enerjinin korunacağını söyler.

### **2.3.1.2 Entropi**

Geçen yüz yılın ortasında tersinir termodinamik işlemler üzerinde önemli bir keşif yapılmıştır. İç enerji gibi, bir cismin (veya bir sistemin) entropi adı verilen önemli başka bir durum fonksiyonuna daha sahip olduğu bulundu. Bir sistem bir T sıcaklığında bir



halden diğerine geçişte sonsuz küçük bir işlem süresinde  $dQ$  ısını alırsa,  $dQ/T$  oranı bir  $S$  fonksiyonunun tam diferansiyeli olur. Bu fonksiyona entropi adı verilir ve buna göre bir sistemin entropisi aşağıdaki denklem ile bulunabilir:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad (2.25)$$

Diferansiyeli  $dQ/T$  olan bir fonksiyonun varlığı doğanın çok önemli kanunlarından birisidir ve termodinamiğin ikinci kanununun bir temel parçasıdır. İlk kez Clausius tarafından hesaplara sokulan entropi bir sistemin iş yapma kapasitesini anlatan ve ölçülebilen bir niceliktir. Entropinin her zaman kullanılan birimleri kalori/derece veya Joule/derece dir. Entropinin değeri yalnız sistemin durumuna bağlı olup onun önceki geçmişine bağlı değildir (Gould and Tobochnik 2006).

### 2.3.1.3 Isı kapasitesi

Fonon kavramı kristallerin termal özelliklerinin özellikle de ısı sığasının belirlenmesi için kullanılabilir. Bu özellik uyarımların kuantum doğasının önemli olduğu düşük sıcaklıklarda ilgi çekicidir ve klasik sonuçlardan oldukça farklı davranış gösterir. Isı sığası olarak sabit hacimdeki ısı sığası anlaşılabilir. Deneysel yöntemler sabit basınçtaki ısı sığasını ölçer, ama sabit hacimdeki ısı sığası daha temel bir büyüklüktür. Termodinamik bir bağıntı  $C_p - C_v = 9\alpha^2 BVT$  ilişkisini verir: burada  $\alpha$  doğrusal genişleme katsayısı,  $V$  hacim ve  $B$  hacimsel modüldür.  $C_p$  ile  $C_v$  arasındaki fark genellikle küçüktür ve ihmal edilebilir.  $T \rightarrow 0$  olduğunda  $\alpha$  ve  $B$  sabitse,  $C_p \rightarrow C_v$  olur.

Sıcaklığı  $T$  ve enerjisi  $U$  olan bir maddenin sabit hacimdeki ısı sığası  $C_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$  olarak tanımlanır. Bir kristalin ısı sığasına fononların katkısı örgü ısı sığası olarak isimlendirilir ve  $C_{\text{lat}}$  ile gösterilir.

$k_B T \equiv \tau$  sıcaklığındaki bir kristalde fononların toplam enerjisi tüm kiplerde (burada K indisi) ve kutuplaşma (p indisi) durumlarındaki enerjilerin toplamıdır:

$$U = \sum_K \sum_p U_{K,p} = \sum_K \sum_p \langle n_{K,p} \rangle \hbar \omega_{K,p} \quad (2.26)$$

Burada  $\langle n_{K,p} \rangle$ , K dalga vektörlü ve p kutuplaşma durumundaki fononların ısısal dengedeki dolun sayıdır.  $\langle n_{K,p} \rangle$  ifadesi Planck dağılım fonksiyonu ile verilir:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(\hbar \omega / \tau)} - 1} \quad (2.27)$$

Burada  $\langle \dots \rangle$  ısısal dengede alınan ortalamayı gösterir.

Planck dağılımı: Isısal dengede bulunan bir özdeş harmonik salınıcılar kümesini göz önüne alırsak, (n+1). Uyarılmış kuantum durumdaki salınıcı sayısının n. Durumdaki sayıya oranı

$$N_{n+1}/N_n = e^{-\hbar \omega / \tau}; \quad k_B T \equiv \tau \quad (2.28)$$

olur. Buna göre, n. Durumdaki salınıcılarının toplam salınıcı sayısına oranı yazılabilir:

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{e^{-n\hbar \omega / \tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar \omega / \tau}} \quad (2.29)$$

Buradan, bir salınıcının ortalama uyarılma kuantum sayısı bulunur:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s e^{-s\hbar \omega / \tau}}{\sum_s e^{-s\hbar \omega / \tau}} \quad (2.30)$$

Denklem 2.30'deki toplamlar için

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x} ; \quad \sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (2.31)$$

bağıntıları ( $x = e^{-\hbar\omega/\tau}$ ) olarak kullanılırsa, denklem 2.30'deki Planck dağılımı elde edilir:

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (2.32)$$

Normal kiplerin sayımı: Frekansları  $\omega_{K,p}$  olan denge durumunda bir salınımlar kümesinin enerjisi Denklem 2.26 ve 2.27'dan yazılabilir:

$$U = \sum_K \sum_p \frac{\hbar\omega_{K,p}}{e^{\hbar\omega_{K,p}/\tau} - 1} \quad (2.33)$$

Buradaki K toplamı yerine bir integral kullanılabilir. Verilen bir  $\lambda$  kutuplaşma durumunda ve frekansları  $\omega$  ile  $\omega+d\omega$  aralığında olan kiplerin sayısının  $D_\lambda(\omega)d\omega$  olduğunu varsayalım. Buna göre enerji

$$U = \sum_\lambda \int d\omega D_\lambda(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (2.34)$$

olur. Örgü ısı sığası bu ifadenin sıcaklığa göre türevi alınarak bulunur.  $x = \frac{\hbar\omega}{\tau}$  dersek,

$\frac{\partial U}{\partial T}$  bize  $C_V$  yi verir:

$$C_{lat} = k_B \sum_\lambda \int d\omega D_\lambda(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (2.35)$$

Temel problem  $D(\omega)$ , yani birim frekans aralığındaki normal kip sayısını bulmaktır. Bu fonksiyona kip yoğunluğu veya daha yaygın olarak durum yoğunluğu adı verilir. Durum

yoğunluğunu elde etmenin en pratik yolu şudur: inelastik nötron saçılımı ile değişik kristal yönlerinde  $\omega(\mathbf{K})$  dispersiyon bağıntıları kullanarak, buradan genel bir yöndeki dispersiyon bağıntısı çıkarılır ve  $D(\omega)$  buradan elde edilir.

Üç boyutta durum yoğunluğu: Periyodik sınır koşullarını bir kenarı  $L$  olan bir küpte  $N^3$  sayıdaki ilkel hücreye uygularsak  $\vec{K}$  nın uyması gereken koşul

$$e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} \equiv e^{i[K_x(x+L) + K_y(y+L) + K_z(z+L)]} \quad (2.36)$$

veya

$$\{K_x, K_y, K_z\} = 0, \quad \pm \frac{2\pi}{L}, \quad \pm \frac{4\pi}{L}, \quad \dots, \quad \frac{N\pi}{L} \quad (2.37)$$

olur. Buna göre,  $\vec{K}$  uzayında  $(2\pi/L)^3$  hacimde bir durum veya

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (2.38)$$

$\vec{K}$  uzayında, her kutuplaşma durumu ve her dal için, birim hacimdeki  $\vec{K}$  durumları sayısı olur. Kristal hacmi  $V=L^3$  dür.

Her bir kutuplanma durumunda, dalga vektörü  $\mathbf{K}$  dan küçük olan kiplerin toplam sayısı Denklem 2.38'den,  $(L/2\pi)^3$  ile  $\mathbf{K}$  yarıçaplı bir kürenin hacminin çarpımı olarak yazılabilir:

$$N = (L/2\pi)^3 (4\pi K^3/3) \quad (2.39)$$

O halde, her kutuplanma durumu için durum yoğunluğu yazılır:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{VK^2}{2\pi^2} \frac{dK}{d\omega} \quad (2.40)$$

Durum yoğunluğu için Debye modeli: Debye yaklaşığında her kutuplaşma durumu için, sürekli bir elastik ortamda olduğu gibi, ses hızının sabit olduğu varsayılır. Dispersiyon bağıntısı

$$\omega = vK \quad (2.41)$$

olup  $v$  ses hızıdır.

Denklem 2.40'deki durum yoğunluğu

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (2.42)$$

olur. Kristalde  $N$  sayıda ilkel hücre varsa, toplam akustik kip sayısı  $N$  dir. Bu durumda, Denklem 2.39'e göre bir  $\omega_D$  kesme frekansı olmalıdır:

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 N/V \quad (2.43)$$

Bu frekansa karşılık gelen kesme dalga vektörü

$$K_D = \omega_D/v = (6\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (2.44)$$

olur. Debye modelinde  $K_D$  den büyük dalga vektörleri için titreşim kipleri yasaktır. Tek atomlu bir örgünün tüm serbestlik dereceleri  $K \leq K_D$  olan kiplerle doldurulmuştur.

Denklem 2.34'deki ısısal enerji, her kutuplanma durumu için

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left( \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) \left( \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right) \quad (2.45)$$

olur. Kolaylık açısından Fonon hızının kutuplanma durumuna bağlı olmadığını varsayarsak, tüm fononlar için bu ifadeyi 3 ile çarpalım:

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2\nu^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2\nu^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (2.46)$$

Burada  $x = \hbar\omega/\tau = \hbar\omega/k_B T$  alındı.  $x_D$  ifadesiyle yeni bir  $\theta$  sabiti tanımlarsak

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta}{T} \quad (2.47)$$

Bu denklem Debye Sıcaklığı denilen  $\theta$  sabitini Denklem 2.43'deki  $\omega_D$  cinsinden tanımlar. Bu  $\omega_D$  değeri için

$$\theta = \frac{\hbar\nu}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (2.48)$$

olup toplam fonon enerjisi

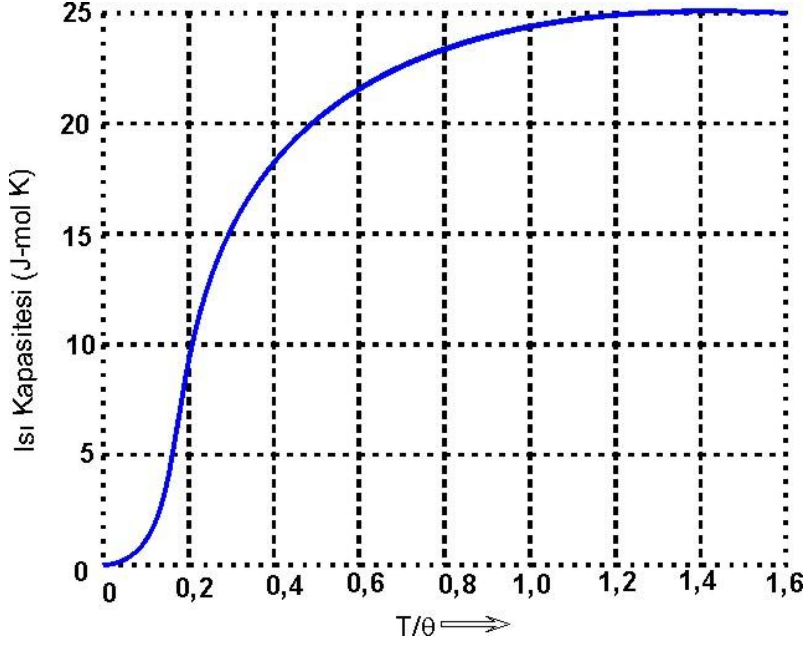
$$U = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (2.49)$$

ile verilir. Burada N kristaldeki atom sayısı ve  $x_D = \theta/T$  dir.

