

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Fe TABANLI ALAŞIMLARDA MANYETOKALORİK ETKİ

DOKTORA TEZİ

Necati Erhan CENGİZ

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selçuk ATALAY

HAZİRAN- 2022

**T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Fe TABANLI ALAŞIMLARDA MANYETOKALORİK ETKİ

DOKTORA TEZİ

Necati Erhan CENGİZ
23615120252

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof Dr. Selçuk ATALAY

HAZİRAN-2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr.Selçuk ATALAY'a.

Deneysel çalışmalarım esnasında ve sonrasında, benden her türlü desteğini esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. V. Serkan KOLAT'a, hocam Sayın Prof. Dr. Tekin İZGİ'ye, hocam sayın Prof. Dr. Nevzat BAYRI'ye, hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin GENCER'e,

Çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Nazire Burçin HAMUTOĞLU'na, kuzenim Doç. Dr. Y. Levent ŞAHİN'e,

Kıymetli arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr.Gökhan KIRAT'a, Öğr. Gör.Dr. Murat ÖZABACI'ya ve Orhan İNAN'a

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince benden her türlü desteklerini esirgemeyen aileme,

Tezin uygulama aşamasında FDK-2019-1735 nolu projeye vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduđum “Fe Tabanlı Alařımlarda Manyetokalorik Etki” bařlıklı bu çalıřmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dűőecek bir yardıma bařvurmaksızın tarafımdan yazıldıđına ve yararlandıđım bűtűn kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yűntemine uygun biçimde gűsterilenlerden oluřtuđunu belirtir, bunu onurumla dođrularım.

Necati Erhan CENGİZ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Tezin Önemi	4
1.3 Tezin Ana Hatları	6
2. MANYETOKALORİK ETKİ	8
2.1 Giriş	8
2.2 Manyetokalorik Etkinin Tarihsel Gelişimi	9
2.3 Manyetokalorik Malzemeler	14
2.4 Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği	15
2.5 Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi.....	16
2.5.1. Doğrudan ölçüm metodu	17
2.5.1.1. Değişen manyetik alanda ölçüm.....	17
2.5.1.2. Statik manyetik alanda ölçüm	18
2.5.2. Dolaylı ölçümler	18
2.5.2.1. Manyetizasyon ölçümleri	19
2.5.2.2. Isı kapasitesi ölçümleri	25
2.6 Manyetik Soğuma	26
2.6.1. Brown manyetik soğutma sistemi	28
2.6.2. Steyert manyetik soğutma sistemi	30
2.6.3. Kirol manyetik soğutma sistemi	31
2.6.4. Zimm manyetik soğutma sistemi.....	32
2.7 Alanyazındaki İlgili Çalışmalar	33
3. R₂Fe₁₇ YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ	50
4. DENEYSEL METOTLAR	68
4.1 Pr ₂ Fe _{17-x} Cu _x ve Pr ₂ Fe _{17-x} Ti _x Numunelerinin Hazırlanması	68
4.2 Ark Eritme Yöntemi	69
4.3 X-Işını Kırınım Analizleri (XRD)	70
4.4 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizleri (SEM).....	71
4.5 Manyetizasyon Ölçümleri.....	71
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	73
5.1 Pr ₂ Fe _{17-x} Cu _x Numunesinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri.....	73
5.2 Pr ₂ Fe _{17-x} Ti _x Numunesinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri	87
5.3 Değerlendirme ve Yorumlar	104
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	105
6.1 Çalışmanın Uygulama Alanı.....	105
6.2 Gelecek Çalışmalara ve Araştırmacılara Öneriler	106
KAYNAKLAR.....	108
ÖZGEÇMİŞ.....	124

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Rietveld yöntemi ile $GdFe_{2-x}(Cu, Cr)_x$, ($x = 0, 0.1, 0.15$ ve 0.2) numunesine ait XRD analiz sonuçları	43
Çizelge 2.2: $GdFe_{2-x}(Cu, Cr)_x$, ($x = 0, 0.1, 0.15$ ve 0.2) numunesinin T_c değerleri ve doyum manyetizasyon değerleri.	44
Çizelge 2.3: $GdFe_{2-x}(Cu, Cr)_x$, ($x = 0, 0.1, 0.15$ ve 0.2) numunelerine ait ΔS_m ve RCP sonuçları.	45
Çizelge 3.1: $Pr_{2-x}Sm_xFe_{17}$ numunesine ait Rietvelde iyileştirmesinden a ve c birim hücre parametreleri, RB, X2 faktörleri, atomik pozisyonları.....	66
Çizelge 5.1: 260 K de 6T manyetik alan altında belirlenen, örgü parametreleri, Curie sıcaklığı (T_c), manyetizasyon değeri (M), maksimum manyetik entropi değişimi ($ \Delta S_m $) ve görelî soğutma gücü (RCP).	74
Çizelge 5.2: Örgü parametreleri , Curie sıcaklığı (T_c), manyetizasyon değeri (M) (T da ve 2 K), maksimum entropi değışimi ($ \Delta S_m $), görelî soğutma gücü (RCP), 5 T’de yarım maksimum pik in ful genişliği (δT_{FWHM}) ve ortalama sıcaklıkta entropi değışimi (TEC) (10 K, 1 T).....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1: Manyetokalorik etkinin gösterimi.....	8
Şekil 2. 2 Manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli ticari soğutma sisteminin karşılaştırmalı olarak şematik gösterimi.....	10
Şekil 2. 3 : Web of Science ve ISCI (International Science Citation Index) e göre manyetokalorik etki ile ilgili çalışmaların yıllara göre dağılımı	12
Şekil 2. 4: Mühendislik malzemelerinin tarihsel gelişimi	13
Şekil 2. 5: Entropi malzeme kullanımının zaman göre değişimi	14
Şekil 2. 6: $La_{0,97}Bi_{0,06}MnO_3$ bileşiğinin entropi değişiminin hesaplanan görelî soğutma gücü (RCP).....	16
Şekil 2. 7: Vibratin Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi	20
Şekil 2. 8: Titreşimli örnek bir manyetometer	21
Şekil 2. 9: Titreşimli örnek mantetometrenin detaylı mekanik yapısı	22
Şekil 2. 10: Manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) M-H eğrileri arasında alan altındaki hesabı	24
Şekil 2. 11: Manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli soğutma sisteminin kıyaslamalı olarak gösterimi	26
Şekil 2. 12: Ericcson çevrimi.	28
Şekil 2. 13: Ericcson tipi bir çevrime sahip Brown manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi	29
Şekil 2. 14: Brayton çevrimi.	30
Şekil 2. 15: Steyert manyetik soğutma sistemi	31
Şekil 2. 16: Zimm manyetik soğutma sistemi.....	32
Şekil 2. 17: $Nd_{0,6}Sr_{0,4}A_{0,1}Mn_{0,9}O_3$ (A= Co, Ni, Zn) numunesinin tüm katkılmalarda M-T eğrileri.....	37
Şekil 2. 18: $Nd_{0,6}Sr_{0,4}A_{0,1}Mn_{0,9}O_3$ (A= Co, Ni, Zn) dm/dT nin sıcaklığa karşı eğrileri	37
Şekil 2. 19: $Nd_{0,6}Sr_{0,4}A_{0,1}Mn_{0,9}O_3$ (A= Co, Ni, Zn) numunesinin manyetik entropi değişim eğrileri.....	38
Şekil 2. 20: (a) $Pr_{0,68}Ca_{0,14}Sr_{0,18}MnO_3$ (FOPT) numunesinin manyetik entropi değişimi, (b) $Pr_{0,68}Sr_{0,32}MnO_3$ (SOPT) numunesinin manyetik entropi değişimi.....	39
Şekil 2. 21: Ball milling metodu ile hazırlanan $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ numunesine ait manyetik entropi değişim eğrisi.	40
Şekil 2. 22: (a) $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ numunesinin sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi (b) manyetik alana bağlılığı.....	40
Şekil 2. 23: (Sol) $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesine ait M-T ve (sağ) 3T manyetik alandaki manyetik entropi değişimi	41
Şekil 2. 24: $H= 0,05$ T alan altında, $(1-x) La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3/x Sb_2O_3$ ($x = 0.00, 0.07$ ve 0.18) numuneleri için M-T ve dm/dT eğrileri	42
Şekil 2. 25: 0 dan 5 T ya manyetik alan altında LSMO/ Sb_2O_3 numuneleri için manyetik entropi değişim eğrileri.....	42
Şekil 2. 26: $Fe_2V_{0,75}Ru_{0,25}Si$ numunesinin kristal yapısı.....	46
Şekil 2. 27: $Fe_2V_{1-x}Ru_xSi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) numunesinin örgü sabitinin fonksiyonunu olarak toplam enerji diyagramları	46
Şekil 2. 28: $Fe_2V_{1-x}Ru_xSi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) numunesinin 100 Oe alanda M-T eğrileri	48
Şekil 2. 29: $Fe_2V_{1-x}Ru_xSi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) numunesinin 5 K de M-H eğrileri	48
Şekil 3. 1: Sol çizim R_2Fe_{17} alaşımının rombohedral kristalografik birim hücresi. sağ çizim R_2Fe_{17} alaşımının hekzagonal birim hücresi.	51

Şekil 3. 2: Pr ₂ Fe _{17-x} Mn _x numunesine ait birim hücre hacmi, örgü parametreleri ve Curie sıcaklıkları	52
Şekil 3. 3: Pr ₂ Fe _{17-x} Mn _x numunesine ait M-T eğrisi (Zhong ve diğerleri, 2014).....	53
Şekil 3. 4: 240 K sıcaklıktan 360 K sıcaklığa kadar Pr ₂ Fe ₁₆ Mn numunesinin M-H eğrisi.	54
Şekil 3. 5: Pr ₂ Fe _{17-x} Al _x alaşımlarına ait XRD analizi.....	55
Şekil 3. 6: Farklı kristalografik siteler için R _B varyasyonu.....	55
Şekil 3. 7: Al içeriğine karşı hücre parametreleri	56
Şekil 3. 8: Pr ₂ Fe _{16,75} Al _{0,25} için düşük alan altında (15mT) M-T eğrisi	56
Şekil 3. 9: Pr ₂ Fe _{17-x} Al _x bileşiklerinin Al içeriğine (x) göre T _c grafiği grafiği.....	57
Şekil 3. 10: X=0.5 ve x=0.25 oranlarında Pr ₂ Fe _{17-x} Al _x numunelerine ait Arrot Plot eğrileri	57
Şekil 3. 11: x=0 ve x= 0.25 oranları için Pr ₂ Fe _{17-x} Al _x bileşiklerinin manyetik entropi değişim eğrisi	58
Şekil 3. 12: Pr ₂ Fe ₁₆ Si bileşiğine ait T=13 K, 300 K ve 435 K sıcaklıklarında XRD analizi	59
Şekil 3. 13: T= 300 K sıcaklıktaki Pr ₂ Fe ₁₆ Si bileşiğine ait örgü parametreleri, yapısal parametreler ve R faktörü	60
Şekil 3. 14: (a) Pr ₂ Fe ₁₆ Si bileşiğine ait kristal yapısı, Fe 6c-6c bağları kırmızı kutular aracılığı ile gösterilmektedir. (b) (006) düzlemine ait segment, sadece düzleme çok yakın ve düzlemin üzerindeki atomları göstermektedir. Ok ise T _c civarında, (006) düzlemine doğru Fe (6c) atomlarının hareketini göstermektedir	60
Şekil 3. 15: (Sol) Sıcaklıkla birlikte Fe 6c-6c bağ uzunluğunun (d) varyasyonu. (sağ) 13 K, 300 K, 483 K sıcaklıkta (006) düzleminden yansımaların göreceli yoğunlukları	61
Şekil 3. 16: (sol) 1.5 Teslaya kadar uygulanan manyetik alana karşı manyetizasyon grafiği. (sağ) sıcaklığın ve uygulanan alanın fonksiyonu olarak ΔS _M eğrisi	62
Şekil 3. 17: Pr ₂ Fe ₁₇ , Pr _{1,75} Dy _{0,25} Fe ₁₇ , Pr ₂ Fe _{16,75} Al _{0,25} bileşiklerine ait XRD analizi, Gözlenen ve hesaplanan arasındaki fark şekillerin altında gösterilmiştir.....	63
Şekil 3. 18: Bileşiklerin Curie sıcaklıkları, a ve c parametreleri, Rietveld fit ten X ² ve R _B faktörleri	64
Şekil 3. 19: Tüm oranlarda Pr _{2-x} Dy _x Fe ₁₇ ve Pr ₂ Fe _{17-y} Al _y bileşiklerinin Curie sıcaklıklarının Dy ve Al konsantrasyonuna bağlılığı	64
Şekil 3. 20: Pr ₂ Fe ₁₇ , Pr _{1,75} Dy _{0,25} Fe ₁₇ ve Pr ₂ Fe _{16,75} Al _{0,25} bileşiklerine ait 5 T ya kadar alan altında farklı sıcaklıklarda M-H ve Arrot Plot eğrileri	65
Şekil 3. 21: Curie sıcaklığı civarında Pr ₂ Fe ₁₇ , Pr _{1,75} Dy _{0,25} Fe ₁₇ , Pr ₂ Fe _{16,75} Al _{0,25} alaşımları için manyetik entropi değişimi	65
Şekil 3. 22: Farklı nadir toprak elementi atomları için R ₂ Fe ₁₇ bileşiğinin Curie sıcaklığı	67
Şekil 4. 1 : Argon ortamında kütlelerin tartıldığı glove box sistemi.....	68
Şekil 4. 2 : Eritme işleminin yapıldığı ark eritme sistemi.....	69
Şekil 4. 3 : Ark eritme sistematığı.....	69
Şekil 4. 4 : Numunenin vakumlanan kuvars cam tüpe alınması	70
Şekil 4. 5 : Numunelerin 1 hafta 1323 K ısıl işlem gördüğü Protherm marka fırın.....	70
Şekil 4. 6 : Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi	71
Şekil 5. 1: (a) oda sıcaklığında, Pr ₂ Fe _{17-x} Cu _x (X=0, 0.1, 0.2) oranlarındaki numunenin XRD kırınım deseni (b) x=0.2 oranı için Rietveld iyileştirme sonuçları.....	73
Şekil 5. 2: Pr ₂ Fe _{16,8} Cu _{0,2} için 5000 ve 20000 büyütmeye sahip SEM görüntüleri	75
Şekil 5. 3: Pr ₂ Fe _{16,8} Cu _{0,2} numunesinin EDX analizi	76
Şekil 5. 4: Pr ₂ Fe _{16,8} Cu _{0,2} numunesinin renk eşlemesi.....	76
Şekil 5. 5: Pr ₂ Fe _{17-x} Cu _x (x=0, 0.1, 0.2) oranlarında 0.01 T alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı M-T eğrileri	77
Şekil 5. 6: Pr ₂ Fe _{17-x} Cu _x (X=0, 0.1, 0.2) numunesi için 6 tesla alana kadar M-H eğrileri .	79

Şekil 5. 7: Farklı manyetik alanlarda $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) için manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı	81
Şekil 5. 8: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ numunesinin, tüm konsantrasyonlarda ki 1 T'den 5 T alana kadar, manyetik entropi değişimi	82
Şekil 5. 9: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) numunelerinin, farklı sıcaklık varyasyonlarında arrot plot eğrileri.....	85
Şekil 5. 10: 1 T manyetik alanda $x=0, 0.1$ ve 0.2 numunelerinin deneysel ve teorik manyetik entropi değişimi ve c_1 (T.g/emu), c_3 (T.g/emu) ve c_5 (T.g/emu) nun sıcaklığa bağlılığı	86
Şekil 5. 11: a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin X-ray kırınım deseni. b) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.6}\text{Ti}_{0.4}$ numunesi için Rietveld iyileştirme sonuçları.....	87
Şekil 5. 12: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ bileşiklerinin, örgü parametrelerinin ve birim hücre hacminin konsantrasyona bağlılığı.....	89
Şekil 5. 13: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin 0.01 T alanda M-T ve dM/dT eğrisi.	90
Şekil 5. 14: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin 6 T alanda M-H eğrileri.....	92
Şekil 5. 15: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için manyetik entropi değişimi eğrileri	94
Şekil 5. 16: (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için 1 T alanda manyetik entropi değişimi. (b) $ \Delta S_m $ nin maksimum değerinin ve manyetizasyonun konsantrasyona bağımlılığı.....	95
Şekil 5. 17: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için Arrot Plot eğrileri.....	97
Şekil 5. 18: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) bileşiği için c_1 (T.g/emu), c_3 (T.g ³ /emu ³) ve c_5 (T.g ⁵ /emu ⁵) katsayılarının sıcaklığa bağlı eğrileri.....	98
Şekil 5.19: 1 T manyetik alanda $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için hesaplanan ve deneysel manyetik entropi değişim eğrileri.....	99
Şekil 5. 20: $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin M-T eğrisi.....	100
Şekil 5. 21: $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin M-H eğrileri.....	100
şekil 5. 22: $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin Manyetik entropi değişimi	101
Şekil 5. 23: $\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin M-T eğrisi	101
Şekil 5. 24: $\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin M-H eğrileri	102
Şekil 5. 25: $\text{MnCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$ numunesinin manyetik entropi değişimleri	103

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ΔS_M	Manyetik entropi değişimi
ΔS_{Mmak}	Maksimum manyetik entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adiyabatik sıcaklık değişimi
ΔT_{admak}	Maksimum adiyabatik sıcaklık değişimi
δT_{FWHM}	Manyetik entropi değişimi eğrisinin yarı yüksekliği
T	Sıcaklık
T_c	Curie sıcaklığı
δQ	Isı miktarındaki değişim
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
AFM	Antiferromanyetik
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
MCE	Manyetokalorik etki
RCP	Görelî soğutma gücü
VSM	Titreşen numune manyetometresi

ÖZET

Doktora Tezi

Fe TABANLI ALAŞIMLARDA MANYETOKALORİK ETKİ
Necati Erhan CENGİZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

124+XIII sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr.Selçuk ATALAY

Manyetik malzemelerin manyetokalorik özellikleri mühendislik ve teknoloji uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle manyetokalorik etkinin çevre dostu ısıtma ve soğutma teknolojileri ile biyomedikal amaçlı uygulamalarda büyük bir potansiyele sahip olması bilim insanları açısından oldukça dikkat çekici olmakla birlikte; araştırmacılar tarafından deneysel ve teorik olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Nitekim yapılan çalışmaların sahip olduğu bazı sınırlılıklar ile birlikte; yüksek soğutma etkisi açısından sadece büyük manyetik entropi değişiminin değil aynı zamanda soğutma kapasitesinin de soğutma malzemesi olarak uygulamada önemli olduğuna dikkat çekilmiştir. Buna göre, soğutma kapasitesi bakımından, ikinci derece manyetik faz geçişli materyallerin geniş bir sıcaklık aralığında nispeten büyük bir manyetik entropi değişimi gösterdiğinden hareketle, bu çalışmada Fe atomlarının Al, Si, Ga, V, Mo, Nb, W, Zr, Co, Ni, Cr, Mn, Ni gibi bir çok atom ile değiştirilmesi ile Curie sıcaklığının ve manyetokalorik özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç kapsamında çalışma kapsamında belirtilen stokimetric oranlarda ve yüksek saflıkta arc melting sistematığı ile hazırlanan $Pr_2Fe_{17-x}Cu_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) ve $Pr_2Fe_{17-x}Ti_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunelerinin doğrudan ve dolaylı ölçümleri ile X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve manyetisasyon ölçümleri ile yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkileri incelenerek manyetik soğutma teknoloji uygulamalarına katkı sağlanması hedeflenmektedir. Elde edilen sonuçlar SEM analizleri, numunelerin $0.5\mu m$ 'den $4\mu m$ 'ye kadar güçlü bağ yapmış micron ölçekli parçacıkların düzensiz şekillerinden oluştuğunu gösterirken; EDX analizleri ise tüm örneklerinin tek fazda olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, tüm numuneler ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş göstermektedir. Ayrıca Cu ve Ti eklenen numuneler için Curie sıcaklığı artarken; Cu eklenen numuneler için maksimum entropi değişimi, ($x = 0, 0.1, 0.2$), sırası ile 5.63, 5.28 ve 4.21 J/kg.K , RCP ise 404.8, 373.6, 288.3 (J/kg) olarak belirlenmiştir. Ti eklenen numuneler için maksimum entropi değişimi, ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$), sırası ile 5.62, 4.75, 5.18, 4.28 (J/kg.K), RCP ise 455.89, 415.22, 429.93, 362.59 (J/kg) olarak belirlenmiştir. Arrot plot eğrileri ve Landau analizi tüm örneklerin ikinci düzen faz geçişinde olduğunu göstermektedir. Çalışmada elde edilen sonuçlar üretilen numunelerin potansiyel bir manyetik soğutucu malzemesi olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik Etki, Manyetik Soğutma, Curie Sıcaklığı, İntermatalik Bileşikler

ABSTRACT

Phd. Thesis

MAGNETOCALORIC EFFECT ON IRON-BASED ALLOYS Necati Erhan CENGİZ

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Physic

124+XIII pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Selçuk ATALAY

The magnetocaloric properties of magnetic materials are of great importance in terms of engineering and technology applications. Although it is quite remarkable for scientists that the magnetocaloric effect has a great potential in environmentally friendly heating and cooling technologies and biomedical applications; It has been extensively studied experimentally and theoretically by researchers. As a matter of fact, with some limitations of the studies; It has been pointed out that not only the large magnetic entropy change but also the cooling capacity is important in the application as a cooling material in terms of high cooling effect. Accordingly, in terms of cooling capacity, since materials with second-order magnetic phase transition show a relatively large magnetic entropy change over a wide temperature range, in this study, it was concluded that .Fe atoms of Al, Si, Ga, V, Mo, Nb, W, Zr, Co, Ni It is aimed to improve the Curie temperature and magnetocaloric properties by replacing it with many atoms such as Cr, Mn, Ni. For this purpose, direct and indirect measurements of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) samples, which were prepared with high purity arc melting systematic and at stoichiometric ratios specified in the scope of the study, were investigated. It is aimed to contribute to magnetic cooling technology applications by examining the effects on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and magnetization measurements. Among the results obtained, SEM analyzes showed that the samples consisted of irregular shapes of micron-sized particles with a strong bond from $0.5\mu\text{m}$ to $4\mu\text{m}$; EDX analyzes show that all samples are in single phase. However, all samples show transition from ferromagnetic to paramagnetic phase. In addition, while the Curie temperature increased for Cu and Ti added samples; The maximum entropy change for Cu added samples ($x = 0, 0.1, 0.2$) was determined as 5.63, 5.28 and 4.21 J/kg.K, respectively, and RCP as 404.8, 373.6, 288.3 (J/kg). The maximum entropy change for Ti added samples ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$), respectively, was 5.62, 4.75, 5.18, 4.28 (J/kg.K), RCP was 455.89, 415.22, 429.93, 362.59 (J/kg)) was determined. Arrot plot curves and Landau analysis show that all samples are in second order phase transition. The results obtained in the study show that the produced samples are a potential magnetic coolant material.

Keywords: Magnetocaloric Effect, Magnetic Cooling, Curie Temperature, Intermetallic Compounds

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

İçinde bulunduğumuz yüzyılda manyetizma ve katı hal fiziği açısından, manyetik malzemeler ve onların manyetokalorik özellikleri ve mühendislik uygulamaları büyük önem arz etmektedir. Günlük hayatta sıklıkla kullandığımız cep telefonları, bilgisayarlar ve dönüştürücü gibi diğer araçlar; içerisinde barındırdıkları manyetik malzeme ve manyetokalorik özellikleri mühendislik ve teknoloji uygulamalarının hayatımıza bütünleşik yansımalarıdır. Son yıllarda, manyetokalorik malzemeler, klasik gaz çevrimli soğutmanın yerine, manyetik soğutmadaki pratik uygulamaların mümkün olması yüzünden yoğun olarak çalışılmıştır. Manyetokalorik etki, dış manyetik alanın değişimi ile birlikte manyetik malzemenin sıcaklığındaki değişim olarak tanımlanır ve manyetik materyalin bir iç özelliğidir (Cengiz ve diğerleri, 2021a). Bu etkinin çevre dostu ısıtma ve soğutma teknolojileri, Zimm ve diğerleri, (1998); Pecharsky ve Gschneidner, (1999) ile biyomedikal amaçlı, Tishin (2008), uygulamalarda büyük bir potansiyele sahip olması bilim insanları açısından oldukça dikkat çekicidir. Teorik ve deneysel açıdan da geniş ve kapsamlı bir alanyazın zenginliğine sahip olan manyetokalorik etki üzerine son yıllarda yapılan çalışmaların çoğunluğu, oda sıcaklığındaki manyetik soğutucu olarak en uygun manyetokalorik malzemenin bulunması üzerine odaklanmıştır. Çalışmaların ilk aşamalarında, büyük manyetokalorik entropi değişimleri yüzünden, birinci derece manyetik faz geçişli malzemeler en büyük dikkati çekmiştir (Kolat ve diğerleri, 2010a). Son günlerde, anlaşıldığı üzere yüksek soğutma etkisi için sadece büyük manyetik entropi değişimi değil aynı zamanda soğutma kapasitesi de soğutma malzemesi olarak bir materyalin uygulanması için anahtar parametre olmuştur (Franco, Borrego, Conde ve Roth, 2006). Son çalışmalar doğruluyor ki, ikinci derece manyetik faz geçişli materyaller, soğutma kapasitesi bakımından, geniş bir sıcaklık aralığında nispeten büyük bir manyetik entropi değişimi göstermektedir (A. M. Tishin ve diğerleri, 2007).

İkinci derece faz geçişli manyetik materyallerin türleri arasında, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ intermetalik bileşikler, yüksek demir içeriği bakımından düşük üretim maliyetlerinin olması, nispeten daha geniş manyetik entropi pikine sahip olmaları, oda sıcaklığı yakınında büyük manyetizasyon değerlerine sahip olmaları nedeni ile yüksek manyetokalorik etki göstermeleri bakımından ilgi çekmektedirler (Dan, 2019, X. Zhou, 2011). Bütün bu özellikler bu bileşikler oda sıcaklığında manyetik soğutma teknolojisi bakımından umut

verici materyaller yapmaktadır. Önceki çalışmalar $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ bileşiğinin, rombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ kristal yapısında krsitalleştiğini ve ferromanyetik fazda Curie sıcaklığı civarında 285 K de nispeten yüksek doyum manyetizasyonu sergilediğini göstermektedir (“J. L. S. Llamazares, (2009), Buschow, (1997). $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ bileşikleri yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olmalarına rağmen, nispeten düşük Curie sıcaklığı, oda sıcaklığında ve üzerinde onların manyetik soğutucu olarak kullanılmalarını sınırlar.

