

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ

LaFeSi ve KATKILANMIŞ LaFeSi NUMUNELERDE MANYETOKALORİK
ETKİ

Ali Onur KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

MALATYA

2010

Tezin Başlığı : LaFeSi ve KATKILANMIŞ LaFeSi NUMUNELERDE
MANYETOKALORİK ETKİ

Tezi Hazırlayan : Ali Onur KAYA

Sınav Tarihi : 05.07.2010

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Doç. Dr. Hüseyin GENCER

Prof. Dr. Selçuk ATALAY

Yard.Doç. Dr. Veli Serkan KOLAT

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

Onur Sözü

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**LaFeSi ve Katkılanmış LaFeSi Numunelerde Manyetokalorik Etki**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dūřecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ali Onur KAYA

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

LaFeSi ve Katkılanmış LaFeSi Numunelerde Manyetokalorik Etki

Ali Onur KAYA

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

(xiii+90)

2010

Danışman: Prof. Dr. Selçuk ATALAY

Modern toplum soğutuculara bağlıdır. Manyetik soğutucular mevcut soğutucu sistemlere göre bazı avantajlara sahiptirler. Bu sistemlerde zararlı gazlar yoktur, kolay şekilde üretilebilirler ve manyetik soğutma işleminde daha az gürültü olmaktadır. Manyetokalorik etki (MCE) ile ilgili bir çok çalışma olup bir çok malzemenin manyetokalorik özellikleri incelenmektedir. Bu nedenle biz çok yüksek MCE gösteren LaFeSi numunelerin MCE özelliklerini bu tez kapsamında araştırdık.

Bu çalışmada, LaFeSi, LaFeSiH, LaFeCoSi alaşımları ark-eritme metodu ile üretildi daha sonra bunlar farklı sıcaklıklarda ve sürelerde ısı işleme tabi tutuldu. Isıl işlem süresi 20-50 günden 20-30 dakikalık bir süreye düşürüldü. Yapılan çalışmalarda LaFe_{11.4}Si_{1.6} numunesinin Curie sıcaklığının 193 K olduğu ve bu sıcaklık civarında manyetik entropi değişiminin 5 T lık manyetik alan değişiminde 22.7 J/kg K olduğu ölçülmüştür. Hemen hemen katkılanan tüm elementler LaFeSi numunesinin Curie sıcaklığını arttırıcı yönde bir etkide bulunduğu gözlenmiştir, fakat katkılanan bazı elementlerin yapıda safsızlık fazının oluşmasını sağladığı bununda manyetik entropi

değişimini azalttığı bulunmuştur. Bunlara ek olarak H katkılanmasının Curie sıcaklığını arttırdığı ve manyetik entropi değişimini de fazla değiştirmedığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik etki; Manyetik Entropi, Manyetik Malzemeler; LaFeSi.

ABSTRACT

Ms.c. Thesis

Magnetocaloric Effect Of LaFeSi and Additive LaFeSi Sample

Ali Onur KAYA

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied sciences

Department of Physics

(xiii+90)

2010

Supervisor: Prof.Dr. Selçuk ATALAY

Modern society relies on readily available refrigeration. Magnetic refrigeration has some advantages compared with the existing refrigeration methods. There are no harmful gasses involved, it can be built more easily and magnetic refrigeration methods have less noise in the working process. There has been an upsurge in the magnetocaloric effect (MCE) and many materials have been studied for their MCE properties. In this thesis, we have therefore investigated LaFeSi alloys which show very high MCE.

In this study, LaFeSi, LaFeSiH, LaFeCoSi, alloys were produced successfully using arc-melting method, then sample were annealed at various temperatures and times. The annealing time was shortened from 20-50 days to 20-30 minutes. It was found that LaFe_{11.4}Si_{1.6} sample has a Curie temperature of 193 K and magnetic entropy change of 22.7 J/kg K at 5 T magnetic field around Curie temperature. Nearly all doping elements improved the Curie temperature of LaFeSi sample, but some of doping elements also led to formation of some impurities, which caused a large decrease in the magnitude of magnetic entropy change.

It was also found that H doping increases Curie temperature and magnitude of magnetic entropy does not change significantly.

Keywords: Magnetocaloric effect; Magnetic entropy; Magnetic Materials; LaFeSi.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında çok değerli yardım ve desteklerini esirgemedi beni yönlendiren tez yöneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a;

Deneysel çalışmalarına getirdiği teorik açılımlar, sorularım karşısında gösterdiği sabır ve içten desteklerinden dolayı Bölümümüz Öğretim Üyelerinden. Doç. Dr. Hüseyin GENCER'e;

Yine her fırsatta yardım ve desteklerinden dolayı Bölümümüz Öğretim Üyelerinden Yard.Doç.Dr.Veli Serkan KOLAT, Yard. Doç.Dr. Tekin İZGİ ve Yard. Doç.Dr. Nevzat BAYRI'ya;

Gerek tez çalışmam sırasında gerekse özel yaşantımda gösterdiği içtenlik ve samimiyetten dolayı değerli dostum sevgili kardeşim Vedat YAĞMUR ve Alper FİDAN'a;

Katkılarından dolayı TÜBİTAK ve İnönü Üniversitesi Araştırma Fonuna;

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmam boyunca da benden desteklerini esirgemeyen, yanımda varlıklarını hissettiğim ve güç aldığım AİLEME özellikle de ablam Alev KAYA'ya;

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Özet.....	i
Abstract.....	iv
Teşekkür.....	v
İçindekiler.....	vi
Şekiller Dizini.....	viii
Tablolar izini.....	xii
Semboller.....	xiii
1. GİRİŞ.....	i
1.1. Tezin Amacı.....	1
1.2. Tezin Ana Hatları.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Manyetokalorik Etki.....	5
2.1.1 Adyabatik Manyetik Alan Uygulanması.....	7
2.1.2 İzomanyetik Entalpi Transferi.....	8
2.1.3 Adyabatik Demanyetizasyon.....	8
2.2. Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği.....	9
2.3. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi.....	13
2.3.1. Doğrudan Ölçümler.....	13
2.3.1.1. Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler.....	13
2.3.1.2. Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler.....	14
2.3.2. Dolaylı Ölçümler.....	14
2.3.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri.....	14
2.4. Isı Kapasitesi Ölçümleri.....	15
2.4. Manyetik Soğutma.....	16
2.4.1 Brown Manyetik Soğutma Sistemi.....	17
3. Materyal ve Yöntemler.....	19
3.1 Metalik LaFeSi Alaşımları.....	19
3.2. Yapıya Uygulanan Katkılama İşlemi.....	25
3.2.1. Lantan Yerine Katkılamalar.....	25
3.2.1.1. Nd Katkılama İşlemi.....	25
3.2.1.2. Ce Katkılama.....	26
3.2.1.3. Er Katkılama.....	27
3.2.1.4. Gd Katkılama.....	28

3.2.2. Demir Yerine Katkılamalar.....	29
3.2.2.1. Co Katkılama.....	29
3.2.2.2. Mn Katkılama.....	31
3.2.3. Hidrojen Katkılama.....	32
3.3. Yöntem.....	34
3.3.1. Örneklerin Hazırlanışı ve Isıl İşlemler.....	34
Şekil 3.24. Metalik Numunelerin Üretim Süreçlerinin Şematik Gösterimi.....	37
3.3.2 Termal Metod Yöntemi İle Hidrojen Katkılama.....	37
3.3.3 X-Işınları Kırınım Ölçümleri.....	38
3.3.4. Sem-Edx Ölçümleri.....	38
3.3.5. Manyetik Ölçümler.....	39
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	40
4.1. LaFe _{11,4} Si _{1,6} Alaşımlarda Isıl İşlem Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi.....	40
4.1.1. Giriş.....	40
4.1.2. Deneysel Ölçümler Ve Sonuçlar.....	41
4.2. LaFe _{13-x} Si _x (x=1.6, 1.9 ve 2.2) Alaşımlarda Si Konsantrasyonunun Etkisi.....	51
4.3. LaFe _{11,4} Si _{1,6} Numunesine Hidrojen Katkılanmasının Etkisi.....	70
4.4. LaFe _{11,4-x} Co _x Si _{1,6} (x=0.2; 0.4 ve 0.6) Numunelerde Manyetokalorik Etki.....	78
5. SONUÇ VE YORUM.....	82
6. KAYNAKLAR.....	85
7. EKLER.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nazn ₁₃ 'ün Kristal Yapısı.....	2
Şekil 2.1. Manyetik Malzemeye Uygulanan Alan İle O Malzemenin Sıcaklığında Meydana Gelen Değişim.....	6
Şekil 2.2. Manyetokalorik Etki Olayındaki Süreçlerin Gösterimi	7
Şekil 2.3. Entropi-Sıcaklık Değişiminin Manyetik Alana Bağlılığını Gösteren S-T Eğrisi.....	8
Şekil 2.4. Ferromanyetik Bir Malzemenin Manyetokalorik Etkisinin (ΔT_{ad} Ve ΔS_m) ve Manyetizasyonunun Sıcaklığa Bağlılığı.....	12
Şekil 2.5. Manyetik Entropi Değişiminin (ΔS_m) M-H Eğrileri Arasında Kalan Alandan Hesabı	15
Şekil 2.6. Manyetik Ericsson Çevrimi.....	18
Şekil 2.7. Ericsson Tipi Bir Çevrime Sahip Brown Manyetik Soğutma Sisteminin Şematik Gösterimi.....	18
Şekil 3.1. Nazn ₁₃ 'ün Kristal Yapısı.....	19
Şekil 3.2. La(Fe _{1-x} Si _x) ₁₃ 'Ün Kristal Yapısı.....	20
Şekil 3.3. La(Fe _{13-x} Si _x) Bileşiminin Farklı Sıcaklıklarda (a) x=1,6 (b) x=2,0 ve (c) x=2,6'daki Mössbauer Spektroskopisi	21
Şekil 3.4. La(Fe _{13-x} Si _x) Bileşiminin (a) x=1,6 (b) x=2,0 ve (c) =2,6 X-Ray Spektroskopisi.....	21
Şekil 3.5. La(Fe _{13-x} Si _x) Bileşiminde Değişen Fe-Fe Uzaklığının Geçiş Sıcaklığına Etkisi.....	22
Şekil 3.6. La(Fe _{13-x} Si _x)'ın x=2.4 , x=2.6 ve x=2.8'deki M-T Eğrileri.....	23
Şekil 3.7. Curie Sıcaklığı ve Entropinin, x(Silisyum Oranı) Değişkenine Göre Değişimi.....	24
Şekil 3.8. 0.1T'lik Manyetik Alan Altında La _{1-y} Nd _y (Fe _{11.44} Si _{1.56}) Bileşiminin (a) Manyetizasyon- Sıcaklık Eğrileri (b) Değişen y Değerleri İçin Geçiş Sıcaklıkları.....	25
Şekil 3.9. (La _{1-z} Ce _z)(Fe _{0.88} Si _{0.12}) ₁₃ Bileşiminin 0 ≤ z ≤ 0.3 İçin Manyetizasyona Karşılık Sıcaklık Grafiği	26
Şekil 3.10. (La _{1-z} Ce _z)(Fe _{0.88} Si _{0.12}) ₁₃ Bileşiminin 0 ≤ z ≤ 0.3 İçin Örgü Parametreleri....	26
Şekil 3.11. 0.1 T Manyetik Alan Altında (La _{1-x} Er _x)(Fe _{11.44} Si _{1.56})'nin Manyetizasyona Karşı Sıcaklık Eğrileri.....	27
Şekil 3.12. La _{0.8} Gd _{0.2} Fe _{11.6} Si _{1.6} Bileşiminin Manyetizasyon-Sıcaklık Eğrisi.....	28
Şekil 3.13. La _{0.8} Gd _{0.2} Fe _{11.6} Si _{1.6} Bileşiminin Entropi Değişimi-Sıcaklık Grafiği.....	28
Şekil 3.14. La(Fe _{1-z} Co _z) _{11.4} Si _{1.6} 'nin Arrot Plot Eğrileri.....	29
Şekil 3.15. LaFe _{11.7-x} Co _x Si _{1.3} Bileşiminin 0.1 Teslalık Manyetik Alan Altındaki Manyetizasyon – Sıcaklık Grafiği.....	30
Şekil 3.16. 0.01 T'lik Bir Manyetik Alan Altında M-T Grafiği.....	31

Şekil 3.17. Curie Sıcaklığının Hidrojen Oranına Bağlılığı.....	32
Şekil 3.18. Adyabatik Sıcaklık Değişimi Ve Entropi Değişiminin Hidrojen Oranına Bağlılığı.....	33
Şekil 3.19. Glove Box Sistemi.....	35
Şekil 3.20. Arc-Melting Sistemi.....	35
Şekil 3.21. Numunenin Havası Boşaltılmış Kuvars Cam Tüp İçerisine Alınma İşlemi.	36
Şekil 3.22. Isıl İşlem Fırını.....	36
Şekil 3.24. Metalik Numunelerin Üretim Süreçlerinin Şematik Gösterimi.....	37
Şekil 3.25. Basınç Sistemi ve Reaktör Kabı.....	37
Şekil 3.27. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Sisteminin Şematik Gösterimi....	39
Şekil 4.1. Farklı Sıcaklıklarda Isıl İşleme Tabi Tutulan $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Numunelerinin M-T Eğrileri.....	42
Şekil 4.2. Farklı Sıcaklıklarda Isıl İşleme Tabi Tutulan $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Numunelerinin M-H ve Entropi Eğrileri.....	43
Şekil 4.3. Farklı Sıcaklıklarda Isıl İşleme Tabi Tutulan $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Numunelerinin X- Işınları Spektrumu.....	44
Şekil 4.4. $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Alaşımının 5 Dakika İle 7200 Dakika Arasında Isıl İşleme Tabi Tutulmuş Örnekleri İle Isıl İşleme Tabi Tutulmamış (As-Cast) Numunenin X-Işını Difraksiyonunu.....	45
Şekil 4.5. 1473 K 'de Isıl İşleme Tabi Tutulan $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Alaşımının DTA Eğrisi.	46
Şekil 4.6. 1473 K 'de Sırası İle 5, 10, 30 Ve 60 Dakika Isıl İşleme Tabi Tutulan $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Alaşımının Sem Fotoğrafları.....	47
Şekil 4.7. 1473 K 'de 30 Dakika Isıl İşleme Tabi Tutulmuş $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Alaşımının 0.1 T Manyetik Alan Altında Manyetizasyonun Sıcaklıkla Değişimi.....	48
Şekil 4.8. 1473 K 'de 30 Dakika Isıl İşleme Tabi Tutulmuş $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Alaşımı İçin Farklı Sıcaklıklarda Manyetizasyonun Manyetik Alanla Değişimi.....	49
Şekil 4.9. 1473 K 'de 30 Dakika Isıl İşleme Tabi Tutulmuş $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Alaşımı İçin Arrot Çizimleri.....	49
Şekil 4.10. 473 K 'de 60 Dakika Isıl İşleme Tabi Tutulmuş $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Alaşımı İçin Değişik Manyetik Alanlarda Manyetik Entropi Değişimi.....	50
Şekil 4.12. Isıl İşlem Uygulanmış $LaFe_{13-x}Si_x$ Alaşımının ($x = 1.6$) X-Işını Spektrumları. Alt Şekildeki Yayvan Bombe Numune Tutucudan Kaynaklanmaktadır.....	52
Şekil 4.13. $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ Numunelerinin Sem ve Edx Sonuçları,a) Arc-Melted Sonra Melt-Quenched Numune,b) Arc-Melted + Melt-Quenched Sonra 1050 °C 1 Saat Isıtılmış Numune,c) Arc-Melted Numune, d) Edx Sonuçları.....	53
Şekil 4.14. $LaFe_{11.1}Si_{1.9}$ Numunelerinin Semsonuçları,a) Arc-Melted Sonra Melt-Quenched Numune,b) Arc-Melted + Melt-Quenched Sonra 1050 °C 1 Saat Isıtılmış Numune.....	54
Şekil 4.15. $LaFe_{10.8}Si_{2.2}$ Numunelerinin Sem Sonuçları, a) Arc-Melted Sonra Melt-Quenched Numune,b) Arc-Melted + Melt-Quenched Sonra 1050 °C 1 Saat Isıtılmış Numune.....	54

Şekil 4.16. LaFe _{11.4} Si _{1.6} , LaFe _{11.1} Si _{1.9} ve LaFe _{10.8} Si _{2.2} Numunelerinin Manyetizasyon Değerinin Sıcaklıkla Değişimi. En Altındaki Şekil H=1t Altındaki Eğrileri Bir Arada Göstermek Amacı İle Tekrar Çizilmiştir.....	57
Şekil 4.17. LaFe _{13-x} Si _x Alaşımının Manyetizasyonunun Değişik Sıcaklıklarda Manyetik Alanla Değişimi a) LaFe _{11.4} Si _{1.6} ,b) LaFe _{11.1} Si _{1.9} ,c) LaFe _{10.8} Si _{2.2}	58
Şekil 4.18. x Değerine Bağlı Olarak B Katsayısının Hesaplanması.....	61
Şekil 4.19. Tc Ve J Nin Si Oranına (x) Göre Değişimi.....	62
Şekil 4.20. LaFe _{13-x} Si _x Alaşımının Değişik Manyetik Alanlarda Manyetik Entropi Değişimi. a) LaFe _{11.4} Si _{1.6} , b) LaFe _{11.1} Si _{1.9} ve c) LaFe _{10.8} Si _{2.2}	64
Şekil 4.21. LaFe _{13-x} Si _x Alaşımının x = 1.6, 1.9 v e 2.2 için H = 6 T Manyetik Alanda Entropi Değişimi.....	64
Şekil 4.22. LaFe _{13-x} Si _x Alaşımında Curie Sıcaklığı, ΔS Entropi Değişimi ve Örgü Parametresinin Si Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi.....	66
Şekil 4.23. LaFe _{13-x} Si _x Alaşımı İçin Değişik Sıcaklıklarda Arrott Çizimleri.....	68
Şekil 4.24. Arc-Meltden Sonra Isıl İşlem Uygulanarak Üretilmiş LaFe _{11.4} Si _{1.6} Numunesinin Manyetik Entropi Değişimi.....	69
Şekil 4.25. LaFe _{11.4} Si _{1.6} Numunesinin H=0, 1 ve 3 T'lık Manyetik Alan Altında Isı Kapasitesi Ölçümleri.....	69
Şekil 4.26. LaFe _{11.4} Si _{1.6} Numunesinin Isı Sığası ve Adiyabatik Sıcaklık Değişimi.....	70
Şekil 4.27. Arc-Melting İşlemiyle Üretilen Numunelerin Resimleri.....	71
Şekil 4.28. LaFe _{11.4} Si _{1.6} ve LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunelerinin X-Işınları Spektrumu...	71
Şekil 4.29. LaFe _{11.4} Si _{1.6} ve LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunelerinin Manyetizasyon-Sıcaklık Eğrisi.....	72
Şekil 4.30. 280 °C'de 3 Gün Isıl İşleme Tabi Tutulmuş LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunesinin Yani LaFe _{11.4} Si _{1.6} H ₁ Numunesinin Manyetizasyonunun Sıcaklıkla Değişimi.....	74
Şekil 4.31. 280 °C'de 3 Gün Isıl İşleme Tabi Tutulmuş LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunesinin Manyetizasyonunun Manyetik Alanla Değişimi.....	74
Şekil 4.32. 280 °C'de 3 Gün Isıl İşleme Tabi Tutulmuş LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunesinin Yani LaFe _{11.4} Si _{1.6} H ₁ Numunesinin Değişik Manyetik Alanlarda Entropi Değişimi.....	75
Şekil 4.33. 280 °C'e 4 Gün Isıl İşleme Tabi Tutulmuş LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunesinin Yani LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{0.83} Numunesinin Manyetizasyonunun a) Sıcaklıkla b) Manyetik Alanla Değişimi.....	75
Şekil 4.34. 280 °C'de 4 Gün Isıl İşleme Tabi Tutulmuş LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunesinin Yani LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{0.83} Numunesinin Değişik Manyetik Alanlarda Entropi Değişimi	76
Şekil 4.35. 280 °C'de 8 Gün Isıl İşleme Tabi Tutulmuş LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunesinin Manyetizasyonunun Manyetik Alanla Değişimi.....	76
Şekil 4.36. 280 °C'de 8 Gün Isıl İşleme Tabi Tutulmuş LaFe _{11.4} Si _{1.6} H _{1.98} Numunesinin Değişik Alanlarda Entropi Değişimi.....	77

Şekil 4.37. Curie Sıcaklığının Hidrojen Miktarı İle Değişimi.....	77
Şekil 4.38. $\text{LaFe}_{11.4-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.6}$ ($x=0.2; 0.4$ ve 0.6) Numunelerinin X-Işınları Kırınım Spektrumları.....	78
Şekil 4.39. $\text{LaFe}_{11.4-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.6}$ ($x=0.2$ (a,b); 0.4 (c,d) ve 0.6 (e,f)) Numunelerinin İzotermal Manyetizasyon (M-H) ve Manyetik Entropi Değişimi (ΔS_m) Eğrileri.....	79
Şekil 4.40. $\text{LaFe}_{11}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.6}$ Numunesinin Isı Sığası Ölçümleri.....	81
Şekil 4.41. $\text{LaFe}_{11}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.6}$ Numunesinin 1 ve 3 T'lık Manyetik Alan Değişimi Altında Adiyabatik Sıcaklık Değişimleri.....	81

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.2.1. Kobalt katkılı bazı bileşimlerin bileşimlerin örgü sabitleri, Curie sıcaklıkları, max entropi değişimleri, yoğunlukları ve rölatif soğutma güçleri.....	32
Tablo 5.1. $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımı için hesaplanan efektif manyetik momentler.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔS_M	Manyetik entropi değişimi
ΔS_{Mmak}	Maksimum manyetik entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adiyabatik sıcaklık değişimi
ΔT_{admak}	Maksimum adiyabatik sıcaklık değişimi
T	Sıcaklık
T_c	Curie sıcaklığı
δQ	Isı miktarındaki değişim
k_B	Boltzmann sabiti
μ_B	Bohr manyetonu
H	Uygulanan dış manyetik alan
M	Manyetizasyon
M_s	Doyum manyetizasyonu
C	Isı sığası
C_D	Örgü ısı sığası (Debye ısı sığası)
C_M	Manyetik ısı sığası
g	Lande faktörü
N	Birim kütle başına atom sayısı
N_s	Birim kütle başına spin sayısı
L	Yörünge açısal momentumu
S	Spin açısal momentumu
J	Toplam açısal momentum
μ	Manyetik moment
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
MCE	Manyetokalorik etki
RCP	Görelî soğutma gücü
VSM	Titreşen numune manyetometresi
ΔS_M	Manyetik entropi değişimi

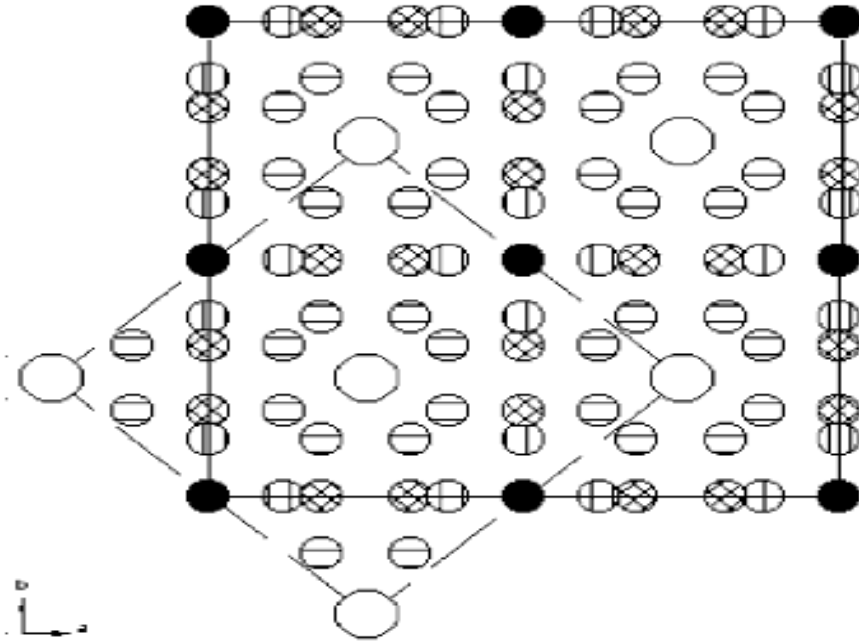
1.GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Geçmişte, manyetik materyallerin manyetik soğutma teknolojisinde kullanılmaya başlaması ile bu materyallerin manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar dikkat çekmeye başlamıştır [1]. Manyetik soğutma teknolojisine karşı artan bu ilginin en önemli nedenleri: manyetik soğutma tekniğinin, kullanılan gaz soğutma tekniğine göre yüksek etkinlik, düşük enerji tüketimi ve çevre güvenliği gibi üstünlüklere sahip olmasındandır. Yapılan çalışmalar sonucunda temeli manyetokalorik etkiye (MCE) dayanan ve oda sıcaklığında kullanılabilir olan manyetik soğutma tekniğinin, günümüzde kullanılan gaz soğutma tekniğine umut verici bir alternatif oluşturabileceği görülmüştür [2]. Bir manyetik materyalin manyetik soğutma teknolojisinde kullanılabilmesi için sağlamsı gereken önemli faktörlerden birincisi, seçilen materyal özellikle oda sıcaklığı civarında oldukça büyük manyetokalorik etki göstermelidir ve numunede oluşacak eddy akımlarının önlenmesi için elektriksel olarak büyük direnç göstermelidir ; ikincisi ise numune hazırlama zorluğu, numunenin hazırlanması için gereken maliyet, kullanılan malzemelerin zehirli olup olmaması, mekanik ve kimyasal kararlılığıdır [3-7].

Günümüzde, manyetokalorik etki ve manyetik soğutma üzerine yapılan çalışmaların çoğu, oldukça büyük manyetokalorik (MCE) etkiye sahip ve manyetik soğutma alanında teknolojik olarak kullanılabilir en uygun malzemeyi bulmak üzerinedir. Büyük bir manyetokalorik etki elde edebilmek için birinci dereceden manyetik faz geçişi gösteren materyaller üzerinde durulmuştur. Çünkü birinci dereceden manyetik faz geçişi gösteren materyaller ikinci dereceden faz geçişi gösteren materyallere göre daha büyük manyetokalorik özellik göstermektedir. Birinci dereceden faz geçişinin gerçekleştiği noktada, manyetizasyonda hızlı bir değişim gözlenir. Manyetizasyonda ki bu hızlı değişim, 5 T'lık bir manyetik alan altında yaklaşık olarak 30 J/kg.K kadar bir manyetik entropi değişimi oluşturabilmektedir. Bu araştırmalar sonucunda $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ [8-9], $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ [10] gibi oldukça büyük MC etkiye sahip materyaller bulunmuştur. Bütün bu materyallerde oda sıcaklığı civarında birinci dereceden manyetik faz geçişi gözlenmektedir.

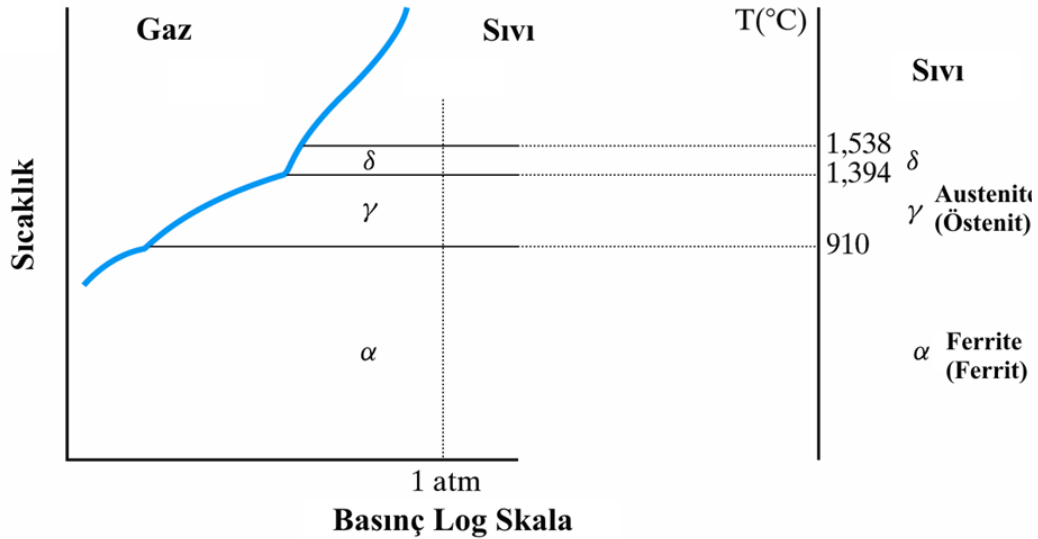
Bir materyalin manyetik soğutucu olarak kullanılması için gereken şartlar dikkate alındığında, yukarıda bahsedilen materyaller arasında kübik NaZn_{13} yapısına sahip $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.3 \leq x \leq 2.6$) alaşımı, düşük maliyetli ve zehirli olmaması nedeni ile manyetik soğutma sistemleri için iyi bir alternatiftir. Bu alaşımlar oda sıcaklığı civarında oldukça yüksek manyetokalorik etkiye sahip soft manyetik materyallerdir. Kübik NaZn_{13} yapısına sahip $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.3 \leq x \leq 2.6$) bileşimi, gerek çevresel faydaları (Zehirli olmaması) ve gerekse de kolay elde edilebilir olmalarından dolayı manyetik soğutma sistemleri için iyi bir aday olarak görülse de, bu materyallerin üretimi işleminde karşılaşılan en önemli bir problemlerden bazıları: alaşımın NaZn_{13} yapısına sahip tek fazının elde edilememesi, üretimin maliyeti ve uzun zaman alması ile ilgilidir. NaZn_{13} fazının kristal yapısı Şekil 1.1' deki gibidir.



		$I4/mcm$	$Fm3c$
	T	16l(1)	} 96i
	M	16l(2)	
	T	16k	
	T	4d	8b
	La	4a	8a

Şekil 1.1. NaZn_{13} 'ün kristal yapısı[11]

Bir malzemede içyapı yönünden homojen olan kısımlara faz denir. Her faz atomların homojen olarak dizilmeleri sonucu oluşan belirli bir yapıya sahiptir. Bir malzeme içinde mevcut değişik tür fazların kimyasal bileşimi aynı olur veya olamayabilir; fakat değişik yapıları dolayısıyla fiziksel özellikleri farklıdır. Örnek olarak su ve buz karışımı gösterilebilir. Bu karışımda su ve buzun kimyasal bileşimi aynı olduğu halde yapıları ve fiziksel özellikleri tamamen birbirinden farklıdır. Bu şekilde birden fazla tür faz içeren sistemlere çok fazlı sistemler denilir. Manyetokalorik malzeme üretiminde genellikle demir kullanıldığı için, üretilen malzemelerde üretim şartlarına bağlı olarak demirin şekil 1.2’de verilen fazları açığa çıkmaktadır. Bu istenmeyen bir durumdur.



Şekil 1.2. Demirin sıcaklığa bağlı olarak ortaya çıkan fazları.

Bir cisim, bağ kuvvetlerinin etkisi altında en düşük enerjili denge konumunda bulunan atom gurubundan oluşur. Homojen olarak dizilmiş atomlar kararlı denge halinde belirli bir faz meydana getirirler. Ancak koşullar değişirse enerji içeriği değişir, denge bozular. Bu durumda atomlar daha düşük enerji gerektiren başka bir denge konumuna geçerek değişik biçimde dizilir ve sonuçta yeni bir faz oluşur. Fazların oluşumunda ve dönüşümünde ana etken enerji içeriğidir. Bu içeriği değiştiren üç ana etken vardır: sıcaklık, basınç ve bileşimdir. Arı cisimler, tek bileşenli en basit yapıli sistemlerdir. Bu sistemler sıcaklık ve basınca bağlı olarak katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilirler. Birden

fazla atom içeren çok bileşenli sistemlerin dengesi oldukça karışıktır. Sıcaklık ve basıncın yanında bileşim de içyapı oluşumunu etkiler ve bunlar değiştiği zaman değişik tür fazlar meydana gelir [12].

Bu tezde, $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımının kristal yapısı, manyetokalorik özellikleri ve yapıya uygulanılan hidrojen (H) ve kobalt (Co) katkıların manyetokalorik etki üzerindeki etkileri incelenmiştir.

1.1. Tezin Ana Hatları

Bu tez çalışması üç ana kısımdan oluşmaktadır:

Birinci kısım, manyetokalorik etkinin tanımlanması, manyetokalorik etkinin teorik temeli ve manyetokalorik etkinin ölçüm metotları ile manyetik soğutma sistemlerinin anlatıldığı (Bölüm 2) bölümden oluşmaktadır.

Tezin ikinci kısmı, LaFeSi yapıları ile ilgili literatür bölümünden (Bölüm3) ve numune hazırlama ve deneysel ölçüm metotlarından oluşmaktadır.

Tezin son kısmı ise LaFeSi numunesinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelendiği bölümden (Bölüm4) ve yorum kısmının olduğu bölümden (Bölüm 5) oluşmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

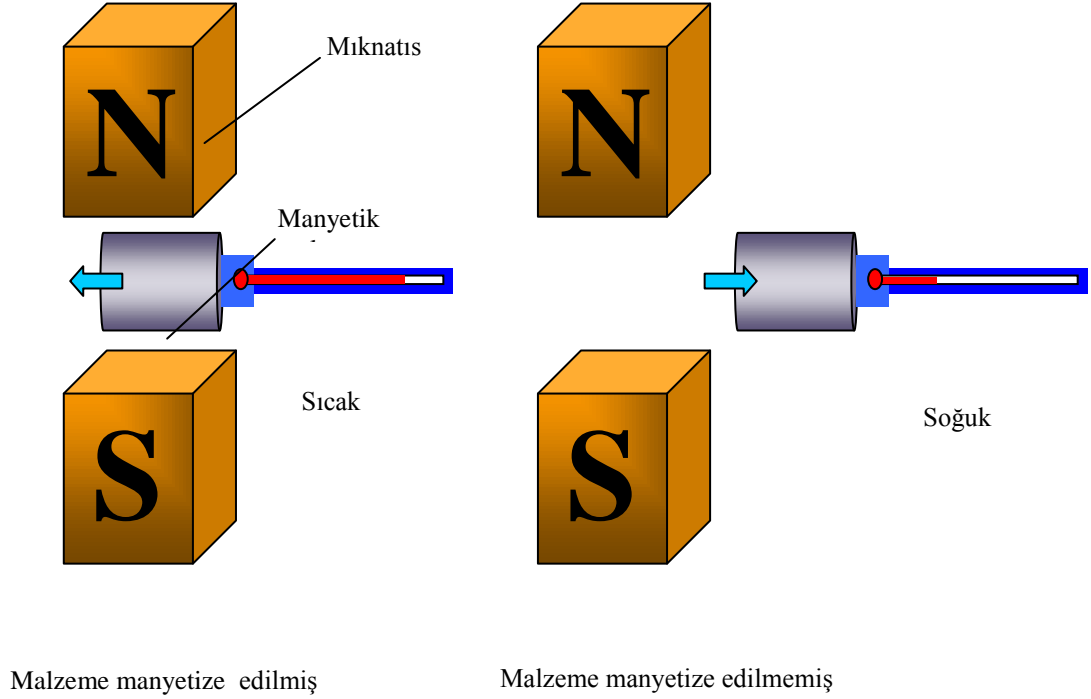
2.1. Manyetokalorik Etki

Artan veya azalan bir manyetik alan altında bulunan manyetik malzemenin entropisindeki değişimden kaynaklanan adyabatik sıcaklık değişimine Manyetokalorik Etki (MCE) denir. İlk olarak 1881 yılında E. Warburg [13] tarafından saf bir demir parçası üzerinde gözlemlenmiş ve tanımlanmıştır. Ancak manyetokalorik etki uygulamalarına yönelik çalışmalar keşfinden yaklaşık 45 yıl sonra, birbirlerinden bağımsız olarak 1926 ve 1927 yıllarında P. Debye [14] ve W.F. Giaque [15] tarafından başlatılmıştır. Bu ilk çalışmalar özellikle adyabatik demanyetizasyon çalışmaları olup malzeme olarak paramanyetik tuzlar kullanılmış ve oldukça düşük sıcaklıklara ulaşmak hedeflenmiştir. 1933 yılında W.F. Giaque ve D.P. MacDougall tarafından yapılan ilk deneysel çalışmalarda [16], 61 kg gadolinyum sülfat ($Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) paramanyetik tuzu kullanılarak 8 kOe lik manyetik alan altında 1.5 K lik başlangıç sıcaklığı 0.25 K e kadar düşürülmüştür.