Isı sığasını bulmanın en kolay yolu Denklem 2.46'nın ortadaki ifadesinin T ye göre türevini almaktır. Buna göre

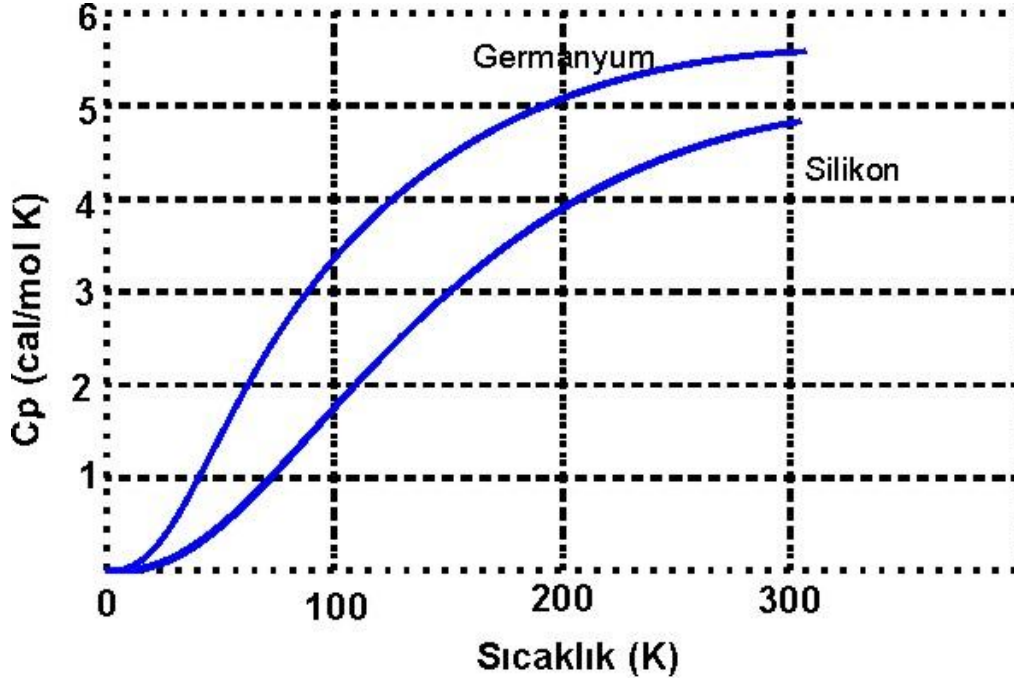
$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2\nu^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2} = 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (2.50)$$

Debye ısı sığası Şekil 2.9’da gösterilmiştir.  $T^3$  yasasının geçerli olduğu bölge  $0.1\theta$ ’nın altındadır. Yüksek  $T/\theta$  sıcaklığındaki asimptotun değeri  $24.943 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ‘dir. Yüksek sıcaklıklarda ( $T \gg \theta$ ) ısı sığası, klasik  $3Nk_B$  değerine yaklaşır.



Şekil 2.9 Debye yaklaşıklığında bir katının  $C_v$  ısı sığası.

Şekil 2.10’da Silisyum ve Germanyum için ölçülen değerler gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Silisyum ve germanyumun ısı sığaları

Debye  $T^3$  modeli: Çok alçak sıcaklıklarda yaklaşık olarak, Denklem 2.49'daki integralin üst sınırını sonsuza uzatabiliriz.

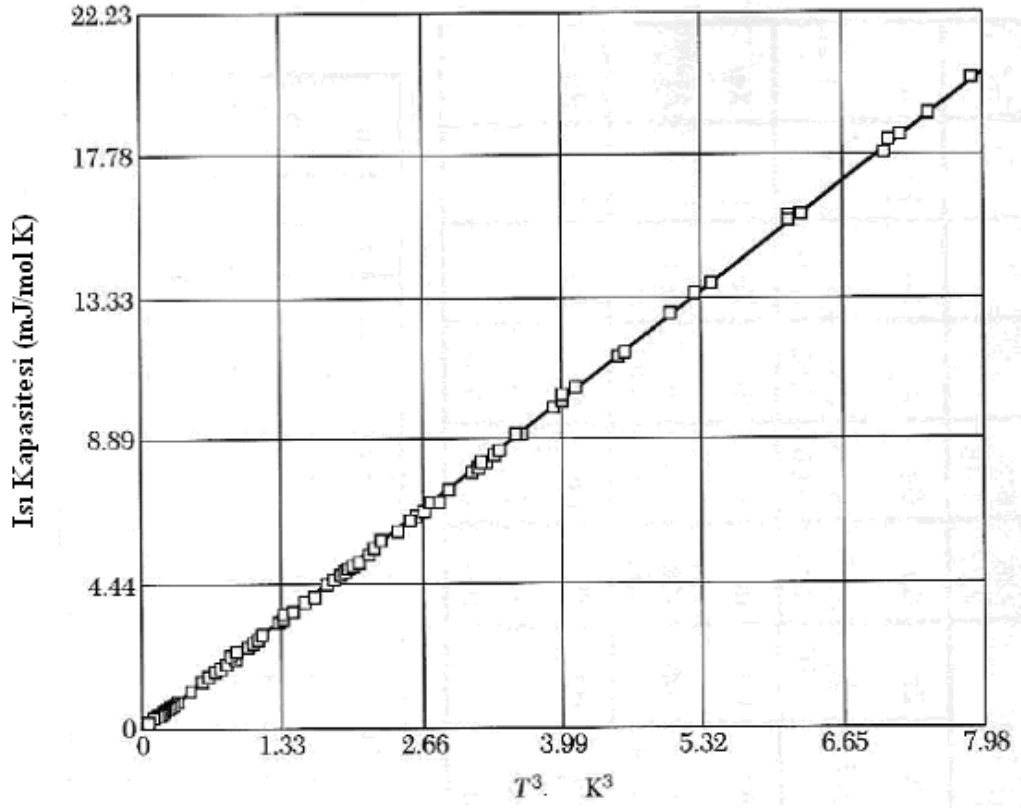
$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (2.51)$$

Buradaki  $s^{-4}$  lü seri toplamı standart matematik tablolarında bulunabilir. O halde,  $T \ll \Theta$  için  $U \approx 3\pi^4 Nk_B T^4 / 5\theta^3$  olur ve

$$C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \approx 234 Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (2.52)$$

Bu ifadeye Debye  $T^3$  modeli denir. Argon için deney sonuçları Şekil 2.11'da görülmektedir.





Şekil 2.11 Katı argonun alçak sıcaklıktaki ısı sığasının  $T^3$  'e göre değişimi

Bu sıcaklık bölgesinde  $\theta=92.0$  K alınırsa Debye  $T^3$  yasasıyla mükemmel uyumlu olur. Yeterince düşük sıcaklıklarda, yani sadece uzun dalgaboylu akustik kiplerin ısısal olarak uyarıldığı bölgede,  $T^3$  yaklaşımı oldukça iyi sonuç verir. Bu kipler esasen makroskopik kuvvet sabitlerinin kullanılabilindiği sürekli ortam yaklaşımına uygun kiplerdir. Kısa dalgaboylu kiplerin enerjisi yüksek olduğundan alçak sıcaklıklarda uyarılmaları zordur.

Durum yoğunluğu için Einstein modeli: Tek boyutta frekansları aynı  $\omega_0$  olan  $N$  tane salınıcı göz önüne alınır. Buna göre, Einstein durum yoğunluğu  $\omega_0$  merkezli bir delta fonksiyonu olur:  $D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$ . Sistemin ısısal enerjisi,

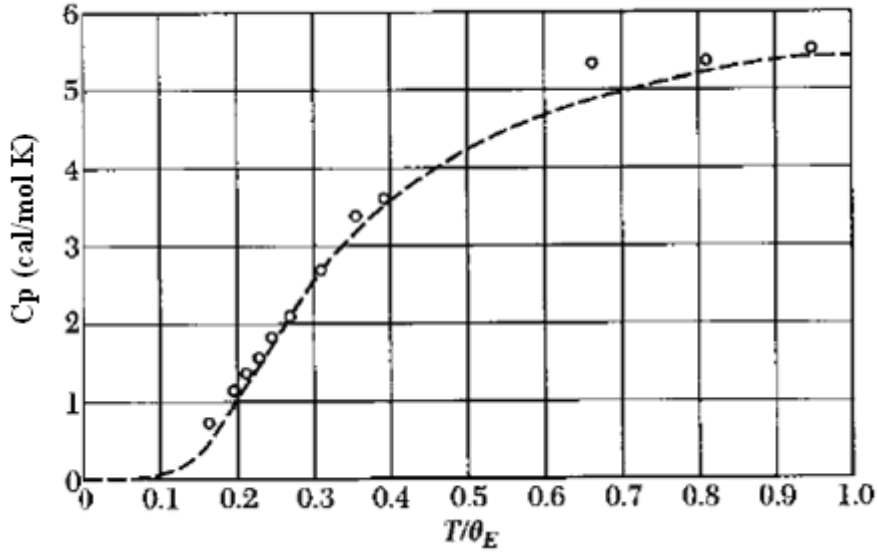
$$U = N\langle n \rangle \hbar \omega = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (2.53)$$

olur; burada kolaylık olsun diye,  $\omega_0$  yerine tekrar  $\omega$  yazılmıştır.

Salımcıların ısı sığası

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2} \quad (2.54)$$

olup Şekil 2.12’de eğrisi gösterilmiştir. Bir katının ısı sığasına N özdeş salımcının katkısı bu ifadeyle verilir.



Şekil 2.12 Einstein modeline göre elmas için deneysel ve teorik ısı sığasının karşılaştırılması

Üç boyutlu durumda N yerine  $3N$  alınır.  $C_V$  nin yüksek sıcaklık limiti  $3Nk_B$  olur ki buna Dulong-Petit değeri adı verilir.

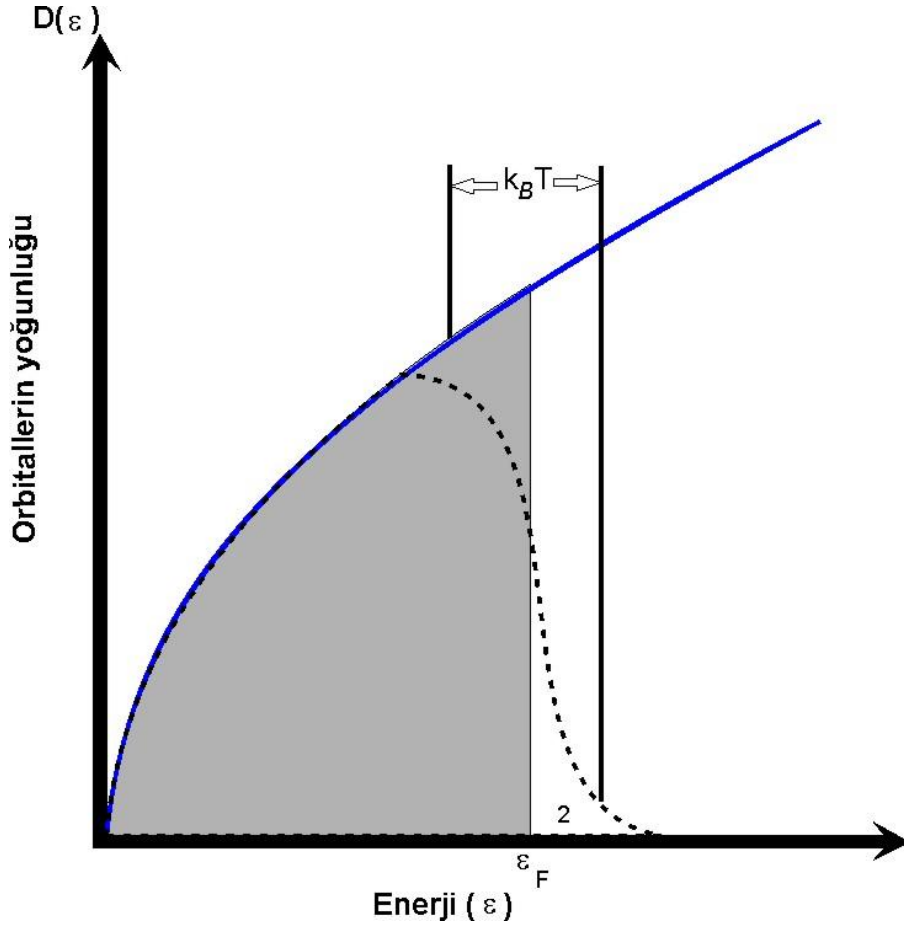
Alçak sıcaklıklarda Denklem 2.54  $e^{-\hbar\omega/\tau}$  şeklinde azalır, oysa deneysel olarak gözlenen Fonon katkısı, yukarıdaki Debye modelinde olduğu gibi  $T^3$  gibidir. Einstein modeli, fonon spektrumunda optik fonon kipinde yaklaşık bir model olarak kullanılabilir.