Alanyazindeki çalışmalar incelendiğinde, odak noktasının genellikle Curie sıcaklığını oda sıcaklığı yönünde ve manyetokalorik özelliklerini geliştirmek üzerine olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, Fe atomlarının farklı atomlar ile değiştirilerek Curie sıcaklığı ve manyetokalorik özelliklerinin geliştirilmesine odaklanan çalışmaların olduğu da alanyazinde görülmektedir (Dan, 2019; J.Pospisil,J. 2007, X.C. Zhong 2014, R, Guetari, 2014, X.Z. Zhou 2011, J.L. Wang, 2007, E. Girt, 1997). Manyetik olarak malzemelerin ferromanyetiklikten paramanyetikliğe geçtiği sıcaklığa Curie sıcaklığı denir. Genel olarak numunelerin Curie sıcaklığını oda sıcaklığına yaklaştırmak, oda sıcaklığı civarında çalışacak manyetik soğutma sistemleri elde etmek bakımından önemlidir. Bu çalışmada da temel amaç klasik soğutma sistemleri dışında (gaz çevrimli), manyetik alanın uygulanması ve kaldırılması ile bulunduğu ortamı soğutacak mühendislik uygulamalarına uygun malzemeler geliştirmektir. Bu malzemeler bir çok tabanlı alaşımlardan sağlanabilmektedir. Manganitlerden, gadolinyum bazlı alaşımlardan bir de demir tabanlı alaşımlardan manyetokalorik etki elde edebilmek mümkündür. Çalışmanın amacına hizmet etmede üretilen numeler aracılığı ile manyetokalorik etkinin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Buna göre, Fe atomlarının Al, Si, Ga, V, Mo, Nb, W, Zr, Co, Ni, Cr, Mn, Ni gibi bir çok atom ile değiştirilmesi ile Curie sıcaklığı ve manyetokalorik özelliklerin geliştirilmesine yönelik araştırmanın problemi ve alt problemleri aşağıda yer almaktadır:

Belirtilen stokimetric oranlarda ve yüksek saflıkta argon ortamlarında tartılarak argon atmosferi altında su soğutmalı bakır kalıpta arc melting metodu ile hazırlanan, kuartz cam tüpleri içinde vakumlanarak mühürlenmiş, ısıtılma tutulan ve buzlu su ile ani soğutulma işlemi ile üretilen;

1. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) numunesinin yapısal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisi nedir?

1.1. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) numunesinin yapısal özelliklerini belirlemede XRD, SEM ve EDX analiz sonuçları nedir?

- 1.1.1. Oda sıcaklığında numunenin X-ray kırınım desenleri ve Rietveld iyileştirme sonuçları (XRD)
- 1.1.2. 260 K de 6T manyetik alan altında belirlenen, örgü parametreleri, Curie sıcaklığı (T_c), manyetizasyon değeri (M), maksimum manyetik entropi değişimi (ΔS_m) ve göreceli soğutma gücü (RCP) (Alanyazın)
- 1.1.3. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16,8}\text{Cu}_{0,2}$ için 5000 ve 20000 büyütmeye sahip SEM görüntüleri (SEM)
- 1.1.4. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16,8}\text{Cu}_{0,2}$ numunesinin EDX analizi
- 1.1.5. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16,8}\text{Cu}_{0,2}$ numunesinin renk eşlemesi
- 1.2. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) numunesinin manyetik özelliklerini belirlemede manyetik entropi değişimi (M-H), manyetik faz geçişi (Arrot eğrisi) ve Curie geçişi (M-T) nedir?
 - 1.2.1. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) oranlarında 0.01 T alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı M-T eğrileri
 - 1.2.2. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) numunesi için 6 tesla alana kadar M-H eğrileri
 - 1.2.3. Farklı manyetik alanlarda $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) için manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı
 - 1.2.4. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ numunesinin, tüm konsantrasyonlardaki 1 T dan 5 T alana kadar, manyetik entropi değişimi
 - 1.2.5. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) numunelerinin, farklı sıcaklık varyasyonlarında arrot plot eğrileri
 - 1.2.6. 1 T manyetik alanda $x=0, 0.1$ ve 0.2 numunelerinin deneysel ve teorik manyetik entropi değişimi ve c_1 (T.g/emu), c_3 (T.g/emu) ve c_5 (T.g/emu) nun sıcaklığa bağlılığı
2. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin yapısal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisi nedir?
 - 2.1. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin yapısal özelliklerini belirlemede XRD, SEM ve EDX analiz sonuçları nedir?

2.1.1. Numunenin X-ray kırınım desenleri ve Rietveld iyileştirme sonuçları nedir? (XRD)

2.1.2. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ bileşiklerinin, örgü parametrelerinin ve birim hücre hacminin konsantrasyona bağlılığı (Alanyazın)

2.2. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin manyetik özelliklerini belirlemede manyetik entropi değişimi (M-H), manyetik faz geçişi (Arrot eğrisi) ve Curie geçişi (M-T) nedir?

2.2.1. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin 0.01 T alanda M-T ve dM/dT eğrisi.

2.2.2. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin 6 T alanda M-H eğrileri

2.2.3. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için manyetik entropi değişimi eğrileri

2.2.4. (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için 1 T alanda manyetik entropi değişimi. (b) $|\Delta S_m|$ nin maksimum değerinin ve manyetizasyonun konsantrasyona bağlılığı

2.2.5. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için Arrot Plot eğrileri

2.2.6. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) bileşiği için $c_1(\text{T.g/emu})$, $c_3(\text{T.g}^3/\text{emu}^3)$ ve $c_5(\text{T.g}^5/\text{emu}^5)$ katsayılarının sıcaklığa bağlı eğrileri

2.2.7. 1 T manyetik alanda $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için hesaplanan ve deneysel manyetik entropi değişim eğrileri

1.2 Tezin Önemi

Her ne kadar mühendislik ve teknoloji uygulamalarında manyetik malzemeler ve manyetokalaroik özellikler önemli olsa da; oda sıcaklığındaki manyetik soğutucu olarak en uygun manyetokalorik malzemenin bulunmasına yönelik çalışmaların yanı sıra; yüksek soğutma etkisi için sadece büyük manyetik entropi değişimi değil aynı zamanda soğutma kapasitesi de soğutma malzemesi olarak bir materyalin uygulanması için anahtar parametre olmuştur. Buna göre, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ bileşikleri yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olmalarına rağmen, nispeten düşük Curie sıcaklığı, oda sıcaklığında ve üzerinde onların manyetik soğutucu olarak kullanılmasını sınırlaması çalışmada farklı sitokimetric oranlarda ve

yüksek saflıktaki diğer atomların $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ intermetalik bileşikleri ile kullanılmasını gerektirmektedir.

Buna göre, oda sıcaklığında Brown, Steyert, Kirol ve Zimm gibi manyetik soğutma sistemlerinde ve/veya yeni geliştirilecek sistemlerde çalışacak manyetik soğutucu malzeme arayışı noktasında hem istenilen sıcaklık aralığında hem de manyetik soğutma özelliği iyi olan malzemelerin üretilmesinin önemli olduğu görülmektedir. Bu çalışmada klasik soğutma sistemleri dışında (gaz çevrimli), manyetik alanın uygulanması ve kaldırılması ile bulunduğu ortamı soğutacak mühendislik uygulamalarına uygun malzemelerin demir tabanlı alaşımlardan sağlanabildiği ve demir alaşımlar ile manyetokalorik etkinin elde edilebildiği görülmektedir. Çalışmada genel gösterimi R_2Fe_{17} olan malzemedeki R yerine nadir toprak elementlerinden Pr'nin katkılanması ile ana bileşiğin 1 gramlık $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ numuneye uygulanan Ark melting metodu ve bu metot yüksek akım verilerek argon ortamında alaşıma katılan metallerin eritilmesi esasına dayalı bir teknik söz konusudur. Elde edilen $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ numunesine bakır ve titanyum katkılanması ile numunenin birim hücre hacminin artırılarak; manyetik ve manyetokalorik etkilerinin geliştirilmesinin söz konusu olduğu bu çalışmada; katkılama işleminin yapıldığı bileşikte Pr oranı sabit tutulmuştur ve Fe oranının da azaltılarak; azalan oranda Cu ve Ti elementleri belli stokiometrik oranlarda bileşiğe eklenmiştir.

İlgili konu alanında, alanyazında yapılan diğer çalışmalar incelendiğinde bu çalışma;

- a. Farklı sitokimetric oranlarda ve yüksek saflıkta üretilen $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) manyetik ve yapısal özelliklerini incelemesi açısından **güncel**,
- b. Fe atomlarının Al, Si, Ga, V, Mo, Nb, W, Zr, Co, Ni, Cr, Mn, Ni gibi bir çok atom ile değiştirilmesi ile Curie sıcaklığının ve manyetokalorik özelliklerinin arc sistematiği ile geliştirilmesini incelemesi açısından **özgün**,
- c. Elde ettiği bulgular arasında manyetik soğutma için potansiyel adayları ortaya koyması açısından **işlevsel**,
- d. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunelerinin manyetokalorik özelliklerinin incelenerek mühendislik uygulamalarına temel olması açısından **gereklidir**.

1.3 Tezin Ana Hatları

Bu çalışmanın ilerleyen bölümlerinde tezin amacına ulaşmasına temel oluşturan manyetokalorik etki ve tarihsel gelişimi ile manyetokalorik etkinin temel termodinamiği üzerinde kavramsal olarak durulmuştur. Bununla birlikte, manyetokalorik etkinin ölçülmesine ilişkin doğrudan ve dolaylı ölçüm metodları ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Termal izolasyonun en önemli kriterini oluşturan bir yöntem olan değişen manyetik alanda ölçüm ve manyetik alanın arzu edilen değere varması maksatıyla, geçen zamanla ilişkili olan sıkıntıların ortadan kaldırılabilmesi için, süperiletken bir bobinin statik manyetik alanının içine malzemenin hızlı bir biçimde konulması işlemine dayanan statik manyetik alan yöntemi doğrudan ölçüm yöntemleri arasında ele alınmıştır. Dolaylı ölçüm yöntemleri ise, doğrudan ölçüm yöntemleri ile karşılaştırmalı olarak ele alınmış ve manyetizasyon ölçümleri ile ısı sığası ölçümlerine ilişkin uygulamalar manyetik soğutmaya temel olması açısından ardı sıra sunulmuştur. Son olarak, manyetik soğuma ve manyetik soğuma sistemlerinden Brown, Steyert, Kirol ve Zimm'e ilişkin ayrıntılı bilgiler de bu bölümde yer almaktadır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde çalışmada odaklanılan $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunelerinin manyetik ve yapısal özelliklerine temel oluşturması açısından; yüksek Fe içerikli R_2Fe_{17} intermetaliklere ait yapısal ve manyetik özellikler temelinde daha önce yapılan çalışmalara ait metalik alaşımların manyetik ve manyetokalorik özellikleri ele alınmıştır. R_2Fe_{17} yapısının kristal ve manyetik yapısı genel özellikleri ile ele alınış ve daha evvel hazırlanan bu yapıya ait silisyum, mangan ve başka elementlerin katkılındığı ve manyetokalorik özelliklerine bakıldığı çalışmalar raporlanmıştır.

Çalışmanın dördüncü bölümünde $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ numunelerinin hazırlanmasına ilişkin detaylı bilgiler ile tezin amacına hizmet eden deneysel işlem sürecine yer verilmiştir. Buna göre, belirtilen stokiometrik oranlarda, yüksek saflıkta Fe, Pr, Cu ve Ti kullanılarak, argon ortamında tartımları yapıp yine argon atmosferi altında su soğutmalı bakır kalıpta, arc melting metodu ile hazırlanan numuneler ile sonrasındaki işlemlere (örneğin Arc eritme yöntemi) deneysel işlemin açık ve anlaşılabilirliğini sağlaması açısından yer verilmiştir. Daha sonrasın ise numunelerin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini belirlemede kullanılan X-ışını kırınım (XRD), taramalı elektron mikroskopu analizleri (SEM) ve manyetizasyon ölçüm sistemlerine ilişkin açıklamalar yer almaktadır.

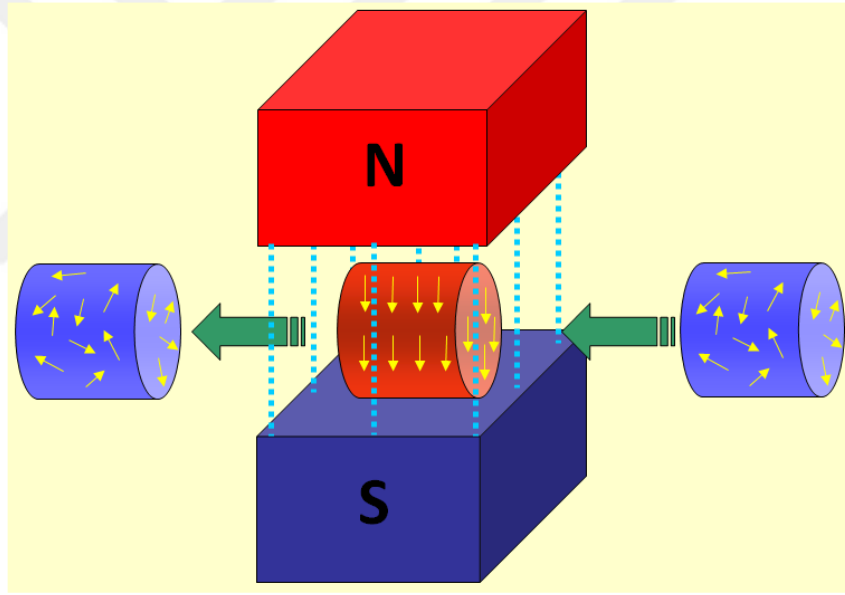
Çalışmanın beşinci bölümünde ise farklı sitokiemterik oranlarda kullanılan Fe, Pr, Cu ve Ti atomlar ile hazırlanan $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ numunelerinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenerek sonuçları tartışılmıştır. Analizler sonucu elde edilen hesaplamalar, grafikler, tablolar, SEM, EDX ve XRD görüntüleri de bu bölümde yer almaktadır.

Çalışmanın son bölümünde ise tezin kapsamı içinde kullanılarak özellikleri incelenen $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ numunelerine ait elde edilen sonuçlar tezin amacı doğrultusunda yanıt aranılan sorular kapsamında karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Ayrıca gelecek çalışmalara ve araştırmacılara yönelik öneriler de bu bölümde yer almaktadır. Çalışmanın sınırlılıklarının gözetilerek; tezin kapsam dışında tutulan değişkenlerden hareketle ilerideki çalışmalara ait bilgiler verilmiştir.

2. MANYETOKALORİK ETKİ

2.1 Giriş

1881 de, manyetokalorik etki (MCE), Alman bilim adamı E. Warburg tarafından, bir parça demir üzerine manyetik alan uygulandığında sıcaklığında meydana gelen değişim ile birlikte gözlenmiştir (Warburg, 1881). Bu durum malzemenin entropi değişimi ile doğrudan ilgilidir. Çevreden izole edilmiş bir malzemeye manyetik alan uygulandığında, rastgele yönelen manyetik momentler aynı yöne yönelmeye zorlanır. Bu nedenle malzemenin manyetik entropisi azalır. Sonuç olarak, azalan entropi dengesini telafi etmek için sistem sıcaklığını bir miktar artırır. Böylece malzeme ısı soğurarak çevresini soğutur. Bu durum manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturmaktadır (Brück, 2005).



Şekil 2. 1: Manyetokalorik etkinin gösterimi (Gencer, n.d.).

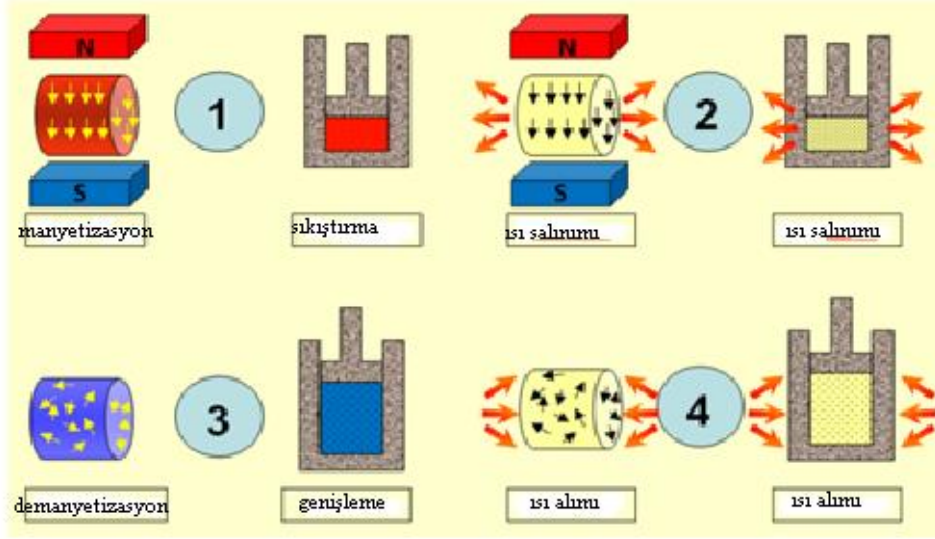
Şekil 2.1. incelendiğinde, manyetik alan içerisine giren bir manyetokalorik malzeme söz konusudur. Bu manyetokalorik malzemenin bulunduğu ortam ile ısı alışverişi olduğu söylenebilir. Herhangi bir mıknatısın manyetik alanı içerisindeyken o mıknatısın manyetik alan çizgileri ile aynı yönde mıknatıslanabilen Demir, Kobalt, Nikel, Çelik, Alnico gibi ferromanyetik malzemelere manyetik alan uygulandığında; manyetik momentler uygulanan manyetik alana paralel yönelir ve dolayısıyla malzeme ısınır. Bununla birlikte, tam tersi şekilde, ferromanyetik malzeme alandan çıkarıldığında, malzemenin manyetik moment

dizilimi eski haline kısmen döner. Bu durum ferromanyetik malzemenin soğumaya başlamasına neden olur. Kısacası, manyetik alanın ortadan kalkması ile manyetik momentler tekrar rastgele yöneline geçer, sistemin entropisi artar ve malzemenin sıcaklığı azal. Buna göre, ferromanyetik malzeme manyetik alan içinde ısınır ve çevreye termal enerji verir, bu nedenle alandan çıkarıldığında girdiğinden daha da soğur. Ayrıca, manyetokalorik soğutma konvansiyonel soğutuculardan daha verimli ve sera gazı etkisi olmayan bir soğutma sistemidir.

2.2 Manyetokalorik Etkinin Tarihsel Gelişimi

Manyetokalorik etkinin orijini üzerine ilk çalışma 1927 W.F. Giauque, Giauque ve MacDougall (1933) tarafından başlatılmıştır. Bu çalışma ile birlikte, deneysel olarak düşük sıcaklıkları, ultra düşük sıcaklıklara ulaştırmak amaçlanmıştır. Günümüzde, bu teknoloji ultra düşük sıcaklıklara ulaşmakta kullanılmaktadır (Hüseyin Gencer, n.d.).

Manyetokalorik etkinin keşfinden bu yana, manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Henüz ticari bir soğutma sistemi olarak tam anlamıyla kullanılmayan manyetik soğutma fikri, ultra soğuk ortamları daha da soğutmak için 50 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Manyetik soğutma teknolojisi günümüzün ticari soğutma sistemleri ile rekabet edebilecek kapasitede olduğundan, geleceğin soğutma teknolojisini üretmede büyük çaba taşımaktadır. Ayrıca soğutucu malzeme olarak katı malzemeler kullanıldığından gaz çevrimli ticari sistemlere göre önemli avantajlara sahiptir. Manyetik soğutucuların gürültü, aşırı titreşim, yağ veya gaz sızıntısı; aşınma, yerçekimine bağımlılık gibi olumsuz özellikler taşımaması, bu malzemelerin geleceğin soğutucu akışkanları olarak görülmesinin temel nedenidir. Basitçe, soğutma işleminin döngüsü Aşağıda Şekil 2.2'de gösterilmektedir (Gencer ve diğerleri, 2005).



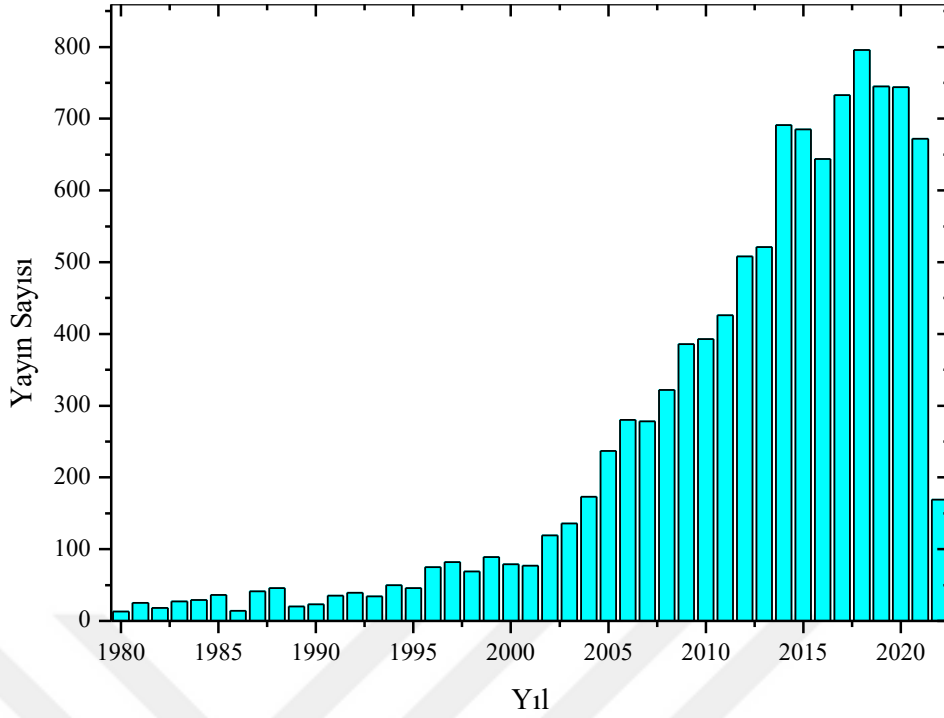
Şekil 2. 2 Manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli ticari soğutma sisteminin karşılaştırmalı olarak şematik gösterimi (Gencer ve diğerleri, 2005).

Günümüzde de manyetokalorik etki ve uygulamaları üzerine olan çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Özellikle oda sıcaklığında, manyetokalorik soğutucu geliştirilmesi bakımından umut teşkil edecek çalışmalar gadolinyum ve Gd bazlı bileşiklerde sağlanmıştır (Veli Serkan Kolat, 2007, s.6). İlk defa G.V. Brown tarafından 1976 da manyetik soğutucu sistemlerde kullanılmaya başlanan Gd ve Gd-bazlı alaşımların manyetokalorik özellikleri ile ilgili çalışmalar oda sıcaklığı civarında çalışabilecek günümüz manyetik soğutucularının gelişimine hız kazandırmıştır (Brown, 1976; Veli Serkan Kolat, 2007, s.6). Brown (1976) ve Gschneidner ve diğerleri (2005) ayrıca yapılan çalışmaların, oda sıcaklığında çalışabilen bazı manyetik soğutucu prototiplerin yıllara göre gelişimini incelediği çalışmalarında; kalıcı mıknatısların bu prototip sistemlerinde kullanılmasını oldukça heyecan verici olarak değerlendirmektedir. Manyetokalorik etkinin tarihsel gelişimi arasında sistemlerin son yıllarda geliştirilen küçük hacimlere sahip olmasının da ticari kullanımı açısından oldukça önemli olduğu görülmektedir. Buna göre, yakın gelecekte manyetik soğutma sistemlerinin ticari soğutucu akışkanların yerini büyük ölçüde alacağına ilişkin öngörüler alanyazında mevcuttur. Bu öngörüler doğrultusunda yapılan çalışmalar ile birlikte manyetokalorik etkinin tarihsel gelişimi daha da ivme kazanarak; mevcut çalışmaların odak noktası olan manyetokalorik özellik gösteren malzemelerin geliştirilmesindeki üstün verimlilik, dayanıklılık ve ekonomiklik ilkelerinin de kapsamının genişleyeceği söylenebilir. Büyük manyetik entropi değişimi olarak adlandırılan GMCE

(Giant Magnetocaloric Effect) ilk defa 1997 de V.K. Pecharsky ve K.A.Jr. Gschneidner tarafından, Pecharsky ve diğ, (1997), $Gd_5(Si,Ge)_4$ bileşiginde, saf Gd dan birkaç kat daha büyük olarak gözlenmiştir. Buna ek olarak, bazı farklı bileşikler özetleyecek olursak, günümüzde hala üzerlerine çalışılmaktadırlar ve GMCE sergilemektedirler. $GdDy$, $GdTl$, $Gd(Si-Ge)$, $La(Fe-Si)H$, $MnFe(P-As)$, ve özellikle son birkaç yılda, $FeSiB$ tabanlı amorf ve katkılı amorf alaşımlar örnek gösterilebilir (Gencer, n.d.). Benzer şekilde, Muller ve diğerleri (2010) de aşağıda yer alan bazı manyetik malzemelerin manyetik soğutma uygulamalarında kullanılma konusunda gelecek vaad ettiğini belirtmektedir:

- İkili ve üçlü intermetalik bileşikler
- Gadolinium-silikon-germanyum bileşikler
- Manganitler
- Lanthanyum-demir bazlı bileşikler
- Manganez-antimoni arsenit
- Demir-manganez-arsenik fosfatlar
- Amorf iyi eşleşmeli -tip alaşımlar (oldukça yeni)

Manyetokalorik etkinin tarihsel gelişimine ışık tutamada şüphesiz ki yapılan araştırmalar etkilidir. Tasarımların geliştirilmesine temel olan araştırmalar ile ilgili alanyazın incelendiğinde manyetokalorik malzemeler ve etkileri ile ilgili Web of Science ve ISI indekslerinde yer alan çalışmaların sayıca varlığı ve artışı da oldukça tatmin edicidir. Şekil 2.3'te yer alan grafik ilgili durumu açıklamaktadır.

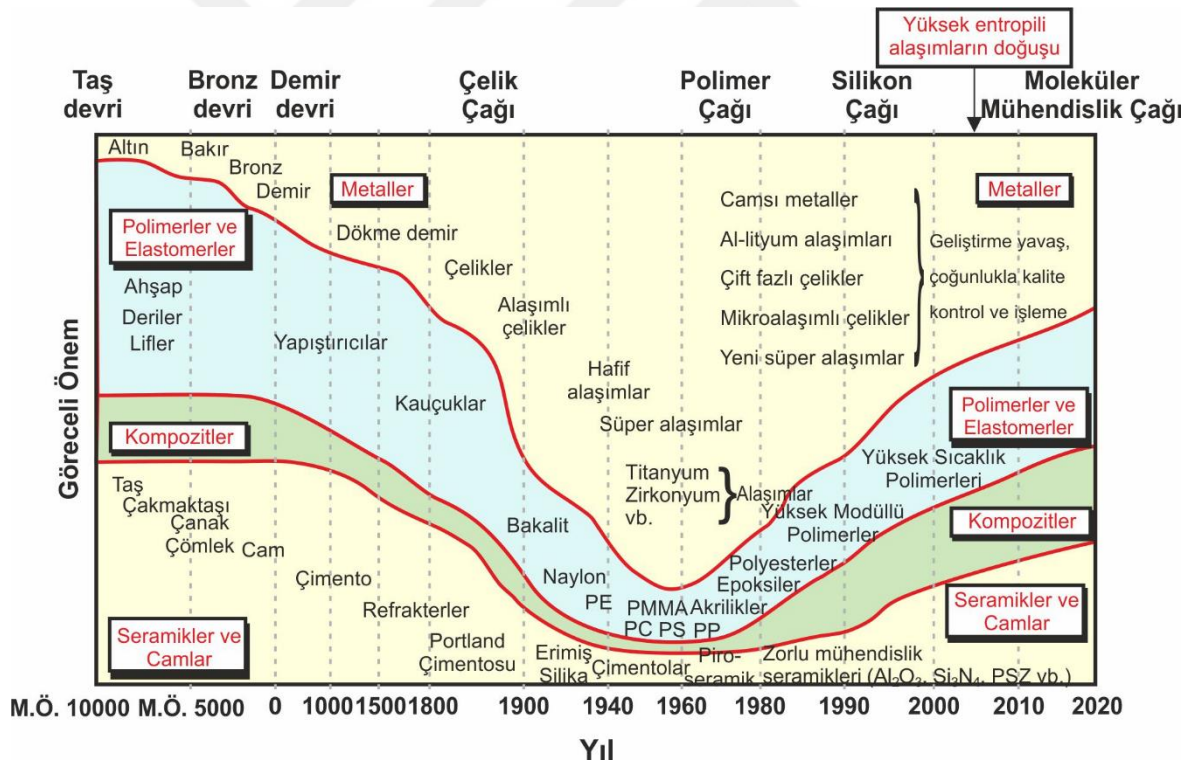


Şekil 2. 3 : Web of Science ve ISCI (International Science Citation Index) e göre manyetokalorik etki ile ilgili çalışmaların yıllara göre dağılımı.