Geçmişten günümüze süregelmekte olan manyetokalorik etki ve onun teknolojik uygulamalarına yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Özellikle oda sıcaklığında çalışabilecek ve günümüz soğutucularına alternatif olabilecek bir manyetokalorik soğutucunun geliştirilmesi fikrine ışık tutacak ilk çalışmalar gadolinyum (Gd) ve Gd bazlı alaşımlar üzerinedir. İlk olarak 1976 yılında G.V. Brown tarafından [16] manyetik soğutucu sistemlerde kullanılmaya başlanan Gd ve Gd-bazlı alaşımların manyetokalorik özellikleriyle ilgili çalışmalar, oda sıcaklığı civarında çalışabilecek günümüz manyetik soğutucularının gelişimine hız vermiştir.

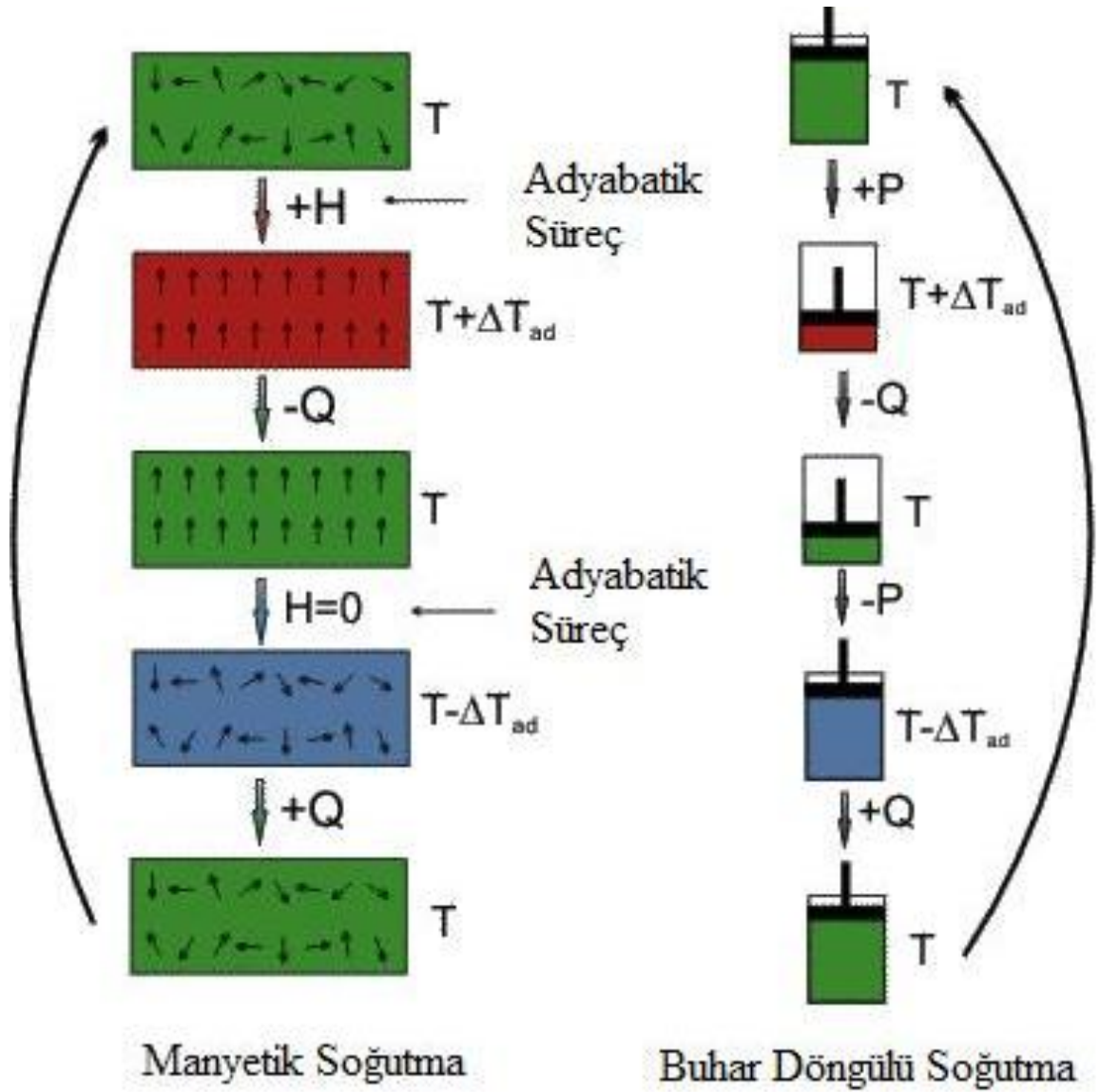
Manyetokalorik etki, malzemenin manyetik entropisiyle doğrudan ilişkilidir. Çevresiyle adyabatik olarak etkileşen bir manyetik malzeme düşünelim. Bu malzemeye uygun bir manyetik alan uygulandığı zaman malzemenin başlangıçta rastgele yönelmiş olan manyetik momentleri, uygulanan alan yönünde yönelir ve bunun sonucu olarak manyetik momentler eski haline göre daha düzenli hale geçer. Yani sistemin manyetik entropisi azalır. Sistem, termodinamiğin ikinci yasası gereği azalan entropi dengesini yeniden eski haline getirmek için ısısını artırır. Sonuç olarak, Şekil 2.1'den de

görüldüğü gibi adyabatik şartlar altında manyetik bir malzemeye uygulanan alan, materyallerin iç enerjisindeki değişimin bir sonucu olarak bir malzemenin ısınmasına ya da soğumasına neden olabilir.



Şekil 2.1. Manyetik malzemeye uygulanan alan ile o malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişim [17].

Şekil 2.1' de şematik olarak gösterilen bu gösterim, manyetokalorik etkiyi özetlemektedir. Malzemeye manyetik alan uygulandığında, manyetik momentler aynı yönde yönelir ve bunun sonucu olarak sistemin entropisi azalacaktır. Azalan entropi dengesini sağlamak için sistem sıcaklığını artırır. Ters durumda yani manyetik alanın ortadan kaldırılması durumunda sistemin entropisi artar ve sistem bu entropi dengesini yeniden sağlamak için sıcaklığını azaltır. Manyetokalorik etki olayındaki süreçler ve normal buhar döngülü soğutucu ile karşılaştırmasını yapan şema Şekil 2.2' deki gibidir:



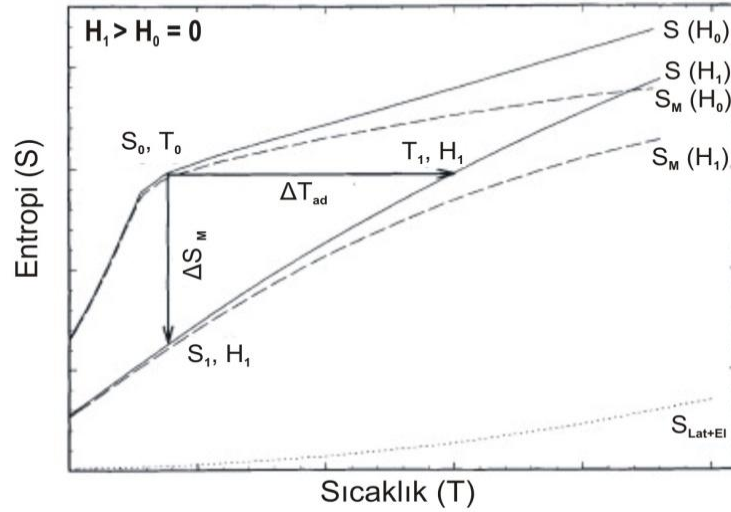
Şekil 2.2. Manyetokalorik etki olayındaki süreçlerin gösterimi [18].

2.1.1 Adyabatik Manyetik Alan Uygulanması: Sistemin çevresiyle olan ısısal etkileşmesi sonlandırılarak, sisteme bir manyetik alan uygulanır. Bu alan, başlangıçta düzensiz olarak dağılım gösteren manyetik momentleri, alan yönünde yönlendirmelerini sağlar. Sonuç itibariyle sistemin manyetik entropisi azalır ve bununla paralel olarak sistemin sıcaklığı artar [18].

2.1.2 İzomanyetik Entalpi Transferi: Bu adımda, sisteme dışarıdan uygulanan manyetik alan sabit tutularak, sistemden su veya helyum geçişi sağlanarak sistemin kazandığı Q kadarlık ısı sistemden uzaklaştırılır [18].

2.1.3 Adyabatik Demanyetizasyon: Başlangıçtaki sıcaklığına kadar soğutulmuş olan malzemenin tekrar izolasyon sağlandıktan sonra önceki basamaklarda sürekli uygulanan manyetik alan kesilir. Bu durum ikinci basamağın tam tersi bir etki yaparak entropi ve ısı kapasitesinde artmaya ve bu nedenle de sıcaklık düşmesine neden olur. Buradan sonra sisteme ısı akışı olursa sistem başa döner ve böylece devinim sağlanmış olur [18].

Yukarıdaki süreçleri ve manyetokalorik etkiyi özetleyen grafik Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Entropi-sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi.

Şekil 2.3’ de S_{Toplam} , S_{Mag} ve $S_{\text{Lat+Elek}}$ entropilerin bir manyetik alanın varlığında (H_1) ve yokluğunda (H_0) değişimi görülmektedir. Manyetik alan uygulandığında sıcaklık T_0 ’dan T_1 ’e yükselir ve adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{\text{ad}} = T_1 - T_0$ 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 2.3’ de açıkça göstermektedir ki, manyetik alan arttığında manyetik düzen de artmaktadır. Bunun sonucu olarak entropi değişimi ($\Delta S_M(T, \Delta H)$) negatiftir. ΔT_{ad} ve ΔS_M nin işaretleri manyetik alanın varlığı ve yokluğuyla değişir.

2.2. Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği

Adyabatik şartlar altında, manyetik geçiş sıcaklığı (bu sıcaklık Curie sıcaklığı, T_C , olarak adlandırılır.) civarında bulunan ferromanyetik bir malzemeye manyetik alan uygulanırsa, çiftlenmemiş manyetik momentler alan yönünde yönelirler. Bunun sonucu olarak, katının manyetik entropisi azalır. Termodinamiğin ikinci yasasına göre bir sistemin sahip olduğu toplam entropi sabit kalma ya da artma eğilimi göstereceğinden, malzeme bu azalmayı dengeleyebilmek için örgü ve elektronik entropi değerlerini artırır. Malzemenin örgü entropisinin artması malzemenin sıcaklığının artmasıyla sonuçlanır. Alan ortadan kaldırıldığında manyetik momentler gelişigüzel yönelir, manyetik entropi artar ve malzeme bu artmayı dengelemek için örgü ve elektronik entropi değerlerini azaltır. Örgü entropisindeki bu azalma malzemenin sıcaklığında azalmaya neden olur.

Sabit basınç altında manyetik bir katının entropisi, $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı cinsinden yazılabilir [19-20].

$$S(T,H) = S_M(T,H) + S_{Lat}(T) + S_{El}(T) \quad (2.1)$$

Burada, S_M , manyetik, S_{Lat} , örgü ve S_{El} , elektronik entropiyi göstermektedir.

Sonuç olarak Şekil 2.2' ye göre manyetik bir malzemenin manyetik entropisi;

$$\Delta S_M \big|_{\Delta H} = S \big|_{H_1} - S \big|_{H_0} \quad (2.2)$$

şeklinde değişir. Ayrıca yine Şekil 3' den görüleceği üzere manyetik bir malzemenin adyabatik sıcaklığı ise;

$$\Delta T_{ad} \big|_{\Delta H} = T \big|_{H_1} - T \big|_{H_0} \quad (2.3)$$

şeklinde değişir.

Manyetokalorik etki olayını daha iyi anlayabilmek için, bu olayı etkileyen bütün faktörleri içerisinde barındıran bir ifade türetmek gerekmektedir :

$$\text{Sistemin iç enerjisi} \quad : \quad U=U(S,V,H) \quad \quad dU =TdS-PdV-MdH \quad (2.4)$$

$$\text{Gibbs Serbest Enerjisi} \quad : \quad G=U-TS+PV-MH \quad \quad dG=VdP-SdT-MdH \quad (2.5)$$

Yukarıdaki eşitlikler yardımıyla, aşağıdaki eşitliklere ulaşırız:

$$S(T,H,P) = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad (2.6)$$

$$M(T,H,P) = -\frac{\partial G}{\partial H} \quad \text{eşitlikleri elde edilir.} \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.6) 'nın manyetik alana göre birinci türevi, eşitlik (2.7) nin sıcaklığa göre birinci türevine eşitlendiği zaman Maxwell eşliği elde edilir. Bu eşitlik, adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) ve izotermal manyetik entropi değişimi (ΔS_M) terimleri sabit basınç ve sabit sıcaklık altında manyetizasyon, manyetik alan şiddeti ve ısı kapasitesi terimleriyle ilişkilidir. Temel Maxwell eşitliği [20]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.8)$$

şeklindedir. Bu eşitliğin integrasyonu ile;

$$\Delta S_M = \int_{H_0}^{H_1} dS_M = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.9)$$

elde edilir.

Bir malzemenin sahip olduğu entropisinin türü, malzemedan malzemeye değişim gösterir. Malzemenin toplam entropi değişimi (ΔS) hesaplanırken S_M , S_{Lat} ve S_{Elek}

entropilerin her biri dikkate alınmalıdır. Fakat, S_{Lat} ve S_{Elek} entropilerin alana bağlı olmadığı veya ihmal edilecek kadar küçük olduğu dikkate alınrsa, eşitlik 2.9'da verilen $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ entropi değişimi elde edilmiş olur.

Isı kapasitesi (C), genel olarak sabit bir x parametresi altında:

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x \quad (2.10)$$

ile tanımlanır. Termodinamiğin ikinci yasasına göre;

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.11)$$

ile verilir. Sonuç olarak eşitlik 2.10 ve eşitlik 2.11' in birleşimiyle sabit alan altında ısı kapasitesi:

$$\left(\frac{\partial S(\mathbf{C}, H)}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{C(\mathbf{C}, H)}{T} \right)_H \quad (2.12)$$

elde edilir. Ayrıca, TdS çarpımı toplam diferansiyel cinsinden;

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(\mathbf{C}, H)}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(\mathbf{C}, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 2.8, eşitlik 2.11 ve eşitlik 2.12' kullanılmasıyla adyabatik şartlar altında ($TdS=0$) çok küçük bir adyabatik sıcaklık artışı;

$$dT = - \left(\frac{T}{C(\mathbf{C}, H)} \right) \left(\frac{\partial M(\mathbf{C}, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.14)$$

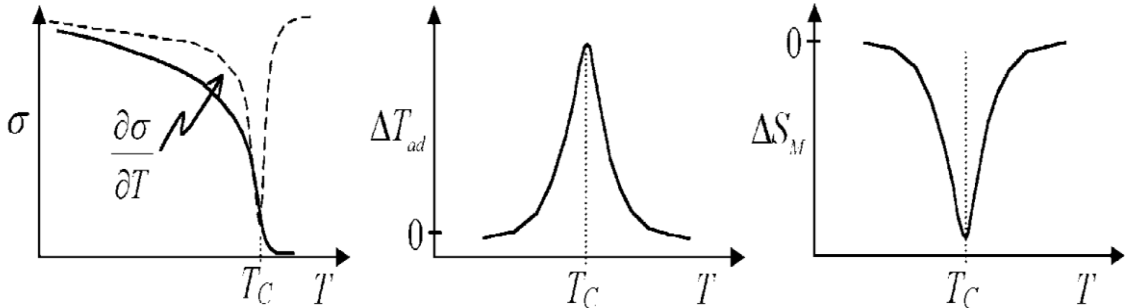
şeklinde elde edilir. Burada dT , dH manyetik alanından dolayı malzemenin sıcaklığındaki artışı temsil etmektedir. Ayrıca eşitlik 2.14'e göre adyabatik sıcaklık

artışı, doğrudan doğruya T mutlak sıcaklığı ve sabit alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişimiyle doğru orantılıdır. Fakat ısı kapasitesiyle ters orantılılık gösterir. Eşitlik 2.13'ün integrasyonu alınarak manyetokalorik etkinin büyüklüğü;

$$\Delta T_{ad} \left(\left. \frac{\partial \sigma}{\partial H} \right|_H \right) = \int_{H_0}^{H_1} dT \left(\left. \frac{\partial \sigma}{\partial H} \right|_H \right) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(\sigma, H)} \right) \left(\frac{\partial M(\sigma, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.15)$$

olarak bulunur.

Eşitlik 2.9 ve eşitlik 2.15'in mutlak değerleri ile ifade edilen manyetokalorik etki geçiş sıcaklığında (Curie sıcaklığı (T_c)) en büyük değerini alır. Bu durum ancak manyetik geçiş sıcaklığında $\frac{\partial M(\sigma, H)}{\partial T}$ değişiminin maksimum olmasıyla sağlanır. Ferromanyetik özellik gösteren malzemeler için bu durum Şekil 2.3'de gösterilmiştir [21].



Şekil 2.4. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (ΔT_{ad} ve ΔS_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı [21].

Şekil 2.4'den de görüleceği üzere manyetizasyon, T_c sıcaklığında hızlı bir değişim göstermektedir. Ayrıca T_c sıcaklığında manyetokalorik etki eşitlik 2.5 ve eşitlik 2.15'de tanımlandığı gibi izotermal manyetik entropi değişimi olarak negatif bir pik verirken adiabatik sıcaklık değişimi olarak pozitif bir pik vermektedir.

2.3. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi

Manyetokalorik etkinin ölçüm metotlarını iki ana gruba ayırabiliriz. Bu metotlardan ilki, manyetokalorik etkinin doğrudan teknikler kullanılarak ölçülmesidir [31]. İkincisi ise, ısı kapasitesi ve manyetizasyon ölçümleri kullanılarak yapılan dolaylı ölçüm yöntemidir. Doğrudan manyetokalorik etki (MCE) ölçümü ile yalnızca adiyabatik sıcaklık değişimi belirlenirken, dolaylı manyetokalorik etki (MCE) ölçümleri ile deneysel ısı kapasitesi verileri kullanılarak, hem $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ hem de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ hesaplanabilir veya sadece deneysel manyetizasyon ölçümleri kullanılarak $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ 'nın tek başına hesaplanmasına olanak sağlar. Ölçme işlemlerinin sorunsuz çalışması için dikkat edilmesi gereken bir takım özellikler vardır: bunlardan ilki, ölçüm cihazlarının iyi bir şekilde yalıtılması ve kalibre edilmesidir; İkincisi ise, malzemenin iyi bir şekilde izole edilmesidir. Aksi takdirde deneysel hatalar kaçınılmaz hale gelecektir.

2.3.1. Doğrudan Ölçümler

Doğrudan manyetokalorik etki (MCE) ölçümü, numunenin yalnızca adiyabatik sıcaklık değişiminin belirlendiği bir ölçüm yöntemidir. Bu teknik, manyetokalorik etkinin yalnızca tek bir ölçümünü, adiyabatik sıcaklık değişimini, verir. Manyetokalorik etki, iki sıcaklık değeri arasındaki fark alınarak hesaplanır. Sıcaklık değerleri, verilere herhangi bir işlem uygulanmadan bulunur. Doğrudan ölçüm yöntemi, değişen ve sabit alan altında yapılan ölçümler olmak üzere iki kısma ayrılır :

2.3.1.1. Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Bu yöntem ile numunenin belirli bir alan ($T_i(H_i)$) altındaki sıcaklığı ölçülür. Daha sonra alanı başlangıç değerinden belirli bir değere (H_f) çıkararak numunenin bu alandaki sıcaklık değeri ($T_f(H_f)$) ölçülür. Bu alan değerlerindeki sıcaklık değerlerinin farkı alınarak adiyabatik sıcaklık değişimi bulunur.

$$\Delta T_{ad}(T_i)_{\Delta H} = T_f - T_i \quad (2.16)$$

2.3.1.2. Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Statik manyetik alan tekniği, ilk olarak 1985 yılında Nikitin [22,23], 1987 yılında Gopa [24] ve 1988 yılında Tishin [25] tarafından geliştirilmiştir. Bu tekniğe göre numune başlangıçta selenoidin dışındadır ve selenoid istenilen alan değerine ulaştığında numune hızlı bir şekilde (~1s.) selenoidin merkezine yerleştirilir ve sıcaklığı ölçülür.

2.3.2. Dolaylı Ölçümler

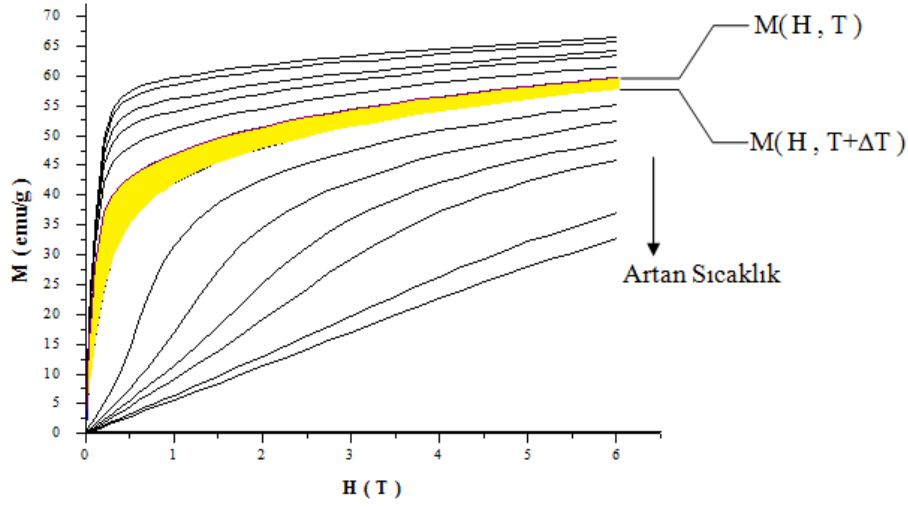
2.3.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri

Eşitlik 2.9 kullanılarak, deneysel manyetizasyon (M(H)) verileri ile manyetik entropi değişimi (ΔS_M) hesaplanabilmektedir. 1993 yılında McMichael [26] ΔS_M nin nümerik olarak hesaplanabilmesi için aşağıda verilen basit formülü önermiştir.

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.9 sadece ikinci faz geçişine sahip sistemler için kullanılır. Bunun nedeni birinci faz geçiş bölgesinde $\partial M / \partial T$ türevi sonsuza gitmektedir. Şekil 2.5’de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ yapısı için ferromanyetik -paramanyetik sıcaklık bölgesine düşen M-H eğrileri verilmiştir. Bu eğriler kullanılarak manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) hesabı gösterilmiştir. Bu grafiğe göre, iki farklı sıcaklık değeri için (T ve T+ ΔT) M-H eğrileri arasında kalan alan hesaplanarak (T+ $\Delta T/2$) sıcaklık aralığına karşılık gelen ΔS_M değişimi aşağıdaki verilen Eşitlik 2.17’ye göre bulunabilir:

$$\Delta S_M \left(T + \frac{\Delta T}{2}, H \right) \approx - \frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan}$$



Şekil 2.5. Manyetik entropi değişiminin(ΔS_M) M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı [27].

Manyetik entropinin hesaplanabilmesinin bir başka yolu ise, farklı manyetik alanlar altında alınan deneysel M-T eğrilerini kullanmaktır. Bunun için aşağıda verilen Eşitlik 2.17 kullanılmaktadır.

$$|\Delta S_M| = \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \times \frac{1}{2} \times \Delta H_i \quad (2.17)$$

2.4. Isı Kapasitesi Ölçümleri

Manyetik alan altındaki bir malzemenin toplam entropi değerini ($S(T,H)$), ısı kapasitesini ($C(T,H)$) de işin içine katarak Eşitlik 2.18'i kullanarak hesaplayabiliriz:

$$S(C, H) = \int_0^T \frac{C(C, H)}{T} dT + S_0 \quad (2.18)$$

S_0 , $T=0$ K'deki mutlak sıcaklık entropisidir ve genellikle sıfır kabul edilir. H_1 ve H_2 gibi iki farklı manyetik alanda değerinde yapılan manyetik entropi ölçümü ise ;

$$S_{\text{H}_1} = \int_0^T \frac{C_{\text{H}_1}}{T} dT \quad (2.19)$$

ve

$$S_{\text{H}_2} = \int_0^T \frac{C_{\text{H}_2}}{T} dT \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $S_0(\text{H}_1)$ ve $S_0(\text{H}_2)$ terimleri ihmal edilmiştir. Eşitlik 2.1 ve eşitlik 2.2 kullanılarak ;

$$\Delta S_M = \left[\int_0^T \frac{C_{\text{H}_2}}{T} dT - \int_0^T \frac{C_{\text{H}_1}}{T} dT \right] \quad (2.21)$$

ve

$$\Delta T_{ad} = T_{\text{H}_2} - T_{\text{H}_1} \quad (2.22)$$

elde edilir.

2.4. Manyetik Soğutma

Günlük hayatımızın vazgeçilmez öğelerinden biri olan soğutma sistemi, günümüzde buhar sıkıştırmalı kompresör teknolojisine dayanmaktadır. Bu soğutma sisteminin temel malzemeleri olan hidroklorokarbon (HCFC) ve kloroflorokarbon (CFC)' un çevreye verdikleri ciddi zararlar düşünüldüğünde, bu sistemlere alternatif sistemler üzerine yapılan araştırmalar giderek daha dikkat çeker hale gelmeye başlamıştır. Dolayısıyla üretilecek olan soğutucu sistemlerin çevreye karşı zararsız, yüksek verime sahip ve olabildiğince az enerji tüketimine sahip olmaları beklenmektedir. Bu amaç doğrultusunda, buhar sıkıştırmalı kompresör teknolojisine alternatif olabileceği düşünülen manyetik soğutma teknolojisi, gerek çevre dostu olma özelliği ve gerek daha az enerji tüketimine sahip olma özelliğinden dolayı ilgi çekici hale gelmiştir. Manyetik soğutma fikrinin altında yatan temel fiziksel gerçek, manyetokalorik etkidir. Genel olarak bir manyetik soğutucu şu temel parçalardan oluşmaktadır:

- 1- Manyetokalorik özelliği istenilen ortama uygun bir manyetik malzeme
- 2- Manyetik alan sistemi
- 3- Sıcak ve soğuk ısı dönüştürücüler
- 4- Isı transfer ve devir daim sistemi.

Sistemin işleyiş mantığı soğutucu malzemenin, soğutulacak bölgeden sıcaklığı alarak ısıtılacak olan bölgede bu sıcaklığı bırakması şeklindedir. Manyetik soğutma sistemini daha iyi anlayabilmek için, 1976 yılında Brown tarafından geliştirilen ilk oda sıcaklığında çalışabilme özelliğine sahip manyetik soğutma sistemini [28] inceleyelim:

2.4.1 Brown Manyetik Soğutma Sistemi

Brown tarafından geliştirilen, oda sıcaklığı civarında çalışabilme özelliğine sahip olan manyetik soğutma sistemi Ericsson tipi bir çevrime sahiptir. Ericsson çevrimi, iki izotermal ve iki eşalan sürecin birleşiminden oluşmaktadır [29].

- 1- İzotermal manyetizasyon süreci (I) (Şekil 2.6, A→B)

Manyetik alan H_0 'dan H_1 değerine çıkarıldığında, manyetik soğutucu malzemedeki ısı taşıyıcı sıvıya $Q_{ab}=T_1(S_a-S_b)$ kadarlık bir ısı transferi olur ve üst bölgedeki ısı taşıyıcı maddenin ısısı artar.

- 2- Eşalan soğutma süreci (II) (Şekil 2.6, B→C)

Sabit H_1 manyetik alanında hem manyetik soğutucu malzeme hem de manyetik

alan aşağıya doğru hareket eder. Böylece $Q_{bc} = \int_{S_c}^{S_b} TdS$ kadarlık bir ısı, manyetik

soğutucu malzemedeki ısı taşıyıcı sıvıya transfer edilir.

- 3- İzotermal demanyetizasyon süreci (III) (Şekil 2.6, C→D)

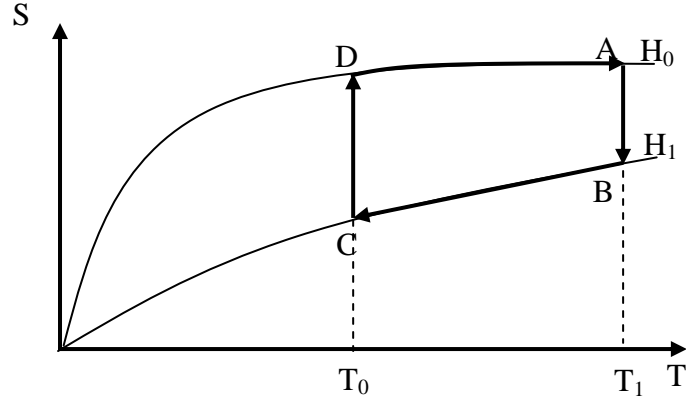
Manyetik alanın değeri H_1 'den H_0 'a düşürüldüğünde manyetik soğutucu alt bölgedeki ısı taşıyıcı sıvıdan $Q_{cd}=T_0(S_d-S_c)$ kadarlık bir ısı soğurur. Bunun sonucu olarak sıvının sıcaklığı düşer.

- 4- Eşalan ısıtma süreci (IV) (Şekil 2.6, D→A)

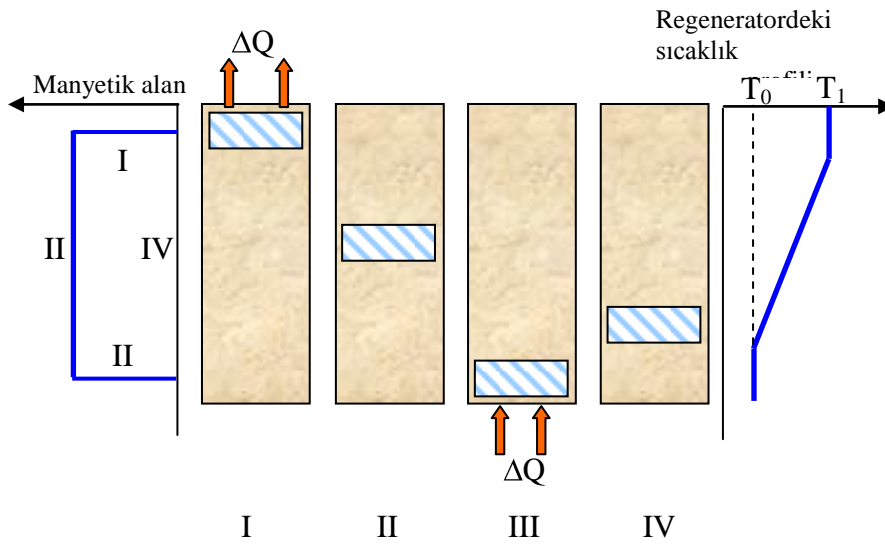
H_0 alanı altında manyetik soğutucu ve manyetik alan, sistemin üst kısmına doğru

hareket eder. Bu sırada ısı taşıyıcı sıvıdan $Q_{da} = \int_{S_a}^{S_d} TdS$ kadarlık bir ısı absorbe edilir.

Brown manyetik soğutma sistemi maksimum 7 Teslalık alan üretme kapasitesine sahip olan bir soğutma sistemidir. Su soğutmalı bir elektromıknatis kullanılmış ve regeneratör olarak da %80 su ve %20 alkol karışımı bir sıvı kullanılmıştır. Manyetik soğutucu malzeme olarak 1 mol Gd kullanılmıştır. Şekil 2.6' daki çevrim 50 kez tekrarlanınca 46°C/-1°C aralığında bir sıcaklık bölgesi oluşturulur.



Şekil 2.6. Manyetik Ericsson çevrimi [29].

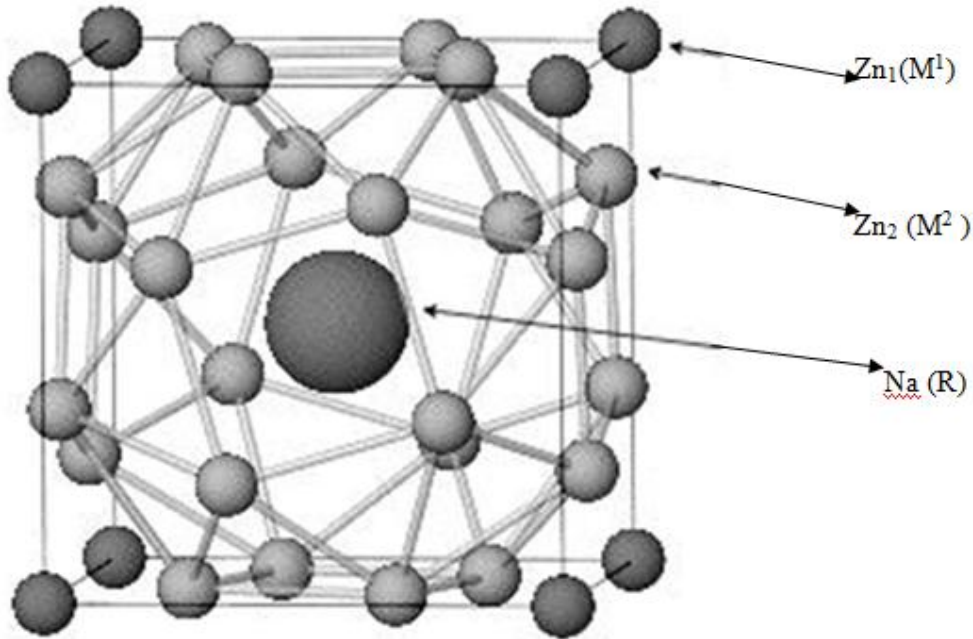


Şekil 2.7. Ericsson tipi bir çevrime sahip Brown manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi [29].