Elektron gazının ısı sığası: Metallerin elektron teorisinin ilk başladığı yıllarda en büyük zorluk elektronların ısı iletkenliğini açıklamak oldu. Klasik istatistik mekaniğe göre

serbest bir parçacığın ısı sığası  $\frac{3}{2}k_B$  olmalıdır. N tane atomun her biri elektron gazına bir valans elektronu veriyorsa, elektron gazının ısı sığasına katkısı, tek atomlu moleküllerden oluşan bir gazda olduğu gibi,  $\frac{3}{2}Nk_B$  olmalıdır. Fakat oda sıcaklığında yapılan deneylerde gözlenen elektron katkısı bu değer %1 i olmaktadır.

Bu farklılık önce araştırmacıları kuşkulandırdı. Örneğin, Lorentz şöyle düşünüyordu: Elektronlar elektrik iletkenliğine hareketli bir şekilde katılırken ısı iletkenliğine nasıl olur da katılmazlardı? Bu soruya yanıt ancak daha sonra, Pauli dışarlama ilkesi ve Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile verilebildi. Fermi doğru denklemi bulduğunda şöyle yazıyordu: “Isı sığasının mutlak sıfırda sıfıra gitmesi ve alçak sıcaklıklarda mutlak sıcaklıkla orantılı olması beklenir.”

Bir katıyı mutlak sıfırdan itibaren ısıttığımızda her elektron  $\approx k_B T$  kadar enerji almaz, sadece Fermi düzeyi çevresinde  $k_B T$  aralığındaki enerji yörüngelerindeki elektronlar ısı yoluyla uyarılırlar (Şekil 2.13) ve bu elektronların aldığı enerji  $k_B T$  mertebesindedir. Bu gözlem elektron gazının ısı sığasını kabaca hesaplamamıza yeter. T sıcaklığında toplam N elektronun  $\frac{T}{T_F}$  kesirli kısmı ısısal olarak uyarılır, çünkü ancak bu kadar elektron enerji dağılımının üst  $k_B T$  aralığında yer almaktadır.



Şekil 2.13 Üç boyutlu serbest elektron gazında tek-parçacık durum yoğunluğunun enerjiyle değişimi

Bu  $NT/T_F$  sayıdaki elektronların her biri  $k_B T$  kadar enerjiye sahipse, elektronların toplam ısısal kinetik enerjisi

$$U = (NT/T_F)k_B T \quad (2.55)$$

mertebesinde olup elektronik ısı sığası,

$$C_{el} = \partial U / \partial T = 2Nk_B (T/T_F) \quad (2.56)$$

şeklinde, deneysel gözlemlere uygun olarak,  $T$  ile orantılı olur. Buradaki  $T_F$  parametresine Fermi sıcaklığı adı verilir; ancak bunun bir sıcaklık olmadığını, sadece

bir referans olarak tanımlandığı unutulmamalıdır.  $T_F \approx 5 \times 10^4$  K için, oda sıcaklığında  $C_{el}$  klasik  $\frac{3}{2} Nk_B$  değerinin 0.01 i kadar olur.

Şimdi elektronik ısı sığası için alçak sıcaklıklarda ( $k_B T \ll \langle \varepsilon_F \rangle$ ) geçerli olan bir ifade bulalım. N elektronlu bir sistem ısıtılarak sıcaklığı 0 dan T ye çıkarıldığında toplam enerjideki  $\Delta U \equiv U(T) - U(0)$  artışı

$$\Delta U = \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \quad (2.57)$$

olup  $f(\varepsilon)$  Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ve  $D(\varepsilon)$  birim enerji aralığındaki yörünge sayısıdır. N için

$$N = \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (2.58)$$

bağıntısı  $\varepsilon_F$  ile çarpılarak değişik yazılırsa

$$\left( \int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \right) d\varepsilon \varepsilon_F f(\varepsilon) D(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon_F D(\varepsilon) \quad (2.59)$$

olur. Bu ifade Denklem 2.57’de kullanıldığında

$$\Delta U = \int_{\varepsilon_F}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) f(\varepsilon) D(\varepsilon) + \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon (\varepsilon_F - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] D(\varepsilon) \quad (2.60)$$

bulunur. Denklem 2.60’ın sağ tarafındaki birinci integral elektronları  $\varepsilon_F$  yörüngesinden  $\varepsilon > \varepsilon_F$  olan yörüngelere çıkarmak için gerekli enerjiyi verir. İkinci integral  $\varepsilon_F$  yörüngesinden aşağıdaki elektronları  $\varepsilon_F$  yörüngesine çıkarabilmek için gerekli enerjidir. Her ikisinin de enerjiye katkısı pozitif olur.

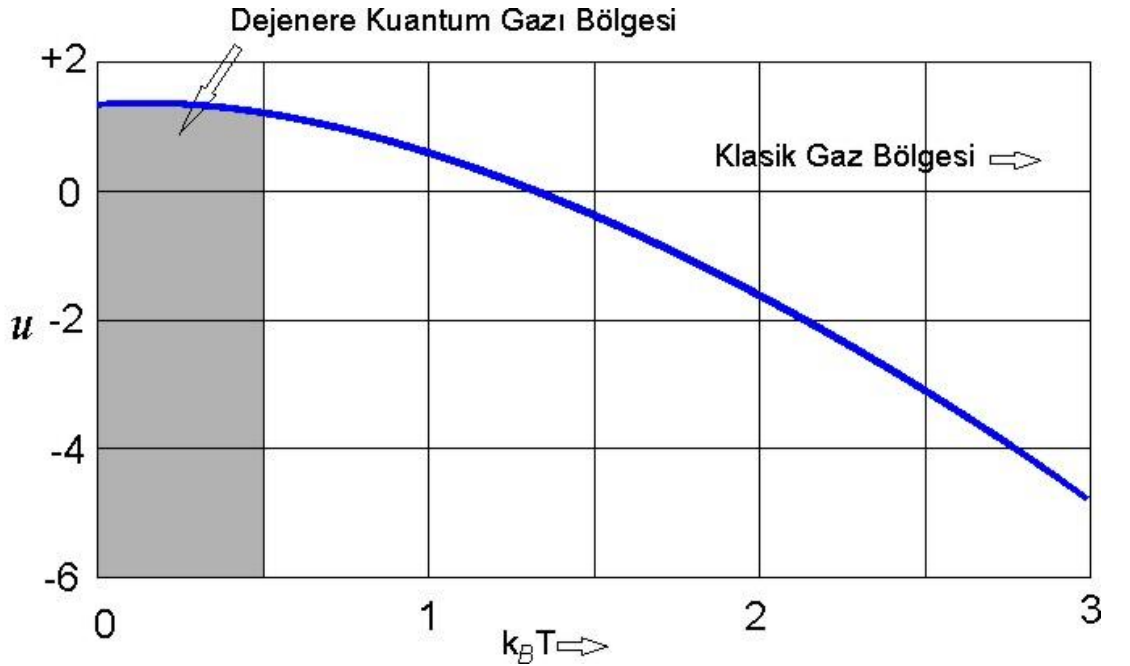
Birinci integraldeki  $f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$  çarpanı  $\varepsilon$  civarındaki  $d\varepsilon$  enerji aralığına çıkarılan elektronların sayısıdır. İkinci integraldeki  $[1 - f(\varepsilon)]$  çarpanı ise bir elektronun  $\varepsilon$  enerjili bir yörüngeyi boşaltma olasılığıdır.

Elektron gazının ısı sığası,  $\Delta U$  nun  $T$  ye göre türevi alınarak bulunur. Denklem 2.60'da sıcaklığa bağlı olan sadece  $f(\varepsilon)$  terimidir. Terimleri gruplandırırız ısı sığası ifadesi şöyle elde edilir:

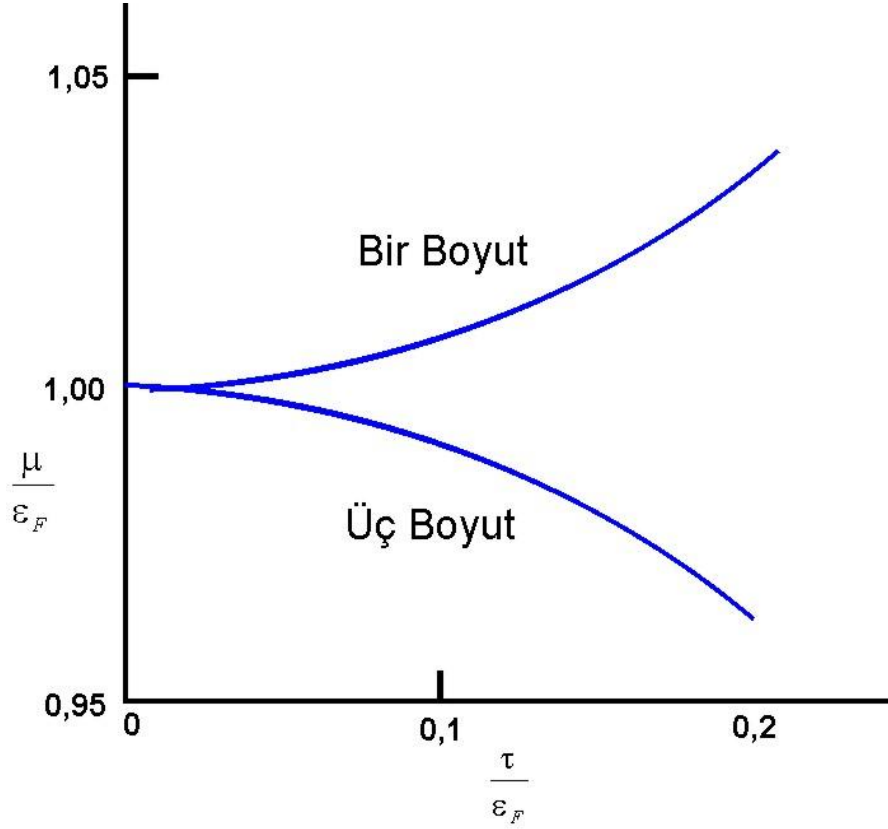
$$C_{el} = \frac{dU}{dT} = \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df}{d\varepsilon} D(\varepsilon) \quad (2.61)$$

Metaller için tipik sıcaklıklarda  $k_B T / \varepsilon_F < 0.01$  olur. Bu durumda,  $D(\varepsilon)$  durum yoğunluğunun  $\varepsilon_F$  deki değerini alıp integralin dışına çıkarabiliriz:

$$C_{el} \approx D(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df}{d\varepsilon} \quad (2.62)$$



Şekil 2.14 Etkileşmesiz üç boyutlu Fermi gazında kimyasal potansiyelin  $k_B T$  sıcaklığına bağlılığı



Şekil 2.15 Bir ve üç boyutlu Fermi gazları için  $\mu$  kimyasal potansiyelinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 2.14 ve 2.15'deki grafiklerde  $\mu$  nün  $T$  ile değişimi incelendiğinde,  $k_B T \ll \varepsilon_F$  olan sıcaklıklarda Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunda  $\mu$  kimyasal potansiyelinin sıcaklığa bağlılığını ihmal edip  $\mu = \varepsilon_F$  alabiliriz. Buna göre,  $\tau = k_B T$  yazılırsa

$$\frac{df}{d\varepsilon} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau^2} \frac{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau}}{[e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau} + 1]^2} \quad (2.63)$$

olur.

$$x \equiv (\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau \quad (2.64)$$

değişkenine geçilirse Denklem 2.62 ve 2.63'ten

$$C_{el} = k_B^2 T D(\varepsilon_F) \int_{-\varepsilon_F/\tau}^{\infty} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (2.65)$$

yazılır. İlgilendiğimiz alçak sıcaklıklarda integralin alt limiti  $-\varepsilon_F / \tau \approx -100$  olup, integranttaki  $e^x$  çarpanı bu limitte dahi çok küçük değere iner. O halde, alt limiti  $-\infty$  a götürmekle fazla bir hata yapılmış olmaz. Bu durumda integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3} \quad (2.66)$$

olup bir elektron gazının ısı sığası bulunmuş olur

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 D(\varepsilon_F) k_B^2 T \quad (2.67)$$

ve bu şekilde ifade edilir (Kittel 2005).