Manyetokalorik etkinin tarihsel gelişiminin incelendiği bu bölümde alanyazında yapılan çalışmaların sayıca sıklığı ve yıllara göre artışı konunun ehemmiyeti ile ilgilidir. Ticari kullanımda üstün verimlilik, dayanıklılık ve ekonomiklik temel ilkelerinin uygulanması ile geliştirilen malzemelerin arka planında ciddi bir araştırma ekolojisinin yer aldığı Şekil 2.3'te görülmektedir. Manyetik soğutma teknolojisi özellikle ultra soğuk ortamların soğutulmasında klasik gaz çevrimli metotlara destek olarak devreye girerek daha da soğuk ortamların elde edilmesini sağlamaktadır hem de oda sıcaklığında çalışan sistemler elde edilirse bu gaz çevrimli sistemlerin gravitasyondan etkilenme, sera gazları yayma gibi olumsuz etkilerini de ortadan kaldıracak bir teknolojidir. Buna göre, geçmişten günümüze manyetokalorik etkinin araştırıldığı çalışmalarda artış ile birlikte günümüzde manyetokalorik etkinin son derece popüler bir çalışma konusu haline geldiği söylenebilir.

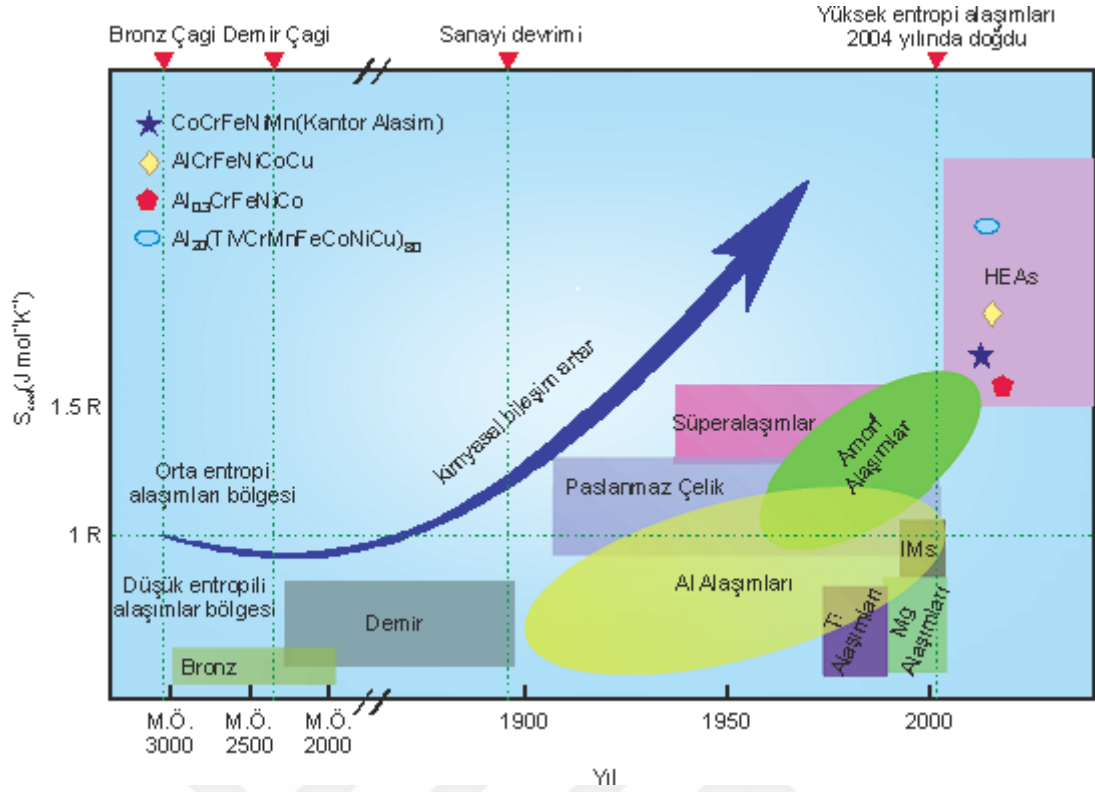
YEA'lar son yıllarda geliştirilen alaşım çeşitleridir. HEA'lar, genel olarak eşit veya eşite yakın bir atomik yüzdede (%'de) beşten fazla temel element içeren katı çözelti alaşımları olarak tanımlanmaktadır (Yeh ve diğerleri, 2004). YEA kavramı, insanların ultra yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip alaşımlar aradığı 1990'larda dökme amorf alaşımların geliştirilmesine dayanmaktadır. Bilinen karışıklık ilkesine göre, alaşımın bileşenleri ne kadar fazlaysa, sıvı alaşımın kaosu da o kadar yüksek olur. Yani, yüksek bir karıştırma

entropisi ile, alaşımın eriyiğin yapısını tutması, dolayısıyla düzensiz bir amorf yapı oluşturması kolaydır. Şekil 2.4 insanların son 10.000 yılda kullandığı malzemelerin panoramik bir görünümünü göstermektedir. YEA'ların hızlı bir şekilde anlaşılmasıyla birlikte, YEA tanımında her bir ögenin içeriğine ve öge sayısına ilişkin gereksinimler giderek gevşemiştir. Şu anda, kuaterner eş atomlu veya eş atomlu olmayan kuaterner alaşımların bir kısmı da HEA olarak tanımlanmaktadır (Deng ve diğerleri, 2015; Senkov ve diğerleri, 2010) ki alanyazında küçük miktarlarda intermetalik bileşikler içeren çok bileşenli alaşımlar da YEA'ye atıfta bulunmaktadır (Yurchenko ve diğerleri, 2016; Stepanov ve diğerleri, 2015). Bu sebeple, manyetokalaroik etkiden bahsedildiğinde; yüksek entropi alaşımlarından (YEA) da bahsetmek gerekir. İnsanoğlunun geçmişten günümüze YEA üretimi gerçekleştirilene kadar pek çok malzeme türleri ile haşır neşir olduğu bilinmektedir. Geçen zaman seramikten metallere, polimerlerden kompozitlere kadar pek çok farklı malzeme türlerinin olduğu göstermektedir. Son 10.000 yıldır kullanılan malzemelerin görünümünü Şekil 2.4'te vermektedir (Dong ve diğerleri, 2019).



Şekil 2. 4: Mühendislik malzemelerinin tarihsel gelişimi (Dong ve diğerleri, 2019).

Şekil 2.3'ten de görüleceği üzere özellikle manyetokalaroik etki üzerine yapılan çalışmalar 2000'li yılların başından itibaren büyük ilgi ve ivme kazanmıştır. Bu durum Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'ten de anlaşılacağı üzere yüksek entropili malzemelerin geliştirilmesi ile paralellik göstermektedir.



Şekil 2. 5: Entropi malzeme kullanımının zaman göre değişimi (akt. Ergin ve diğerleri (n.d.)

2.3 Manyetokalarik Malzemeler

İlk olarak paramanyetik malzemelerin uygulamalarında kullanılan manyetokalorik malzemeler (MKM); paramanyetik malzemelerin adyabatik ortamlardaki mıknatıslanmasının kaldırılması ile oldukça düşük sıcaklıklara inilebilmiştir. Giauque tarafından 1927 yılında yapılan çalışma ile $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ paramanyetik tuzu ile 1K'nin altındaki sıcaklıklara ulaşılmıştır. Paramanyetik tuzların sahip olduğu düşük ısıl iletkenliği malzemelerin soğutma uygulamalarında kullanılması yönünde bir engel oluşturmuştur. Bu sebeple yapılan çalışmalar paramanyetik tuzlar yerine paramanyetik intermetalik bileşikler üzerinde yoğunlaşmıştır. 1984 yılında Ishimoto ve diğerleri tarafından yapılan nükleer çalışmalar; $PrNi_5$ kullanımının $27\mu K$ sıcaklığına ulaştığını raporlamaktadır. Bununla birlikte, düşük sıcaklarda da manyetokalorik malzemeler üzerinde çalışılmıştır. Buna göre, 1970 yılında Clark ve Alben tarafından yapılan çalışmada $Y_3Fe_5O_{12} \cdot Gd_3Fe_5O_{12}$; 1993 yılında ise Shull ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada $Gd_3Ga_{5-x}Fe_xO_{12}$ malzemelerinin kullanılması ile yüksek MKE gözlemlendiği belirtilmektedir.

2.4 Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği

Ferromanyetik bir malzemeye T_c civarında adiabatik olarak manyetik alan uygulanırsa, spinler (demir grubu metallerde 3d) alan yönünde yönelirler (Veli Serkan Kolat, 2007, s.8). Bu nedenle malzemenin manyetik entropisi azalırken örgü entropisi artar. Örgü entropisindeki bu artış yüzünden malzemenin ısısı artar. Sonuç olarak, alan kaldırıldığında, spinler tekrar rastgele yönelir, azalan manyetik entropi artar, örgü entropisi ile birlikte numunenin sıcaklığı düşer (Hüseyin Gencer, n.d.).

Sabit basınç altında, manyetik bir katının entropisi, $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı şeklinde yazılır (Zimm, 1998, Guo 1998, Tishin 2003).

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

S_M , manyetik entropiyi, S_{Lat} örgü entropisini, S_{El} elektriksel entropiyi temsil eder,

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = (S(T)_{H1} - S(T)_{H0})_T \quad (2.2)$$

Manyetik materyalin, adiabatik sıcaklık değişimini veren ifade;

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = (T(S)_{H1} - T(S)_{H0})_S \quad (2.3)$$

Adiabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) ve izotermal manyetik entropi değişimi (ΔS_M), sabit basınçta ve sabit sıcaklıkta, manyetizasyon ile ilgilidir, Maxwell denklemlerine göre (Gencer,2020, Tishin 2016);

$$\left[\frac{\partial S(T,H)}{\partial H} \right]_T = \left[\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right]_H \quad (2.4)$$

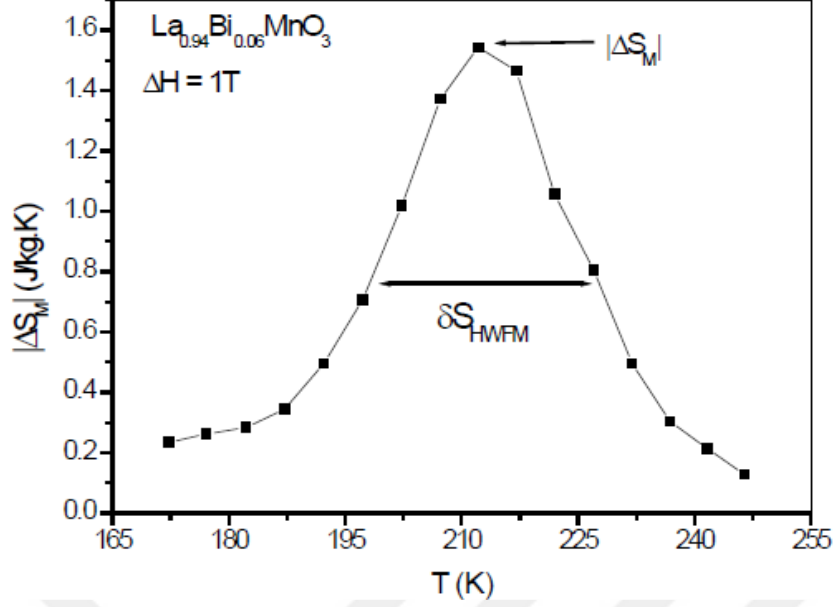
Bu denklemin integrasyonu ile birlikte;

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.5)$$

Ve

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T,H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.6)$$

Hem $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ ve $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ sıcaklık ve ΔH a bağlıdır. Her iki manyetokalorik etkinin de karakteristik davranışı materyalin yapısal özelliklerine bağlıdır. Deneysel ölçümler olmadan, bu davranışlar ile ilgili bilgiyi tahmin etmek çok komplike olurdu (Hüseyin Gencer, n.d.). Şekil 2.6 da deneysel olarak elde edilmiş maksimum entropi değişim eğrisi görülmektedir.



Şekil 2. 6: $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ bileşiğinin entropi değişiminin hesaplanan görelî soğutma gücü (RCP) (Izgi, Kolat, Bayri, Gencer ve Atalay, 2014).

Bilindiği üzere, manyetokalorik etki, manyetik soğutma sisteminin temelidir. Teknolojik olarak gerekli parametrelerden biri maksimum manyetik entropi değişimi ve diğeri çalışma sıcaklığı olan görelî soğutma gücüdür (RCP). Bu parametreler $|\Delta S_M|$ nin maksimum değeri ve yarı yükseklik sıcaklığının genişliği olarak vurgulanır (δT_{FWHM})

$$\text{RCP}(S) = |\Delta S_M^{\max}| \times \delta T_{FWHM} \quad (2.7)$$

$$\text{RCP}(T) = \Delta T_{\text{ad}} \times \delta T_{FWHM} \quad (2.8)$$

2.5 Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi

Manyetokalorik etkinin ölçüm metodları iki ana grupta toplanır. İlk olarak doğrudan metotlar ile ölçülebilir (A. M. M. Tishin ve Spichkin, 2003). İkinci olarak manyetizasyon ve ısı kapasitesi ölçümleri kullanılarak dolaylı olarak hesaplanabilir (Gschneidner , 2000, Pecarsky, 1999, Tishin, 2003). Herhangi yöntemin kullanılmasından bağımsız olarak yapılan ölçüm ve hesaplamaların sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu şeklinde olduğu belirtilebilir. Buna göre, alanyazındaki her iki yöntemin de birbirleri ile karşılaştırıldığında avantajlı ve dezavantajlı durumlara sahip olduğu söylenebilir.

Doğrudan ölçüm metodu sadece adiabatik sıcaklık değişimini verir. Sıcaklık değerleri, verilere herhangi bir işlem yapılmadan bulunur ve manyetokalorik etki iki sıcaklık değeri arasındaki fark alınarak rahatlıkla elde edilebilir. Fakat doğrudan ölçme, genellikle zaman

gecikmelerine sahiptir ve sıcaklığın küçük değişen adımları için bunu ölçmek oldukça zordur. Doğrudan ölçme metodunda cihazların kalibrasyonu iyi yapılmamışsa ya da numune uygun bir şekilde izole edilmemişse, önemli deneysel hatalar kaçınılmaz olur (Veli Serkan Kolat, 2007, s.12).

Dolaylı MCE ölçümleri, deneysel ısı kapasitesi verilerini kullanarak, hem $\Delta S_M(T)\Delta H$ hem de $\Delta T_{ad}(T)\Delta H$ in tek başına esaplanmasına imkan sağlar. Dolaylı ölçme herhangi bir sıcaklık aralığında pratik sonuçlar vermektedir. Ancak MCE nin hesaplanması için deneysel sonuçların işlenmesi gereklidir (Veli Serkan Kolat, 2007, s.12).

2.5.1. Doğrudan ölçüm metodu

2.5.1.1. Değişen manyetik alanda ölçüm

Bu yöntemde, örneğin termal izolasyonu en önemli kriterdir. Bu yöntemde termal olarak izole edilmiş numunenin başlangıç sıcaklığı, başlangıç alanında ölçülür (T_i (H_i)). Sonra, başlangıç değerinden (H_i) son değerine (H_f) arttırılarak son sıcaklık (T_f (H_f)) elde edilir. Bu iki alan değeri kullanılarak elde edilen sıcaklık değerlerinin farkı alınır ve adiabatik sıcaklık değişimi bulunur (Gencer, n.d.).

$$\Delta T_{ad}(T_i)\Delta H = T_f - T_i \quad (2.9)$$

Burada adiabatik sıcaklık değişimi, verilen bir ΔH alan değişimi için başlangıç sıcaklığının (T_i) bir fonksiyonudur. Numuneye uygulanan manyetik alanın formu, alan uygulanırken ya da alan ortadan kaldırılırken, puls şeklinde veya yaklaşık 10 kOe/s lik manyetik alan değişim oranına sahip basamaklar şeklindedir.(A. M. M. Tishin ve Spichkin, 2003). 1926 yılında ilk defa Weiss ve Forrer tarafından, bir elektromıknatıs kullanılarak switch-on yöntemi ile oluşturulması ve ortadan kaldırılması aracılığı ile önerilmiştir ("P. Weiss, R. Forrer, 'Magnetization of nickel and the magneto caloric effect,' Ann. Phys. (Paris), 5(1926)153-213). Clark ve Callen 1969 da bu yöntemi daha yüksek manyetik alan altında (110 kOe üzerinde) yitrium demir çekirdek kullanılarak ilk ölçümleri yapmışlardır ("A.E. Clark,1969, V. Serkan Kolat, 2007, s.39.). İki ölçüm çalışmasında da sıcaklık ölçümü için termoçift kullanılmıştır. Green 1988'de aynı yöntemi kullanmış ancak daha yüksek alanlara çıkabilmek için elektromıknatıs yerine süper iletken selenoid kullanmıştır (Veli Serkan Kolat, 2007, s.39).

2.5.1.2. Statik manyetik alanda ölçüm

Elektromıknatıstan elde edilen manyetik alan yaklaşık 20 kOe civarındadır. Süperiletken bobinlerde ise bu değer 100 kOe ten fazla olabilir (Melike Pektaş, 2019, s.16.). Direkt ölçme yönteminde switch-on yöntemi tercih edilirse elektromıknatısların hedeflenen manyetik alanlara ulaşabilmesi için birkaç saniye zaman geçmesi gerekir. Halbuki, süperiletken bobin kullanımında bu süre birkaç dakikaya çıkar. Alan değeri yükselene kadar geçen zaman zarfında malzemenin manyetokalorik davranışı yüzünden ısı dağılımı ortaya çıkar. Bu arzu edilmeyen durumun engellenmesi için 1988’de Tisin tarafından, Melike Pektaş, (2019, s.16.) yapılan gözlemler, 30 K in üzerindeki sıcaklık değerleri için manyetik alanın istenilen mertebeye varma süresi 10 s. den daha fazla olmaması gerektiğini ortaya koymuştur. 10-20 K aralığındaki sıcaklık bölsinde bu süre termoçiftlerde oluşan ısı kaçakları nedeniyle birkaç kat daha az olmak zorundadır. Bütün bu sınırlamar yüzünden, manyetokalorik etkinin switch-on yöntemi aracılığı ile ölçülmesi güçtür ve süperiletken bobinlerin kullanılması durumunda ise imkansız hale gelmektedir. Manyetik alanın arzu edilen değere varması maksatıyla, geçen zamanla ilişkili olan bu sıkıntıların ortadan kaldırılabilmesi için, süperiletken bir bobinin statik manyetik alanın içine malzemenin hızlı bir biçimde konulması işlemine dayanan statik manyetik alan yöntemi, ilk defa 1985 tarihinde Nikitin, 1987 de ise Gopal ve 1988 yılında Tishin tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde malzeme ilk olarak bobinin dışındadır ve bobin arzulanan alan mertebesine vardığında malzeme süratli bir biçimde (yaklaşık 1s.) bobinin merkezine yerleştirilir ve sıcaklık ölçülür (Melike Pektaş, 2019, s.16.).

2.5.2. Dolaylı ölçümler

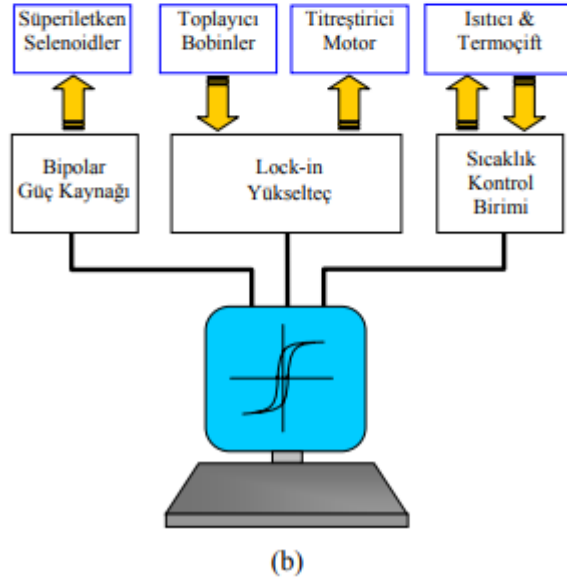
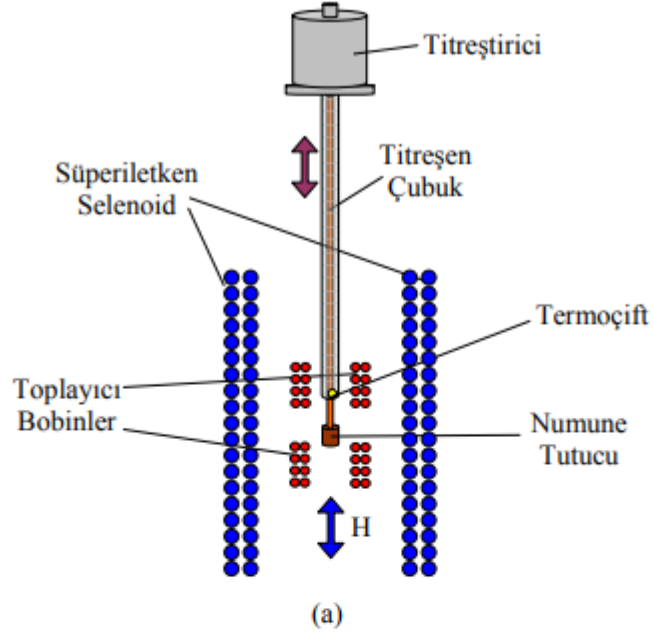
Teknolojik uygulamalar bakımından uygun olacak malzemelerin elde edilmesinde ve niteliklerinin geliştirilmesinde, manyetik alan altında, entropi değişiminin elde edilmesi büyük önem taşımaktadır. Doğrudan ölçüm metodu ile sadece T_{ad} elde ediliyorken, dolaylı ölçüm tekniklerinde, T_{ad} ve S_M ’ nin her ikisinin de elde edilmesi sağlanmaktadır. Manyetizasyon ölçümlerinden yalnızca S_M hesaplanabilirken, manyetik alan altında veya $H=0$ da, ısı sığası ölçümleri S_M ve T_{ad} ’ nin birlikte hesaplanmasına imkan sağlamaktadır. İki metotunda olumlu ve olumsuz yanları bulunmaktadır (Melike Pektaş, 2019, s.16.).

1. Mıknatıslanma ölçümleri, ısısal ölçümlere nazaran daha çabuk ve daha ucuzdur. Bu metotla, çok sayıda numune rahatlıkla ölçülmektedir. Numune yüzeyi ve şeklinden bağımsız olarak ölçümler elde edilebilmektedir.

2. Sıcaklığa ve manyetik alana bağılı ısı sığası ölçümleri, teknolojik uygulamalar bakımından adyabatik sıcaklık değişiminin elde edilmesine imkan sağlamaktadır. Isısal ölçümler uzun zaman almakta ve maliyetleri yüksek olmaktadır. Bu metotlarda, numune yüzeyinin, ısıl iletkenliğinin oluşabilmesi için düz olması ve numune şeklinin belirgin olması elzemdir (Melike Pektaş, 2019, s.17).

2.5.2.1. Manyetizasyon ölçümleri

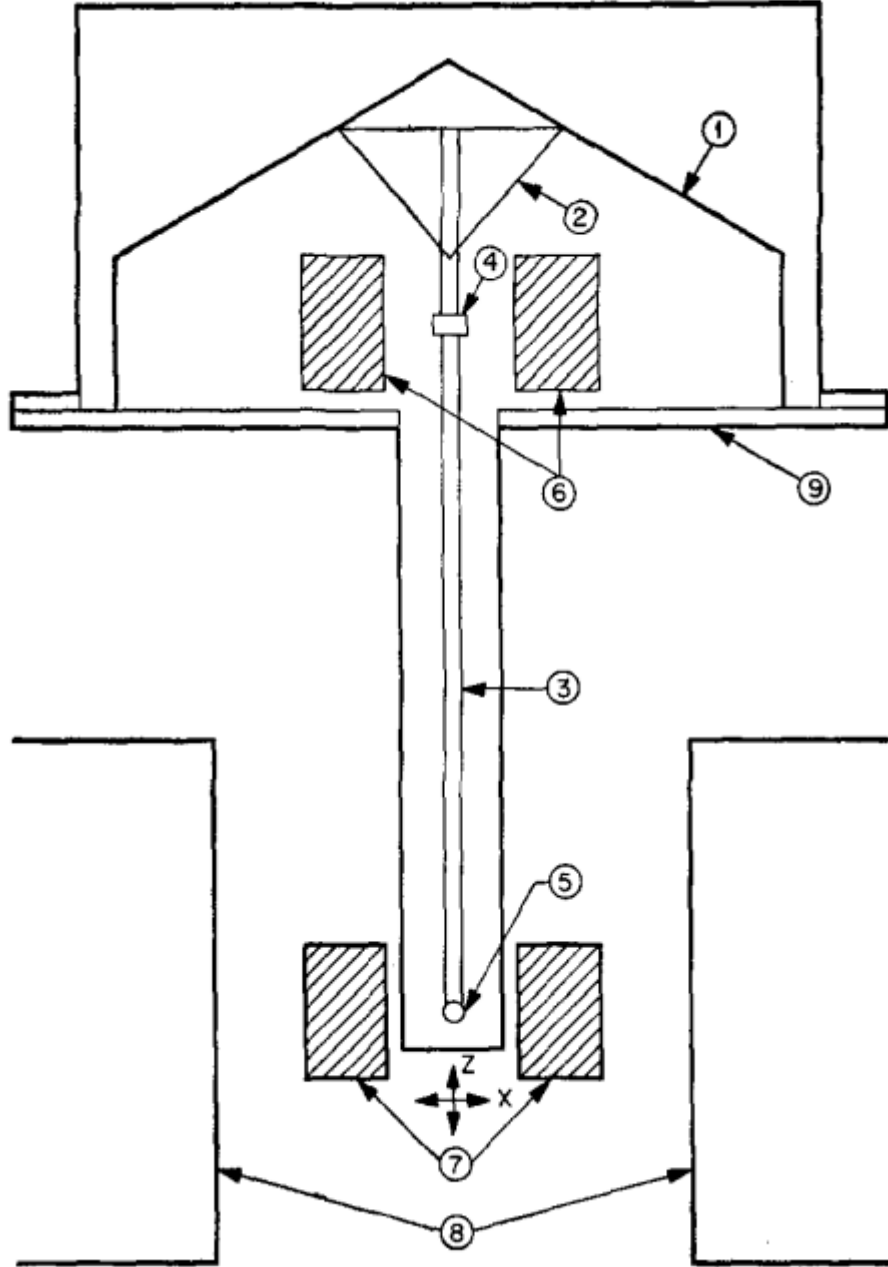
Manyetizasyon ölçümünün VSM (Vibration Sample Magnetometer) isimli cihazla yapıldığı bu çalışmada; cihaz titreşen numune manyometresi olarak adlandırılmaktadır. Çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin manyetik özellikleri 2-300K sıcaklık aralığına sahip titreşen numune manyetometresi aracılığıyla belirlenmiştir. Çalışma kapsamındaki VSM 'Quantum Design-9T PPMS' sistemine ait ilgili aparatın takılması ile elde edilmiştir. Üretilen numunelerin manyetik ölçümlerinde kullanılan sistem 2-300 K sıcaklık aralığında ve ± 7 Tesla lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Bununla birlikte, VSM sistemine ait sıcaklık kontrolünün sağlanmasında kapalı çevrime sahip sıvı helyum işe koşmaktadır. Bununla birlikte VSM sisteminde manyetik alan süperiletken selenoid tarafından üretilmekte ve bu alan çift kutuplu güç kaynağı ile beslenmektedir. Aşağıda Şekil 2.7'de VSM sisteminin çalışmasına ait şematik yer almaktadır.



