

**T.C
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANTİPEROVSKİT MANGAN KARBİD SİSTEMLERİN ÜRETİMİ VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FATMA İREM YORULMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD.DOÇ.DR. ÖZNUR ÇAKIR**

İSTANBUL, 2012

T.C
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİPEROVSKİT MANGAN KARBİD SİSTEMLERİN ÜRETİMİ VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATMA İREM YORULMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 20.01.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd.Doç.Dr Öznur Çakır
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd.Doç.Dr Öznur Çakır
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Ahmet Ekerim
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Emek MÖROYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Beni sürekli destekleyerek çalışmalarımı yönlendiren tez hocam Yrd.Doç.Dr Öznur Çakır'a ve hayatımın her aşamasında aldığım tüm kararları tereddütsüz destekleyen, her zaman yanımda olan ve olacak aileme teşekkür ederim.

Fatma İrem YORULMAZ

Ocak, 2012

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Bulgular	2
BÖLÜM 2	
MANYETİZMA.....	4
2.1 Manyetizmaya Giriş.....	4
2.1.1 Manyetizmanın Tarihi	4
2.1.2 Manyetizmanın Tanımı.....	5
2.1.3 Manyetik Alan.	6
2.1.4 Manyetik Moment	6
2.1.5 Manyetik İndüksiyon	8
2.1.6 Mıknatıslanma	9
2.1.7 Manyetik Alınganlık.....	10
2.1.8 Manyetik Entropi.....	11
2.2 Malzemelerin Manyetik Özellikleri.	13
2.2.1 Ferromanyetizma	13
2.2.2 Paramanyetizma.....	20
2.2.3 Antiferromanyetizma	22

2.2.4 Ferrimanyetizma	24
2.2.5 Diamanyetizma.....	26

BÖLÜM 3

ANTİPEROVSKİTE MALZEMELER.	30
3.1 Tanımı ve Yapısı.....	30
3.2 Enerji Bandları	31
3.3 Manyetik Geçişler	32
3.3.4 Kafes Yapısı.....	32
3.4 Antiperovskitlerin Bazı Manyetik Özelliklerle İlgisi	33
3.4.1 Antiperovskitler ve Negatif Termal Genleşme.	33
3.4.2 Antiperovskitler ve Manyetohacim Etkisi.	35
3.4.3 Antiperovskitler ve Manyetokalorik Etki.....	35
3.4.3.1 Termodinamik Yaklaşım.	38
3.4.3.2 Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği.....	39
3.4.3.3 Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi.....	41
3.4.3.4 Uygulama Alanları	42
3.5 Antiperovskit Malzemelerin Uygulama Alanları	44
3.6 Antiperovskit Mangan Sistemleri.....	45
3.6.1 Mangan Karbid Sistemleri	45
3.6.1.1 Genel Tanım.....	45
3.6.1.2 Mangan Karbid Sistemleriyle Yapılan Çalışmalar.	46
3.6.2 Mangan Nitrür Sistemleri.....	50
3.6.2.1 Genel Tanım.....	50
3.6.2.2 Mn_3CuN Bileşiğiyle Yapılan Çalışmalar	51
3.6.2.3 Mn_3GaN Bileşiğiyle Yapılan Çalışmalar	52
3.6.2.4 Mn_3SnN Bileşiğiyle Yapılan Çalışmalar.	53

BÖLÜM 4

Mn_3GaC SİSTEMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU	63
4.1 Mn_3GaC Bileşiğinin Hazırlanması	63
4.2 Mn_3GaC Bileşiğinin Karakterizasyonu	66
4.2.1 X Işını Analizi.....	66
4.2.2 Mıknatıslanma Ölçümleri	67
4.3 $Mn_3GaC_{1-x}B_x$ Bileşiğinin Üretimi.....	72
4.4 $Mn_3GaC_{1-x}B_x$ Bileşiğinin Karakterizasyonu	72

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	74
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGE LİSTESİ

B	Manyetik İndüksiyon
E	Elektrik Alanı
F	Serbest Enerji
G	Gibbs Serbest Enerjisi
H	Manyetik Alan
I	Akım
K	Kelvin
k	Hacim Duyarlılığı
M	Mıknatıslanma
M_s	Doğal Mıknatıslanma
S	Entropi
S_L	Örgü Entropisi
S_M	Manyetik Entropi
S_E	Elektronik Entropi
T_c	Curie Sıcaklığı
T_N	Neel Sıcaklığı
U	İç Enerji
ΔS_M^{Max}	Maksimum Entropi Değişimi
ΔT_{ad}	Adyabatik Sıcaklık Değişimi
μ_B	İç Manyetik Moment
μ	Manyetik Geçirgenlik Katsayısı
χ	Manyetik Alınganlık
β	Hacimsel Genleşme Katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Antiferromanyetizma
FM	Ferromanyetizma
FI	Ferrimanyetizma
CFM	Zorlanmış Ferromanyetizma
PM	Paramanyetizma
NTE	Negatif Termal Genleşme
MKE	Manyetokalorik Etki
MVE	Manyetik Hacim Etkisi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Elektronun oluşturduğu manyetik moment.....7
Şekil 2.2	Elektronun spine bağlı açısai momentumu.....8
Şekil 2.3	Doyum mıknatıslanmasının sıcaklıkla değışimi.....10
Şekil 2.4	Entropi – sıcaklık grafiği.....11
Şekil 2.5	Ferromanyetik malzemelerde manyetik moment dizilimi 14
Şekil 2.6	Ferromanyetik malzemelerde manyetik alan altında momentlerin düzgün dizilimi..... 14
Şekil 2.7	Ferromanyetik bir malzemenin manyetik alınganlığının tersinin sıcaklıkla değışimi 15
Şekil 2.8	T_C sıcaklığının altında doğal mıknatıslanmanın sıcaklıkla ilişkisi..... 16
Şekil 2.9	Ferromanyetik bir katıda doğal mıknatıslanmanın sıcaklıkla ilişkisi..... 16
Şekil 2.10	Değiş-Tokuş etkileşimine bağlı olarak, komşu manyetik momentler arası aadı bağlı değışimi..... 17
Şekil 2.11	Histeresis eğrisi. 18
Şekil 2.12	Paramanyetik malzemelerde rastgele manyetik moment dizilimi 20
Şekil 2.13	Paramanyetik malzemelerde dış manyetik alan uygulandığındaki düzgün dizilim..... 21
Şekil 2.14	Paramanyetik bir malzemenin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı grafiği..... 22
Şekil 2.15	Antiferromanyetik malzemelerde manyetik moment dizilimi..... 23
Şekil 2.16	Antiferromanyetik malzemelere kuvvetli bir manyetik alan uygulandığındaki düzgün dizilim 23
Şekil 2.17	Ferrimanyetik malzemelerde manyetik moment dizilimi 24
Şekil 2.18	Ferrimanyetik malzemelere kuvvetli bir manyetik alan uygulandığındaki düzgün dizilim 24
Şekil 2.19	Ferrimanyetik malzeme iain manyetik alınganlığın tersinin sıcaklıkla değışimi. 25
Şekil 2.20	Diamanyetik bir malzemenin net manyetik momenti olmayan atomlar 26
Şekil 2.21	Bir diamanyetik malzeme iain $M(H)$ ve manyetik alınganlığ eğrileri 27
Şekil 2.22	Farklı manyetik özellikler gösteren malzemeler iain manyetik duyarlılığın tersinin sıcaklık ile değışimi (a) diyamanyetik (b)paramanyetik (c) antiferromanyetik (d) ferromanyetik (e) ferrimanyetik..... 28
Şekil 2.23	Farklı manyetik malzemelerin dış manyetik alana karşı davranışları..... 29
Şekil 3.1	Malzemenin manyetik alana maruz bırakıldığındaki ısı değışimi 35
Şekil 3.2	Manyetokalorik etkinin süreçleri..... 37

Şekil 3.3	Isısal olarak yalıtılmış bir sistemde manyetik alanla entropi değişimi.....	40
Şekil 3.4	Manyetik soğutucu ile geleneksel soğutucunun karşılaştırılması	42
Şekil 3.5	Kübik mangan karbid yapısı	45
Şekil 3.6	$Mn_3Sn_{1-x}Ge_xC$ bileşiğinde x içeriğinin artmasıyla beraber T_C ve kafes parametresindeki değişim	47
Şekil 3.7	Mn_3GaC bileşiği için ΔS_M değerleri	48
Şekil 3.8	Mn_3GaC bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki manyetik entropi değişim.....	49
Şekil 3.9	Kübik mangan nitrür yapısı	50
Şekil 3.10	(a) Mn_3CuN (b) I^{-4g} AFM (c) I^{-5g} AFM manyetik yapıları	52
Şekil 3.11	Oda sıcaklığında $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ bileşiğinde x içeriğiyle kafes parametresinin ilişkisi	54
Şekil 3.12	(a) Mn_3CuN 'in hesaplanmış manyetik yapısı (b) $Mn_3Cu_{0,5}Sn_{0,5}N$ 'in I^{-5g} tipindeki AFM yapısı	56
Şekil 3.13	$Mn_3(Cu_{1-x}Sn_x)N$ bileşiğinin soğuması esnasındaki termal genişleme grafiği	58
Şekil 3.14	800 – 980 $^{\circ}C$ arasında $Mn_3(Zn_{0,4}Sn_{0,6})(N_{0,8}C_{0,2})$ bileşiğinin termal genişleme grafiği.	61
Şekil 4.1	Mangan tozları.....	62
Şekil 4.2	Galyum tozları.....	63
Şekil 4.3	Karıştırma cihazı	63
Şekil 4.4	Presleme cihazı	64
Şekil 4.5	Mn_3GaC peleti	64
Şekil 4.6	Örneğin argon atmosferinde kapatılması.....	65
Şekil 4.7	Philips marka x-ışını toz kırınım metresi geometrisi.....	66
Şekil 4.8	Mn_3GaC bileşiğinin x-ışını toz kırınım deseni	66
Şekil 4.9	Deneyde kullanılan SQUID cihazı.....	67
Şekil 4.10	Gerilim – konum eğrisi	68
Şekil 4.11	Manyetizmanın sıcaklığa bağlı manyetizasyon eğrisi.....	68
Şekil 4.12	Mn_3GaC bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki $M(H)$ eğrileri	71
Şekil 4.13	Manyetik entropi değişim	72
Şekil 4.14	$Mn_3GaC_{0,95}B_{0,05}$ bileşiğine ait sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri..	73

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Çeşitli bileşenlerin manyetokalorik etki değerleri.....	38

**ANTİPEROVSKİT MANGAN KARBİD SİSTEMLERİN ÜRETİMİ VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma İrem YORULMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Öznur ÇAKIR

$AXMn_3$ (X=Karbon,Bor,Nitrojen; A=Sn,Ge,Zn) şeklindeki Mn temelli antiperovskitler süper kritik yüksek manyetik direnç (GMR), geniş magnetokalorik etki (MCE), negatif termal genleşme gibi özellikler gösterdiğinden manyetik soğutma teknolojisi gibi teknolojik uygulamalar için ilgi çekici malzemelerdir. Bu yaklaşım altında bu tez çalışmasında $GaCMn_3$ sistemi ile çalışılmış ve manyetik soğutma teknolojisinde kullanıma alternatif olabilecek optimum şartlar ve sisteme katkılanacak elementlerin manyetik özelliklere etkisi incelenmiştir. Bu sistemlerin manyetik özellikleri ----marka SQUID (Sample Quantum...) yapısal karakterizasyonu için x-ışını kırınım desenleri ---- marka XRD ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antiperovskit, negatif termal genleşme, manyetokalorik etki, mangan karbid

ABSTRACT

PRODUCTION AND INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF MANGAN CARBIDE SYSTEMS

Fatma İrem YORULMAZ

Department of Metallurgical and Materials Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Öznur Çakır

Mn based antiperovskites which formulated $AXMn_3$ (X= Carbon, Boron, Nitrogen; and A= Sn, Ge, Zn) are interesting materials for magnetic refrigeration technology because of their magnetic properties like giant magnetoresistance (GMR), magnetocaloric effect (MCE), negative thermal expansion (NTE). Under this approach, we have worked on $GaCMn_3$ systems in thesis and alternative optimum conditions in using magnetic refrigeration technology and the influence of doped elements to magnetic properties has been investigated. This system's magnetic properties has been investigated with SQUID equipment and x-ray diffraction patterns for structural characterization has been investigated with XRD.

Keywords: Antiperovskite, negative thermal expansion, magnetocaloric effect, mangan karbide

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

1.1 Literatür Özeti

Soğutma teknolojisindeki gelişmeler doğrultusunda, son yıllarda manyetokalorik etki gösteren malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar hızla artmıştır. Manyetokalorik etki; manyetik alanın uygulanmasıyla birlikte malzemedeki eş ısı manyetik entropi değişimi yada adyabatik sıcaklık değişimi olarak tanımlanmaktadır. Manyetokalorik etki, manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturması nedeniyle günümüzde büyük önem kazanmıştır.

Negatif termal genleşme ise diğer bir önemli etken olup, malzemenin artan sıcaklıkla birlikte ısı aldıkça, normal durumun aksine, genleşmeyip büzülmesi olarak tanımlanır. Termal genleşmeyi kontrol altına alabilmek, gelişmiş teknolojilerde çok önemlidir. Yüksek hassasiyet gerektiren proseslerde '0' termal genleşme gereksinimi vardır. Bazı durumlarda da termal genleşmeyi ayarlamak gerekebilir, örneğin, yüzeylerde ve soğutucularda kullanılan Si elementinin termal genleşmesi, yüzeydeki olası dökülmeleri engelleyecek şekilde ayarlanmalıdır. Malzemelerin negatif termal genleşme göstermesinin sebebi, saf haldeyken bu ayarlanmanın zor olmasıdır. Bu yüzden bu malzemeleri oluştururken değişik bileşikler/alaşımlar yapılabilir.

Manyetik soğutma teknolojisindeki en önemli problemlerden biri; oda sıcaklığı civarında, geniş sıcaklık aralığında üstün manyetokalorik etki gösterebilecek malzemelerin bulunmamasıdır [1]. Oda sıcaklığı civarında manyetik soğutucu elemanı

olarak kullanılan ilk malzemeler saf Gd ve Gd tabanlı alaşımlardır. Daha sonra başka malzemelerle çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanılmıştır ve bu malzemelerden biri olarak da antiperovskit mangan bileşikleri örnek verilebilir.

Antiperovskit mangan bileşikleri son yıllarda barındırdıkları bazı özellikleri sebebiyle önem kazanmaktadır. Bu özellikleri süperiletkenlik, güçlü elektron ilişkisi, güçlü manyetik iletkenlik, manyetokalorik etki ve negatif termal genleşme olarak sıralanabilir. Yapılan çalışmalardan biri Ge katkılı antiperovskit mangan nitrürlerle gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin oda sıcaklığında yüksek negatif termal genleşme gösterdiği ve hacim değişikliğini genişlettiği anlaşılmıştır fakat hem kimyasal hem de fiziksel olarak sihirli olan bu Ge elementinin maliyetinin yüksek olması ve daha geniş aralıktaki uygulamalarda kullanılmak isteğiyle yola çıkarak daha farklı bileşiklerin sentezlenmesi için araştırmalar başlamıştır [2].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, öncelikle yüksek manyetokalorik etki ve negatif termal genleşme gösteren, daha ekonomik olarak üretilen ve aynı zamanda ilerleyen aşamalarda nano boyutta üretimi yapılabilecek antiperovskit mangan bileşiklerinin araştırılması, sonrasında ise manyetik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi olarak belirlenmiştir.

1.3 Bulgular

Tezin bulguları sıralanmak istenirse; 2. bölümde tezin altyapısını oluşturan, malzemelerin manyetik özellikleri ve bu özelliklerin etkisiyle manyetikliğin nasıl oluştuğu ve manyetik soğutma teknolojisi açıklanmıştır. 3. bölümde ise antiperovskit malzemelerin yapısı, bu malzemelerle manyetokalorik etki, negatif termal genleşme gibi özelliklerin ilişkisi anlatılmış ve mangan nitrür ve mangan karbür antiperovskitleriyle daha önceden yapılmış çalışmalara yer verilmiştir. 4. ve 5. bölümlerde deneysel çalışmalar oluşturmaktadır. Sırasıyla mangan karbür ve mangan nitrür sistemlerinin üretimi, numunelerin manyetik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi ve inceleme için kullanılan X-ışınları kırınımı ve manyetik ölçüm sistemleri anlatılmıştır.

Tezin son kısmı olan 6. bölümde ise, incelenen tüm numunelere ait elde edilen sonuçlar, birbirleriyle karşılaştırmalı olarak, tartışılmıştır.

BÖLÜM 2

MANYETİZMA

2.1 Manyatizmaya Giriş

Bu bölümde üretilcek malzemenin manyetik özelliklerini anlayabilmek için öncelikle manyetik özellikler üzerinde durulacaktır.

2.1.1 Manyetizmanın Tarihi

Manyetizma ilk olarak, Fe_3O_4 ile başlamıştır. Magnetitin M.Ö yıllarda demiri çekme gücünün bilinmesine rağmen, o günlerdeki tarihçesi hakkında fazla bilgi yoktur. Magnetit, dünya üzerinde bolca bulunmaktadır. Eski zamanlarda Yunanistan'ın Magnesia bölgesinde bolca çıktığından dolayı adı 'magnet' olarak nitelendirilmiştir. Tarih kaynaklarında belirtildiği üzere, Yunanlılar bir parça demirin magnetite değdirildiği veya sürtüldüğü zaman manyetik hale geldiğini bulmuşlardır.

Daha sonraları, kesin tarih bilinmemekle beraber, bir parça magnetitin suyun yüzeyinde yüzerken güney-kuzey doğrultusunda yönlendiği görülmüştür. Aynı şekilde bir demir parçası magnetite sürtündüğünde, bir eksen etrafında döndüğü belirlenmiştir. Bu davranıştan yola çıkılarak pusula icat edilmiştir.

Manyetizma üzerinde yapılan ilk bilimsel çalışma, 1600 yılında İngiliz bilimadamı William Gilbert (1540-1603) tarafından yapılmıştır ve bu çalışma 'On The Magnet' isimli kitabında yayınlanmıştır.

18.yüzyılda elik bileşimli magnetler yapılmıştır. Manyetik malzeme yapmanın tek yolu demir ve çeliğin magnetite srtlmesiydi, fakat 1820 yılında Hans Christian Oersted'in (1775-1851) elektrik akımının manyetik alan ürettiğini bulması ile 1825 yılında ilk elektromagnet yapılmıştır. Bu icat sayesinde magnetinin ürettiği alandan daha kuvvetli alanlar üretilmesi ile manyetik malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar hız kazanmıştır [3].

21. yüzyılda da elektromanyetizmanın geliştirilmesi devam etmiştir ve 'quantum elektrodinamiği', 'elektromanyetik ve zayıf nükleer kuvvetlerin birleşimi' son olarak da 'standart model' adlarıyla nitelendirilen yeni temel teoriler bulunmuştur.

2.1.2 Manyetizmanın Tanımı

Manyetizma, elektrik yüklerinin hareketi sonucunda meydana gelmektedir. Tüm malzemeler küçük de olsa manyetik özellik gösterir. Malzemenin manyetik özelliğinin nedeni, elektronların hareketine bağlı olarak iki farklı şekilde meydana gelmektedir. Bunlar elektron spinlerinin, yüklü kürecikler gibi davranmaları sonucu oluşan manyetizma ve elektronun atom çekirdeği etrafında dönmesinden kaynaklanan manyetizmadır [3].

Malzemenin manyetik momenti, sahip olduğu dipolün büyüklüğü ile belirlenir. Bu da elektronların yörünge hareketinden ve spinlerden kaynaklanmaktadır [4].

2.1.3 Manyetik Alan

Bir elektrik akımına paralel yönde hareket eden bir yük, kendi hızına dik bir kuvvetin etkisi altında kalır. Bu durum, akım geçen bir telin etrafında oluşan manyetik alanın, hareketli bir yüke etki ettirdiği kuvvet olarak açıklanabilir. Bir koordinat sisteminde, herhangi bir anda ve konumda yapılan deneylerde, düzgün $\vec{v}$ hızıyla hareket eden yüke etkiyen kuvvet (2.1);

$$\vec{F} = q\vec{E} + \frac{q}{c}(\vec{v} \times \vec{H}) \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu bağıntıda elektrik alanı $\vec{E}$ ve manyetik alanı $\vec{H}$ tanımlamaktadır [5].

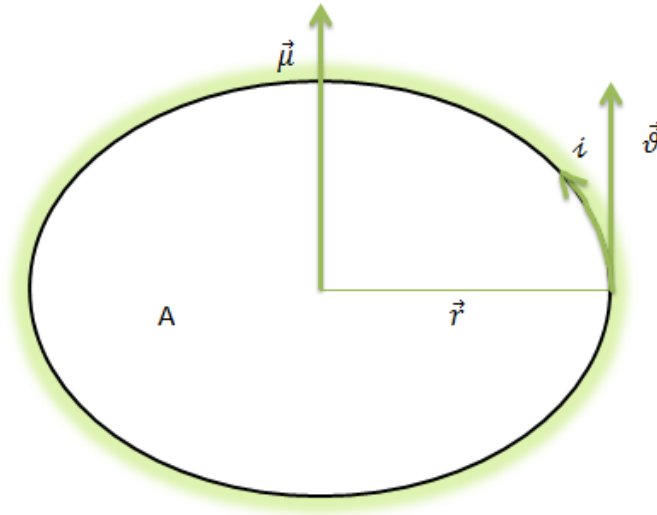
Genelde herhangi bir akım ilmeği, bir manyetik alana ve buna karşılık gelen manyetik momente sahiptir. Benzer şekilde, bir maddedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan kaynaklanır. Bu akımların, elektronların çekirdek etrafında ve çekirdekteki protonların birbirleri etrafında dolanımlarından ileri geldikleri söylenebilir. Elektronlardan kaynaklanan manyetik momentler, elektronun yörüngesel hareketi ile spin denen iç özelliğinin birleşmesinden meydana gelmektedir.

2.1.4 Manyetik Moment

Klasik atom modeline göre elektron ağır bir çekirdek etrafında r yarıçaplı bir yörüngede $\vec{v}$ hızıyla dolmaktadır. Bu klasik teori kuantum fiziğinin önerdiği teori ile uyum içerisindedir. Elektron, çekirdek etrafındaki yolu ($2\pi r$), T (periyot) zamanda dolarsa (şekil 2.1), bu elektronun oluşturacağı akım (2.2);

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e\omega}{2\pi} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır.



Şekil 2.1 Elektronun oluşturduğu manyetik moment

Bu akım ilmeğinin manyetik momenti, $S=\pi r^2$ ve $\mu=IS$ bağlantısından aşağıdaki formülle (2.3) gösterilebilir.

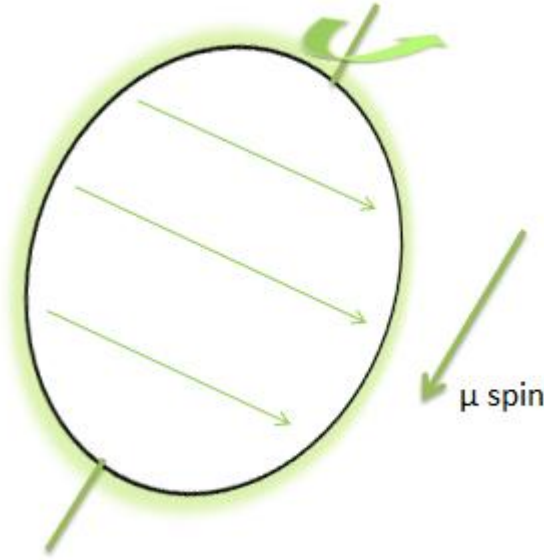
$$\vec{\mu} = IS = \left(\frac{ev}{2\pi r}\right) \pi r^2 = \frac{1}{2evr} \quad (2.3)$$

Elektronun açısal momentumunun büyüklüğü $L=mvr$ olduğundan bağlantı şu şekilde (2.4) yazılabilir.

$$\vec{\mu} = \left(\frac{e}{2m}\right) L \quad (2.4)$$

Elektron negatif yüklü olduğundan μ ve L vektörleri ters yönlüdür ve yörünge düzlemine diktirler.

Elektronun açısal momentumunun yanında spine bağlı açısal momentumu (şekil 2.2) da bulunmaktadır. Bu momentumun büyüklüğü; yörüngesel manyetik momentle aynı mertebededir.



Şekil 2.2 Elektronun spine bağlı açısal momentumu

Bir elektron spininden oluşan iç manyetik momentin büyüklüğü şu şekilde (2.5) bulunabilir;

$$\vec{\mu}_B = \frac{e}{2\pi} h = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (2.5)$$

Bir atomun çekirdeğindeki proton ve nötronlardan kaynaklanan çekirdek momenti de vardır. Çekirdeksel manyetik momentler elektronun manyetik momentinden yaklaşık olarak 10^3 kez daha küçüktür [6].

2.1.5 Manyetik İndüksiyon

Ortamda bir akım tarafından manyetik alan yaratılmışsa, bu manyetik alana karşı $\vec{B}$ manyetik indüksiyonu (2.6) oluşur. Buna akı yoğunluğu da denir. Manyetik alanın ortamda oluşturacağı manyetik indüksiyon miktarı ortamın özelliklerine göre değişir.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.6)$$

Birçok ortam için manyetik indüksiyon, manyetik alanın çizgisel bir fonksiyonudur. μ_0 evrensel bir sabit olup, serbest uzayın manyetik geçirgenliğidir. Manyetik alanla manyetik indüksiyon arasındaki bağıntıya ortamın manyetik geçirgenliği denir.

Manyetik malzemenin dış manyetik alan altında oluşturacağı manyetik indüksiyon değerini (2.7) malzemenin manyetik geçirgenlik katsayısı belirler [7].

$$\mu = |\vec{B}|/|\vec{H}| \quad (2.7)$$

2.1.6 Mıknatıslanma

Bir malzemenin, manyetik alana girdiğinde manyetik davranışını tanımlayan nicelikler; manyetik moment ve mıknatıslanmadır. Bir malzemenin toplam manyetik indüksiyonu, malzemenin mıknatıslanmasına ve ona uygulanan dış manyetik alana bağlıdır. Yani manyetik indüksiyonun iki bileşeni vardır (2.8); bunlardan biri manyetik alan diğeri ise mıknatıslanmadır.

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.8)$$

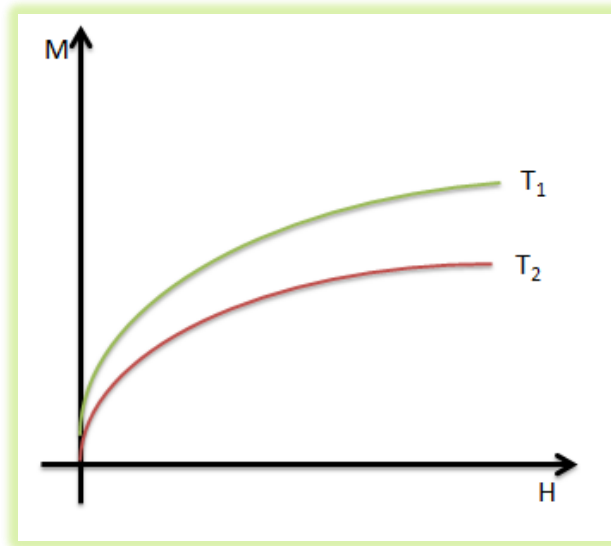
Birim hacimdeki atomlara ait rastgele yönelmiş manyetik momentlerin, dışarıdan uygulanan manyetik alan yönünde düzenlemeleri ya da birim hücredeki manyetik moment miktarı, mıknatıslanma (2.9) olarak tanımlanır.