### 2.3.1.4 Termodinamiğin yasaları

Termodinamiğin 1. yasası: Eğer birbiriyle etkileşen parçacıklar içeren bir makroskopik sistem göz önüne alınırsa, bu sistemin korunum ilkesini sağlayan iyi tanımlanmış bir toplam enerjiye sahip olduğu söylenir. Bir termodinamik enerji fonksiyonunun varlığında bu basit açıklama tarihsel gelişimden çok farklıdır. Çünkü termodinamikler, maddenin atomik teorisi kabul edilmeden önce geliştirildi. Tarihsel olarak, bir makroskopik enerji korunum ilkesinin varlığı tamamen makroskopik gözlemler ile gösterildi. Bu gözlemler Joseph Black, Benjamin Thompson, Robert Mayer ve James Joule tarafından yapıldı.

Yalıtılmış duvarlar ile çevrili bir sistemi göz önüne alın. Böyle bir sistem termal olarak yalıtılmıştır. Bir adyabatik süreçte sistemin durumu sadece sistem üzerine yapılan işle değiştirilir. Çok büyük gözlemsel gerçekten bilinir ki termal olarak yalıtılmış bir sistemin durumunu değiştirmek için gerekli iş sadece sistemin ilk ve son durumlarına bağlıdır.



Yani yapılan iş yoldan bağımsızdır. Bu şartlar altında yol bağımsızlığı gösterir ki 1. durumdan 2. duruma bir değişim için bir  $U$  fonksiyonu tanımlanabilir. Termal olarak yalıtılmış sistem üzerindeki yapılan iş  $U$ ' da ki değişime eşittir:

$$W=U_2-U_1 \quad (\text{adyabatik süreç}) \quad (2.68)$$

$U$  niceliği sistemin iç enerjisi olarak adlandırılır. Denklem (2.68) ile tanımlanan iç enerji kütle merkezine göre ölçülür.  $U$  enerjisi bir durum fonksiyonuna örnektir, yani bu enerji makroskopik bir sistemin durumunu karakterize eder ve yoldan bağımsızdır.

Eğer sıfır enerjiye sahip bir referans durumu seçilirse, sistemin her bir durumu için  $U$  tek bir değere sahip olur. Çünkü adyabatik süreç için  $W$  yoldan bağımsızdır. (Burada hatırlanması gereken  $W$  genellikle yola bağlıdır.) Eğer değişim adyabatik olur ve sistemin çevresi ile etkileşmesine izin verilirse, genelde  $\Delta U \neq W$  bulunurdu. Adyabatik süreçte  $\Delta U$  ve  $W$  arasındaki fark sıfırdır. Sistem ve çevresi arasındaki sıcaklık farkından dolayı sistem üzerine iş yaparak veya sistemi ısıtarak sistemin enerjisi artırılabilir. Kapalı bir sistemin iç enerjisindeki değişim genelde şu şekilde verilir:

$$\Delta U=W-Q \quad (\text{termodinamiğin 1. yasası}) \quad (2.69)$$

$Q$  niceliği ısıtmadan ( $Q>0$ ) veya soğutmadan ( $Q<0$ ) kaynaklanan sistem enerjisindeki değişimdir.  $W$ ' de sistem üzerine yapılan iştir. Denklem (2.69) enerjinin korunum yasasını ifade eder ve "Termodinamiğin 1. Yasası" olarak bilinir. Bu denklem bir sistemin iç enerjisini değiştirmenin iki makroskopik yolu olduğunu söyler: sistem üzerine iş yapmak ve sistemi ısıtmak veya soğutmak.

Termodinamiğin 1. yasasının bir sonucu,  $W$  ve  $Q$  yola bağlı olmasına rağmen  $\Delta U$  yoldan bağımsızdır. Bu bakış açısından, termodinamiğin 1. yasası enerjinin korunumunu ifade eder. Ancak, diğer bir bakış açısına göre, 1. yasa gösterir ki  $W$  ve  $Q$  yola bağlı olmalarına rağmen, onların toplamı yoldan bağımsızdır.

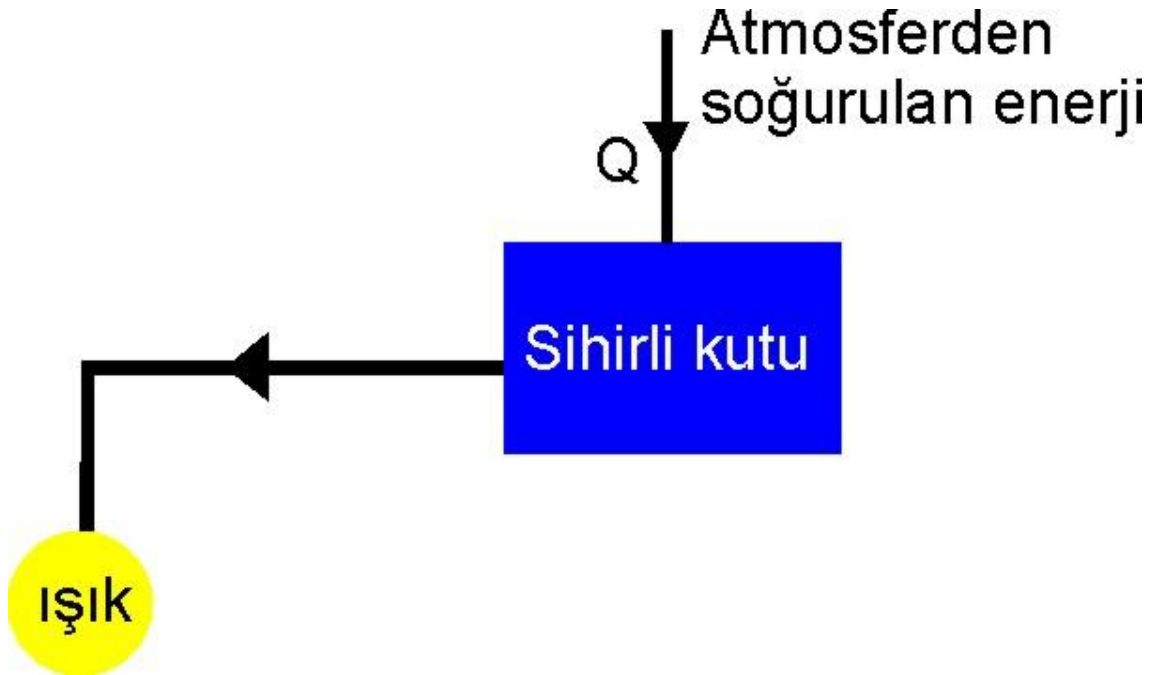
Termodinamiğin 2. yasası: Termodinamiğin 1. yasasının sonuçları şu ifadelerle özetlenebilir:

- i) Termal süreçte enerji korunur.
- ii) Isıtma, enerji transferinin bir biçimidir.

Dikkat edilmelidir ki bir sistemin iç enerjisi parçacıkların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı ile tanımlanabilir (Kütle merkezi hızının sıfır olduğu bir referans çerçevesinde).

Doğada meydana gelmeyen birçok süreç vardır. Fakat bu süreçlerin meydana gelmesi 1. yasa ile tutarlı olur. Örneğin, 1. yasa soğuk bir cisimden sıcak bir cisme eş zamanlı olarak enerji transferini yasaklamaz. Sistemlerin hesaba katılması gereken bir diğer özelliği entropidir.

2. yasa ifade eder ki 2. çeşit çalışan bir makine yoktur. Böyle bir makine ısıyı tamamen işe dönüştürürdü.



Şekil 2.16 Isıyı tamamen işe dönüştüren bir cihaz

Bir ideal gazın izotermal genişmesi ne demektir? Bu süreç 2. yasayı bozar mı? Gaz geniştiğinde, piston üzerine iş yapar. Bu da gazın enerji kaybetmesine sebep olur.

Süreç izotermal olduğu için, gaz enerjisi soğurmalı ki gazın iç enerjisi sabit kalsın (Bir ideal gazın iç enerjisi sadece sıcaklığa bağlıdır.). Buradan,

$$\Delta U=Q-W=0 \quad (2.70)$$

$W=-Q$  olduğu görülür. Yani, gaz üzerine yapılan iş  $-W$  ve gaz tarafından yapılan iş  $Q$  dur. Buradan, soğurulan enerji tamamen işe dönüşür sonucu çıkarılabilir. Ancak, bu dönüşüm gazın durumu baştan sona farklı olduğundan Kelvin ifadesini bozmaz. Bir makine yapmak için bu gaz kullanılamayabilir.

Deneysel gözlemlere dayanan 2. yasanın bir diğer ifadesi (enerji soğuk bir cisimden sıcak bir cisme eş-zamanlı olarak gidemez) şu şekilde ifade edilebilir:

2. yasanın Kelvin ve Clausius ifadeleri farklı görünür. Fakat her bir ifade diğerini ima eder. Bu yüzden bu ifadelerin sonuçları aynıdır.

2. yasanın çok özet bir yorumu (deneysel gözlemlere doğrudan dayanamaz fakat birçok kaynakta çok kullanılmıştır) şu şekilde ifade edilebilir:

Durum fonksiyonuna yalıtılmış bir sistemde hiçbir zaman azalmayan ve entropi (S) olarak bilinen bir fonksiyon eklenir.

Mademki yalıtılmış bir sistemde entropi azalmıyor, o zaman dengede yalıtılmış bir sistem için entropinin maksimum olduğu sonucuna varılır. İlave terimi şu anlama gelir: iki sistemin entropisi sırasıyla  $S_A$  ve  $S_B$  ise, birleştirilmiş sistemin toplam entropisi  $S_{\text{toplam}}=S_A+S_B$  olur.

Entropi açısından 2. yasanın ifadesi sadece yalıtılmış sistemlere (bir sistem yalıtılmış, sert ve su ve hava geçirmeyen duvarlar ile sarılmıştır) uygulanabilir. Normal sistemler çevresi ile enerji değiş-tokuşu yapabilir.

Eğer değişim tersinir ise, Clausius ifadesini bozmasından dolayı  $\Delta S_{\text{birleşik}}>0$  olmayacaktır. Bundan dolayı tek olasılık şu olur:

$$\Delta S_{\text{birleşik}}=0 \quad (\text{tersinir süreç}) \quad (2.71)$$

Bu karışıklıktan kurtulmak için, sabit entropi sürecine eşdeğer olan tersinir terimi kullanılır. Tersinir olan bir süreç için koşul, kapalı bir sistemin toplam entropisinin sabit olmasını gerektirir.

Termodinamiğin 3. yasası: Tamamen termodinamik bağıntılar kullanılarak entropideki farklar hesaplanabilir. Termodinamiğin 3. yasası kullanılarak entropinin mutlak değeri belirlenebilir. Bu yasa şu şekilde ifade edilebilir:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (\text{Termodinamiğin 3. yasası}) \quad (2.72)$$

Bu eşitlik ilk kez deneysel gözlemlere dayanarak 1906'da Nernst tarafından sunulmuştur. Termodinamik bağlamda 3. yasa sadece deneysel gözlemlerin bir sonucu olarak anlaşılabilir.