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Metalik LaFeSi Alaşımları

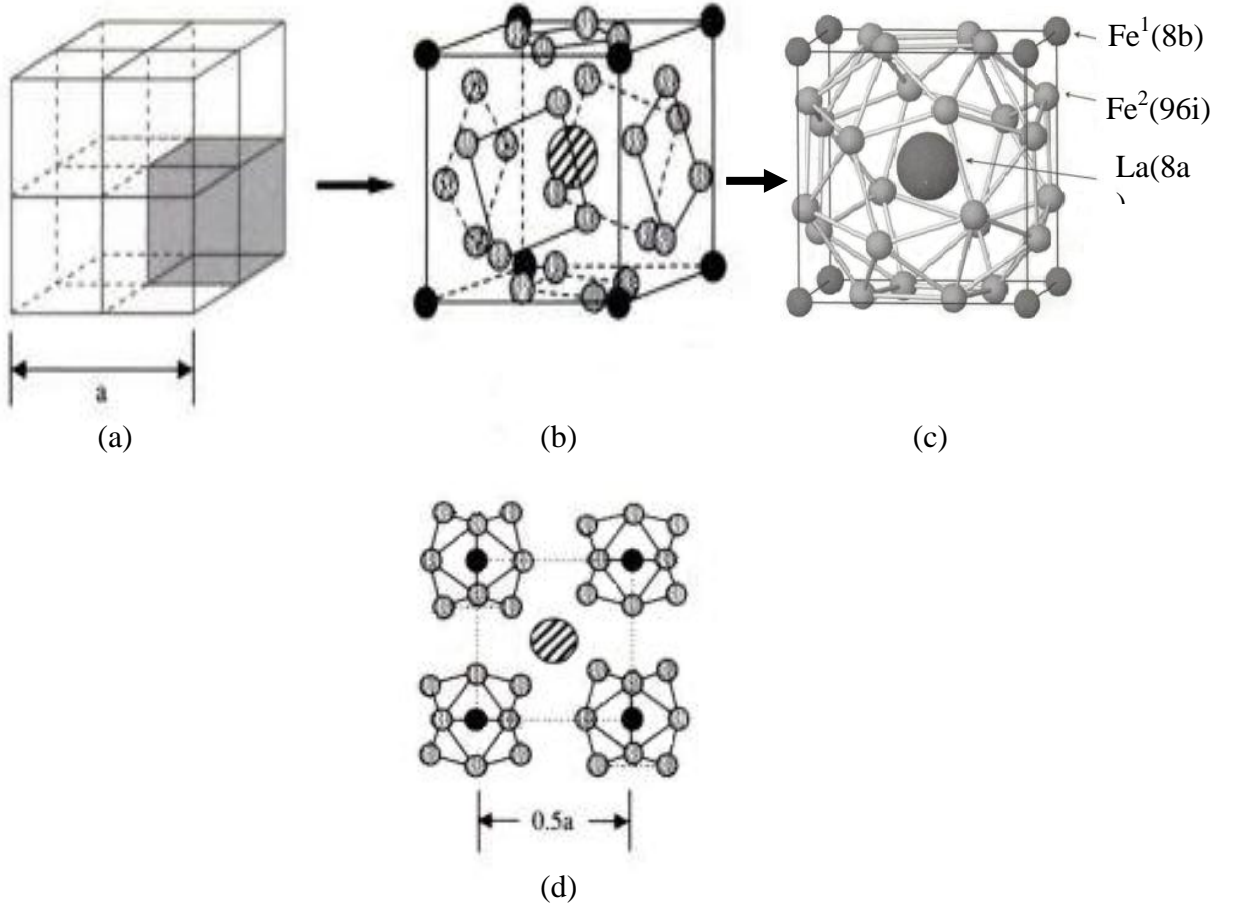
$\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ bileşiminin varlığı 1960'lı yılların sonlarından itibaren bilinmesine rağmen [29-30], bileşimin manyetik özelliklerinin belirlenmesi 1980'li yılların ortalarını bulmuştur [31-32]. $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ bileşimi, örgü sabiti yaklaşık olarak $\sim 11.5 \text{ \AA}$ olan ve $\text{fm}3\text{c}$ uzay grubu simetrlili NaZn_{13} (Şekil 3.1) kristal yapısına sahiptir [29-32].



Şekil 3.1. NaZn_{13} 'ün Kristal Yapısı

Şekil 3.1'de gösterilen bu yapı, bütün RM_{13} (R =Toprak Grubu Elementi, M =Geçiş Metalleri: Fe, Co, Ni) bileşimlerinde gözlenmemektedir. Bu yapı, ikiye bölünebilir gruplar halinde sadece geçiş sıcaklığı 1318 K olan LaCO_{13} bileşiminde görülmektedir (Buschow 1977). LaFe_{13} ve LaNi_{13} bileşimi için, istenilen yapıya ancak bu bileşimlere az miktarda Si ve Al katkılı olduğu zaman ulaşılmaktadır. Bu durum, giriş bölümünde verilen bilgilere göre şu şekilde açıklanabilir: atomlar bir yapıyı oluşturacakları zaman, sistemin iç enerjisini minimum yapacak şekilde düzenlenirler [12]. Bu kuraldan hareketle, LaFe_{13} ve LaNi_{13} 'ün iç enerjisinin aynı yapı için LaCO_{13} 'ün iç enerjisinden

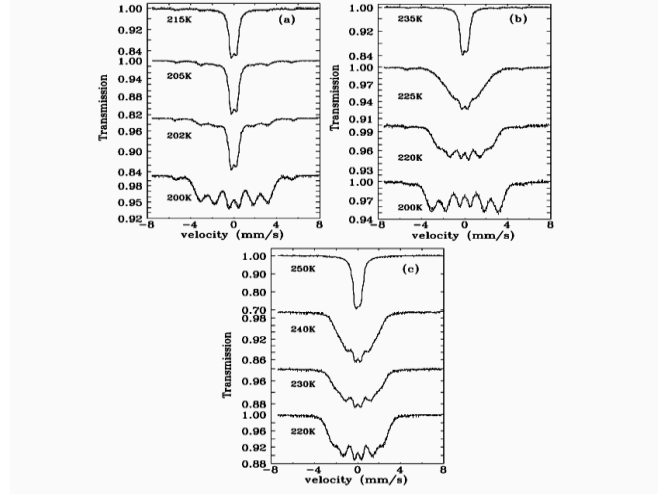
daha büyüktür. Şekil 3.2 a' da $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ alaşımının birim hücresi görülmektedir. Bu yapının birim hücresi 112 tane atomdan oluşmaktadır. Kübik yapıda şekillenen bu birim hücre sekiz tane küçük küplerden meydana gelir. Yapıda La 8a'da, TM^1 (Geçiş metali: Fe) 8b' de ve $\text{TM}^2(\text{Si})96i$ 'de bulunmaktadır. Yapıda TM^1 atomu icosahedron (Yirmi Yüzlü Üçgen) yapının merkezinde bulunur. $\text{TM}^2(\text{Si})$ bu icosahedron yapının etrafına konuşlanır (Şekil 3.2d).



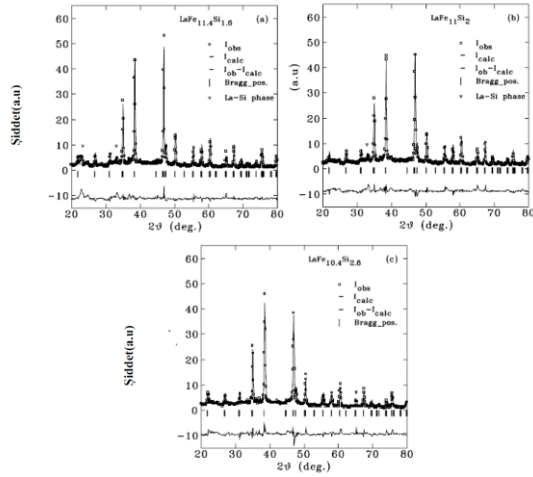
Şekil 3.2. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 'ün Kristal Yapısı

Liu ve arkadaşları [33], $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ bileşiminin $x=1.6$, $x=2.0$ ve $x=2.6$ için Mössbauer (Şekil3.3) ve x-ray ve spektroskopisi (Şekil 3.4) üzerine yaptıkları çalışmalardan çıkardığı sonuçlara göre La- $\text{Fe}^{(2)}$ arasındaki mesafe artan $\text{Fe}^{(1)}$ - $\text{Fe}^{(2)}$ uzaklığı ile azalmaktadır. Aynı zamanda artan oranıyla manyetik geçişlerin türünü belirleyen ($x=1.6, x=2.0$ birinci dereceden geçişler gösterir; $x=2.6$ ikinci dereceden faz geçişleri gösterir) Si atomu, icosahedron (Yirmiyüzlü) yapının içerisinde $\text{Fe}^{(2)}$ atomunun yerine

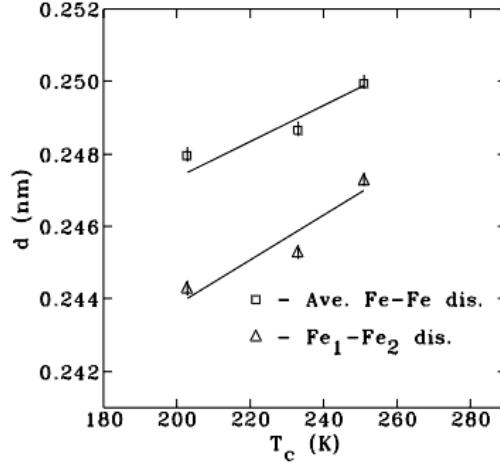
geçmektedir. La-Fe fazının kısmen yerine geçen La-Si fazı, artan x değerleriyle Fe-Fe uzaklığını arttırdığından dolayı yapıyı kararlı hale geçirir. Fakat bu artmaya ters orantılı olarak örgü sabitinin değerini azaltmaktadır. Yapılan ölçümler sonucunda $x=2.4$ için örgü sabitinin 11.47 \AA , $x=2.6$ için örgü sabitinin 11.45 \AA ve $x=2.8$ için örgü sabitinin 11.43 \AA olduğu bulunmuştur. Belirli bir değere kadar artan x değeriyle yükselen Curie sıcaklığının artan Fe-Fe uzaklığına bağlı olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.3. $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ Bileşiminin farklı sıcaklıklarda (a) $x=1,6$ (b) $x=2,0$ ve (c) $x=2,6$ 'daki Mössbauer spektroskopisi [33].



Şekil 3.4. $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ Bileşiminin (a) $x=1,6$ (b) $x=2,0$ ve (c) $x=2,6$ x-ray spektroskopisi [33].



Şekil 3.5. La(Fe_{13-x}Si_x) bileşiminde değişen Fe-Fe uzaklığının geçiş sıcaklığına etkisi [33].

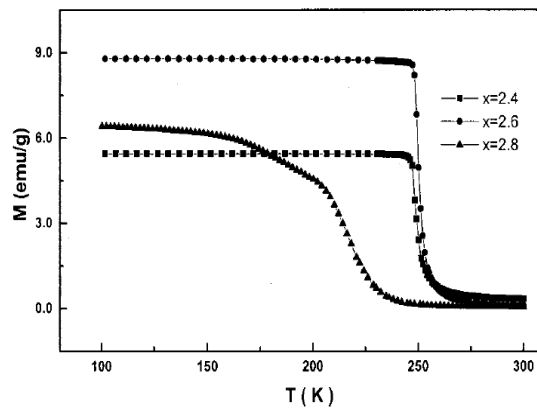
Hamdeh ve arkadaşları da [34] ,yapıya giren Si atomunun Fe⁽²⁾'nin yerine geçtiğini doğrulamıştır. Ancak Wang ve arkadaşları [35-37], LaFe_{11.4}Si_{1.6} bileşiminin nötron kırınım desenini kullanarak yapmış oldukları çalışmanın sonucu ile x-ray ve Mössbauer kırınım deseninden alınan sonuçlar birbiriyle çelişmektedir. Wang ve arkadaşları [35], Si atomları yapıda hem Fe⁽¹⁾ hem de Fe⁽²⁾ ile bağ oluşturur ve Fe⁽¹⁾ atomu, Fe⁽²⁾ atomundan daha küçüktür.

RM₁₃'ün kristal yapısını oluşturmak için, bazı bileşimlerde (LaFe₁₃) M atomuna ilaveten genel olarak Al veya Si kullanılmaktayken, Fe atomu yerine Ga kullanılabilir. Yapıda kullanılan Si, demirin akışkanlığını kolaylaştırdığı için homojen fazın oluşmasında kolaylık sağlar ve aynı zamanda LaFe₁₃'ün iç enerjisini düşürür. Bu nedenle bazı bileşimlerde (LaFe₁₃), M atomuna ilave bir madde kullanılmadığı sürece NaZn₁₃ fazını elde etmek mümkün değildir.

Palstra ve arkadaşları [32], La(Fe_{13-x}Si_x) ve La(Fe_{13-x}Al_x) fazlarının bilinmeyen birkaç özelliklerini açıklamışlardır. Buna göre, La(Fe_xSi_{1-x}) fazına sahip alaşımlarda, x=1,5' ten x=2,5' e göre değişim gösterdiğinde numunenin geçiş sıcaklığı (T_C) 195 K' den 265 K' e çıkmaktadır. Aynı zamanda doyum manyetik momenti 2.08μ_B' den 1.85 μ_B' ye bir değişim göstermektedir. Yapıda, İnvar etkisinden dolayı olduğu sanılan, Curie sıcaklığı civarında örgü yumuşaması gözlenmiştir. İnvar etkisi, invar alaşımlarda (%36 Nikel, %64 Demir) malzeme Curie sıcaklığına kadar ısıtıldığı zaman alaşımda büzülme olması etkisidir.

1999 yılında, Fujita ve arkadaşları [36], 10 kOe lik düşük bir manyetik alan altında yapmış oldukları ölçümler esnasında Curie sıcaklığı (195K)'nın birkaç K üzerinde $\text{La}(\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56})$ sisteminde büyük hacim değişikliğine neden olduğunu gözlemişlerdir (~1.56%). Fujita ve arkadaşları, bu olayın nedenini hareket halindeki elektronların metamagnetik (IEM) geçişlerine bağlamışlardır. Bu büyük hacim ve magnetizasyon eğrilerinin değişimi, materyalin ilginç bir takım manyetokalorik özelliklerinin olabileceği fikrini uyandırmıştır. Bir yıl sonra, Hu ile arkadaşları [37] ve Zhang ve arkadaşları [38] $\text{La}(\text{Fe}_{10.6}\text{Si}_{2.4})$ manyetokalorik özelliklerinin oda sıcaklığı için uygun olmadığını sonucuna vardılar. Daha sonra aşağıda açıklanacağı üzere, araştırmacıların çoğu $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ materyalinde gözlenen büyük manyetokalorik (giant MCE) entropi değişimi hakkında makaleler sunmuşlardır.

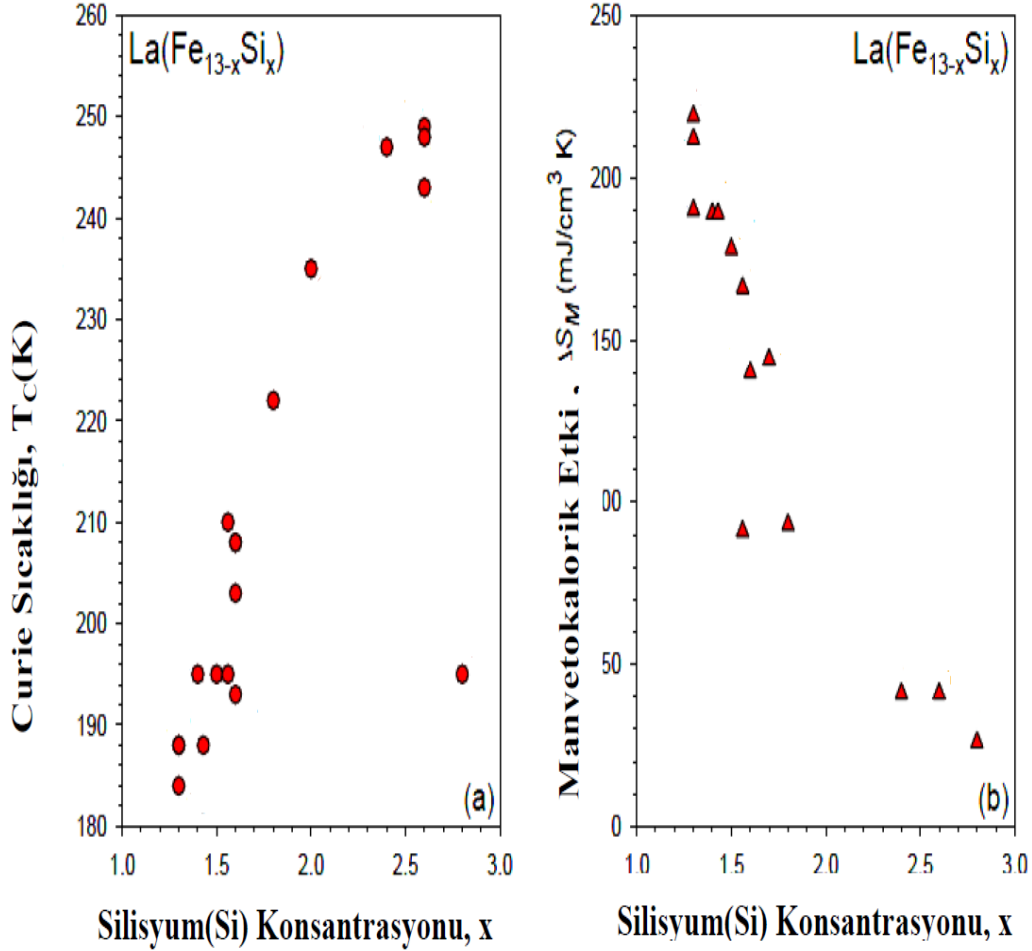
2001 yılında, ilk giant manyetokalorik etki, Hu ve arkadaşları [39] tarafından $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ alaşımında gözlenmiştir. 208 K⁰ de oluşan ve yoğunluğu 7.229 g/cm³ olan $\text{La}(\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6})$ alaşımının (0-50) kOe lik manyetik alan değişimi altında -140mJ/cm³K' luk entropi değişimine sahip olduğu Hu ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir. Aynı zamanda Hu ve arkadaşları tarafından, demir oranını azaltıp aynı oranda silisyum katkılındığında manyetik geçiş sıcaklığının arttığını (Şekil3.6); fakat manyetokalorik etkinin azaldığını gözlemlediler. $\text{La}(\text{Fe}_{10.4}\text{Si}_{2.6})$ bileşiminin geçiş sıcaklığı 243 K'dir. 0 ile 20 kOe aralığında uygulanan manyetik alan altındaki entropi değişimi $\text{La}(\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6})$ ' ya göre yaklaşık olarak altı kat daha azdır.



Şekil 3.6. $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ 'in $x=2.4$, $x=2.6$ ve $x=2.8$ 'deki M-T eğrileri [39].

2003 yılında, manyetokalorik etki için sekiz tane SSCI indeksine giren makale yayımlandı [40-47]. Bu yayınlanan makalelerde, $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ ' in değişen x değerlerine

göre entropi değişimleri ve bu entropi değişimlerine karşılık gelen geçiş sıcaklıkları Şekil 12' de verilmiştir.



Şekil 3.7. Curie Sıcaklığı ve Entropinin, x(silisyum oranı) değişkenine göre değişimi [48].

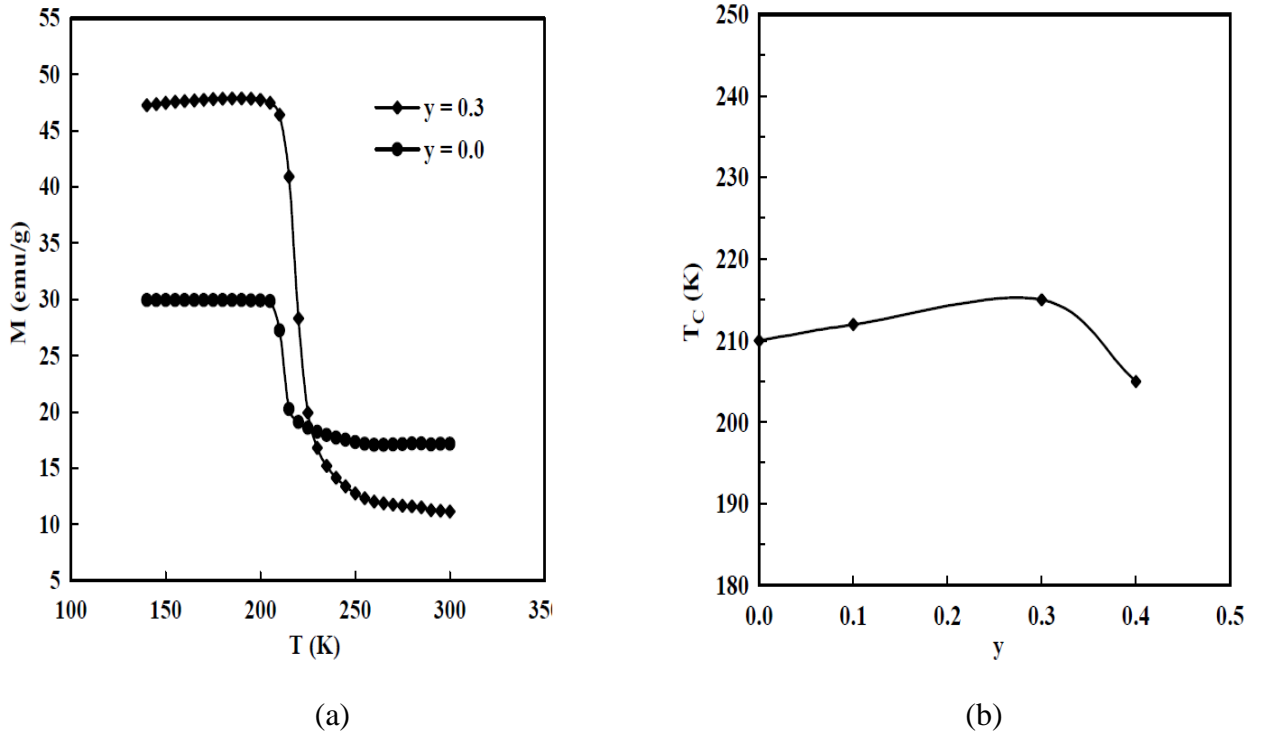
Şekil 3.7'de, Curie sıcaklığının $x=1,3$ 'te 180 K değerini ve $x=2,6$ da 250 K değerini aldığı görülmektedir. Şekil 3.7'deki grafikten de görüldüğü gibi, artan x değeri ile birlikte ΔS_M 'de hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Bu hızlı değişim: $x=1,3$ 'te $\sim 215 \text{ mJ/cm}^3 \text{K}$ iken, $x=1,8$ 'de $\sim 100 \text{ mJ/cm}^3 \text{K}$ dır. Fakat $\text{La}(\text{Fe}_{10,2}\text{Si}_{2,8})$ bileşimi için ölçülen Curie sıcaklığının (195K) yukarıdaki verilerle kıyaslandığında artan Si oranı ile sürekli artmadığı ortaya çıkmıştır. Curie sıcaklığının $x=2,8$ için bu anormal değerini, $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ nin $x < 2,6$ ve $x > 2,6$ için farklı manyetik özellik sergileyeceği şeklinde açıklanmıştır [39].

3.2. Yapıya Uygulanan Katkılama İşlemi

3.2.1. Lantan Yerine Katkılamalar

3.2.1.1. Nd Katkılama İşlemi

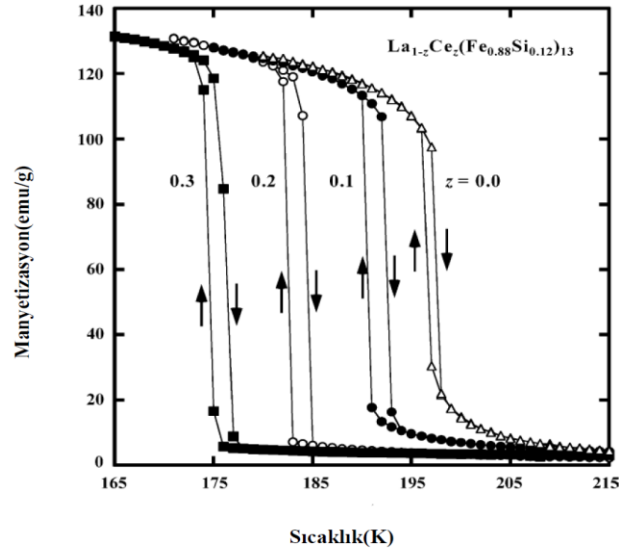
2003 yılında Anh ve arkadaşları [46] ,yapıya lantan (La) oranının azaltacak şekilde Nd ((La_{1-y}Nd_y)(Fe_{11.44}Si_{1.56}) katkılamışlardır. Anh ve arkadaşları yapıdaki “y” değeri 0≤y≤0.3 kadar arttırıldığında geçiş sıcaklığının da bununla birlikte artacağını bulmuştur (Şekil 3.8). y=0-0.3 değerler için ve 0-50kOe’lik alan değişiminde ((La_{1-y}Nd_y)(Fe_{11.44}Si_{1.56}) malzemesinin geçiş sıcaklığı (T_C) 210 K’den215 K’ e yükseldiği gözlenmiştir. y=0.4 için bu değer 205 K’ dir . Y=0’da ve 0-50kOe’ lik manyetik değişimi altında entropi değişimi (ΔS_M)= -91 mJ/cm³K’dir. y=0.3 için aynı alan değişimi altında manyetik entropi değişimi (ΔS_M)= -68 mJ/cm³K’dir. Yukarıdaki veriler ışığında, Nd katkılama LaFe_{11.44}Si_{1.56}’nin manyetokalorik özelliğini olumsuz yönde etkilediğini söylenebilir.



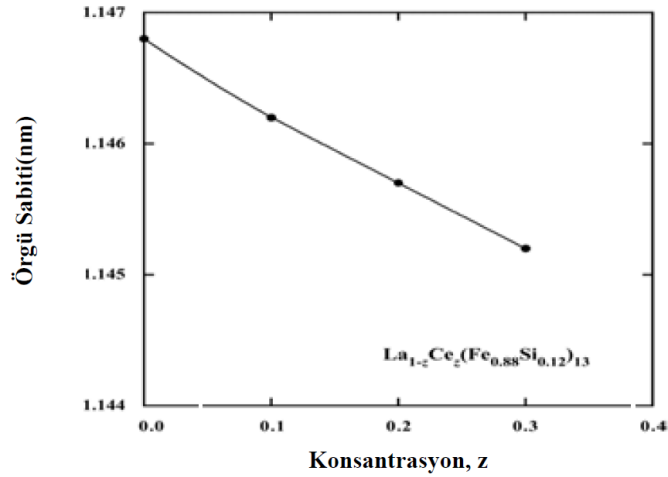
Şekil 3.8. 0.1T’lik manyetik alan altında La_{1-y}Nd_y(Fe_{11.44}Si_{1.56}) bileşiminin (a) manyetizasyon-sıcaklık eğrileri (b) değişen y değerleri için geçiş sıcaklıkları [46].

3.2.1.2. Ce Katkılama

2006 yılında S. Fujieda ve arkadaşları [49], yapıya La $((La_{1-z}Ce_z)(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13})$ oranını azaltacak şekilde Ce katkılamışlardır. z 'nin $0 \leq z \leq 0.3$ için $NaZn_{13}$ fazı elde edilmiştir. Katkı maddesi z 'nin artan değerleri için örgü parametresi ve 0.4 T manyetik alan altında geçiş sıcaklığı, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da görüldüğü gibi azalmaktadır. Burada, Ce katkılı bileşim düşük sıcaklıklara inmekte kullanılabilir.



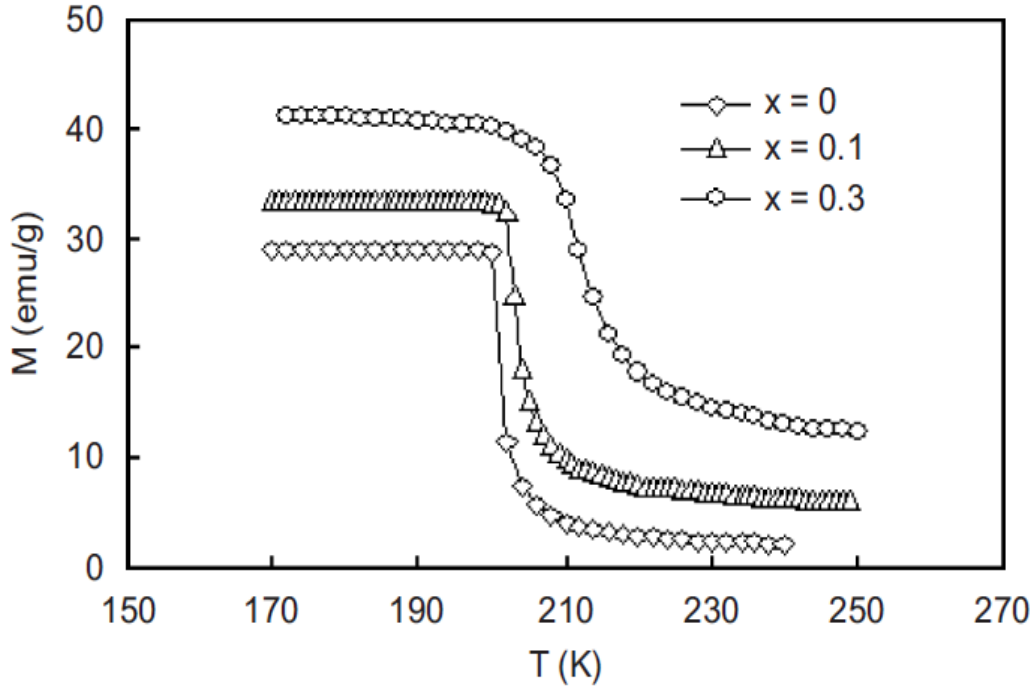
Şekil 3.9. $(La_{1-z}Ce_z)(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ bileşiminin $0 \leq z \leq 0.3$ için manyetizasyona karşılık sıcaklık grafiği [49].



Şekil 3.10. $(La_{1-z}Ce_z)(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ bileşiminin $0 \leq z \leq 0.3$ için örgü parametreleri [49].

3.2.1.3. Er Katkılama

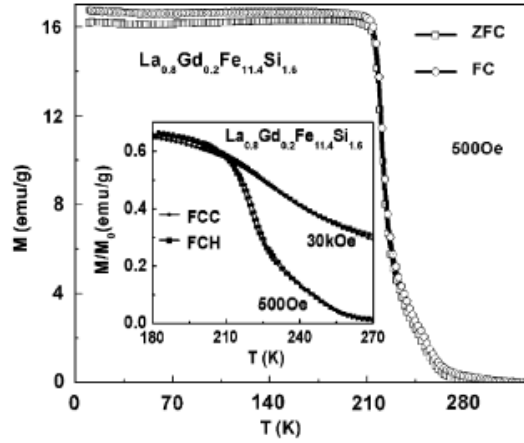
M. Balli ve arkadaşları [50], yapıya $\text{La}(\text{La}_{1-x}\text{Er}_x)(\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56})$ oranını azaltacak şekilde Ce katkılamışlardır. x ' in $0 \leq x \leq 0.3$ için yapı ferromanyetiktir ve NaZn_{13} fazına sahiptir. Bu katkılamada, x 'in artan değerleri için örgü parametresinin azaldığı gözlenmiştir (artan x değerleri için 11.46884 \AA^0 , 11.468882 \AA^0 , 11.459 \AA^0). Bu durum, Er'nin atomik yarıçapının La'nın yarıçapından daha küçük olmasının bir sonucudur. Er katkılanmış malzemelerin geçiş sıcaklıkları Şekil 3.11' deki manyetizasyon sıcaklık eğrisinden de görüldüğü gibi (0.1 T' lik manyetik alan altında) artan x değerleri ile yavaş bir şekilde artmaktadır. Bu değerler: $x=0.0$ için 200 K, $x=0.3$ için 214 K'dir. x 'in bu değerleri için yapıda birinci dereceden faz geçişleri gözlenir.



Şekil 3.11. 0.1 T manyetik alan altında $(\text{La}_{1-x}\text{Er}_x)(\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56})$ 'nin manyetizasyona karşı sıcaklık eğrileri [50].

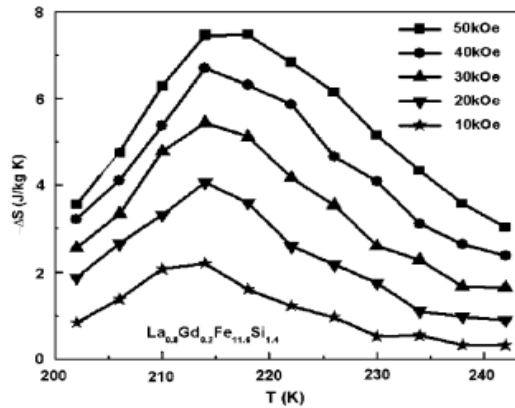
3.2.1.4. Gd Katkılama

Pramod, Kumar ve arkadaşları [51], 2006 yılında $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ bileşimine, lantan oranını azaltacak şekilde Gd katkılması yapmıştır. Oluşan yeni bileşim ($\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.6}$) kübik NaZn_{13} fazındadır. Bu yapının örgü parametresi: $11.4525 \pm 0.0011 \text{ \AA}$ mertebesindedir. Şekil 3.12’de bu yapının 500 kOe’ lik manyetik alan altındaki manyetizasyona karşılık sıcaklık grafiği verilmiştir. Bu değerler altında yapının geçiş sıcaklığı (T_C) 215 K’ dir.



Şekil 3.12. $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.6}$ bileşiminin manyetizasyon-sıcaklık eğrisi [51].

Bu yapının entropiye karşılık çizilen sıcaklık grafiği Şekil 3.12’ de verilmiştir. Şekil 3.13’ ye göre $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.6}$ ’nın 50 kOe’ lik alan altındaki entropi değişimi 7.9 J / kg K olarak ölçülmüştür. Aynı alan altında $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ bileşiminin manyetik entropi değişimi 20 J / kg K olarak ölçülmüştür.

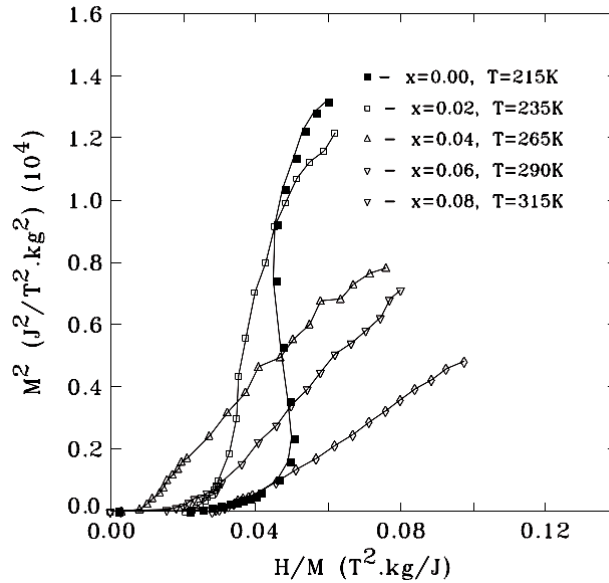


Şekil 3.13. $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.6}$ Bileşiminin entropi değişimi-sıcaklık grafiği [51].