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (2.9)$$

Manyetik malzemenin, uygulanan dış manyetik alan altında mıknatıslanma oranı, o manyetik malzemenin manyetik alınganlığı (χ) olarak (2.10) tanımlanır [7].

$$\chi = \frac{|\vec{M}|}{|\vec{H}|} \quad (2.10)$$

Doyum mıknatıslanması: Bir manyetik malzemedan elde edilebilecek en büyük mıknatıslanma değeridir. En büyük mıknatıslanma değeri malzeme içerisindeki manyetik bölgelerin hepsinin paralel olması ve aynı yönde yönelmesiyle elde edilir. Mıknatıslanma daha fazla artamaz, çünkü malzemedeki tüm atomik manyetik momentler birbirlerine paralel yönelmiştir. Doyum mıknatıslanması sıcaklıktan etkilenen bir özelliktir, sıcaklık arttığı zaman doyum mıknatıslanması değeri düşerken, sıcaklık azaldığı zaman artar. Bunun nedeni, ısısal titreşimlerden dolayı atomların manyetik momentlerinin yöneliminin değişmesi ve toplam mıknatıslanmanın azalmasıdır. Doyum mıknatıslanması kavramı sadece ‘ferromanyetik’ ve ‘ferrimanyetik’ malzemelerde görülmektedir. Diğer manyetik malzemelerde ise bu doyum halinin olmamasının nedeni ısısal titreşimler veya değiş-tokuş etkileşimi gibi etkilere bağlıdır. Çünkü bu tip etkileşimler örgü içerisindeki atomların manyetik momentlerinin aynı yönde olmalarına izin vermemektedirler. Şekil 2.3’te ferromanyetik bir malzemenin iki farklı sıcaklıktaki M-H eğrileri verilmiştir. Bu şekilde T_2 sıcaklığı T_1 sıcaklığından yüksektir ve bu yüzden de T_2 sıcaklığına ait doyum mıknatıslanması daha düşük değerdedir [8].



Şekil 2.3 Doyum mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi

2.1.7 Manyetik Alınganlık

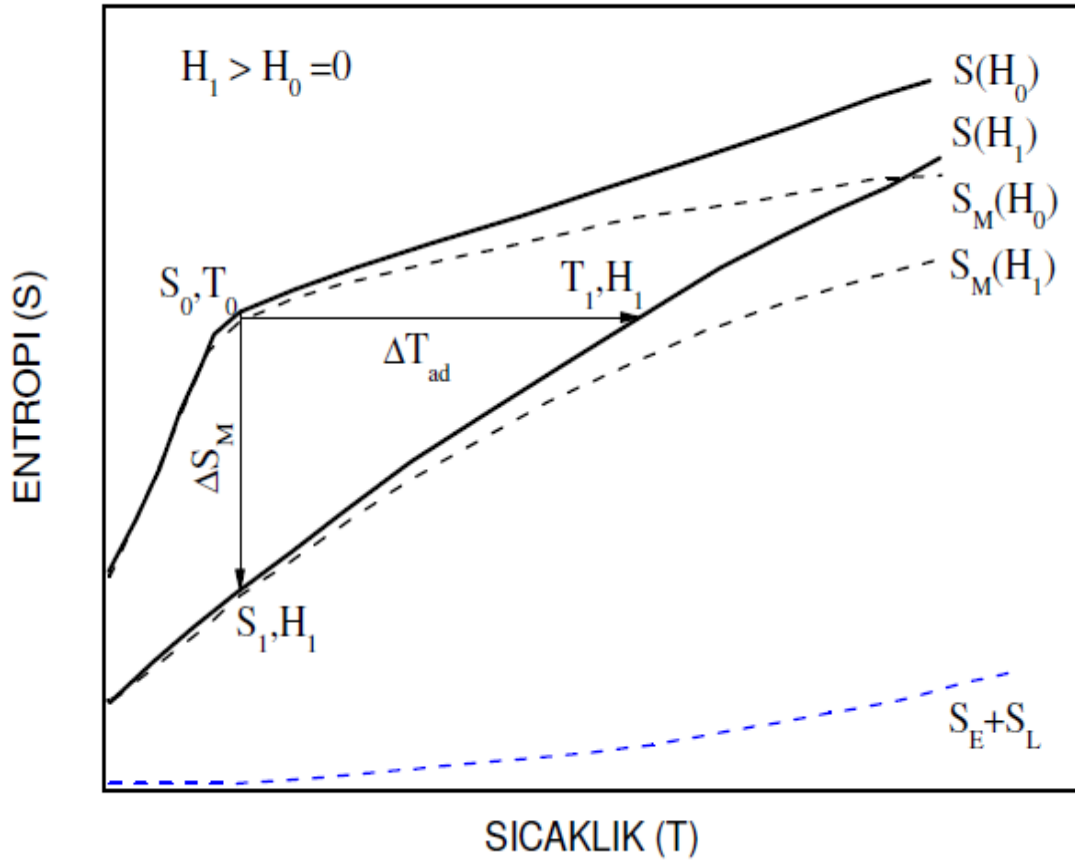
Manyetik alınganlık, malzemenin iç manyetik alanda manyetize olabilmesinin bir ölçüsüdür. İndüklenmiş manyetizma ve indüklenmiş alanın arasındaki oran birim hacimle ifade edilir ve hacim duyarlılığı 'k' ile (2.11) ifade edilir.

$$k = \frac{M}{H} \quad (2.11)$$

Bu ifadede, k duyarlılığına sahip malzemenin bir dış alanda indüklenmiş manyetizması M; dış alan ise H ile gösterilmiştir. Hacim duyarlılığı boyutsuz bir değerdir. Manyetik duyarlılık ise χ ile gösterilir ve $\chi = k/r$ eşitliği ile bulunur. Burada r değeri malzemenin yoğunluğudur [9].

2.1.8 Manyetik Entropi

Bir malzemenin sabit basınç altındaki toplam entropi değeri (S); sıcaklığa (T) ve manyetik alana (H) bağlıdır. Toplam entropiye katkı; örgü (S_L), elektronik (S_E) ve manyetik (S_M) entropilerden gelmektedir. Manyetik entropi, manyetik alana bağlı iken, örgü ve elektronik entropi değerleri, belli durumlar dışında manyetik alandan bağımsızdır. Atomların elektron yoğunluğu dağılımlarının en büyük olduğu noktaların oluşturduğu örgüye kristal örgü ve manyetik moment dağılımlarının en büyük olduğu noktaların oluşturduğu örgüye ise, manyetik örgü denir. Eğer manyetik ve kristal örgüler örtüşüyorsa, yani elektronlar ve manyetik momentler aynı dağılıma sahip ise, hem örgü entropisi hem de elektronik entropi, manyetik alanın bir fonksiyonu olur. Ancak büyük elektronik öz ısıya sahip bazı malzemelerin, düşük sıcaklıktaki elektronik entropileri manyetik alana bağlıdır [1].



Şekil 2.4 Entropi – sıcaklık grafiği

Şekil 2.3'te görülen grafikte, kalın çizgiler toplam entropinin, kesikli çizgiler manyetik entropinin iki farklı alandaki değişimini vermektedir. Mavi kesikli çizgi ise, manyetik olmayan elektronik ve örgü entropilerinden, toplam entropiye gelen katkıyı göstermektedir. Manyetik alan H_0 'dan H_1 'e değişirken, oklar ile manyetik entropi değişimi ve adyabatik sıcaklık değişimi gösterilmektedir.

Şekil 2.3'te bir malzemenin sıcaklığa karşı entropi değişimi gösterilmektedir. Adyabatik durumda manyetik alan uygulandığı zaman manyetik entropi azalır, ancak toplam entropi değişmez.

$$S(T_0, H_0) = S(T_1, H_1) \quad (2.12)$$

Işıl olarak uygulanan manyetik alanla, manyetik entropinin azalmasına bağlı olarak toplam entropi azalır.

$$\Delta S = S(T_0, H_0) - S(T_0, H_1) \quad (2.13)$$

Eğer örgü entropisi ile elektronik entropi alandan bağımsız ise, entropideki değişim, manyetik entropideki değişime eşit olur.

$$\Delta S_M = S(T_0, H_0) - S(T_0, H_1) \quad (2.14)$$

Adyabatik sıcaklık değişimi, ΔT_{ad} ve eşıl manyetik entropi değişimi ΔS_M , manyetokalorik etkinin karakteristik değerleridir. Her iki değer de, sıcaklığa (T) ve manyetik alan değişimine ($\Delta H = H_1 - H_0$) bağlıdır. Bu durumda, manyetik alan uygulanması, manyetik düzenlenimi arttırıyorsa, yani manyetik entropiyi azaltıyorsa, $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ artı ve $\Delta S_M(T, \Delta H)$ eksi değer alır. Manyetik alan uygulanması ile manyetik düzenlenim azalıyor ise, $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ eksi ve $\Delta S_M(T, \Delta H)$ artı değer alır [1].

2.2 Malzemelerin Manyetik Özellikleri

Tüm malzemeler sahip oldukları atomik yapılarına ve sıcaklıklarına bağlı olarak manyetik özellikler gösterirler. Demir, kobalt, nikel gibi malzemeler uygun koşullarda, güçlü bir dış manyetik alan oluşturan yapılara ‘ferromanyetik’, çok az mıknatıslanma meydana getiren malzemelere ‘paramanyetik’ ve antimanyetik malzemelere ‘diamanyetik’ denir.

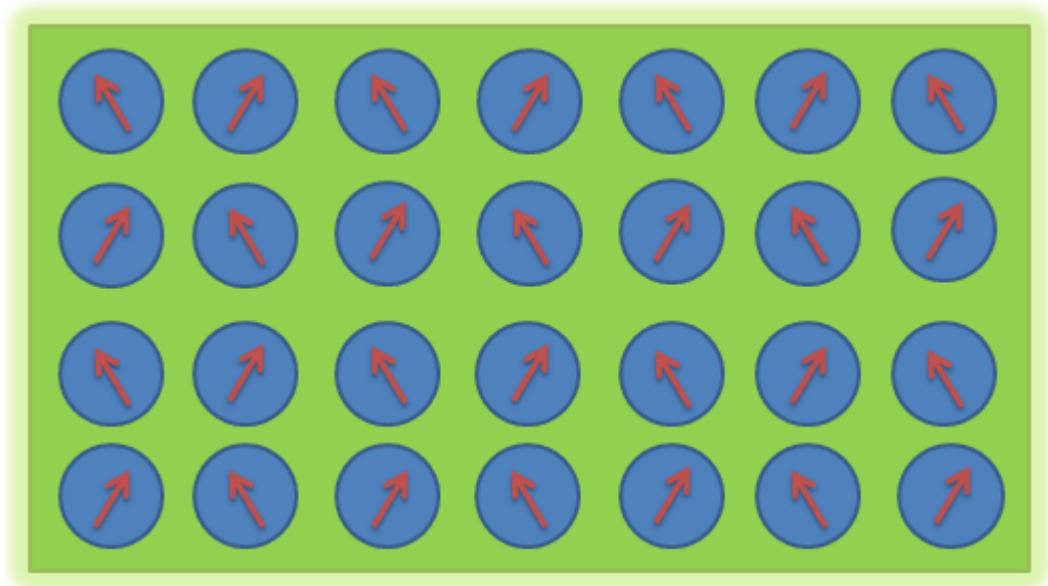
Malzeme içerisinde, elektronların yörüngesel ve spin hareketlerinin durumuna, aynı zamanda elektronların birbirleriyle etkileşimine bağlı olarak, manyetik davranışı tespit edilebilmektedir. Manyetik davranışlar 6 grupta incelenebilir. Bunlar ferromanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik, diamanyetik, paramanyetik ve süperparamanyetik yapılardır. Diamanyetik ve paramanyetik malzemeler manyetik düzenlenim ve manyetik etkileşim göstermezler, fakat diğerler tiplerde belirli bir kritik sıcaklık altında uzun erimli manyetik düzenlenimler vardır [10].

2.2.1 Ferromanyetizma

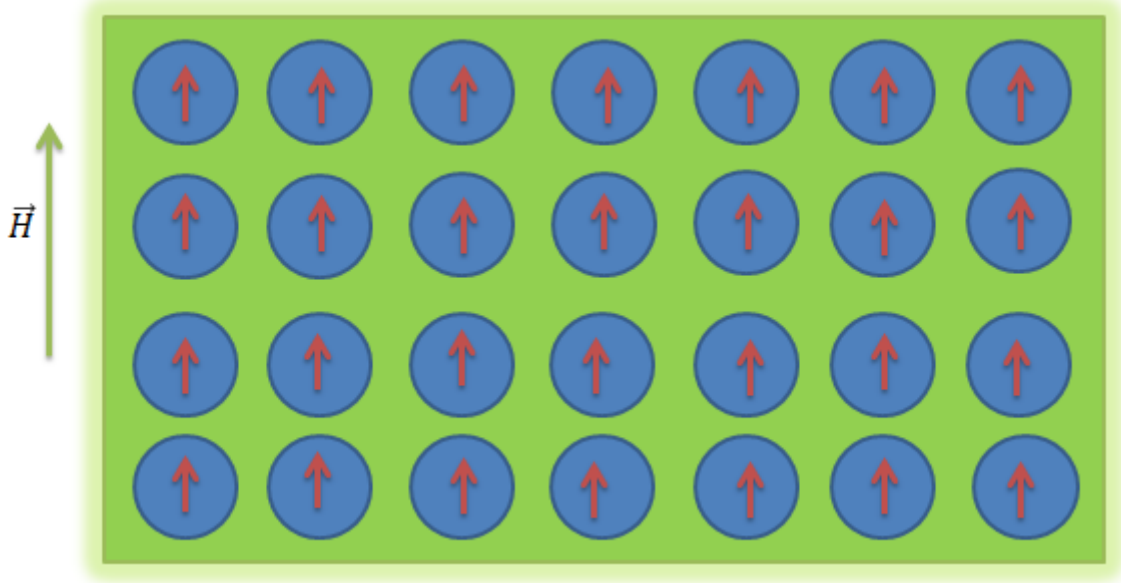
Ferromanyetizmayı açıklayan bir çok model vardır. Bu modellerin ortak noktaları değiş-tokuş kuvvetine dayanır. Demir, nikel, kobalt gibi malzemeler, paramanyetik malzemelere göre, atomik manyetik momentleri çok güçlü etkileşim içerisinde olan

malzemelerdir. Bu etkileşim, elektronik değiş-tokuş kuvvetine bağlı olarak atomik momentlerin paralel olarak düzenlenmesine neden olur. Değiş-tokuş kuvveti, iki elektronun spinlerinin birbirleriyle ilişkili yönelimine bağlı olarak meydana gelen kuantum mekaniksel bir olağanüstü davranıştır. Bu tip yapılar ferromanyetik olarak adlandırılır [11].

Şekil 2.5'te ferromanyetik bir malzemenin atomların manyetik momentlerinin dizilimi verilmiştir. Şekil 2.6'te ise manyetik alan altındaki ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin en düzenli dizilimleri verilmiştir [8].



Şekil 2.5 Manyetik moment dizilimi

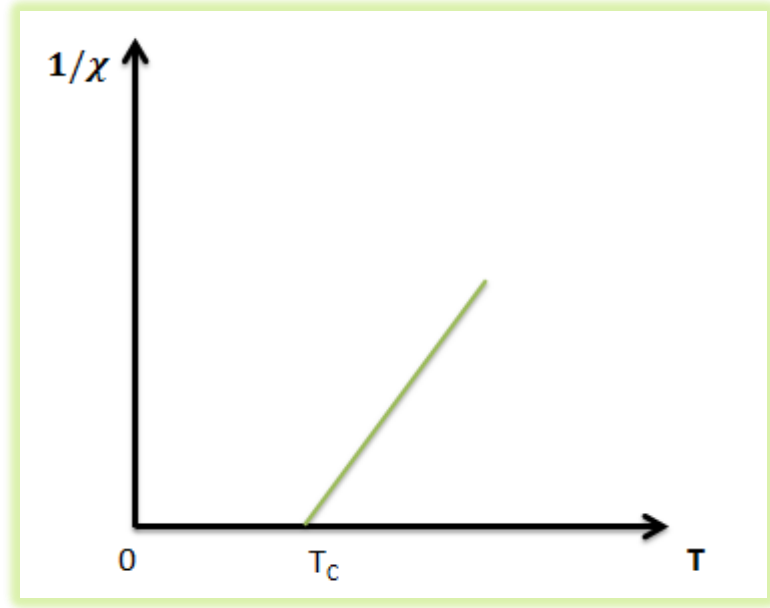


Şekil 2.6 Manyetik alan altında momentlerin düzgün dizilimi

Ferromanyetik malzemeler dış bir manyetik alan olmaksızın, mıknatıslanma gösterirler. Malzeme içerisinde atomik manyetik momentler, elektronların değiş-tokuş etkileşiminden ötürü aynı yönde ve birbirlerine paralel düzenlenirler. Curie sıcaklığı (T_c) olarak bilinen belirli bir sıcaklık değerinde, sahip oldukları düzenlenimi kaybederler ve paramanyetik davranış sergilerler [11].

Curie sıcaklığı: Kendiliğinden mıknatıslanma özelliğinin dış manyetik alan yokluğunda görüldüğü sıcaklıktır.

Ferromanyetizma için yüksek sıcaklıkta manyetik alınganlığın tersinin sıcaklığa bağlı değişimi paramanyetikliğe benzer bir özellik taşır. Curie-Weiss yasası olarak adlandırılan bu durum şekil 2.7’te gösterilmektedir [12].

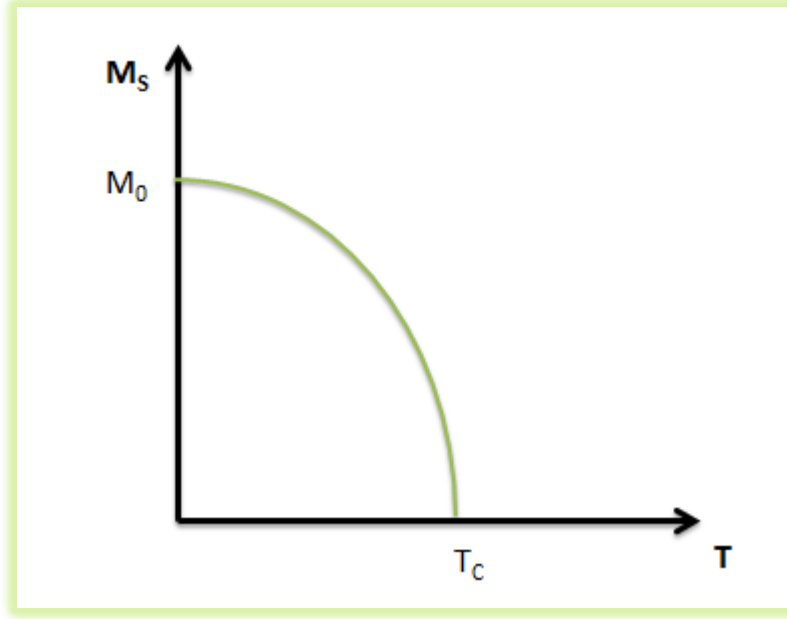


Şekil 2.7 Ferromanyetik bir malzemenin manyetik alınganlığının tersinin sıcaklıkla değişimi

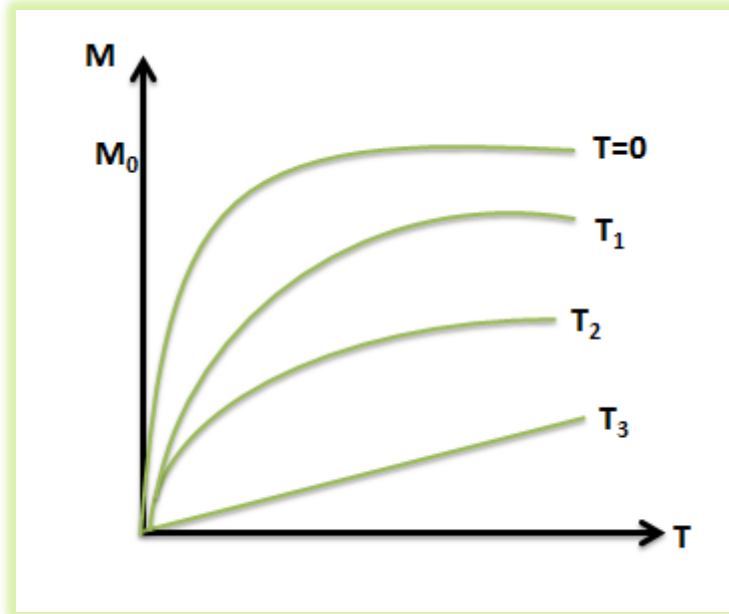
Curie Weiss yasası: Weiss'in ferromanyetik malzemelerdeki manyetik momentler üzerinde etkiyen ve onları hizaya sokan iç moleküler alanın bulunduğu varsayımı üzerine geliştirilmiştir. Günümüzde bu moleküler alanın kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Faz geçiş sıcaklığı T_c 'nin üstünde moleküler alanın izinli enerji seviyesi kT 'den daha düşük olmakta ve malzeme manyetik momentlerinin yöneliminin gelişigüzel olduğu paramanyetik davranış sergilemektedir. Curie Weiss yasası (2.15);

$$\chi_M = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.15)$$

şeklindedir. χ_M manyetik durgunluk, C malzemeye özgü Curie sabiti, T sıcaklıktır. Bu denklem sıcaklığın faz geçiş sıcaklığına eşit olduğu ($T = T_c$) durumda birçok ferromanyetik ve antiferromanyetik malzemede deneysel olarak gözlemlenen manyetik durgunluğun pik yaptığı durumu açıklamaktadır [13].



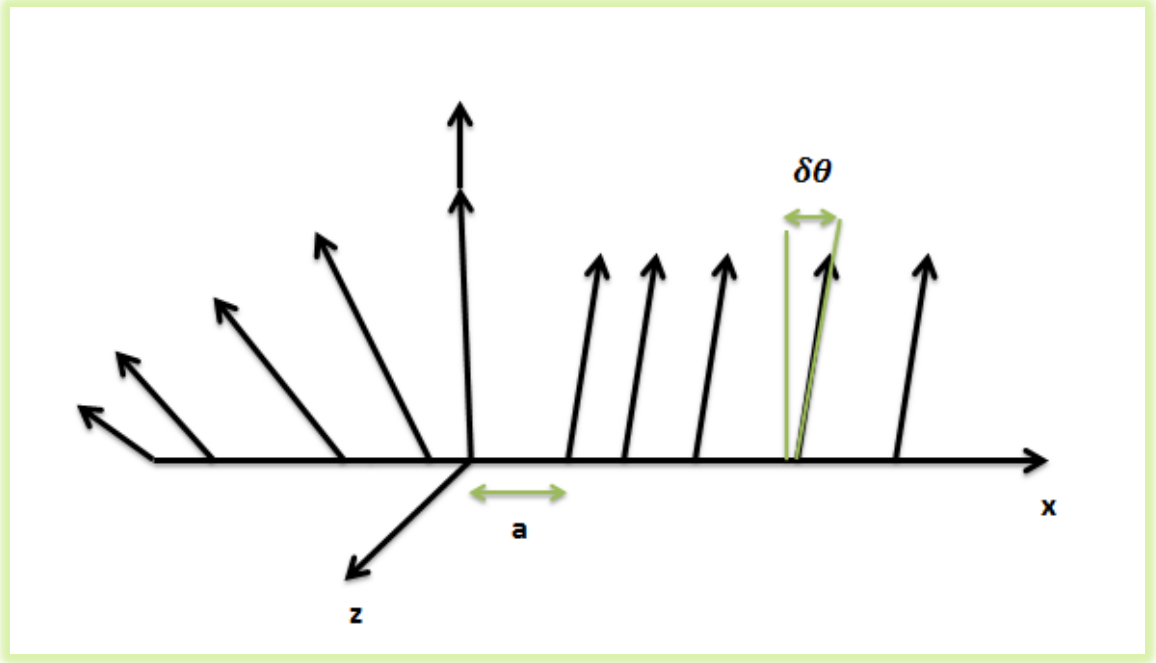
Şekil 2.8 T_c sıcaklığının altında doğal mıknatıslanmanın sıcaklıkla ilişkisi



Şekil 2.9 Ferromanyetik bir katıda doğal mıknatıslanmanın sıcaklıkla ilişkisi

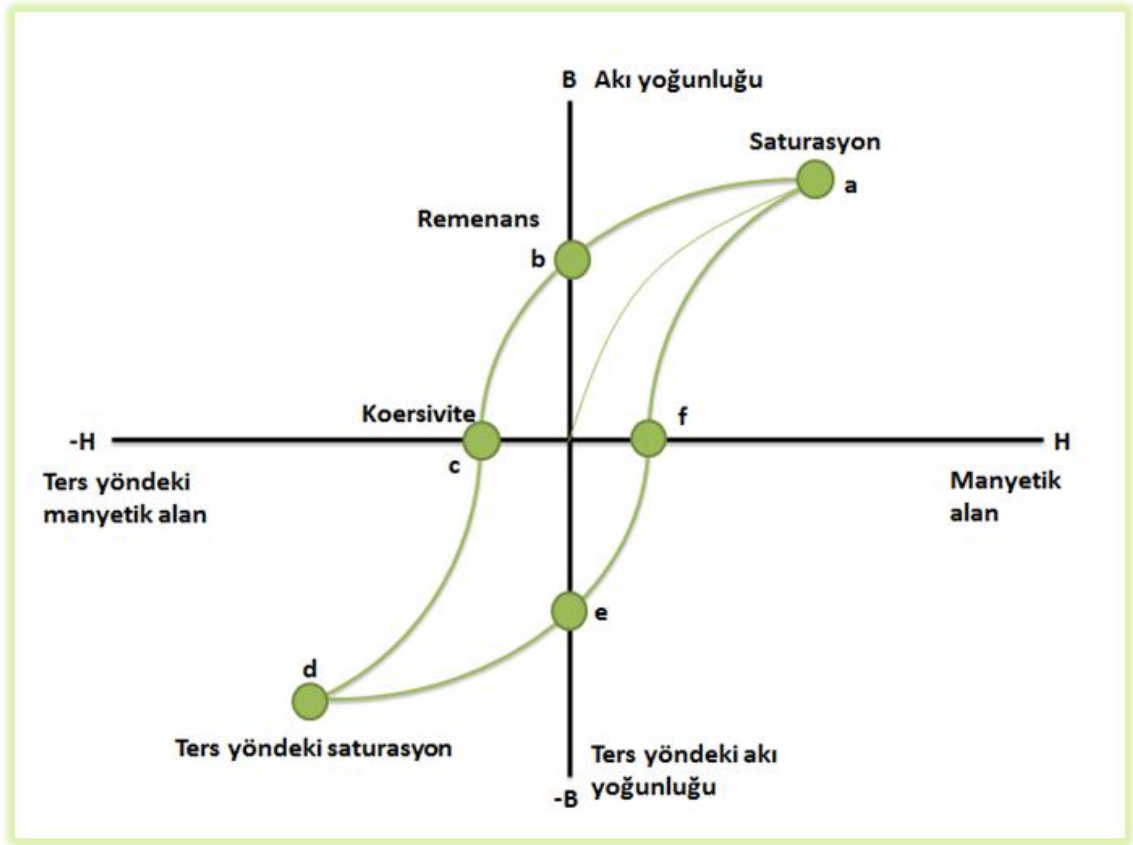
Paramanyetik malzemelerde 0K sıcaklığında manyetik alınganlık sonsuz iken, ferromanyetik malzemelerde manyetik alınganlık Curie sıcaklığında (T_c) sonsuz olur. Bu sıcaklığın altında, etkileşmeler termal uyarıların üstesinden gelir ve uygulanan manyetik alanın yokluğunda şekil 2.8’de görülen doğal mıknatıslanma (M_s) ortaya çıkar. Bu doğal mıknatıslanma ayrı momentlerin hepsinin paralel olmasına uygun olan 0K’de şekil 2.9’da görüldüğü gibi maksimum değerine ulaşır [12].

Değiş-Tokuş Etkileşimi: Ferromanyetik malzemelerde, yapı içerisindeki kuvvetlerin düzenlenmesini sağlayan bir iç alan (değiş-tokuş etkileşimi) vardır. İç alan, malzemenin ortalama mıknatıslanması ile orantılı değildir, fakat malzeme içerisindeki bölgesel mıknatıslanma ile orantılı olarak karşımıza çıkar. Şekil 2.10’da görüldüğü gibi, iç alan yakın komşuların kendi aralarında etkileşimi sonucu oluşmaktadır ve çok domainli oluşumlarda iç etkileşimi belirleyici faktör olarak karşımıza çıkmaktadır [14].