Üçüncü yasanın en önemli sonucu, sıcaklık sıfıra yaklaştıkça tüm ısı kapasiteleri sıfıra gitmelidir. Sabit hacimdeki değişimler için:

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT \quad (2.73)$$

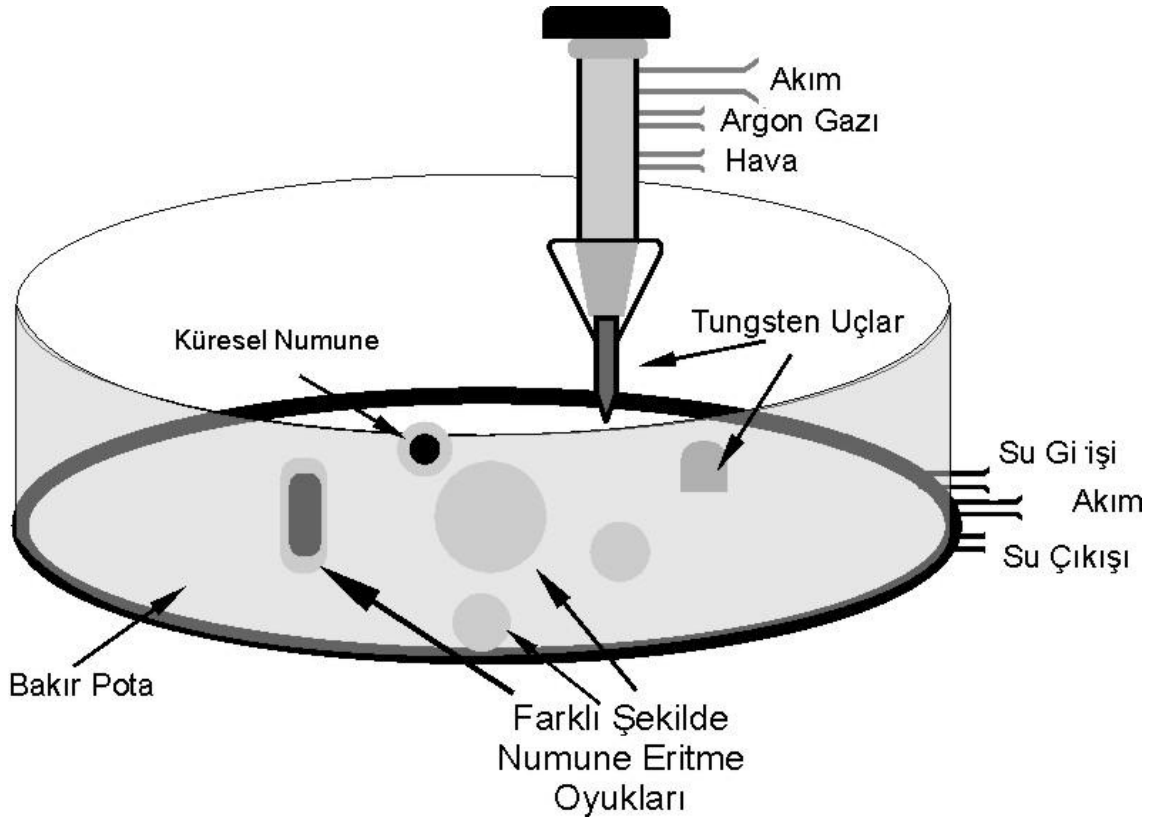
bu eşitlik bilinmektedir. Denklem 2.72'deki koşul  $T_1 \rightarrow 0$  limitinde, denklem 2.73'deki integralin sonlu bir limite gitmesini söyler ve bundan dolayı  $T \rightarrow 0$  giderken  $C_v \rightarrow 0$  gider. Benzer olarak,  $T \rightarrow 0$  giderken  $C_p \rightarrow 0$  gider. Dikkat edilmelidir ki bu sonuçlara göre  $C_v$  ve  $C_p$ 'nin düşük sıcaklık davranışı sistemin doğasından bağımsızdır. Isı kapasitesinin bu düşük sıcaklık davranışı ilk kez 1910-1912'de deneysel olarak belirlendi. Bir klasik ideal gaz için ısı kapasitesi sabittir. Bundan dolayı, durumun termal denklemi yeterince düşük sıcaklıklarda uygulanabildiği için sona ermelidir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Örneklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada kullanılan polikristal  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  bileşikleri ( $x=1,2,3$  ve  $4$ ), bileşiği oluşturan elementlerin ark fırınında eritilmesi ile üretilmiştir. Eritme işleminden önce saflığı % 99.9 ve üzerinde olan parça şeklinde saf elementler duyarlı elektronik terazi ile mol oranlarına göre tartılmıştır. Örneklerin homojen olması için eritme işlemi birkaç kez tekrar edilmiştir.





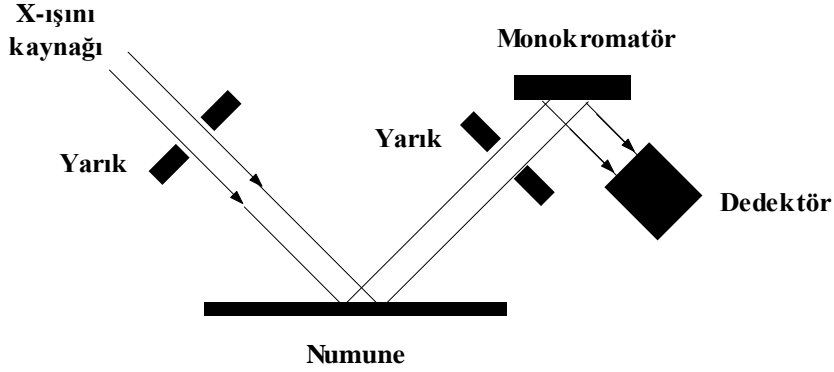
Şekil 3.1 Örneklerin üretilmesinde kullanılan deneysel düzenek

Eritme sırasında su soğutmalı bakır pota kullanılmıştır. Oksitlenmeyi engellemek için eritme işlemi argon atmosferi altında yapılmıştır. Kullanılan bu deneysel düzenek Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

### 3.2 X-Işını Toz Kırınım Ölçümleri

Elde edilen külçe şeklindeki örnekler, agat havanda öğütülüp toz haline getirilerek x-ışını toz difraktometresinde  $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$  olmak üzere incelenmişlerdir. Elde edilen verilerin x-ışını toz kırınım analizleri, FullProf (Rodriguez-Carvajal 1997) programı ile yapılmıştır. Bu analizler ile elde edilen örneklerde yabancı fazlar kontrol edilmiş ve önemli bir safsızlık gözlenmemiştir. Toz kırınım desenleri  $I4/mmm$  uzay grubuna göre indislenerak, tetragonal örgü parametreleri  $a$  ve  $c$  duyarlı bir şekilde bulunmuştur. Bu

deneylerde 60 kV'luk Bruker D8 Advance x-ışını toz difraktometreleri kullanılmıştır. Difraktometrede kullanılan geometri, şekil 3.2.'de görülmektedir.

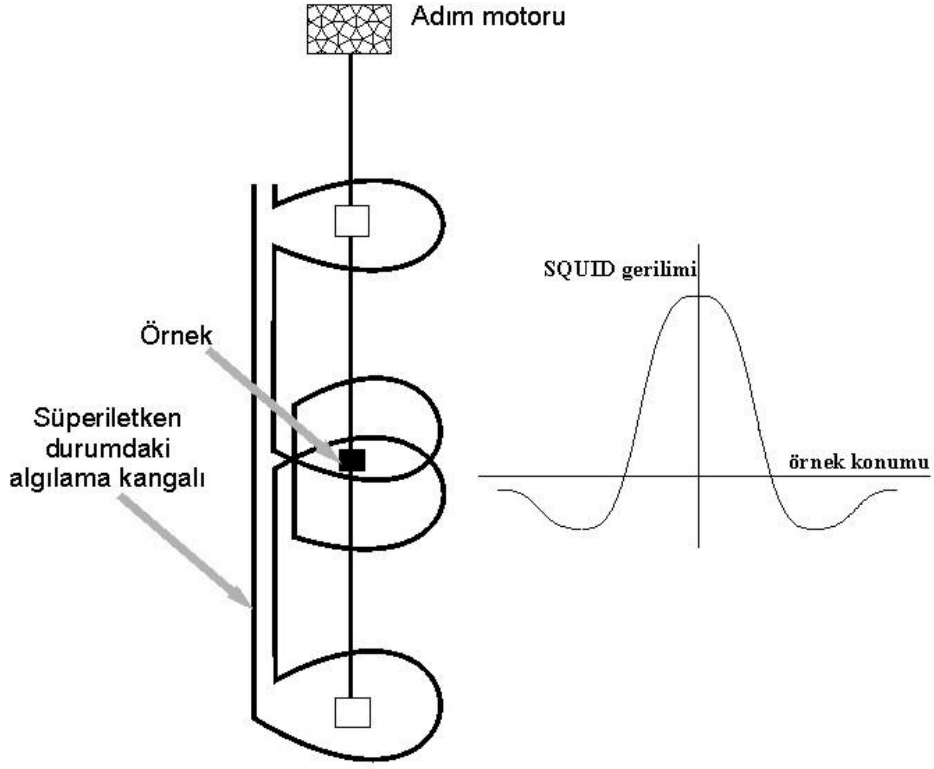


Şekil 3.2 Bruker D8 Advance difraktometresinde kullanılan geometri

### 3.3 Mıknatıslanma Ölçümleri

Örneklerin mıknatıslanma ölçümlerinde 5 Tesla üstüniletken magnete sahip SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) magnetometre (McElfresh 1994) kullanılmıştır.

SQUID sisteminde sıvı helyum içine gömülmüş üstüniletken durumdaki algılama kangalı içinde sabit hızla hareket eden örneğin konumuna göre indüklenen gerilim SQUID algılayıcı yardımı ile ölçülür. Konuma göre ölçülen bu gerilim değerlerinden şekil 3.3'deki gibi bir eğri elde edilir. Herhangi bir manyetik alanda ve sıcaklıkta, mıknatıslanması iyi bilinen bir örnek ile bu işlem yapılarak eğrinin tepe noktasındaki gerilim değeri bulunur. Bu gerilim, örneğin mıknatıslanmasına eşitlenerek kalibrasyon katsayısı bulunur. Diğer örnekler için elde edilen tepe noktasındaki gerilim değerleri de bu kalibrasyon katsayısı ile çarpılarak mıknatıslanma bulunmuş olur. Algılama kangalının dış etkenlerden korunması için ortadaki sarımlarla uçtaki sarımlar zıt yönlü sarılmıştır.



Şekil 3.3 Mıknatıslanma ölçümlerinde kullanılan SQUID sistemi

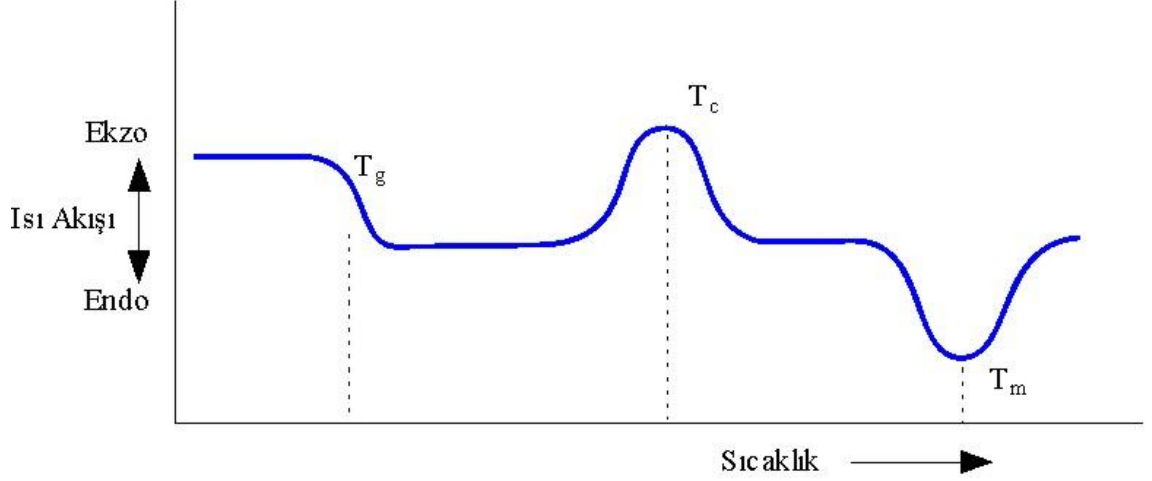
Kullanılan SQUID'in duyarlılığı  $10^{-8}$  emu'dur.

### 3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) en popüler termal analiz tekniğidir. DSC, sıcaklığın fonksiyonu olarak endotermik ve ekzotermik geçişleri ölçebilir. Genellikle polimer, organik kimyasallar, inorganik kimyasallar, yiyecekler, biyolojik maddeler ile ilaç kimyasallarını karakterize etmek için kullanılır. Bunun yanında numunelerdeki sıcaklığa bağlı olarak değişen magnetik faz geçişlerini belirlemek için kullanılmaktadır.