3.2.2. Demir Yerine Katkılamalar

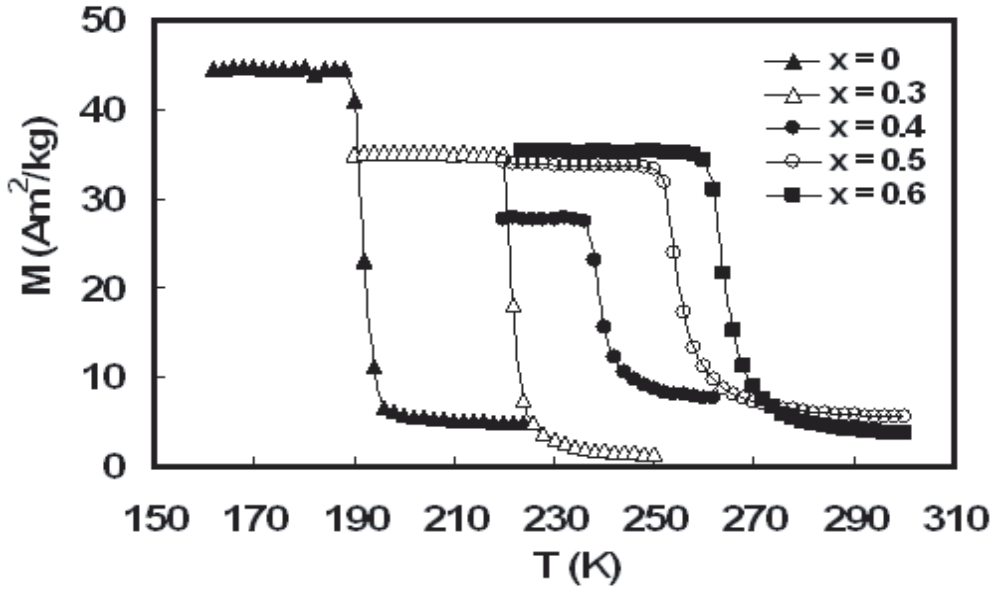
3.2.2.1. Co Katkılama

2002 ve 2009 yılları arasında $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ bileşimine kobalt (Co) katkılama ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar: Hu ve arkadaşları [52] tarafından yapılan $\text{La}(\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7})\text{Si}_{1.1}$ bileşiminin manyetokalorik özellikleri, Liu ve Altounian [53] yapmış olduğu $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ bileşiminin x 'nin $0 \leq x \leq 0.10$ aralığı için bileşimin manyetokalorik özellikleri ve Hu ve arkadaşları $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ bileşiminin z 'nin $0 \leq x \leq 0.08$ aralığı için bileşimin manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Bütün bu çalışmalarda, yapıdaki kobalt oranı arttıkça geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir. x 'in $0 \leq x \leq 0.10$ değerleri için geçiş sıcaklığı 210 K ' den 330 K ' e çıktığı gözlenmiştir; ancak ΔS_M $z=0.08$ değerinde $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ bileşiminin manyetik entropi değerinin $-93 \text{ mJ/cm}^3 \text{ K}$ değerinden $-50 \text{ mJ/cm}^3 \text{ K}$ değerine. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ bileşiminin $z=0.07$ değeri için manyetik entropi değerinin $-150 \text{ mJ/cm}^3 \text{ K}$ değerinden -80 mJ/cm^3 [52] değerine düştüğü gözlenmiştir. Liu ve arkadaşları [54] $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımını $0 \leq x \leq 0.08$ değerleri için manyetizasyon ölçümü ve Mössbauer spektroskopik ölçümü yapmışlardır. Bu ölçüm sonucuna göre $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının Şekil 3.14'de çizilmiş olan arrot plot eğrilerinden de anlaşıldığı gibi, $x \geq 0.02$ için birinci dereceden faz geçişinin ikinci dereceden faz geçişine dönüştüğünü gözlemlenmiştir.



Şekil 3.14. $\text{La}(\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 'nin Arrot plot eğrileri [54].

M Balli ve arkadaşları [55], $\text{LaFe}_{11.7-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.3}$ bileşimini x ' in $0 \leq x \leq 0.06$ (Şekil 3.15) değerleri için manyetokalorik özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada artan x değerleri için Curie sıcaklığının 190 K' den 265 K' e çıktığı gözlenmiştir. Curie sıcaklığındaki artmaya zıt olarak yapının manyetik entropi değişimi azalmaktadır. 5 Teslalık alan altında x ' in $0 \leq x \leq 0.06$ değerleri için manyetik entropi, değişimi 28 J/kg K' den 15 J /kg K' e düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 3.15. $\text{LaFe}_{11.7-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.3}$ Bileşiminin 0.1 Teslalık manyetik alan altındaki manyetizasyon – sıcaklık grafiği [51].

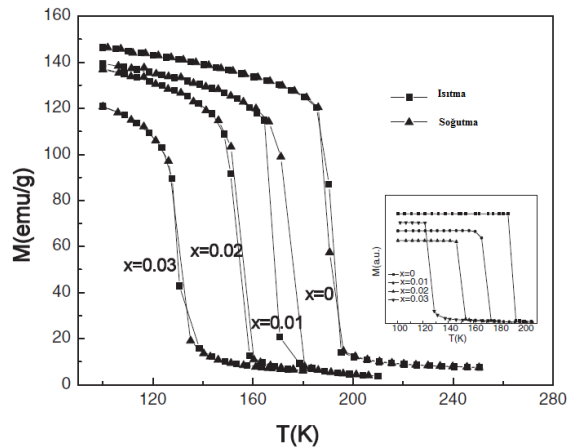
Aynı zamanda M Balli ve arkadaşları, $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_{0.7+x}\text{Si}_{1.1}$ bileşiminin de manyetokalorik özelliklerini incelemiştir. Bu incelemeye göre, 5 teslalık manyetik alan altında x 'in $0 \leq x \leq 0.02$ değerleri için geçiş sıcaklığının 270 K' den 294 K' e çıktığı gözlemlenmiştir; manyetik entropi değişimi ise 16 J /kg K' den 13 J /kg K'e düştüğü belirtilmiştir. Kobalt (Co) katkılı bazı bileşimlerin özellikleri Tablo 3.2.1' deki gibidir:

Tablo 3.2.1. Kobalt katkılı bazı bileşimlerin bileşimlerin örgü sabitleri, Curie sıcaklıkları, max entropi değişimleri, yoğunlukları ve rölatif soğutma güçleri [55].

Compounds	a (Å)	T_C (K) ± 1 K	$\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_{max}$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	RCP(S) (J kg ⁻¹)
LaFe _{11.7} Si _{1.3}	11.4673	190	2/5	26.2/28	7.3041	157/564
LaFe _{11.4} Co _{0.3} Si _{1.3}	11.4690	223	2/5	20/24	7.3090	200/480
LaFe _{11.3} Co _{0.4} Si _{1.3}	11.4736	240	2/5	12.3/18.4	7.3029	148/405
LaFe _{11.2} Co _{0.5} Si _{1.3}	11.4752	253	2/5	9.2/15.5	7.3026	147/418
LaFe _{11.1} Co _{0.6} Si _{1.3}	11.4780	265	2/5	8.7/15	7.2999	148/420
LaFe _{11.2} Co _{0.7} Si _{1.1}	11.4763	270	2/5	9.4/16.5	7.3547	133/430
LaFe _{11.1} Co _{0.8} Si _{1.1}	11.4781	282	2/5	8/15	7.3540	160/360
LaFe ₁₁ Co _{0.9} Si _{1.1}	11.4773	294	2/5	7.4/13.5	7.3582	163/350

3.2.2.2. Mn Katkılama

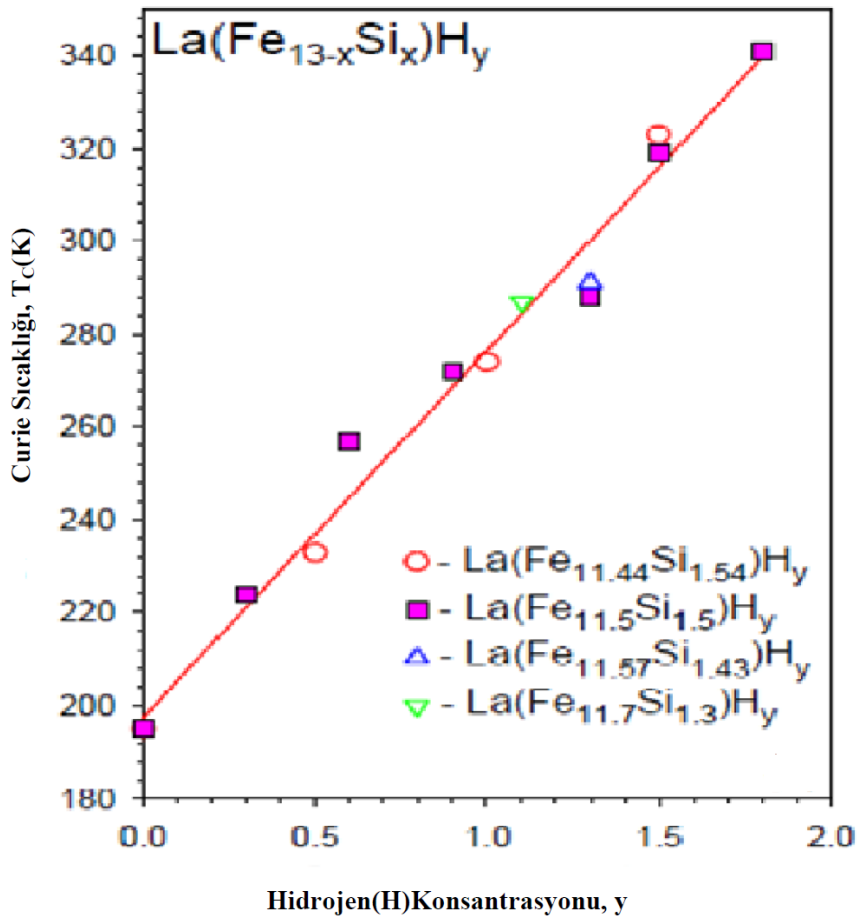
Wang ve arkadaşları [35], LaFe_{11.7}Si_{1.3} alaşımına Fe oranını azaltacak yönde Mn katkılamaşlardır. Bu katkılama işlemi sonucu oluşan yeni yapı La(Fe_{1-x}Mn_x)_{11.7}Si_{1.3} formundadır. x 'nin $0 \leq x \leq 0.03$ değerleri için Curie sıcaklığda hızlı bir düşüş olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.16) $x=0$ için geçiş sıcaklığı 188 K , $x=0.03$ için 127 K'dir.



Şekil 3.16. 0.01 T'lik bir manyetik alan altında M-T grafiği [35].

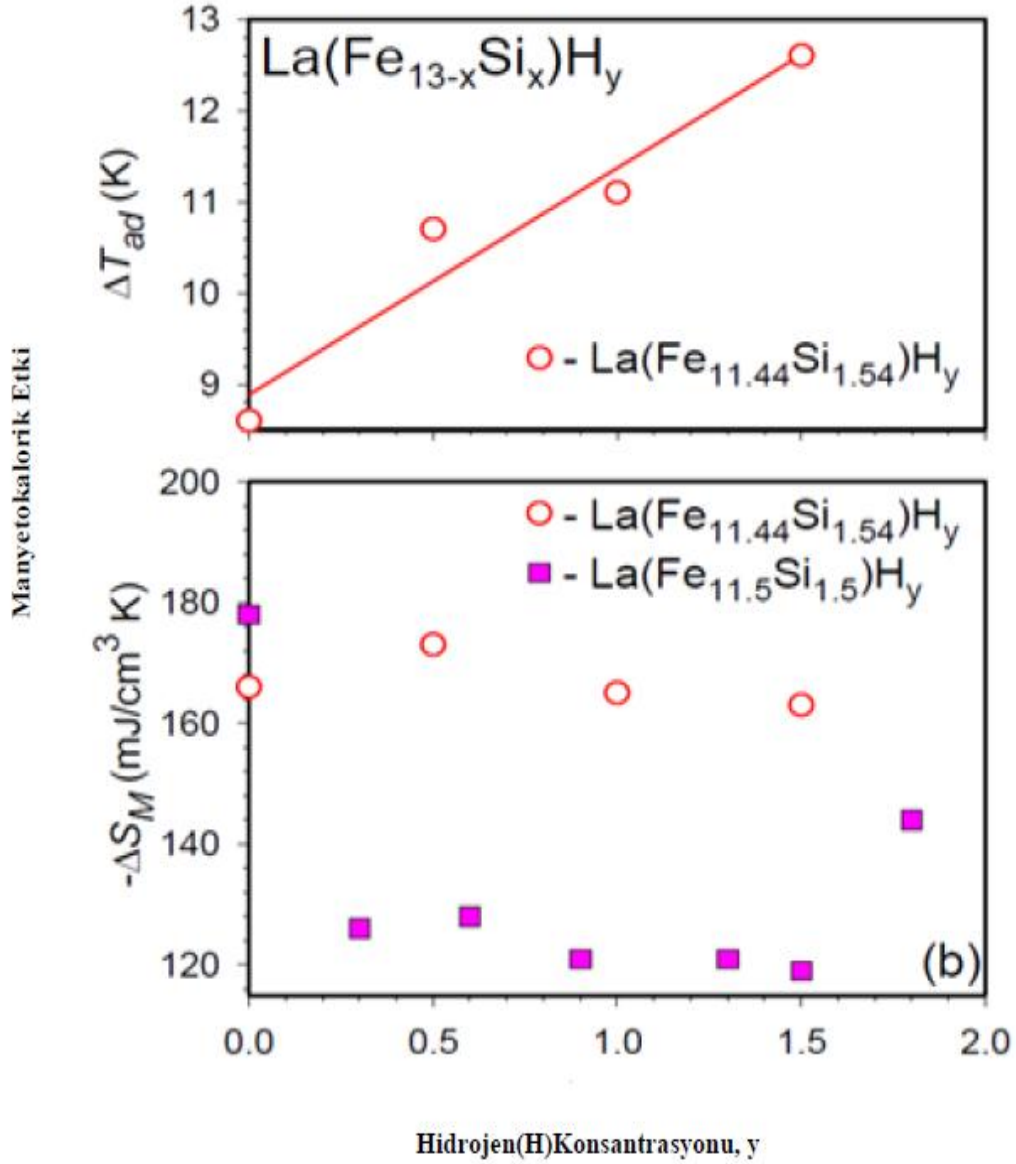
3.2.3. Hidrojen Katkılama

Hidrojen katkılama işlemi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları Chen ve arkadaşlarının [56] $\text{La}(\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5})$ bileşimine yapmış oldukları hidrojen katkılama ($\text{La}(\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5})\text{H}_y$), Fujita ve Fujieida tarafından yapılan ve değişen x değerleri için $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ bileşimine hidrojen katkılama işlemleridir. Chen'in manyetokalorik etki üzerine bildirdiği sonuçlar manyetizasyon ölçümlerine dayanırken, Fujita ve arkadaşlarının yapmış oldukları ölçümler sıcaklık ve manyetizasyonun fonksiyonu olan ısı kapasitesi ölçümüne dayanmaktadır. Curie sıcaklığının katkılanan hidrojen oranına bağlılığı şekil 3.17'de verilmiştir. Bu grafiğe göre geçiş sıcaklığı artan hidrojen oranıyla lineer bir artış göstermektedir ve bu artış demir ve silisyum oranından bağımsızdır.



Şekil 3.17. Curie sıcaklığının hidrojen oranına bağlılığı [48].

Katkılanan hidrojen oranının adyabatik sıcaklık değişimine ve manyetik entropi değişimine katkısı ise Şekil 3.18' deki gibidir.



Şekil 3.18. Adyabatik sıcaklık değişimi ve entropi değişiminin hidrojen oranına bağlılığı [48].

3.3. YÖNTEM

3.3.1. Örneklerin Hazırlanışı ve Isıl İşlemler

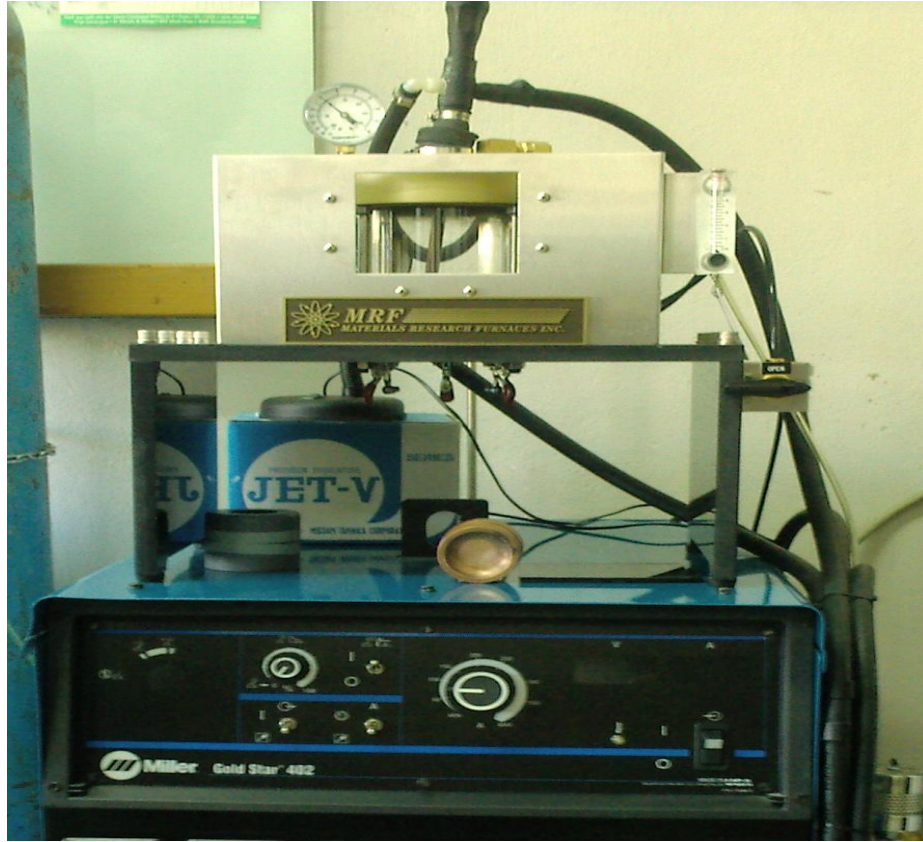
Tez kapsamında kullanılmış olan tüm numuneler metalik forma sahiptir. Bu numuneler içinde LaFeSi tipi alaşımlarda NaZn_{13} yapısının kurulması oldukça zordur. Bu sebeple üretim işlemi büyük bir dikkat ve çaba gerektirmektedir. Metalik numuneler, laboratuvarımız bünyesinde bulunan ve proje kapsamında alımı yapılmış olan, arc-melting fırını ve yüksek sıcaklık fırını kullanılarak üretilmiştir. Numunelerin üretim işlemi sırasında oksitlenmemesi için glove box kullanılmıştır. Glove box içinde belirli stokiometrik oranlarda bir araya getirilen numuneler arc-melting fırınında eritilmiş ve havası boşaltılmış kuvars cam tüpler içine yerleştirilmiştir. Bu aşamadan sonra numuneler farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlemlere tabi tutulup hızlı soğutma tekniğiyle son şekillerini almaları sağlanmıştır. Bu kısımda yukarıda özetlenen bu üretim metotlarının detayları ve kullanılan ölçüm sistemleri verilmektedir.

Metal alaşımlar, oksit toz veya pelet numunelerin üretiminden farklılık göstermektedir. Bu numuneler üretilirken yüksek oranlara sahip saf elementler kullanılmaktadır. Üretim işlemi sırasında numunelerin oksitlenmemesi birinci öncelikli bir durum oluşturur. Bu sebeple gerek numunelerin üretiminin ön aşaması olan uygun stokiometrideki saf elementlerin tartımı, karıştırılması ve gerekse de numunelerin saklanması işlemleri, vakumlu veya inert bir gazla doldurulmuş ortamda (Glove Box) yapılmaktadır. Şekil 3.19 da “glove box” sistemimiz görülmektedir.

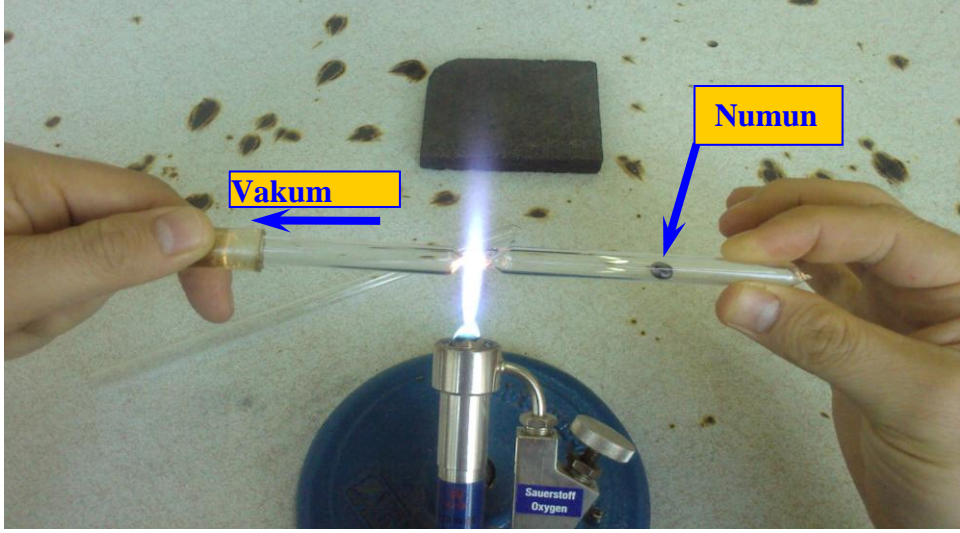
Metalik numuneler “glove box” içinde istenilen stokiometride bir araya getirilmekte ve ağzı kapalı cam tüplere yerleştirilerek üretimin bir sonraki aşaması olan eritme işlemi için odadan dışarı alınmaktadır. Metalik numunelerin eritme işlemi, yine proje kapsamında alınmış olan tek elektrotlu ve su soğutmalı bir Arc-melting fırını kullanılarak, düşük basınçta argon atmosferinde yapılmıştır. Eritme işlemi sırasında yarım damla şekline gelmiş olan ve takriben 1-2 gr kütledeki numunelerin soğuması beklenmiş ve ardından ters çevrilerek yeniden eritilmiştir. Bu ters çevirip yeniden eritme işlemi homojen bir numune elde edebilmek amacıyla 4 kez tekrarlanmıştır. Şekil 3.20’ de arc-melting işleminde kullanılan eritme sistemi görülmektedir.



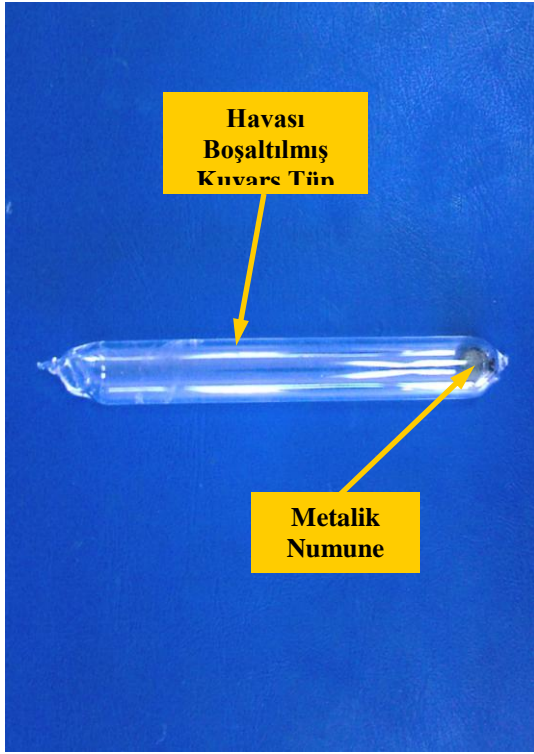
Şekil 3.19. Glove box sistemi.



Şekil 3.20. Arc-melting sistemi.

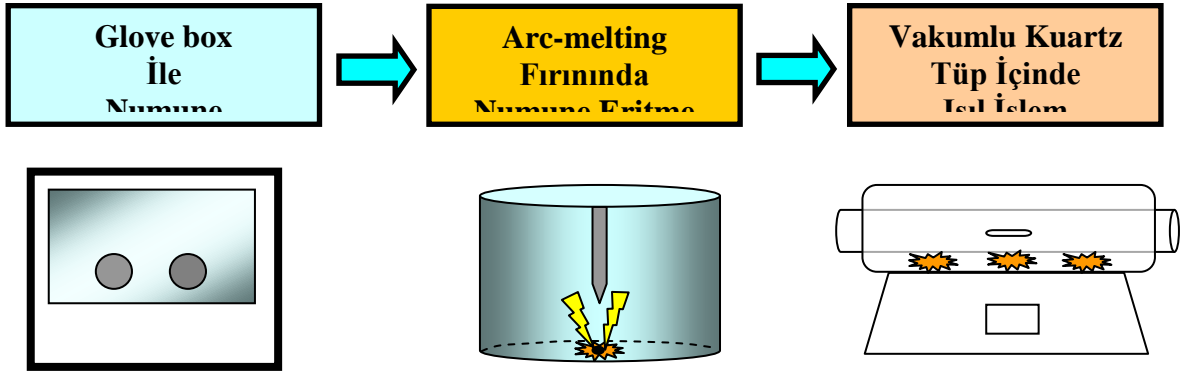


Şekil 3.21. Numunenin havası boşaltılmış kuvars cam tüp içerisine alınma işlemi.



Şekil 3.22. Havası boşaltılmış kuvars cam tüp içindeki numune. Şekil 3.23. Isıl işlem fırını.

Arc-melting işleminden sonra numuneler havası boşaltılmış kuvars cam tüpler içine yerleştirilmiş (Şekil 3.21 ve Şekil 3.22) ve ardından istenen yapısının kurulmasını sağlamak amacıyla 1050-1200 °C lik sıcaklıklar altında farklı ısıl işlem süreçlerine tabi tutulmuştur (Şekil 3.23). Şekil 3.24’de metalik numunelerin üretim süreçlerine ait şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 3.24. Metalik numunelerin üretim süreçlerinin şematik gösterimi.

3.3.2 Termal metod Yöntemi İle Hidrojen Katkılama

$\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesi, 250 °C’de yaklaşık 5 saat 50 Barr’lık saf hidrojen basıncı altında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Reaktör kabı(Şekil 3.25) paslanmaz çelikten yapılmış olup PARR-USA, model 4575 markadır.



Şekil 3.25. Basınç sistemi ve reaktör kabı.

3.3.3 X-Işınları Kırınım Ölçümleri

Kristal malzemelerdeki farklı kristal yapılar (fazlar) ve kristal yapının parametrelerinin tespiti için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem temelde Bragg yansımaya dayanmaktadır. Sistemde üretilip örnek üzerine gönderilen X-ışınları, örnekte kırınıma uğrayarak saçılır. Bu saçılan veya yansıyan ışınlar bir dedektör tarafından algılanarak bilgisayara aktarılır ve bir yazılım (software) yardımıyla yansıyan ışının şiddetinin 2θ değerine karşı grafiği oluşturulur. X-ışınları kırınım ölçümleri, $\lambda=1.5405$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu sistem, $2\theta = 1-170^\circ$ lik açı değerleri arasında 0.001° adımlarla sürekli veya kesikli ölçüm yapabilme kapasitesindedir.

Arc-melting yöntemi kullanılarak üretilen metalik yapıdaki tüm numunelerin X-ışınları kırınım ölçümleri, $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında ve sabit tarama hızında (3 derece/dakika) sürekli tarama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

3.3.4. SEM-EDX Ölçümleri

Deneysel çalışmada üretilen polikristal numunelerin mikro yapısal durumlarının analizlerinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. EDX sistemi ile yapısal veri analizi, SEM sisteminin bir parçası olarak bulunan Rontech Xflash dedektörü yardımıyla elde edilmiştir. Temel olarak EDX sistemi, elektron mikroskobundan numune yüzeyine gönderilen elektronların, numunenin atomlarıyla etkileşmesi sonucu oluşan farklı dalgaboylarındaki X-ışınlarının tespiti prensibine göre işlemektedir. Elektronların numune yüzeyine gönderilerek oluşturulan X-ışınları etkileştiği atomun cinsine bağlı olarak farklı dalgaboyundadır ve farklı açılarda saçılmaktadır. Bu X-ışınları, dedektör tarafından yakalanarak bir yazılım (software) tarafından işlenir. Böylelikle numune yüzeyinde seçilen bölgelerin veya nokta analiziyle bir noktanın içerisindeki farklı fazlar belirlenebilir. Ayrıca yapıdaki element konsantrasyonunun dağılımı, renkli haritalama yöntemiyle ve % atomik dağılım değerleriyle belirlenebilmektedir.

3.3.5. Manyetik Ölçümler

Üretilen LaFeSi numunelerin manyetik özellikleri, Cryogenic marka Q-3398 model bir Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistemin sıcaklık aralığı 2-300 K arasında değişmektedir. Ölçüm sistemi ± 7 Tesla lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasine sahiptir. Bu sistemin sıcaklık kontrolü, kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmaktadır. Sistemde manyetik alan kaynağı olarak, bipolar (çift kutuplu) güç kaynağı ile beslenen süperiletken selenoid kullanılmaktadır. Şekil 3.27’de VSM sistemi gösterilmiştir.

Bir VSM sistemi, temel olarak süperiletken selenoid titreşen numune ve toplayıcı (pick-up) bobinler ile sinyali analiz eden kısımdan oluşmaktadır. VSM sistemi, manyetik alan altında numunenin titreştirilmesi ve böylelikle numunenin manyetik özelliklerine bağlı olarak referans bobinlerine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin analizi prensibine göre çalışmaktadır. Manyetik indüksiyon ilkesine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin(voltajın) büyüklüğü, numunenin manyetizasyonu ile ilişkilidir. Oluşan sinyalin büyüklüğü, 4.1 eşitliğindeki akı değişiminin bir sonucudur

$$V(t) = C \times \frac{d\Phi}{dt} \quad 3.1$$



Şekil 3.27. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi [27].

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. LaFe_{11.4}Si_{1.6} Alaşımlarda Isıl İşlem Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi

4.1.1. Giriş

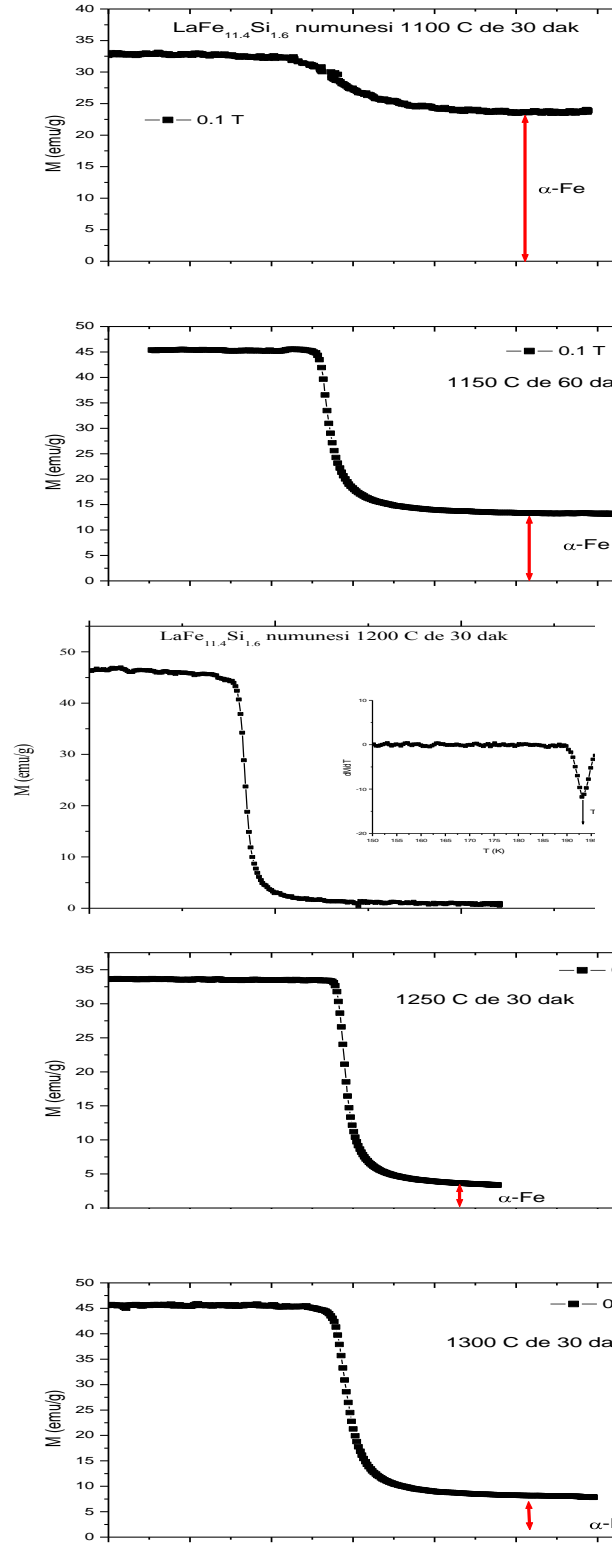
Kübik NaZn₁₃ yapısına sahip LaFe_{13-x}Si_x ($1.3 \leq x \leq 2.6$) alaşımı, özellikle düşük maliyet ve zehirli olmaması nedeni ile manyetik soğutma uygulamaları için iyi bir aday olarak görülse de bu materyaller için önemli bir problem, alaşımın NaZn₁₃ yapısına sahip tek fazının elde edilememesidir. Günümüze kadar yapılmış olan çalışmalarda alışılmış numune hazırlama yöntemi olan ark-melting veya indüksiyon melting gibi metodlar kullanılmış ve bu metota göre tavlama sıcaklığının 1073 ile 1273 K aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu metotla, LaFe_{13-x}Si_x için ortalama tavlama süresi on günden bir veya iki aya kadar değişir. Bu nedenle böyle bir hazırlama yöntemi oldukça büyük zaman kaybına ve enerji israfına neden olduğundan dolayı yukarıda bahsedilen alaşımların elde edilme sürecini kısaltacak ve enerji israfını azaltacak alternatif hazırlama metotlarının geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Günümüze kadar yapılmış olan çalışmaların çoğunda, bu numunelerin homojenizasyonu için gereken süreyi kısaltmak için, splat quenching, melt spinning, atomization, bulk undercooling gibi erimiş alaşımı birden soğutarak katılaştıran birçok alternatif hazırlama metodu denenmiştir. Fakat bu tekniklerin zorluğu ve oldukça pahalı sistemler gerektirmesi, bu teknikleri dezavantajlı yapmaktadır. Bu nedenle, tezde konu edilen LaFe_{13-x}Si_x alaşımının, arc-melting tekniği ile daha kısa sürede eldesi araştırılmıştır.