Şekil 2.10 Değiş-Tokuş etkileşimine bağlı olarak, komşu manyetik momentler arası açığa bağımlı değişim [13]

Histeresis Eğrileri: Curie sıcaklığı ve doyum mıknatıslanmasına ek olarak, ferromanyetik malzemeler kendilerine uygulanan bir dış manyetik alanı, bu manyetik alan kaldırıldıktan hemen sonra hatırlarlar ve net bir mıknatıslanma meydana getirirler. Bu davranış ‘histeresis’ ve uygulanan manyetik alan ile malzeme içerisindeki mıknatıslanmaya bağlı olan şekil 2.11’de görülen eğri ise ‘histeresis eğrisi’ olarak nitelendirilir [10].



Şekil 2.11 Histeresis Eğrisi

(a) Manyetik doygunluk noktası: Daha önce manyetik alan uygulanmamış (mıknatıslanmamış) ya da tamamen demanyetize edilmiş bir manyetik malzemeye uygulanan H manyetik alan değeri arttırıldığında, malzemedeki B manyetik indüksiyonu veya mıknatıslanma oluşmaya başlar ve şekilde noktalı egride gösterildiği şekilde a noktasına ulaşınca kadar artar. a noktasına ulaşınca hemen hemen tüm manyetik momentler uygulanan dış manyetik alan doğrultusunda yönelmişlerdir. Malzeme içinde manyetik alan artışı artık çok az bir manyetik indüksiyon artışı yaratacaktır. Histeresis eğrisindeki a noktasına malzemenin saturasyon noktası yani manyetik doygunluk noktası denir ve M_s ile gösterilir.

(b) Artık manyetizma (tutma) noktası: Uygulanan H manyetik alanı malzeme üzerinden kaldırılıp tekrar sıfıra düşürüldüğünde malzemedeki oluşan manyetik indüksiyonun veya mıknatıslanmanın sıfıra düşmediği, malzeme içinde bir miktar manyetik indüksiyon veya mıknatıslanma kaldığı gözlenir. Yani eğrinin a noktasından b noktasına gittiği noktalı şekilde gösterilen ilk eğri üzerinden geçmediği görülür. Bu

noktada manyetik momentlerden bazılarının yöneltmelerini kaybetmelerine rağmen, bazıları manyetik alan doğrultusunda yönelmiş halde kalır. Histerezis eğrisindeki bu b noktasına malzemenin koruma, tutma noktası denir ve malzemedeki remanans ya da artık manyetizma seviyesini gösterir. Bu noktaya kalıcı manyetizma noktası denir ve M_R ile gösterilir.

(c) Koersivite noktası: Bu kez malzeme üzerine ters yönde bir manyetik alan uygulanmaya başlanır. Uygulanan manyetik alan arttıkça malzeme üzerinde bulunan manyetik indüksiyon miktarı veya mıknatıslanma azalmaya devam eder ve manyetik indüksiyonun sıfır değerine ulaştığı c noktasına ilerler. Bu noktada ters yönde uygulanan manyetik alan malzemedeki net manyetik indüksiyonu sıfıra düşürecek kadar manyetik momentleri terse çevirmiştir. Histerezis eğrisindeki bu c noktasına eğrinin koersivite noktası ve malzemenin artık manyetizmasını ortadan kaldırmak için uygulanması gereken ters yöndeki manyetik alan değerine de koersif kuvvet ya da malzemenin koersivitesi denir ve H_C ile gösterilir.

(d) Zıt manyetik doygunluk noktası: Uygulanan manyetik alan ters yönde artmaya devam ettikçe mıknatıslanma d noktasına ilerleyecektir. Bu d noktası ise uygulanan manyetik alan doğrultusunda manyetik doygunluk noktası olacaktır, ancak malzemenin ulaştığı ilk manyetik doygunluk (a noktası) noktasına tamamen ters yöndedir. Histerezis eğrisindeki d noktasına malzemenin zıt yöndeki saturasyon noktası yani zıt manyetik doygunluk noktası denir ve H_R ile gösterilir.

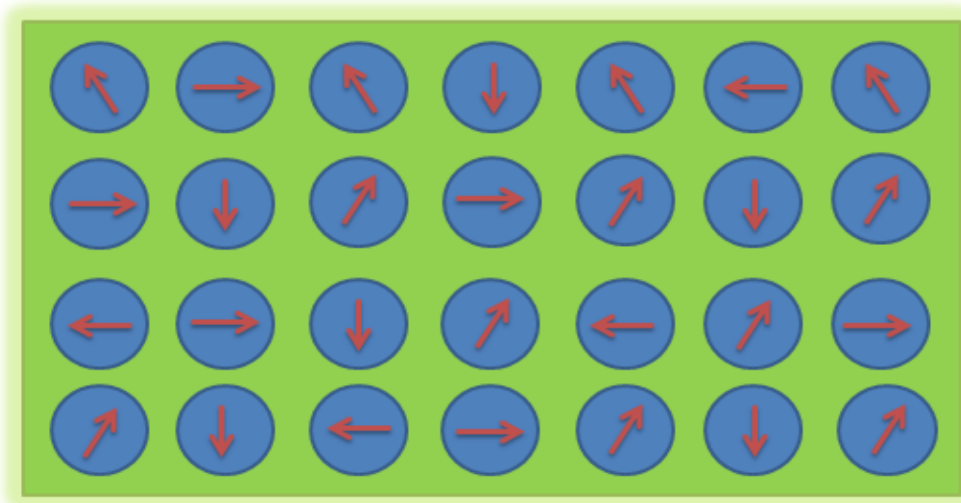
(e) Zıt artık manyetizma (tutma) noktası: Ters yönde uygulanan manyetik alanın değeri malzeme üzerinden kaldırılıp tekrar sıfıra düşürüldüğünde malzemedeki oluşan manyetik indüksiyonun yine sıfıra düşmediği, malzeme içinde ilk durumda oluşan artık manyetizma seviyesiyle aynı değerde fakat zıt yönde bir artık mıknatıslanma oluştuğu görülür. Histerezis eğrisindeki bu e noktasına malzemenin zıt yöndeki koruma, tutma noktası denir.

(f) Zıt koersivite noktası: Uygulanan manyetik alan pozitif yönde tekrar artırıldığında malzeme içerisinde kalan zıt yöndeki manyetik indüksiyon sıfıra doğru ilerler ve bir (f) noktasında sıfır olur. Manyetik alan artışı devam ettiğinde manyetik indüksiyon artışı alan yönünde devam edecek ve ilk durumdaki manyetik doygunluk noktası olan a noktasına ulaşacaktır. Eğri (f) noktasından hareket ederek farklı bir yoldan doygunluk noktasına ulaşacak ve döngüyü tamamlayacaktır [7].

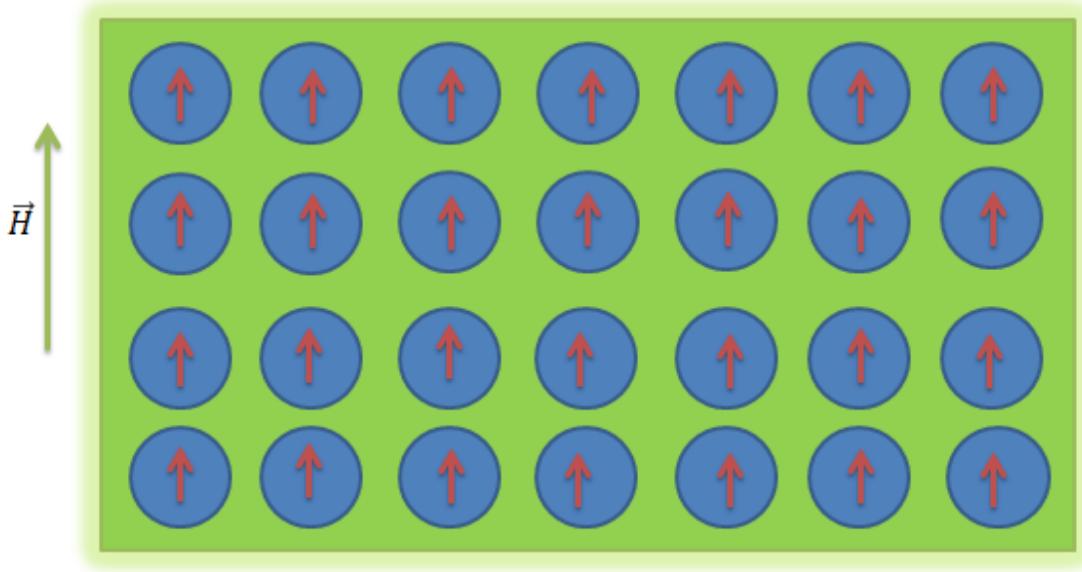
Histeresis eğrilerinden elde edilen parametreler; parçacık büyüklüğüne, domainin durumuna, sıcaklık ve strese bağlıdır [7].

2.2.2 Paramanyetizma

Paramanyetik malzemelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve bu mıknatıslanmada mıknatıslayıcı alan yönündedir. Bu tür; sıvı oksijen, azot oksit, ozon, platin, paladyum, alüminyum, krom, manganez gibi maddeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler. Paramanyetiklerde her bir atom veya iyon net bir manyetik momente sahiptir. Bir dış alanın yokluğunda şekil 2.12’de görüldüğü gibi dipol momentler rastgele yönelime sahip oldukları için, malzemenin net makroskobik manyetizması yoktur. Eğer şekil 2.13’deki şekilde dışarıdan bir manyetik alan uygulanırsa, bu dipol momentler manyetik alan yönüne doğru yönelir ve malzeme net bir makroskobik manyetizmaya sahip olur [8].



Şekil 2.12 Paramanyetik bir malzemenin rastgele manyetik moment dizilimi



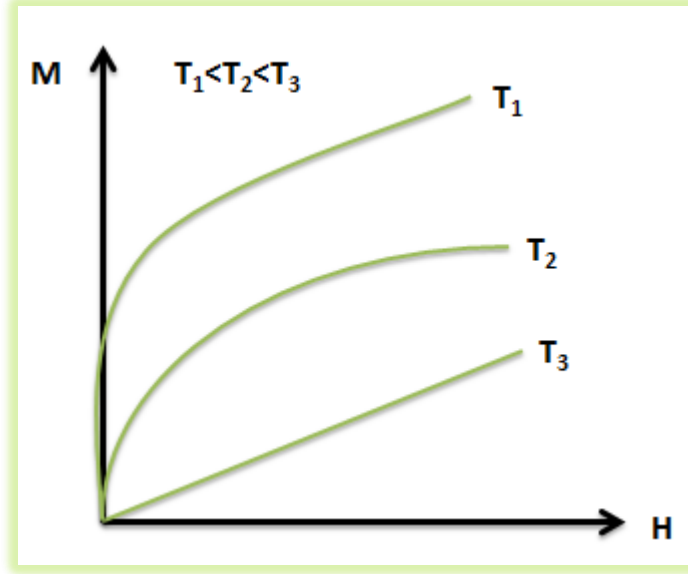
Şekil 2.13 Bir dış manyetik alan uygulandığındaki düzgün dizilim

Bu tür malzemeleri oluşturan maddelerin atom ve iyonlarının büyük bir kısmında elektronların spin ve açısal momentumundan kaynaklanan manyetik etkiler birbirlerini yok ederler. N kadar atomdan oluşan bir maddenin μ manyetik momentleri, onları etkileyen dış alanın doğrultusuna göre yönelecektir ve tüm atomların toplam manyetik momentlerinin ($N\mu$) bu alanla tam çakışabilmesi mümkün olmaz. Çünkü dış ortamın termik etkisiyle atomların hareketlenmesi bunu bozar.

Paramanyetik bir madde, bir dış alana konduğunda onun sahip olacağı toplam manyetik momentin değeri, bu momentin mümkün olan maksimum değerinden ($N\mu$) oldukça küçük olacaktır. Çubuk şeklinde olan bir paramanyetik madde, manyetik alan içerisine asılırsa, çubuğun uzun eksenini manyetik alan doğrultusunda oluncaya kadar bir moment etkisinde kalır.

Manyetik alan uygulanmasıyla manyetik momentlerinin doğrultusu değişir ve alana paralel bir mıknatıslanma olduğu görülür. Şekil 2.14’de görüldüğü üzere bu mıknatıslanma miktarı yüksek sıcaklıklarda daha düşüktür. Artan sıcaklıkla birlikte alanın mıknatıslanmasındaki değişim daha lineer hale gelir. Mıknatıslanma 0K’de

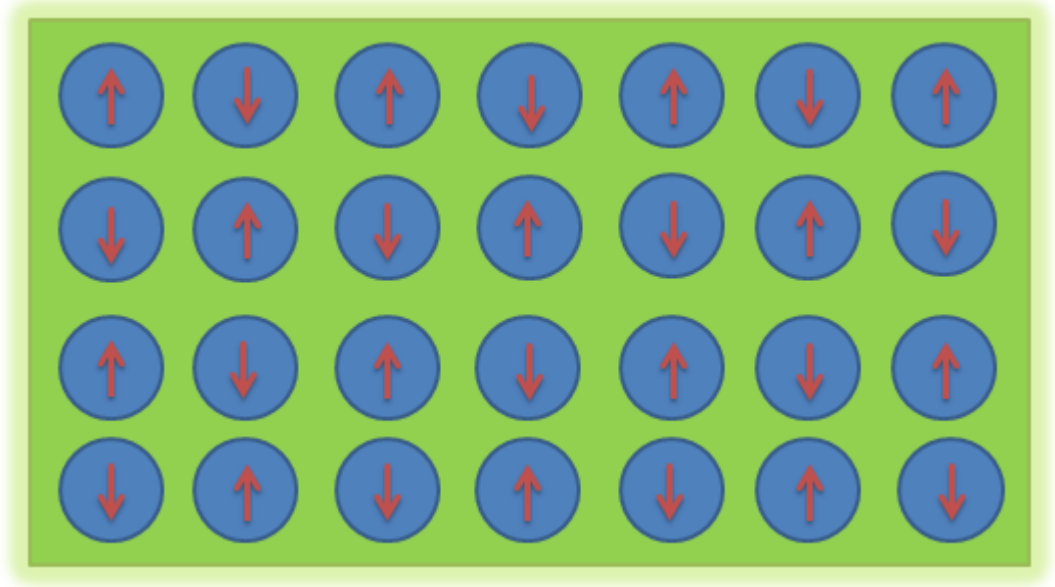
sonsuz olur ve sıcaklığın artması ile azalır. Paramanyetik malzemelerin manyetik alınganlıkları oda sıcaklığında genellikle 10^{-3} ile 10^{-5} arasındadır [15].



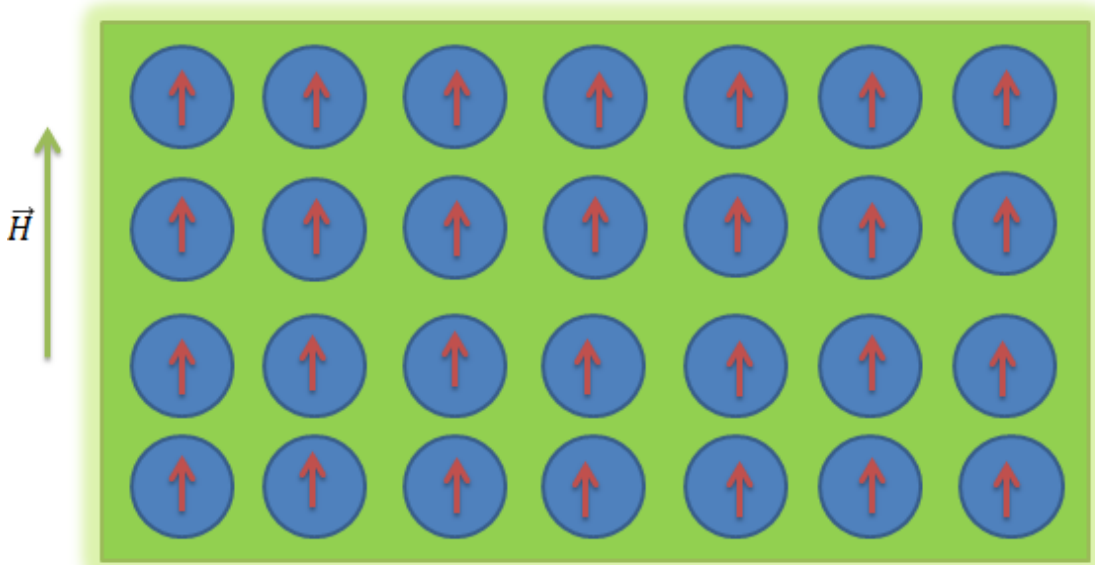
Şekil 2.14 Paramanyetik bir malzemenin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı grafiği

2.2.3 Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemeler, ferromanyetik malzemeler ile benzer özellikler gösterirler. Aralarındaki tek fark, ferromanyetik malzemelerde atomik manyetik momentlerin yönelimi paralel olurken, antiferromanyetik malzemelerde şekil 2.15'teki gibi anti-paraleldir. Atomik manyetik moment değerleri eşit ve zıt yönde olduğu için, yapı içerisinde oluşan net manyetik moment sıfırdır. Eğer dışarıdan bir manyetik moment uygulanırsa dizilim şekil 2.16'daki gibi olur. Yapı içerisindeki bu düzenlenim sıcaklığa bağlı olarak bozunur. Bozunduğu sıcaklığa 'Neel sıcaklığı' denir ve ' T_N ' ile gösterilir. Bu sıcaklığın üstünde malzeme paramanyetik davranış sergiler [10].



Şekil 2.15 Antiferromanyetik bir yapının spin dizilimi



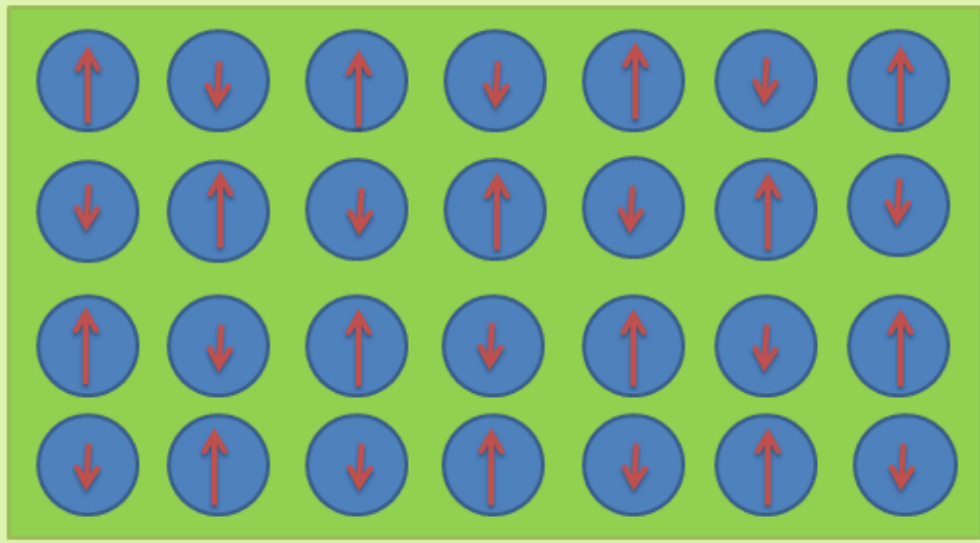
Şekil 2.16 Kuvvetli bir manyetik alan uygulandığındaki dizilim

Sıcaklık, T_N sıcaklığının altına düşmesiyle birlikte manyetik alınganlık da düşer. Yüksek sıcaklıklardaki termal uyarılma etkisi, atomların etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan bu etkiden fazladır. Bu durumda manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi de paramanyetik malzemelerdeki gibi olur [7].

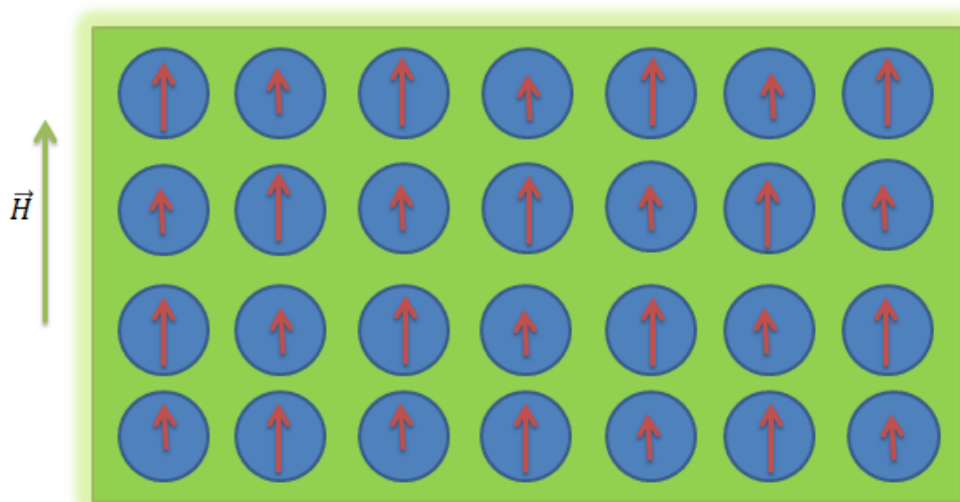
Antiferromanyetik yapılardaki komşu spinler belli bir açıda eğildikleri zaman, bu yapılara 'eğik antiferromanyetik' yapılar denir. Histeresis, kalıcı mıknatıslanma, Curie sıcaklık değeri gibi özellikler, antiferromanyetik yapılarda olmamasına rağmen bu tip yapılarda mevcuttur.

2.2.4 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemeler, hem ferromanyetik hem de antiferromanyetik özellik gösteren malzemelerdir.



Şekil 2.17 Ferrimanyetik bir malzemenin spin dizilimi

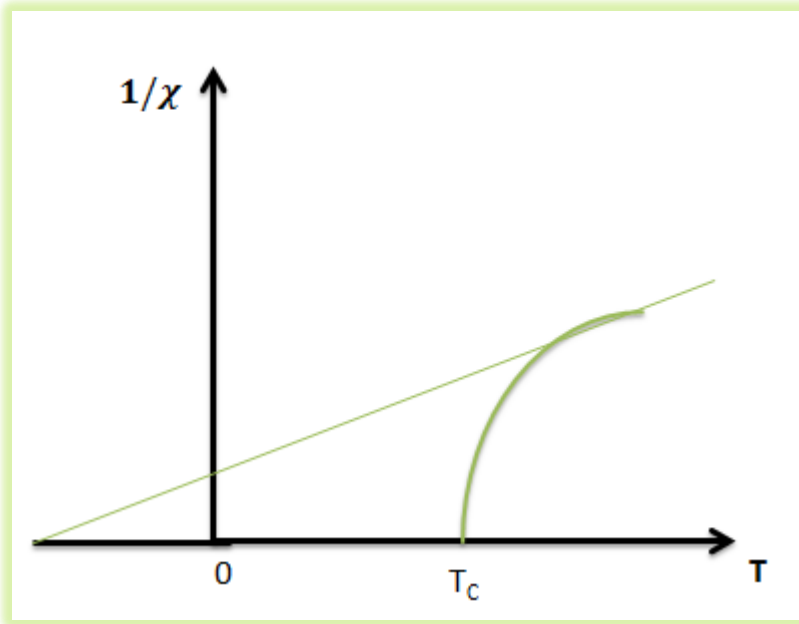


Şekil 2.18 Kuvvetli bir manyetik alan altındaki dizilim

Birleşen atomların manyetik momentleri şekil 2.17'deki gibi anti-paraleldir ama büyüklükleri farklı olduğu için net bir mıknatıslanma gösterirler. Şekil 2.18'de ise dışarıdan uygulanan bir manyetik alandaki dizilimleri görülmektedir.

Ferrimanyetik yapılar, sahip oldukları oksijenler ile birbirinden ayrılan iki örgüden (A ve B) meydana gelmiştir. Oksijen anyonları sayesinde değiş-tokuş etkileşimi meydana gelmektedir. Eğer etkileşim bu şekilde meydana geliyor ise 'direk olmayan' veya 'süper değiş-tokuş' etkileşimi olarak adlandırılır. Yapıdaki güçlü süper değiş-tokuş etkileşimi, A ve B örgülerindeki spinlerin anti-paralel düzenlenmesini sağlar. Bunun sonucunda da ferrimanyetik yapılar oluşur.

Ferrimanyetik yapılarda, ferromanyetik yapılardaki gibi histeresis eğrisi, doğal mıknatıslanma, Curie sıcaklığı, kalıcı mıknatıslanma gibi özellikler bulunmaktadır. Manyetik alınganlık değeri, şekil 2.19'daki gibi, ferromanyetik malzemelerin tersine, genelde negatif değerlerde sıcaklık eksenini kesmektedir [16].

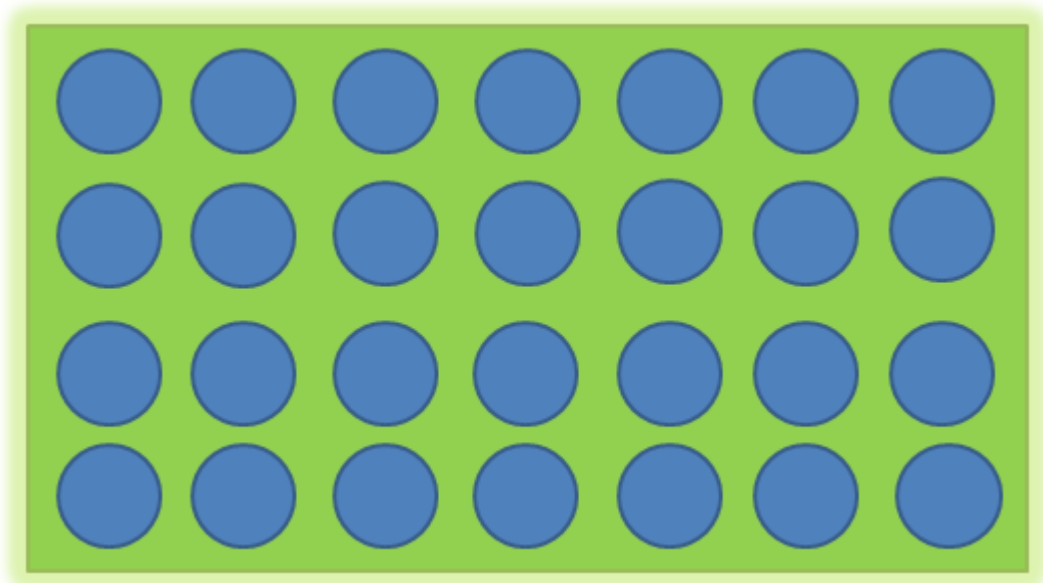


Şekil 2.19 Ferrimanyetik malzeme için manyetik alınganlığın tersinin sıcaklıkla değişimi

2.2.5 Diamanyetizma

Diamanyetik bir madde, manyetik alan içinde yavaşça itilir. Bu durum, herhangi bir maddeye manyetik alan uygulanmasının madde içindeki elektronları ivmelendiren bir elektromotor kuvvet oluşturmaya (Faraday yasası) neden olmasıyla açıklanabilir [17].

Diamanyetik malzemelerde şekil 2.20'deki gibi atomlar net bir manyetik momente sahip değildir.



Şekil 2.20 Diamanyetik bir malzemenin net manyetik momenti olmayan atomları

Fakat malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında, yörüngedeki elektronlar bu manyetik alanla etkileşir ve hızları değişir. Bu elektronlar, bir teldeki akım gibi düşünülebilir. Çembersel bir telde akım değiştirildiğinde bu akımı eski haline döndürmeye çalışan bir elektromotor kuvveti meydana gelir. Bu etki yörüngelerde dolaşan elektronlarda da meydana gelir ve dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı başka bir manyetik alan oluşur. Bu durumda malzeme dışarıdan uygulanan manyetik alanı yavaşça itmiş olur. İşte bu tip malzemelere 'diamanyetik' malzemeler denir [16].