DSC' de ortaya çıkan ilk endotermik pik  $T_g$  camı geçiş sıcaklığına, ilk ekzotermik pik  $T_c$  kristalleşme sıcaklığına ve son endotermik pik  $T_m$  ise erime sıcaklığına karşı gelir (şekil 3.4).





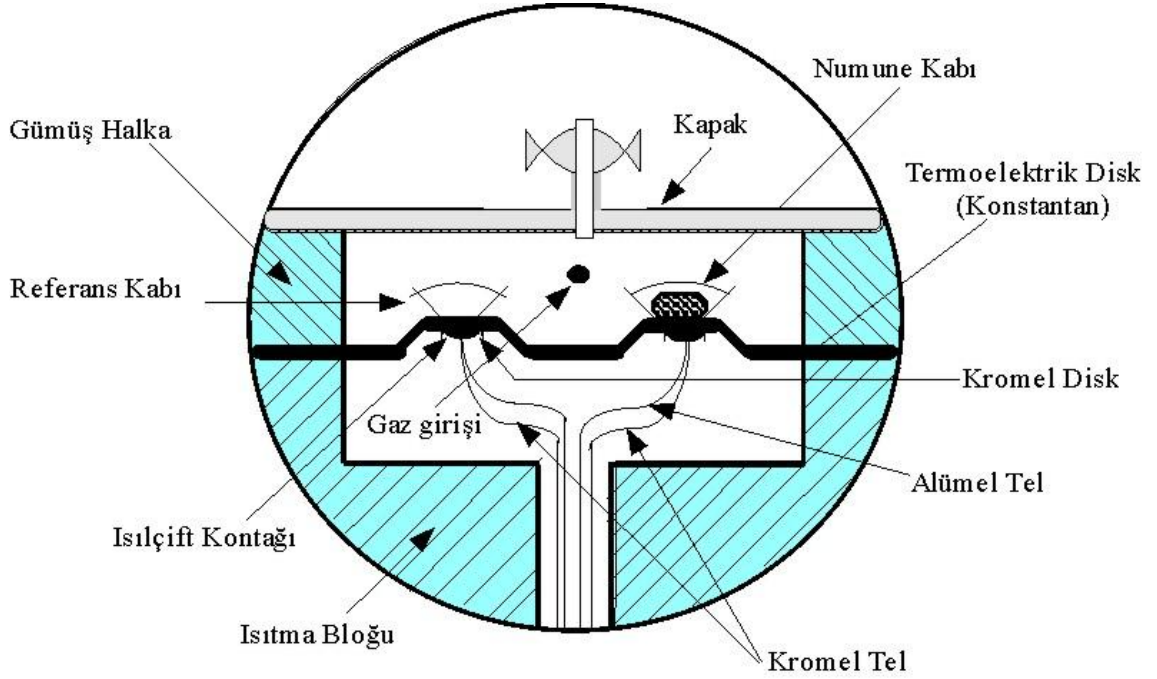
Şekil 3.4 DSC’ de ortaya çıkan pik sıcaklık tanımları

DSC örnek ve referans kalorimetrelerini içerir. DSC’ nin çıkışı, her bir kalorimetre tarafından ölçülen ısı akışları arasındaki farktır. İki kalorimetre DSC haznesi içine simetrik ve özdeş olarak yerleştirildiğinde, boş DSC’ nin diferansiyel ısı akış sinyali sıfır olmalıdır. Ölçülen sinyal, referans ve örnek sıcaklıkları arasındaki farktır.

$\Delta T = T_s - T_r$  olmak üzere ısı akış hızına  $E(T)$  orantı faktörü kullanılarak;

$$\dot{q} = E(T) \Delta T \quad (3.1)$$

çevrilir.  $E(T)$ ; diferansiyel sıcaklık sensör yapısının materyaline ve geometrisine bağlıdır ve üretici tarafından belirlenir. DSC için ısı akışı ölçümünü gösteren bir eşdeğer devre Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Her kalorimetre bir termal direnç ve ısı kapasitesinden oluşur.  $T_s$  ve  $T_r$  sırasıyla örnek ve referans kalorimetrelerinin ölçülen sıcaklıklarını gösterir.  $T_0$  ise DSC haznesinin sıcaklığıdır.  $q_s$ , örneğin ölçülen ısı akışını;  $q_r$ , referanstaki ısı akışını gösterir.



Şekil 3.5 DSC' de ısı akış ölçümü yapılan bölüm

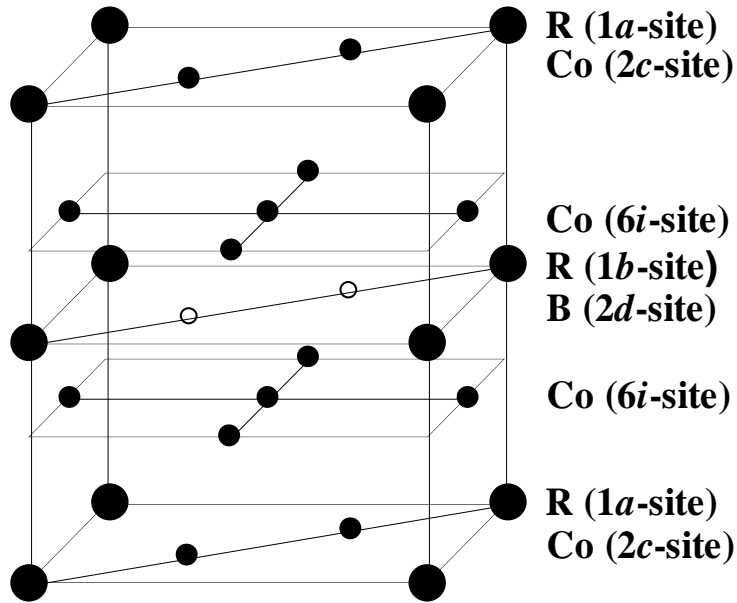
DSC 'de numune ile referans arasında da sıcaklık farkı oluşturulmasına müsaade edilmez. DSC numune sıcaklığı ile referans sıcaklığının aynı olması için numuneye uygulanan enerjiyi ölçer. DSC'de numune ve referans maddelerinin ayrı ayrı kendi ısıtıcıları ve kendi sıcaklık sensörleri vardır. DSC'de N ve R'ye aktarılan ısı hızı elektriksel olarak kontrol edilerek her ikisinin de sıcaklıkları aynı tutulmaktadır. DSC eğrilerinde numuneye verilen diferansiyel ısı (ısıtma hızı  $dH/dt$  olarak ifade edilir ve birimi  $mJs^{-1}$  veya  $mCal s^{-1}$  cinsinden verilir.) ordinata kaydedilir. Sıcaklık (T) veya zaman (t) ise absis olarak kaydedilir. Entalpi değişimi  $\Delta H > 0$  olduğunda DSC'de numune ısıtıcısı devreye girer ve numuneye enerji verir ve bu verilen enerjiye karşı endoterm sinyal alınır. Egzotermik olaylarda ( $\Delta H < 0$ ) referans maddenin ısıtıcısı devreye girerek numune ve referansın sıcaklığını eşitlemek için (yani  $\Delta T=0$  yapmak için) referansa ısı verir. Bu ısıtıcılarla numune veya referansa verilen enerjiler termal olaylarda alınan veya verilen enerjilerin miktarı ile orantılıdır Bu eğriler doğrudan kalorimetrik ölçümler verir.

Üretilen numunelerin oda sıcaklığı üzerindeki magnetik davranışlarını belirlemek için ısı akışına karşılık sıcaklık ölçümleri DSC 2010 (TA Instruments) cihazı kullanılarak

yapıldı. Bu ölçümler, üretilen numuneler bir alüminyum kutu içerisine preslenerek koruyucu azot gazı akışında dakikada 20 K'lık bir ısıtma hızıyla gerçekleştirildi.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

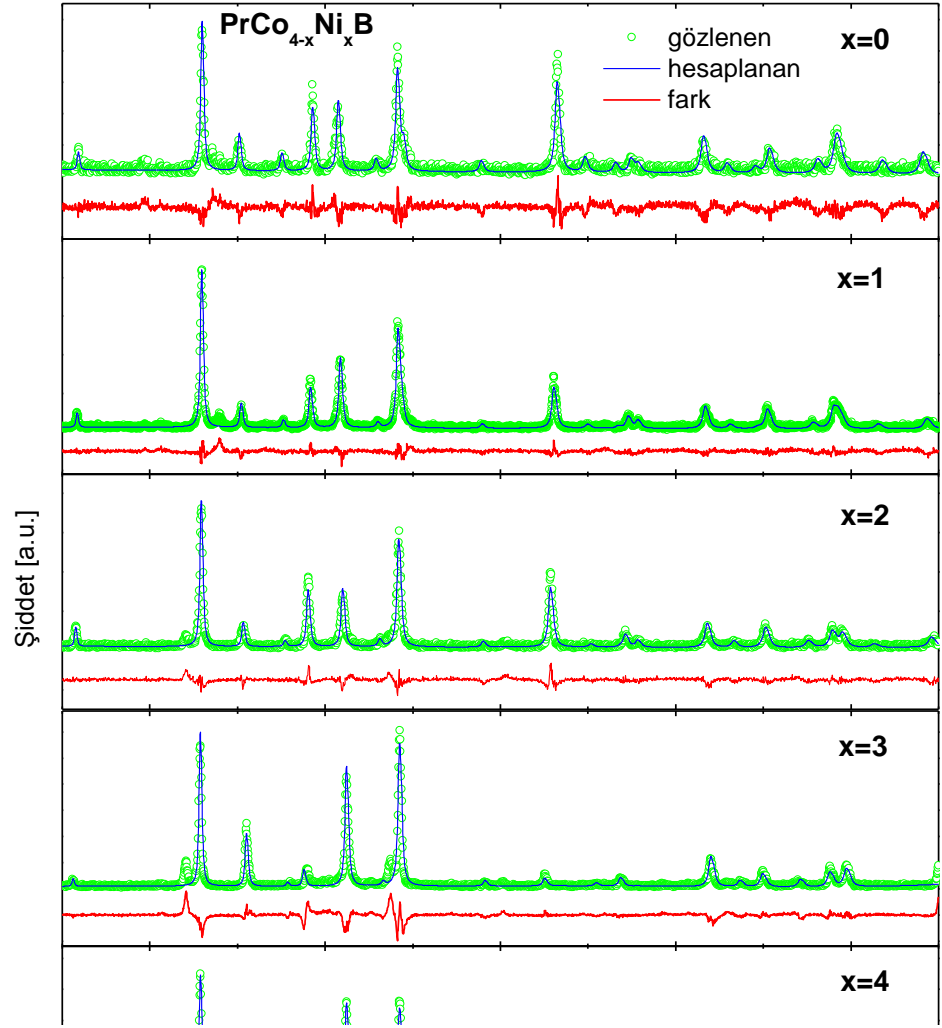
$\text{RCo}_4\text{B}$  bileşikleri (burada R nadir toprak elementidir) kalıcı mıknatıs malzemesi olarak kullanılmasının yanı sıra 4f ve 3d geçiş elementlerinin manyetik özelliklerinin araştırılmasından dolayı da büyük ilgi çekmektedir (Burzo *et al* 1987, Burzo *et al* 1989, Arnold *et al* 2003, Caspi *et al* 2006, Maruyana *et al* 2007).  $\text{RCo}_4\text{B}$  fazları ( $\text{R}_{n+1}\text{Co}_{3n+5}\text{B}_{2n}$  ( $n=0,1,2,3,\infty$ )  $n=1$  olan bileşik ailesine sahiptir) hegzagonal ( $P6/mmm$ )  $\text{CeCo}_4\text{B}$ -tipi yapıda kristallenirler. Bu,  $\text{CaCu}_5$ -tipi yapının her ikinci tabakasında kobalta bor eklenmesi ile elde edilir. Şekil 4.1' den görülebildiği, R atomları  $1a(0,0,0)$  ve  $1b(0,0,1/2)$  konumlarında, Co atomları  $2c(1/3,2/3,0)$  ve  $6i(1/2,0,z)$  konumlarında ve B atomları da  $2d(1/3,2/3,1/2)$  konumlarında bulunurlar (Kuzma *et al* 1974). Kobalt atomları sahip olunan farklı tiplere ve komşu atomların sayısına göre farklı konumlarda bulunurlar. Bu nedenle onların manyetik katkılarının farklı olması beklenir. Manyetik ölçümlerden Kobalt momentlerinin ortalama değeri elde edilebilir.  $\text{RNi}_4\text{B}$  bileşiğinin kristal yapısı isotypic  $\text{CeCo}_4\text{B}$ -tipi yapı olarak bildirilmiştir (Niihara *et al* 1973, Kuzma *et al* 1975, Hong *et al* 1994, Tolinski *et al* 2002). Ancak,  $\text{NdNi}_4\text{B}$  bileşiğinin kristal yapısı tek kristal X-ışını kırınımı kullanılarak (Salamakha *et al* 2003) tarafından araştırılmıştır ve bu bileşiğin  $Imma$  uzay grubu ile yeni bir yapı tipinde kristallendiğini bulmuştur.