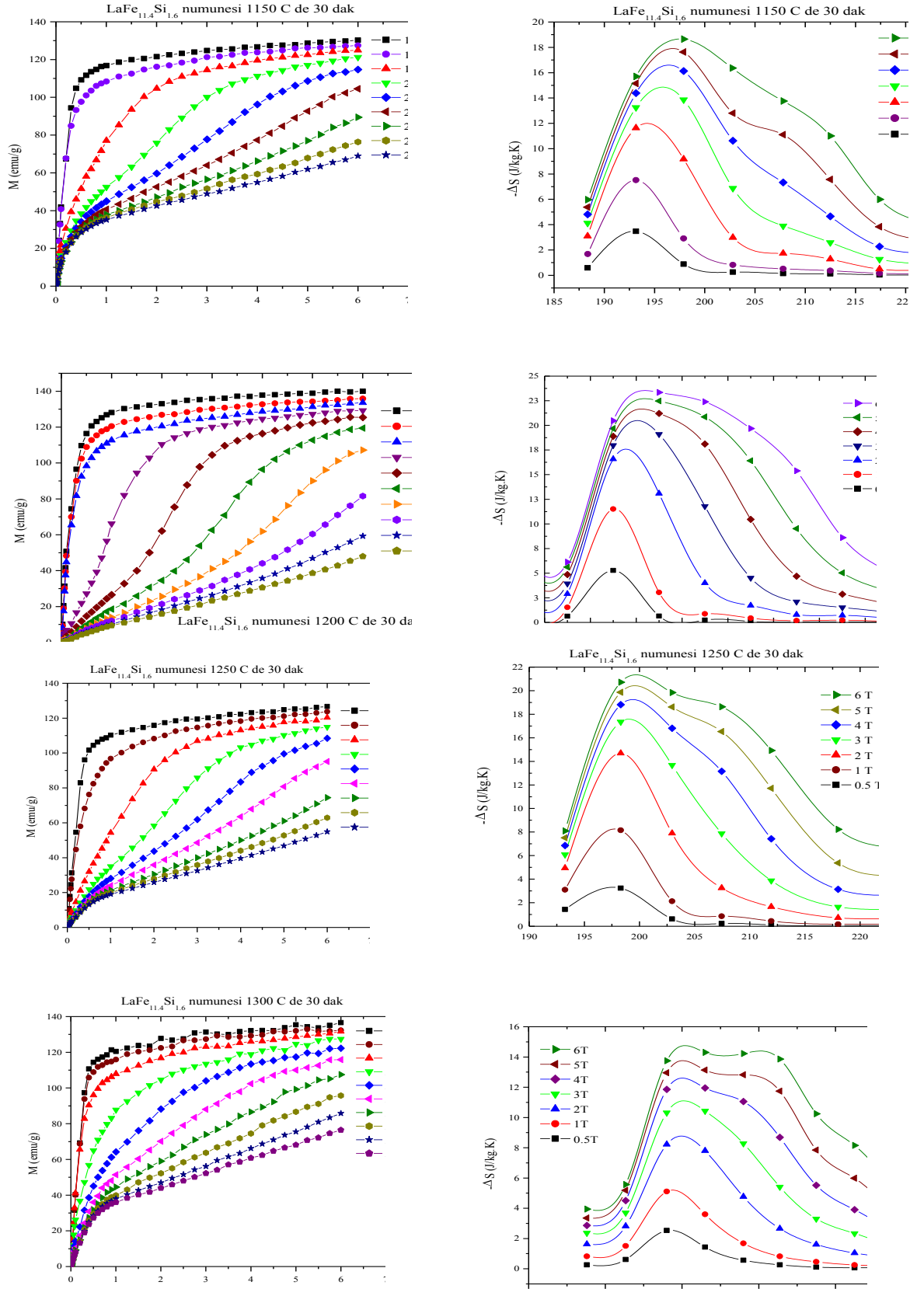
Bu amaç doğrultusunda, öncelikle farklı sıcaklıkların etkisi araştırılmıştır ve ısı işlem süresi 30 dakika olarak sabit tutulmuştur. Daha sonra belirlenen oranda tartılan La, Fe, Si numuneleri arc-melting sisteminde ve argon ortamında 75 amperlik bir akım uygulanarak eritilmiştir. Homojenliği sağlamak için eritme işlemi 4 defa tekrarlanmıştır. Eritme işleminden sonra elde edilen numuneler quartz tüp içine konulmuş ve vakum altında ağzı kapatılıp daha önceden sıcaklığı ayarlanmış olan tüp fırına yerleştirilmiştir. Uygulanan ısı işlem sonucunda quartz tüp hızlı bir şekilde fırından çıkarılarak buzlu suya atılmıştır. Bu işlem ile numunenin hızlı bir şekilde soğuması sağlanmıştır. Daha sonra quartz tüp içinden çıkarılan numuneler ölçümler için kullanılmıştır.

4.1.2. Deneysel Ölçümler ve Sonuçlar

Şekil 4.1’de farklı ısı işlemlerin numunelerin manyetik durumlarını nasıl etkilediği göstermek için, numunelerinin ($\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunelerinin) sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrileri belirlenmiştir. Bu eğrilerden, 1100 °C, 1150 °C, 1250 °C ve 1300 °C de 30 dakika boyunca ısı işleme tabi tutulan numunelerin manyetizasyon eğrileri incelendiğinde önemli bir miktarda α -Fe fazının oluştuğu görülmektedir. Bu faz yapıda olmasını istemediğimiz bir fazdır. Buna karşın Şekil 4.1’ den de görüleceği üzere, 1200 °C de 30 dakika boyunca ısı işleme tabi tutulan numuneler dikkate alındığında, yapıda α -Fe fazı hemen hemen yok gibidir. Bu nedenle 1200 °C de 30 dakika ısı işlemin, numune üretimi için en ideal şart olduğu açıkça görülmektedir. Bu sıcaklık şartlarına tabi tutulan numunelerin manyetizasyon-manyetik alan eğrileri ile manyetik entropi eğrilerinin sıcaklığa bağımlılıkları Şekil 4.2’de görülmektedir. Bu eğrilerden (M-H eğrileri) paramanyetik fazdan ferromanyetik faza doğru olan geçiş sıcaklığı görülebilmektedir. Bu eğriler incelendiğinde; 1200 °C’nin dışındaki uygulanan bütün ısı işlemler için numunelerde paramanyetik fazda bir miktar ferromanyetik davranışa sahip olduğu görülmektedir. Bu durum yapıda görülen α -Fe fazının bir sonucudur. Bunlara ek olarak, numunelerin ($\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunelerinin) uygulanan sıcaklık şartları altındaki maksimum entropi değişimi : 1200 °C de ısı işlem gören numunenin $|\Delta S_{M_{\text{mak}}}|$ değeri 23.5 emu/g iken, 1150 °C de 18.7 emu/g, 1250 °C de 21.4 emu/g ve 1300 °C de ise 14,7 emu/g değerine sahip olduğu Şekil 4.2 ’de görülmektedir. Şekil 4.2’ de verilen manyetik entropi eğrileri incelendiğinde ise yine 1200 °C de ısı işlem gören numunenin en büyük entropi değişimi ortaya çıkardığı görülmektedir. Verilen bu entropi değerlerine göre, üretim için en uygun ısı işlem sıcaklığının, 1200 °C de de 30 dakikalık ısı işlem olduğu görülmektedir.

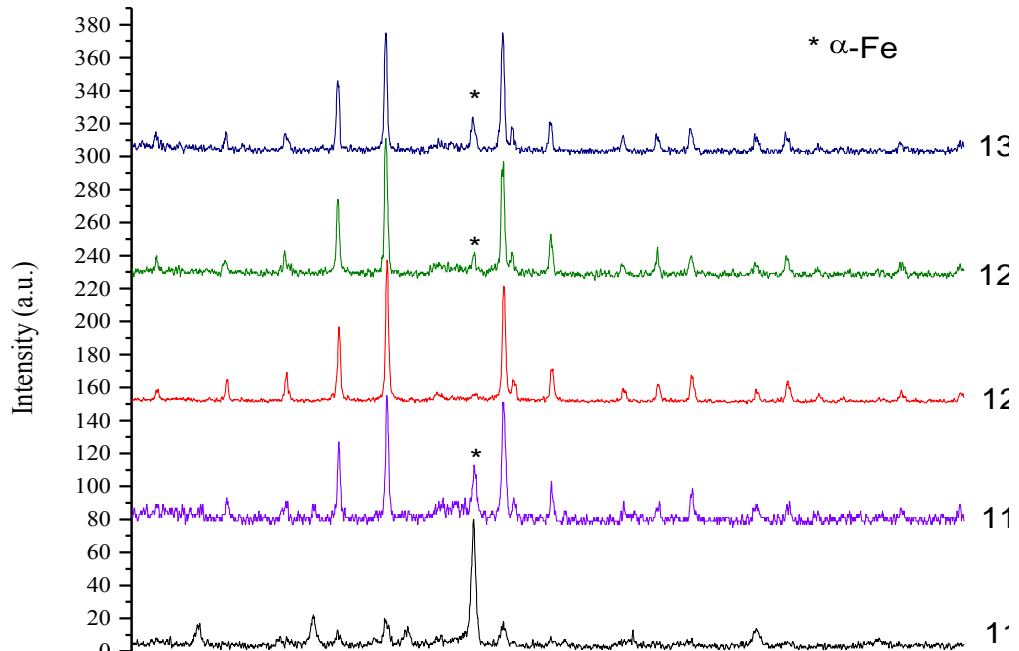


Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunelerinin M-T eğrileri.



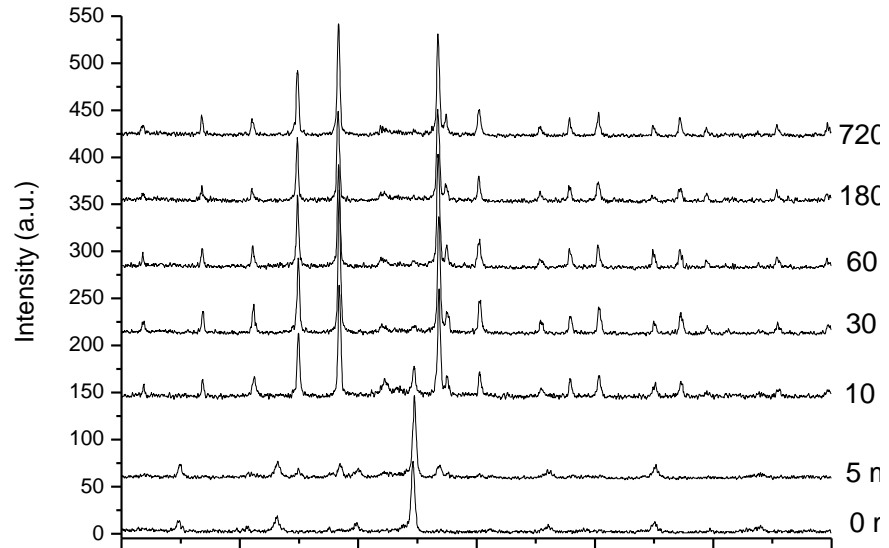
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunelerinin M-H ve entropi eğrileri.

Şekil 4.3’ de farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan numunelerin X-ışınları spektrumunu verilmektedir. Bu grafikten de görüldüğü gibi, 1100 ° C de ısıtılmış olan numunede ağırlıklı olarak α -Fe fazı görülmekteyken, 1200 °C’ de ısıtılmış olan numunede saf $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ fazının elde edildiği gözlenmiştir. Bu durumda, sıcaklık değeri 1100 ° C’ den 1200 ° C’ ye kadar arttırıldığında, yapıdaki α -Fe fazının giderek yok olacağı gösterilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının 1200 ° C’ den başlanarak tekrardan artırılmaya başlanması ile birlikte, yapıda tekrardan α -Fe fazının çok az da olsa tekrar ortaya çıktığı ve arttığı gözlenmiştir. Yapıdaki α -Fe fazının ortaya çıkması ve artmaya başlanmasının nedeni olarak, yüksek sıcaklıklara doğru gidilince yapıdaki Si veya La elementlerinin yapıdan ayrılmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunelerinin X-ışınları spektrumu.

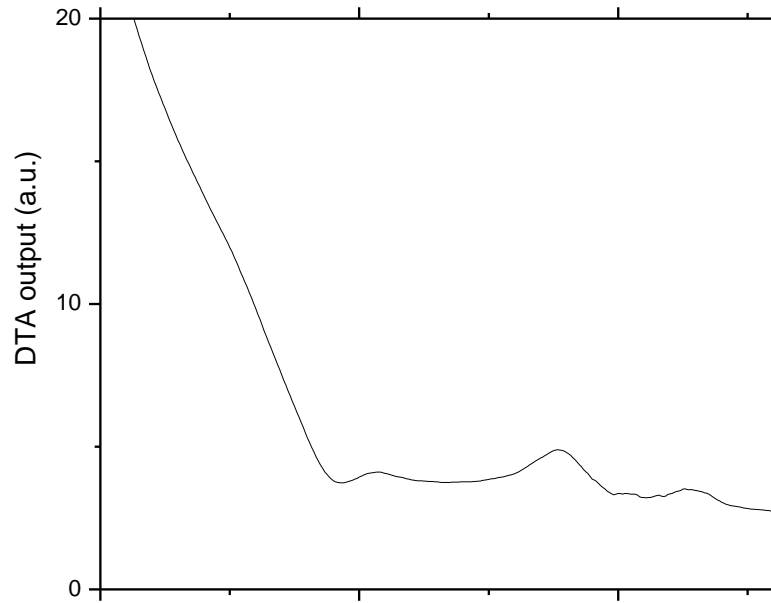
Şekil 4.4’de 5 dakika ile 7200 dakika arasında 1473 ‘ de ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesi ile ısıl işlem uygulanmamış(as-cast) numunenin X-ışını difraksiyonunu gösterilmektedir. Şekil 4.4’de, as-cast numunenin sonuçları, $2\theta = 44.7^{\circ}$ civarında $\alpha\text{-Fe}$ fazının, $2\theta = 25^{\circ}$, 33° ve 40° civarında ise LaFeSi fazının (buradaki LaFeSi fazı Kübik NaZn_{13} yapısına sahip değildir) mevcut olduğunu göstermektedir. 1473 K de 5 dakika ısıl işleme tabi tutulan numune için $2\theta = 38^{\circ}$, 44° ve 46.8° de ortaya çıkan iki küçük pik, oldukça küçük miktarda bir fazın NaZn_{13} yapısında kristalleştiğini göstermektedir. Kısa süreliğine (5 dakika) ısıl işleme tabi tutulan numunenin X-ışını difraksiyonu, ısıl işlem sıcaklığını artırarak 5 dakika gibi kısa bir sürede dahi $\alpha\text{-Fe}$ ve LaFeSi fazlarının yavaş yavaş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının kübik NaZn_{13} fazına dönüştüğünü göstermektedir. Buradaki hızlı faz dönüşümü artan sıcaklık ile numuneyi oluşturan atomların difüzyonlarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. 10 dakika ısıl işleme tabi tutulan numunenin X-ışını difraksiyonundan görüleceği gibi, $2\theta = 25^{\circ}$, 33° ve 40° civarında as-cast numunede gözlenen LaFeSi fazının karakteristik piki hemen hemen yok olmaktadır. $2\theta = 44.7^{\circ}$ civarında gözlenen $\alpha\text{-Fe}$ fazının piki ise önemli ölçüde küçülmüştür.



Şekil 4.4. $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının 5 dakika ile 7200 dakika arasında ısıl işleme tabi tutulmuş örnekleri ile ısıl işleme tabi tutulmamış (as-cast) numunenin X-ışını difraksiyonunu.

1473 K de 10 dakikalık ısıtım işlemi $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının NaZn_{13} fazının oluşumunu hızlandırmaktadır. 30 dakika ısıtım işlemine tabi tutulan örnek için $2\theta = 44.7^\circ$ civarında gözlenen $\alpha\text{-Fe}$ fazının tamamen yok olması, numunenin kübik NaZn_{13} yapısına sahip tek fazda kristalleştığını göstermektedir.

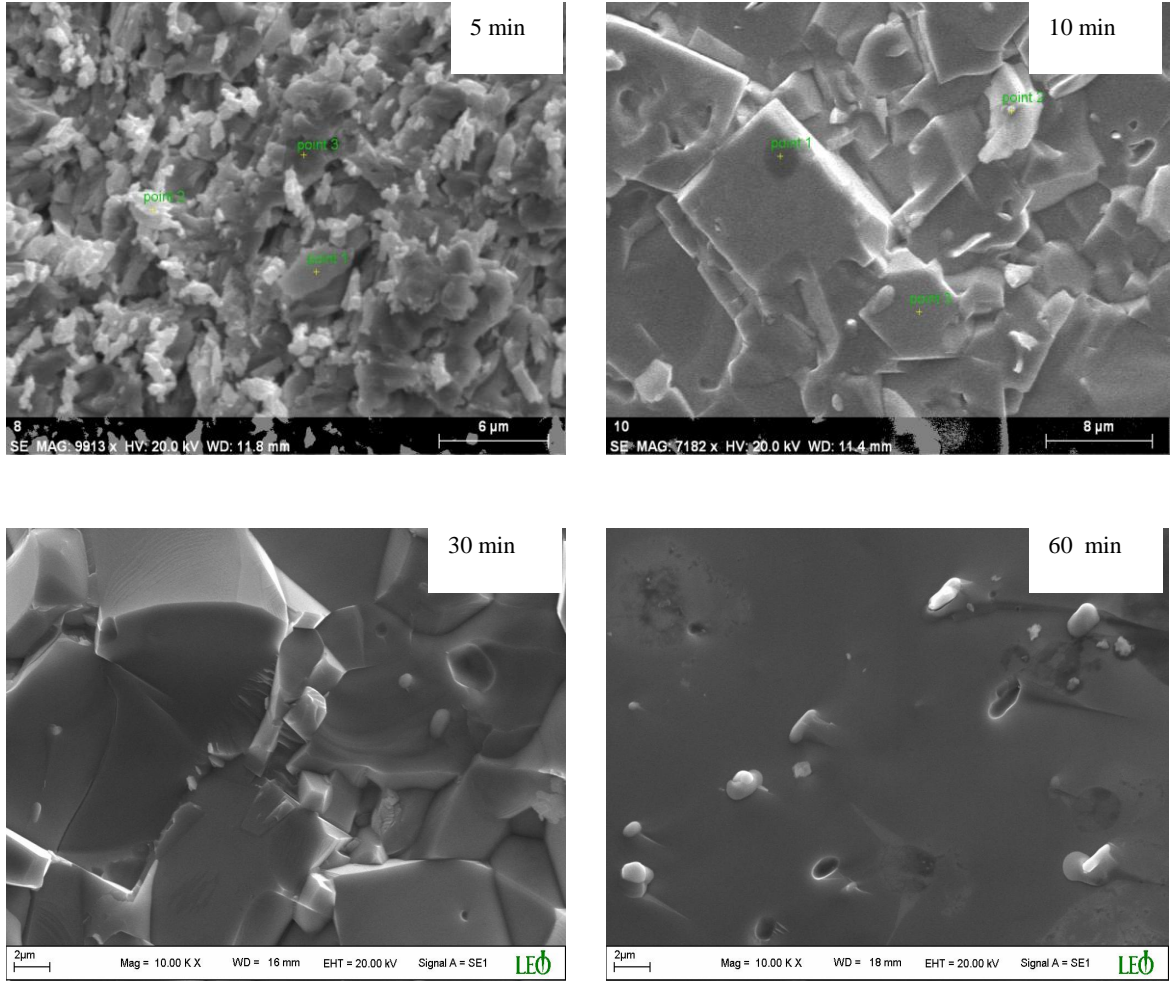
NaZn_{13} fazının oluşumu ile ilgili daha detaylı bilgi edinmek için diferansiyel termal analiz (DTA) incelemesi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5, 1473 K de ısıtım işlemine tabi tutulan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının DTA eğrisini göstermektedir. Arc-melted numune için onuncu dakikada bir exotermal pik açıkça görülmektedir. Bu pikin varlığı ısıtım sırasında önemli miktarda NaZn_{13} fazının oluştuğunu göstermektedir. DTA sonuçları 1473 K de ısıtım işlemine tabi tutulan numunede NaZn_{13} fazının oluşması için oldukça kısa ısıtım süresine gereksinim duyulduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.5. 1473 K de ısıtım işlemine tabi tutulan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının DTA eğrisi.

Kısa sürede yüksek sıcaklıkta ısıtım işlemine tabi tutularak elde edilen numunelerdeki fazların saflığı, arc-melting veya rapid solidification metotları kullanılarak daha düşük

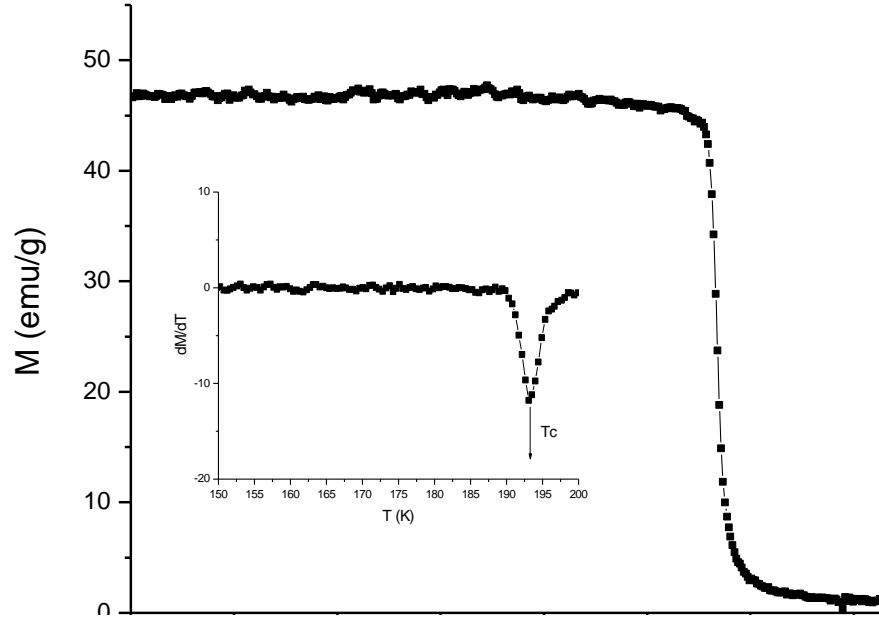
sıcaklıklarda haftalarca ısıl işleme tabi tutularak elde edilen numunelerin fazları ile uyum içindedir. Şekil 4.6, 1473 K de sırası ile 5, 10, 30 ve 60 dakika ısıl işleme tabi tutulan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının tipik SEM fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 4.5 'den de görüleceği gibi, grain boyutları ısıl işlem süresinin artmasına bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 4.6. 1473 K de sırası ile 5, 10, 30 ve 60 dakika ısıl işleme tabi tutulan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının SEM fotoğrafları.

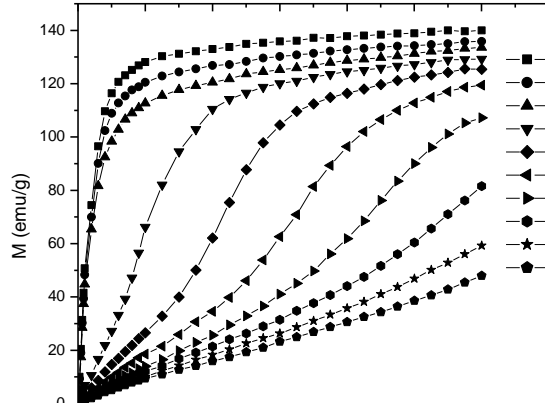
Şekil 4.7, 1473 K'de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesinin 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun-sıcaklıkla eğrisi verilmektedir. Bu eğrinin

sıcaklığa göre manyetizasyondaki maksimum değişim (dM/dT) numunenin bu şartlar altındaki Curie sıcaklığını göstermektedir. Şekil göre numunenin Curie sıcaklığı (T_c) 0.1T manyetik alanda 193 K olarak ölçülmüştür.



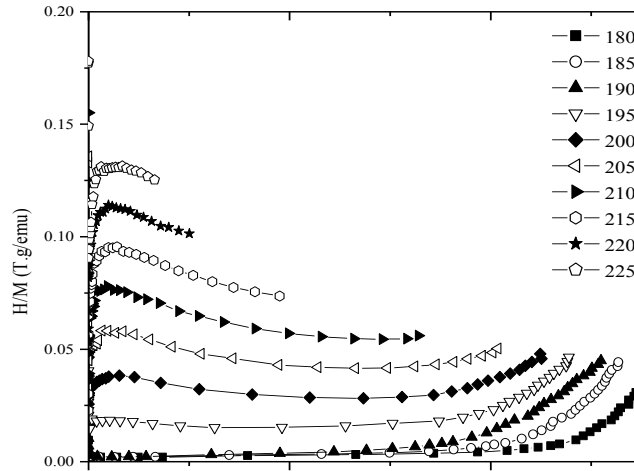
Şekil 4.7. 1473 K de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.8, 1473 K de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesinin farklı sıcaklıklardaki M-H (M=manyetizasyon,H=manyetik) eğrileri verilmektedir. $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının manyetizasyon eğrilerinden hesaplanan 140 emu/gr değerindeki M_s doyum manyetizasyonu ve Curie sıcaklığı literatür ile uyum içindedir.



Şekil 4.8. 1473 K de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş LaFe_{11.4}Si_{1.6} alaşımı için farklı sıcaklıklarda manyetizasyonun manyetik alanla değişimi.

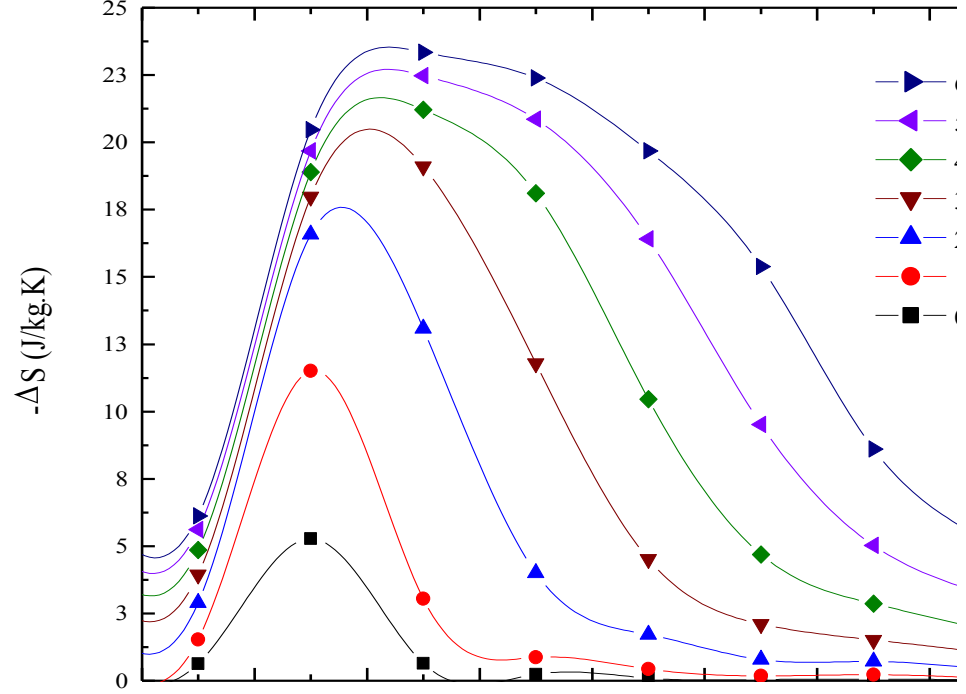
Şekil 4.9, 1473 K de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş LaFe_{11.4}Si_{1.6} alaşımı için Arrot çizimlerini göstermektedir. H/M in M² ye karşı çizilen eğrilerin negatif eğimi, ferromanyetik fazdan paramanyetik faza birinci dereceden bir faz geçişi gösterdiğini açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.9. 1473 K de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş LaFe_{11.4}Si_{1.6} alaşımı için Arrot çizimleri.

Şekil 4.10, 1473 K de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş LaFe_{11.4}Si_{1.6} alaşımı için değişik manyetik alanlarda manyetik entropi değişimini göstermektedir. $|\Delta S_m|$ nin 5 T manyetik alanda ölçülen 22.7 J/kg K pik değeri, arc-melting metodu ile 1273 K de iki

hafta ısıtılma tabii tutulan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının 20.3 J/kg K lik entropi değışimi değeri ile uyum içindedir.

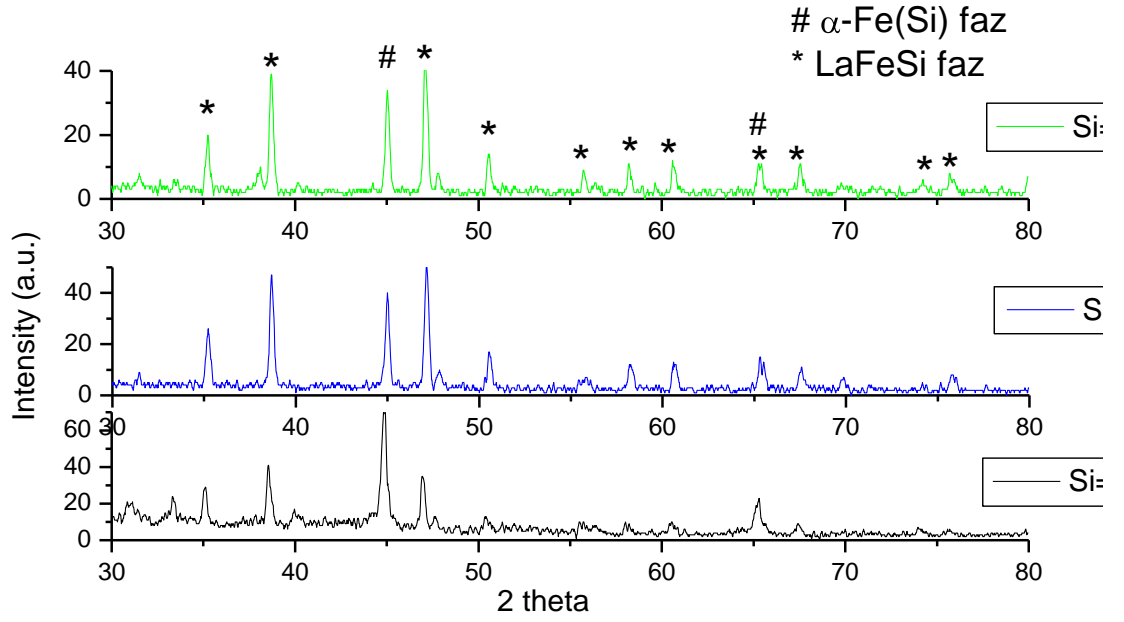


Şekil 4.10. 1473 K de 60 dakika ısıtılma tabii tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımı için değışik manyetik alanlarda manyetik entropi değışimi.

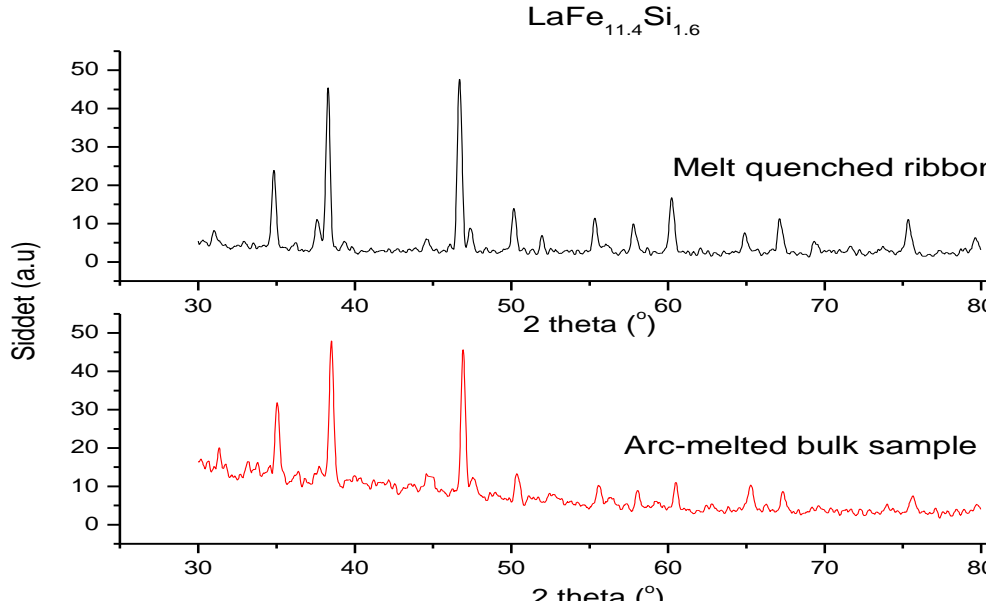
Bütün bu işlemlerin sonucu olarak ısıtılma sıcaklığını şimdiye kadar uygulanmış olan 1273 K değerinden 1473 K değerine çıkartıldı zaman ısıtılma süresinin birkaç haftadan hatta 1-2 aydan birkaç dakikaya kadar düşürülebileceği gösterilmiştir. Şimdiye kadar kullanılmakta olan numune hazırlama yöntemleri oldukça fazla zaman ve enerji harcanmasını gerektirdiği düşünöldüğü zaman, daha yüksek sıcaklıkta ısıtılma tekniğinin önemi ortaya çıkmaktadır. En önemlisi de bu yöntemi kullanarak elde edilen örnekler ile pahalı sistemleri kullanarak elde edilen örneklerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri arasında belirgin bir farkın bulunmamasıdır.