Diamanyetik madde atomlarının daimi bir manyetik dipol momentleri yoktur. Ancak manyetik olarak etkin olan atomlarda, dış manyetik alan etkisi ile bir manyetik dipol moment üretilmek mümkündür. Bu şekilde üretilen manyetik momentin yönü,

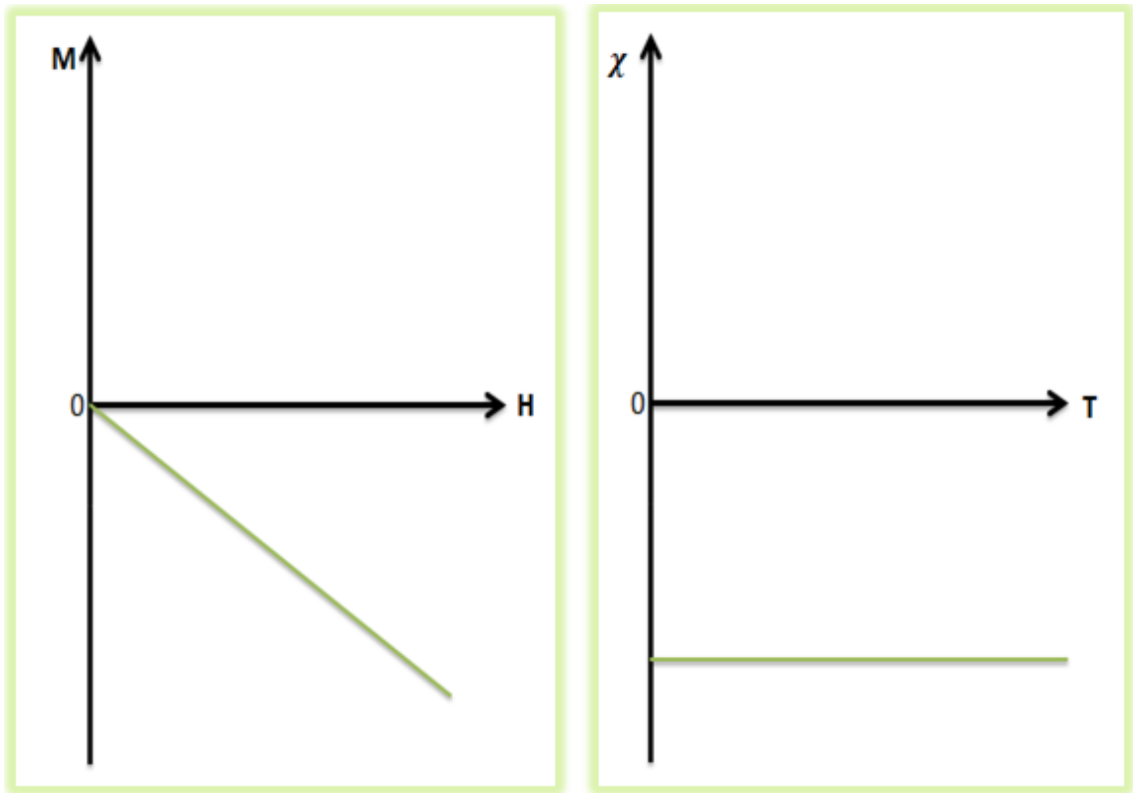
kendisini üreten alan ile ters yönde olmaktadır. Çekirdeğin etrafında zıt yönlerde fakat aynı süratle dolanan iki elektronlu klasik atom modelini düşünerek diamanyetizma bir ölçüde daha anlaşılabilir olabilir.

Diamanyetik malzemeler için manyetik alınganlık (χ) (2.16) sıcaklığa çok az bir şekilde bağlıdır ve negatif değerler alır [16]. Birim hacimde N atom bulunuyorsa ;

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu}{H} = -\frac{NZe^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (2.16)$$

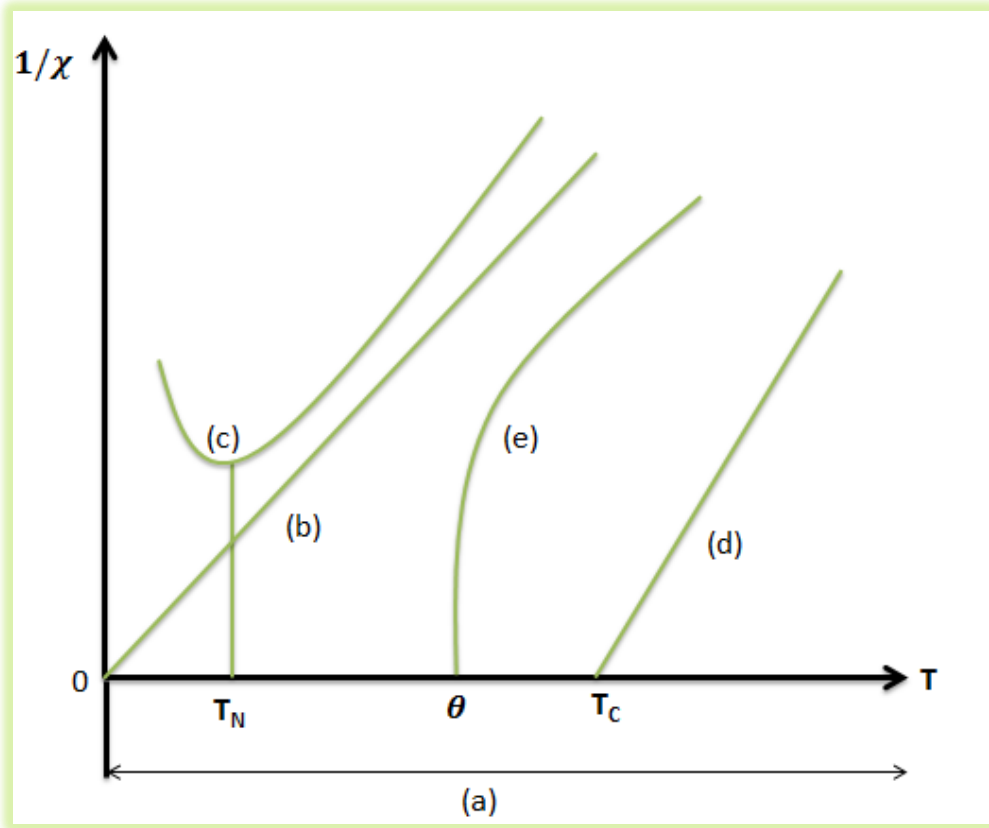
şeklinde birim hacim başına diamanyetik alınganlık bulunabilir. İfadede r^2 'nin beklenen değeri kuantum mekaniğinde $\langle r^2 \rangle = \int \psi^* r^2 \psi d^3r$ eşitliği ile bulunabilir. Burada ψ , elektrona ait dalga fonksiyonudur.

Bir diamanyet için mıknatıslanma-manyetik alan $M(H)$ ve alınganlık-sıcaklık $\chi(T)$ eğrileri şekil 2.21'deki gibi olur [15].

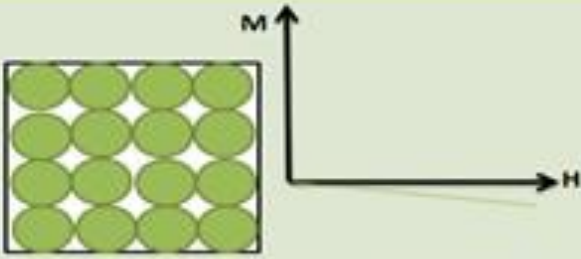
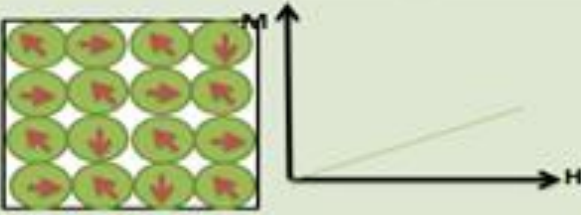
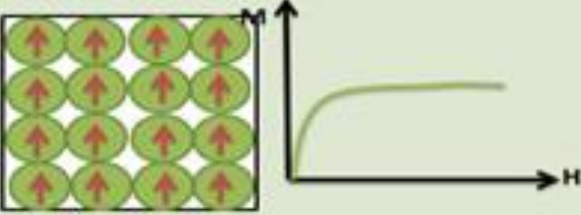
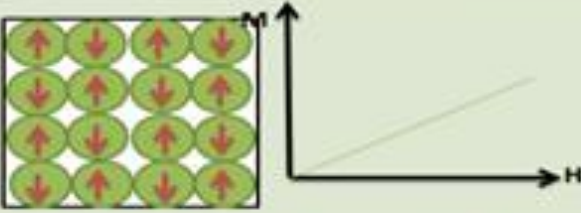
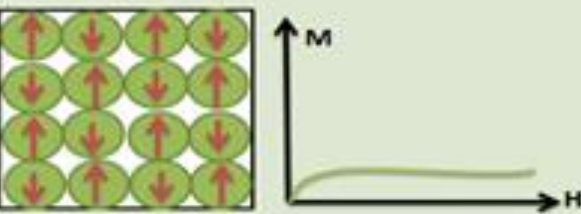


Şekil 2.21 Bir diamanyet için $M(H)$ ve manyetik alınganlık eğrileri

Malzemelerin manyetik özellikleri genel anlamda özetlemek gerekirse, manyetik alinganlığın sıcaklığa bağlı değişimi şekil 2.21’de, spin dizimleri, duyarlılık değerleri gibi parametrelerde şekil 2.23’te verilmiştir.



Şekil 2.22 Farklı manyetik özellikler gösteren malzemeler için manyetik duyarlılığın tersinin sıcaklık ile değişimi (a) diyamanyetik (b) paramanyetik (c) antiferromanyetik (d) ferromanyetik (e) ferrimanyetik

Manyetik Malzeme	Doygunluk	Manyetik Davranış
Diamanyetik	Küçük ve negatif	 Spinler dış alan ile zıt yönelim gösterirler.
Paramanyetik	Küçük ve negatif	 Atomların manyetik momentleri var ve rastgele yönelmişlerdir.
Ferromanyetik	Büyük ve pozitif, uygulanan manyetik alana ve mikroyapıya bağımlı	 Spinler aynı yönelime sahip, dış manyetik alan olmasa da net manyetizasyon var.
Anti-ferromanyetik	Küçük ve pozitif	 Spinler zıt yönelime sahip, dış alan yokken net manyetizasyon yok.
ferrimanyetik	Büyük ve pozitif, uygulanan manyetik alana ve mikroyapıya bağımlı	 Spinler zıt yönelime sahip, zıt yönelmiş momentlerin magnetizasyonları farklı olduğu için net magnetizasyon var.

Şekil 2.23 Farklı manyetik malzemelerin dış manyetik alana karşı davranışları [18]

ANTİPEROVSKİT MALZEMELER

3.1 Tanımı ve Yapısı

Antiperovskitler; perovskit yapıda, inorganik bileşiklerdir. Perovskit yapı denmemesinin sebebi, atomların yerleşme düzenlerinin ufak bir değişikliğe uğramasıdır. Kafes yapıları genellikle kübiktir, bunun haricinde hegzagonal veya tetrahedral yapıda olan bileşikler de görülmektedir. Antiperovskit mangan bileşikleri son 10 yıl boyunca süperiletkenlik, manyetik direnç, neredeyse 0 sıcaklık katsayılı direnç, yeni fiziksel olaylar nedeniyle oldukça ilgi çekmişlerdir.

Genel olarak antiperovskit yapılar XAM_3 şeklinde formülize edilebilen bir kimyasal forma sahiptir. Burada X yerine 3A ve 5A grubu elementlerinden Al, Ge, Sn, Ga gibi elementler, A yerine de C,N,B ve son olarak M yerine Mn, Ca, Ni gibi elementler gelebilir. Bu formülasyonlar için sayısız permütasyonlar olasıdır. Kimyasal formülün geniş bir element çeşitliliği sunmasından dolayı antiperovskit yapılar birbirinden çok farklı elektriksel ve manyetik özellik gösterebilmektedir. Bu değişken özellikler içeren durum farklı karakterlere sahip olması ve katyonların atomik yarıçaplarının çeşitliliğiyle açıklanabilir. Farklı atomik kompozisyonlar ideal olarak düşünüldüğünde kübik simetriye sahip antiperovskit yapı üzerinde bazı küçük bozulmalara neden olur, bu bozulmalar yapının elektriksel ve manyetik özellikleri üzerine doğrudan etki ederek, onların değişmesine yol açabilir [19].

Bu bileşiklerde Mn atomları yüzey merkezde, X yerine gelen atomlar köşelerde, A yerine gelen atomlar ise hacim merkezinde bulunur [20]

Bu sistemlerde manyetizma Mn atomları tarafından sağlanmaktadır. X yerine gelen atomlarsa yapısal, manyetik, elektriksel özellikleri değiştiren baskın faktörlerden biridir.

3.2 Enerji Bandları

Elektronların hareket halinde olması nedeniyle her yörünge üzerindeki elektronlar belirli bir enerjiye sahiptir. Eğer herhangi bir yolla elektronlara, sahip olduğu enerjinin üzerinde bir enerji uygulanırsa, ara yörüngedeki elektron bir üst yörüngeye geçer. Valans elektronlara uygulanan enerji ile de elektron atomu terk eder. Valans elektronun serbest hale geçmesi, o malzemenin iletkenlik kazanması demektir. Valans elektronlara enerji veren etkenlerden biri de, bizim ilgilendiğimiz kısmı da denilebilir, manyetik etkidir. Maddelerin iletkenlik dereceleri en iyi band yapıları ile açıklanır.

Çok sayıda atom bir katı hal meydana getirmek için bir araya geldiğinde elektron durumlarının sayısı korunur. Bir-elektron durumları LCAOs (Linear Combination of Atomic Orbitals) olarak bilinir. Ama katılarda bazı durumlarının sayısı çok fazladır. 1 cm kenarı olan katı bir küp 10^{23} tane atom içerebilir, her bir atom için bir s atomik orbital ve 3 tane p orbitali vardır. Atomlar bir araya geldikleri zaman, atomik enerji düzeyleri bandlara yarılır. Bu yarıma tek bir banda veya anti-banda ayrılmak yerine, atomik seviyeler, band ve anti-band sınırları arasında dağılmış durumlara ayrılır [21].

Antiperovskite bileşiklerinin band yapıları, manyetik ve yapısal özellikleri anlamak için anahtar parametredir. Mn_3XN ve Mn_3MC bileşiklerinin elektronik band yapısında yapılan sistematik çalışmalarda geniş iletim bandıyla zayıf olan üst üste gelmiştir, bu da ametaldeki p orbitaliyle, Mn elementindeki d orbitalinin hibritleşmesi sonucu olmuştur [22].

Chemad ve ark. yaptıkları çalışmada Mn_3SnN ve Mn_3SnC bileşiklerinin enerji band yapılarını incelemişlerdir. Band yapısı spektrumlarının kökeni, N ve C elementlerinin p orbitalinden, Mn elementinin d orbitalinden, Sn'nin s veya p orbitalinden dolayı enerji seviyeleri Fermi seviyesinde olmuştur. Band yapısı, aslında Mn nin d orbitalinden türemiştir ki bu orbital genellikle fermi seviyesinde kalır [23]. Örneğin, iletkenliğin en önemli kısmı Fermi seviyesinin ötesinde, geçiş metali olan Mn'nin d orbitalindeki elektronlar tarafından sağlanmaktadır. Band yapısı spektrumu da daha çok Mn elementiyile, N veya C ve Sn atomlarının orbitallerinin hibritleşmesinden oluşmaktadır. Mn_3SnN ve Mn_3SnC bileşiklerinde, Mn'nin d orbitaliyle N,C elementlerinin p orbitallerinin hibritleşmesi sonucu güçlü kovalent bağ yapısı meydana gelmektedir [23].

3.3 Manyetik Geçişler

Atomlarının manyetik momentlerinin düzenli ya da düzenli olmayan sıralanmasının arasındaki geçiştir. Doğal manyetizasyona sahip düzenli fazın olduğu yer M_s ve bu manyetik geçişin olduğu sıcaklık da T_c 'dir (Curie). Düzenli fazın doğal manyetizasyonunun "0" kaldığı sıcaklık değeri de T_N 'dir (Neel) [24].

3.3.1 Kafes Yapısı

Manyetik geçiş sıcaklığı boyunca meydana gelen kafes bozulmasının nedenine baktığımızda, manyetik geçiş her zaman olmasa da, bazen kafes bozulmasına neden olabilir. Bu olay, manyetik geçişin, ani bir değişimle kafes bozulmasına sebep olacak etkide olmadığını gösterir. Böylece, anormal termal genleşme davranışını etkileyen başka faktörler olduğu anlaşılır. $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ bileşiğinde, manyetizmadan sorumlu manyetik momentleri sağlayan Mn atomudur, Zn tarafındaki atomlarsa valans elektronlarının Fermi seviyesinde olmasını sağlar. Bileşikteki anormal termal genleşme davranışları, eklenen atomların etkisiyle, Zn tarafındaki valans elektron sayısının değişmesine bağlanabilir. Bilindiği kadarıyla, Zn atomunun $3d_{10}4s_2$ diziliminde 2 boş elektronu vardır ve Sn atomunun ise $5s^25p^2$ diziliminde 4 boş elektronu vardır. Zn tarafındaki elektronlardan sadece 2'si yada 4'ü NTE'ye yol açmaz. Ama bunların bileşiminden oluşan 3 eş valans elektron NTE etkisi yaratabilir. Böylelikle, manyetik geçiş sıcaklığı aralığında oluşan elektriksel yoğunluk kafes bozulmasına yol açar. Mn_3XN

bileşğinde, üç kattan oluşan p-dil alt bandı Fermi yüzeyinin yanında olur. Zn'nin yerine geçen Sn atomu değişik sayıda valans elektrona sahip olmasından dolayı, dil bandının pozisyonunu değiştirir ve elektronları Fermi seviyesine kaydırır [24].

Jardin ve Labbe'nin de çalışmalarında belirttiği üzere, Mn_3XN 'de elektronik yoğunluk durumuna bakıldığında Fermi enerjisi, başlangıç tekilliği enerjisine çok yakın olduğu görülmüştür. Eğer Fermi Enerjisi başlangıç tekilliği enerjisinden daha küçük yada daha büyük olursa, yapı geçişi ya 1. dereceden yada 2. dereceden faz geçişi olarak gerçekleşmiştir. Fermi enerjisinin başlangıç tekilliği enerjisinin hemen altında olduğu durumlarda, her zaman 2. derece geçiş görülmüştür. Sn içeriğinin artmasıyla, Fermi seviyesi daha yüksek enerji seviyelerine geçiş yapmıştır. Mn_3ZnN ve Mn_3SnN bileşiklerinin Fermi Enerjileri iki komşu tekillik şeklinde yayılırken $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ ($0 < x < 1$) olduğu durumda Fermi enerjisi serilerin arasında yayılmaktadır. Kafes parametresindeki bu ani $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ ($0,2 < x < 0,5$) daralma manyetik geçiş yakınlarında gerçekleşmiştir ve saf Mn_3ZnN ve Mn_3SnN 'de görülmemiştir [22].

3.4 Antiperovskitlerin bazı manyetik özelliklerle ilgisi

Antiperovskit mangan bileşikleri, Mn_3XN ($X=Ga,Al,Zn,Sn,Cu$), son zamanlarda sahip oldukları çeşitli fiziksel özellikleri nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir. Bu özellikleri negatif termal genleşme, manyetokalorik etki, manyetik hacim etkisi, şeklinde sıralayabiliriz.

3.3.1 Antiperovskitler ve Negatif Termal Genleşme

Termal genleşme, kristal örgü titreşimlerinin harmonikliğinden kaynaklanır. Örgü titreşimleri hacme bağlıdır. Bu bağımlılık Grüneisen Parametresi (GP) ile belirlenir. Ayrıca bu parametre örgü potansiyelinin anharmonikliğinin bir ölçüsünü de verir. Bu iki durum da birbirine bağlıdır.

NTE olayı, bir fizikokimyasal prosestir. NTE; malzemenin artan sıcaklıkla birlikte hacminde veya uzunluğundaki düşüştür ve bu etki bazı malzemelerde olan

alışagelmemiş bir özelliktir. Bu etkinin, ferromanyetik malzemelerdeki mıknatıssal büzülme, intermetalik ve bir metal atomu ile katkılı karbon moleküllerinin süper iletkenlik özelliği gösteren malzemeler gibi değişik fiziksel yapılardan dolayı ortaya çıktığı varsayılmaktadır. Malzemelerinin bu özelliğinden hassas optik veya mekanik parça üretimi gibi işlemlerden avantajlı biçimde yararlanılması için '0' değerinde termal genleşme istenir. NTE malzemeleri; bileşiklerin şekillendirilmesiyle pozitif termal genleşmeli malzemeleri eşitleyebilir/dengeleyebilir yada kontrol edebilir. Bu da çoğunlukla kullanılan bir yöntemdir [25].

Negatif genleşme, hem izotropik hemde anizotropik olabilir ve bu genleşmeye sebep olan olay manyetik sıkışmadır. Bu da, spinlerin düşük sıcaklıkta paralel olarak durmasıyla etkisini gösterir. Sıcaklığın artması sonucunda bu düzen bozulur. Sistem düzensiz bir duruma geçer, sonucunda da entropi artar. Hacimsel genleşme katsayısı (3.1) (β) formülünden yararlanarak, basıncın artmasıyla beraber $\beta < 0$ olduğu görülebilir [26].

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (3.1)$$

Bazı malzemelerde görülen bu düşük genleşme katsayısı sebebiyle 'sıfır genleşme' ye sahip malzemelerin sentezlenmesi hedeflenmektedir. Antiperovskit malzemeler, düşük sıcaklıklarda negatif termal genleşmeye (NTE) sahip olduklarından dolayı soğutma teknolojisinde önem taşırlar.

Genel olarak, NTE malzemeleri önceleri kompleks metal oksitlerde, polimerlerde ve zeolitlerde görülmüştür. Daha sonra bazı antiperovskit malzemelerin de bu özelliği gösterdiği yapılan araştırmalar sonucunda keşfedilmiştir.

Sonuç olarak, neden bazı yapılarda sonradan antiperovskitlerin tercih edildiğine gelirsek, buna en iyi cevabın daha düşük NTE katsayısına sahip olmalarından kaynaklandığını söylenebilir.

3.3.2 Manyetohacim Etkisi

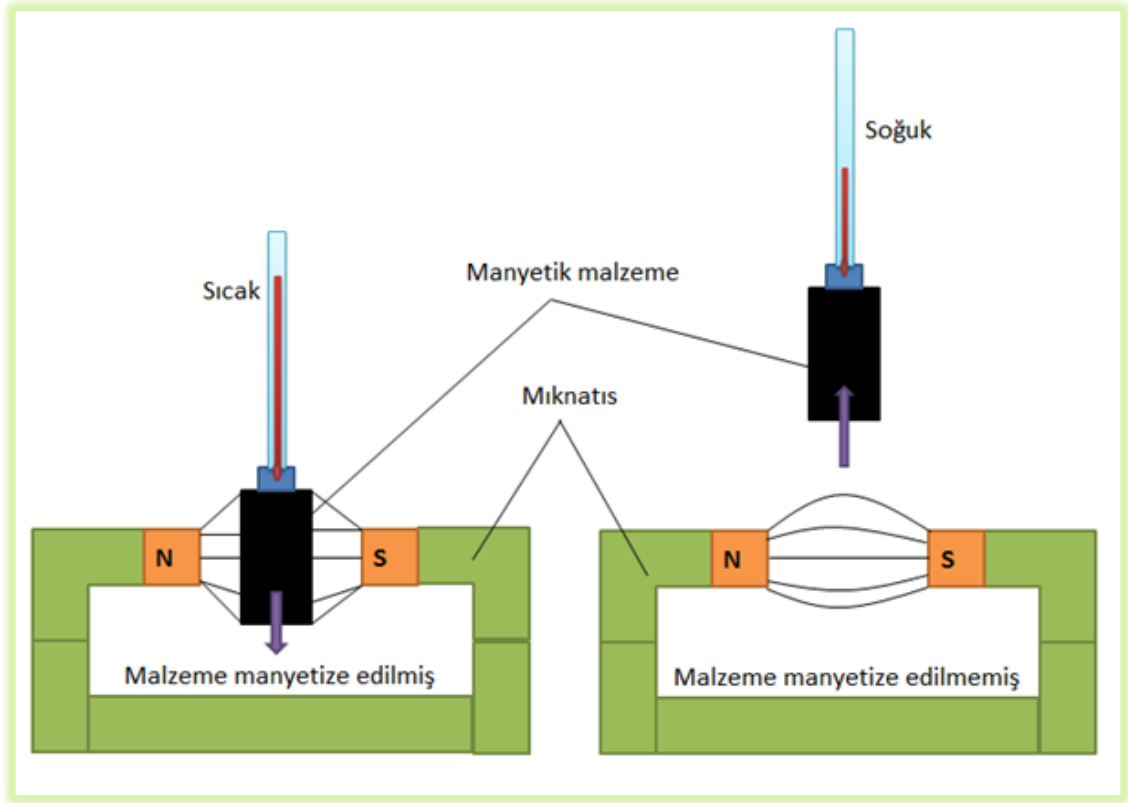
NTE; manyetik düzen eşliğinde, kademeli hacim genişlemesinin bir sonucudur ve bu hacim genişlemesine MVE denir. MVE, NTE'nin en önemli mekanizmasıdır ve sıcaklığın azalmasıyla beraber hacim, manyetik moment şiddeti tarafından azar azar genişletilir. Gezgin elektron sistemlerinin MVE'si, nikelli çelik alaşımlarının olağandışı küçük termal genişlemesinin keşfinden beri, araştırılmaktadır.

Birçok malzeme büyük değerde MVE barındırmasına karşılık, hacim genişlemesi sıcaklıkla ters orantılıdır çünkü manyetik geçiş sıcaklığı altında düzgün manyetik moment hızla artar. MVE etkisi, 1. manyetik geçişte kesikli olabilir. Malzemede NTE yada '0' termal genişmeyi elde etmek için, bu etki sıcaklığa karşı genişlemelidir [24].

MVE'nin mikroskobik mekanizmasının açığa çıkarmak, daha iyi performans gösteren NTE malzemeleri sağlamak için kullanışlı bir kılavuz olacaktır.

3.3.3 Manyetokalorik Etki

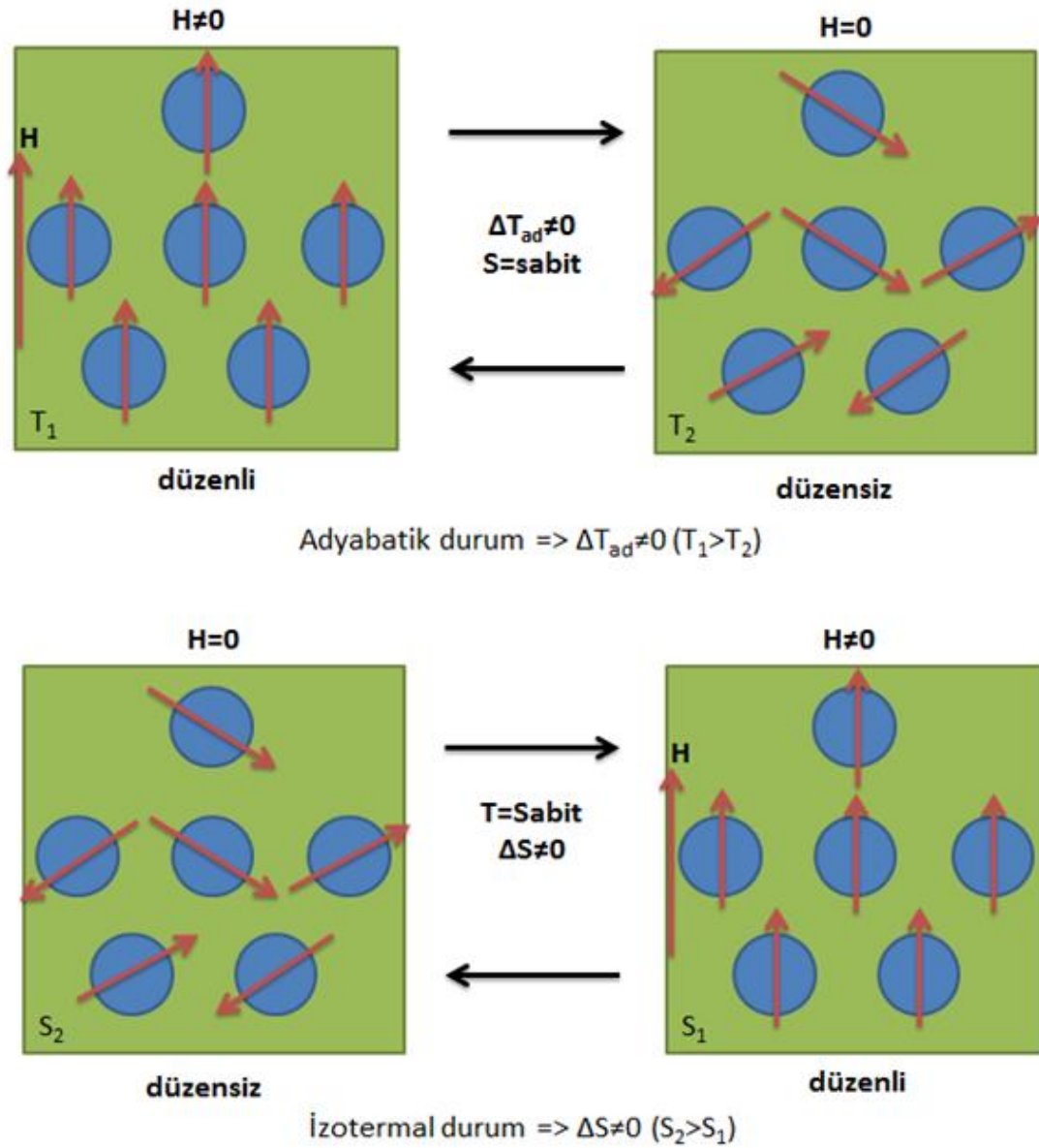
Adyabatik koşullar altında, şekil 3.1'de görülebileceği üzere, bir dış manyetik alan içerisine giren bir manyetik malzemenin sıcaklığının arttığı, manyetik alan dışına çıktığında ise sıcaklığının azaldığı gözlenmiştir. Manyetik bir malzeme manyetik alana maruz bırakıldığında, malzeme çevreden ısıyı soğurur yada çevreye ısı verir. Bu fiziksel olay malzemenin entropisindeki değişimle açıklanmaktadır. Çevresi ile ısı alış-verişi olmayacak şekilde yalıtılmış bir malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulandığında malzemenin rastgele olan manyetik moment değerleri uygulanan alan yönünde yönelir ve bu durum önceki rastgele halde bulunan durumdan daha düzenli bir hale gelmiş şekilde olur. Sonuç olarak sistemin termodinamik düzensizliğinin bir ölçüsü olan entropi değeri azalmış olur. Bu durumda alan kaldırıldığında, sistem azalan entropi dengesini eski hale getirmek isteyecek ve malzeme sıcaklığını birkaç derece arttıracaktır. Böylece malzeme, etrafından ısı soğurarak çevresini soğutmuş olacaktır. Bu olay manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 3.1 Malzemenin manyetik alana maruz bırakıldığındaki ısı değişimi

Manyetokalorik etki, malzemeye manyetik alanın uygulanması ve kaldırılmasını içeren iki temel süreçte gözlenir. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, birinci durum izotermal süreç, ikinci durum ise adyabatik süreçtir. İzotermal süreçte, sabit sıcaklıkta malzemeye manyetik alan uygulanır, bunun sonucunda atomik spinler alan yönünde yönelirler ve manyetik entropi azalır. İkinci durum olan adyabatik süreçte ise manyetik alan ortadan kaldırılır ve atomikspinler rastgele dağılım gösterir, böylece malzemenin sıcaklığı azalır.