Şekil 4.1  $\text{CeCo}_4\text{B}$ -tipi yapının birim hücresi

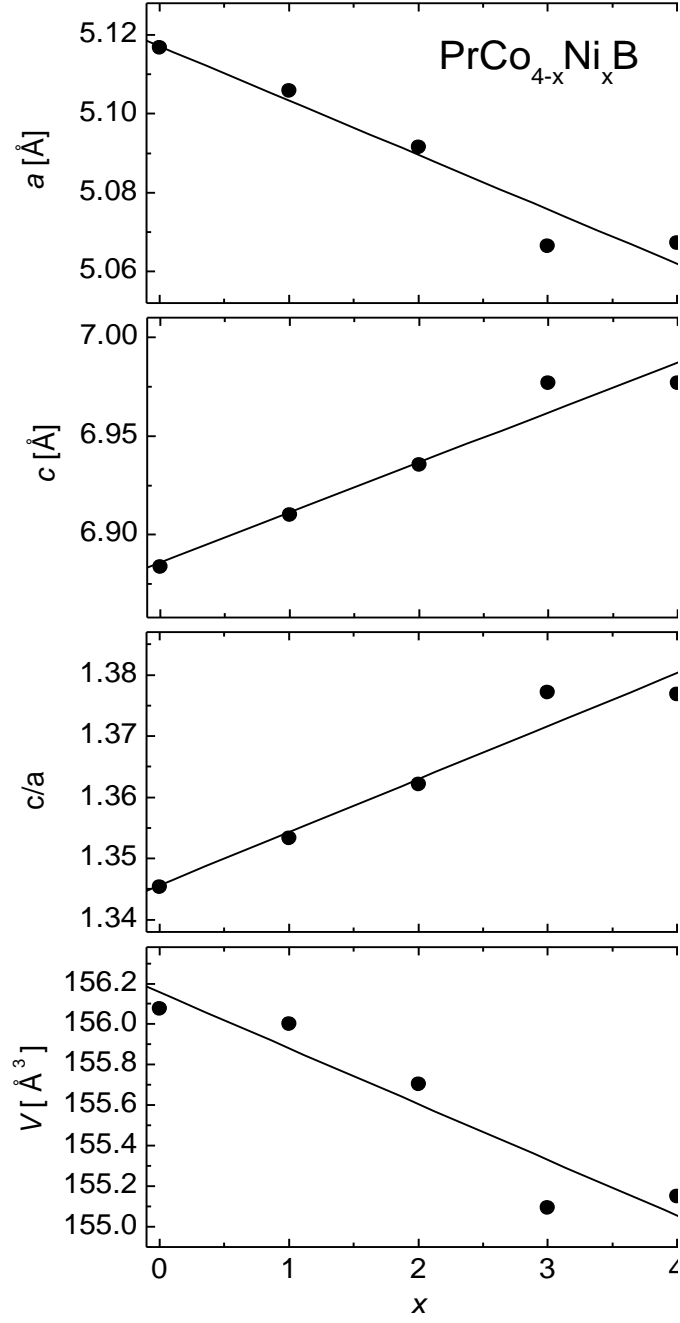
RCo<sub>4</sub>B bileşikleri üzerindeki önceki araştırmalar PrCo<sub>4</sub>B'nin ferromanyetik olarak dizildiğini gösterir. PrNi<sub>4</sub>B durumunda ise paramanyetik-tipi dizilim gösterir (Hong *et al* 1994, Tolinski *et al* 2002, Pedziwiatr *et al* 1987, Chacon *et al* 2000). PrCo<sub>4</sub>B için 5 K'de T<sub>C</sub> Curie sıcaklığı ve doyum mıknatıslanması sırası ile 459 K ve 5.4μ<sub>B</sub>/f.u'dur (Chacon *et al* 2000). RT<sub>4</sub>B bileşiklerinde (T=Co, Fe ve Ni), Ni konumlarında küçük bir manyetik moment gözlemlenirken (Tolinski *et al* 2002), Co ve Fe atomları ferromanyetiktir (Caspi *et al* 2006, Pedziwiatr *et al* 1987, Chacon *et al* 2000, Chacon *et al* 2001, Isnard *et al* 2007). Bu çalışma kristal yapı üzerinde Co atomlarına Ni katkısının etkisi ve PrCo<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>B bileşiklerinin manyetik özellikleri ile ilgilidir.

PrCo<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>B bileşik sisteminde x=0,1,2,3 ve 4 için elde edilen örneklerin x-ışını toz kırınımı verileri Şekil 4.2'de görölmektedir. X-ışını toz kırınım çalışmaları, P6/mmm uzay grubuna sahip hegzagonal CeCo<sub>4</sub>B-tipi kristal yapıyı ve az miktarlarda yabancı fazları ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.2  $x=0, 1, 2, 3$  ve  $4$  için  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  bileşiklerine ait x-ışını toz kırınım analizleri (o: gözlenen, ---- : hesaplanan, - - - - : fark)

FULLPROF programı kullanılarak (Rodriguez-Carvajal *et al* 1993) belirlenen örgü parametreleri  $a$ ,  $c$  ve  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  örneğinin oda sıcaklığında birim hücrenin hacmi  $V$  Şekil 4.3' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3 PrCo<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>B bileşiklerine ait a, c, V ve c/a değerlerinin x'e göre değişimi

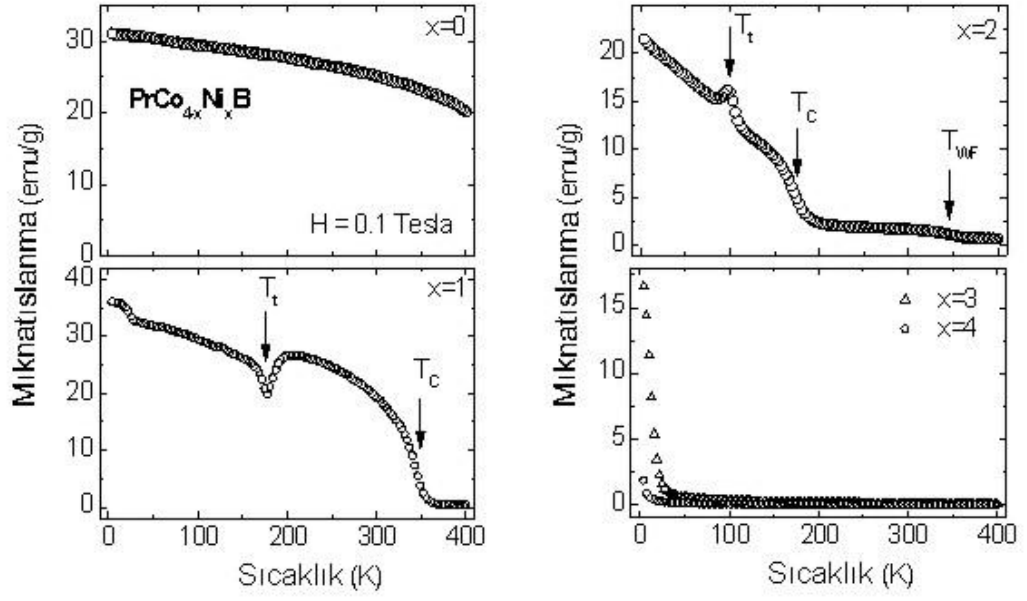
Çizelge 4.1’de birim hücre parametreleri  $a$  ve  $c$ ,  $c/a$  ve birim hücre hacmi  $V$  verilmiştir. Bu verilerden, Co atomlarına Ni katkısı örgü sabiti  $a$  ve birim hücre hacmi  $V$ ’ de doğrusal bir azalmaya ve örgü sabiti  $c$  ve  $c/a$  da doğrusal bir artışa sebep olduğu görülebilir.  $x=0$  ve  $x=4$  için elde edilen örgü parametreleri literatürde daha önce bildirilen değerler (Niihara *et al* 1973, Kuzma *et al* 1975, Hong *et al* 1994, Tolinski *et al* 2002, Pedziwiatr *et al* 1987, Chacon *et al* 2000) ile iyi bir uyum içerisinde olmalarına rağmen  $x \geq 3$  olan numuneler için gözlemlenen ve hesaplanan desenler arasında tutarsızlık vardır. Bu süperyapıların varlığından kaynaklanıyor olabilir (Isnard *et al* 2007).

Çizelge 4.1 Örgü parametreleri ( $a$  ve  $c$ ), birim hücre hacmi ( $V$ ),  $c/a$ , manyetik geçiş sıcaklıkları ( $T_t$ ),  $T_C$ ,  $T_{WF}$  ve  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  bileşikleri için 4 K’ deki doyum mıknatıslanması

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$	$T_t$ (K)	$T_C$ (K)	$T_{WF}$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B/f.u.$ )
0	5.1167	6.8838	156.1	1.3454		459		5.01
1	5.1058	6.9100	156.0	1.3534	178	345		4.22
2	5.0916	6.9354	155.7	1.3622	98	171	344	3.35
3	5.0664	6.9770	155.1	1.3771				1.55
4	5.0673	6.9769	155.2	1.3768				0.01

Şekil 4.4’ te  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  bileşiklerinin 0.1 T’ da 4-400 K sıcaklık aralığında mıknatıslanmasının sıcaklık bağımlılığı gösterilmiştir.  $x \leq 2$  olan örnekler Curie sıcaklığı  $T_C$ ’ nin altında ferromanyetik ve  $x=1$  ve  $x=2$  olan numunelerde  $T_t$  de gözlemlenen geçiş büyük olasılıkla altörgü mıknatıslanmasının yöneliminden kaynaklanır (Tetean *et al* 2006). Ni miktarının artışı ferromanyetik dizilimin kaybolmasından dolayı Curie sıcaklığının azalmasına neden olur. Aynı davranış  $\text{YCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  bileşiklerinde gözlemlenmiştir (Isnard *et al* 2007).  $x=2$  için  $T_{WF}$ ’ deki geçiş kararsız antiferromanyetik fazdan meydana gelen zayıf ferromanyetik faza bağlanabilir.  $x=3$  ve  $x=4$  olan numuneler 4 K’ e kadar manyetik olarak dizilmemişlerdir ve 4 K’ in üstünde paramanyetiklerdir. Elde edilen tüm geçiş sıcaklıkları Çizelge 4.1’ de listelenmiştir.