Şekil 2. 7: Vibratin Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi (Kolat, 2007).

Simon Foner 1956 yılında yaptığı çalışmada manyetik özellikleri yüksek doğrulukla ölçebilen basit, çok yönlü ve pahalı bir manyetometreyi tanımlamaktadır ve bu manyometre de VSM olarak ifade edilmektedir. Çalışma prensibi, düzgün bir manyetik

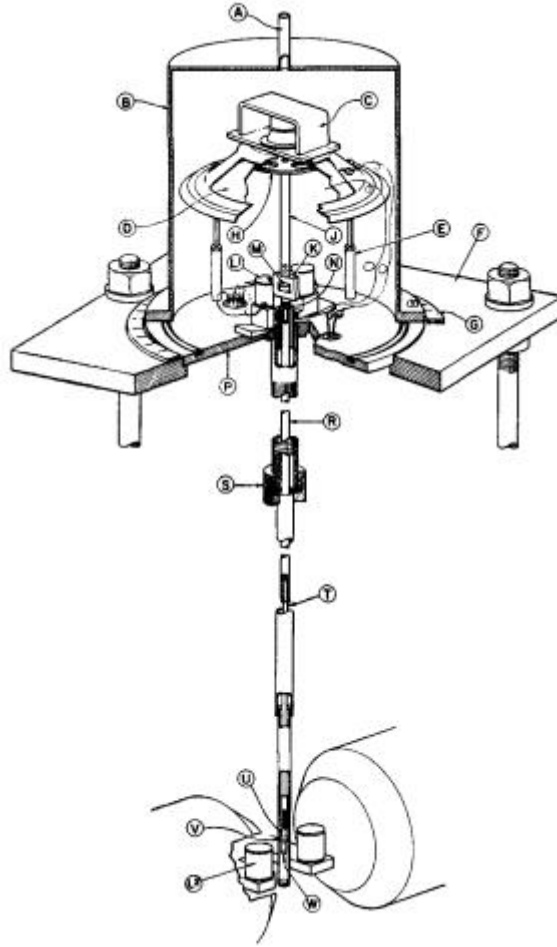
alana yerleştirilmiş salınlı bir manyetik numuneden dipol alanının saptanmasına bağlıdır. VSM'ye ait önemli özellikler aşağıda Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 8: Titreşimli örnek bir manyetometer

Yukarıdaki Şekil 2.8, 1956 yılında tanımlanan örnek bir titreşimli manyetometredir. Titreşimli manyometrenin bölümlerini inceleyecek olursak; (1) Hoparlör dönüştürücü, (2) konik kağıt bardak desteği, (3) pipet. (4) kalıcı mıknatıs referans numunesi, (5) numune, (6) referans bobinler, (7) numune bobinleri, (8) mıknatıs kutupları, (9) tahliye için metal kap'tır. Buna göre numunenin (5) bağlı olduğu bir içme kamışını

(3) sürmek için bir hoparlör (1) kullanılmaktadır. Pipet, hoparlör konisine yapıştırılmış konik bir kağıt bardak (2) tarafından desteklenmektedir. Bir referans sinyali sağlamak için pipete küçük bir kalıcı mıknatıs (4) da bağlanmıştır. Örnek, hoparlör tarafından mıknatıslanma alanına dik bir yönde titreştirilir. Foner 1959 yılında yaptığı çalışmada titreşimli örnek manyetometrenin detaylı mekanik yapısına yer vermiştir. Buna göre, titreşimli örnek manyometrenin detaylı mekanik yapısı aşağıda Şekil 2.9'da yer almaktadır.



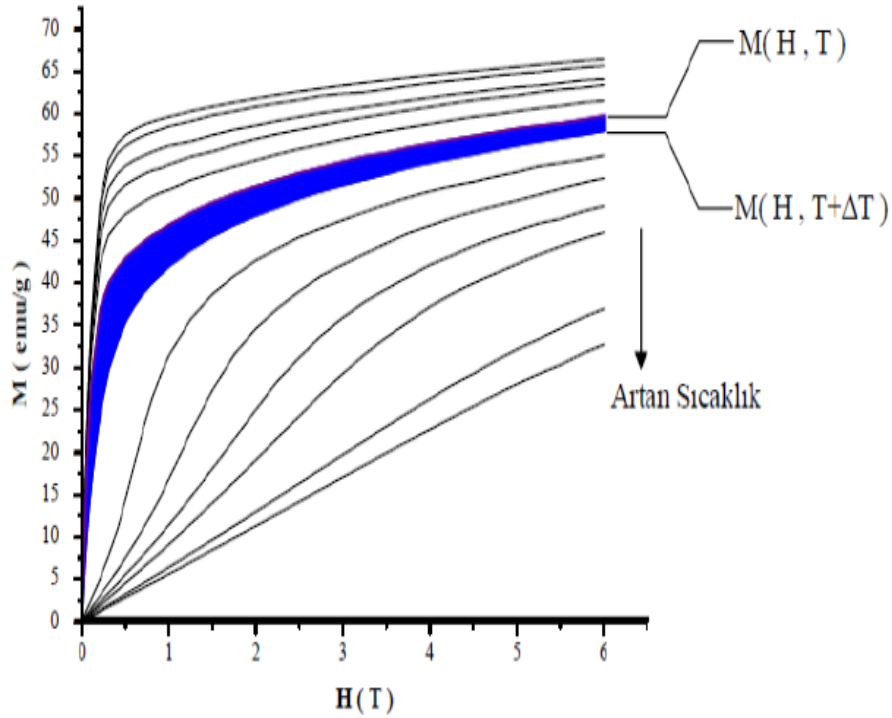
Şekil 2. 9: Titreşimli örnek manyetometrenin detaylı mekanik yapısı

Foner (1959) ölçümlerin uygun bobin çiftlerinin kullanılması ile tam numune konumuna duyarsız yapıldığını belirtmektedir. Buna göre, üç boyutlu gösterimi yukarıdaki Şekil 2.9 olan Şekil 2.8'deki bobinleri yapmada numune önce görsel inceleme ile bobinler arasında merkezi olarak konumlandırılır. Örnek bobinler daha sonra maksimum sinyal çıkışı için z eksenini etrafında döndürülür ki daha sonra sinyal çıkışının bobinlerin bu eksen etrafındaki küçük dönüşlerine karşı duyarsız olduğu ifade edilmektedir. Daha sonra minimum çıktı için X yönünde, maksimum çıktı için Y yönü

boyunca (kağıda dik) ve yine maksimum çıktı için Z yönü boyunca (bobinler kısaysa) çevrilirler. Numune artık bir "eyer noktasında" bulunur; çıkış sinyali, numunenin herhangi bir yönde küçük yer değiştirmelerinden bağımsızdır. Belirtilen özelliklere ek olarak, bu titreşimli numune manyetometresi, diğer yöntemlerde bulunan olağan hata kaynaklarının çoğunu ortadan kaldırmakta veya en aza indirmektedir. Basit, ucuz ve çok yönlüdür; ancak sıcaklık, manyetizasyon alanı ve kristalografik oryantasyonun bir fonksiyonu olarak düzgün bir manyetizasyon alanında kesin manyetik moment ölçümlerinin yapılmasına izin vermektedir. 10^4 'te bir kısımdan daha büyük olan dengeli sinyallerin ortalama kararlılığı gözlemlenmiştir. Hassasiyet son derece yüksek olabilir: 5×10^{-5} ila 5×10^{-6} emu değişiklikleri tespit edilebilir. Yüksek hassasiyet ve yüksek stabilite kombinasyonu, zayıf manyetik malzemeler üzerinde ölçümlere ve çok küçük manyetik moment değişikliklerinin diferansiyel ölçümlerine izin verir. Bu tür hassasiyetler kullanılabilir çünkü titreşimli numune tekniği, mıknatıs veya numuneyi çevreleyen ortam nedeniyle manyetik alanın herhangi bir sabit tekdüze olmama durumunu algılamaz. Bu, hareketli numune ve hareketli bobin teknikleri arasındaki önemli bir ayrımı vurgular; algılama bobini artı alanı üreten mıknatıs ve numune sabitken numuneyi çevreleyen ortam bir birim olarak hareket ettirilmedikçe bunlar eşdeğer

değildir. Bu prosedür genellikle pratik değildir ve genellikle hareketli bobin yöntemlerinde kullanılmaz.

Deneysel olarak, izotermal manyetizasyon verileri ile manyetik entropi değişimi hesaplanabilmektedir. Denklem (2,5)'in gerekli sıcaklık ve manyetik alan aralığında nümerik olarak integrasyonu ve türevi hesaplanabilir.



Şekil 2. 10: Manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) M-H eğrileri arasında alan altındaki hesabı (Melike Pektaş, 2019, s.17).

Denklem (2,5) sadece ikinci düzen faz geçişine sahip materyaller için uygundur. Bu durumun nedeni birinci faz geçiş bölgesinde dM/dT türevi sonsuza gitmektedir. Bu şekilde göre iki farklı sıcaklık aralığında ki M-H eğrileri arasında kalan alanın hesabı yapılarak sıcaklık aralığına denk gelen ΔS_m değişimi;

$$\Delta S_M (T+\Delta T/2,H)=-1/\Delta T \times \text{Alan} \quad (2-10)$$

$$|\Delta S_m| = \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \times \frac{1}{2} \times \Delta H_1 \quad (2.11)$$

İle hesaplanır.

Bir başka hesaplama yolu ise M-T eğrilerinden faydalanmaktır. Elde edilen manyetizasyon verileri ve ısı kapasitesi verileri kullanılarak manyetokalorik etki;

$$\Delta T(T, H) = - \frac{T}{C(T,H)_H} \Delta S_M(T, H) \quad (2-12)$$

Denklemleri ile toplanır.

2.5.2.2. Isı kapasitesi ölçümleri

Manyetik entropi değişimi ve MCE farklı manyetik alanlarda ısı kapasitesinin sıcaklığa bağıllığı ölçümlerinden elde edilebilir. Bu yöntem 1976'da Brown ve 1996'da Gschneider tarafından geliştirilmiştir (Veli Serkan Kolat, 2007, s.17).

Bir numuneye ait toplam entropi değeri ($S(T,H)$), numunenin ısı kapasitesi biliniyorsa, $C(T,H)$, rahatlıkla hesap edilebilir.

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T,H)}{T} dT + S_0 \quad (2-13)$$

$T=0$ K sıcaklıkta mutlak sıcaklık entropisi S_0 genelde sıfır alınır, H_1 ve H_2 ise farklı manyetik alan alan değerleridir.

$$S(T)_{H1} = \int_0^T \frac{C(T)_{H1}}{T} dT \quad (2.14)$$

ve

$$S(T)_{H2} = \int_0^T \frac{C(T)_{H2}}{T} dT \quad (2.16)$$

Şeklinde yazılabilir. Denklemlerde, $S_0(H_1)$ ve $S_0(H_2)$ terimleri ihmal edilmiştir.

Denklemler 2.5 ve 2.6 kullanılarak;

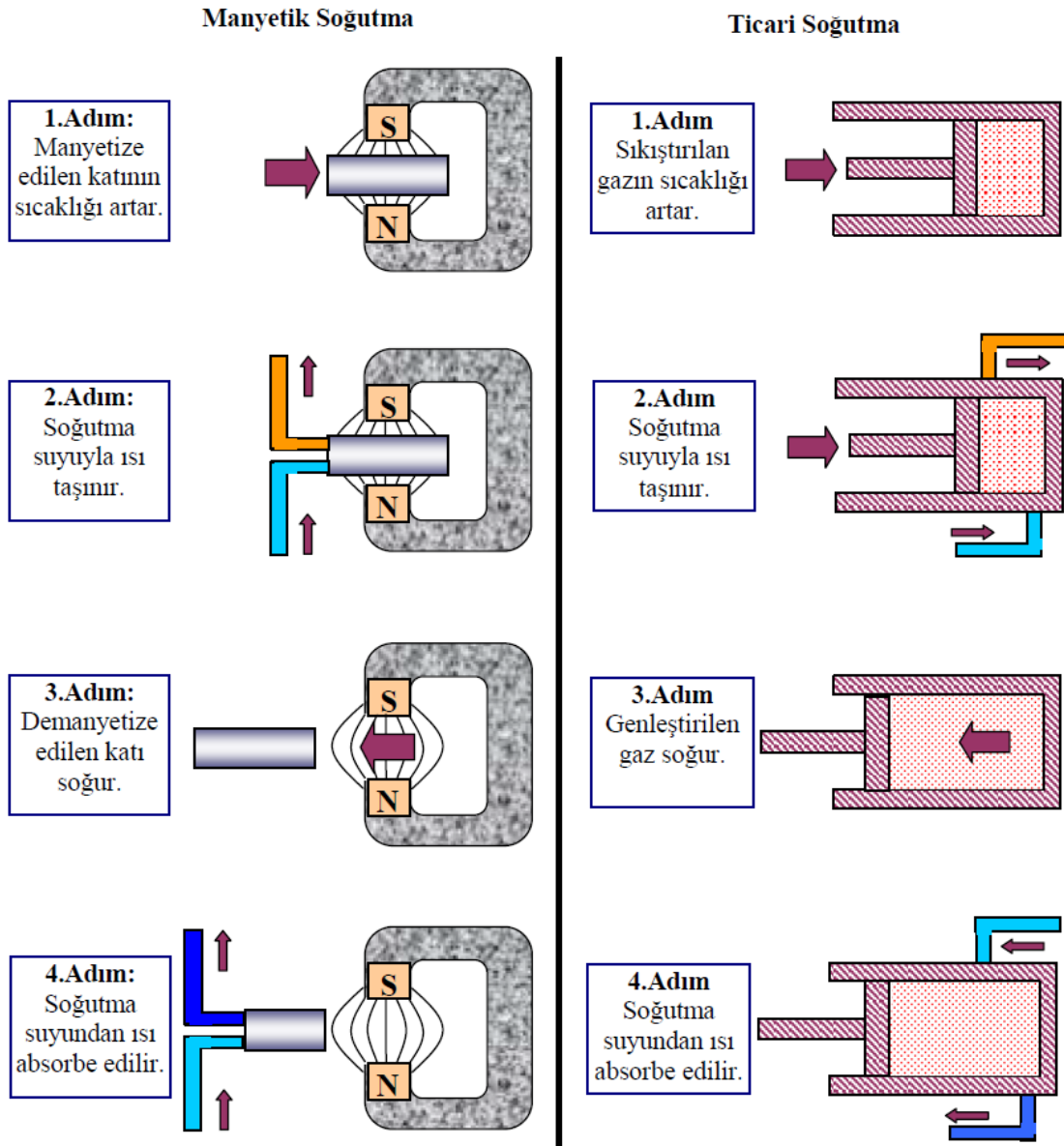
$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left[\int_0^T \frac{C(T)_{H2}}{T} dT - \int_0^T \frac{C(T)_{H1}}{T} dT \right] \quad (2.17)$$

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H2} - T(S)_{H1}] \quad (2.18)$$

Elde edilir (Veli Serkan Kolat, 2007, s.17).

2.6 Manyetik Soğuma

Şekil 2.11 de manyetik soğutma sistemi ve klasik soğutma sistemleri şematize şematize edilmektedir.



Şekil 2. 11: Manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli soğutma sisteminin karşılaştırmalı olarak gösterimi (Veli Serkan Kolat, 2007, s.19).

Manyetokalorik etkinin bulunması ile birlikte, özellikle son yıllarda, bu etkiyi temel olarak kullanan soğutma sistemleri üzerine çalışılmaktadır. Mevcut soğutma sistemlerinde, ticari olarak kullanımı henüz tam anlamıyla hayata geçirilmemiş olup geliştirilme aşamasında olan manyetik soğutma düşüncesi, ultra soğuk ortamların daha da soğutulması

amacı ile 50 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır (Debye, 1926; Giaouque ve MacDougall, 1933, Serkan Kolat,2007 s.18).

Manyetik soğutma teknolojisi, mevcut durumda kullanılan ticari soğutma sistemleri ile rekabet edecek özelliğe sahip olduğundan, gelecekte soğutma teknolojisi olarak kullanılması için üzerine yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Manyetokalorik etkinin tamamen geri dönüşümlü olması nedeni ile manyetik soğutma ile elde edilen sistemler, yüksek termodinamik verimliliğe sahiptir. Bilhassa, soğutucu malzeme olarak katı malzemeler tercih edildiğinden ötürü gaz dolaşımli klasik sistemlerle kıyaslandığında avantajları daha fazladır. Gürültü, aşırı titreşim yağ ve gaz sızıntısı, aşınma ve graviteye bağlılık gibi olumsuz özellikler taşımaması, manyetik soğutucuların geleceğin soğutucu teknolojisi olarak görülmesine sebep olur (Veli Serkan Kolat, 2007, s.18).

Manyetik soğutucu sistem esas olarak şu parçalardan oluşmaktadır:

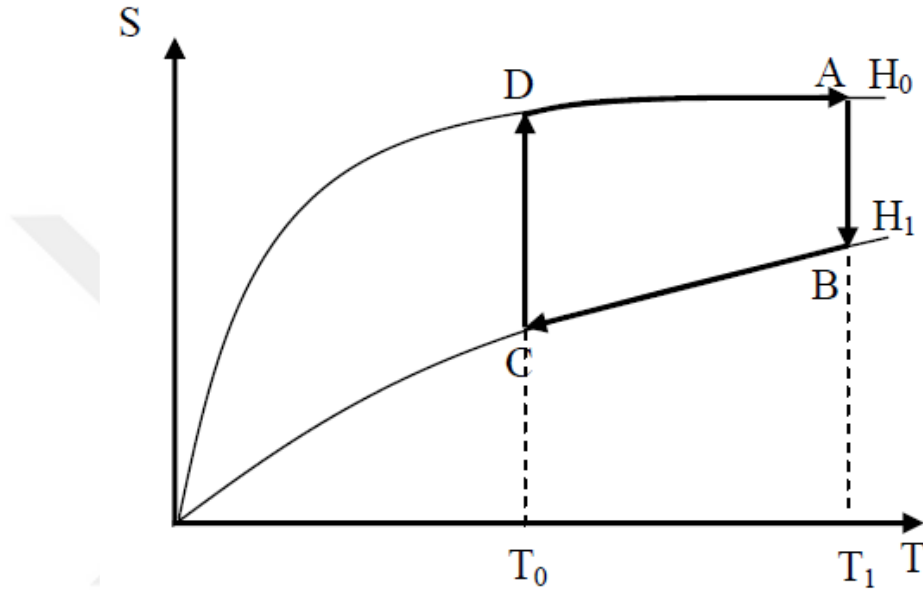
1. Manyetokalorik etki bakımından yüksek özellikli manyetik malzeme
2. Manyetik alan sistemi
3. Sıcak ve soğuk dönüştürücüler
4. Devir daim sistemi ile ısı transfer sıvısı

Çalışma sistemi, soğutucu malzemenin, soğutulacak alandan ısıyı alarak, ısıtılacak alana bu ısı enerjisini bırakmasıdır. Esasları bakımından, manyetik ve gaz çevrimli soğutma sistemleri Şekil 2.11’de karşılaştırılmıştır. (Serkan Kolat,2007, s.18, W. Merida, J. Hall).

Oda sıcaklığında, manyetik soğutucuolarak kullanılan malzemenin, örgü entropisinin yüksek olması nedeni ile manyetik entropi değişiminin, sadece Curie sıcaklığı civarında maksimum değer almasından ötürü, oda sıcaklığı civarında manyetik entropi değişimi küçük değerlerde kalmaktadır. Bunun yanısıra, yeterli seviyede güçlü manyetik alan uygulanmasının da pek çok neden yüzünden kısıtlanması (yüksek akım ve fazla ısınma), söz edilen entropi değerini küçük değerlerde tutmaktadır. Sonuç olarak oda sıcaklığı civarında çalışacak manyetik soğutucunun gelişimi, aşırı soğuk manyetik soğutucuların gelişiminin gerisinde kalmıştır. Bu durum 197 yılında Brown ve 1977’de Steyert tarafından ilk defa oda sıcaklığında çalışabilen manyetik soğutma düzeneğinin geliştirilmesi ile birlikte tersine dönmüştür ve dünyanın dikkati bu sistemler üzerine yoğunlaşmıştır (Brown, 1976; Steyert, 1978). Bu çalışmalar günümüzde de yoğun olarak devam etmektedir

2.6.1. Brown manyetik soğutma sistemi

Brown tarafından ilk defa 1976 yılında ortaya atılan, ilk kez oda sıcaklığında çalışan soğutma sistemi, Brown 1976, Ericsson tipi çevrime sahiptir. Ericson çevrimi, iki izotermal ve iki eş alan sürecinin birleşimi ile meydana gelmektedir (Serkan Kolat,2007, s.20, B.F. Yu, 2003).



Şekil 2. 12: Ericsson çevrimi (Serkan Kolat,2007, s.21).

İzotermal süreç (I) (Şekil 2.12, A →B)

Manyetik alan H_0 dan H_1 değerine çıkarıldığında, manyetik soğutucu malzmeden ısı taşıyıcı sıvıya $Q_{ab}=T_1(S_a-S_b)$ kadarlık bir ısı transferi olur ve üst kısımdaki taşıyıcı sıvının sıcaklığı artar.

Eşalan soğutma süreci (II) (Şekil 2.12, B →C)

Sabit H_1 manyetik alanında hem manyetik soğutucu malzeme hem de manyetik alan aşağıya doğru hareket eder. Böylece $Q_{bc} = \int_{S_c}^{S_b} T dS$ kadarlık bir ısı, manyetik soğutucu malzemedен ısı taşıyıcı sıvıya transfer edilir. Böylece, ısı taşıyıcı sıvıda sıcaklık gradyenti oluşur.

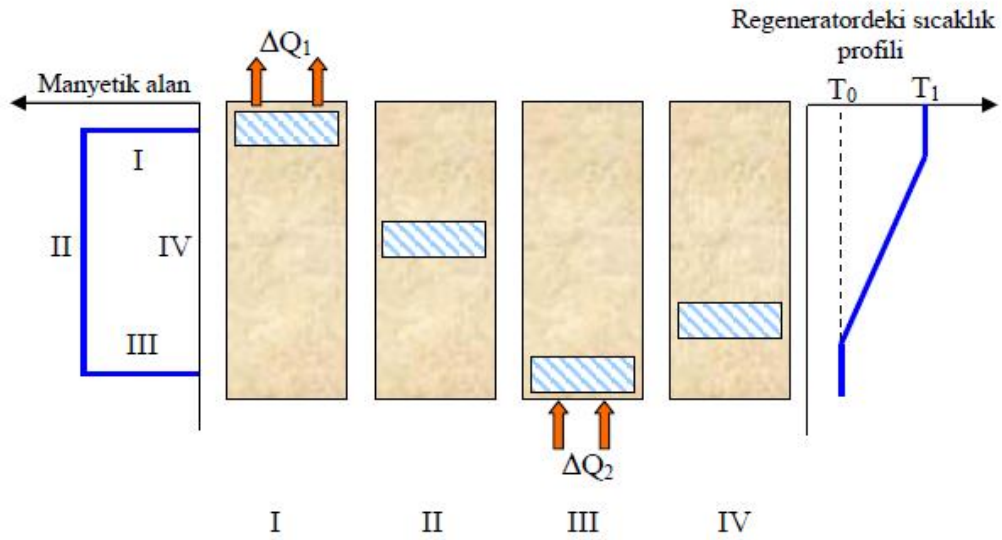
İzotermal demanyetizasyon süreci (III) (Şekil 2.12, C→D)

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 azalır.

Eşalan ısıtma süreci (IV) (Şekil 2.12, D→A)

H_0 alanı uygulandığında manyetik soğutucu ve manyetik alan, sistemin üst kısmına doğru hareket eder. Bu sırada ısı taşıyıcı sıvıdan $Q_{da} = \int_{S_a}^{S_d} T dS$ kadarlık bir ısı absorbe edilir.

Manyetik Carnot çevriminin verimine sahip bir Ericsson çevrimi yapabilmek için, iki eşalan süreçte (B→C ve D→A) meydana gelen ısı transferinin (Q_{bc} ve Q_{da}) birbirine eşit olması gerekir.



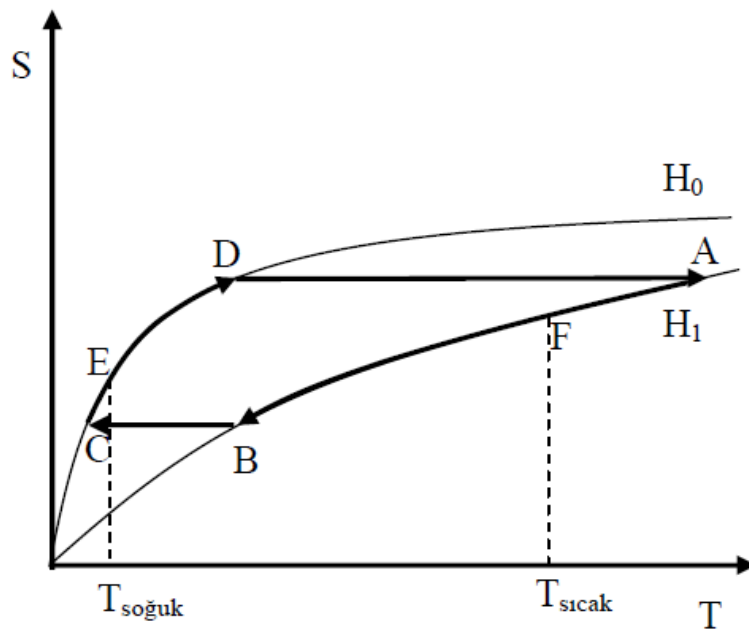
Şekil 2. 13: Ericsson tipi bir çevrime sahip Brown manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi (Serkan Kolat,2007).

Şekil 2.13'te görüleceği üzere Brown manyetik soğutma sisteminde maksimum 7 T alan üretme kapasitesine sahip su soğutmalı bir elektromagnet kullanılmış ve regenerator olarakta %80 su ve %20 alkol karışımı kullanılmıştır. Manyetik soğutucu malzeme olarak, 1mm kalınlığında tabakalar halinde 1 mol Gd kullanılmış ve regenerator sıvısının bu tabakalardan dikey olarak akışına izin verecek şekilde tasarlanmıştır (Serkan Kolat, 2007, s.20). Şekil 2.12'deki çevrim 50 defa tekrarlanınca, sıcaklığın en büyük değeri 46 C ve en alt değeri -1 C olmuş ve dolayısı ile 47 santigrad derecelik bir değişim aralığı elde edilmiştir.