Manyetokalorik etkinin, yüksek enerji verimi ve doğa dostu olması nedeniyle manyetik soğutma ve gaz sıkıştırma teknolojilerinde, geleneksel yöntemlerle baş edebilmesi beklenmektedir [27].



Şekil 3.2 Manyetokalorik etkinin süreçleri

Wang ve ark. yaptıkları çalışmada, $Mn_{3+x}CGa_{1-x}$ antiperovskit bileşiğini kullanmışlardır. Bu bileşikte 3 manyetik geçiş bulunmaktadır. İlk manyetik geçiş AFM $\Rightarrow$ CF şeklindedir ve 160K de gerçekleşir. İkinci geçiş CF $\Rightarrow$ FM şeklindedir ve 164K'de gerçekleşmiştir. Üçüncü geçiş FM $\Rightarrow$ PM şeklindedir ve 246K'de olmuştur. MCE etkisi, AFM $\Rightarrow$ CF geçişinde, yüksek değerde $-\Delta S_M$ ile beraber gerçekleşmiştir. T_c ve $-\Delta S_M^{\max}$ yakınında oluşan tersinir MCE etkisi, x değerleri arttıkça, azalmıştır. Bu azalmanın sebebi olarak da MCE etkisinin kimyasal kompozisyonla değişmesi gösterilmiştir [15].

Tablo 3.1’de farklı bileşiklerin manyetokalorik etki değerleri verilmektedir [15]. Oda sıcaklığında en iyi manyetokalorik etki gösteren bileşiği elde etme çalışmaları hızla devam etmektedir.

Çizelge 3.1 Çeşitli bileşenlerin manyetokalorik etki değerleri [15]

Bileşik	$-\Delta S_M$ (mJcm ⁻³ K ⁻¹)			ΔT_{AD} (K)		Yoğunluk g/cm ³
	T _c (K)	0-20 kOe	0-50 kOe	0-20 kOe	0-50 kOe	
TbCo ₂	236	26	48	1.9	3.6	9.087
DyCo ₂	142	101	128	4.5	6.3	10.013
HoCo ₂	83	112	203	4.0	8.8	10.172
ErCo ₂	37	300	331	3.0	7.4	10.343
Gd ₇ Pd ₃	323	22	57	3.0	8.5	8.707
Gd ₄ Bi ₃	332	15	27	2.2	4.2	10.073
Gd ₄ (Bi _{2.25} Sb _{0.75})	308	27	47	3.7	6.8	9.679
Gd ₄ (Bi _{1.5} Sb _{1.5})	289	24	47	3.1	6.5	9.259
Gd ₄ (Bi _{0.75} Sb _{2.25})	273	26	49	3.2	6.4	8.834
Gd ₄ Sb ₃	265	29	55	3.2	6.4	8.414
Gd ₂ In	194	18.5	37	2.0	4.4	8.316
GdRu ₂ Ge ₂	34	23	56	1.5	4.0	9.459
GdPd ₂ Si	17	42	142	3.2	8.6	9.358
Mn _{1.95} Cr _{0.05} Sb	198	41	49	-	-	7.039
Mn ₃ GaC	160	-103	-109	-5.5	-5.5	6.933
Mn ₅ Si ₃	62.5	-5.1	-24.5	-	-	5.987
DyMn ₂ Ge ₂	40	85	108	5.2	7.2	8.033

3.3.3.1 Termodinamik Yaklaşım

Termodinamiğin fonksiyonu olarak; manyetik malzemelerde manyetotermal etkilerin tanımlanmasında; iç enerji (U), serbest enerji (F), Gibbs serbest enerji (G) fonksiyonları kullanılır [1].

Sistemin iç enerjisi (U) (3.2); entropi (S), hacim (V) ve manyetik alanın (H) bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir.

$$U = U(S, V, H) \quad (3.2)$$

İç enerji (3.3); S, V ve manyetik momentin (M) fonksiyonu şeklinde tanımlanabilir [14];

$$U = U(S, V, M) \quad (3.3)$$

U iç enerjisinin bu ifadelerle karşılık gelen diferansiyelleri (3.4) (3.5) şu şekilde gösterilebilir. Burada P basınç, T ise mutlak sıcaklığı tanımlar.

$$dU = TdS - PdV - MdH \quad (3.4)$$

$$dU = TdS - PdV - HdM \quad (3.5)$$

Manyetik alan H, genellikle serbest enerji F, Gibbs serbest enerjisi G de bir dış parametre olarak kullanılır.

T, V ve H'nin fonksiyonu olan F serbest enerjisi (3.6), sabit hacimli sistemler için kullanılır ve aşağıdaki şekilde tanımlanır [1]

$$F = U - TS \quad (3.6)$$

Serbest enerjinin diferansiyeli (3.7) şu şekilde yazılabilir.

$$dF = -SdT - PdV - MdH \quad (3.7)$$

Gibbs serbest enerjisi G (3.8); T, P ve H'nin fonksiyonudur. Sabit basınç altındaki sistemlerde kullanılır ve şu şekilde ifade edilir.

$$G = U - TS + PV - MH \quad (3.8)$$

Diferansiyel şekli ise (3.9) şu şekildedir;

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (3.9)$$

3.3.3.2 Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği

Manyetokalorik etki; uygulanan manyetik alan sonucunda katılarda meydana gelen manyetik spin düzenlenmesine bağlı olarak entropi değişiminin bir sonucudur. Bunun sonucu olarak, katının manyetik entropisi azalır ve numunenin örgü entropisi artar.

Örgü entropisinin artmasından dolayı, numune azalan manyetik entropinin yeniden artmasını sağlamak için ısısını arttır. Sonuç olarak, alan ortadan kaldırıldığında spinler yeniden gelişigüzel yönelir, manyetik entropi artar ve örgü entropisiyle numunenin sıcaklığı azalır [29].

Manyetik bir malzemede toplam entropi katkısı 3 şekilde oluşur. Bunlar örgü entropisi (S_L), elektronik entropi (S_E) ve manyetik entropinin (S_M) toplamından ibarettir ve şu formülle (3.10) gösterilir:

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_L(H, T) + S_E(H, T) \quad (3.10)$$

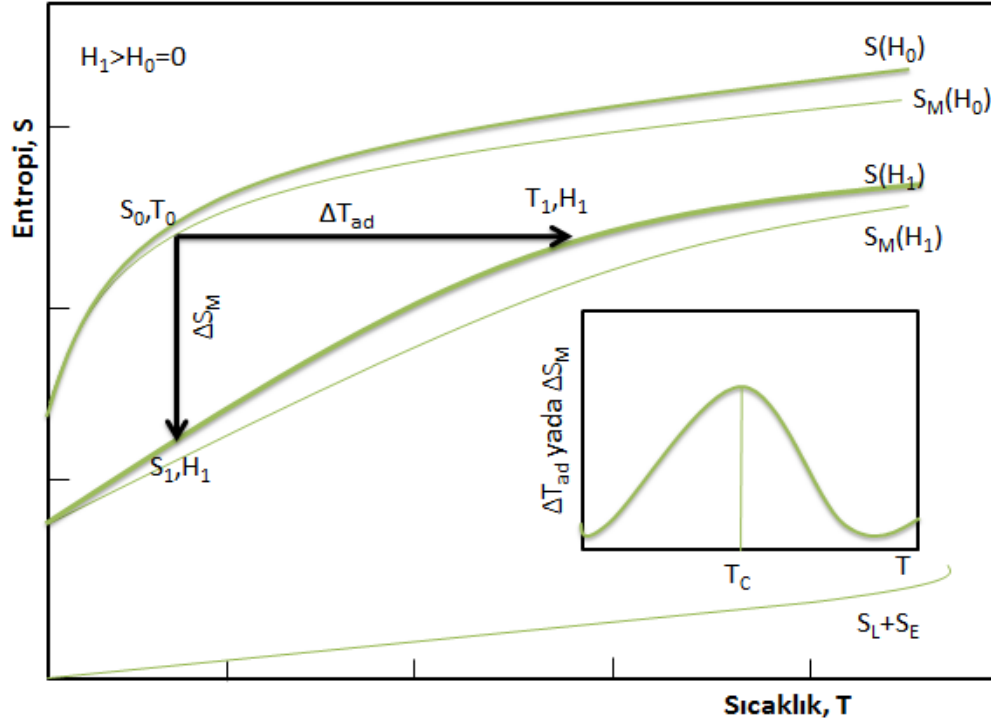
Bu formül nadir toprak elementi içeren manyetik malzemeler için yukarıdaki gibi yazılabilir. Fakat 3d elektronlarına sahip olan geçiş metallerinde bu elektronların iletkenliğe olan katkısı p ve s elektronlarının katkısı ile karşılaştırılabilir. Örgü entropisinden gelen katkıyı ayırmanın tek yolu elektron-fonon etkileşmesini yok saymaktır [30].

Bu durumu açıklayabilmek ve manyetokalorik etkinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmak amacıyla, ısısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropisinin sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağılılığı şekil 3.3'te verilmiştir [30].

Şekil 3.3'te S_{TOPLAM} , S_M ve S_{L+E} entropilerinin bir manyetik alanın varlığında H_1 ve yokluğunda H_0 değişimi açıkça görülmektedir. Manyetik alan uygulandığında sıcaklık T_0 'dan T_1 'e yükselir ve adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{ad}=T_1-T_0$ olur. Dolayısıyla adyabatik sıcaklık değişimi ile manyetokalorik etki ifade edilebilir. Manyetokalorik etkiyi ifade etmenin bir başka yolu da izotermal manyetik entropi değişimidir ($\Delta S_M=S_1-S_0$). Şekil 3.3'te açıkça görüldüğü üzere, manyetik alan arttığında manyetik düzen de artmaktadır. ΔT_{ad} (T , ΔH) pozitifdir ve manyetik katının ısınmasına neden olur. ΔS_M (T , ΔH) ise negatiftir. ΔT_{ad} ve ΔS_M 'in işaretleri manyetik alanın varlığı ve yokluğuyla değişir. Sonuç olarak manyetik bir malzemenin entropisi ve adyabatik sıcaklığı (3.11) ve (3.12) şu şekilde değişir [30].

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = [S(T)_{H1} - S(T)_{H0}]_T \quad (3.11)$$

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H1} - T(S)_{H0}]_S \quad (3.12)$$



Şekil 3.3 Isısal olarak yalıtılmış bir sistemde manyetik alanla entropi değişimi [31]

3.3.3.3 Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi

Manyetokalorik etkinin ve manyetik entropi değişiminin ölçüm metotlarını iki ana grupta toplayabiliriz. Birinci olarak, manyetokalorik etki doğrudan teknikler kullanılarak ölçülebilir. İkinci olarak ise, manyetizasyon veya ısı kapasitesi ölçümleri kullanılarak dolaylı tekniklerle hesaplanabilir [31]. İster doğrudan isterse dolaylı teknikler kullanılsın ölçümler veya hesaplamalar, sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu şeklindedir.

Karşılaştırmalı olarak ele alındığında her iki tekniğinde birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Doğrudan ölçme teknikleri yalnızca manyetokalorik etkinin bir tek ölçümünü (adiyabatik sıcaklık değişimini) verir. Sıcaklık değerleri, verilere herhangi bir işlem uygulanmadan bulunur ve manyetokalorik etki iki sıcaklık değeri arasındaki fark alınarak kolayca elde edilir. Ancak doğrudan ölçme, genellikle zaman

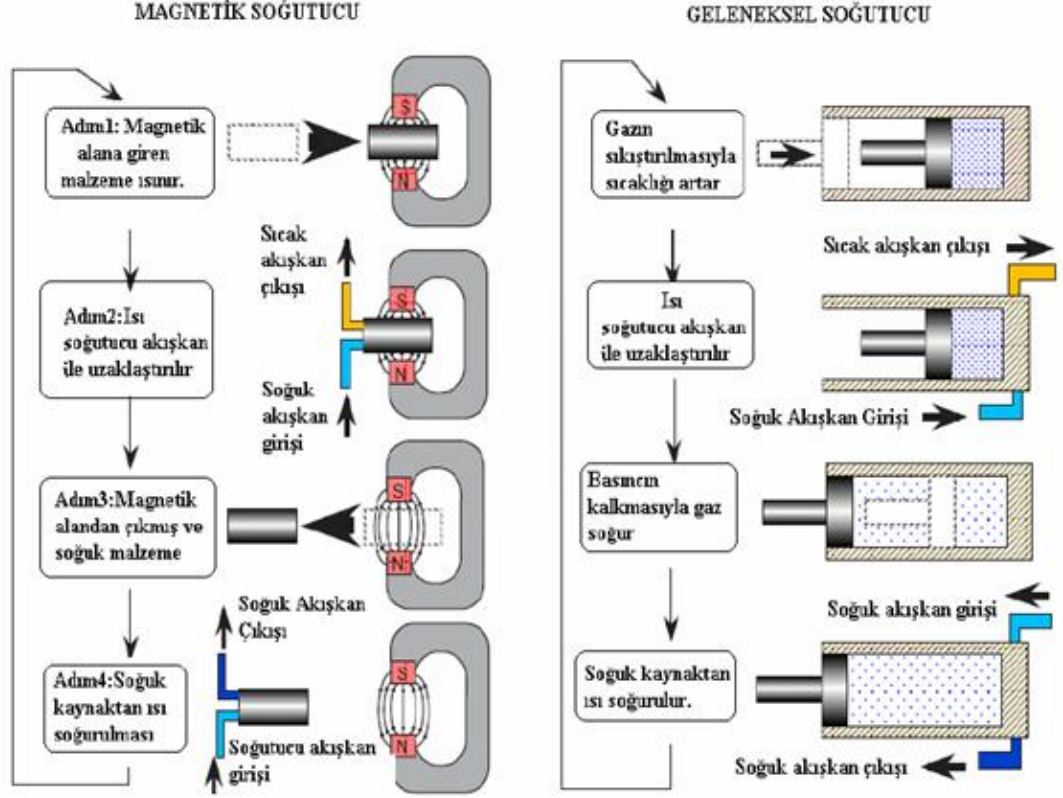
gecikmelerine sahiptir ve sıcaklığın küçük değişen adımları için bunu ölçmek oldukça güçtür.

Doğrudan ölçme işleminde ölçüm cihazları iyi kalibre edilmemişse veya malzeme iyi bir şekilde izole edilmemişse, büyük deneysel hatalar kaçınılmaz hale gelir. Doğrudan MCE ölçümü ile yalnızca adiyabatik sıcaklık değişimi belirlenirken, dolaylı MCE ölçümleri, deneysel ısı kapasitesi verileri kullanılarak, hem $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ hem de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ 'nin hesaplanmasına izin verir yada sadece deneysel manyetizasyon ölçümleri kullanılarak $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ 'nin tek başına hesaplanmasına olanak verir. Dolaylı ölçme herhangi bir sıcaklık aralığında pratik sonuçlar vermektedir. Ancak, MCE'nin hesaplanması için deneysel verilerin işlenmesi gerekir [29].

3.3.3.4 Uygulama Alanları

Günümüzde araştırması yapılan alanlardan biri soğutma teknolojisidir. Bu konuda çalışmaların yapılmasının sebebi buzdolaplarının uğuldamasının daha sessiz, elektrik yakan soğutma sistemlerinin daha küçük, daha ekonomik olmasını sağlamaktır. Manyetik soğutma, manyetokalorik etkiye sahip malzemelere dayanan bir sistemdir ve bu malzemeler ısıtıldığında çok güçlü bir manyetik alan yayarlar. Bu ısı soğutulduktan sonra, manyetik alan kaybolur ve bu malzemelerin sıcaklıkları tekrar azalır. Bu etki, klasik soğutma çevrimlerinde kullanılabilir. Bu teknolojinin piyasada şu anda etkin olarak kullanılmamasının nedeni, kullanılan malzemelerin manyetokalorik etkilerin oda sıcaklığında etkin olmaması ve kullanılan gadolinyum ve arsenik gibi elementlerin zehirli etkilerinin olması söylenebilir [32]. Fakat bir grup bilim adamı, soğutma teknolojisinde kullanılmak üzere; mangan, germanyum gibi elementleri kullanarak, antiperovskit yapıda bileşikler elde etmeye başlamışlardır. Böylece hem daha ekonomik hem de daha güvenli bileşikler elde etmişlerdir.

Şekil 3.4'te soğutma çevrimlerinin geleneksel yöntemi ve manyetik özellikli bileşiklerle yapılan yeni yöntem gösterilmiştir. İlk yöntemde manyetik alanın sıcaklıkla azalıp artmasından kaynaklanan yöntem, ikinci yöntemde ise sıkıştırılmış gaz kullanımıyla yapılan sistem açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 3.4 Manyetik soğutucu ile geleneksel soğutucunun karşılaştırılması [33]

Gaz sıkıştırma prensibine dayanan geleneksel soğutma sistemlerinde, belirli bir hacimde ve T sıcaklığında olan gaz üzerine P basıncı uygulanarak sıkıştırılır. Adyabatik olan sistemin sıcaklığı gazın sıkıştırılmasıyla ΔT kadar artar. Sisteme bir akışkan girişi vardır. Bu akışkanın sıcaklığı sistemde gazın sıkışmasıyla açığa çıkan ısı ile artar ve akışkan sistemdeki ısıyı alarak sistemi terk eder. Sisteme uygulanan basınç kaldırıldığında sıkıştırılan gaz eski hacmine dönerken sistemden ısı alır ve bu kez sistemin sıcaklığı düşer. Sistem üzerinden tekrar akışkan geçirildiğinde akışkan soğuyarak döngü tamamlanmış olur.

Manyetik soğutma sistemlerinde, bir T başlangıç sıcaklığında manyetik momentleri rastgele yönelmiş olan bir manyetokalorik malzemeye, dışardan bir H manyetik alan uygulanır. Uygulanan manyetik alanla malzeme içerisindeki manyetik momentlerde bir düzenlenme olur yani manyetik entropi azalır. Manyetik entropideki bu değişim malzemede bir sıcaklık artışı meydana getirir. Sistem üzerinden bir akışkan geçirildiğinde akışkanın sıcaklığı artar ve sistem başlangıçtaki T sıcaklığına döner.

Manyetik momentleri düzenlenmiş ancak sıcaklığı T olan manyetokalorik malzeme üzerine uygulanan H manyetik alanı kaldırıldığında, manyetik momentler eski haline dönecektir. Manyetik entropideki bu artışla manyetokalorik malzeme sistemden ısı alacak ve sistem adiabatik olarak ΔT kadar soğuyacaktır. Bu kez sistem üzerinden ilkinin göre ters yönde geçirilen akışkan soğuyacak ve soğutma tamamlanacaktır.

Manyetik soğutucuda kullanılacak malzemede bazı özellikler olmalıdır, bunlar;

- Yüksek manyetik entropi değişimi (ΔS_M)
- Yüksek adiabatik sıcaklık değişimi ΔT_{Ad}
- Manyetik entropi büyüklüğü
- Düşük örgü entropisi
- Oda sıcaklığına yakın T_C sıcaklığı
- Sıfıra yakın manyetik histerezis
- Çok düşük sıcaklık histerezisi
- Yüksek ısı iletkenlik
- Yüksek elektrik direnç
- Yüksek kimyasal dayanıklılık

olarak sıralanabilir [29]. Bu özelliklerin çoğu, çalışmamızda kullandığımız antiperovskit mangan nitrür ve mangan karbür sisteminde bulunmaktadır.

3.4 Antiperovskit Malzemelerin Uygulama Alanları

Antiperovskit bileşikler günümüzde birçok uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan bazılarını örnek vermek istersek; fiber optik yansıtıcı ızgaralar, yüksek hassasiyetli optik aynalar, baskılı devre kartları, katalizör destekleri, dış dolguları ve soğutma teknolojisinde düşük ısıda soğutma vanaları, dondurucu için piston kolu ve taşıma araçları için kullanılan süper mıknatıslar gibi alanları sıralayabiliriz [34].

3.5 Antiperovskit Mangan Sistemleri

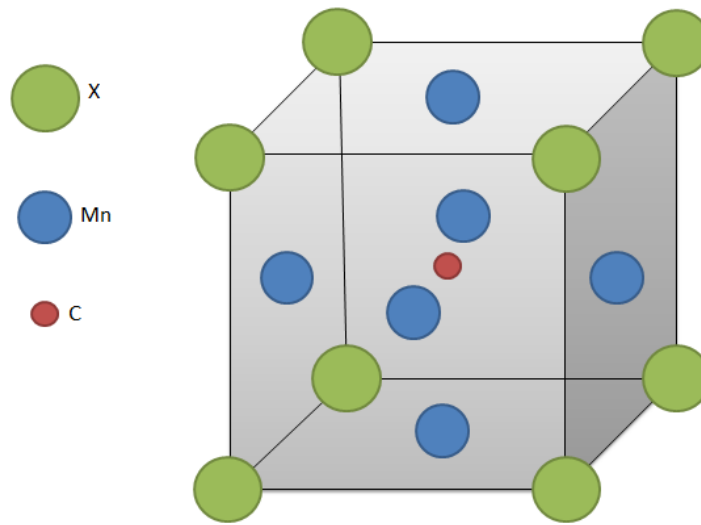
Kimyasal formülün geniş bir element çeşitliliği sunmasından dolayı antiperovskit yapılar birbirinden çok farklı elektriksel ve manyetik özellikler gösterebilirler. Bu değişik özellikler içeren durum seçilen X ve N yerine gelebilecek değişik elementlerin (C,B gibi) farklı karakterlere sahip olması ve atomik yarıçaplarının çeşitliliğiyle açıklanabilir. Farklı atomik kompozisyonlar ideal olarak düşünüldüğünde kübik simetriye sahip antiperovskit yapı üzerinde bazı küçük bozulmalar meydana gelebilir. Bu bozulmalar yapının elektriksel ve manyetik özelliklerine doğrudan etki ederek onların değişmesine yol açabilir.

3.5.1 Mangan Karbid Sistemleri

Bu çalışmayı yaparken, ilk sistem olarak soğutma teknolojinde kullanılmak üzere antiperovskit yapıda mangan karbidleri kullandık. Bununla ilgili yapılan çalışmalar ışığında genel olarak kullanılan katkı elementini değiştirip sonucun ne olacağı konusunda incelemeler yapacağız.

3.5.1.1 Genel Tanımı

Formülasyonu Mn_3XC şeklindedir, X yerine 3A ve 5A grubu elementlerinden Al, Ge, Sn, Ga gibi elementler gelebilir. Kafes yapısı genel olarak kübiktir ve şekil 3.5'teki gibidir.



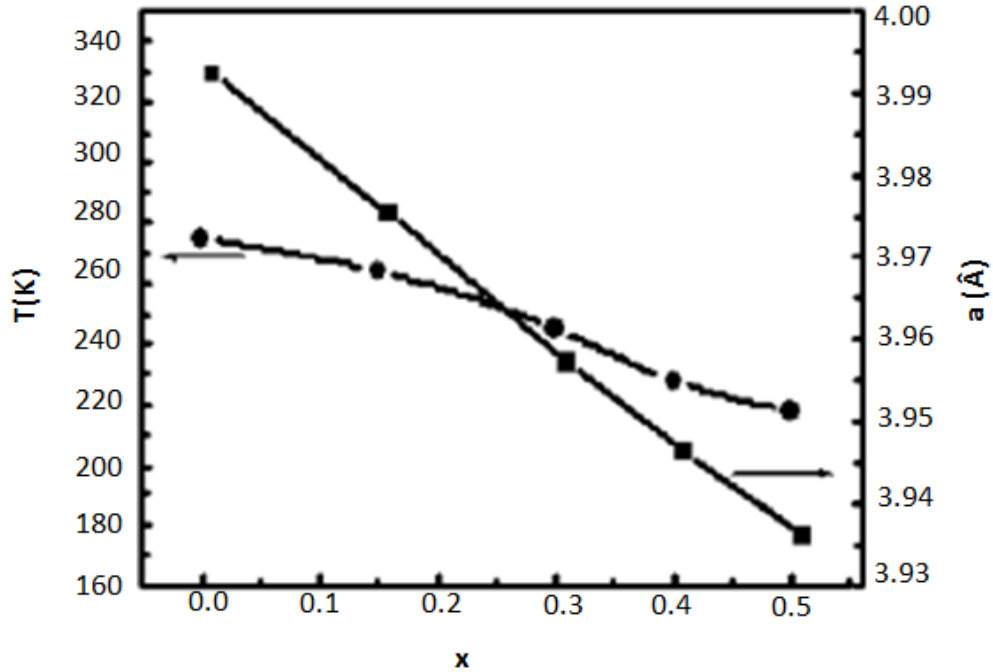
Şekil 3.5 Kübik mangan karbid yapısı

3.5.1.2 Mangan Karbidlerle İlgili Yapılan Çalışmalar

Antiperovskit $Mn_3Sn_{1-x}Ge_xC$ bileşiğindeki kafes, manyetik ve taşınım özellikleri[35]

Mn_3SnC bileşiği karmaşık bir spin dizilimine sahiptir, örneğin, bileşik ferrimanyetik durum halindeyken, $T_C=265K$ civarında altkafes olarak antiferromanyetik ve ferromanyetik durumu da kapsamaktadır [36]. FI $\Rightarrow$ PM fazına geçişte, sıcaklığın artmasıyla beraber, kristal yapı değişmeden kafeste ani bir daralma görülmektedir bu da Mn_3SnC bileşiğini, negatif termal genleşmeye sahip potansiyel bir aday yapmaktadır.