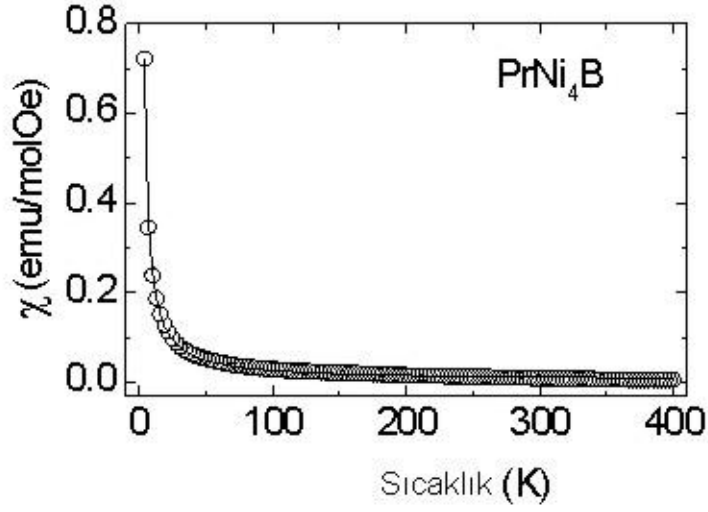
Şekil 4.4  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  örneklerine ait mıknatıslanmaların  $H=0.1$  Tesla'lık manyetik alanda sıcaklığa göre değişimi

$\text{PrNi}_4\text{B}$  bileşiğinin paramanyetik alınganlığı genelleştirilmiş Curie-Weiss yasasına

$$\left(\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}\right) \text{ uyar ve sıcaklıktan bağımsız alınganlık } \chi_0 = 4.48 \times 10^{-3}$$

$\text{emu/mol Oe}$ , paramanyetik Curie sıcaklığı  $\theta = 0.96$  K ve Curie sabiti  $C=2.19$

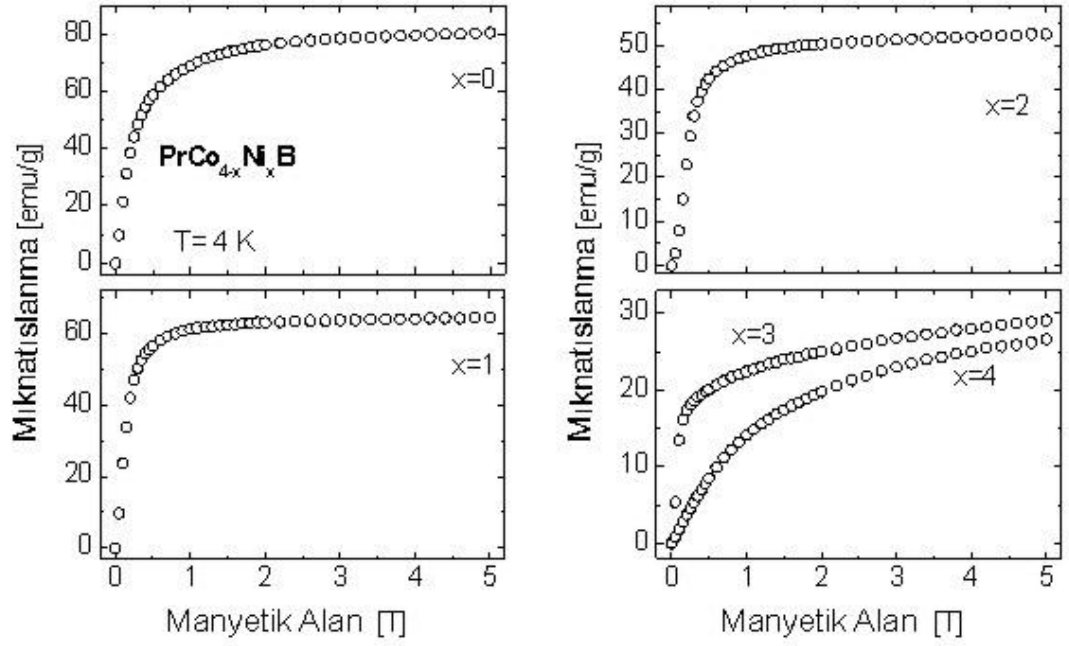
$\text{emu K/mol Oe}$  bulunmuştur (Şekil 4.5).



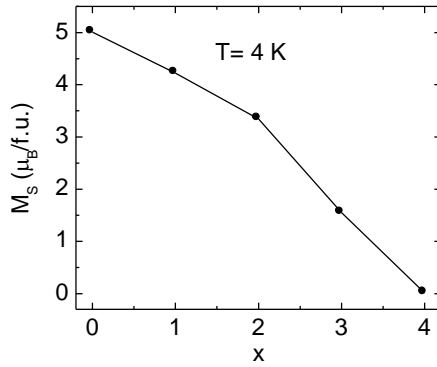
Şekil 4.5 PrNi<sub>4</sub>B bileşiklerinin paramanyetik alınganlığı. Koyu çizgiler Curie-Weiss yasasına göre modifiye edilen uygun çizgilerdir

Curie sabitinden elde edilen  $\mu_{eff} = 4.18 \mu_B / f.u.$  etkin manyetik momenti serbest Pr<sup>+3</sup>'nin etkin manyetik momentinden daha yüksektir. Bu da gösterir ki Ni atomu manyetik momente sahiptir. Pr<sup>+3</sup> için serbest iyon momenti  $3.58 \mu_B$  olarak varsayılırsa  $1.08 \mu_B / Ni$  atomunun Ni paramanyetik momenti  $\mu_{Ni}^2 = \frac{(\mu_{eff}^2 - \mu_{Pr}^2)}{4}$  eşitliği kullanılarak belirlendi. Ni paramanyetik momentleri YNi<sub>4</sub>B ve RNi<sub>4</sub>B bileşiklerinde sırasıyla  $0.5$  ve  $1.8 \mu_B / Ni$  atom olarak belirlenmiştir (Vlaic *et al* 2006, Burzo *et al* 2007). Bizim elde ettiğimiz değer bu değerler arasında bulunmaktadır.

Şekil 4.6 PrCo<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>B bileşiklerinin mıknatıslanmasını 4.2 K' de 5 Tesla' ya kadar uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak gösterir. Doyum mıknatıslanmasının değerleri Ni konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Şekil 4.7' de çizilmiştir ve Çizelge 4.1' de listelenmiştir. Doyum mıknatıslanması Ni miktarının artmasıyla azalır. Ni konsantrasyonunun artışıyla bu azalma, düşük sıcaklıklar da Nikel atomu üzerinde yerel momentin bulunmayışı ile ilgilidir (Burzo *et al* 2007).



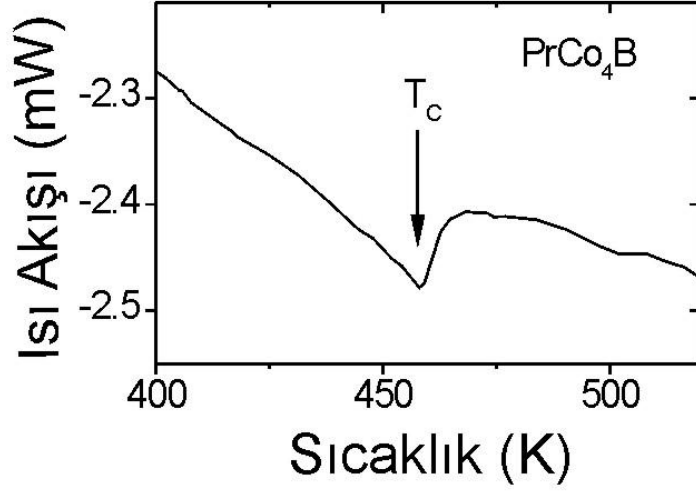
Şekil 4.6 Uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak  $\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  örneklerinin mıknatıslanması



Şekil 4.7 4 K' deki doyum mıknatıslanması ( $M_S$ )

Şekil 4.8 20 K/dak.'lık sabit hızıyla ısıtılan bir sistemde ısıtma boyunca örneğin ısı akışını gösterir. Oda sıcaklığı üstünde güçlü ve sürekli bir endotermik reaksiyon meydana gelir. Bu sıcaklık Curie noktasına karşılık gelir.  $\text{PrCo}_4\text{B}$  için DSC

ölçümlerimizden elde edilen Curie sıcaklığı daha önce bildirilen değer ile iyi bir uyum içerisindedir (Pedziwiatr *et al* 1987, Chacon *et al* 2000).



Şekil 4.8 PrCo<sub>4</sub>B örneği için oda sıcaklığı üstünde yapılan DSC ölçümleri

## 5. SONUÇLAR

$\text{PrCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{B}$  bileşikleri sentezlendi. Bu bileşikler  $\text{CeCo}_4\text{B}$ -tipi yapıda kristallenir. Kobalt'a Nikel katkılanması birim hücre parametresi  $c$ 'nin artmasına sebep olurken, birim hücre parametresi  $a$  ve birim hücre hacmi  $V$ 'nin azalmasına sebep olur. Manyetik ölçümler  $x \leq 2$  olan örneklerin manyetik olarak dizildiğini gösterir.  $x=3$  ve  $x=4$  olan numuneler ise 4 K'nin üstünde paramanyetiktir. Doyum mıknatıslanması Ni'nin arttırılmasıyla azalır.

## KAYNAKLAR

- Arnold, Z., Kamarad, J., Skorokhod, Y., Hong, N. M. and Thuy, N. P., Thang, C. V. 2003. *J. Magn. Magn. Mater.*, 262, 382.
- Burzo, E., Creanga, I. and Ursu, M. 1987. *Solid State Commun.*, 64, 585.
- Burzo, E., Plugaru, N., Creanga, I. and Ursu, M. 1989. *J. Less-Common Met.*, 155, 281.
- Burzo, E., Tetean, R., Chioncel, L. and Pop, V. 2007. *J. Magn. Magn. Mater.*, 316, e379.
- Caspi, E. N., Dubman, M., Etedgui, H., Shaked, H., Melamud, M., Keller, L. and Avdeev, M. 2006. *PhysicaB*, 385-386, 339.
- Chacon, C. and Isnard, O. 2000. *J. Solid State Chem.*, 154, 242.
- Chacon, C. and Isnard, O. 2001. *J. Appl. Phys.*, 89, 71.
- Cullity, B. D., 1956. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts.
- Giacovazzo, G. , Monaco, H. L. , Viterbo, D. , Scordari, F. , Gilli, G. , Zanotti, G. and Catti, M. 1992. *Fundamentals of Crystallography*. IUCR, Oxford University Press, New York
- Gould, H., Tobochnik, J., 2006. *Thermal and Statistical Physics*, Princeton University Press, 39, 50-52, 67.
- Hong, N. M., Holubar, T., Hilscher, G., Vybornov, M. and Rogl, P. 1994. *IEEE Trans. Magn.*, 30, 4966.
- Isnard, O. and Chacon, C. 2007. *J. Alloys Comp.*, 442, 22.
- Jiles, D. 1991. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, 185-187
- Kittel, C. 2005. *Introduction to Solid State Physics Eight Edition*, New York: Wiley, 107-117.
- Kuzma, Yu. B. and Bilonzhko, N.S. 1974. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 18, 447.

- Kuzma, Yu. B. and Khaburskaya, M. P. 1975. *Inorg. Mater.*, 10, 1625.
- Maruyana, F., Amako, Y. and Nagai, H. 2007. *Solid State Commun.*, 429, 72.
- McElfresh, M. 1994. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements: Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System.* Quantum Design, San Diago.
- Niihara, K., Katayama, Y. and Yajima, S. 1973. *Chem. Lett.*, 6, 613.
- Pedziwiatr, A. T., Jiang, S. Y., Wallace, W. E., Burzo, E. and Pop, V. 1987. *J. Magn. Magn. Mater.*, 66, 69.
- Rodriguez-Carvajal, J. 1993. *Physica B*, 192, 55.
- Rodriguez-Carvajal, J. 1997. *An Introduction to the Program FullProf.* Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- Salamakha, P., Sologub, O., Mazumdar, Ch., Alleno, E., Noel, H., Potel, M. and Godart, C. 2003. *J. Alloys Comp.*, 351, 190.
- Tetean, R., Andreica, D., Deac, I. G., Burzo, E., Chioncel, L. and Amato, A. 2006. *Physica B*, 374-375, 188.
- Tolinski, T., Kowalczyk, A., Szlaferek, A., Andrzejewski, B., Kovac, J. and Timko, M. 2002. *J. Alloys Comp.*, 347, 31.
- Tolinski, T., Kowalczyk, A., Szlaferek, A., Timko, M. and Kovac, J. 2002. *Solid State Commun.*, 122, 363.
- Tolinski, T., Chelkowska, G. and Kowalczyk, A. 2002. *Solid State Commun.*, 122, 145.
- Vlaic, P., Bucur, N., Lazar, C. and Burzo, E. 2006. *J. Opt. Adv. Mater.*, 8, 490.
- Young, R. A. 1993. *The Rietveld Method* Oxford University Press Oxford.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hasan AĞIL

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 12/02/1980

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Mecidiyeköy Lisesi, 1994-1997

Lisans : Abant İzzet Baysal Üniversitesi, 2001-2006

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, 2006-2008