Aralığın geniş olmasına karşın bu cihaz temelde zayıf bir soğutma kapasitesine sahiptir (Brown, 1976, Serkan Kolat, 2007, s.21)

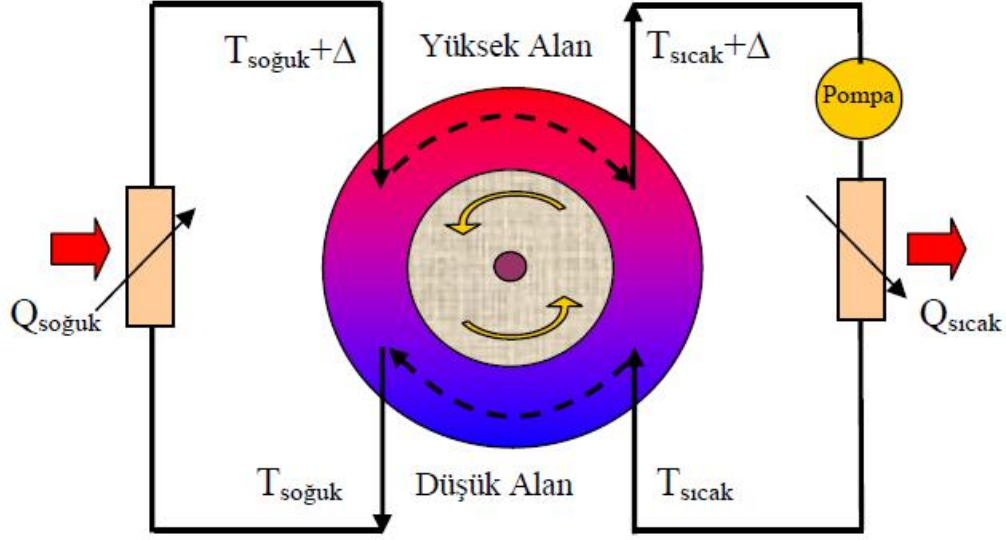
2.6.2. Steyert manyetik soğutma sistemi

1978 de Steyert, Brayton çevrimini kullanarak döner soğutuculu alternatif bir manyetik soğutma cihazı tasarlamıştır (Kolat 2007, Steyert, 1978). Brayton çevrimi Şekil 2.14 den de görüleceği üzere iki eş alan ve iki adiabatik sürecin birleşiminden meydana gelmektedir (B.F. Yu, ve diğerleri, 2003).



Şekil 2. 14: Brayton çevrimi (Serkan Kolat, 2007).

Manyetik soğutma çevrimleri H₀ ve H₁ alanları ve T_H ve T_c düşük ve yüksek ısı kaynakları arasında yapılmaktadır. Eşalan soğutma evresinde (A→B) manyetik soğutucu malzeme AB14 ün alanı kadarlık bir ısıyı ısı taşıyıcı sıvıya aktarır. Eşalan ısıtma evresinde (C→D) ise, manyetik soğutucu malzeme DC14 ün alanı kadarlık bir ısıyı, ısı taşıyıcı sıvıdan soğurur. Adiabatik manyetizasyon (D→A) ve adiabatik demanyetizasyon (B→C) süreçleri sırasında manyetik soğutucuya veya manyetik soğutucudan sıvıya ısı akışı meydana gelmez. Brayton çevrimi en iyi verimini, manyetik soğutucu malzemenin paralel S-T eğrisine sahip olduğunda gösterir.



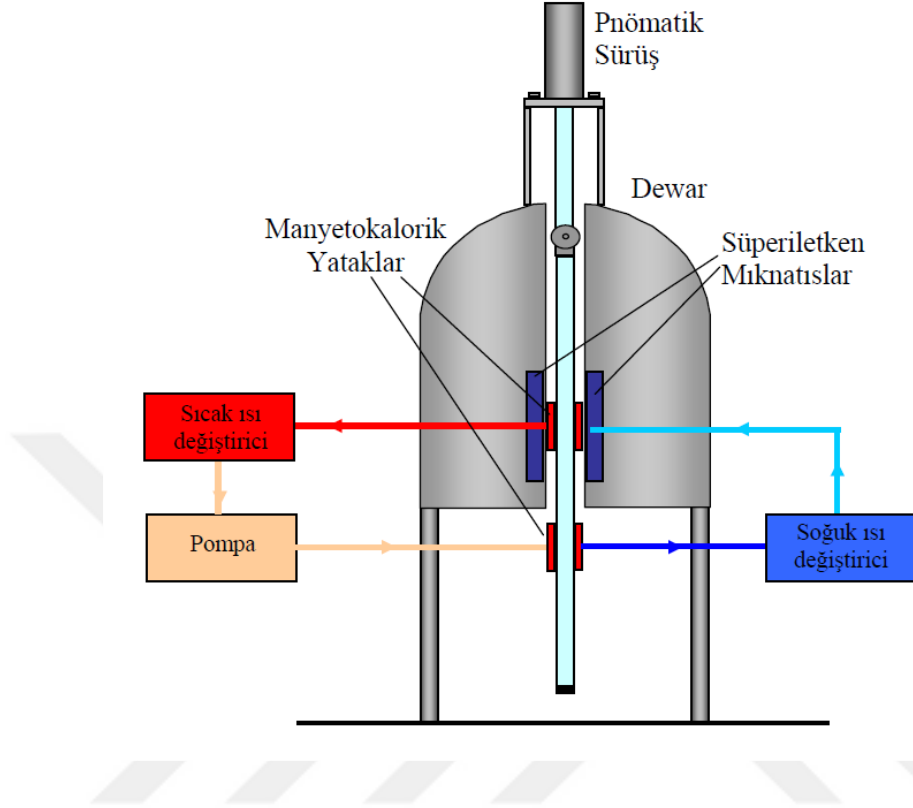
Şekil 2. 15: Styerter manyetik soğutma sistemi (Serkan Kolat, 2007).

Şekil 2.15'ten de görüleceği üzere, Styerter manyetik soğutma sisteminde, halka şeklinde gözenekli yapıya sahip manyetik soğutucu, yüksek alan bölgesinden düşük alana doğru sürekli hareket halindedir. Isı taşıyıcı sıvı, döner tekerleğe $T_{sıcak}$ sıcaklığında girer ve düşük alan bölgesinde manyetik soğutucuya ısı aktararak $T_{soğuk}$ sıcaklığında tekerleği terk eder. Daha sonra sıvı, soğutulacak bölgeden $Q_{soğuk}$ ısısını soğurarak yeniden $T_{soğuk+\Delta}$ sıcaklığında tekerleğin yüksek alan bölgesine girer. Termal etkileşmeler sonucunda sıvı, tekerleğin yüksek alan bölgesinde sıcaklığını $T_{sıcak+\Delta}$ değerine yükselterek tekerleği yeniden terk eder. Son olarak yüksek sıcaklık ısı değiştirici bölgesinde sahip olduğu ısının bir kısmını ($Q_{sıcak}$) ortama vererek tekerleğin $T_{sıcak}$ kısmına döner. Çevrim bu şekilde bir süreklilik kazanır ve sistemin bir bölümü soğurken diğer bölümü ısınır (Serkan Kolat, 2007).

2.6.3. Kirol manyetik soğutma sistemi

Bu sistem manyetik Ericsson çevrimine göre çalışan döner bir cihaz olarak 1987 yılında Kirol tarafından tasarlanmıştır. Manyetik alan NdFeB daimi mıknatısıyla (maksimum 0.9Tesla) sağlanmıştır. Toplam 270 gram 125 tane 0.076 mm ile 0.127 mm çapına sahip disk şeklindeki gadolinyumun (Gd) istiflenmesiyle manyetik soğutucu malzeme hazırlanmıştır. Rotorun bir tam dönüşü sırasında dört termodinamik çevrim tamamlanmakta ve yaklaşık 11 K lik bir sıcaklık farkı oluşturulmaktadır (Serkan Kolat, 2007).

2.6.4. Zimm manyetik soğutma sistemi



Şekil 2. 16: Zimm manyetik soğutma sistemi (Serkan Kolat, 2007).

Aktif manyetik regeneratör (AMR) kullanılarak oluşturulan manyetik soğutucu sistemleri, Brown ve Steyert soğutma sistemlerinde olduğu gibi, yukarı aşağı ve dairesel devinimli olarak geliştirilmiştir. Şekil 2.16’da şematik olarak gösterilen sistem, NbTi süperiletken mıknatıslarla 5 Teslalık bir manyetik alana sahiptir. Regeneratör olarak AMR çevrimi kullanılmış ve sistemde 0.15 ile 0.3 mm çapında parçacıklardan oluşan iki ayrı gadolinyum kütlesi bulunmaktadır. Isı transfer sıvısı olarak da antifirizli su kullanılmıştır. 1 saniyelik manyetizasyon ve 1 saniyelik demanyetizasyon sürecinin yanında, 2 şer saniyelik her iki yönde sıvı akış süresi olmak üzere tam bir çevrim 6 saniye içinde tamamlanmaktadır. 38 K sıcaklık aralığına sahip sistem Brayton soğutma sistemine göre çalışmaktadır (Kolat, 2007).

Sonuç olarak manyetik soğutma teknolojisi henüz ticari soğutma sistemleri ile rekabet edebilecek enerji verimine ve soğutma kapasitesine sahip olmamakla beraber geliştirilme aşamasında olan bir teknolojidir ve bu alandaki çalışmalar hızla devam etmektedir. Günümüzde yürütülen çalışmalar; üstün verim sağlayan, dayanıklı ve ekonomik

sistem tasarımı ile uygun manyetokalorik etkiye sahip malzemelerin geliştirilmesi olmak üzere iki temel başlık altında sürdürülmektedir. Manyetik soğutma sistemlerinin tarihsel gelişimi incelendiğinde, pekte uzak olmayan bir gelecekte manyetik soğutucu sistemlerinin ticari soğutucuların yerini alacağı öngörülmektedir.

2.7 Alanyazındaki İlgili Çalışmalar

Alanyazındaki çalışmalar incelendiğinde manyetokalorik etki ile ilgili yapılmış pek çok çalışmanın olduğu görülmektedir. Bu çalışmalar genel olarak incelendiğinde;

Pektaş (2019) polikristal $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) bileşiklerine gerçekleştirilen Bi katkılanmanın yapısal, manyetik, manyetokalorik ve manyetodirenç özellikleri üzerindeki etkisini incelediği çalışmada Bi konsantrasyonu arttıkça örgü parametrelerinin de arttığını; yani Bi katkılanmasının birim hücre hacmini arttırdığını ortaya koymakta olup bu durumu Bi^{3+} iyon yarıçapının büyüklüğü ile açıklamaktadır. Bununla birlikte yapısal analiz sonuçları da farklı stokimetric oranlar için numunelerin tek bir ortorombik simetri fazına sahip olduğunu; $T_{co} = 200$ K'da $x = 0$ konsantrasyonunda gözlenen charge order geçişinin Bi katkılanması ile ortadan kaybolduğunu belirtmektedir. Ayrıca Curie sıcaklığı ve doyumluk manyetizasyonundaki azalmanın da, Bi katkılı numunelerde manyetik homojenlik ve çift-değişim etkileşiminin zayıflamasına bağlı olabileceği belirtilmektedir.

Orhan (2016) $\text{Ti}(\text{Fe}_{1.7}\text{V}_{0.3})$ ve $\text{Ti}_{0.9}\text{Y}_{0.1}(\text{Fe}_{1.7}\text{V}_{0.3})$ numunelerinin yapısal manyetik ve manyetokalorik özelliklerini incelediği çalışmasında; laves faz yapılarına sahip bu alaşımların T_c sıcaklığı civarında manyetokalorik etki gösterdiklerini tespit etmiştir. Bununla birlikte, farklı iyonik yarıçaplardaki elementlerin katkılanma konsantrasyonlarına bağlı olarak manyetik ve manyetokalorik özellikler üzerinde de değişimler meydana geldiği rapor edilmiştir. Çalışmada manyetik soğutma teknolojisinin gelecekte, günümüz ticari soğutma teknolojisine en büyük rakip olarak görüldüğü ve ilgili konuda yapılan çalışmaların her geçen gün hız kazandığı ve Laves fazına sahip yapıların da çok büyük manyetokalorik özellikler sergilememesine rağmen oldukça önemli avantajlar taşıdığı belirtilmektedir.

Kaya (2010) LaFeSi ve katkılanmış LaFeSi numunelerdeki manyetokalorik etkiyi incelediği çalışmasında $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ numunesinin Curie sıcaklığının 193 K olduğunu ve bu sıcaklık civarında manyetik entropi değişiminin 5 T lık manyetik alan değişiminde 22.7 J/kg

K olduğunu belirtmektedir. Bununla birlikte çalışma sonuçlarının hemen hemen katkılanan tüm elementler LaFeSi numunesinin Curie sıcaklığını artırıcı yönde bir etkide bulunduğu gözlenmiş olup; katkılanan bazı elementlerin yapıda safsızlık fazının oluşmasını sağladığını; bu durumun da manyetik entropi değişimini azalttığını ortaya koymaktadır. Son olarak Kaya (2010) çalışmasında H katkılanmasının Curie sıcaklığını arttırdığı ve manyetik entropi değişimini de fazla değiştirmedeğini ortaya koymaktadır.

Adam (2019) , Co tabanlı $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ ($x = 0, 0,5, 0,75, 1$) amorf şeritlerin manyetokalorik ve manyetik direnç özelliklerini incelediği çalışmasında camsı alaşımların 450-600 K sıcaklık aralığında yüksek sıcaklık manyetik soğutucusu olarak kullanılabileceği ortaya koymakta ve gösterdiği % MR değerleriyle de çok fonksiyonlu bir malzeme olduğunu belirtmektedir.

Tozkoparan (2012) farklı ısıl işlem uygulamalarının $CoMn_{1-x}V_xGe$ ($0 < x < 0.15$) alaşımlarının yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkisini incelediği çalışmasında; yüksek yapısal faz geçiş sıcaklığına sahip bir malzeme olan $CoMnGe$ 'nin farklı yöntemler ile sahip olduğu sıcaklık değeri ve manyetokalorik özelliğinin değiştirilmesi amaçlanmıştır. Belirlenen amaç doğrultusunda $CoMnGe$ sistemine Mn yerine V katkılanması yapılarak bu iki geçiş sıcaklığının üst üste bindirilmesi hedeflenmiştir. Örneklerin ısıl işlem öncesi ve ısıl işlem sonrası x-ışını kırınım desenlerinin analizi sonucunda örneklerin oda sıcaklığında hegzagonal yapıda kristallendikleri bulunmuştur. $CoMnGe$ sistemi yüksek sıcaklıklarda hegzagonal faza sahip olduğundan ve azalan sıcaklıkla ortorombik faza geçiş gösterdiğinden bu örneklerin de azalan sıcaklıkla yapısal bir geçiş göstermesi ise beklenebilir bir sonuç olarak yorumlanmıştır.

Çetin ve Aydın (2015) manyetik Ericsson soğutma çevrimini parametrik olarak incelediği çalışmasında; kaynaklar arası sıcaklık farkı artıkça performans katsayısının azaldığını ortaya koymaktadır. Çalışma kapsamında bu durum; rejeneratörde biriken ısıyla beraber soğuk ortamdan çekilen ısı değerindeki azalma ile bağdaştırılmaktadır. Bununla birlikte, çalışmada elde edilen sonuçlar arasında; “rejenerasyonlu manyetik Ericsson çevrimi için rejenerasyon sırasında rejeneratörde biriken ısı dışında herhangi bir tersinmezlik veya kayıp hesaba katılmıyorsa sistem verimi sadece kaynak sıcaklıklarının bir fonksiyonu olduğu”; “kaynak sıcaklıkları, manyetik Ericsson çevrim performansını doğrudan etkilediği ve bu nedenle de, sistem parametreleri belirlenirken kaynak sıcaklıklarına özellikle dikkat edilmesi gerektiği” (s.1787) yer almaktadır.

Mutluca (2012) çalışmasında, CoMnSb Yarı Heusler alaşımına bakır (Cu) ve krom (Cr) katkılayarak alaşımın T_c Curie sıcaklığını oda sıcaklığına yaklaştırmak ve manyetik entropi değişimi değerini artırmayı amaçladığı çalışmasında; sisteme bakır için $x= 0.5$ ve 0.7 oranlarında ve krom için de $x= 0.1, 0.2$ ve 0.3 oranlarında katkılama yapmış ve bu katkılamanın manyetik ve manyetokalorik özelliklere etkisini incelenmiştir. Mutluca'nın (2012) elde ettiği sonuçlar sistemin Curie sıcaklığının oda sıcaklığı olan 300 K değerine yaklaştırılarak yapılan ölçüm ve hesaplamaların sonunda amaçlarına ulaştığını göstermektedir.

Özkan (2019) Cr katkılanması ile hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Cr}, x= 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25$) numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkilerini incelediği çalışmasında hazırlanmış olan tüm numunelerin kristal yapısının ortorombik simetriye sahip olduğu, ancak Mn yerine Cr ile katkılanan bütün numunelerde X-ışını yapı analizlerinde önemli bir değişiklik olmadığı ortaya konulmaktadır. Bununla birlikte Curie sıcaklığındaki ve Cr katkılı doyum manyetizasyonundaki azalmanın, Cr katkılı bileşiklerdeki ferromanyetik etkinin azalmasından kaynaklanabileceği ile manyetik entropi değişiminde gözlenen azalmanın, Cr katkılanmasının artmasıyla doyum manyetizasyonundaki azalmaya neden olabileceği raporlanmıştır.

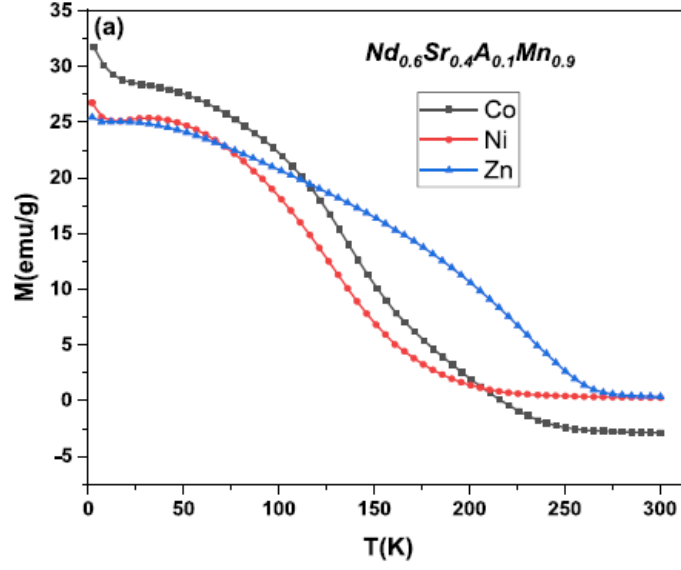
Mandal ve diğerleri (2004) düşük maliyetli R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}$) demir tabanlı ikili alaşımlarda manyetokalorik etki ve manyetik özellikleri araştırdığı çalışmalarında; bu alaşımların Curie sıcaklığının oda sıcaklığına yakın olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, malzemelerin özgül ısı ölçüm sonuçlarının da ikinci dereceden bir ferromanyetik/paramanyetik faz geçişini gösterdiği belirtilmektedir. Bu alaşımlardaki manyetokalorik etki ve özellikleri, ev içi kullanım için çok pahalı olan gadolinyum ile karşılaştırılabileceğinden; bu ikili alaşımların oda sıcaklığında manyetokalorik malzeme olarak kullanılmasının uygun olacağını değerlendirmektedir.

Cheng ve diğerleri (2020) yaptıkları çalışmada elektrodpozisyon ile hazırlanan amorf Fe-Co-P filmlerinin amorf taneler içeren yoğun mikro yapılar sergilediğini ortaya koymaktadır. Buna göre darbeli elektrodpozisyon sentez yolu ile, amorf alaşım filmlerinde nano boyutlu taneler içeren karmaşık mikro yapılar elde edilmektedir. Nano yapılı Fe-Co-P amorf alaşımlar, bugüne kadar bildirilen diğer demir bazlı yumuşak manyetik amorf alaşımlarinkiyile karşılaştırıldığında üstün yumuşak manyetik ve manyetokalorik özellikler göstermektedir. Numunelerin zorlayıcı alanı oda sıcaklığında $1,6\text{ O}_e$ kadar küçük olabilir. Üçlü amorf alaşımların manyetokalorik etkisi, sıcaklığa bağlı manyetizasyon

davranışlarından manyetik entropi değişimleri $|\Delta SM|$ değerlendirilerek incelenmiştir. $|\Delta SM|$ 10 kOe uygulanan manyetik alan ile değerler 1.846 J kg⁻¹ K⁻¹ kadar yüksektir. 90 K sıcaklık aralığı ile numunelerin soğutucu akışkan kapasitesi 118.64 J kg⁻¹ kadar yüksek olabilir. Fe-Co-P amorf alaşımlarında nano yapı sağlayan dev manyetokalorik etkisi ele alınmaktadır.

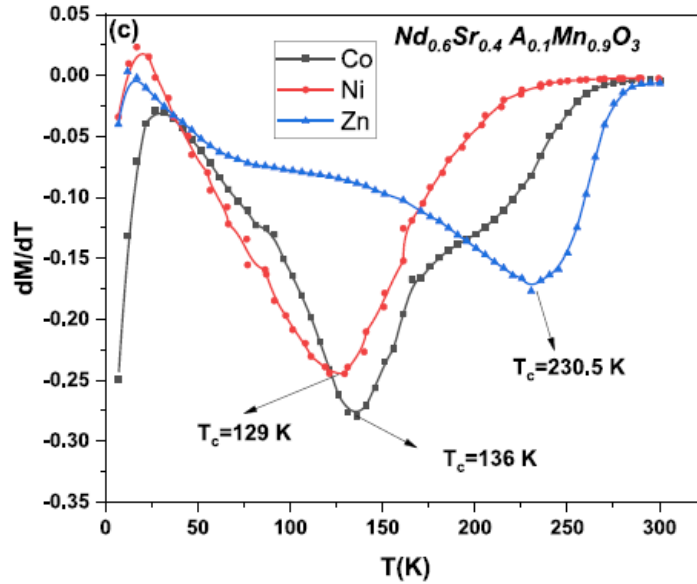
Gorria ve diğerleri (2008) çalışmalarında ark ile eritilmiş yığın ve 10 h bilyalı öğütülmüş nano yapılı Pr₂Fe₁₇ tozlarının manyeto-kalorik etkisini araştırmıştır. Frezelenmiş alaşımdaki manyetik entropi değişimi için maksimum değer, $|\Delta SM|$, yaklaşık oda sıcaklığında $\mu_0 H = 5$ T için 4.5 J kg⁻¹ K⁻¹'dir. Nano yapılı tozlar için $|\Delta SM|(T)$ 'nin yarı maksimumda tam genişliği, $\delta TFWHM$, başlangıç dökme alaşımından yaklaşık %60 daha fazladır, bu nedenle 573 J kg⁻¹ (4,5) gibi büyük nispi soğutma gücü değerlerine yol açmaktadır. J cm⁻³) $\mu_0 H = 5$ T için $|\Delta SM|_{max} \times \delta TFWHM$ çarpımından tahmin edilmekte olup; elde edilen sonuçlar, büyük veya dev bir manyeto-kalorik etkisi sergileyen iyi bilinen manyetik malzemelerin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Düşük maliyetli demir bazlı nano yapılı Pr₂Fe₁₇ tozlarının oda sıcaklığındaki manyetik soğutmada kullanım potansiyeli de ele alınmaktadır. Bu çalışmada da bu tür alaşımlar üzerinde durulmuştur.

Alanyazında son dönemlerde yapılan çalışmalardan Nd_{0.6}Sr_{0.4}A_{0.1}Mn_{0.9}O₃ (A= Co, Ni ve Zn) numunesinin manyetik ve manyetokalorik özelliklerine bakacak olursak:



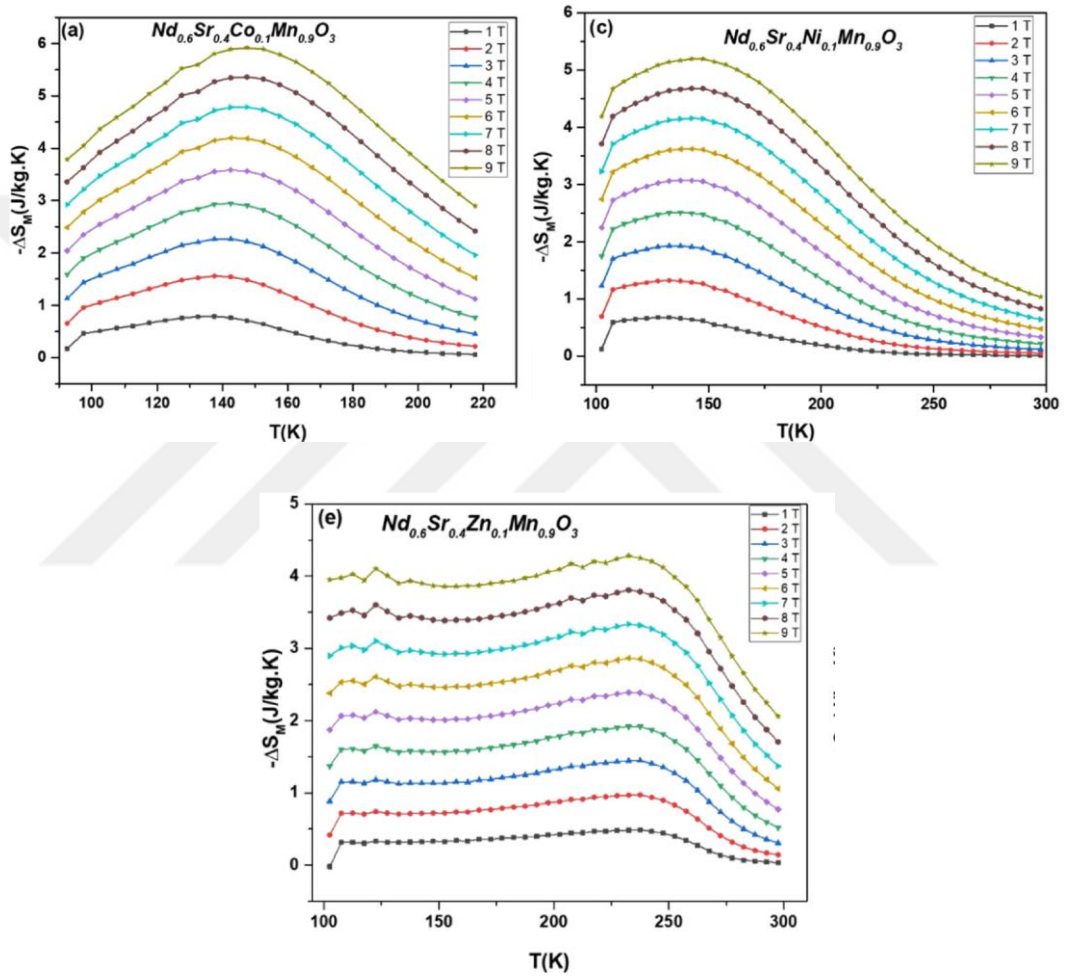
Şekil 2. 17: $Nd_{0.6}Sr_{0.4}A_{0.1}Mn_{0.9}O_3$ ($A= Co, Ni, Zn$) numunesinin tüm katkılamalarda M-T eğrileri (Al-Yahmadi ve diğerleri, 2021).

M-T eğrisinden de görüleceği üzere örnekler ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş göstermektedir (Al-Yahmadi ve diğerleri, 2021). Manyetokalorik etki göstermesi bakımından bu durum bu tarz numuneler için önemli bir durumdur. Şekil 2.18 den örneklerin tüm katkılamalarda T_c sıcaklıklarına bakacak olursak;



Şekil 2. 18: $Nd_{0.6}Sr_{0.4}A_{0.1}Mn_{0.9}O_3$ ($A= Co, Ni, Zn$) dM/dT nin sıcaklığa karşı eğrileri (Al-Yahmadi ve diğerleri, 2021).