4.2. LaFe_{13-x}Si_x (x=1.6, 1.9 ve 2.2) Alaşımlarda Si Konsantrasyonunun Etkisi

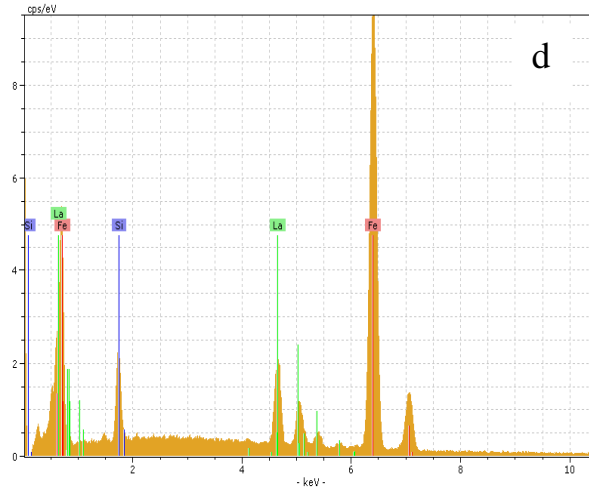
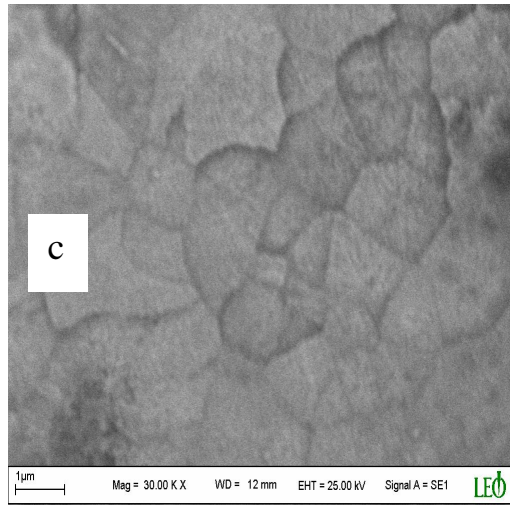
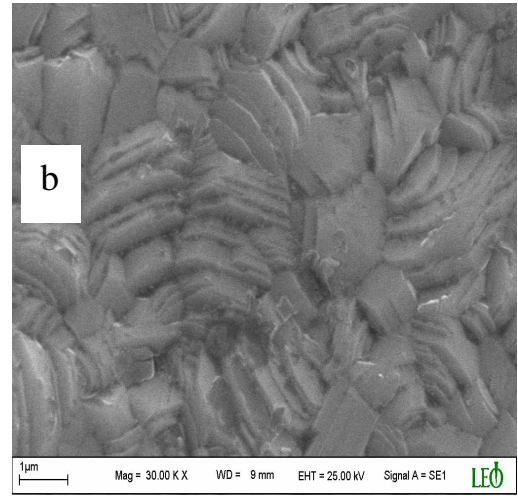
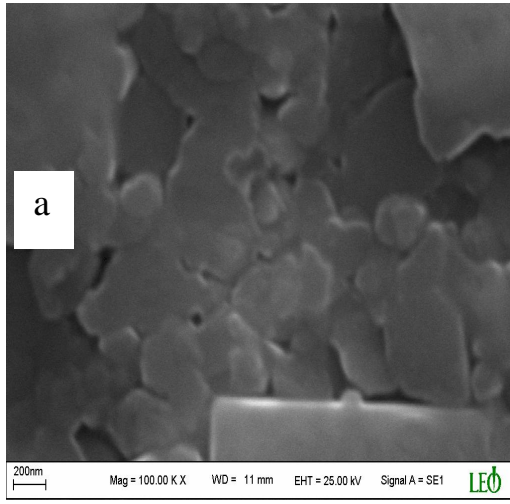
Tez kapsamında LaFeSi alaşımına üç farklı stokiometrik oranda Si katkılanmış ve Si konsantrasyonunun yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri araştırılmıştır. Şekil 4.11 de Arc melting ile daha sonra melt quenching ile üretilmiş olan (melt quenching numuneler P.Sovak (Slovakya) tarafından üretilmiştir) ve ısıl işlem yapılmamış olan LaFe_{13-x}Si_x alaşımının x = 1.6, 1.9 ve 2.2 değerleri için oda sıcaklığında X-ışınları spektrumu görülmektedir. Arc-melting işlemi argon ortamında ve her numune için 4 defa uygulanmıştır. Yapının LaFeSi ve α -Fe(Si) fazlarından oluştuğu görülmektedir. Ayrıca 44.6° deki α -Fe(Si) fazına ait pikin Si oranı arttıkça rölatif olarak şiddetinin azaldığı görülmektedir. Daha sonra LaFe_{13-x}Si_x numuneleri (x = 1.6, 1.9 ve 2.2) quartz tüp içine yerleştirilip vakum altında kapatılıp 1050 °C de 1 gün ısıl işleme tabi tutuldu. Isıl işlem sonunda tüp içindeki numune sıvı azota düşürülerek hızlı soğutma elde edildi, üretilen numunelerin X-ışını spektrumları Şekil 4.12 de verilmiştir. Aynı şekilde arc-meltingle üretilen ve daha sonra 1050 °C de 1 ay ısıl işleme tabi tutulan LaFe_{13-x}Si_x numunesinde (x = 1.6) X-ışını spektrumları Şekil 4.12 de verilmiştir. X-ışını spektrumları, her üç konsantrasyon değeri için LaFe_{13-x}Si_x alaşımının yüzey merkezli kübik (fcc) NaZn₁₃ yapısına sahip tek fazda kristalleştiğini göstermektedir. Spektrum pikleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, LaFe_{13-x}Si_x alaşımının kristal yapısında Si konsantrasyonuna bağlı olarak belirgin bir yapısal değişimin olmadığı görülebilir. Ayrıca pik konumlarındaki büyük açılara doğru çok az bir kayma, Si konsantrasyonuna bağlı olarak örgü parametrelerinin biraz küçüldüğüne işaret etmektedir. X-ışını spektrumları kullanılarak x = 1.6, 1.9 ve 2.2 numuneleri için örgü parametreleri sırası ile a = 11.466, 11.462 ve 11.457 Å olarak hesaplanmıştır. Dikkat edilecek olursa Si konsantrasyonuna bağlı olarak örgü sabitinde çok az bir düşme gözlenmiştir. Hesaplanan örgü sabiti değerleri ve Si konsantrasyonuna bağlı olarak düşmesi literatür ile uyum içindedir. Liu ve arkadaşları LaFe_{13-x}Si_x alaşımı için yaptıkları X-ışını ve Mössbauer spektroskopisi çalışmaları sonucunda, x =1.6, 2 ve 2.6 için x konsantrasyonuna bağlı olarak Si Fe ile yer değiştiğinde La-Fe² uzunluğunun düşmesine rağmen Fe¹-Fe² uzunluğunun arttığını ve Fe²-Fe² uzunluğunun değişmeden kaldığını bulmuşlardır. Aynı çalışmada, yapıya eklenen Si atomlarının yapıda Şekli 2.5 de görülen 96i noktalarındaki Fe² ile gösterilen demir atomlarının yerine geçtiği belirlenmiştir.



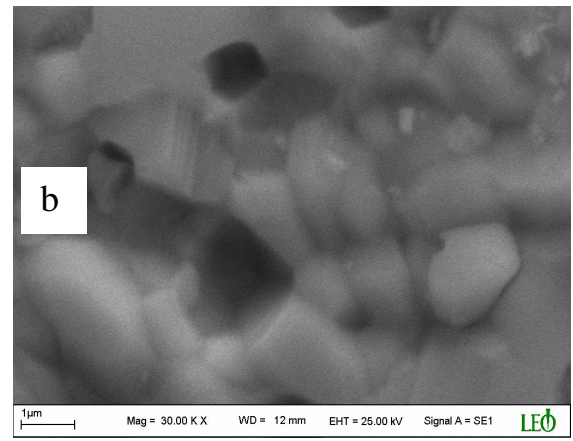
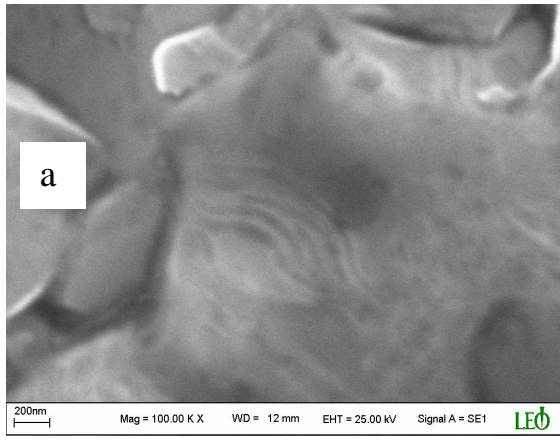
Şekil 4.11. Isıl işlem uygulanmamış $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımının $x = 1.6, 1.9$ ve 2.2 değerleri için X-ışını spektrumları.



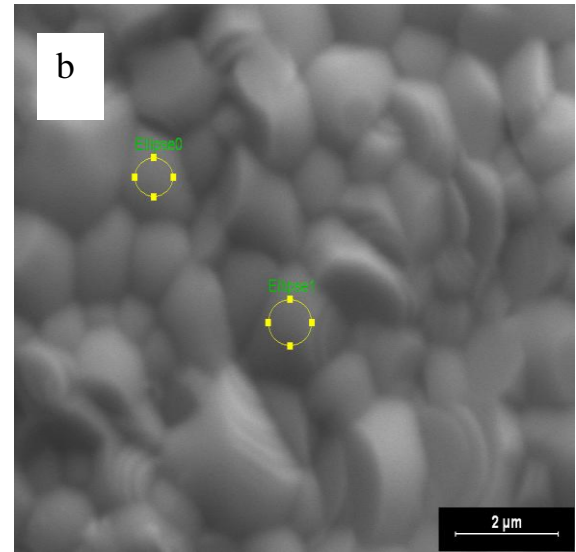
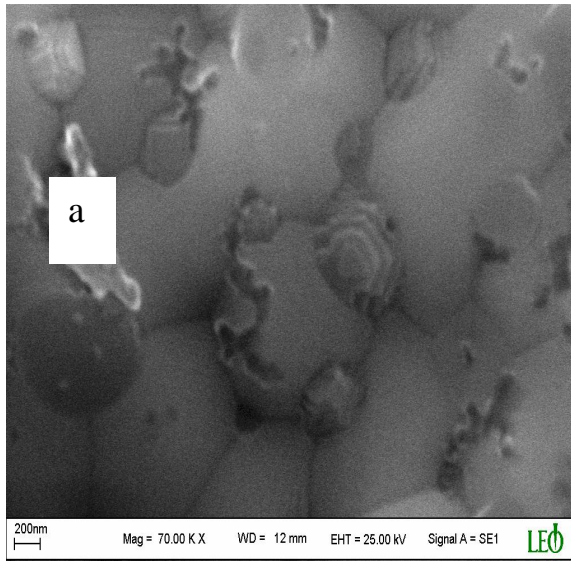
Şekil 4.12. Isıl işlem uygulanmış $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımının ($x = 1.6$) X-ışını spektrumları. Alt şekildeki yayvan bombe numune tutucudan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.13. LaFe_{11.4}Si_{1.6} numunelerinin SEM ve EDX sonuçları, a) Arc-melted sonra Melt-Quenched numune, b) Arc-melted + Melt-Quenched sonra 1050 °C 1 saat ısıtılmış numune, c) Arc-Melted numune, d) EDX sonuçları.



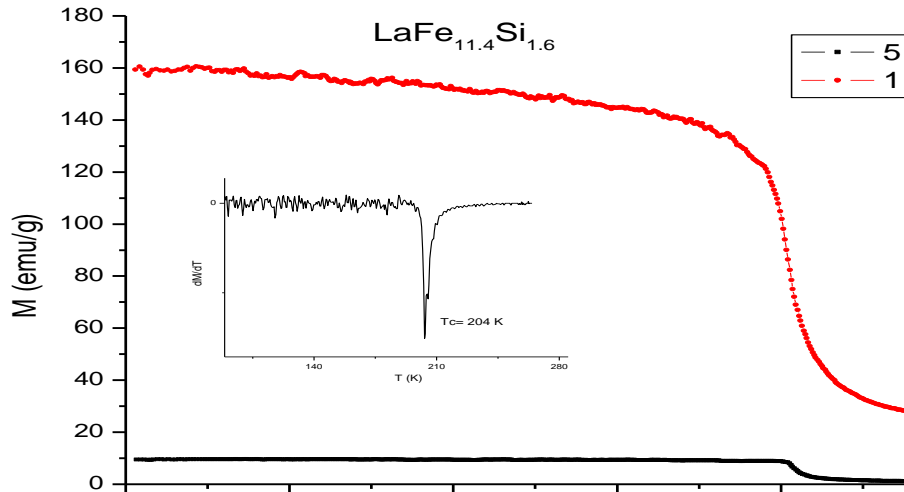
Şekil 4.14. LaFe_{11.1}Si_{1.9} numunelerinin SEM sonuçları, a) Arc-melted sonra Melt-Quenched numune, b) Arc-melted + Melt-Quenched sonra 1050 °C 1 saat ısıtılmış numune.



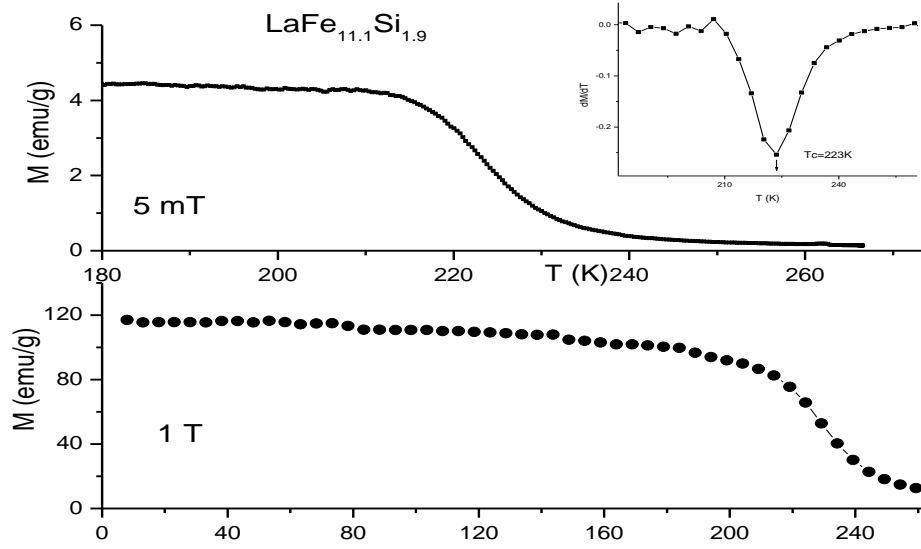
Şekil 4.15. LaFe_{10.8}Si_{2.2} numunelerinin SEM sonuçları, a) Arc-melted sonra Melt-Quenched numune, b) Arc-melted + Melt-Quenched sonra 1050 °C 1 saat ısıtılmış numune.

Şekil 4.13, 5.14 ve 5.15 de, $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, $\text{LaFe}_{11.1}\text{Si}_{1.9}$ ve $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ numunelerinin SEM sonuçları verilmiştir. Yapılan çalışmalarda arc-melted numunede grain büyüklüğünün (Şekil 413.c) 1-2 μm mertebesinde olduğu fakat arc-melted sonrada melt-quenched numunelerde grain boyutunun 200-300 nm mertebesinde olduğu görülmüştür. Ayrıca daha sonra 1050 °C de ısıl işlem gören numunelerde grain boyutlarının arttığı ve düzgün bir yapının oluştuğu görülmüştür. EDX analizleri yapıda herhangi bir safsızlığın veya oksitlenmenin olmadığını göstermektedir.

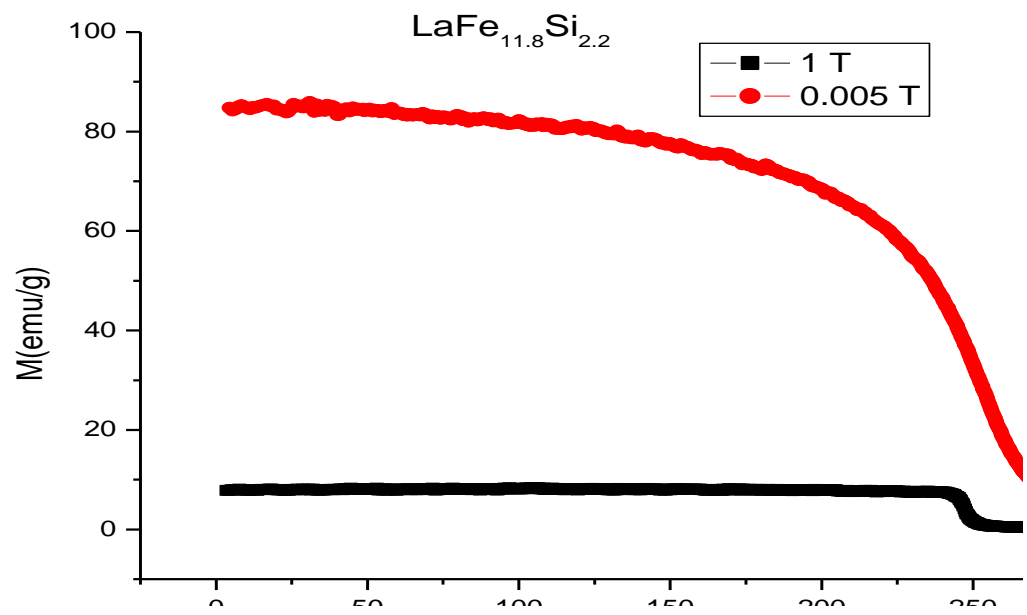
Şekil 4.16 (a-c) de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, $\text{LaFe}_{11.1}\text{Si}_{1.9}$ ve $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ numunelerinin manyetizasyon değerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Ölçümler 1 T ve 5 mT manyetik alanlarda 0–280 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Şekil 4.16 (d), 1T manyetik alan için her üç numunenin manyetizasyonlarının sıcaklıkla değişimi aynı grafikte verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, Curie sıcaklıkları $|dM/dT|$ eğrilerinin minimum değerlerinden $x = 1.6$ için $T_c = 204$ K, $x = 1.9$ için $T_c = 223$ K ve $x = 2.2$ için $T_c = 253$ K olarak hesaplanmıştır. Geçiş sıcaklığı Si oranına bağlı olarak artmaktadır. Curie sıcaklığındaki bu artış Si oranına bağlı olarak yapıda ferromanyetik etkileşmelerin arttığını göstermektedir.



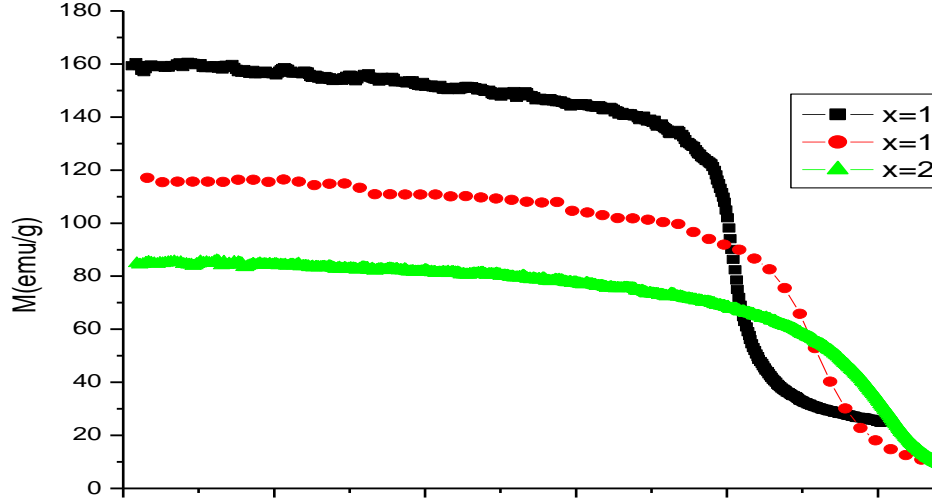
(a)



(b)



(c)



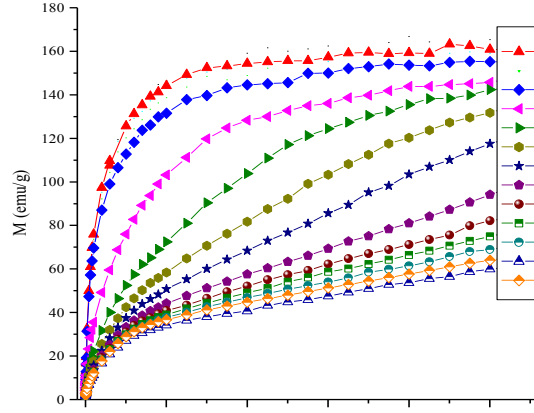
(d)

Şekil 4.16. $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, $\text{LaFe}_{11.1}\text{Si}_{1.9}$ ve $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ numunelerinin manyetizasyon değerinin sıcaklıkla değişimi. En alttaki şekil $H=1\text{T}$ altındaki eğrileri bir arada göstermek amacı ile tekrar çizilmiştir

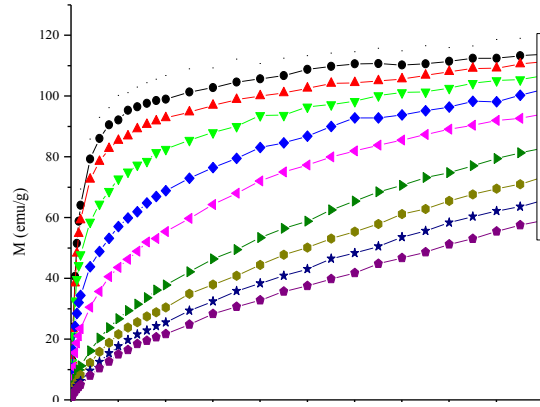
Daha önce x-ışını sonuçları için yapılan tartışmada, yapıya Si atomlarının girmesi sonucunda La-Fe çiftlerinin La-Si çiftleri ile yer değiştirdiği, bu değişimin sonucunda örgü parametresinin düştüğü fakat ortalama Fe-Fe uzunluğunun arttığı belirtilmişti. Bu artan Fe-Fe uzunluğu pozitif exchange (ferromanyetik) etkileşmesini artırmakta ve dolayısı ile artan x değeri ile T_c nin artmasına neden olmaktadır.

Şekil 4.17 de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, $\text{LaFe}_{11.1}\text{Si}_{1.9}$ ve $\text{LaFe}_{10.8}\text{Si}_{2.2}$ numunelerinin manyetizasyon değerinin değişik sıcaklıklarda manyetik alanla değişimi görülmektedir. Bütün örnekler geçiş sıcaklarının altında ferromanyetik bir davranış sergilemektedir.. Doyum manyetizasyonu $x = 1.6$ için 160.47 emu/g , $x = 1.9$ için 115.63 emu/g ve $x = 2.2$ için 84.77 emu/g olarak ölçülmüştür. Curie sıcaklığının tersine doyum manyetizasyonu

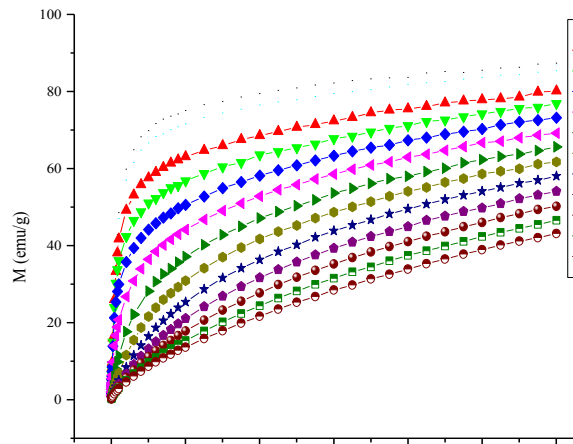
Si oranına bağı olarak düşmektedir. Doyum manyetizasyonundaki bu düşme, Si oranındaki artışa bağı olarak yapıdaki Fe atomlarının oranının azalmasına bağlanabilir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.17. LaFe_{13-x}Si_x alaşımının manyetizasyonunun değişik sıcaklıklarda manyetik alanla değişimi a) LaFe_{11.4}Si_{1.6}, b) LaFe_{11.1}Si_{1.9}, c) LaFe_{10.8}Si_{2.2}.

Hamdeh ve arkadaşlarının $\text{LaFe}_{10.53}\text{Si}_{2.47}$ alaşımı için yaptıkları çalışmada, yapıya Si eklenmesi ile meydana gelen hibritleşmeler sonucu Fe nin 3d elektronlarının spin-up ve spin-down alt bantları arasındaki dağılımın tekrar düzenlendiğini ve bununda Fe nin manyetik momentinde düşüşe neden olduğunu ileri sürülmektedir.

Bu tezde, Eşitlik .4.1 de verilen ifadeyi kullanarak $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımında formül başına düşen ortalama manyetik momentini hesapladık.

$$n_{eff} = \frac{M_s W}{N\mu_B} \quad \mu_{eff} = n_{eff} \mu_B \quad 4.1$$

Burada M_s doyum manyetizasyonu, W $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımının moleküler ağırlığı, N Avogadro sayısı, μ_B Bohr magnetonu, n_{eff} ise Bohr magnetonu cinsinden etkin manyetik moment sayısını vermektedir. $x = 1.6, 1.9$ ve 2.2 için hesaplanan değerler Tablo 4.1. de özetlenmiştir. Sonuçlardan da görüleceği gibi, artan Si oranına bağlı olarak manyetik moment azalmaktadır. Hesaplamalar hem daha önce yapılan çalışmalar hem de Şekil 4.17 (a-c) de verilen deneysel sonuçlar ile uyum içindedir.

Tablo 4.1. $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımı için hesaplanan efektif manyetik momentler.

x	T_C (K)	M_s (emu/g)	μ_{eff} (μ_B)
1.6	204	160.47	2.35
1.9	223	115.63	1.68
2.2	253	84.77	1.22

Bilindiği gibi, manyetik etkileşmeler ve buna bağlı olarak ta Curie sıcaklığının aldığı değer termal spin fluctuationlar ile yakından ilişkilidir. Sistemde mevcut olan bu etkilerin büyüklüğünü tahmin etmenin bir yolu da spin-wave dispersiyon katsayısını hesaplamaktır. $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımının ferromanyetik fazında değişik Si oranlarının manyetizma ve geçiş sıcaklığı üzerindeki etkisini anlamak için düşük sıcaklık bölgesinde spin-wave teorisi kullanılarak elde edilen ve Bloch's $T^{3/2}$ yasasını kullandık.

$$M(T) = M(0) \left[1 - BT^{3/2} \right] \quad 4.2$$

Eşitlik 4.2 deneysel değerlere fit edilerek D spin-wave dispersiyon katsayısı hesaplanır. Burada B Bloch sabiti olup Eşitlik 4.3 de verildiği gib D spin-wave dispersiyon katsayısını içermektedir.

$$B = 2.612 \left[\frac{g\mu_B}{M(0)} \right] \left(\frac{k_B}{4\pi D} \right)^{3/2} \quad 4.3$$

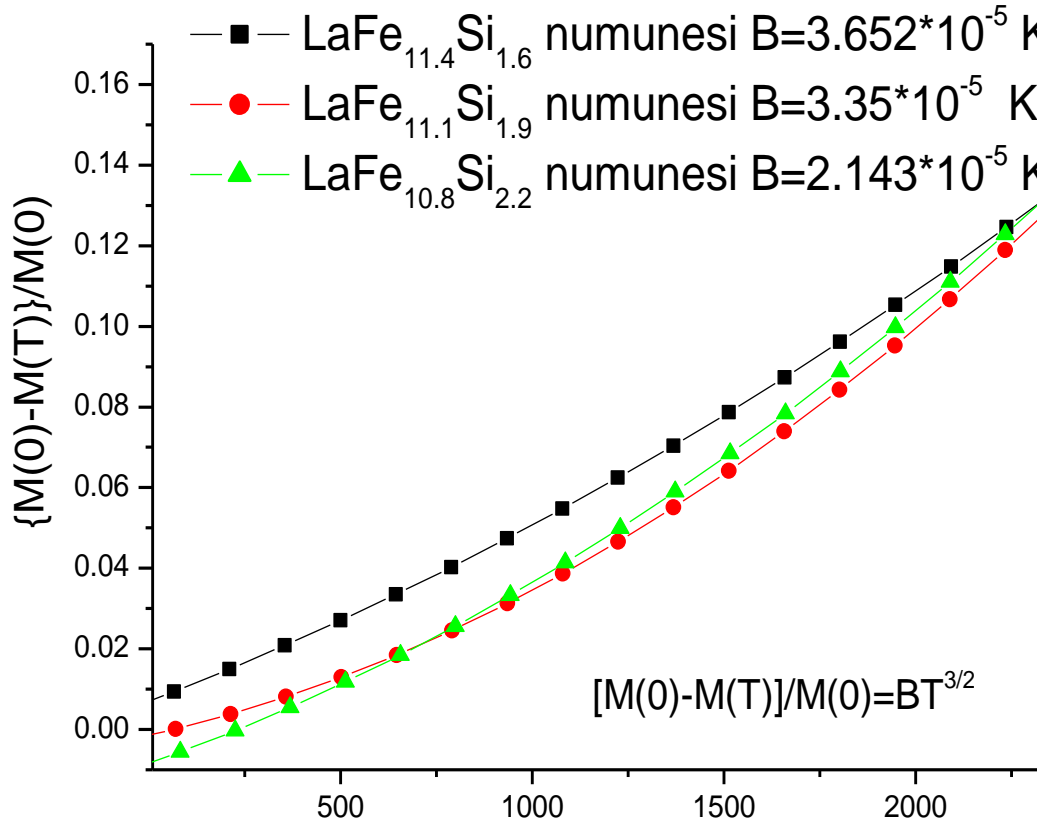
B katsayısını hesaplamak için, Şekil 4.18 da görüldüğü gibi deneysel M-T sonuçları kullanılarak $[(M(0) - M(T))/M(0)] - T^{3/2}$ eğrileri çizilir. Eşitlik 4.2,

$$\left[\frac{M(0) - M(T)}{M(0)} \right] = BT^{3/2} \quad 4.4$$

şeklinde yazılarak Şekil 4.18 de verilen deneysel eğrilere fit edilir. Hesaplanan B değerleri kullanılarak Eşitlik 4.3 yardımı ile D spin-wave dispersiyon katsayısı hesaplanır. D katsayısı kullanılarak ferronamyetik exchange etkileşme sabiti,

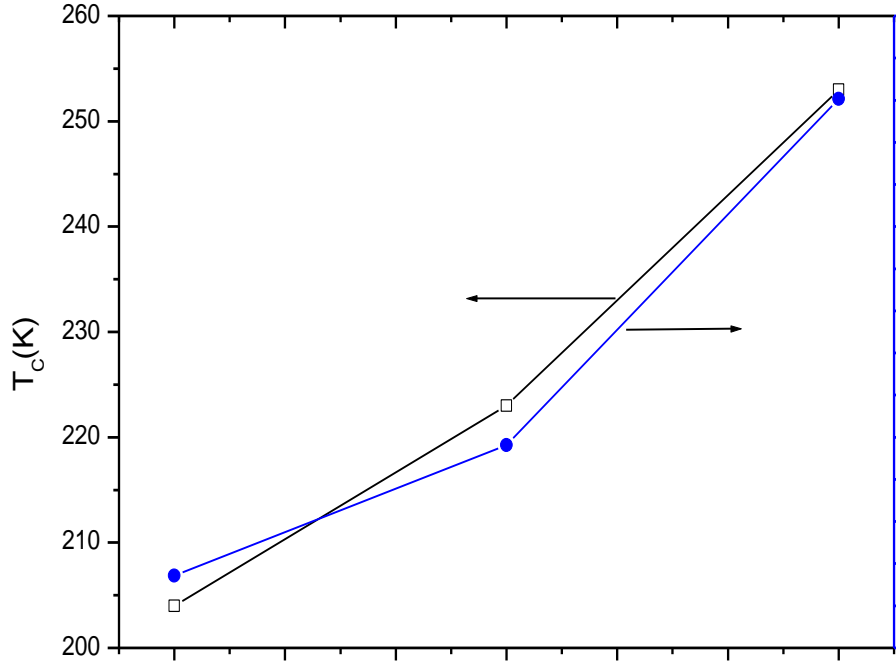
$$J_{exc} = \frac{M(0)D}{2g\mu_B} \quad 4.5$$

eşitliğinden hesaplanmıştır.



Şekil 4.18. x değerine bağlı olarak B katsayısının hesaplanması

Hesaplanan değerler Tablo 4.2 de özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği gibi $x = 1.6$ için $D = 62.6 \text{ meVA}^2$ değerinden $x = 2.2$ için $D = 136.6 \text{ meVA}^2$ değerine çıkmıştır. $x = 1.6$ örneği için D nin küçük çıkmasının nedeni daha önce bahsedildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak örgü parametresinin aşırı değişmesi (manyetovolum etki) sonucu manyetik momentlerin kararsız hale gelmesidir. Yapıya Si eklendikten sonra D sabiti hemen hemen lineer bir artış göstermektedir. D nin artması yapıda ortalama Fe-Fe uzunluğunun arttığını ve buna bağlı olarak ta ferromanyetik durumun daha kararlı hale geldiğini göstermektedir. Si oranına bağlı olarak Tc geçiş sıcaklığının artması bunu doğrulamaktadır. D sabitleri kullanılarak J ferromanyetik exchange sabiti hesaplandığında yukarıdaki yorumun doğru olduğu ortaya çıkmaktadır. $x = 1.6$ için $J = 97.15 \text{ meV}$ değerinden $x = 2.2$ için $J = 212.32 \text{ meV}$ değerine çıkmaktadır. Tc ve J nin x ile değişimi Şekil 4.19 da görülmektedir. Bu numunelerin J değerleri ilk defa bizim tarafımızdan hesaplanmıştır..



Şekil 4.19. T_c ve J nin Si oranına (x) göre değişimi

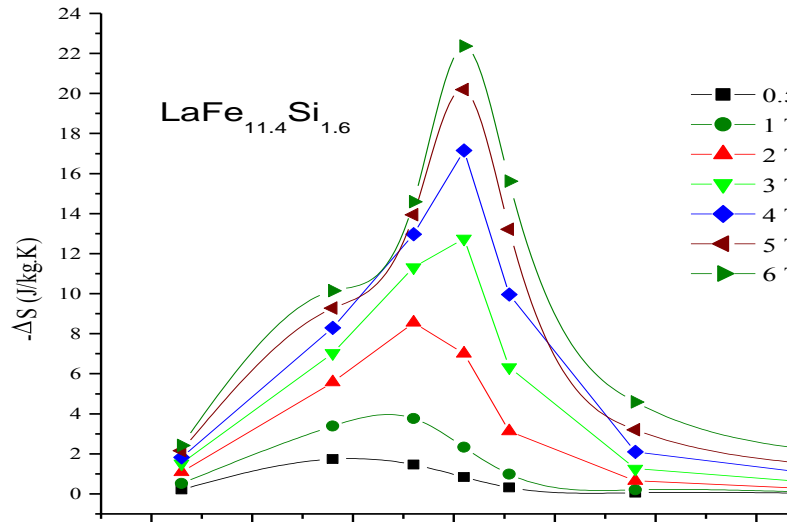
Tablo 4.2. Bloch-T^{3/2} yasası kullanılarak hesaplanan B, D ve J sabitleri.

x	T _c (K)	B(K ^{-3/2})	D(meVA ²)	J _{exc} (meV)
1.6	204	3.52x10 ⁻⁵	62.6	97.15
1.9	223	3.35x10 ⁻⁵	82.5	128.12
2.2	253	2.14x10 ⁻⁵	136.6	212.32

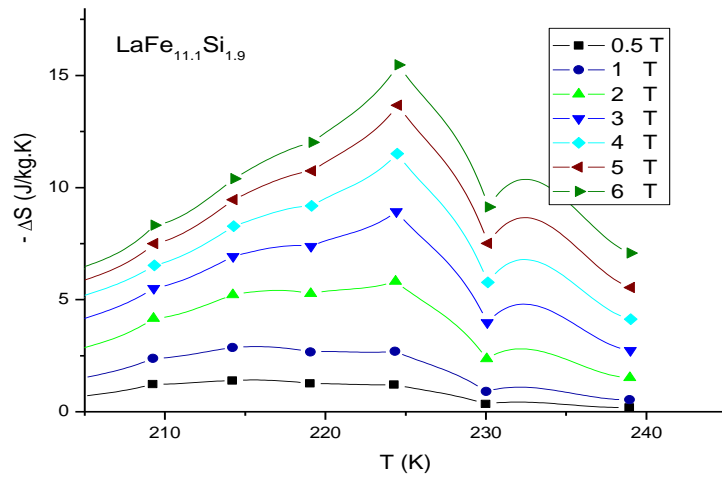
Şekil 4.20 (a-c) de, LaFe_{13-x}Si_x alaşımının x = 1.6, 1.9 ve 2.2 değerleri için değişik manyetik alanlarda manyetik entropi değişimleri görülmektedir. Manyetik entropi değişimleri Eşitlik (9) ve Şekil 4 de verilen izotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Uygulanan dış manyetik alan arttıkça entropi değişiminin maksimum değerleri artarken maksimumların gözlendiği sıcaklık değerleri yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Örneğin x = 1.6 için manyetik alan 0.5 T değerinden 6

T değerine çıktığında maksimum entropi değişimi 1.75 J/kg.K değerinden 22.37 J/kg.K değerine artmakta, entropi maksimumunun gözlendiği sıcaklık değeri ise 201 K değerinden 211 K değerine kaymaktadır.

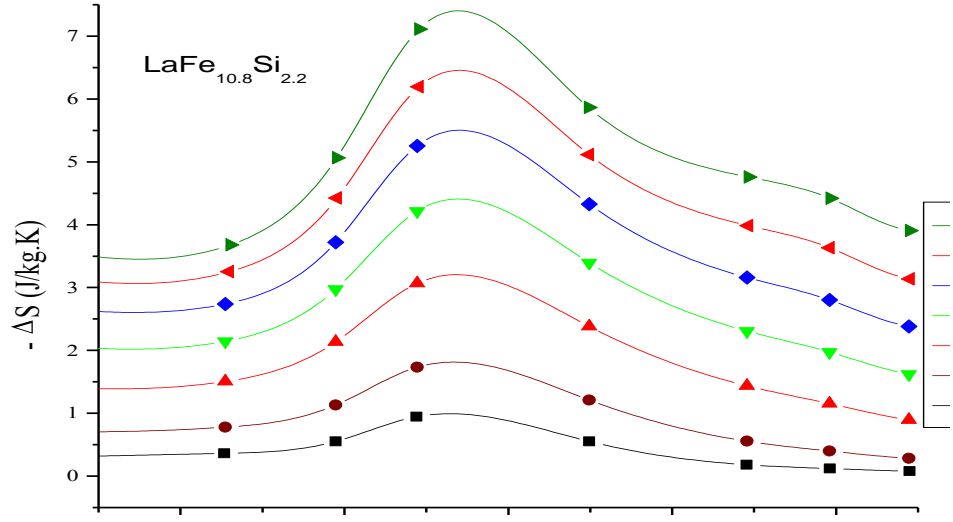
Şekil 4.21 de, $H = 6$ T manyetik alanda $x = 1.6$, 1.9 ve 2.2 numunelerinin manyetik entropi değişimleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi dikkati ilk çeken nokta yapıdaki Si oranının artması ile entropi değişiminin maksimum noktaları yüksek sıcaklıklara doğru kayarken, pik değerleri düşmektedir.