Bu çalışmada, $0 \leq x \leq 0,5$ arası çalışılmış ve x değeri arttıkça, yani Ge içeriği arttıkça, Mn-Mn mesafesinin ve T_C değerinin ve şekil 3.6'da da görülebileceği üzere kafes parametresinin azaldığı görülmüştür. Kafes parametresinin azalmasının sebebi Sn yerine gelen Ge elementinin atomik yarıçapının Sn'den düşük olması olarak açıklanmıştır.



Şekil 3.6 $Mn_3Sn_{1-x}Ge_xC$ bileşiğinde x içeriğinin artmasıyla beraber T_C ve kafes parametresindeki değişim

$Mn_3Sn_{1-x}Ge_xC$ bileşiğindeki manyetizma Mn atomlarından gelmektedir. Manyetizma teorisine göre manyetik geçiş sıcaklığı, spin çiftleşmesinin yoğunluğuyla uyumludur. Bu durum da Sn ve Ge tarafındaki valans elektronlarla ilgili olduğu kadar Mn – Mn mesafesiyle de ilgilidir. Mn – Mn mesafesi kafes parametresinin $\sqrt{2}/2$ ile çarpılması sonucu bulunabilir [37]. Bileşiğimize bakacak olursak, Sn ve Ge atomlarının valans elektron sayıları aynıdır fakat manyetik geçiş sıcaklığı oldukça farklıdır.

Sonuç olarak; kafes parametresi ne kadar büyük olursa geçiş sıcaklığı da o kadar yüksek olur.

Metalik Antiperovkit Mn_3GaC Bileşiğinde Büyük Manyetik Entropi Değişimi[38]

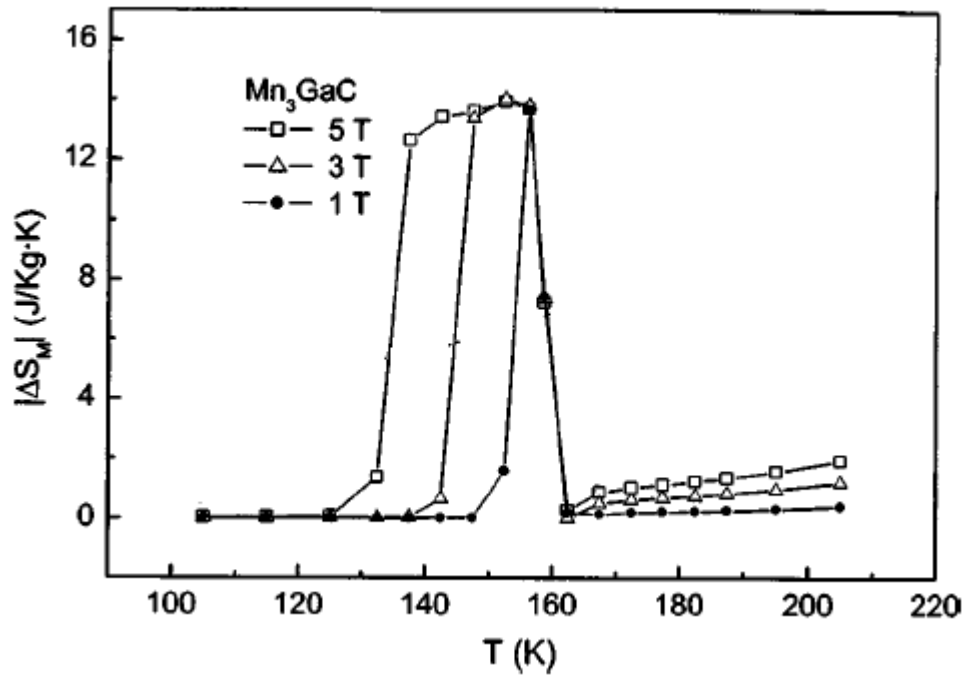
Mn_3GaC bileşiği Pm3m grubunda ve kübik kristal yapıdadır. Ga iyonları kübik kafese, Mn ve C iyonları yüzey merkeze ve hacim merkeze yerleşmişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, birtakım manyetik ve yapısal değişim meydana gelmiştir. Bileşikte; 160 K civarında 1. dereceden geçiş AFM=> CFM şeklinde kafes yapısı bozulmaksızın yaklaşık - 0.46 % hacim değişmesiyle görülmüştür. 2. dereceden geçiş olan CFM=>FM fazı 164 K civarında meydana gelmiş ve diğer 2. dereceden geçiş ise FM=>PM fazı şeklinde $T_c = 249 K$ de gerçekleşmiştir. AFM ve FM fazlarında , Mn atomunun momentlerinin yönü [111] şeklindedir. FM fazında momentlerin yönü aynıken, AFM fazında momentler birbirine ters halde dizilmişlerdir [39].

İzotermal ΔS_M değeri değişik sıcaklık koşullarında izotermal manyetizasyon verilerinden, Maxwell Eşitliği yardımıyla bulunmaktadır (3.13).

$$\Delta S_M \left(\frac{T_1+T_2}{2} \right) = \frac{1}{T_2-T_1} \left[\int_0^H M(T_2, H) dH - \int_0^H M(T_1, H) dH \right] \quad (3.13)$$

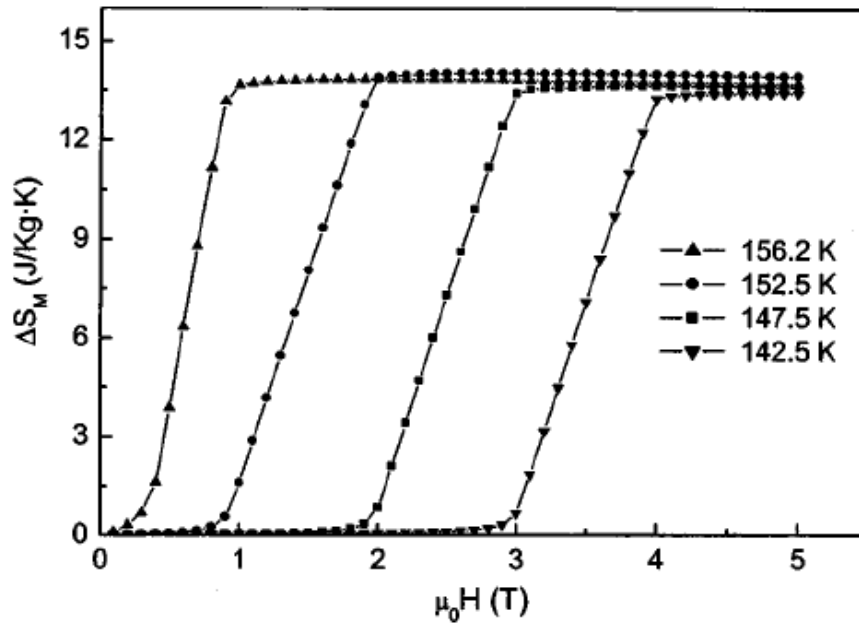
Alan, T_1 ve T_2 sıcaklıklarında 2 manyetizasyon eğrisiyle çevrelenmiş, $T=(T_1+T_2)/2$ değerindeki izotermal ΔS_M değerini belirleyebilmek için $\Delta T=T_2-T_1$ şeklinde bölünmüştür. Mn_3GaC 'nin manyetizasyonunun artı değerdeki sıcaklık türevi, ΔS_M değerinin yükselen H ile birlikte artı değerde olmasına yol açmıştır. Şekil 3.7'de 0-1, 0-3 ve 0-5 T

alanlarındaki ΔS_M değerleri gösterilmiştir. Mn_3GaC 'nin 0-1 T arasındaki ΔS_M değerindeki ani artış, 0-3 ve 0-5 T aralıklarında 156.2 K civarında daha belirgin olarak görülmüştür.



Şekil 3.7 Mn_3GaC bileşiği için ΔS_M değerleri

Bu anormallik Şekil 3.8'de Mn_3GaC 'nin ΔS_M değerinin olağandışı bir manyetik alana bağımlı olmasıyla açıklanmıştır.



Şekil 3.8 Mn_3GaC bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki manyetik entropi değişimi

Düşük uygulama alanlarında ΔS_M sabitken, biraz arttıkça linear halde artmış ve uygulama alanı en yüksek olduğunda ise tekrar sabitlenmiştir. Bu bağımlılık iki şekilde açıklanmıştır;

- İndüklenmiş alandaki ani manyetizasyon değişimlerinde metamanyetik geçiş AFM=>CFM fazı şeklinde olur.
- CFM fazındaki değişmeyen manyetizasyon, çalışılan sıcaklık ve alan aralığında metamanyetik geçişe neden olabilir.

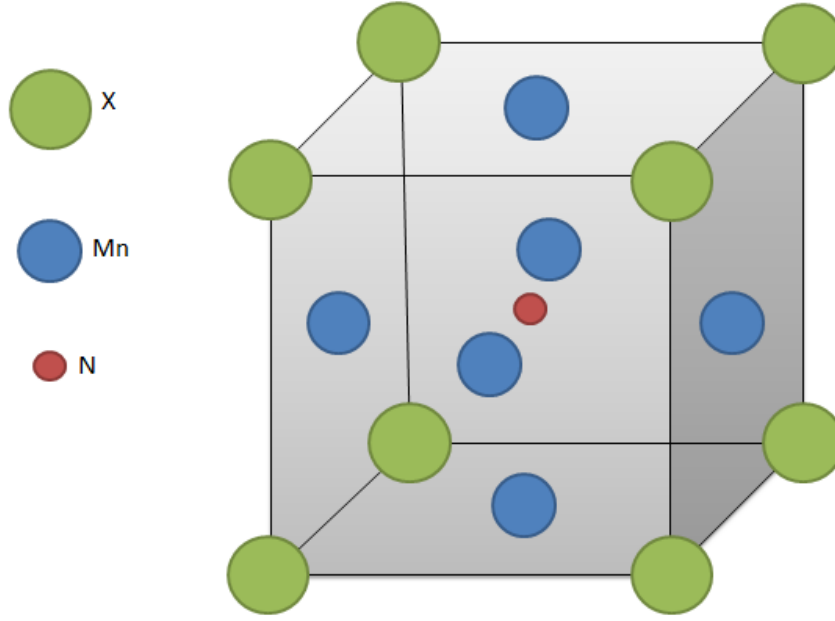
Sonuç olarak; 159 K civarında artı değerinde bir ΔS_M değişimi olmuştur. Bu değer geniş sıcaklık aralığında, düşük sıcaklık histerisisinde, tekrar elde edilebilir manyetik davranışla ve basit sentez işlemiyle oluşturulabildiğinden dolayı Mn_3GaC bileşiğini manyetik soğutucu için kullanılabilecek uygun bir aday haline getirmiştir.

3.5.2 Mangan Nitrür Sistemleri

Bu çalışmayı yaparken, ikinci sistem olarak soğutma teknolojinde kullanılmak üzere antiperovskit yapıda mangan nitrürleri kullandık. Bu malzemeyi kullanmamızın en önemli sebeplerinden bazıları oda sıcaklığında düşük NTE değerlerine sahip olması, NTE etkisinin izotropik ve histerisiz göstermemesidir. Bunun dışında ekonomik oluşu ve iyi manyetik özellikler göstermesi de üzerinde araştırma yapmamıza neden olmuştur.

3.5.2.1 Genel Tanım

Genel olarak formülleri Mn_3XN şeklindedir, X yerine 3A ve 5A grubu elementlerinden Al, Ge, Sn, Ga gibi elementler gelebilir. Antiperovskit mangan nitrürlerde, şekil 3.9’da görüldüğü üzere kübik kafes yapısında X atomları köşelere, Mn atomları yüzey merkezlerine ve N atomu ise hacim merkezine yerleşmektedir.



Şekil 3.9 Kübik mangan nitrür yapısı

Mn₃XN'de X tarafındaki metal atomları Fermi seviyesine valans elektronlarını verir. Bundan dolayı, X tarafındaki valans elektron sayısı yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri belirlemek için dominant faktördür. Bu tip bileşiklerde her zaman artan sıcaklıkla beraber manyetik geçiş olur, bu geçişte bazen büyük kafes daralmaları görülür [25].

Günümüzde yapılan bir çok çalışmada X yerine genellikle Cu ve Ge elementi katkısı kullanılmaktadır. Bu elementin kullanılmasının en önemli sebeplerinden biri yüksek NTE değerine sahip olmasıdır. Endüstride kullanılan bazı antiperovskit malzemelerin NTE değerlikli olması istenirken, bazılarının da '0' termal genleşmeli (ZTE) malzemeler olması istenir. ZTE türü malzemeler elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri pozitif termal genleşmeye sahip malzemelerle negatif termal genleşmeye sahip malzemelerin birleştirilip yeni bir malzeme elde etmektir [40].

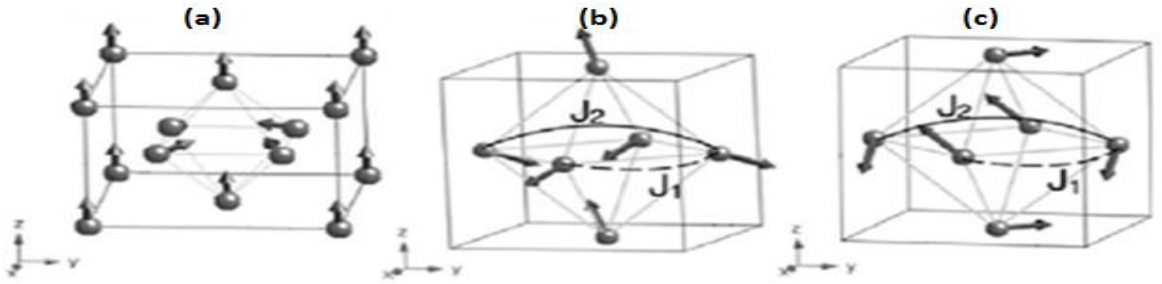
Ge elementinin pahalı olması sebebiyle, benzer NTE değerine sahip olan bileşikler elde etmek amacıyla farklı elementlerle, Ga, Sn, Zn gibi, çeşitli denemeler yapılmaktadır [2].

3.5.2.2 Mn₃CuN Bileşiğı İle Yapılan Çalışmalar

Antiperovskit Mn₃CuN bileşiğıne Ge katkısı yapıldığında yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerin incelenmesi

Takenaka ve Takagi yaptıkları çalışmada Mn₃Cu_{1-x}Ge_xN bileşiğinde MVE değeri sıcaklığa karşı genişlediğı ve bununda yüksek değerde negatif termal genleşme katsayısına ulaşmak için bir yol olduğunu görmüşlerdir [41].

Ge elementinin konsantrasyonunun değıştirilmesiyle, bu sistemde şekil 3.10'da da görülen MVE'nin 3 değışik davranışı görölmüşür. Bunlardan ilkinde, x=0'dır ve Mn₃CuN bileşiğinde TC=143 K değeri PM=>FM geçişi olmuştur ve bu geçişte yapı bozulmuş, kübikten tetragonal yapıya geçiş olmuştur. Bu geçişte, hacim değışimi gözardı edilebilecek kadar azdır. İkincide ise, x=0,15'tir ve Mn₃Cu_{0,85}Ge_{0,15}N bileşiğinde TC=100 K civarında ferromanyetik ve yapısal faz geçişi olmuştur. Burada termal genleşme değeri, sıcaklığın azalmasıyla lineer şekilde artmıştır. X değeri artmasıyla birlikte (x=0,3, 0,4, 0,5, 0,55) manyetik geçiş PM=>AFM şeklinde olmuştur ve termal genleşme olayı daha geniş sıcaklık aralıklarında gerçekleşmiştir.



Şekil 3.10 (a) Mn₃CuN (b) I^{-4g} AFM (c) I^{-5g} AFM manyetik yapıları

Bu sonuçlara bakarak, Ge katkısının yapısal bozukluklara sebep olduğu bunun da MVE ile sonuçlandığı anlaşılmıştır [42].

Likubo ve arkadaşları, Mn₃Cu_{1-x}Ge_xN üzerinde yaptıkları çalışmalarda, x=0,15 değeri yapısal değışiklik olmaksızın, PM=>AFM geçişinin olduğunu ve bu değerdeyken sıcaklık azaldıkça MVE değeri arttığını görmüşlerdir. Aynı zamanda

manyetizmayı da ölçmüşlerdir ve $x \geq 0.15$ olduğunda I-5g tipinde AFM kübik fazı olduğunu bulmuşlardır [43].

3.5.2.3 Mn_3GaN Bileşiği İle Yapılan Çalışmalar

Fruchart ve ark., Mn_3GaN bileşiğinde 298K'de manyetik geçiş olduğunu, bu sıcaklığın altında bileşiğin üçgensel antiferromanyetik (I^{-5g}) dizilimi gösterdiğini bulmuşlardır [44].

García ve diğerlerine göre, Mn_3GaN bileşiğinde manyetik geçiş üçgensel AFM=>PM şeklindedir ve 278.5 K'de gerçekleşmekteğini ayrıca entalpi, entropi, elektronik özgül ısı gibi değerlerin geçiş sıcaklığı civarında değiştiğini görmüşlerdir [45].

Aoki ve arkadaşları, $Mn_{3.07}Ga_{0.93}N$ bileşiğinin tek kristalli olduğunu ve $T_C=107K$, $T_N=270K$ 'de manyetik geçişe uğradığını görmüşlerdir [46].

3.5.2.4 Mn_3SnN Bileşiği İle Yapılan Çalışmalar

$Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ antiperovskit yapılı bileşiğinde negatif termal genleşme ve manyetik geçiş [24]

Sun ve ark., $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ antiperovskite bileşiğinde $x=0,1;0,2;0,3;0,4;0,5;0,8;1$ değerleri için çeşitli sıcaklıklarda negatif termal genleşme ve manyetik özelliklerini araştırmışlardır [25].

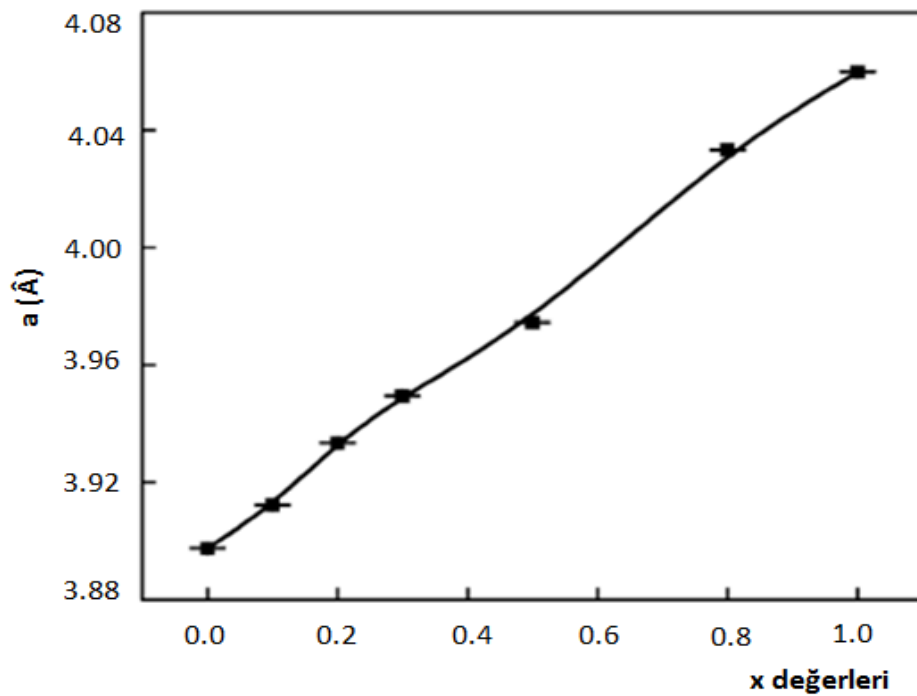
$Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ 'deki anormal termal genleşme davranışı, Zn tarafındaki valans elektronların sayısı ile bağlantılıdır ve bu etkiyi göstermek için 3 valans elektrona eşdeğer bir etki göstermesi gerekir. Bu etkiyi Zn tek başına yapamayacağı için (2 valans elektrona sahiptir), yanına başka katkı elementleri katılarak bu etki sağlanabilir. Zn ve Sn atomlarının kombinasyonu ile beraber 3 valans elektrona eşdeğer etki sağlanır. Valans elektronlarının sayısının farklı olmasından dolayı, Zn'ye Sn eklenmesi $d_{||}$ seviyesindeki elektronların pozisyonunu değiştirir ve fermi seviyesinin değişmesine yol açar. Eğer fermi enerjisi, elektronik yoğunluktan küçük yada büyük olursa, yapı geçişi 1.

yada 2. faz geçişinde olur. Eğer elektronik yoğunluğun konumunda olursa her zaman 2. geçiş görülür. Sn içeriği arttıkça Fermi seviyesi daha yüksek enerji tarafına geçer.

Anormal termal genleşme davranışını belirleyen daha başka faktörler de vardır. $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ 'de Mn atomları manyetizmadan sorumlu olan manyetik momentin yerini belirlemeyi sağlar.

Sn içeriğinin artmasıyla, $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ 'in termal genleşme davranışı (+)dan (-)ye değişir ve manyetik geçiş sıcaklığı yakınında tekrar (+)ya dönmüştür ve manyetik geçiş sıcaklığı da 185K'dan 495K'e artmıştır.

$Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ bileşiğinde kübik yapı hep devam etmiştir hiçbir zaman tetragonal bozulma eğilimi görülmemiştir. Şekil 3.13'te gösterildiği üzere kafes parametresi değerleri oda sıcaklığında x değeri arttıkça artmıştır. Bu sonuç, Zn atomunun Sn atomundan daha küçük olmasıyla tutarlıdır ve dolaylı olarak Sn atomlarının Zn atomlarının pozisyonlarına geçtiğini gösterir.



Şekil 3.11 Oda sıcaklığında $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ bileşiğinde x ile kafes parametresinin ilişkisi

Mn₃Zn_{0,8}Sn_{0,2}N'de kafes parametresinde 319K yakınlarında göze çarpan bir azalma olmuştur. 352K' de kafes parametresi minimum hale gelmiştir ve bu durumu artan sıcaklıkla beraber lineer artan değerler izlemiştir.

Bileşikteki termal genleşme davranışı incelendiğinde, Mn₃Zn_{0,9}Sn_{0,1}N'de termal genleşme T_N=220K de AFM=>PM geçişiyle görülmüş ve $\alpha = -9,39 \times 10^{-6} K^{-1}$ (160K<T<290K) bulunmuştur. Ancak, x=0,8 olduğunda termal genleşme davranışı 480K-530K aracı hariç tekrar normale dönmeye başlamıştır. Son olarak x=1 durumuna getirildiğinde ise tamamen (+) değere gelmiş ve bu değer $\alpha = 2,09 \times 10^{-5} K^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

Negatif termal genleşmeye Sn içeriğinin etkisi genel olarak açıklanmak istenirse, Sn içeriğinin artmasıyla NTE sıcaklık aralığı daha yüksek sıcaklıklara çıkmıştır ve x=0,5 olduğunda bu değer $\Delta T=50K$ 'e kadar genişlemiştir.

Son olarak bileşikteki manyetik geçiş sıcaklığı incelendiğinde, Mn₃SnN bileşiğine Sn eklenmesiyle geçiş sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara taşınır fakat aynı zamanda da AFM=>PM geçişindeki peak zayıflar. Sn içeriği x=0,8 ve x=1'e arttırılmaya devam edilirse AFM=>PM geçişi bozulur ve ortaya CAF (zorlanmış ferromanyetizma)=> PM geçişi çıkar. Bu CAF davranışı Mn-Mn mesafesinin Sn içeriğiyle artmasının AFM değişim etkileşimini azaltması sebebiyle ortaya çıkar. CAF=>PM geçişi x=0,8 de 465 K'de, x=1 de 495K' de gerçekleşir.

Sn içeriği arttıkça manyetik geçiş sıcaklığı da artar ve bu sıcaklık şu formülle hesaplanabilir:

$$\zeta = K n_v (r_{a0} + \Delta r_a) / r_a \quad (3.14)$$

ζ : Elektron konsantrasyonun boyutu

K: sabit

n_v : X atomundaki valans elektron sayısı

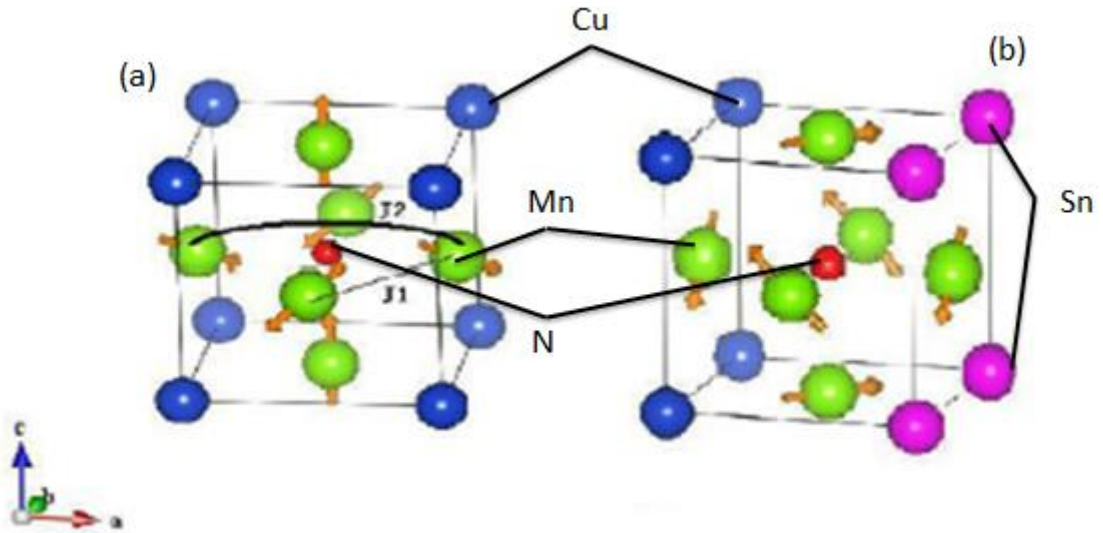
Δr_a : X elementi ve perovskit yapıdaki X'in yarıçap farkı

r_a : X elementinin atomik yarıçapı

Manyetik geçiş sıcaklığı, ζ ile orantılıdır ve X elementinin etrafındaki elektron konsantrasyonu manyetik geçiş sıcaklığının değişmesi için anahtar faktördür. Sonuç olarak bu eşitlikten yararlanarak $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ bileşiğindeki manyetik geçiş sıcaklığındaki değişimin Zn ve Sn elementlerindeki valans elektron sayısının farklı olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Negatif termal genleşme özellikli $Mn_3Cu_{1-x}Sn_xN$ bileşiğinin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesi [26]

Bu çalışmada $Mn_3Cu_{1-x}Sn_xN$ 'in $x=0$ ve $x=0,5$ iken yapısal, elektriksel, manyetik özelliklerine bakılmıştır. Bu bileşikte $x=0$ iken kristal yapı tetragonal, $x=0,5$ iken ise kübiktir. Bu şekilde kafes yapısının bozulması manyetik geçiş ve genişleyen MVE için önemli bir faktördür.



Şekil 3.12 (a) Mn_3CuN 'in hesaplanmış manyetik yapısı (b) $Mn_3Cu_{0.5}Sn_{0.5}N$ 'in I^{-5g} tipindeki antiferromanyetik yapısı

Sn eklenen örneklerde kafes parametresinde artış görülmüştür. $X=0$ iken $58,799 \text{ \AA}^3$ olan kafes parametresi, $x=0,5$ iken $60,375 \text{ \AA}^3$ olmuştur. Bunun sebebi, Sn atomunun iyon çapının Cu atomunun iyon çapından daha büyük olmasıdır.

Mn_3CuN örneğinde yapı tetragonalıdır, düşük sıcaklıklardaki FM fazında manyetik birim hücresi 6 tane Mn atomu momenti içerir ve bunlardan 4'ü ab düzlemindeki, 2 tanesi de c düzlemindeki dengeyi sağlar. Toplam moment $0,41 \mu_B$ 'dir ve yöne c düzlemindeydir. Şekil 3.12'de görülen Sn eklenen ($x=0,5$) örneklerde toplam manyetik moment neredeyse '0' dir. Aynı zamanda manyetik yapı henüz doğrulanmamıştır. Ama yapılan çalışmalarda, I^{-5g} üçgensel AFM spin diziliminin aynı zamanda kübik kristal yapının MVE için göze çarpan anahtar parametreler olduğu görülmüştür.