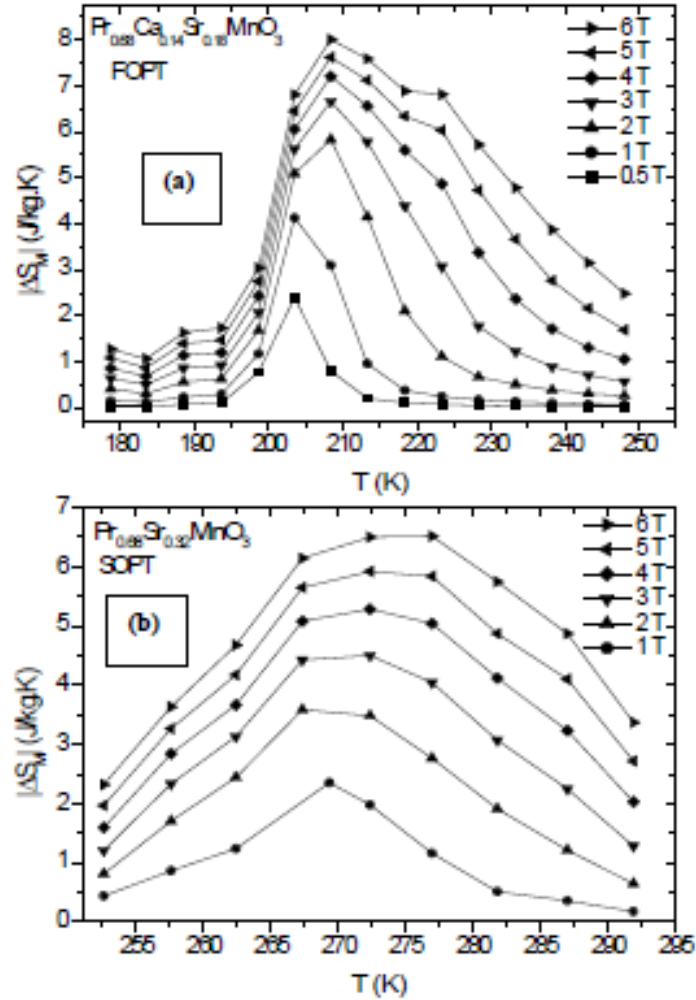
Mn sitelerine olan katkılar düşük sıcaklıkta ferromanyetik düzen üzerinde önemli bir etki gösterir. Küçük konsantrasyon yüzdeleri bile T_c yi oda sıcaklığının çok altına düşürür. Ana bileşiğin $Nd_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (256K) Curie sıcaklığındaki önemli düşüşü (256 K), katkı maddelerinin artan x konsantrasyonuna bağlılığı ile ilişkilendirilir (Al-Yahmadi ve diğerleri, 2021). Şekil 2. 19 ile numunelerin manyetik entropi değişimlerine bakacak olursak:



Şekil 2. 19: $Nd_{0.6}Sr_{0.4}A_{0.1}Mn_{0.9}O_3$ ($A = Co, Ni, Zn$) numunesinin manyetik entropi değişim eğrileri (Al-Yahmadi ve diğerleri, 2021).

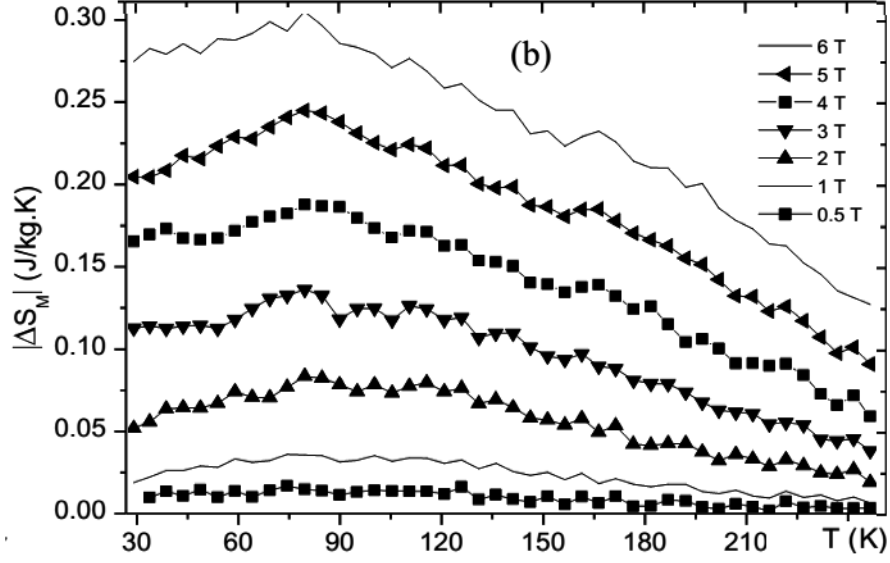
Maksimum entropi değişimim tüm numuneler için (4.0–6.0) J/kg.K aralığında olduğu görülmektedir (Al-Yahmadi ve diğerleri, 2021). Perovskite manganit yapılar, özellikle bu tarz çalışmalarda da görüleceği üzere manyetik soğutma teknolojileri bakımından gelecek vaat etmektedir.

Nadir toprak elementleri ile elde edilen perovskite manganitler de manyetokalorik etki bakımından son derece iyi sonuçlar vermiştir. Geçmiş dönemlerdeki çalışmalara şekil 2. 20 ile göz atacak olursak:



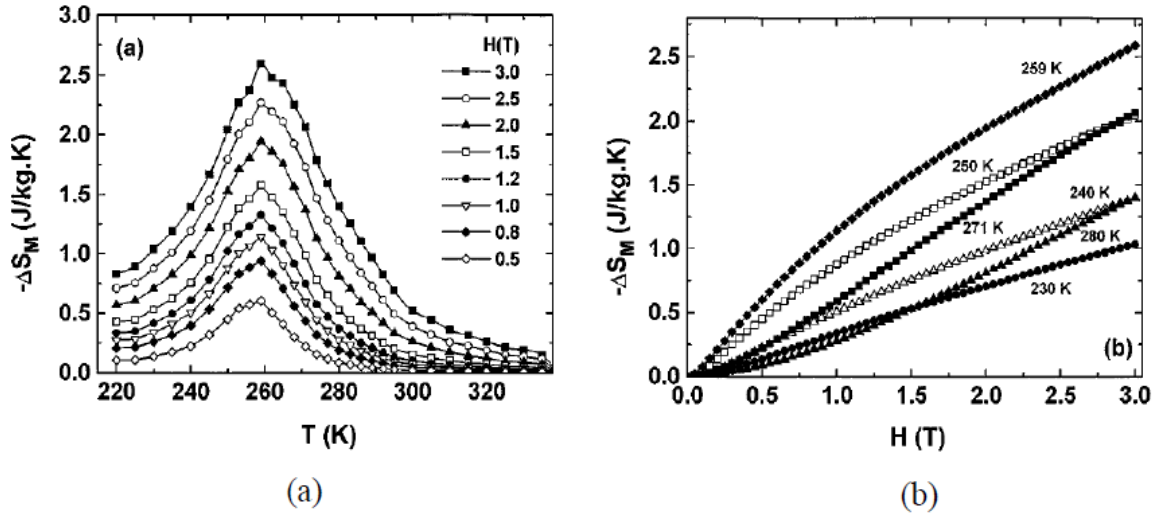
Şekil 2. 20: (a) $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_3$ (FOPT) numunesinin manyetik entropi değişimi, (b) $\text{Pr}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{MnO}_3$ (SOPT) numunesinin manyetik entropi değişimi (Kolat ve diğerleri, 2010b).

Şekil 2.20 de manyetik entropi değişim eğrilerinden de görüleceği üzere hem birinci düzen faz geçişli hem de ikinci düzen faz geçişli Pr tabanlı manganitlerin entropi değişimleri görülmektedir. Maksimum entropi değişimleri (6-8) J/kg.K aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 2. 21: Ball milling metodu ile hazırlanan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesine ait manyetik entropi değişim eğrisi (H. Gencer, Cengiz, Kolat, Izgi ve Atalay, 2014).

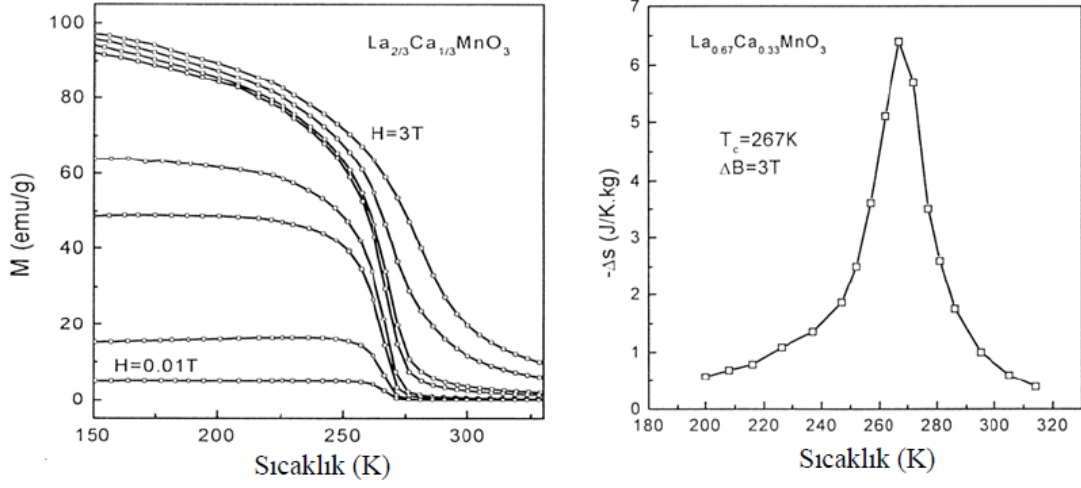
Şekil 2.21 deki numunenin maksimum entropi değişimi 6 T manyetik alanda 0.3 J/kgK olarak hesaplanmıştır. (H. Gencer, Cengiz, Kolat, Izgi ve Atalay, 2014).



Şekil 2. 22: (a) $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_8$ numunesinin sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi (b) manyetik alana bağlılığı (Kolat, 2007).

Şekil 2.22 a'dan da görüleceği üzere $T_c=260$ K civarında maksimum entropi değişimi 2.5 J/KgK ($\Delta H=10\text{kOe}$) olarak hesaplanmıştır (Kolat, 2007).

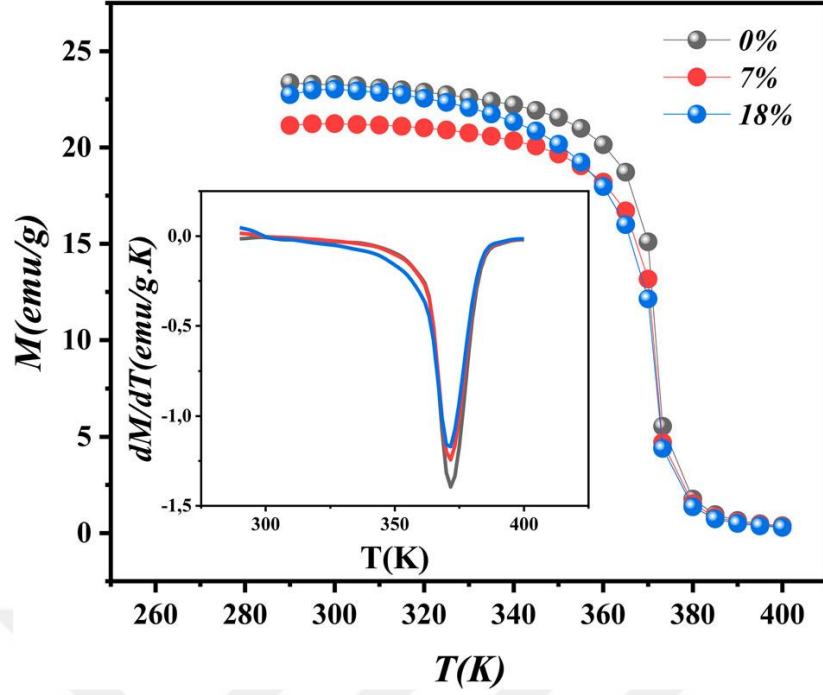
Şekil 2.22 b'de ise manyetik entropi değişimi, uygulanan alanın artması ile artmaktadır. Şekle göre en büyük entropi değişimi manyetik geçiş sıcaklığı civarında olmaktadır (Kolat, 2007).



Şekil 2. 23: (Sol) $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesine ait M-T ve (sağ) 3T manyetik alandaki manyetik entropi değişimi (Kolat, 2007)

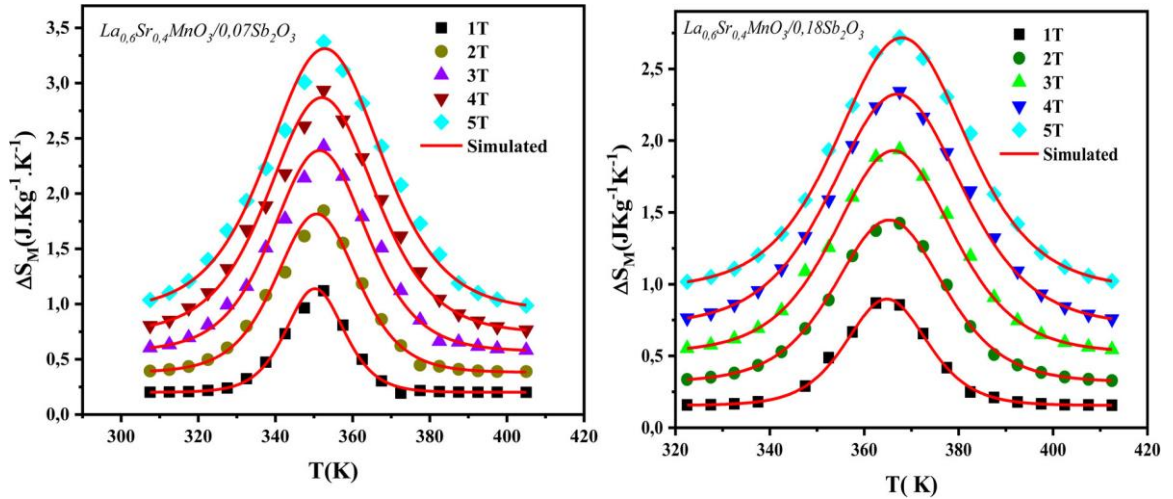
Şekil 2.23 te perovskite manganitler ile ilgili başka bir çalışmaya bakacak olursak; maksimum entropi değişimi 6.5 J/KgK civarındadır ve T_c sıcaklığı oda sıcaklığına yakın mertebelere sahiptir. Soğutma teknolojileri açısından bu tarz numuneler önemli ölçüde gelecek vaat etmektedir.

Şekil 2. 24 te daha önce çalışılmış perovskite manganit numuneye ait M-T ve dM/dT eğrileri bulunmaktadır.



Şekil 2. 24: $H = 0,05$ T alan altında, $(1-x)$ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/x$ Sb_2O_3 ($x = 0.00, 0.07$ ve 0.18) numuneleri için M - T ve dM/dT eğrileri (Nasri ve diğerleri, 2021).

Şekil 2.24 ten de görüleceği üzere tüm eğriler ferromanyetiklikten paramanyetikliğe keskin bir geçiş sergilemektedir ve dM/dT eğrisinden de anlaşılacağı üzere tüm konsantrasyonlarda T_c geçişi alanyazın ile uyumlu olarak 370 K civarında sabit kalmaktadır (Nasri ve diğerleri, 2021). Şekil 2. 25 te manyetizasyonun sonucu olan manyetik entropi değişimleri verilmiştir.



Şekil 2. 25: 0 dan 5 T ya manyetik alan altında $\text{LSMO}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ numuneleri için manyetik entropi değişim eğrileri (Nasri ve diğerleri, 2021).

Şekil 2. 25 te, üretilen numunelerin manyetik entropi değişimleri, bu malzemelerin, çevre dostu manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesi bakımından gelecek vaat ettiği görülmektedir (Nasri ve diğerleri, 2021).

Yine alanyazında son dönemlerde çalışılmış, Saidi, Bessais ve Jemmali, (2022), $GdFe_{2-x}(Cu, Cr)_x$, ($x = 0, 0.1, 0.15$ ve 0.2) numunesinin sonuçlarına bakacak olursak, çizelge 2.1 de numunelere ait XRD analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 2. 1: Rietveld yöntemi ile $GdFe_{2-x}(Cu, Cr)_x$, ($x = 0, 0.1, 0.15$ ve 0.2) numunesine ait XRD analiz sonuçları (Saidi, Bessais ve Jemmali, 2022).

Bileşikler	a(Å)	V(Å ³)	χ^2	R _B	Occupancy			
					Gd(8a)	Fe(16d)	Cu(16d)	Cr(16)
GdFe ₂	7.430(2)	410.172(4)	1.97	2.91	1	1	-	-
GdFe _{1.9} Cu _{0.1}	7.397(5)	404,731(3)	1.57	2.62	1	0.950	0.050	-
GdFe _{1.85} Cu _{0.15}	7.388(3)	403,255(8)	3.86	4.64	1	0.925	0.075	-
GdFe _{1.8} Fe _{0.2}	7.382(8)	402,274(1)	2.89	3.21	1	0.90	0.10	-
GdFe _{1.9} Cr _{0.1}	7.439(3)	411.664(7)	2.96	3.98	1	0.95	-	0.50
GdFe _{1.85} Cr _{0.15}	7.453(5)	413.993(3)	1.64	1.18	1	0.925	-	0.075
GdFe _{1.18} Cr _{0.2}	7.460(2)	415.160(9)	1.18	2.25	1	0.90	-	0.10

Çizelge 2.1 kristalografik birim hücre parametrelerinin değerlerini özetlemektedir. Bu çizelge katkılama malzemelerinin bileşik içine girdiğinde doldurduğu yörüngeler hakkında bize detaylı bilgi vermektedir. Numunenin kristal yapısı onun manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır. Yapının oluşumu alanyazın ile uyumludur. (Saidi, Bessais ve Jemmali, 2022). Çizelge 2.2 de T_c değerleri ve doyum manyetizasyonlarına bakacak olursak ;

Çizelge 2. 2: $GdFe_{2-x}(Cu, Cr)_x$, ($x = 0, 0.1, 0.15$ ve 0.2) numunesinin T_c değerleri ve doyum manyetizasyon değerleri (Saidi, Bessais ve Jemmali, 2022).

Bileşikler	T_c (K)	M_s (Am ² /kg)
GdFe ₂	795	62,16
GdFe _{1.9} Cu _{0.1}	760	54,26
GdFe _{1.85} Cu _{0.15}	745	47,50
GdFe _{1.8} Cu _{0.2}	720	41,69
GdFe _{1.9} Cr _{0.1}	780	53,40
GdFe _{1.85} Cr _{0.15}	766	44,33
GdFe _{1.8} Cr _{0.2}	757	37,99

Çizelge 2.2 den de görüleceği üzere artan Cu ve Cr konsantrasyonu ile birlikte T_c ve M_s değerlerinde de düşüş görülmektedir. Bu durum manyetik demir atomları ile katkılama sonucu yer değiştiren manyetik olmayan Cu ve Cr atomları ile ilişkilendirilmektedir ve bu durum alanyazın ile de uyumludur (Saidi, Bessais ve Jemmali, 2022). Numuneler ikinci düzen faz geçişi göstermektedir. Çizelge 2.3 te manyetik entropi değişimlerine bakacak olursak:

Çizelge 2. 3: $GdFe_{2-x}(Cu, Cr)_x$, ($x = 0, 0.1, 0.15$ ve 0.2) numunelerine ait ΔS_m ve RCP sonuçları (Saidi, Bessais ve Jemmali, 2022).

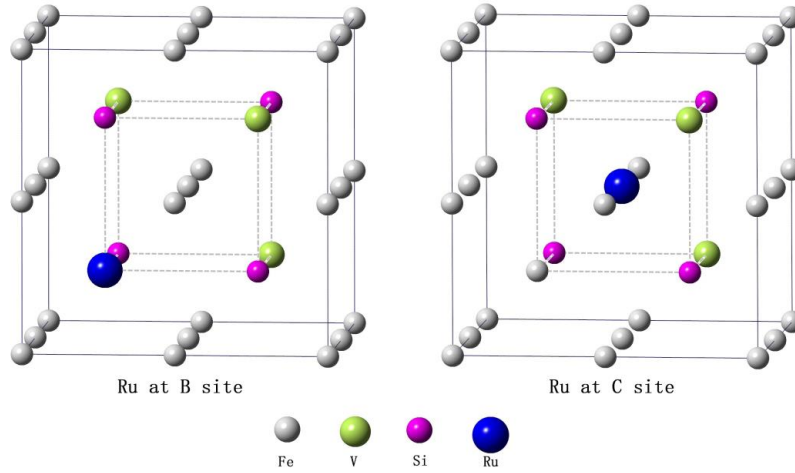
Bileşikler	$-\Delta S_{max}$ (J/kg.K)	RCP (J/kg)
$GdFe_2$	0.79	13.3
$GdFe_{1.9}Cu_{0.1}$	1.2	21.6
$GdFe_{1.85}Cu_{0.15}$	1.4	31.7
$GdFe_{1.8}Cu_{0.2}$	2.5	44.3
$GdFe_{1.9}Cr_{0.1}$	0.9	14.8
$GdFe_{1.85}Cr_{0.15}$	1.3	25.4
$GdFe_{1.8}Cr_{0.2}$	1.8	36.8

Çizelge 2.3 ten de görüleceği üzere Cu ve Cr eklenmesi ile birlikte maksimum entropi değişimi ve görelî soğutma gücündeki artış bu tarz numunlerin de manyetik soğutma teknolojileri bakımından gelecek vaat ettiğini göstermektedir (Saidi, Bessais ve Jemmali, 2022).

Yine alanyazında yapılan önemli çalışmalardan başka bir demir tabanlı alaşım olan $Fe_2V_{1-x}Ru_xSi$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) Heusler alaşım larıdır (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020). Fe_2VSi Heusler alaşımını yapısal geçişi ve elektronik yapısı bakımından ilgi çekici alaşım larıdır. Fe_2VSi düşük sıcaklıkta kübik bir tetragonal bozulma gösterir ve sıfır total manyetik momente sahip bir antiferromanyetik hal alır, bu geçiş elektronik yapı hesaplamalarından Jahn-Teller kararsızlığına atfedilebilir (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020). Ayrıca ortak Heusler alaşım larında, geçiş metal elementlerinin atomik düzeni valans elektronlarının sayısı ile ilgilidir, $Fe_2V_{1-x}Si$ içindeyken, Fe ve Ru izoelektroniktir (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020).

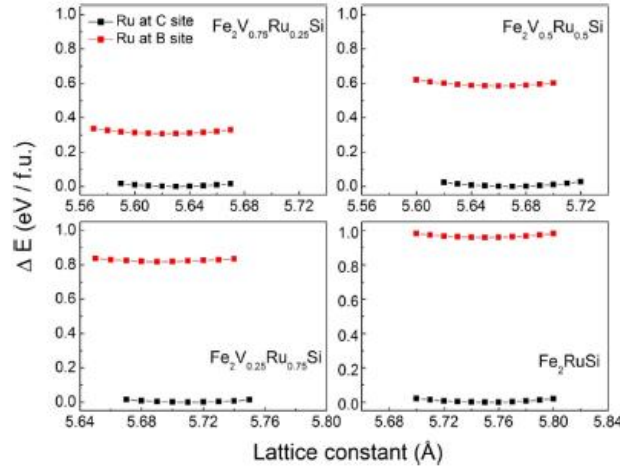
Heusler alaşım ların kübik örgüsünde dört farklı kristal site vardır : A(0,0,0), B (0.25, 0.25, 0.25), C (0.5, 0.5, 0.5) ve D (0.75, 0.75, 0.75). katılanmamış Fe_2VSi de, geçiş metal atomları Fe ve V valans elektronlarına bağı olarak sırasıyla A, C ve B sitelerine yerleşir. Ana grup elementi olan Si ise örgüdeki D sitesine yerleşir. B sitesinde V için Ru nun

değiştirilmesi için, bir 16 atom süperhücre $\text{Fe}_8\text{Du}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Si}_4$ ($x=1,2,3,4$) içinde Rutenyumun site tercihinin iki farklı şekilde olduğu değerlendirilir, ilk değerlendirmede Rutenyumun doğrudan V (B) sitesine yerleştiği diğeri ise Fe (C) sitelerine yerleştiği yönünde olmuştur ve karşılık gelen Fe atomlarını B sitelerine ötelemiştir (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020). Şekil 2. 26 da $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin iki kristal modeli gösterilmiştir.



Şekil 2. 26: $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin kristal yapısı (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020).

Şekil 2.27 de malzemenin örgü sabitinin fonksiyonu olarak toplam enerji hesaplamaları bulunmaktadır.



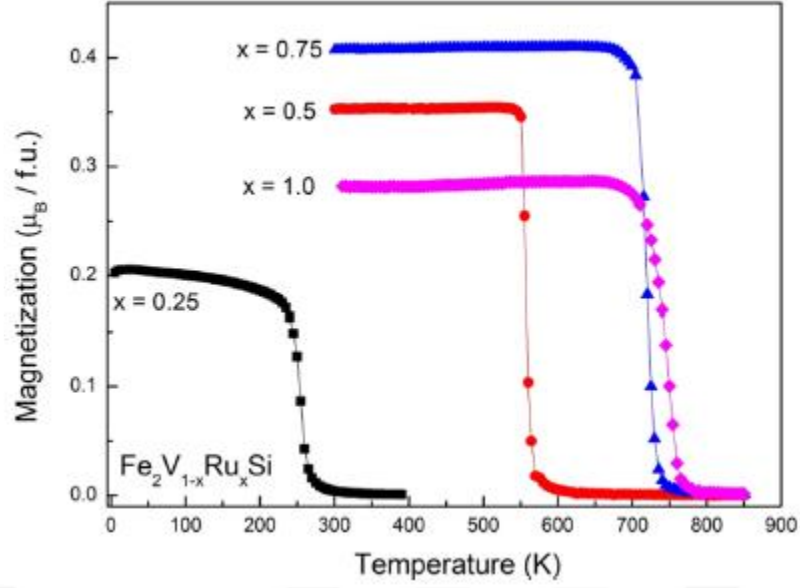
Şekil 2. 27: $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) numunesinin örgü sabitinin fonksiyonu olarak toplam enerji diyagramları (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020).

$\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) alaşımı için örgü sabitinin fonksiyonu olarak toplam enerji hesaplandığında, B ve C yi dolduran Ru için açık olan şu ki yapı Rutenyumun C bölgesine girmesi ile birlikte, B bölgesine girmesi ile sahip olduğu toplam enerji kıyaslandığında daha küçük bir toplam enerjiye sahiptir. İki yapı arasındaki fark artan Ru

içeriği ile birlikte hızla yükselmektedir, bu da gösteriyorki Ru güçlü bir şekilde B bölgesinden ziyade C bölgesini tercih etmektedir. Fe ve Ru periyodik tabloda aynı gruba aittirler ve her ikisinin de 8 valans elektronu bulunmaktadır. Rutenyumun bu seçiciliği valans elektronu kuralının yanında bunun ile de ilişkili olabilir. Fe_2RuSi alaşımının Mulliken atomic popülasyonları ve bağ popülasyonları, Rutenyumun B ve C bölgelerini doldurması ile alakalı hesaplanabilir. Charge transferi her iki yapının atomik popülasyonunda gözlemlenebilir. Mulliken charge pozitifse atom bağdan sonra diğer atomlara elektron kaybetmiştir. Negatif değerlerde ise atom elektron kazanmıştır. Fe_2RuSi nin her iki çeşitinde de Si atomları geçiş metallerine p-d hibridizasyonu yüzünden elektron kaybetmiştir. Fakat daha belirgin elektron transferi Ru'un C bölgesine yerleştiğinde olmuştur, Bu yerde Ru hem Fe den hem de Si dan elektron kazanmıştır. Fakat Ru sadece B bölgesine girdiğinde sadece Si dan elektron kazanmıştır (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020).