(a)



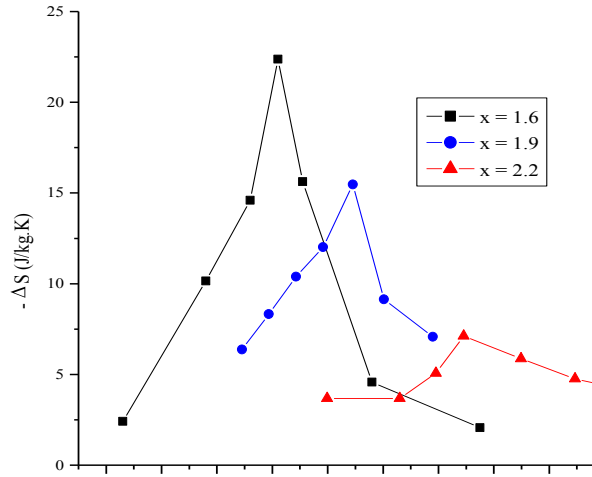
(b)



(c)

Şekil 4.20. LaFe_{13-x}Si_x alaşımının değişik manyetik alnlarda manyetik entropi değişimi.

a) LaFe_{11.4}Si_{1.6}, b) LaFe_{11.1}Si_{1.9} ve c) LaFe_{10.8}Si_{2.2}

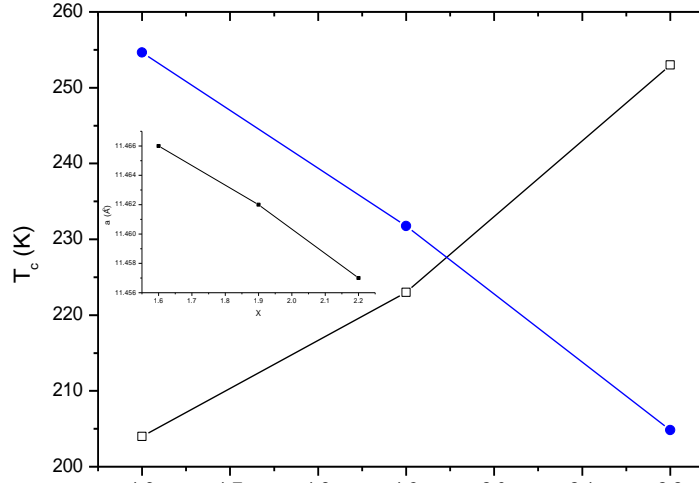


Şekil 4.21. LaFe_{13-x}Si_x alaşımının $x = 1.6, 1.9$ ve 2.2 için $H = 6$ T manyetik alanda entropi değişimi

Sonuçlar özetlenecek olursa yapıya eklenen Si manyetik geçiş sıcaklığını artırırken manyetik entropi değişimini veya başka bir deyişle manyetokalorik etkiyi

düşürmektedir. Daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi, $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımının büyük manyetokalorik özellik göstermesinin nedeni birinci dereceden itinerant elektron metamagnetik (IEM) faz geçişi göstermesidir. Bu faz geçişi yapıdaki hacim değişimlerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu alaşımların en önemli özelliklerinden biri de termal genleşme yerine artan sıcaklıkla örgü sabitinin küçülmesidir. Geçiş sıcaklığı civarına gelindiğinde keskin bir örgü büzülmesi olmaktadır. Örneğin Jia ve arkadaşlarının $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2-2$) alaşımı için yaptıkları çalışmada $x = 1.2$ için yaklaşık 50 K civarında örgü sabiti $a = 11.55$ Å iken 200 K civarında örgü sabiti 11.490 Å değerine düşerken aynı sıcaklıklarda $x = 2$ için $a = 11.498$ Å dan 11.489 Å değerine düşmektedir. Sıcaklık yaklaşık olarak geçiş sıcaklığı civarına geldiğinde (200 K) $x = 1.2$ için $\Delta a = 0.06$ Å değişirken $x = 2$ için $\Delta a = 0.009$ Å değişmektedir. Yapıdaki Si oranı artınca örgü parametresindeki değişim azalmakta yani örgü sabitinin sıcaklığa göre değişimini daha kararlı bir hale getirmektedir. Geçiş sıcaklığı civarında örgü sabitindeki bu değişim güçlü manyetoelastik etkileşmelere ve termal spin fluctuation lara bağlanmaktadır.

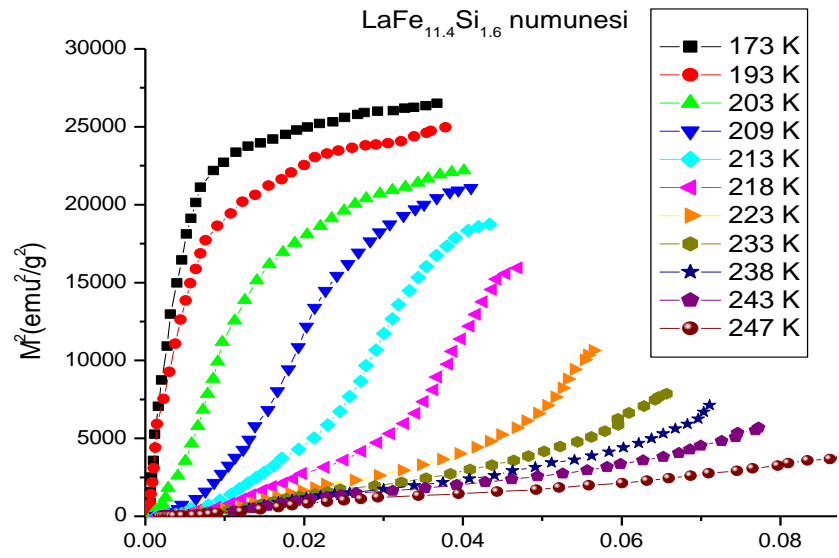
Bu sonuçlar yapıya Si eklenmesinin aynı zamanda ferromanyetik fazda manyetik momentlerin termal değişimi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu göstermektedir. Bu da geçiş bölgesinde manyetizasyonun sıcaklıkla çok hızlı bir şekilde düşmesine neden olmaktadır. Şunu unutmamak gerekir ki, manyetizasyonun sıcaklıkla değişim hızı büyük manyetokalorik etkinin ana nedenlerinden biridir. Bilindiği gibi, bir sistemin toplam entropisi manyetik entropi, örgü entropisi ve elektronik entropilerin toplamına eşittir. Manyetokalorik özellik gösteren çoğu numunelerde toplam entropi değişimi incelenirken örgü ve elektronik entropi değişimi çok küçük olduğu için genellikle dikkate alınmaz. Diğerlerinden farklı olarak, $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alaşımında, örgü entropisi manyetik entropi değişimi ile karşılaştırılacak kadar büyük değerlere sahip olabileceğine inanılmaktadır. Sonuç olarak, geçiş sıcaklığı civarındaki termal spin fluctuationlar, toplam entropi değişimi ΔS nin önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır. Yapıya eklenen Si örgü parametresini düşürmesine rağmen, örgü parametresinin sıcaklıkla değişimini daha kararlı bir hale getirmektedir. Ayrıca daha önce tartışıldığı gibi ortalama Fe-Fe bağ uzunluğunu artırarak ferromanyetik exchange etkileşmelerini artırmaktadır. Bu da geçiş bölgesinde termal spin fluctuationların azalmasına ve dolayısı ile entropi değişiminin düşmesine neden olmaktadır (Şekil 4.22).



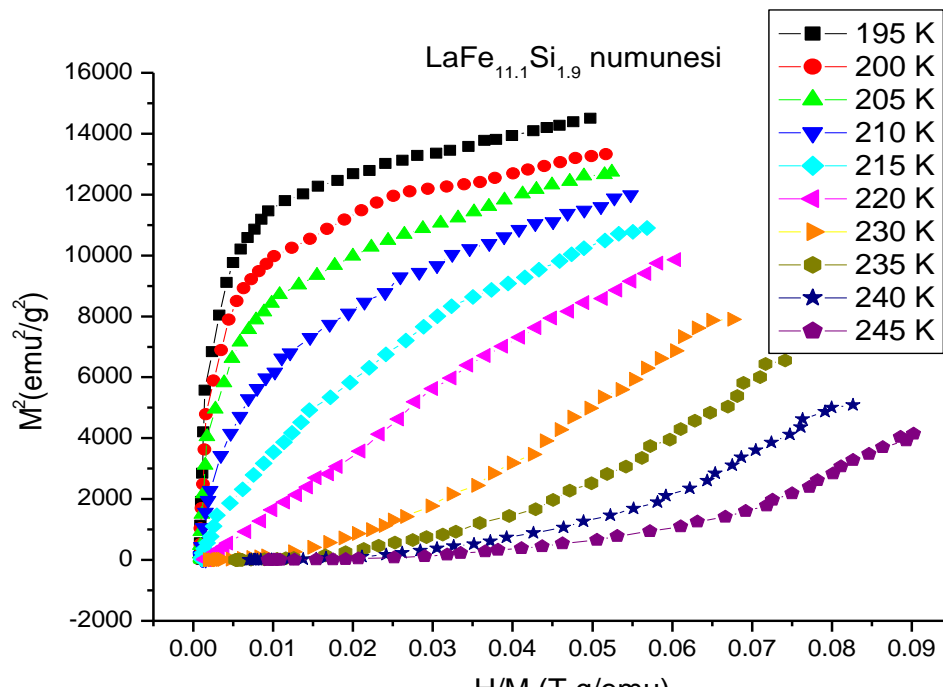
Şekil 4.22. LaFe_{13-x}Si_x alaşımında Curie sıcaklığı, ΔS entropi değişimi ve örgü parametresinin Si konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.22 de görüldüğü gibi entropi ve Curie sıcaklığının Si oranına bağlı değişimi görülmektedir. Yapıya eklenen Si nin T_c geçiş sıcaklığını artırdığı fakat Si oranının artmasına bağlı olarak faz geçişinin birinci dereceden ikinci dereceye dönüştüğü iddia edilmektedir. Si oranına bağlı olarak entropideki düşme faz geçişinin birinci dereceden ikinci dereceye dönüşmesine bağlanmaktadır.

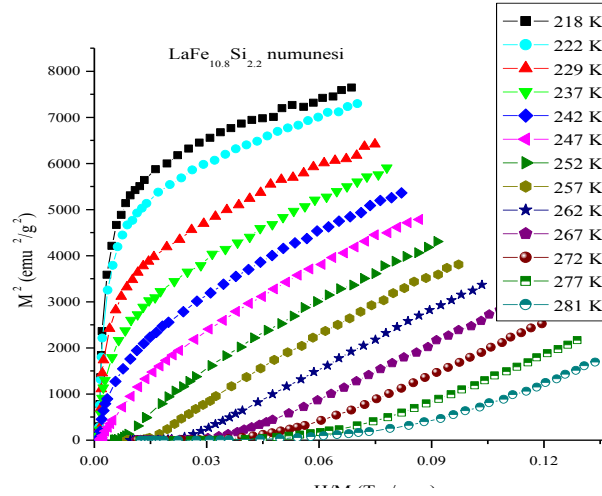
Manyetokalorik özellik gösteren materyallerde faz geçişinin doğasının belirlenmesi oldukça önemlidir. Çünkü manyetik faz geçişinin türü manyetik entropi değişiminin büyüklüğü üzerinde önemli rol oynamaktadır. Genellikle ikinci dereceden faz geçişi gösteren materyaller birinci dereceden faz geçişi gösterenlere göre daha düşük manyetokalorik etki göstermektedir. Geçiş sıcaklığı civarındaki kritik bölgede Arrott çizimi olarak adlandırılan H/M-M² grafikleri çizilerek bu grafiklerin eğiminden faz geçişinin birinci dereceden mi yoksa ikinci dereceden mi olduğunu tahmin etmek mümkündür. Şekil 4.23 (a-c), sırası ile LaFe_{13-x}Si_x alaşımında x = 1.6, 1.9 ve 2.2 değerleri için Arrott çizimlerini göstermektedir.



(a)



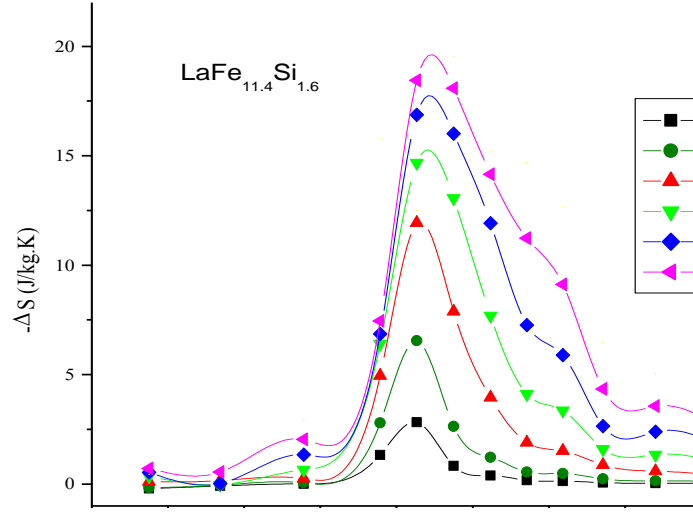
(b)



(c)

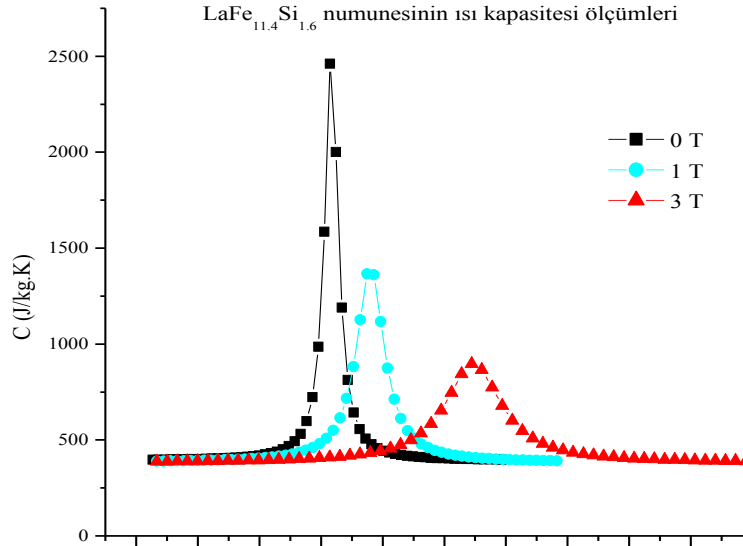
Şekil 4.23. LaFe_{13-x}Si_x alaşımı için değişik sıcaklıklarda Arrott çizimleri

Eğer eğriler de negatif eğim varsa (literatürde buna eğrilerin S şekline benzemesi olarak adlandırılmaktadır) veya eğriler bükülme noktalarına sahipse o zaman faz geçişi birinci derecedendir denir. Eğer eğriler tamamen pozitif eğim gösteriyorsa faz geçişi ikinci derecedendir. Şekil 4.23 (a) da $x = 1.6$ numunesi için Arrott çizimine dikkat edilecek olursa eğriler S şekline benzemekte olup birinci dereceden faz geçişinin karakteristik özelliklerini taşımaktadır. Şekil 4.23 (b) ve (c) de $x = 1.9$ ve 2.2 örnekleri için Arrott çizimleri incelendiğinde bütün sıcaklık bölgesinde eğriler pozitif eğime sahip olup ikinci dereceden faz geçişinin karakteristik özelliklerini taşımaktadır. Sonuç olarak $x = 1.6$ için örnek birinci dereceden faz geçişi gösterirken $x > 1.6$ için ikinci dereceden faz geçişi sergilemektedir. $x = 1.6$ için 6 T manyetik alanda $|\Delta S_m| = 22.39$ J/kg.K değerine sahipken $x = 1.9$ için $|\Delta S_m| = 15.53$ J/kg.K değerine düşmektedir. Entropi değişiminin maksimum değerleri, Si oranının artması ile faz geçişinin birinci dereceden ikinci dereceye dönüştüğünü doğrulamaktadır. Şekil 4.24, arc-melted daha sonra ısıtım işlem uygulanmış numunenin entropi değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi entropi değişimi büyüklük olarak Şekil 4.20a ile hemen hemen aynıdır.

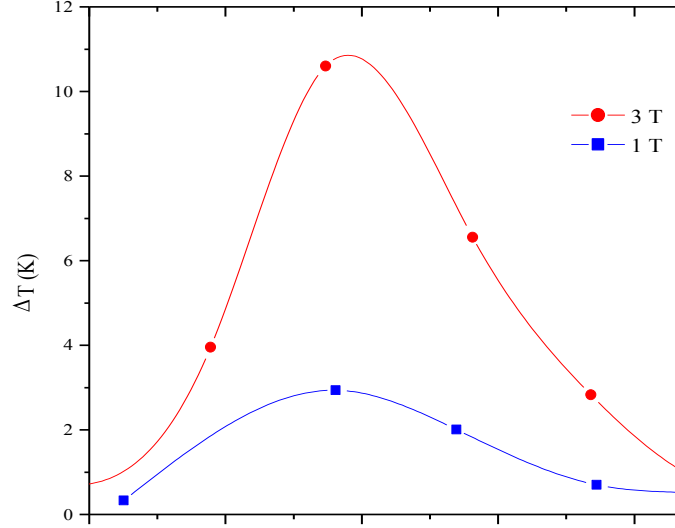


Şekil 4.24. Arc-melted den sonra ısıl işlem uygulanarak üretilmiş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesinin manyetik entropi değişimi.

Ayrıca $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesinin ısı kapasitesi ölçümleri yapılmış (Şekil 4.25) ve entropi değişimi kullanılarak adiabatik sıcaklık değişimi hesaplanmıştır (Şekil 4.26).



Şekil 4.25. $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesinin $H=0, 1$ ve 3 T'lük manyetik alan altında ısı kapasitesi ölçümleri.



Şekil 4.26. LaFe_{11.4}Si_{1.6} numunesinin ısı sığıması ve adiyabatik sıcaklık değişimi.

4.3. LaFe_{11.4}Si_{1.6} Numunesine Hidrojen Katkılanmasının Etkisi

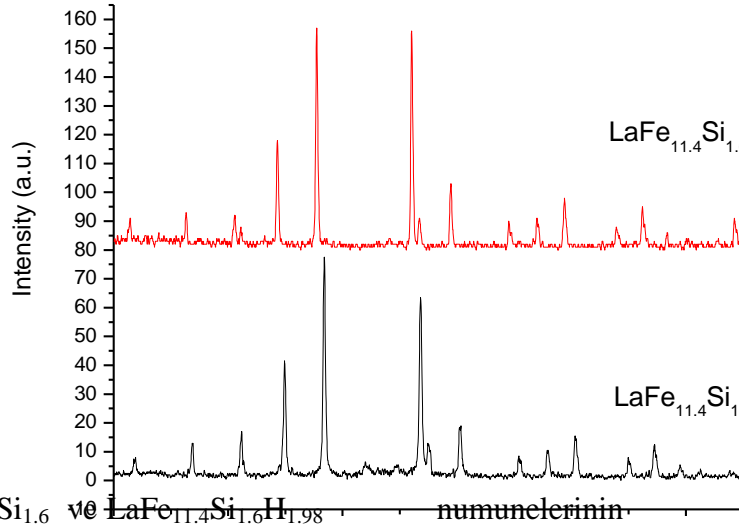
LaFe_{13-x}Si_x alaşımı, küçük x değerleri için ($x \leq 1.6$) için birinci dereceden manyetik faz geçişi göstermektedir. Aynı zamanda bu alaşım oldukça büyük (~ 20 J/kg K) manyetik entropi değişimine sahiptir. Fakat bu alaşım için, manyetik entropi değişiminin gözlemlendiği Curie sıcaklığı yaklaşık olarak 200 K civarındadır. Bu sıcaklık, oda sıcaklığı civarında bir manyetik soğutucu tasarımı için uygun değildir. Bunun için bu alaşımlar hem oda sıcaklığı civarında geçiş sıcaklığına sahip olmalılar hem de bu sıcaklıkta yüksek manyetik entropi değişimine sahip olmaları gerekmektedir. Yapıda x ile gösterilen Si oranının artması Curie sıcaklığını artırmaktadır. Örneğin $x = 1.6$ iken Curie sıcaklığı 204 K iken $x = 2.2$ için 253 K değerine çıkmaktadır. Si oranına bağlı olarak geçiş sıcaklığındaki artış yapıda ferromanyetik etkileşmelerin artışına bağlanmaktadır. Bu nedenle, yapının geçiş sıcaklığını (T_c) oda sıcaklığına yaklaştırmak için yapıya hidrojen katkılanmasının etkisi incelenmiştir. LaFe_{11.4}Si_{1.6} numunesine hidrojen katkılanmasının manyetik ve manyetokalorik özellikler üzerine olan etkileri incelenmesi termal metotla deneyler yapılmıştır.

Şekil 4.27 de, arc-melting ve melt-quenchingle üretilen numunelerin resimleri verilmiştir. Melt-quenchingle numuneler öncelikle biz burada arc-meltingle elde ettik daha sonra Dr. Pavol Sovak-Slovakya tarafından üretilmiştir.



Şekil 4.27. Arc-melting işlemiyle üretilen numunelerin resimleri.

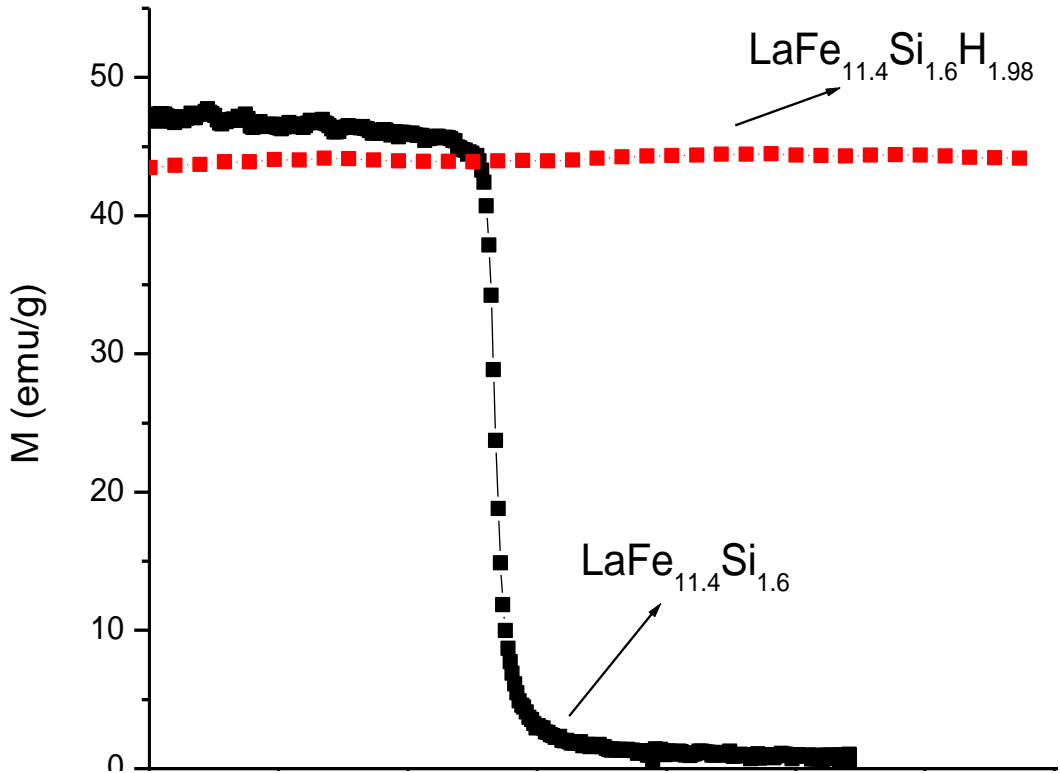
Üretilen bu numunelere termal metot yöntemi kullanılarak hidrojen katkılması yapılmıştır. Şekil 4.28’de, hidrojenlenme yapılmadan önceki ve sonraki yani $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ ve $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunelerine ait X-ışınları spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.28. $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ ve $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunelerinin x-ışınları spektrumu.

Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi yapı, hidrojenleme işleminden sonra yine NaZn_{13} yapısındadır. X-ışınları spektrumunda açıkça görüldüğü gibi $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesi için pikler sola doğru kaymaktadır. Piklerin sola doğru kayması, hidrojenleme ile yapıda kübik NaZn_{13} tipi yapının bozulmadan örgü sabitinin arttığını göstermektedir.

Şekil 4.29, yine hidrojenlenme yapılmadan önceki ve sonraki yani $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ ve $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunelerinin manyetizasyon değerinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesi yaklaşık olarak 193 K civarında Curie sıcaklığına sahiptir; ancak hidrojenleme işlemi yapılmış olan $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin Curie sıcaklığının 300 K'nin üzerinde olduğu gözlenmiştir. Hidrojenleme ile Curie sıcaklığının artmasındaki temel neden örgü genişlemesidir. Örneğin % 2.1'lik bir örgü genişlemesi Curie sıcaklığında yaklaşık 140 K kadar bir artışa neden olabilmektedir.



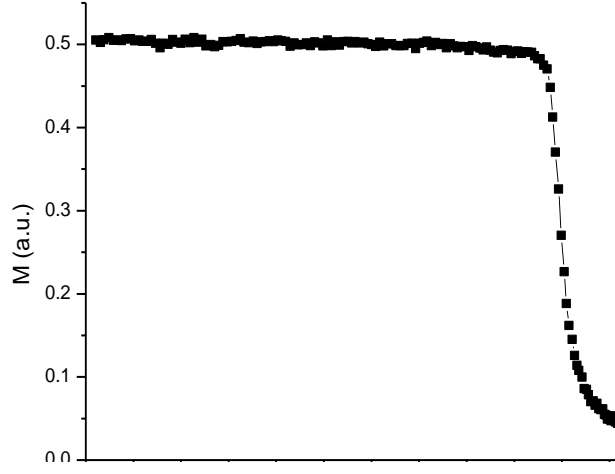
Şekil 4.29. $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ ve $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunelerinin manyetizasyon-sıcaklık eğrisi.

Yapılan x-ray ve nötron difraksiyonu ölçümlerinde hidrojen atomunun yapıda 24d olarak adlandırılan noktalara yerleştiğini göstermiştir. Bu da Fe^{I} atomları tarafından oluşturulan kübik örgünün yüzey merkezlerine karşılık gelmektedir. Fe^{II} atomlarının oluşturduğu yirmi yüzlü klâstırlar hidrojenleme ile etkilenmemektedir. 24d noktalarına yerleşen hidrojenler (Şekil 3.2), yapının simetrisini bozmadan örgünün genişlemesine ve dolayısı ile örgü sabitinin artmasına neden olmaktadır. Örgü sabiti ile $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-Fe}^{\text{I}}$ bağ

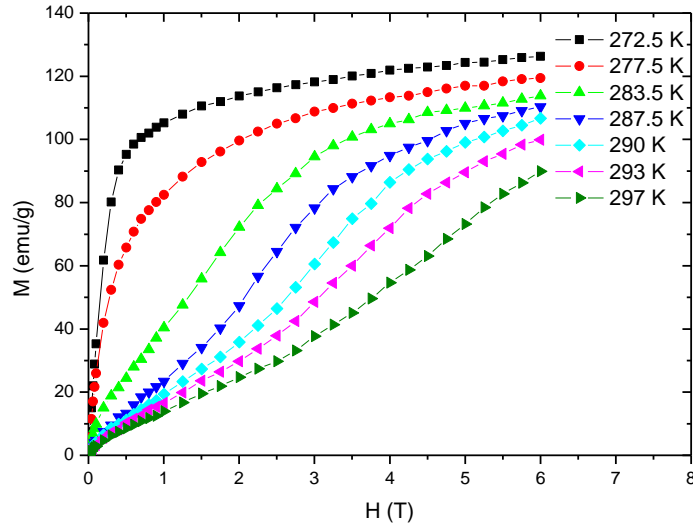
uzunluğu birbirine lineer olarak bağlı olduğundan örgü sabitindeki artma Fe^I-Fe^I bağ uzunluğunda artmaya neden olmaktadır. Örneğin örgü sabiti 11.468 Å dan 11.601 değerine çıktığında ortalama Fe-Fe bağ uzunluğununun 2.518 Å dan 2.539 Å değerine çıkmaktadır. Sonuç olarak hidrojenleme ile yapıda Fe atomlarının sayısında herhangi bir değişme olmamaktadır. Bu durum, göstermektedir ki yapıda Fe miktarı sabitlendiğinde manyetik etkileşmeler büyük ölçüde Fe atomları arasındaki uzaklık ile kontrol edilmektedir. Örneğin Fe-Fe uzunluğu 2.45 Å° dan 2.6 Å° değerine değiştiiğinde Fe-Fe etkileşmesinin lineer olarak arttığı gösterilmiştir.

Yine Fujita ve Fukamichi nin yaptıkları çalışmada spin-wave dispersiyon katsayısı D hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanmış ve $y = 0$ için $D = 52 \text{ meVA}^2$ iken $y = 1.6$ için $D = 95 \text{ meVA}^2$ değerine arttığını göstermiştir. D nin artması yapıda ortalama Fe-Fe uzunluğununun arttığını ve buna bağlı olarak da ferromanyetik durumun daha kararlı hale geldiğini göstermektedir. Ferromanyetik durumun kararlı hale gelmesi Tc geçiş sıcaklığının artması anlamına gelmektedir. Hidrojenleme yapıldıktan sonra ölçülen x-ışını spektrumu (Şekil 4.28) ve manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi (Şekil 4.29), hidrojenlemeden sonra örgü parametresinin (buna bağlı olarak Fe-Fe bağ uzunluğununun) arttığını, buna bağlı olarak yapıda ferromanyetik etkileşmelerin ve Curie sıcaklığının arttığını doğrulamaktadır.

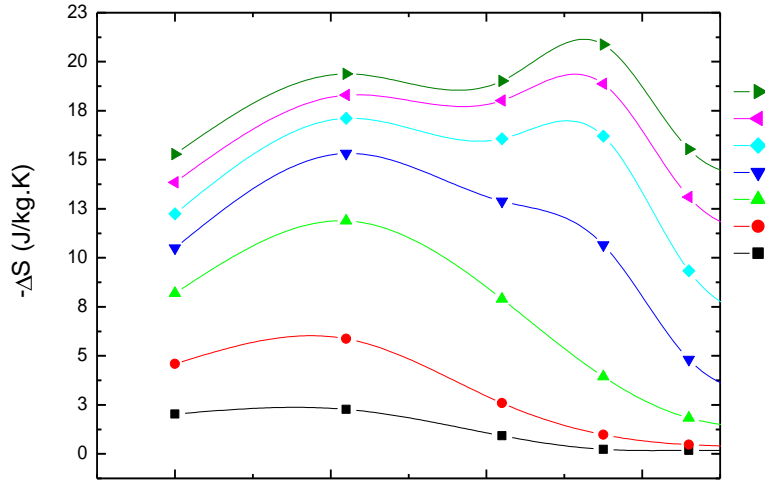
$LaFe_{11.4}Si_{1.6}H_{1.98}$ numunesinin H oranı çok yüksek olduğundan yüksek vakum altında $LaFe_{11.4}Si_{1.6}H_{1.98}$ numuneleri quartz tüpün içine konularak ağzı kapatılmış ve daha sonra 280 °C değişik süreler de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Şekil 4.30, 280 °C de 3 gün ısıl işleme tabi tutulmuş $LaFe_{11.4}Si_{1.6}H_{1.98}$ numunesinin manyetizasyonunun sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Isıl işleme tabi tutulmamış $LaFe_{11.4}Si_{1.6}H_{1.98}$ numunesinin Curie sıcaklığı 300 K' nin üzerinde iken ısıl işleme tabi tutulmuş numunenin Curie sıcaklığı 280 K değerine düşmüştür. Bu da ısıl işlem ile yapıdaki hidrojen miktarının azaldığını göstermektedir. Şekil 4.31 da verilen izotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak değişik manyetik alanlarda manyetik entropi değişimi hesaplanmıştır (Şekil 4.32).



Şekil 4.30. 280 °C de 3 gün ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin yani $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_1$ numunesinin manyetizasyonunun sıcaklıkla değişimi.

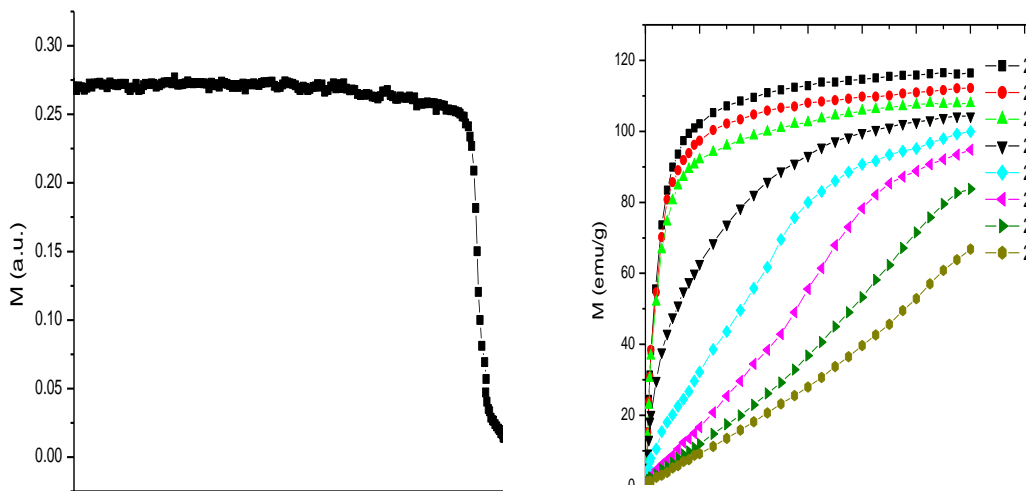


Şekil 4.31. 280 °C de 3 gün ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin manyetizasyonunun manyetik alanla değişimi.

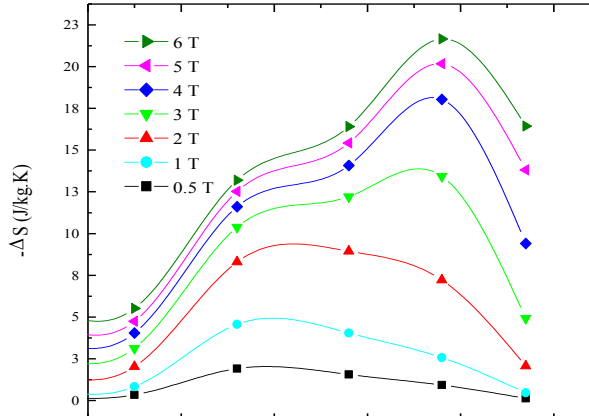


Şekil 4.32. 280 °C de 3 gün ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin yani $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_1$ numunesinin değişik manyetik alanlarda entropi değişimi.