FM fazından Sn katkılı I^{-5g} AFM yapısına olan bağıntı Sn'nin 5p orbitali hibritleşmesiyle açıklanabilir. Cu elementi, Mn_3CuN sisteminde 4s orbitalinde serbest elektron barındırır ve Mn elementinin 3d orbitaliyle manyetik etkileşimini göz ardı edilebilir. Ancak, Sn 5p orbitali ile Mn 3d orbitali aynı N 2p orbitali ile Mn 3d orbitali gibi çift oluşturabilir. Bu çeşit p-d çiftleri etkileşimi Mn-Sn-Mn FM fazı etkilerine sebep olur ve Mn momentlerinin yönü (100) 'dır. Bu etki $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ bileşiğinde manyetik geçişe neden olur. $x>0,7$ olduğunda bileşiğin kararsız olacağı düşünülür. Fakat, Mn_3SnN bileşiğinde MVE görülmez, kübik kristale sahip değildir yada I^{-5g} manyetik yapısı yoktur. Bu bileşiğin yapısının, I^{-5g} yapısından farklı olması için birçok faktör vardır. Mn 3d-N 2p arasındaki hibritleşme nedeniyle Mn 3d band uzunluğu; sistemin davranışındaki serbest elektron sistemi için oldukça geniş hale gelir. E_F Fermi seviyesinde; Cu 4s ve N 2p hali küçüktür bu yüzden E_F çoğunlukla Mn 3d halinde olmasıyla açıklanabilir.

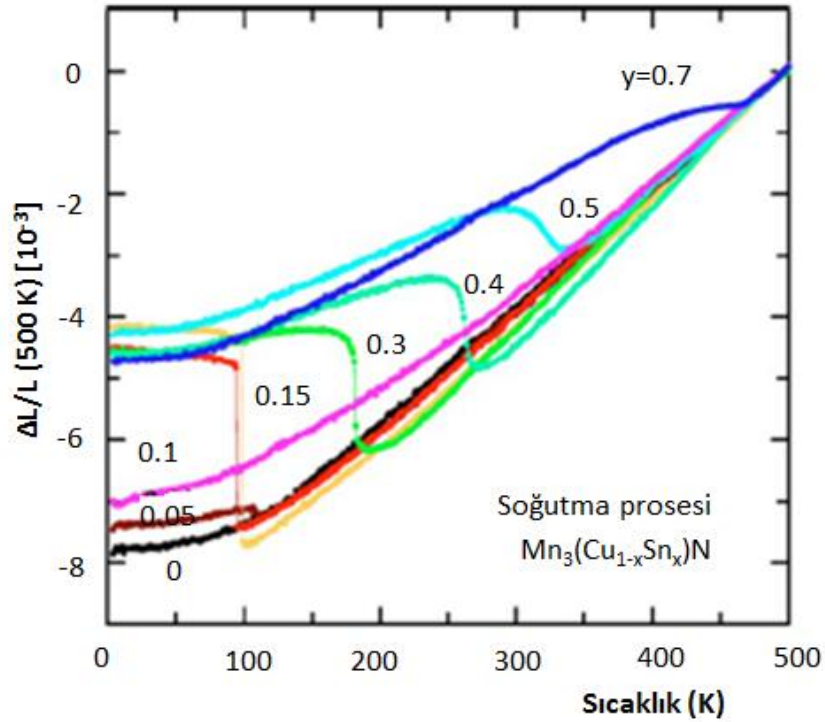
Bununla eş zamanlı olarak en yakın komşudaki Mn-Mn AFM etkileşimi I^{-5g} AFM yapısında sonlanır. Burada Mn momentleri arasındaki açı 120° 'dir.

Ge elementinin kullanılmadığı mangan nitrürlerde negatif termal genleşme:Sn katkısının etkisi [2]

Antiperovskite manganaz nitrürlerde, NTE etkisinin arttırılması Mn_3XN kısmına Ge elementinin eklenmesiyle beraber manyetik geçişteki hacim değişimini genişlettiği görülmektedir. Bu malzemelerin uygulama alanlarını daha da genişletmek için pahalı olan Ge elementi olmadan sentezleme yapılmak istenmektedir. Sn elementinin yapıya eklenmesiyle hacim değişimi, Ge elementinden daha az etkili olsa da, genişlemiştir, N kısmına ise C elementinin eklenmesiyle istenilen genişleme sağlanmıştır.

Şekil 3.13'te $Mn_3(Cu_{1-x}Sn_x)N$ için $\Delta L/L$ dataları verilmektedir. Küçük x değerleri için, yüksek sıcaklıktaki NTE değeri, Sn içeriğinden bağımsızdır. Sıcaklık yeteri kadar yükseldiğinde $\Delta L/L$ lineer olur ve eğim, sıcaklığın düşmesiyle yavaş yavaş azalır. Manyetik geçiş sıcaklığının altında $\Delta L/L$ değeri Sn katkısından oldukça etkilenir.

Kademeli olarak gerçekleşen kafes değişimi NTE için $x=0,5$ 'te geniş bir sıcaklık aralığında negatif bir eğim oluşturur. $\alpha=-28 \times 10^{-6} K^{-1}$ (296K-332K) şeklindedir. Buradaki NTE izotropiktir çünkü kübik yapı en düşük sıcaklığa kadar devam eder. Buna ilaveten, NTE histerisiz göstermez.



Şekil 3.13 $Mn_3(Cu_{1-x}Sn_x)N$ bileşiğinin soğuması esnasındaki termal genişleme grafiği

Başka bir Sn katkılı olan ($x=0,7$) bileşikte, geçiş sıcaklığı 470K ve $\Delta L/L$ 'deki sapma bu sıcaklık etrafında görülür ama α eğimi negatif hale gelmez. 470K'nın üzerinde $\alpha=21 \times 10^{-6} K^{-1}$ olur. Bu da Sn katkısının geçiş sıcaklığı üzerinde $\Delta L/L$ 'yi etkilemediğini gösterir. İlk bakışta $\Delta L/L$ 'de sapma gözükmesine rağmen; Sn katkısını azaltmaya devam ettikçe, kendiliğinden olan en düşük T-yüzeylerinde manyetik sıkışma hacmi $x>0,1$ olduktan sonra gözle görülür bir değişim gözlenmez. Ayrıca MVE; Sn katkısı $0,1<x<0,7$ arasında olduğunda zayıf hale gelmez, buna rağmen genişler.

Sn katkısıyla NTE de görülen etkiler, Ge katkısı yapıldığı zamankiyle genellikle aynı olur. Aralarındaki farklar:

- Kübik yapının yeniden oluşması için gereken minimum x değeri; Ge=0,15; Sn=0,1.
- NTE için gereken sıcaklık aralığı ΔT ; Ge=90K; Sn=40K 'dır.

MVE etkisini daha da arttırmak için N tarafına C eklenmesiyle ilgili yapılan deneylerde bileşik $Mn_3(Zn_{0,4}Sn_{0,6})(N_{0,85}C_{0,15})$ haline getirilmiştir. Bu şekilde yapılan ölçüm değeri, NTE için, $\alpha=-23 \times 10^{-6} K^{-1}$ (270K-336K $\Delta T=66K$) çıkmıştır.

NTE için gereken sıcaklığın düşmesine valans elektron sayılarının azalması sebep olur. C eklenmesi 0,15 ten 0,25 e çıktığında $\Delta L/L$ sapması iyice zayıflar ve görünmez.

Sonuç olarak hem C hem Sn kullanıldığında, geniş sıcaklık aralığına sahip bir malzeme elde edilir ve bunun sonucunda Ge gibi pahalı bir element kullanılmak zorunda kalınmaz.

Saf antiperovskite mangan nitrürlerde '0' termal genleşme [40]

Endüstride kullanılan malzemelerde bazı özelliklerin olması istenir. Genellikle tercih edilen genleşme değeri 10^{-5} 'ten 10^{-6} 'ya kadar olmasına rağmen, bazı proseslerde bu

değer aralıkları problem yaratabilir. Örnek olarak, ULSI üretimi gibi yüksek hassasiyet gerektiren üretimde nanometre skalasında doğruluk/kesinlik gerekmektedir. Bu tip proseslerde '0' termal genleşmesi olan malzemeler istenir. İzotropik '0' termal genleşme, ısı işlem ve kimyasal kompozisyonun optimize edilmesiyle bulunabilir.

'0' termal genleşme istenen bileşiklerde, sıcaklık değişiminde içindeki malzemelerden biri genişlerken, diğeri daralabilir. Bundan dolayı, arayüzde veya tane sınırında oluşan stres mikrokırılmalara neden olabilir ki bu da mekanik özelliklerde aşınmaya sebep olur. Ancak, eğer kullanılacak malzeme termal genleşmesi olmayan bir malzemedir yapıyorsa bu mikrokırılma probleminin üstesinden gelinebilir. Bu yüzden ideal haldeki saf malzemedeki ZTE istenir.

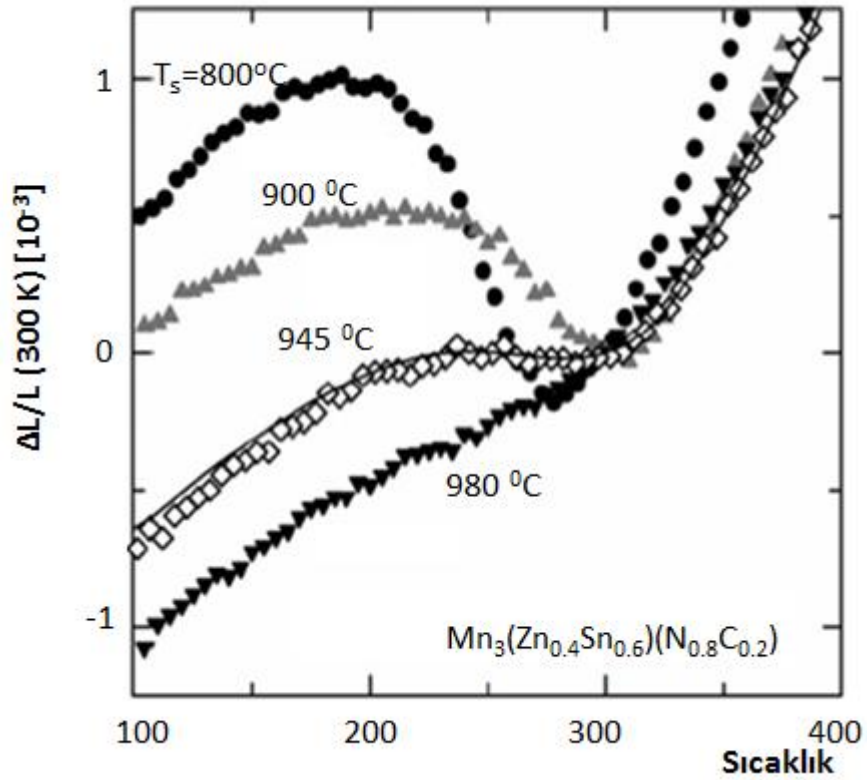
Saf haldeki ZTE için aday olabilecek malzemelerden biri yüksek NTE değerleriyle dikkat çeken antiperovskit mangan nitrürlerdir. Bu tür bileşikler, bazı bileşenlerin kısmen eklenmesi ile α 'nın negatif değerini geniş değerlikli aralıklara kadar ayarlayabilir. Burada termal genleşme ısı işlem ve kimyasal kompozisyonla ayarlanabilir ve böylece tek fazlı, geniş sıcaklık aralığına, ZTE ye sahip mangan nitrür elde edilebilir.

Bu çalışmada, denenen çeşitli bileşik kompozisyonları vardır. Bunlardan biri $Mn_3(Ga_{0,5}Ge_{0,4}Mn_{0,1})N$ 'dir. Bu bileşiğin NTE değeri $\alpha = -3 \times 10^{-6} K^{-1}$ ($T=334K$)'dir. Bu bileşiğe Ge ya da Sn ekleyerek ve de N kısmına C ekleyerek de benzer değeri elde edebilir. Sn eklenmesinin yarattığı hacim daralmasının, C eklenmesiyle modifiye edilebileceği görülmüştür.

$Mn_3(Ga_{0,5}Ge_{0,4}Mn_{0,1})(N_{0,9}C_{0,1})$ bileşiği incelendiğinde düşük bir termal genleşme görülmüştür. Burada $|\alpha| < 0,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ($T=190K-272K$) bulunmuştur. Buradan da görüldüğü üzere karbon konsantrasyonu arttıkça manyetik geçiş sıcaklığı azalmıştır, hacim daralması ise kademeli hale gelmiştir. Fakat daha fazla karbon eklendiği zaman, termal genleşme tüm sıcaklık bölgesinin üstünde pozitif hale gelmiştir. Yapılan çalışmalar saf haldeki ZTEnin bu tür mangan nitrürlerde olabileceğini desteklemiştir.

Düşük maliyetli ZTE üretmek için $\text{Mn}_3(\text{Zn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})(\text{N}_{1-x}\text{C}_x)$ üretimi, kimyasal kompozisyonu optimize ederek denenmiştir fakat kullanılan sinterlenme sıcaklığında ($T_s=800^\circ\text{C}$) termal genleşmenin azalması yetersiz olmuştur. Bunun sebebi olarak, ZTE içeren bileşiğin kabul edilen sinterleme sıcaklığına karşı sınırlı olması gösterilmiştir ve T_s ile α arasında bir bağıntı elde edilmiştir.

Şekil 3.14'te görüldüğü üzere $T_s>800^\circ\text{C}$ olduğu zaman $3 \Delta L/L$ eğimi önemli şekilde azalmıştır.



Şekil 3.14 800-980 $^\circ\text{C}$ arasında $\text{Mn}_3(\text{Zn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})(\text{N}_{0.8}\text{C}_{0.2})$ bileşiğinin termal genleşme ölçümleri

$T_s=800^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen $\text{Mn}_3(\text{Zn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})(\text{N}_{0.8}\text{C}_{0.2})$ de NTE değerleri $\alpha = -20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ($T=205\text{K}-270\text{K}$)'dir.

T_s değeri arttığı zaman, geçiş sıcaklığı artmış ve negatif eğim azalmıştır. Örneğin $T_s=945^\circ\text{C}$ olduğunda $|\alpha|<1\times10^{-6}\text{K}^{-1}$ ($T=235\text{K}-292\text{K}$)'dir.

Sinterlenme koşulları daha fazla optimize edildiğinde daha düşük termal genleşme değerleri görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklardaki sinterlemede ise NTE davranışı kaybolmuştur.

Sonuç olarak; endüstride şu anda kullanılan ZTE malzemelerine göre, saf formdaki ZTE malzemelerinin avantajlarının şunlar olduğu görülmüştür:

- Performans güvenilirliği: Saf ZTE de tek fazlı, izotropik kristal yapılı ve sıcaklık değişimine, beklenen mikrokırılmalara dayanıklı tane sınırı olan mangan nitrürler kullanılır.
- Ekonomik: Eklenen bütün elementler (Mn,Zn,Sn,N ve C) ekonomiktir ve saf formundan dolayı üretim prosesi kolaydır.
- Mekanik sertlik: Saf haldeki malzemeler karakteristik sertlik gösterir ve bu da nitrürlerin doğasında olan bir durumdur.

Mn_3GaC SİSTEMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

4.1 Mn_3SnC Bileşiğinin Hazırlanması

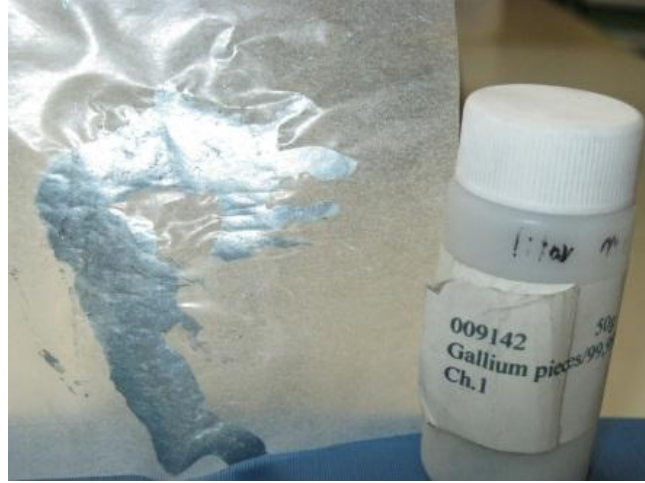
Bileşik katı faz reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Toz manganit sistemleri üretmek için kullanılan en genel üretim metodudur. Bu yöntem, diğer yöntemlere göre üretim maliyetinin az olması ve işlemin basitliği açısından avantajlar içermektedir. Bu proses 4 aşamadan oluşmaktadır.

1 – Tartım

Mn_3GaC peletini hazırlamak için, öncelikle şekil 4.1 ve şekil 4.2’de de görülen %99.9 saflıkta Mangan (Mn), Galyum(Ga) ve Grafit © tozları kullanılarak mol oranlarına göre hassas terazi ile tartılmıştır.



Şekil 4.1 Mangan tozları



Şekil 4.2 Galyum tozları

2 – Karıştırma

Tartım işlemi bittikten sonra karıştırma aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada, bilye ve pota kullanılarak, tozlar 3 saat boyunca Şekil 4.3'te gösterilen MSE teknoloji'nin karıştırma cihazı ile karıştırılıp homojen bir şekilde elde edilmiştir.



Şekil 4.3 Karıştırma cihazı

3 – Presleme

Bu işlem bittikten sonra karışım 10 mm çapındaki kalıba yerleştirilerek, Şekil 4.4'teki Mastaş presleme cihazında 50 kN'da preslenerek, şekil 4.5'teki Mn_3GaC peleti elde edilmiştir.



Şekil 4.4 Presleme cihazı



Şekil 4.5 Mn_3GaC peleti

4 – Tavlama

Elde edilen Mn_3GaC peleti 5 gün $800^{\circ}C$ 'de tavlanaştır. Tavlama öncesinde örnek, şekil 4.6'daki gibi argon atmosferi altında quartz cam içine kapatılmıştır.

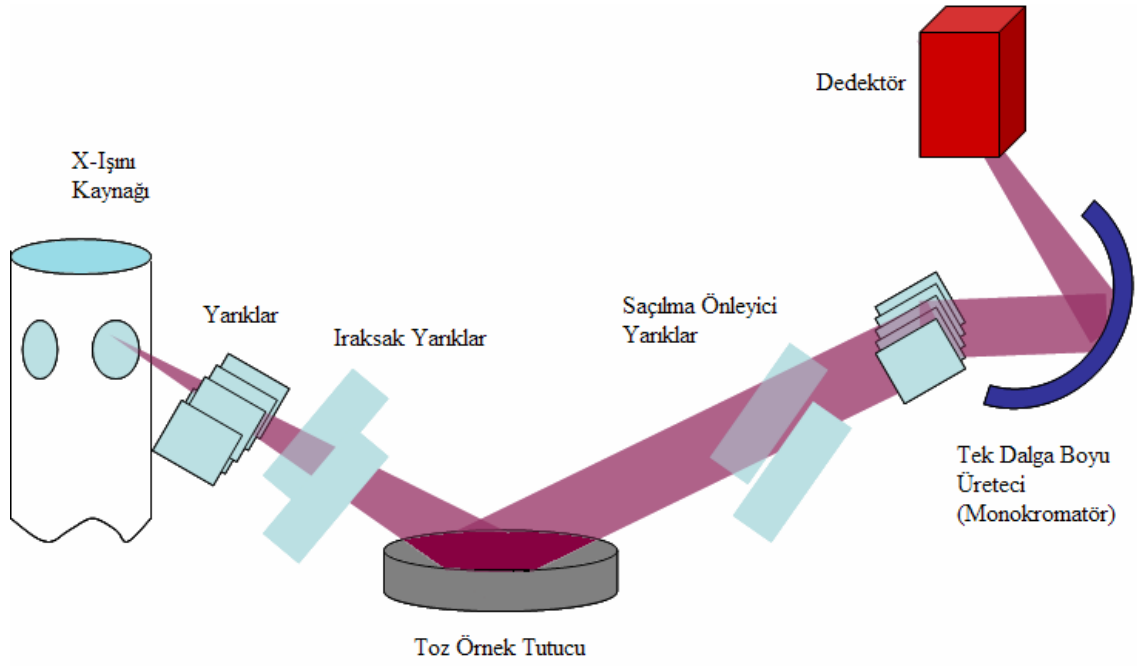


Şekil 4.6 Örneğin argon atmosferinde kapatılması

4.2 Mn_3SnC Bileşiğinin Karakterizasyonu

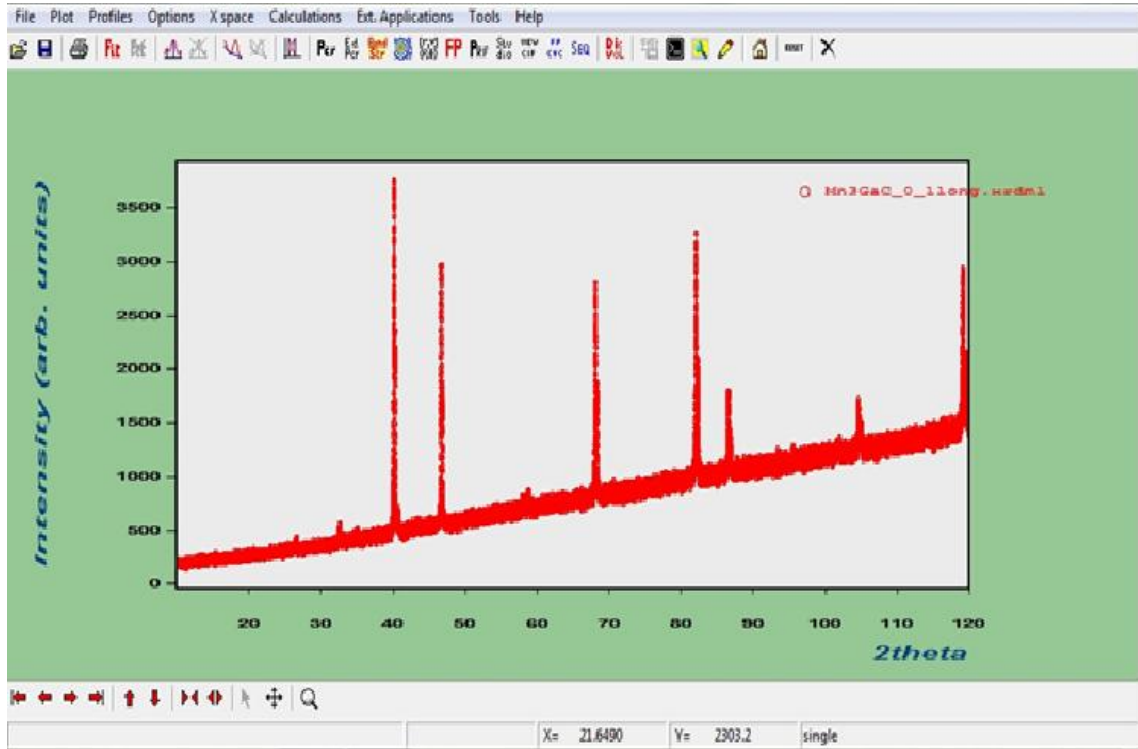
4.2.1 X-Işını Analizi

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerinin bir araya gelmesi ile oluşur. Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır [8]. Deneylerde kullanılan X-ışını kırınım cihazının geometrisi şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 Philips marka x-ışını toz kırınım metresinin geometrisi

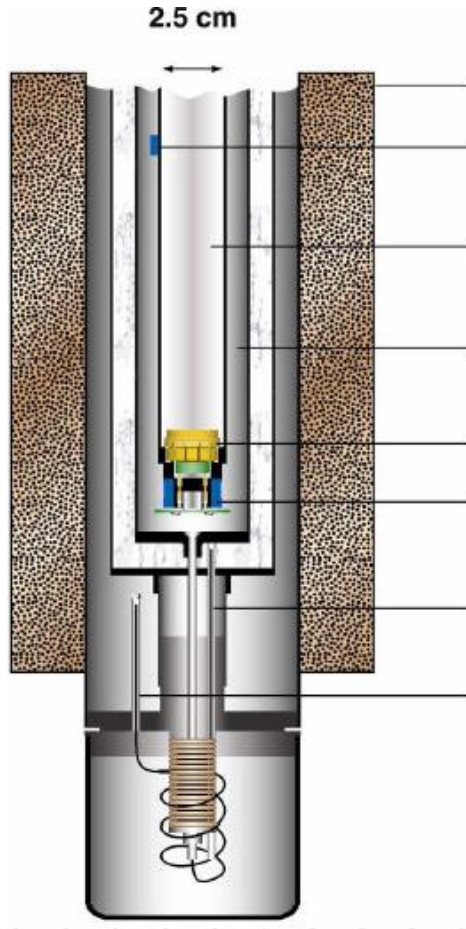
Mn_3GaC bileşiği tipik bir antiperovskite kristal yapısına sahiptir. Mn atomları yüzey merkezinde Ga atomları köşelerde, C atomu ise hacim merkezinde bulunmaktadır.



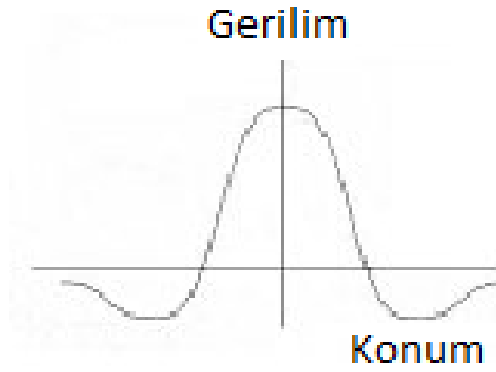
Şekil 4.8 Mn_3GaC bileşiğinin x-ışını toz kırınım deseni

4.2.1 Mıknatıslanma Ölçümleri

Mıknatıslanma ölçümlerinde Duisburg Üniversitesi Fizik bölümünde bulunan, 5 Tesla süper iletken magnete sahip SQUID (superconducting Quantum Interference Devices) kullanılmıştır (şekil 4.9). SQUID sisteminde, üstüniletken algılama kangalı içinde manyetik alanla sıcaklıkla değişimi iyi bilinen bir örnek sabit hızla hareket ettirilir. Bu hareket sonucu algılama kangalında bir elektrik akımı oluşur. Bu algılama kangalındaki elektrik akımındaki değişim örneğin manyetik momenti ile orantılıdır ve SQUID in çıkış gerilim değerinde bir değişim olur. Sonuç olarak örneğin konumuna göre indüklenen gerilim değeri SQUID tarafından ölçülür. Konuma göre ölçülen bu gerilim değerinden şekil 4.10’da görülen eğri elde edilir. Eğrinin tepe noktasındaki gerilim değeri mıknatıslanmaya eşitlenerek bir katsayı bulunur. Bu katsayı kalibrasyon katsayısı olarak ifade edilir ve diğer örnekler için elde edilen tepe noktaları bu katsayı ile çarpılarak mıknatıslanma değerleri bulunur.