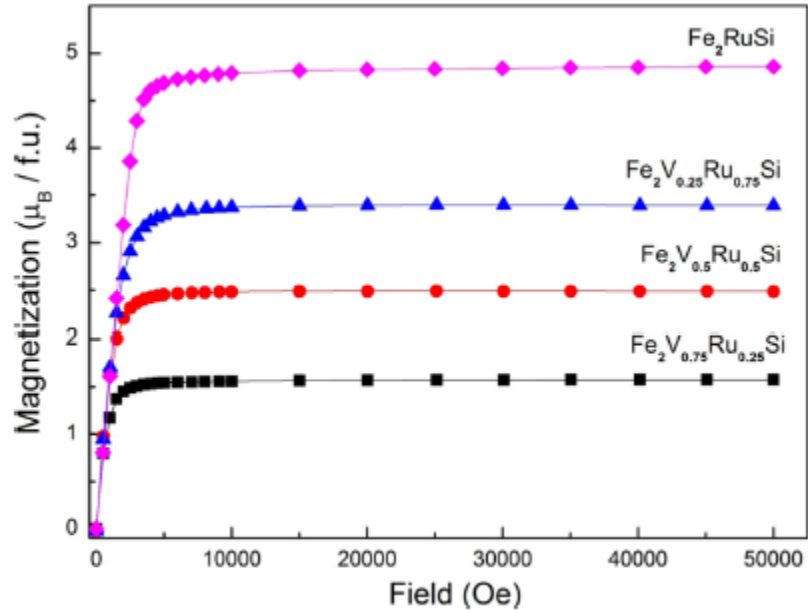
Mulliken bağ popülasyon hesabı materyaldeki bağ doğasını tartışmada çok yararlıdır. Bağ popülasyonundaki pozitif değer bağ yapısının kovalent olduğunu, negatif değer bir antibağ durumunu gösterir, sıfır değer ise mükemmel bir iyonik bağı gösterir. Aynı zamanda bağ popülasyon değeri büyük olursa bağın güçlü bir kovalent bağ olduğunu gösterir. Ru(C)-Si en büyük bağ popülasyonu değerine sahip, diğerlerine kıyasla oldukça güçlü bir kovalent bağa sahiptir. Fe-Si arasındaki bağda kovalenttir. Fakat en yakın komşu Fe-Ru bağı oldukça farklıdır. Ru B bölgesine girdiğinde bağ popülasyonu -0.14 tür, C bölgesine girdiği zaman -0.09 dur. Bu negatif değer Fe ve Ru'un d elektronları arasındaki güçlü reddetmeden kaynaklıdır. Tüm bunların sonucunda Rutenyumun C bölgesine girmesi, alaşımlarda daha yüksek bir kararlılığa neden olduğunu göstermektedir (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020).

Şekil 2.28 de Ru katkılanması ile birlikte manyetizasyonun ve Tc değerinin değişimine bakacak olursak:



Şekil 2. 28: $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) numunesinin 100 Oe alanda M-T eğrileri (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020).

Bütün eğrilerde fgerromanyetiklikten paramanyetikliğe keskin bir geçiş gözlenmektedir (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020). Artan Ru içeriği ile birlikte Tc değeri 767 K gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. Şekil 2.29 da maktzemeye ait M-H eğrileri görülmektedir (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020) .



Şekil 2. 29: $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Si}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) numunesinin 5 K de M-H eğrileri (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020).

Total spin momentlerindeki yükselme asıl olarak demirin spin momentlerindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Vanadyum yerine Rutenyumun dope edilmesi ile B bölgesini daha fazla demir doldurur. Rutenyumun dop edilmesi örgü sabitinin artmasına yol açar ki bu durumda demirin d elektronlarının lokalizasyonunu artırır ve büyük bir kısmı demir momenti ile sonuçlanır (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020).

Bu tür alaşımlar da görece düşük üretim maliyetleri ve güçlü manyetik özellikleri, yüksek Tc sıcaklıkları bakımından, manyetik soğutma teknolojileri açısından gelecek vaatmektedir. .

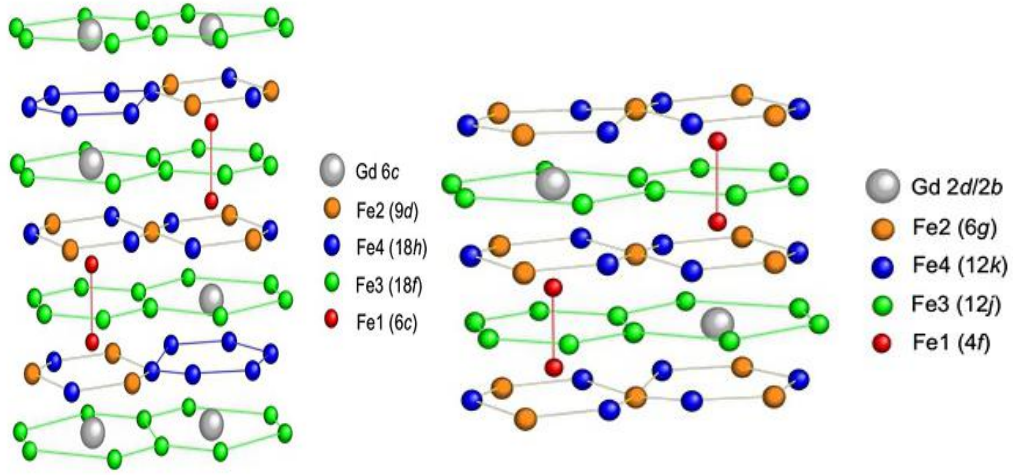


3. R_2Fe_{17} YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Manyetik intermetalik bileşiklerin geniş bir ailesi, nadir toprak elementleri ile 3d geçiş metallerinin alaşımından doğmaktadır (Alvarez Alonso, 2011). Gerçekte bu tür bileşiklerin sayısı binin üzerindedir (Muth, 1981). 3d alt örgünün manyetizması ile birlikte nadir toprak elementinin alt örgüsünün lokalize manyetizmasının kombine edilmesi, bu manyetik intermetalikleri temel katı hal fiziği ve ticari uygulamaları bakımından çekici hale getirir (Alvarez Alonso, 2011).

3d geçiş metalleri durumunda, kararlı R-M bileşikleri sadece M için Mn, Fe, Co, N ile elde edilir, çoğunlukla burada geçiş metali bileşenin çiftlenmemiş 3d elektronları net manyetik moment artışını verir (Alvarez Alonso, 2011). R-M bileşikleri 3 farklı tipte manyetik etkileşimler içerir. R-R etkileşimleri, R-M etkileşimleri ve M-M etkileşimleridir. Elektronların yerleşim karakteri yüzünden R-R etkileşimleri zayıftır.

Yüksek Fe içerikli R_2Fe_{17} intermetaliklerde polimorfizm mevcuttur, nadir toprak elementinin atomik ağırlığına bağlı iki çeşit kristalizasyon vardır (Alvarez Alonso, 2011; Muth, 1981) Ce'den Sm'ye kristal yapısı rombohedral Th_2Zn_{17} tiptedir, nadir toprak elementlerinin benzersiz kristalografik siteleri doldurması ile birlikte, 6c R elementi ve demir atomları için atomik koordinat etiketlemesi uluslararası kristalografi tablosunda kullanılan ile aynıdır (H. Wondratschek ve diğ. 2006. 1.3.), demir atomları ise dört farklı pozisyon doldurur: 6c, 9d, 18f, 18h (Q. Johnson, 1968). Dy ve Lu için hekzagonal Th_2Ni_{17} tipte kristal simetrisindedir, nadir toprak elementi 2b ve 2d olmak üzere iki farklı tarafı doldurur, nadir toprak elementi atomlarının biraz farklı dizilişi ve komşu demir atomlarının oldukça benzer yerel atomlarının dizilişi tarafından karakterize edilir. Demir atomları dört pozisyon doldurur: 4f, 6g, 12j ve 12e (Kumar ve Yelon, 1990). Şekil 3.1'de her bir kristal yapının birim hücrenin krokisi tarif edilmiştir



Şekil 3. 1: Sol çizim R_2Fe_{17} alaşımasının rombohedral karistalografik birim hücresi. sağ çizim R_2Fe_{17} alaşımasının hekzagonal birim hücresi (Lukoyanov, Kokorina, Medvedev ve Nekrasov, 2009).

. Ho, Tm ve Lu durumunda birçok yazar kristal yapıdaki düzensizliğin varlığına işaret etmiştir, (D. Givord, 1972; Tereshina ve diğerleri,2001), tam doldurulmayan ekstra pozisyonlarda, nadir toprak elementi (2c) ve Fe (4e) için değerlendirilir. Üstelik, R_2Fe_{17} alaşımları, $R=Y$, Gd ve Tb ile birlikte ısıtma sıcaklığına bağlı olarak her iki kristal yapıyı da sergiler (M.S. Ben Kraiem, 2005).

Hem rombohedral hem de hekzagonal yapılar bazal düzlemdeki bir çift demir atomunun içindeki, nadir toprak atomlarının üçte birinin sıralı ikamesi tarafından $CaCu_5$ tipi bir hekzaonal yapıdan türemiştir. Rombohedral tipteki Th_2Zn_{17} formda, $CaCu_5$ tipindeki yapıda c ekeni boyunca ikame edilmiş katmanlar, ABCABC... sırası içinde yığılmıştır ve her bir birim hücre üç formül birimi içerir. Hekzagonal tipteki Th_2Zn_{17} yapıda düzenleme aynı yön boyunca ABAB şeklindedir, her bir birim hücre iki formül birimi içerir (D. Givord, 1972; Koyama ve Kajitani, 1997).Şunu bilmekte fayda var, sonuç olarak, rombohedral tipin hücre hacmi hekzagonal tipteki hücre hacminin neredeyse 3/2 üzerindedir.

Bileşiklerin bu ailesinde, manyetik davranış esas olarak demir alt örgüleri tarafından belirlenir. Demirin manyetik momentlerinin çiftlenimleri, Fe-Fe atomlarının arasındaki mesafeye bağlıdır. 2.45 Å daha küçük mesafeler için, manyetik momentlerin exchange çiftlenimi antiparalel iken daha uzun mesafeler için paraleldir. Dahası, bu alaşımlar farklı manyetik davranışlar sergileyebilir: Ferromagnetizm (Pr_2Fe_{17}), ferrimagnetizm (Tb_2Fe_{17}), helimagnetizm (Ce_2Fe_{17}) gibi. Bu ailenin alaşımlarının büyük çoğunluğu oda sıcaklığı yakınlarında manyetik düzen sergilerler. Dahası, bu bileşiklerdeki demir atomlarının

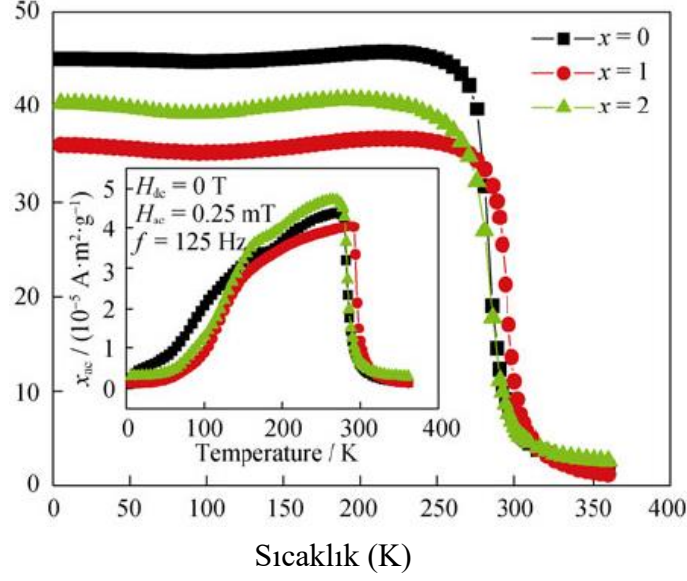
manyetik momentlerinin değeri saf demirinki ($2.2\mu\text{B}$) ile aşağı yukarı aynı olmasına rağmen T_c sıcaklığı saf demirin (1073K) sıcaklığının oldukça altındadır (D Givord ve diğerleri, 1971). Bu çeşitliliğin sebebi olarak, daha çok 6c ve 4e pozisyonundaki bazı demir atomları arasındaki ferro ve antiferromanyetik etkileşimlerin rekabeti olduğu düşünülmektedir. Manyetik etkileşimlerin atom içi mesafelere güçlü bağımlılığı Curie sıcaklığının manyetovolum etkilerinin azalmasına neden olur (Buschow, 1977; Z. Arnold, 1994).

Bütün bunların ışığında daha önce yapılan çalışmalara ait metalik alaşımların manyetik ve manyetokalorik özelliklerine bakacak olursak;

$\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$	a/nm	c/nm	V/nm^3	T_C/K
$x = 0$	0.8580	1.2459	0.79435	283
	0.8586	1.2470	0.79608	298
	0.8585	1.2463	–	283
$x = 1$	0.8583	1.2461	0.79490	294
	0.8588	1.2472	0.79656	308
$x = 2$	0.8587	1.2461	0.79563	285
	0.8589	1.2469	0.79666	293

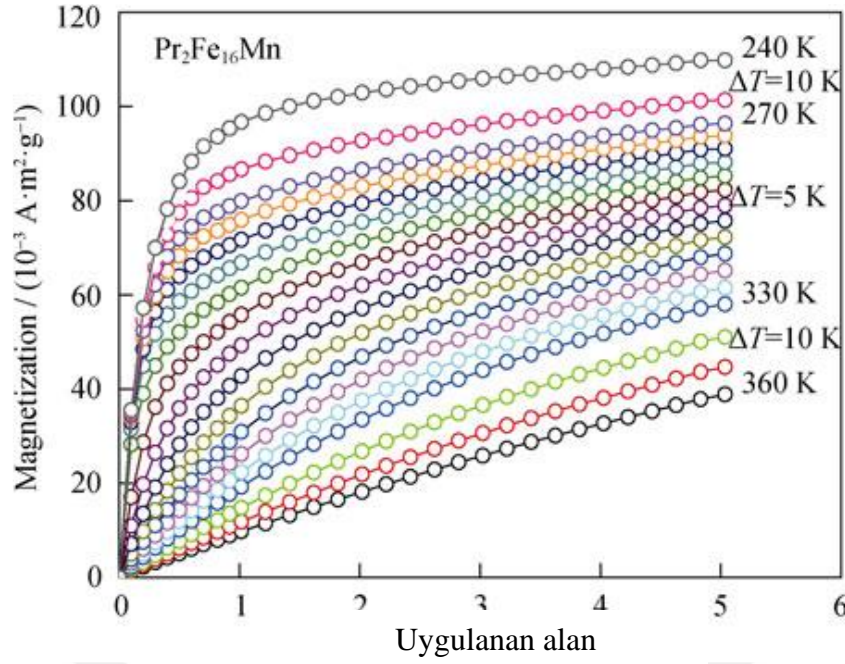
Şekil 3. 2: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ numunesine ait birim hücre hacmi, örgü parametreleri ve Curie sıcaklıkları (Zhong, Liu, Zeng, Gschneidner ve Pecharsky, 2014).

Şekil 3.2 deki örgü parametreleri $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ numunesinin $x=0, 1$ ve 2 oranlarındaki elde edilen bileşikleri rombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ tipte bir yapıya sahiptir olduğunu göstermektedir (Buschow, 1977; Zhong ve diğerleri, 2014).



Şekil 3. 3: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ numunesine ait M-T eğrisi (Zhong ve diğerleri, 2014).

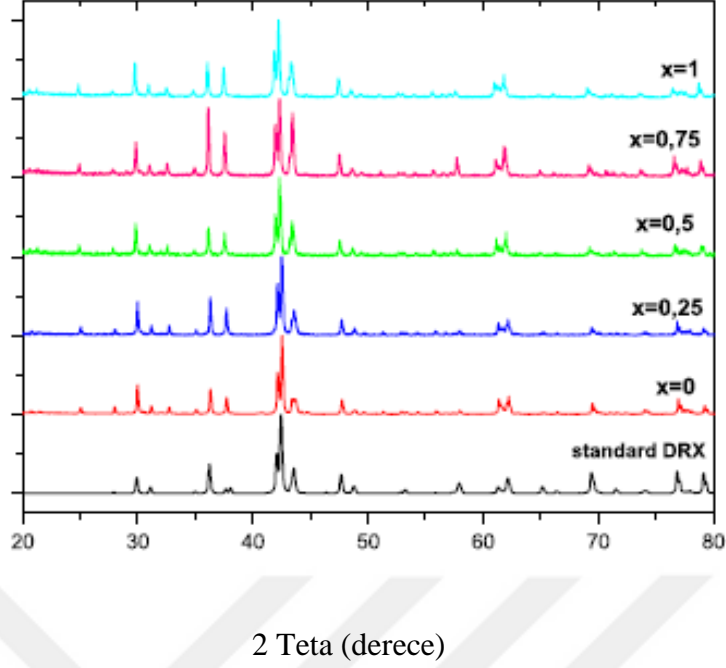
Şekil 3.3, 0.1 mT manyetik alanda manyetizasyonun sıcaklığa bağlı ölçümlerini göstermektedir. Her bir alaşım için tipik bir ferromanyetik geçişin kanıtıdır. Curie sıcaklığı, T_c ; dM/dT nin minimumu olarak sırasıyla 283, 294 ve 285 K şeklinde tanımlanır. T_c $x=0$ da 283 K'den $x=1$ için 294 K ne yükselir, $x=2$ 'de 285 K'e azalır, daha evvel rapor edilen durumlarla aynı şekildedir (Buschow, 1977; Sun, Zhang, Wang ve Shen, 1999; Zhong ve diğerleri, 2014). Az miktarda Mn içeriğinde, Mn atomlarının çoğu, en uzun ortalama bağ uzunlu ve en uzun hacim uzunluğu olan 6c sitelerinin doldurur. Belki bu çevredeki Mn çiftleri Fe atomları ile zayıf ferromanyetiktir. Yüksek Mn konsantrasyonunda, düşük T_c değerleri, Mn'nin, demir alt örgüsü üzerine yerleştirilmesi ile demirin manyetizasyonundaki azalmadan kaynaklanır (Zhong ve diğerleri, 2014). Şekil 3.4'te $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x=0,1,2$) alaşımlarının 0 dan 2 T'ye ve 0 dan 5T'ye manyetik alan değişimlerinde sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi görülmektedir. M-H eğrilerinden de ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş net olarak görülmektedir.



Şekil 3. 4: 240 K sıcaklıktan 360 K sıcaklığa kadar $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Mn}$ numunesinin M-H eğrisi (Zhong ve diğerleri, 2014)

0 dan 5T'ye alan değişiminde, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Mn}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2$ alaşımları için maksimum $|\Delta S_M|$ sırasıyla 5.66, 5.07 ve $4.31 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dir (Zhong ve diğerleri, 2014). $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ alaşımlarının manyetik entropi değişim eğrileri asimetrik şekildedir ve yüksek sıcaklık bölgesine doğru uygulanan manyetik alanın artışı ile birlikte değişir çünkü manyetik alan T_c sıcaklığının üstünde sadece paramanyetik fazın manyetik momentlerini artırır (Yamada, 1993; Zhong ve diğerleri, 2014). $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ tipik bir ikinci düzen paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi göstermektedir (Zhong ve diğerleri, 2014).

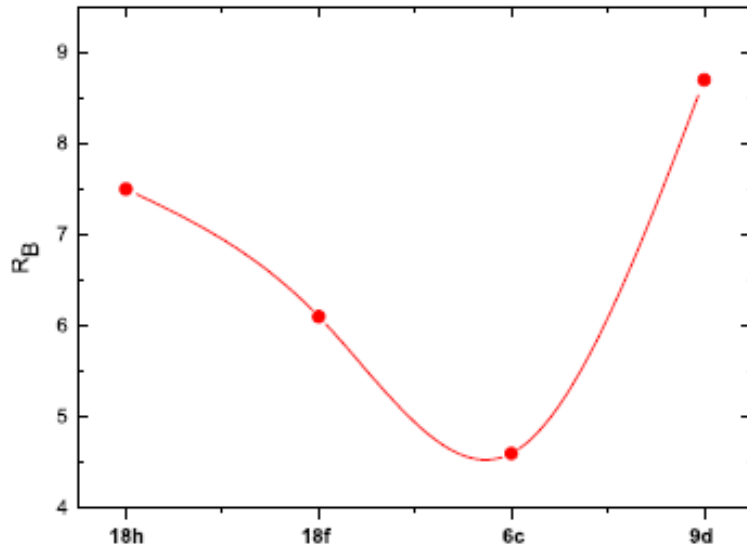
Alanyazındaki bir diğer çalışma ise rombohedral yapıda $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alaşımlarıdır (Gueteri ve diğerleri, 2014) Praseodymium tabanlı 2:17 alaşımları rombohedral $R3m$ uzay grubu $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ tip yapıda kristalize olur. Fe atomları dört eşdeğer kristalografik siteleri (6c, 9, 18f ve 18h) doldurur ve Pr atomları bir eşsiz 6c sitesini doldurur (Gueteri ve diğerleri, 2014; Kou, de Boer ve Chouteau, 1998). Şekil 3.5 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ numunelerinin tüm konsantrasyonlarda bir $R3m$ grupta birlikte rombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ tipte yapı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. 5: Pr₂Fe_{17-x}Al_x alaşımlarına ait XRD analizi (Gueteri ve diğerleri, 2014).

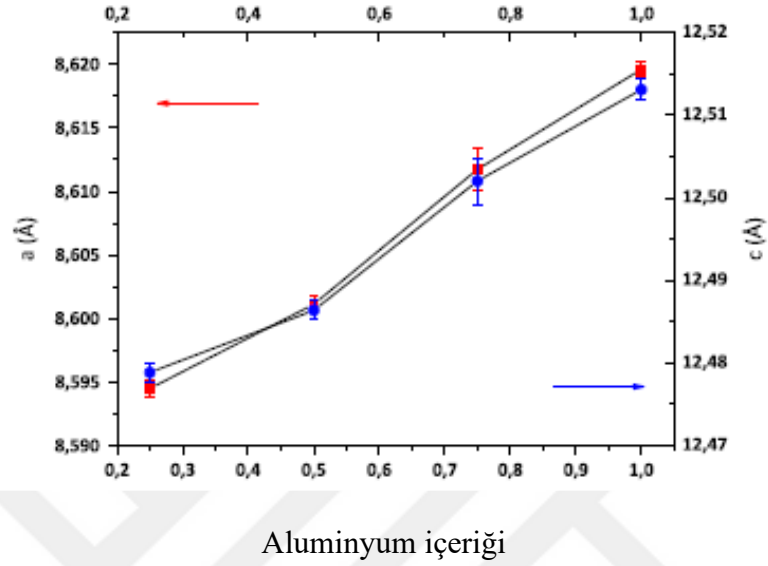
Düşük Al içeriğinde ($0 \leq x \leq 1$), Al atomlarının çoğu, en uzun ortalama bağ uzunluğu ve en büyük Wigner-Seitz hücre hacmine sahip olan 6c sitelerini doldurur (Gueteri ve diğerleri, 2014).

Şekil 3.6'da Pr₂Fe_{16,75}Al_{0,25} için kristalografik sitelerin faktör varyasyonunun fonksiyonu olarak grafiği görülmektedir



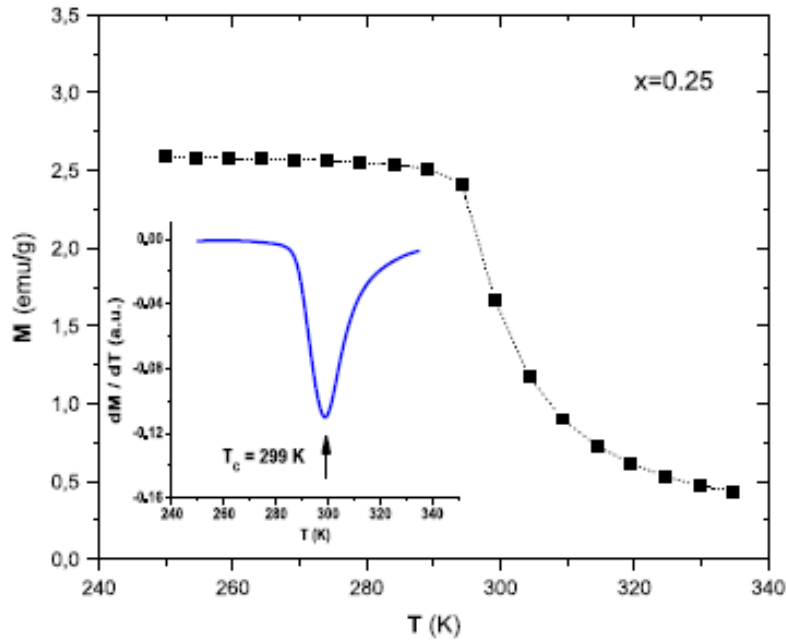
Şekil 3. 6: Farklı kristalografik siteler için R_B varyasyonu (Gueteri ve diğerleri, 2014)

. 6c siteleri için minimumlar elde edilmiştir. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ alaşımlarının R_B faktörü için Al 6c siteleri doldururken, demir 6c,9d,18f ve 18h sitelerini doldurmaktadır (Guertari ve diğerleri, 2014).

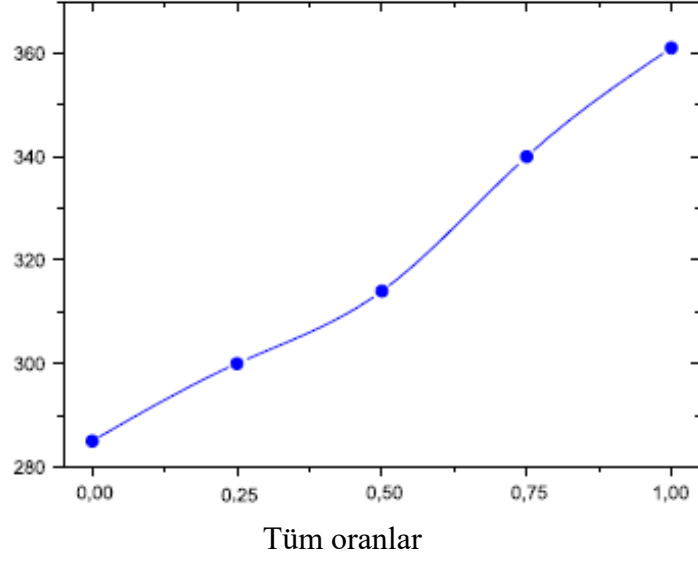


Şekil 3. 7: Al içeriğine karşı hücre parametreleri (Guertari ve diğerleri, 2014)

Yukardaki şekle göre $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ için c/a nerede ise sabit olmasına rağmen Al içeriği ile hücre parametreleri a ve c artmaktadır (Guertari ve diğerleri, 2014).

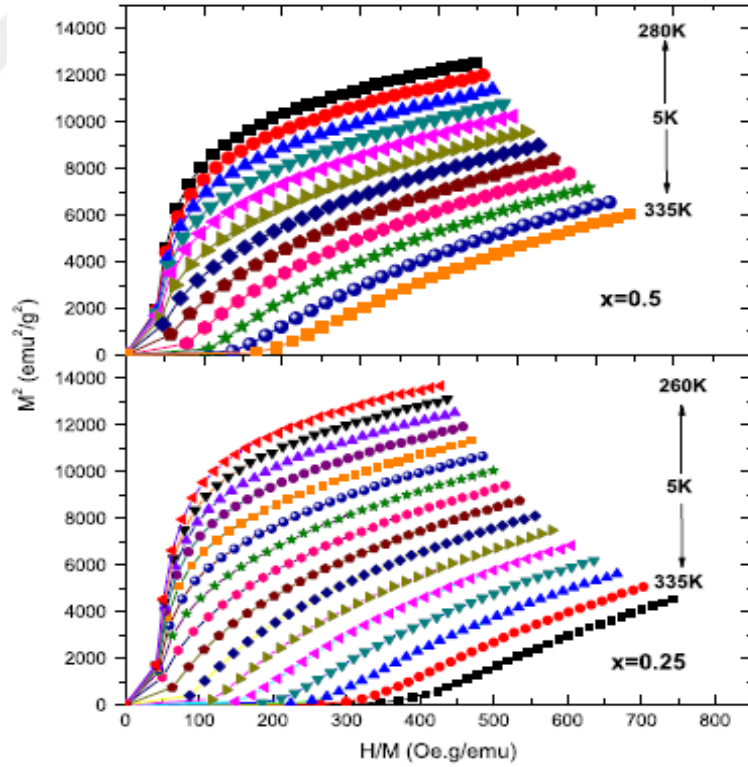


Şekil 3. 8: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16,75}\text{Al}_{0,25}$ için düşük alan altında (15mT) M-T eğrisi (Guertari ve diğerleri, 2014).