280 °C de 3 gün ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinde hidrojen miktarı yaklaşık olarak $y = 1$ değerine ($\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_1$) karşılık gelmektedir. Şekil 4.33 ve 5.34, 280 °C de 4 gün ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesi için sırası ile manyetizasyon eğrilerini ve hesaplanan manyetik entropi değişimini göstermektedir. 4 günlük ısıl işlem sonunda Curie sıcaklığı yaklaşık olarak 266 K değerine düşmüştür. 266 K değerindeki Curie sıcaklığına sahip bu numune için hidrojen miktarı yaklaşık $y = 0.83$ değerine karşılık gelmektedir.

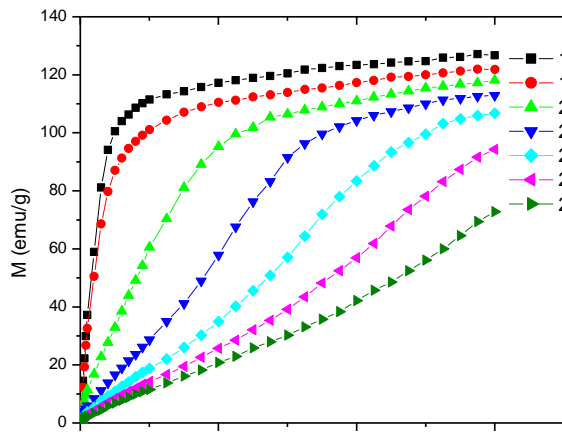


Şekil 4.33. 280 °C de 4 gün ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin yani $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{0.83}$ numunesinin manyetizasyonunun a) sıcaklıkla b) manyetik alanla değişimi.

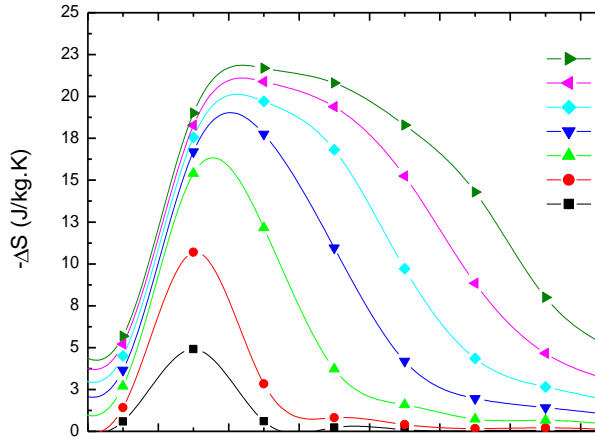


Şekil 4.34. 280 °C de 4 gün ısıtılma tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin yani $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{0.83}$ numunesinin değişik manyetik alanlarda entropi değişimi.

Şekil 4.35 ve 5.36, 280 °C de 8 gün ısıtılma tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin sırası ile izotermal manyetizasyon eğrisini ve manyetik entropi değişimin göstermektedir. Entropi değişimi eğrisinden açıkça görüleceği gibi 8 gün ısıtılma tabi tutulmuş numunede Curie sıcaklığı yaklaşık 193 K civarında olup bu değer hidrojenleme yapılmamış $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ alaşımının Curie sıcaklığına eşittir. Bu da 280 °C de 8 gün ısıtılma tabi tutulan numunede hidrojenin tamamen gittiğini ve yapının $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ fazına geri döndüğünü göstermektedir.

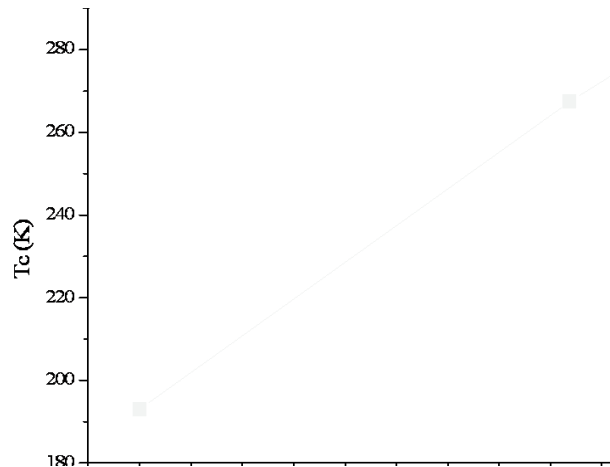


Şekil 4.35. 280 °C de 8 gün ısıtılma tabi tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin manyetizasyonunun manyetik alanla değişimi.



Şekil 4.36. 280 °C de 8 gün ısıtılma tabii tutulmuş $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.98}$ numunesinin değişik alanlarda entropi değışimi.

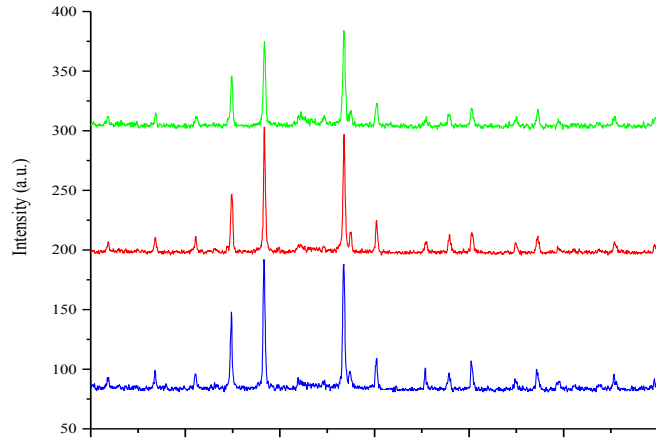
Dikkat edilecek olursa ısıtılma süresine bağılı olarak Curie sıcaklığı değışirken maksimum entropi değışimlerinde dikkate değeri bir değışim gözlenmemektedir. Bu davranış hidrojenleme işleminin yapılmış $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ alaşımlarını daha da ilginç kılmaktadır. Hidrojenleme işleminin sonra belli sıcaklıklarda ve belli sürelerde ısıtılma tabii tutarak numunenin Curie sıcaklığı istenilen değere çekilebilmektedir. Şekil 4.37 de, Curie sıcaklığının hidrojen miktarı ile lineer olarak değıştiğı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.37. Curie sıcaklığının hidrojen miktarı ile değışimi.

4.4. LaFe_{11.4-x}Co_xSi_{1.6} (x=0.2; 0.4 ve 0.6) Numunelerde Manyetokalorik Etki

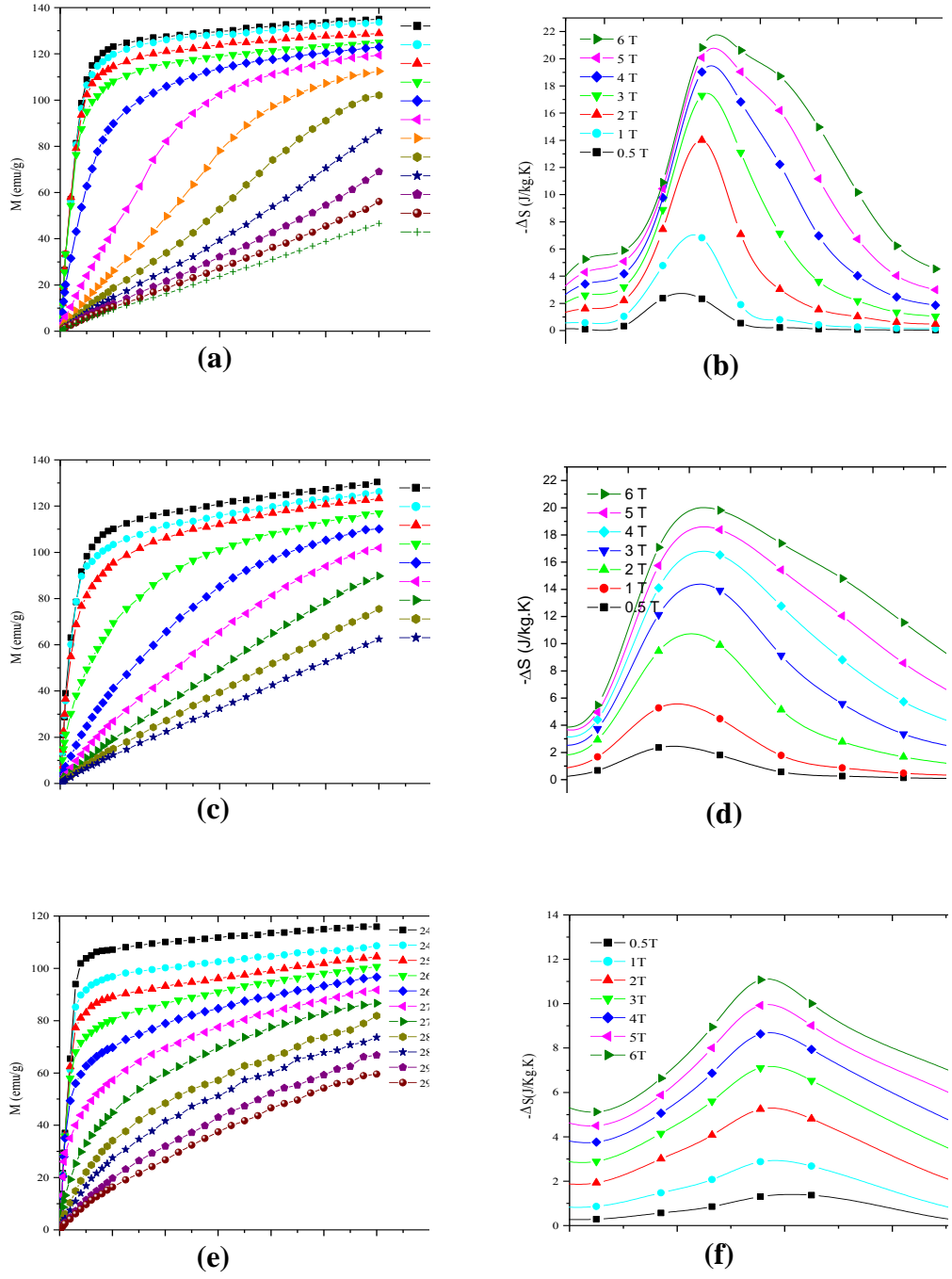
Tezde, yukarıdaki çalışmalara ilaveten LaFe_{11.4-x}Co_xSi_{1.6} (x=0.2; 0.4 ve 0.6) numuneleri daha önceki numuneler gibi 1473 K de 30 dakikalık bir süre ısı işleme tabi tutulup buzlu suyun içinde ani olarak soğutularak üretilmiştir. Co konsantrasyonuna bağlı olarak numunelerin yapısal ve manyetik özelliklerindeki değişimleri incelenerek elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmaktadır.



Şekil 4.38. LaFe_{11.4-x}Co_xSi_{1.6} (x=0.2; 0.4 ve 0.6) numunelerinin X-Işınları Kırınım spektrumları.

LaFe_{11.4-x}Co_xSi_{1.6} (x=0.2; 0.4 ve 0.6) numunelerinin yapısal durumunun belirlenmesi amacıyla öncelikle X-Işınları difraksiyonu spektrumları alınmıştır. Şekil 4.38’de, bu eğriler verilmiştir. X-Işınları difraksiyonu verileride ortaya koymaktadır ki; LaFeSi yapısına Co katkılanması yapısal bir değişiklik ortaya çıkarmamakta ve NaZn₁₃ yapısında LaFeCoSi fazı iyi bir şekilde oluşmaktadır.

LaFe_{11.4-x}Co_xSi_{1.6} (x=0.2; 0.4 ve 0.6) numunelerinin manyetik ve manyetokalorik özelliklerine ilişkin ölçüm sonuçları Şekil 4.39 de verilmektedir. LaFe_{11.2}Co_{0.2}Si_{1.6} numunesinin izotermal manyetizasyon eğrisi (Şekil 4.39a) incelendiğinde 190 K lik sıcaklık ve 6 T lik manyetik alan altında doyum manyetizasyonunun 135 emu/g olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.39. $\text{LaFe}_{11.4-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.6}$ ($x=0.2$ (a,b); 0.4 (c,d) ve 0.6 (e,f)) numunelerinin izotermal manyetizasyon (M-H) ve manyetik entropi değişimi (ΔS_M) eğrileri.

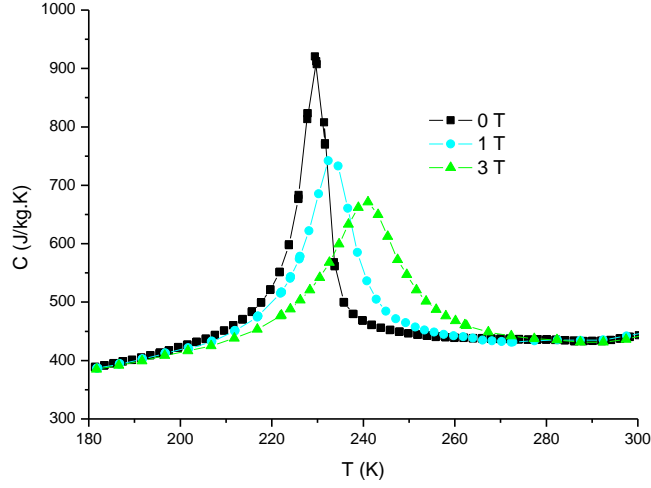
Bu değer LaFeSi numuneleri için ölçülen 140 emu/g değeriyle uyumludur. Ancak $x=0.4$ ve $x=0.6$ konsantrasyon oranlarında Co içeren numunelerde bu değerin Co konsantrasyonun artmasına bağlı olarak bir miktar azaldığı görülmektedir (Şekil 4.39c,e). Özellikle yüksek Co konsantrasyonuna sahip numunede doyum manyetizasyonunun 120 emu/g ın altına düştüğü tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar yapıya katkılanan Co ın yapıda Fe atomlarıyla yer değiştirmesinin ve numunenin toplam manyetizasyonunun düşmesinin bir sonucudur.

İzotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak hesaplanan manyetik entropi değişimi eğrileri incelendiğinde ise yine Co konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak maksimum manyetik entropi değişimlerin azaldığı tespit edilmiştir. Bu değerler 6T lık manyetik alan değişimi altında $x=0.2$, 0.4 ve 0.6 numuneleri için sırasıyla 21.72 J/kg.K, 19.9 J/kg.K ve 11.11 J/kg.K olarak hesaplanmıştır. ΔS_M de gözlenen bu azalma numunelerin doyum manyetizasyonlarının azalması ve T_c civarında manyetik faz dönüşümünün kötüleşmesine bağlanabilir.

Co konsantrasyonun artmasıyla ortaya çıkan bu değişimlere ek olarak önemli bir başka sonuç yine ΔS_M-T eğrilerinden görülen pik sıcaklıklarının Co konsantrasyonuna bağlı olarak artmasıdır. Bu pik sıcaklıkları numunelerin T_c sıcaklıkları olarak da düşünülebileceğinden dolayı yapıya Co katkılamanın Curie sıcaklıkları üzerinde olumlu bir etki yaptığı sonucuna ulaşılmıştır.

Yukarıdaki çalışmalara ek olarak $x=0.4$ konsantrasyon oranına sahip alaşım için ısı kapasitesi lmleri Hacettepe niversitesi fizik bölümünde yapılmıştır. Üç farklı alan değişimi için elde edilen ısı sığası eğrileri Şekil 4.40 de verilmektedir.

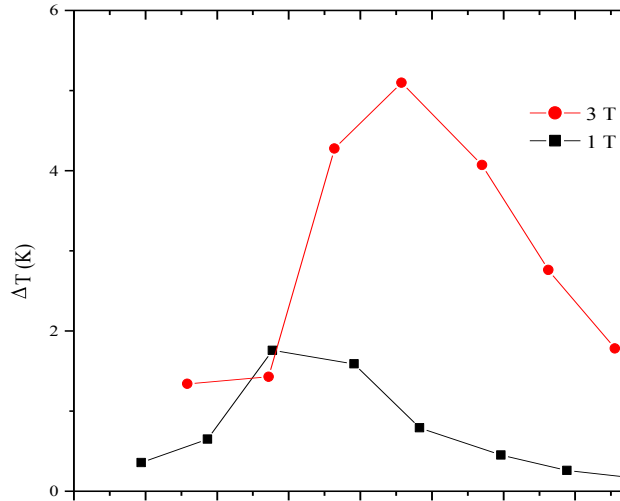
Isı sığası ölçümleri numunelerin adiyabatik sıcaklık değişimlerinin belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. şöyle ki; manyetik alan değişimi altında bir malzemenin adiyabatik sıcaklık değişimi, o malzemenin sıcaklığının ne kadar değişeceğini vermektedir. Bu ise teknolojik öneme haiz olan bu alaşımların manyetik soğutma teknolojisindeki kullanımlarına ışık tutar. Bu sebeple $x=0.4$ konsantrasyon oranına sahip numunenin $\Delta T_{ad} - T$ eğrileri aşağıda verilen eşitlik kullanılarak ısı sığası ve manyetik entropi değişimi eğrilerinden hesaplanmış ve elde edilen eğriler Şekil 4.41 de verilmektedir.



Şekil 4.40. LaFe₁₁Co_{0.4}Si_{1.6} numunesinin ısı sığası ölçümleri.

$$\Delta T \left(C, H \right) = - \frac{T}{C \left(C, H \right)} \Delta S_M \left(C, H \right)$$

Şekil 4.41' e göre, LaFe₁₁Co_{0.4}Si_{1.6} numunesinin 1 ve 3 T lık manyetik alan değişimi altında adiyabatik sıcaklık değişimlerinin maksimum değerleri 230 K ve 238 K civarında sırasıyla yaklaşık 2 ve 5 K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.41. LaFe₁₁Co_{0.4}Si_{1.6} numunesinin 1 ve 3 T lık manyetik alan değişimi altında adiyabatik sıcaklık değişimleri.

5. SONUÇ ve YORUM

Tez kapsamında yapılan çalışmalardan da açıkça görüleceği gibi, LaFeSi alaşımlarında Curie sıcaklığının (T_c) değerini etkileyebilecek birçok neden bulunmaktadır. Bunlardan biri, yapıdaki nadir toprak elementleri (R) ile geçiş metalleri ($T=Fe$) arasındaki T-T, R-T ve R-R türü exchange etkileşmeleridir. Genellikle bu etkileşmelerde geçiş metalleri arasındaki T-T (Fe-Fe) exchange etkileşmesi en güçlü olup baskın rol oynamaktadır. Nadir toprak elementleri arasındaki R-R exchange etkileşmeleri ise en zayıf olan etkileşmelerdir. LaFeSi alaşımlarına demir dışında farklı geçiş metallerinin katkılanması (Co gibi), yapıda Fe-Fe, Fe-R ve Fe-T bağ çiftlerinin sayısında ve dolayısı ile toplam exchange etkileşmesinde pozitif veya negatif yönde bir değişime neden olmaktadır. Yapıda exchange etkileşmesinin değişmesi sonuç olarak Curie sıcaklığının değişmesine neden olmaktadır. LaFeSi alaşımlarında, Fe sayısı sabit kalacak şekilde bir katkılama yapıldığında (örneğin yapıdaki La veya Si yerine farklı elementlerin katkılanması) manyetik etkileşmeler büyük ölçüde Fe-Fe atomları arasındaki uzaklıkla kontrol edilmektedir. Daha önceki çalışmalarda görüldüğü gibi, LaFeSi alaşımlarında örgü sabiti ile Fe-Fe bağ uzunluğu arasında sıkı bir ilişki vardır. Katkılanan elementin iyonik yarıçapına bağlı olarak örgü sabitindeki değişim Fe-Fe bağ uzunluğunda değişime neden olmaktadır. Örneğin, yapıya Si atomlarının girmesi sonucunda La-Fe çiftlerinin La-Si çiftleri ile yer değiştirdiği, bu değişimin sonucunda örgü parametresinin düştüğü fakat ortalama Fe-Fe uzunluğunun artmıştır. Yaptığımız çalışmalarda da ve birçok çalışmada, bu artan Fe-Fe uzunluğu pozitif exchange (ferromanyetik) etkileşmesinin artmasına ve dolayısı ile T_c nin artmasına neden olduğu gösterilmiştir.

Tez kapsamı doğrultusunda LaFe_{11.4}Si_{1.6} alaşımına hidrojen katkılanarak manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. X-ışınları difraksiyonu, hidrojenleme yapıldıktan sonra alaşımın yine NaZn₁₃ yapısında olduğunu göstermektedir. Piklerin sola doğru kayması hidrojenleme ile yapıda kübik NaZn₁₃ tipi yapının bozulmadan örgü sabitinin arttığını göstermektedir. M-T eğrilerinde de açıkça görüleceği gibi, LaFe_{11.4}Si_{1.6} numunesi yaklaşık 193 K değerinde iken hidrojen katkılanmış LaFe_{11.4}Si_{1.6}H_{1.98} alaşımında Curie sıcaklığı 300 K üzerinde olduğu gözlenmiştir.

Hidrojenleme ile Curie sıcaklığının artmasındaki temel neden örgü genişlemesine bağlanmaktadır. Bilindiği gibi LaFe_{13-x}Si_x alaşımında manyetik özellikler yapıdaki Fe

atomları tarafından belirlenmektedir. Yapıda herhangi bir şekilde Fe atomlarının sayısının veya Fe-Fe bağ uzunluğunun değişmesi manyetik özelliklerin değişmesine ve dolayısı ile Curie sıcaklığının değişmesine neden olacaktır. Daha önce yapılan x-ray ve nötron difraksiyonu ölçümleri hidrojen atomunun yapıda 24d olarak adlandırılan noktalara yerleştiğini göstermiştir. 24d noktalarına yerleşen hidrojenler yapının simetrisini bozmadan örgünün genişlemesine ve dolayısı ile örgü sabitinin artmasına neden olmaktadır. Örgü sabiti ile Fe-Fe bağ uzunluğu birbirine lineer olarak bağlı olduğundan örgü sabitindeki artma Fe-Fe bağ uzunluğunda artmaya neden olmaktadır. Daha önce de tartışıldığı gibi, Fe-Fe bağ uzunluğunun artması pozitif exchange etkileşmesini dolayısı ile Curie sıcaklığını artırmaktadır.

Dikkat edilecek olursa hidrojenleme ile Curie sıcaklığı değişirken maksimum entropi değişimlerinde dikkate değer bir değişim gözlenmemektedir. Ayrıca hidrojenleme işlemi yapılmış numune belli sürelerde ısıtılarak tabi tutularak Curie sıcaklığının istenilen değere çekilebileceği gösterilmiştir.

Tez kapsamında, $\text{LaFe}_{11.4-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.6}$ ($x=0.2$; 0.4 ve 0.6) alaşımında Co konsantrasyonuna bağlı olarak numunelerin yapısal ve manyetik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. X-ışınları difraksiyonu, LaFeSi yapısında Co katkılanmasına bağlı olarak yapısal bir değişikliğin ortaya çıkmadığını LaFeCoSi fazının NaZn_{13} yapısında oluştuğunu açıkça göstermiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, Co konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak doyum manyetizasyonunun bir miktar düştüğünü, Curie sıcaklığının ise arttığı ($x = 0.2$ için 210 K , $x = 0.6$ için 270 K) gözlenmiştir. Yapıda bazı Fe atomlarının Co atomları ile yer değiştirmesi, Fe-Fe exchange etkileşmeleri dışında güçlü Fe-Co ve Co-Co exchange etkileşmelerine neden olmaktadır. Co konsantrasyonuna bağlı olarak Curie sıcaklığının artması, yapıda Fe-Co ve Co-Co arasındaki güçlü pozitif exchange etkileşmelerine bağlanmaktadır. Co konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak doyum manyetizasyonundaki azalma, Co atomlarının sayısının artması ile birim formül başına toplam manyetik momentin azalmasına bağlanabilir. Bilindiği gibi Fe atomları ($\text{Fe}^{+2} = 4\mu_B$) Co atomlarına ($\text{Co}^{2+} = 3\mu_B$) göre daha büyük manyetik momente sahiptir. Co oranına bağlı olarak Fe atomlarının sayısının azalması yapıda birim formül başına toplam manyetik momentin azalmasına neden olacaktır.

Co katkılanan LaFeSi alaşımında gözlenen önemli bir sonuç ise Co oranına bağlı olarak manyetik entropi değişimindeki düşüştür ($x = 0.2, 0.4$ ve 0.6 numuneleri için sırasıyla $21.72, 19.9$ ve 11.11 J/kg.K). ΔS_M de gözlenen bu azalma birçok nedene

bağlanabilir. Bunlardan biri yukarıda da bahsedildiği gibi doyum manyetizasyonunun azalmasıdır. Bilindiği gibi entropi değişimi doyum manyetizasyonunun değeri ile orantılıdır. Diğer bir neden yapıda Co oranının artmasına bağlı olarak faz geçişinin doğasının birinci-dereceden ikinci-dereceye dönüşmesidir.

6. KAYNAKLAR

- [1] V.K Pecharsky , K.A.Gschnider , *Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration* J.Magn.Magn.Mater.**200** (1999)**44**.
- [2] V.K Pecharsky ,K.A.Gschnider,*Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$* , Phys.Rev.Lett. **78** (1997) **4494**.
- [3] O.Tegus,E.Brück,K.H.J.Buschow,F.R.deBoer, *Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications*, Nature **415** (2002)**150**.
- [4] V.KPecharsky,K.AGschnider ,PhysRev.Lett.**78** (1997) **4494**.
- [5] Y.Zhu,K.Xie,X.Song,Z.Sun,W.Lv, *Magnetic phase transition and magnetic entropy change*, J.Alloys and Compounds **392** (2005) **20**.
- [6] R.D.McMichael,J.J.Ritter,R.D.Shull, *Magnetocaloric properties of Na-substituted perovskite-type*, J.Appl Phys. **73**(1993)**6946**.
- [7] A.M.GomesM.S.Reis,I.S.Oliveria,A.P.Guimaraes,A.Y.Takeuchi, *Magnetocaloric effect in $(Er,Tb)Co_2$* , Magn.Magn.Mater.**242-245** (2002) **870**.
- [8] F.X.hu,B.G.Shen,R.J.Sun,Z.H.Cheng,G.H.Rao,X.X.Zhang, *Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$* ,Appl Phys.Lett.**78**(2001)**3675**.
- [9] S.Fujieda A.Fujita,K.Fukamichi, *Large magnetocaloric effect in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ itinerant- electron metamagnetic compounds*, Appl.Phys.Lett.**81**(2202)**1276**.
- [10] V.KPecharsky, K.AGschnider, *Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290K* , Appl Phys.Lett.**70**(1997)**3299**
- [11] Hong Chang, Jing-Kui Liang, Bao-Gen Shen, Lin-Tao Yang,FangWang, Nan-Xian Chen and Guang-Hui Rao , J. Phys. D: Appl. Phys. **36** (2003) **160-163**.
- [12] Prof.Dr. Kaşif Onaran, *Malzeme Bilmi*, Bilim Teknik Yayınevi,2007.
- [13] E.Warburg, *Magnetische Untersuchungen* ,Annalen der Physik(Leipzig),**13** (1881) **141-146**.
- [14] P. Debye, *Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer temperatur*, Annalen der Physik, **81**(1926)**1154-60**.

- [15] W.F. Giauque, *A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute*, J. Amer. Chem. Soc., **49**(1927)**1864–70**.
- [16] W.F. Giauque, and D.P. MacDougall, *Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$* , Phys. Rev., **43** (1933) **7768**.
- [17] G .V. Brown, *Magnetic heat pumping near room temperature*, Appl. Phys., **47** (1976) **3673–3680**.
- [18] <http://www.kimyasanal.net/konugoster.php?yazi=bz7q8l92xr>
- [19] Z.C. Xia, S.L. Yuan., *Electrical transport behavior of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/Fe_3O_4$ composites*, Sol. Stat. Commun., **126** (2003) **567-571**.
- [20] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications* , Iop, Bristol and Philadelphia 2003.
- [21] A.R. Dinesen, *Magnetocaloric and magnetoresistive properties of $La_{0.66}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$* , PhD Thesis, Riso National Laboratory, Roskilde-Denmark, August 2004.
- [22] S.A. Nikitin, A.S. Andreenko..., Phys. Met. Metallogr., **60** (1985) **56**.
- [23] S.A. Nikitin, A.S. Andreenko..., Phys. Met. Metallogr., **59**(2) (1985) **104**.
- [24] B.R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, *A sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements*, J. Rev Sci Instrum, **68** (1997) **1818-1822**
- [25] A.M. Tishin, *Magnetocaloric Effect in Heavy Rare Earth Metals and their Alloy* , PhD Thesis, Moscow State University, 1988.
- [26] R.D. McMichael, J.J. Ritter, R.D. Shull, *Enhanced magnetocaloric effect in $Gd_3Ga_{5-x}Fe_xO_{12}$* , J. Appl. Phys., **73** (1993) **6946–6948**.
- [27] V.Serkan KOLAT, *LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerin Manyetik ve Manyetokalik Özelliikleri* , 2007.
- [28] G.V. Brown, *Magnetic heat pumping near roomtemperature*, J.Appl.Phys., a. **47** (1976) **3673–3680**.
- [29] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, *Review on research of room temperature magnetic refrigeration*, International Journal of Refrigeration, **26** (2003) **622-636**.
- [30] Kripyakevich P I, Zarechnyuk O S, Gladyshevskii E I and Bodak O I , Anorg. Chem. **358** (1968) **90**.

- [31] Bodak O I and Gladyshevskii E I Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, **12**(1969) **1125**.
- [32] Palstra T T M, Mydosh J A, Nieuwenhuys G J, van der Kraan A M and Buschow K H ., *The stability of the ferromagnetic state in $La(Fe_{0.86}Al_{0.14})_{13}$ under high pressure*. J. Magn. Mater. **36** (1983) **290**.
- [33] Liu X B, Altounian Z and Ryan D H, *Magnetocaloric effect in $La(Fe_{0.88}Al_{0.12})_{13}Cx$ interstitial compounds*, J. Phys.:Condens. Matter **15** (2003) **7385**.
- [34] Hamdeh H H, Al-Ghanem H, Hikal W M, Taher S M, Ho J C, Anh D T K, Thuy N P, Duc N H and Thang P D, *Mössbauer spectroscopic evaluation of chemical and electronic distributions in $La(Fe_{0.81}Si_{0.19})_{13}$* ,J. Magn. Mater. **269** (2004) **404**.
- [35] Wang F, Chen Y-F, Wang G-J and Shen B-G, *Large magnetic entropy change and magnetic properties in $La(Fe_{1-x}Mn_x)_{11.7}Si_{1.3}Hy$ compounds* , J. Phys. D:Appl. Phys. **36** (2003) **1**.
- [36] Fujita A, Akamatsu K and Fukamichi K, *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides*, J. Appl. Phys. **85** (1999) **4756**.
- [37] Hu F-X, Shen B-G, Sun J-R, Cheng Z-H and Zhang X-X, *Large magnetic entropy change in a Heusler alloy $Ni_{52.6}Mn_{23.1}Ga_{24.3}$ single crystal* ,J. Phys.: Condens. Matter. **12** (2000) **691**.
- [38] Zhang X X, Wen G H, Wang F W, Wang W H, Yu C H and Wu G H, *Magnetic entropy change in Fe-based compound, $LaFe_{10.6}Si_2$* ,Appl. Phys, 2000.
- [39] Hu F-X, Shen B-G, Sun J-R, Cheng Z-H, Rao G-H and Zhang X-X, *Magnetic properties and magnetic entropy change of $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_y$ interstitial compounds*, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) **3675**.
- [40] Hu F X, Qian X L, Sun J R, Wang G J, Zhang X X, Cheng Z H and Shen B G, *Optimization of La Magnetic entropy change and its temperature variation in compounds $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.2}Si_{1.8}$ (Fe,Co) $_{13-x}Si_x$ based compounds for magnetic refrigeration*, J. Appl. Phys. **92** (2002) **3620** .

- [41] Wang F, Wang G-J, Hu F-X, Kurbakov A, Shen B-G and Cheng Z-H , *Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$: a neutron diffraction study*, Phys.:Condens.Matter **15** (2003)**5269**.
- [42] Hu F-X, Ilyn M, Tishin A M, Sun J R, Wang G J, Chen Y F, Wang F, Cheng Z H and Shen B G , *Direct measurements of magnetocaloric effect in the first-order system $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$* , Appl. Phys. **93**(2003) **5503**.
- [43] Chen Y-F, Wang F, Shen B-G, Sun J-R, Wang G-J, Hu F-X, Cheng Z-H and Zhu T , *Effects of carbon on magnetic properties and magnetic entropy change of the $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ compound*, J. Appl. Phys. **93** (2003) **6981**.
- [44] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y and Fukamichi K , *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides*, Phys. Rev. B **67** (2003) **104416**.
- [45] Liu X B, Altounian Z and Ryan D H, *Structure and magnetic transition of $LaFe_{13-x}Si_x$ compounds*, J. Phys.:Condens. Matter **15** (2003) **7385**.
- [46] Anh D T K, Thuy N P, Duc N H, Nhien T T and Nong N V, *Magnetism and magnetocaloric effect in $La_{1-y}Nd_y(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ compounds*, J. Magn. Magn. Mater **262** (2003) **427**.
- [47] Wang F, Wang G-J, Hu F-X, Kurbakov A, Shen B-G and Cheng Z-H, *Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$: a neutron diffraction study*, Phys.:Condens. Matter **15** (2003) **5269**.
- [48] K.A. Gschneidner, V.K. Peacyharsky and A.O. Peacharsky, *Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration*, J.Magn.Magn.Mater.**200** (1999)**44**.
- [49] S. Fujieda, A. Fujita , K. Fukamichi , N. Hirano , S. Nagaya , *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides* , J. Appl. Phys. **85** (1999) **4756**.
- [50] M. Balli, D. Frucharta D. Gignoux, M. Rosca, S. Miraglia , *Magnetic and magnetocaloric properties of $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ compounds*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Journal of Magnetism and Magnetic Materials **313** (2007) **43–46**.
- [51] Pramod Kumar, Niraj K. Singh, K.G. Suresh, A.K. Nigam, *Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.8}Gd_{0.2}Fe_{11.4}Si_{1.6}$* ,Physica B **403** (2008) **1015–1016**.

- [52] Hu F-X, Shen B-G, Sun J-R, Wang G-J and Cheng Z-H, *Very large magnetic entropy change near room temperature in $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$* , Appl. Phys. Lett. **80** (2002) **826**.
- [53] Liu X B and Altounian Z, Effect of Co content on magnetic entropy change and $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, J. Magn. Magn. Mater. **264** (2003) **209**.
- [54] Liu X B, Ryan D H and Altounian Z, The *order of magnetic phase transition in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ compounds*, J. Magn. Magn. Mater. **270** (2004) **305**.
- [55] M Balli, D Fruchart and D Gignoux, *Optimization of $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ based compounds for magnetic refrigeration*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) **236230**.
- [56] Chen Y-F, Wang F, Shen B-G, Hu F-X, Sun J-R, Wang G-J and Cheng Z-H, *Magnetic properties and magnetic entropy change of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_y$ interstitial compounds*, Phys.: Condens Matter **15** (2003) **L161**.

7. EKLER

Özgeçmiş

Ali Onur KAYA,

1984 yılında Malatya’ da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Hatay’ da; lise öğrenimini Malatya’ da tamamladı. 2004 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine başlayarak, 2008 yılında bölüm birinciliği ile mezun oldu. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

Tez Kapsamında Yapılan Yayınlar

-V.S. Kolat, T. Izgi, H. Gencer, **A. O. Kaya**, N. Bayri and S. Atalay, Production of $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ compound at high temperature with a very short annealing time, article submitted to Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.

-V.S. Kolat, T. Izgi, H. Gencer, **A. O. Kaya** and S. Atalay, Influence of Ge and Bi substitution on the magnetocaloric properties of LaFeSi alloy, article in preparation and to be submitted to Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.