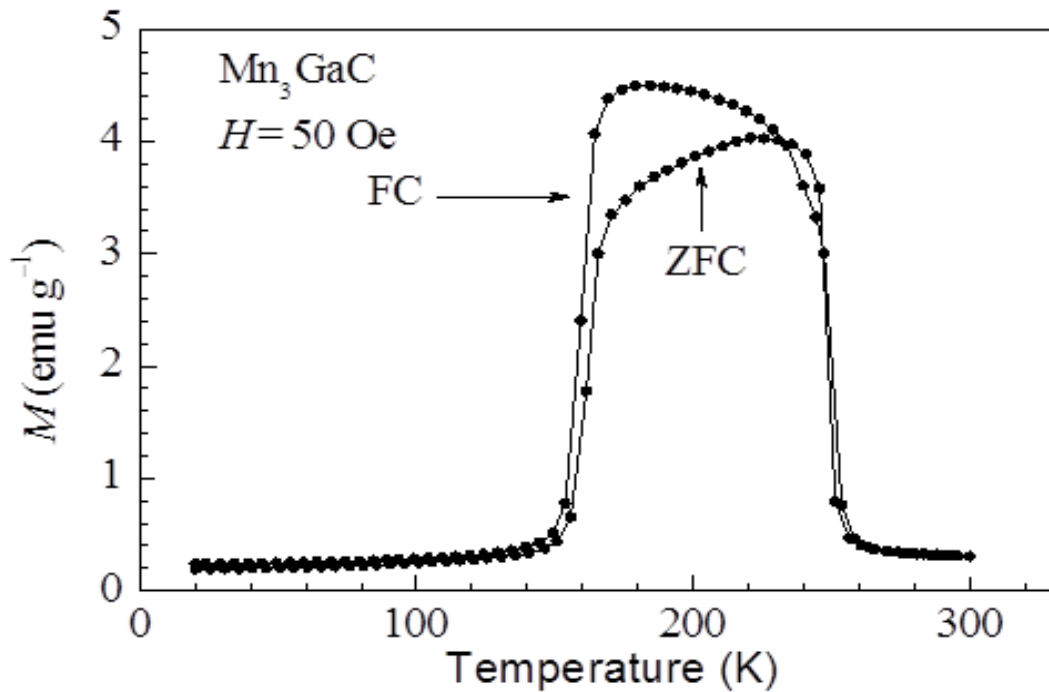
Şekil 4.9 Deneylerde kullanılan SQUID cihazı



Şekil 4.10 Gerilim – Konum Eğrisi

Sıcaklığa Bağlı Ölçüm

Mn₃GaC örneği 50 Oe'lik manyetik alanda 5K-350K aralığındaki sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri şekil 4.11'de verilmektedir. Mıknatıslanma ölçümleri alan soğutmalı (FC) ve sıfır alan soğutmalı (ZFC) biçiminde iki çevrimde ölçülmüştür. Sıfır alan soğutmalı ölçümde, dış manyetik alan uygulanmadan sistem 5K ne kadar soğutulur ve 50 Oe lik manyetik alanla 300 K ne kadar ısıtılırken mıknatıslanma değeri ölçülür. Alan soğutmalı ölçümde ise 50 Oe'lik zayıf manyetik alanla birlikte 5 K'ne kadar soğutulurken mıknatıslanma değeri ölçülür.



Şekil 4.11 Manyetizmanın sıcaklığa bağlı manyetizasyon eğrisi

Şekil 4.11’de görüldüğü üzere 180 K dolaylarında antiferromanyetik bölgeden ferromanyetik bölgeye birinci manyetik faz geçişi (T_{t1}), 180 K’den Curie sıcaklığına kadar ($T_c = 280K$) ferromanyetizma, T_c ‘den sonra paramanyetizma gözlenmiştir. Manyetizmaya katkı direkt olarak Mn atomlarından gelmektedir. düşük sıcaklıklarda Mn atomları arasındaki çiftlenim antiferromanyetiktir. $T_{t1}=180K$ ’den T_c ‘ye kadar gözlenen ferromanyetizma yine Mn atomlarının ferromanyetik çiftleniminden kaynaklanmaktadır. Bu sistemleri en ilginç kılan özelliklerinden biri manyetik hacim etkisi diğeri ise iletim elektronlarına çok hassas bir şekilde bağlı olmasıdır. İletim elektronlarındaki ufak bir değişim manyetik fazda ve faz geçiş sıcaklığında önemli ölçüde değişime neden olur.

Bilindiği gibi d elektronları ne kadar dolu ise çiftlenmemiş elektron sayısı azalır ve dolayısı ile mıknatıslanma düşer. C,B,N gibi ara yer atomları, s bandı ile d bandının içiçe geçmesine ve p bandının da bu duruma katılmasına neden olur. Dolayısı ile d orbitalindeki çiftlenmemiş elektronlara katkı geliri. Başka bir anlatımla bu sistemlerde 2p orbitali ile 3d orbitali arasında Fermi enerji seviyesi dolaylarında güçlü bir hibritleşme vardır. p bandı ne kadar dolu ise d bandını o kadar doldurur ve mıknatıslanmaya etkisini azaltır. Bu sistemlerde Ga gibi p orbitali elementleri, iletim elektronlarını sağladığından dolayı, iletim elektron sayısının değişimine göre dar bandlarının doluluğunu değiştirir. Mn_3GaC mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı ölçümlerinde, $T_{t1}- T_c$ arasındaki ferromanyetizma, Mn atomları arasındaki uygun mesafenin sağlanmasından dolayı meydana gelir. Bu ise Ga’dan kaynaklanan iletim elektronlarının ve 3d bandı ile yaptığı hibritleşmenin sonucundaki elektronik değişimin, o sıcaklık aralığında, Mn atomlarının ferromanyetik etkileşmeyi sağlayacak mesafeye ulaşmasından kaynaklandığı yorumu yapılabilir.

Normal şartlar altında düşük sıcaklıklarda sistemin hacminin küçük olması yüksek sıcaklıklarda ise büyük olması beklenir. Küçük hacimlerde (düşük sıcaklıkta) Mn - Mn mesafesi daha küçük olacağından da, çiftlenim antiferromanyetiktir. Bu sistemlerde ise düşük sıcaklıklarda hacim büyümesi gözlenir ve buna bağlı olarak çiftlenimin ferromanyetik olması beklenirken yine antiferromanyetizmaya rastlanır. Bu etkiye

manyetik hacim etkisi denir ve bu sistemlerin en can alıcı özelliğidir. Bilindiği gibi hacime etki, örgüden olduğu gibi manyetik momentlerden de gelir. Eğer manyetik momentlerin etkisi çok büyük ise düşük sıcaklıklarda örgü büzülmesine karşı manyetik momentler büyük bir itici güç uygular. Bu etki de hacim değişimine yol açar.

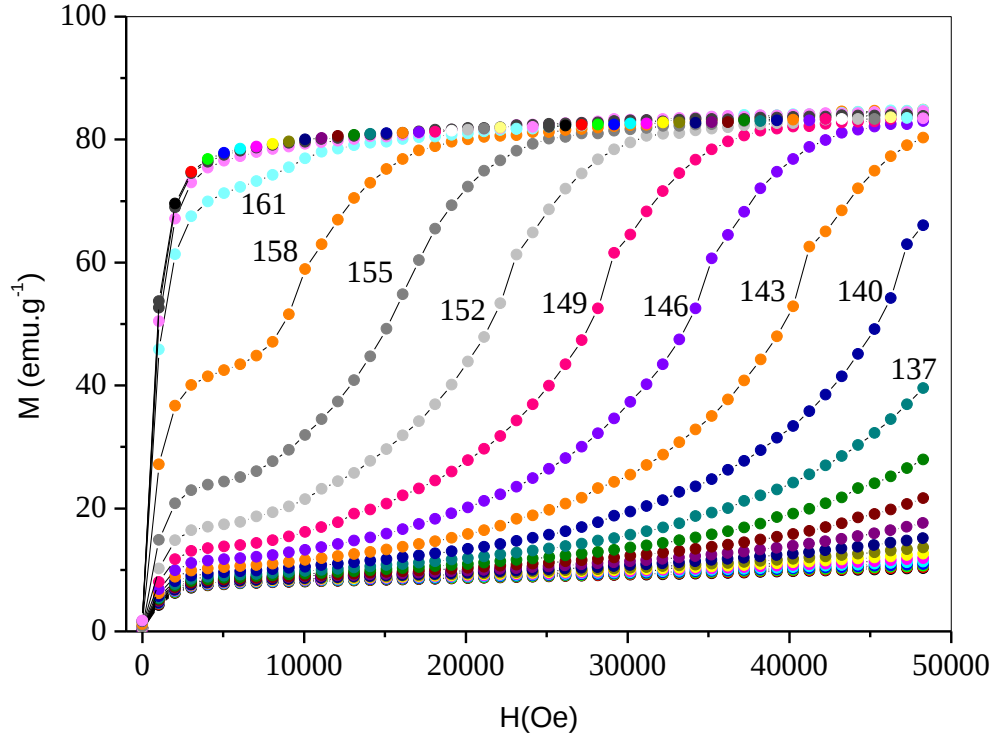
180K-280K aralığındaki ferromanyetik bölge içerisindeki ZFC - FC arasındaki yarılma 'pinning' etkisi olarak bilinir ve eğer örnek saf ferromagnet değil ise bu etki gözlenir. ferromanyetik bölgede, FC ölçümünün ZFC ölçümünden daha yüksek olmasının nedeni ise, alanlı soğutmada sistemin manyetik momentlerine tercihli bir yönelim verilmesidir. Her iki ölçümde de, faz geçiş sıcaklıklarında ani yükselişler ise beklenen bir durumdur. Spinlerin değişimi bunu gerektirir. Saf ferromagnetlerde bu yükseliş azalmadan sabit devam eder ancak karışık etkileşmelerin olduğu güçlü ferromagnet olmayan sistemlerde ise azalış gözlenir.

ZFC ve FC ölçümlerinde yapısal geçiş sıcaklığı yakınlarında(140-160 K sıcaklığı aralığında) gözlenen histerisiz birinci dereceden faz geçişi olarak adlandırılan yapısal bir faz geçişine veya değişimine işarettir.

Manyetik Histerisiz Ölçümü

Şekil 4.12'de Mn_3GaC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alana göre değişimi görülmektedir. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri, 0-5T manyetik alan aralığında, 3K adımlarla düşük ve yüksek sıcaklıklarda yapılmıştır.

M(H) eğrisinde 165 K sıcaklığında düşük manyetik alanda keskin bir artış gözlenmektedir. 5KOe dolaylarında ise doyuma gitmektedir. sıcaklık azaldıkça M(T) eğrisinde de görüldüğü gibi antiferromanyetizmaya geçiş olduğundan, alan altında da zorlamalı ferromanyetizmaya geçiş gözlenir. Yani metamagnetik geçişlere rastlanır.



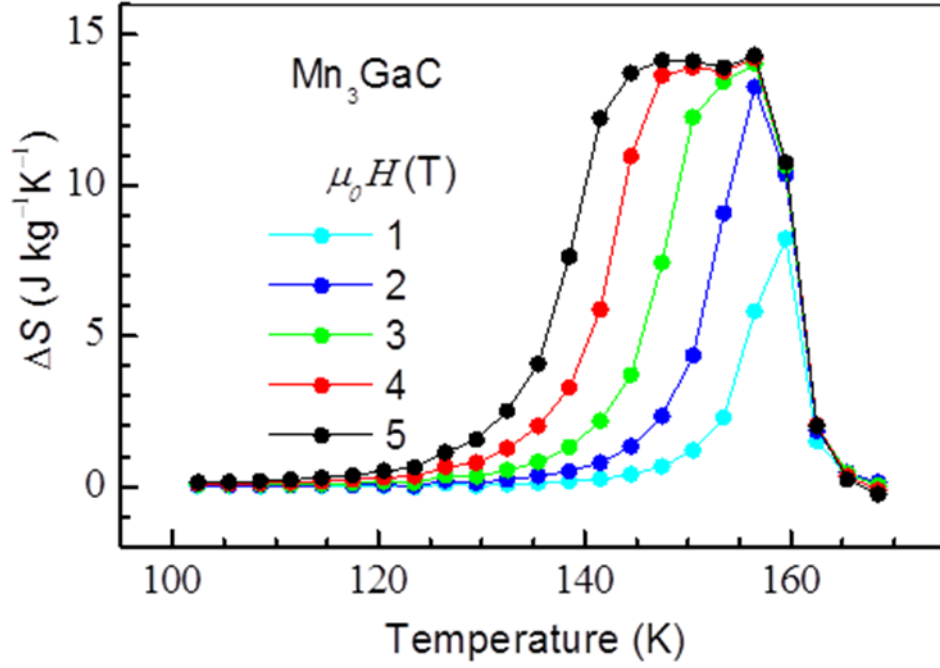
Şekil 4.12 Mn₃GaC bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki M(H) eğrileri

Manyetik Entropi Değişimi:

Denklem 5.1 kullanılarak, birinci dereceden geçişte sistemin toplam entropisi ve S değeri hesaplanmıştır. Farklı manyetik alanlarda farklı manyetik entropi değişimine rastlanır. En yüksek entropi değişimi 5T'da 14J/kg.K bulunur.

$$S(T, H) = \int_0^{T_{pt}(H)} \frac{C_H^l(T, H)}{T} dT + \int_{T_{pt}(H)}^T \frac{C_H^h(T, H)}{T} dT + \frac{\Delta E(H)}{T_{pt}(H)} \quad (5.1)$$

Burada; $C_H^l(T, H)$ ve $C_H^h(T, H)$ sırasıyla $T_{pt}(H)$ sıcaklığının altındaki ve üzerindeki kararlı fazların ısı sığalarıdır. $\Delta E(H)$ ise entalpidir. Sabit alan altında bu ısı sığalarının değerleri eşit olarak kabul edilebilir.



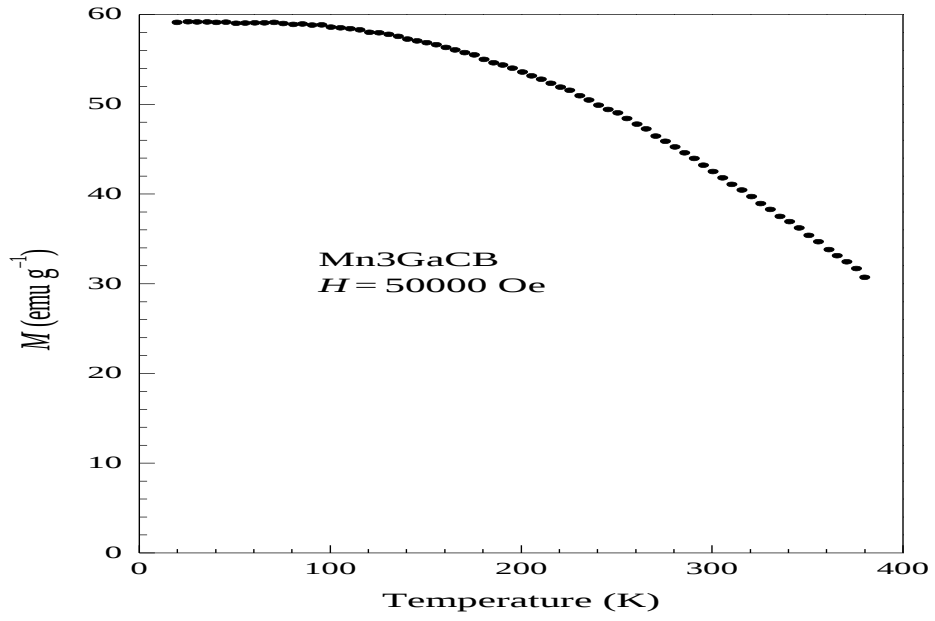
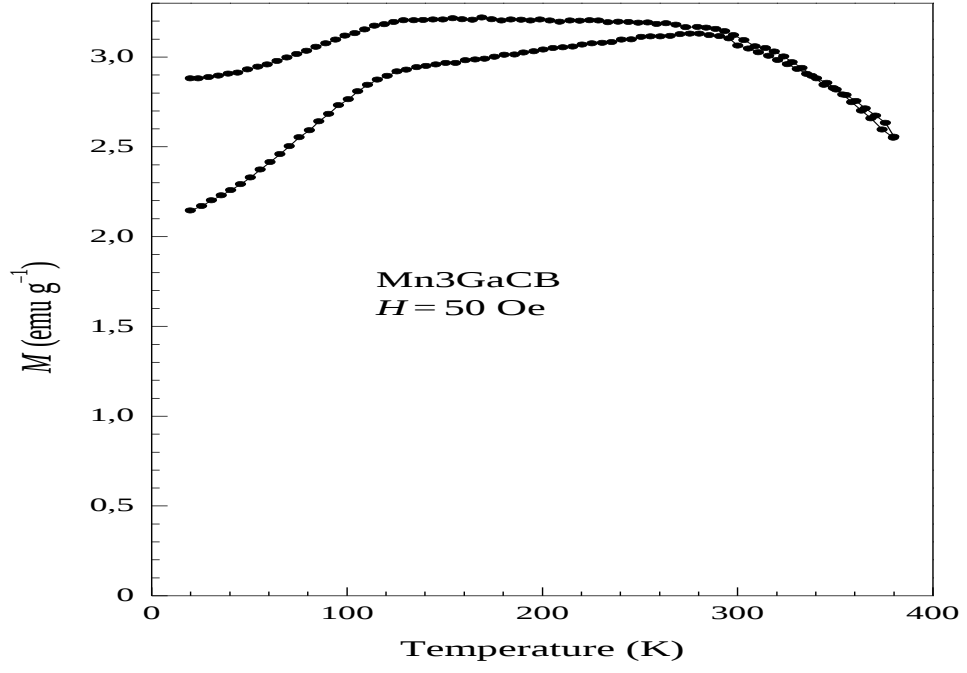
Şekil 4.13 Manyetik entropi değişimi

4.3 Mn₃GaC_{1-x}B_x Bileşiğinin Üretimi

Bileşiğin üretim aşamaları Mn₃GaC bileşiğiyle aynıdır fakat stokiometrik tartım aşamasında C atomu yerine %0.05 oranında B elementi eklenmiştir. Bu deneyin yapılmasının nedeni, bileşiğe katkı maddesi eklendiğinde manyetik özelliklerinde meydana gelebilecek değişimin görülmek istenmesidir.

4.4 Mn₃GaC_{1-x}B_x Bileşiğinin Karakterizasyonu

Mn₃GaC_{0.95}B_{0.05} bileşiğine ait, 50 Oe ve 5000 Oe'lik manyetik alanda 5K-350K aralığındaki sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri şekil 4.14'de verilmektedir. 50 Oe zayıf manyetik alanda ölçümler, FC ve ZFC biçiminde iki çevrimde ölçülmüştür. 5000 Oe'lik manyetik alandaki ölçümler ise FC biçiminde tek bir çevrimde alınmıştır.



Şekil 4.14 $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0.95}\text{B}_{0.05}$ bileşiğine ait sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, dünyada büyük önem kazanmış manyetik soğutma teknolojisine, temel teşkil manyetokalorik malzeme üzerine çalışılmıştır. Oda sıcaklığında manyetokalorik etki gösteren malzemelerde öncelikle aranan özellik, birinci dereceden faz geçişi göstermeleridir. Eğer katkılama yapılacaksa, ana bileşiğin birinci dereceden faz geçişi göstermesi gerekmektedir ve katkılama sonrası bu faz geçişi kaybedilmemelidir.

Mn₃GaC örneğinde yüksek manyetik entropi değişimi 5Teslalık manyetik alan altında 14J/kg olarak bulunmuştur. Bu entropi değişimini daha düşük manyetik alanlarda ve oda sıcaklığı dolaylarında gözlemek daha istenilen bir durumdur. Bunun için deneysel çalışmanın ikinci kısmında C yerine çok az B katkılanarak Mn₃GaC_{0.95}B_{0.05} bileşiği aynı şartlar altında üretilmiştir. Ancak mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı ölçümlerine bakıldığında, T_C sıcaklığı arttırılmış ancak birinci dereceden faz geçişi kaybolduğundan entropi değişimine bir katkı sağlanamıştır.

Çalışmaların devamlılığına verilecek öneri, birinci dereceden faz geçişini kaybetmemektir. Dolayısı ile antiferromanyetik bölgeyi arttırmak, T_C sıcaklığını oda sıcaklığına çıkartmak için katkı yapılabilecek doğru elementi seçmek gerekmektedir. Bu sistemlerde AF bölgeyi arttırmak demek hacmi arttırmak demektir. N (3p) C(2P) yerine katkılanması iyi sonuç verebilir. P-d hibritleşmesinde d bandını daha fazla dolduracak

ve çiftlenmemiş manyetik moment sayısını azaltacağından AF bölgeyi arttırabileceği düşünülebilir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Aksoy, S., (2006), $Gd_5Si_{2-y}Ge_{2-y}Ga_{2y}$ Alaşımının Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [2] Takenaka, K., Asano, K., Misawa, M. ve Takagi, H., (2008), "Negative Thermal Expansion in Ge-free Antiperovskite Manganese Nitrides: Tin Doping Effect.
- [3] Cullity, B.D., (1972), Introduction to Magnetic Materials, Second Edition, John Wiley&Sons,Inc., New Jersey.
- [4] Chikazumi, S., (1997), Physics of Ferromagnetism, Second Edition, Oxford University Press, New York.
- [5] Purcell, M.E., (1994), Elektrik ve Manyetizma Berkeley Fizik Dersleri, 2.Cilt, Bilim Yayınları, Ankara.
- [6] Scribd, Maddenin Manyetik Özellikleri, <http://www.scribd.com/doc/2673633/maddenin-manyetik-ozellikleri>, 24 Ekim 2011.
- [7] Otluoğlu Ercan, S., (2010), Oda Sıcaklığında Manyetik Soğutucularda Kullanılabilecek Halbach Kalıcı Mıknatıs Düzeni Kuramsal Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [8] Bulun, G., (2010), 3d-Geçiş Metali Ni Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve 4f-Lantanit Gd Katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [9] Texas A&M University, Manyetik Alınganlık, http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn34/tn34_4.html, 4 Temmuz 2011.
- [10] Hatch, G.P. ve Stelter, R.E., (2001), "Magnetic Design Considerations for Devices and Particles Used for Biological High-Gradient Magnetic Separation (HGMS) Systems", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 225: 262-276.
- [11] Moskowitz, B.M., (1991), Hitchhiker's Guide to Magnetism, Institute for Rock Magnetism.
- [12] Gignoux, D. ve Schlenker, M., (2005), Magnetism Materials and Applications, Springer Science, Boston.

- [13] Lezaic, M., (2009), Spintronics From GMR to Quantum Information, Lecture Notes, 40th Institute of Solid State Research Springschool, Jülich-Germany.
- [14] Jakubovics, J.P., (1994), Magnetism and Magnetic Materials, Second Edition, Maney Materials Science, Boston.
- [15] Gschneidner, K.A., Pecharsky, V.K. ve Tsokol, A.O., (2005), "Recent Developments in Magnetocaloric Materials", Reports on Progress Physics, 68:1482-1533.
- [16] Sütsever, D.S., (2010), $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$ Bileşiğinin Manyetik Özellikleri ve Manyetokalorik Etkinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
- [17] Kervan, S., (2001), İntermetalik Bileşiklerin Kristal Yapı ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [18] Petty, M.C., (2007), Molecular Electronics: From Principles to Practice, John Wiley&Sons Inc., England.
- [19] Kodama, R.H., (1999), "Magnetic Nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 200: 359-377.
- [20] Roco, M.C., Williams, R.S. ve Alivisatos, P., (2000), IWGN Workshop Report: Nanotechnology Research Directions, Kluwer Academic Publishers, Netherland.
- [21] Çömez, İ., 2007, ABO_3 Tipi Perovskit Yapıların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [22] Jardin, J.P. ve Labbe, J., (1983), "Phase Transitions and Band Structure in Metallic Perovskites (Carbides and Nitrides)", Journal of Solid State Chemistry, 46: 275-293.
- [23] Chemad, D., Maouche, D., Louail, L. Ve Maamache, M., (2010), "Ab Initio Comparative Study of The Structural Elastic and Electronic Properties of SnAMn_3 (A=N,C) Antiperovskite Cubic Compounds", Solid State Communications, 150:782-787.
- [24] IUPAC, Manyetik Geçiş, <http://old.iupac.org/goldbook/M03690.pdf>, 8 Eylül 2011.
- [25] Sun, Y., Wang, C., Wen, Y., Chu, L., Pan, H. ve Nie, M., (2010), "Negative Thermal Expansion and Magnetic Transition in Antiperovskite Structured $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ Compounds", Journal of American Chemical Society, 93: 2178-2181.
- [26] Hua, L. Ve He, J., (2010), "Structural, Electronic and Magnetic Properties of Negative Thermal Expansion Material $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ " Physica B: Condensed Matter, 406: 1222-1225.
- [27] Şale, Y., 2009, Katılarda Negatif Isısal Genleşme, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

- [28] Wang, B.S., Tong, P., Sun, Y.P., Zhu, X.B., Luo, X., Li, G., Song, W.H., Yang, Z.R. ve Dai, J.M., (2009), "Reversible Room Temperature Magnetocaloric Effect with Large Temperature Span in Antiperovskite Compounds $\text{Ga}_{1-x}\text{CMn}_{3+x}$ ($x=0, 0.06, 0.07$ and 0.08)", Journal of Applied Physics, 105:083907.
- [29] Kolat, V.S., (2007), LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [30] Yu, B.F., Gao, Q., Zhang, B., Meng, X.Z. ve Chen, Z., (2003), "Review on Research of Room Temperature Magnetic Refrigeration", International Journal of Refrigeration, 26: 622-636.
- [31] Tishin, A.M. ve Spichkin, Y.I., (2003), The Magnetocaloric Effect and Its Applications, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia.
- [32] Liu, D., Yue, M., Zhang, J., McQuenn, T.M., Lynn, J.W., Wang, Y., Chen J.L, Cava R.J, Liu, X., Altounian, Z. ve Huang, Q., (2009), "Origin and Tuning of The Magnetocaloric Effect for The Magnetic Refrigerant $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)$ ", Physical Review B, 79: 014435.
- [33] Medira, W., Hall, J., Liu, M. ve Barclay, J.A., IESVic Cryofuel Systems, <http://mech.ubc.ca/FCH2/Publications/MagneticRefrigeration.pdf>, 2 Mayıs 2011.
- [34] Miller, W., Smith, C. ve Mackenzie, K.E., (2009), "Negative Thermal Expansion : A Review, Journal of Materials Science, 44: 5441 – 5451.
- [35] Wen, Y., Wang, C., Sun, Y., Nie, M., Fang, L. ve Tian, Y., (2009), "Lattice, Magnetic and Transport Properties in Antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ Compounds", Solid State Communications, 149: 1519-1522.
- [36] Fruchart, D. ve Bertaut, E.F., (1978), "Magnetic Studies of the Metallic Perovskite Type Compounds of Manganese", Journal of the Physical Society of Japan, 44: 781-791
- [37] Chi, E.O., Kim, W.S. ve Hur, N.H., (2001), "Nearly Zero Temperature Coefficient of Resistivity in Antiperovskite Compound CuNMn_3 ", Solid State Communications, 120: 307-310.
- [38] Yu, M.H., Lewis, L.H. ve Moodenbaugh, A.R., (2003), "Large Magnetic Entropy Change in Metallic Antiperovskite Mn_3GaC ", Journal of Applied Physics, 93:12.
- [39] Konomata, T., Kikuchi, M., Kaneko, T., Kamishima, K., Bastashevich, M.I., Katori, H.A. ve Goto, T., (1997), "Field Induced Magnetic Transition of Mn_3GaC ", Solid State Communications, 101: 811-814.
- [40] Takenaka, K., ve Takagi, H., (2009), "Zero Thermal Expansion in A Pure-Form Antiperovskite Manganese Nitride", Applied Physics Letters, 94:131904.
- [41] Takenaka, K. ve Takagi, H., (2005), "Giant Negative Thermal Expansion in Ge-Doped Antiperovskite Manganese Nitrides", Applied Physics Letters, 87: 261902.
- [42] Kimura, T., Tomioka, Y., Kumai, R., Okimoto, Y. ve Tokura, Y., (1999), "Diffuse Phase Transition and Phase Separation in Cr-Doped $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$: A Relaxor Ferromagnet", Physical Review Letters, 83: 3940-3943.

- [43] Likubo, S., Kodama, K., Tekanaka, K., Takagi, H. ve Shamoto, S., (2008), "Magnetovolume Effect in $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ Related to the Magnetic Structure: Neutron Powder Diffraction Measurements", *Physical Review: B*, 77: 020409.
- [44] Fruchart, D. ve Bertaut, E.F., (1978), "Magnetic Studies of the Metallic Perovskite Type Compounds of Manganese", *Journal of the Physical Society of Japan*, 44: 781-791.
- [45] Garcia, J., Bartolome, J., Gonzalez, D., Navarro, R. ve Fruchart, D., (1983), "Thermophysical Properties of the Intermetallic Mn_3MN Perovskites I. Heat Capacity of the Manganese Nitride Mn_4N ", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 15: 465-473.
- [46] Aoki, M., Yamane, H., Shimada, M. ve Kajiwara, T., (2004), "Single Crystal Growth of Manganese Gallium Nitride Using Mn-Ga-Na Melt", *Journal of Alloys and Compounds*, 364: 280-282.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Fatma İrem YORULMAZ

Doğum Tarihi ve Yeri: 19.04.1986, Üsküdar

Yabancı Dili: İngilizce

E- Posta: iremyorulmaz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen-Matematik	Mustafa Saffet Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Kıyı Emniyeti Genel Müdürlüğü	Uluslararası İlişkiler Memuru
2007	Eczacıbaşı Zentiva Kimyasalları	Stajyer
2006	Shell&Turcas Petrol A.Ş.	Stajyer