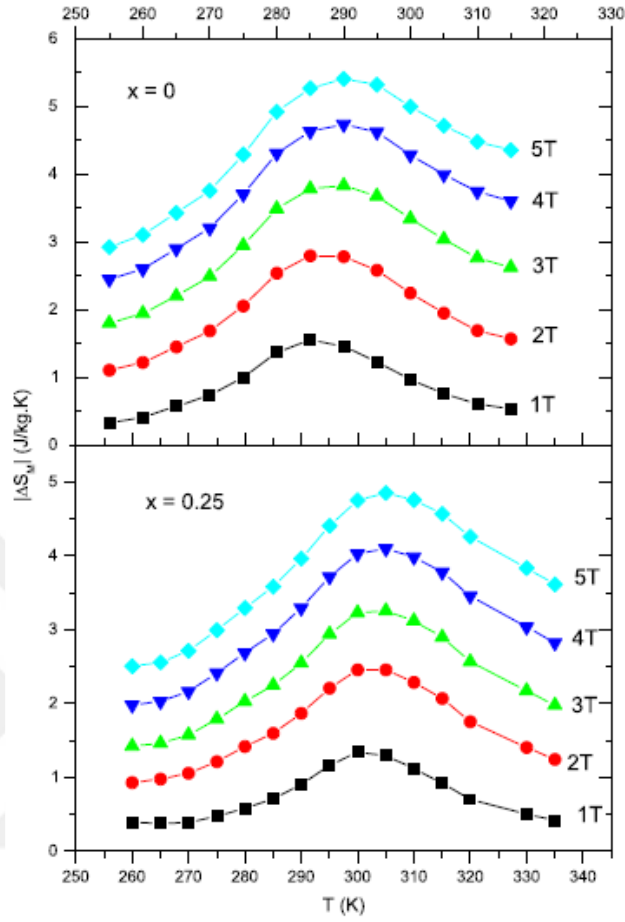
Şekil 3. 9: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ bileşiklerinin Al içeriğine (x) göre T_c grafiği grafiği (Guetari ve diğerleri, 2014).

Şekil 3.8 ve şekil3.9 dan, hücre parametrelerindeki artış yüzünden Curie sıcaklıklarının da arttığı görülmektedir (Guetari ve diğerleri,2014).



Şekil 3. 10: $x=0.5$ ve $x=0.25$ oranlarında $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ numunelerine ait Arrot Plot eğrileri (Guetari ve diğerleri, 2014).

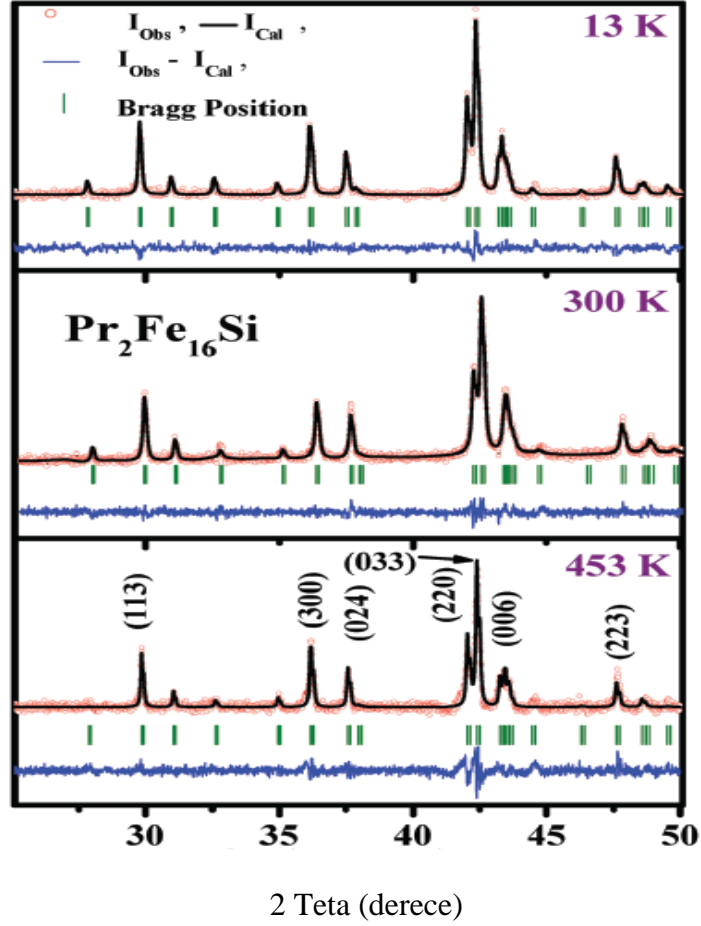
Şekil 3.10 dan da açıkça görülmektedir ki numunelerin manyetik geçişi, ikinci düzen manyetik faz geçişidir. Şekil 3. 11 ile manyetik entropi değişimine bakacak olursak:



Şekil 3. 11: $x=0$ ve $x= 0.25$ oranları için $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ bileşiklerinin manyetik entropi değişim eğrisi (Guetari ve diğerleri, 2014).

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ numunesinin manyetik entropi değişiminde katkılama ile bir miktar düşüş olsa da manyetik soğutma sistemleri bakımından gelecekte uygun bi malzeme olacağı yönünde olumlu sonuçlar vermektedir.

Alanyazındaki bir diğer çalışma da ise $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Si}$ numunesi için hazırlanmıştır. Şekil 3.12 ile XRD analizine bakacak olursak:

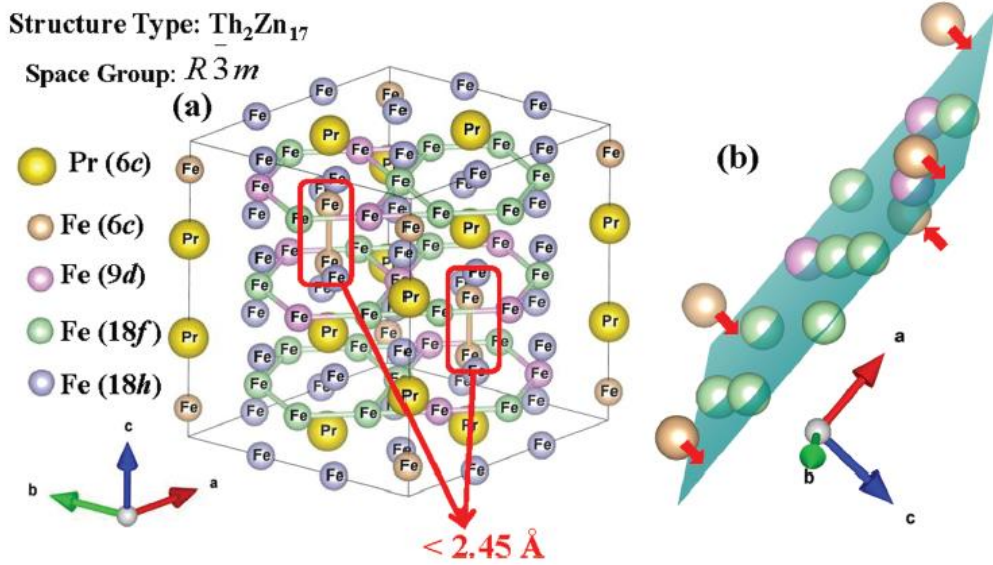


Şekil 3.12: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Si}$ bileşiğine ait $T=13\text{ K}$, 300 K ve 453 K sıcaklıklarında XRD analizi (Dan ve diğerleri, 2019).

Şekil 3.12'den de görüleceği üzere $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Si}$ bileşiği rombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ tipte kristal yapıya sahiptir. Şekil 3.13 te örgü parametreleri de yapıyı doğrulamaktadır ve alanyazın ile uyumludur (Dan ve diğerleri, 2019).

Atom site	x	y	z
Pr (6c)	0	0	0.3438(2)
Fe/Si (6c)	0	0	0.0895(1)
Fe/Si (9d)	0.5	0	0.5
Fe/Si (18f)	0.2901(3)	0	0
Fe/Si (18h)	0.1703(4)	0.8296(6)	0.4923(0)
$a = b$ (Å)	8.564(7)		
c (Å)	12.471(2)		
R_p : 1.80, R_{wp} : 2.29			
Bragg R -factor: 7.97, R_f -factor: 7.82, χ^2 : 10.2			

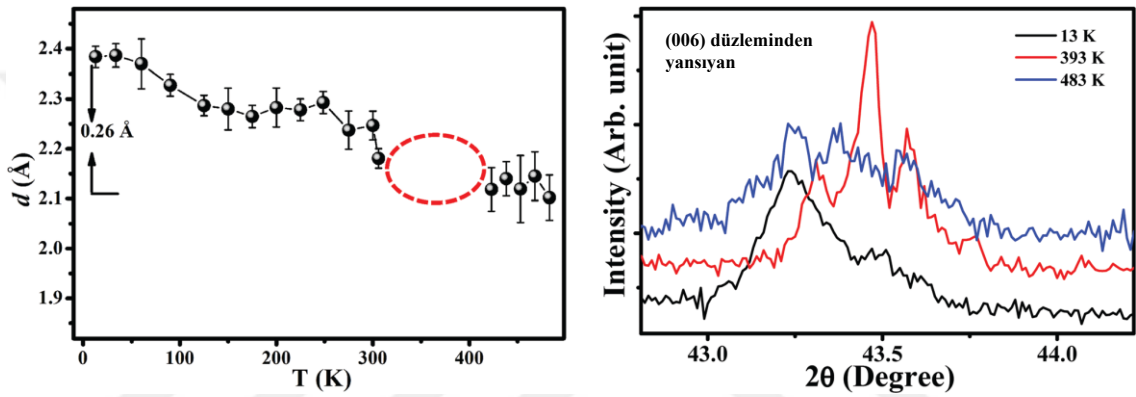
Şekil 3. 13: $T = 300$ K sıcaklıktaki $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Si}$ bileşiğine ait örgü parametreleri, yapısal parametreler ve R fakötürü (Dan ve diğerleri, 2019).



Şekil 3. 14: (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Si}$ bileşiğine ait kristal yapısı, Fe 6c-6c bağları kırmızı kutular aracılığı ile gösterilmektedir. (b) (006) düzlemine ait segment, sadece düzleme çok yakın ve düzlemin üzerindeki atomları göstermektedir. Ok ise Tc civarında, (006) düzlemine doğru Fe (6c) atomlarının hareketini göstermektedir (Dan ve diğerleri, 2019).

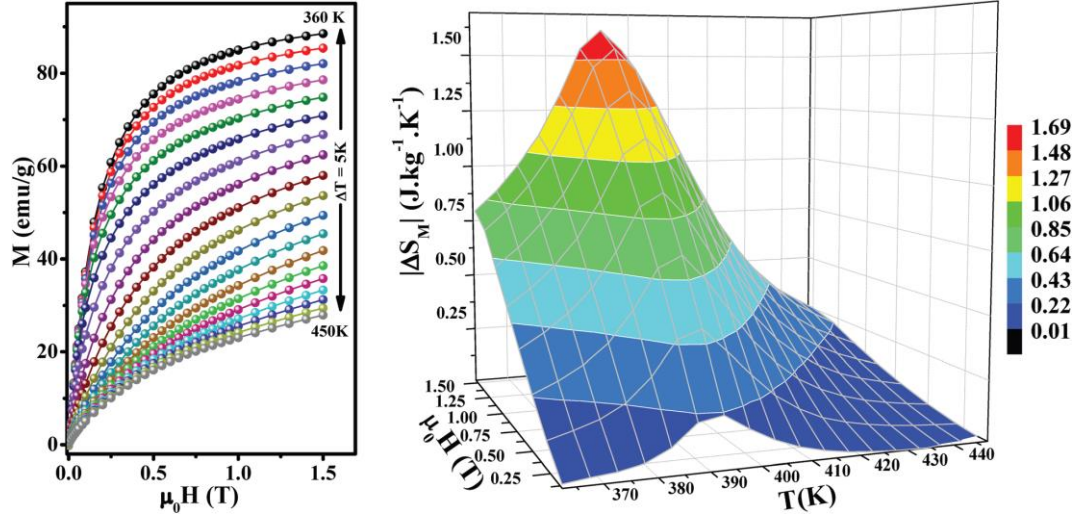
Şekil 3.14 (a) dan da görüldüğü üzere $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ için, Pr için bir site (6c) ve Fe için dört site (6c, 9d, 18f ve 18h) vardır. Rombohedral R_2Fe_{17} bileşikleri, Fe(6c)-Fe(6c) bağ uzunluğu çok kısadır ve Fe(6c) atomları arasındaki çiftlenim antiferromanyetikdir (D. Givord,1971, Dan ve diğerleri, 2019). Çiftlenimin kuvveti bağ uzunluğuna bağlıdır. Sistem içindeki örgü parametresi c ve Fe(6c)-Fe(6c) bağ uzunluğu sıcaklığın düşürülmesi ile birlikte artar. Öyleyse, sıcaklığın düşürülmesi ile birlikte Fe(6c) atomları arasındaki antiferromanyetik

çiftlenimin yanı sıra sistemin manyetik enerjiside azalır. Ancak, artan bağ uzunlukları sistemin elastik enerjisini artırır. Tc nin altında, manyetik enerjideki azalma elastik enerjideki artışa baskın gelir ve sonuç olarak ferromanyetik zemin elde edilir (D. Givord,1971; Dan ve diğerleri, 2019). Er₂Fe₁₇ de rapor edildiğine göre, düşürülen sıcaklıkla birlikte Tc nin altında, c segmentinde sürekli bir artış ile birlikte ortalama Fe momenti artar yükselir (Dan ve diğerleri, 2019; Kou ve diğerleri, 1998). Şekil 3.14 (b) den de görüldüğü üzere, 6c-6c bağ uzunlundaki değişim,Tc civarında Fe atomlarını (6c) sitesinden (006) düzlemine doğru çeker.



Şekil 3. 15: (Sol) Sıcaklıkla birlikte Fe 6c-6c bağ uzunluğunun (d) varyasyonu. (sağ) 13 K, 300 K, 483 K sıcaklıkta (006) düzleminden yansımaların göreceli yoğunlukları (Dan ve diğerleri, 2019).

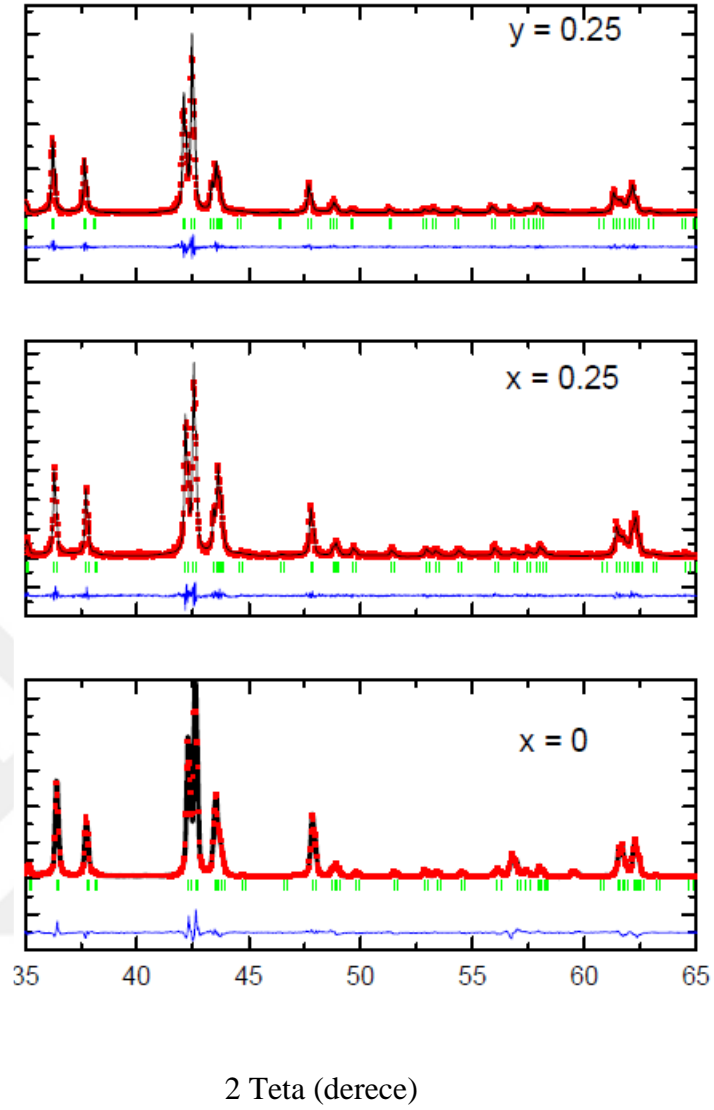
Şekil 3.15 in sol grafiğinde, Tc sıcaklığının altına düşürülmesi ile d neredeyse 0.26 Å artar. Ancak, Tc civarındaki bölgede, tahmini d değerleri fiziki değil gibi görünmektedir. Bu beklenen bir şeydir ve Tc civarındaki kritik bölgede d parametresindeki dalgalanma ile ilgilidir. Bu tarz bir dalgalanma, 393 K'de Tc'ye yakın, (006) düzleminden saçılarak yansıyan X-ray ışını yoğunluğundaki ani artışın yansımasıdır (Şekil 3.15. sağ). Tc civarında (006) düzleminden yansıma yoğunluğundaki artış gözlemlenebilir ve Tc civarında, (006) düzleminde elektron yoğunluğunun arttığı görülmektedir. (006) düzleminde elektron yoğunluğundaki bu değişiklik 6c-6c bağ uzunluğundaki değişiklik ile ilgilidir (Dan ve diğerleri, 2019).



Şekil 3. 16: (sol) 1.5 Teslaya kadar uygulanan manyetik alana karşı manyetizasyon grafiği. (sağ) sıcaklığın ve uygulanan alanın fonksiyonu olarak ΔS_M eğrisi (Dan ve diğerleri, 2019)

Şekil 3.16 soldan da görüleceği üzere, ΔS_M $T_c=390K$ civarına maksimum değeri olan $1.61 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır, ana bileşik olan $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ için ise $T_c=286 \text{ K}$ de 1 T alan taraması için $2 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dir (P. Gorria ve diğerleri, 2009; Dan ve diğerleri, 2019). Si yerleştirmek T_c yi artırırken, ana bileşiğin manyetik entropi değişiminin maksimum değeri daha büyük kalmaktadır. Bu durum demir atomlarının ortalama manyetik momentlerinin azalması ile ilgilidir (Dan ve diğerleri, 2019).

Yine alanyazındaki bir diğer çalışmaya bakacak olursak;



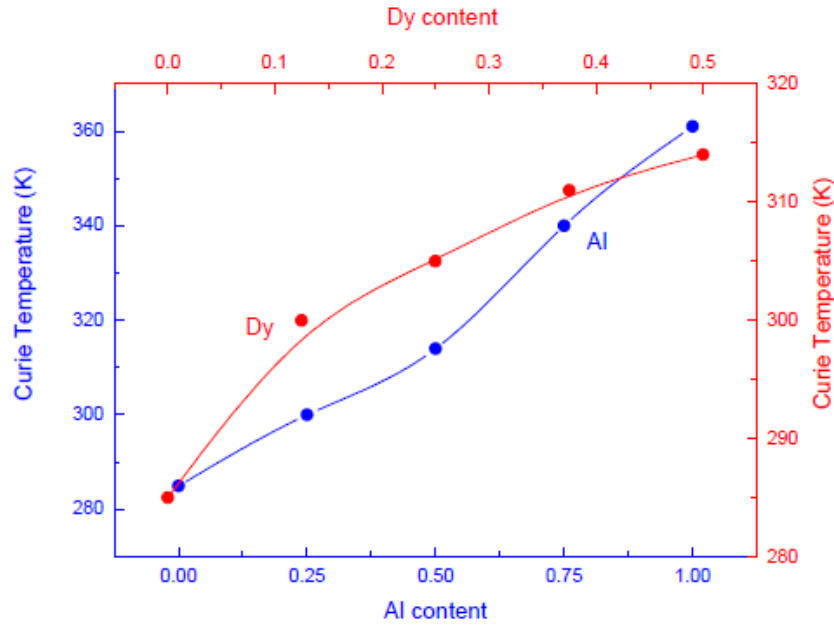
Şekil 3. 17: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{P}_{1.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_{17}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.75}\text{Al}_{0.25}$ bileşiklerine ait XRD analizi, Gözlenen ve hesaplanan arasındaki fark şekillerin altında gösterilmiştir (Zehani, Guetari, Mliki ve Bessais, 2015).

Şekil 3.17 'den de görüleceği üzere Pr temelli 2:17 bileşikleri, rombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ tipte kristal yapı göstermektedir (Zehani ve diğerleri, 2015). Demir atomları kristalografik sitelerin Wyckoff site gösterimindeki 6c, 9d, 18f ve 18h sitelerini doldurur ve Pr 6c sitelerini doldurur (Kou A' ve diğerleri, 1998; Zehani ve diğerleri, 2015).

	x = 0	x = 0.25	y = 0.25
a (Å)	8.5646(3)	8.5540(2)	8.5760(2)
c (Å)	12.4394(1)	12.4232(8)	12.4518(6)
a/c	1.452	1.453	1.452
V (Å ³)	790	787	793
x{18f}	0.284	0.282	0.288
x{18h}	0.506	0.525	0.505
z{6c}(Pr)	0.345	0.344	0.344
z{6c}(Fe)	0.093	0.095	0.097
z{18h}	0.157	0.157	0.157
χ^2	1.45	3.94	1.38
R _B	3.08	6.21	4.5
T _C (K)	285	305	299

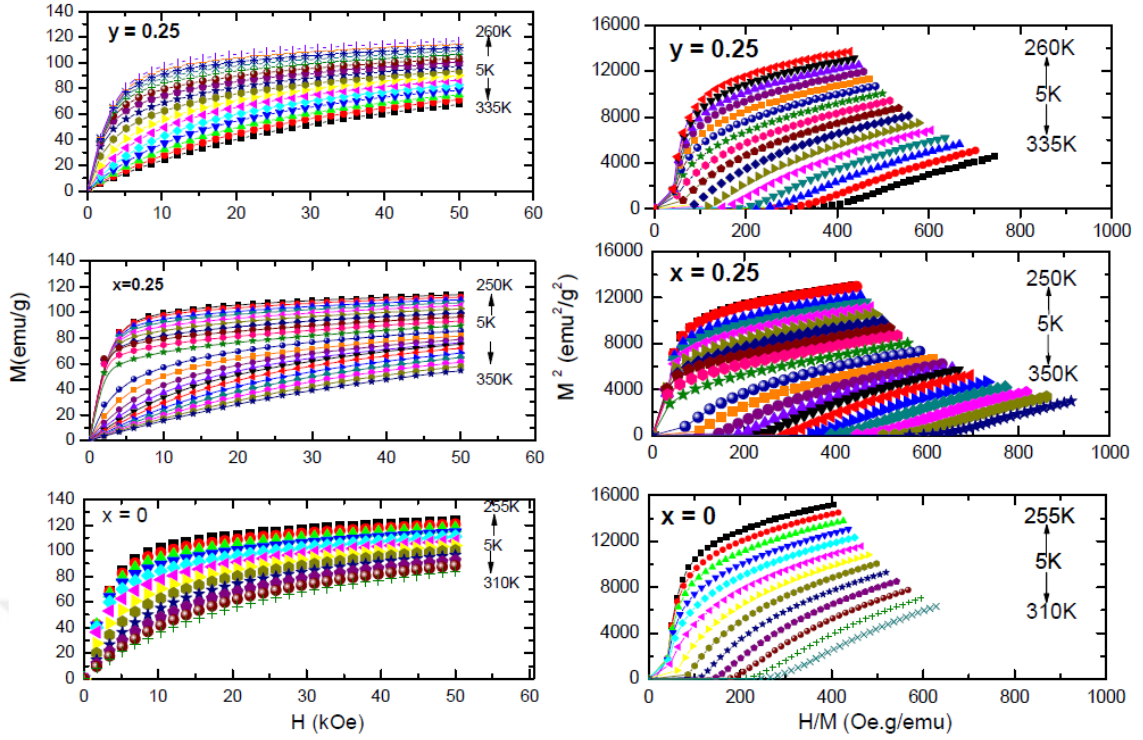
Şekil 3. 18: Bileşiklerin Curie sıcaklıkları, a ve c parametreleri, Rietveld fit ten χ^2 ve R_B faktörleri (Zehani ve diğerleri, 2015)

Şekil 3.18'den de görüleceği üzere hücre parametreleri ve karşılık gelen hücre hacmi Pr₂Fe₁₇ den daha büyüktür (Zehani ve diğerleri, 2015).



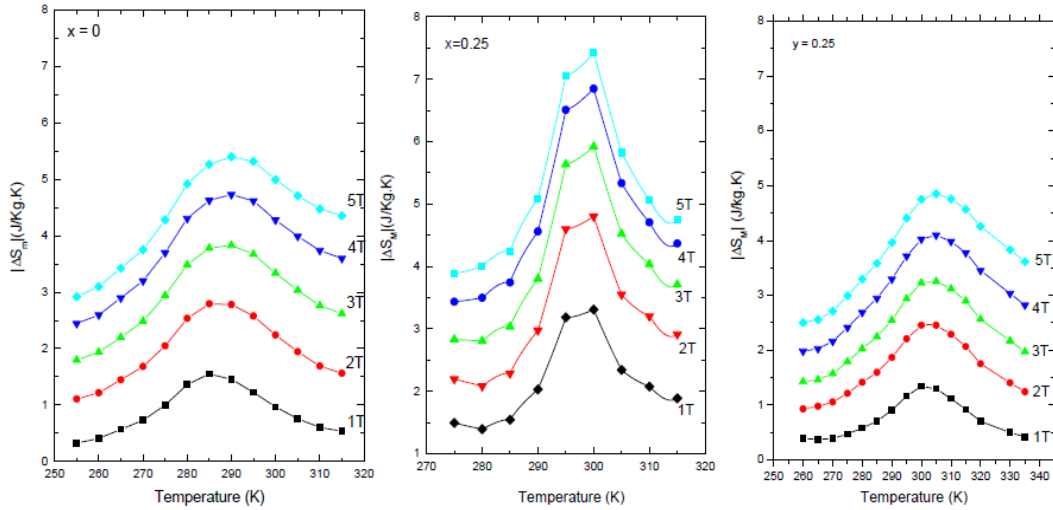
Şekil 3. 19: Tüm oranlarda Pr_{2-x}Dy_xFe₁₇ ve Pr₂Fe_{17-y}Al_y bileşiklerinin Curie sıcaklıklarının Dy ve Al konsantrasyonuna bağlılığı (Zehani ve diğerleri, 2015)

T_c değerleri Dy ve Al konsantrasyonlarına bağlı olarak arttığı görülmektedir (Zehani ve diğerleri, 2015).



Şekil 3. 20: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Pr}_{1.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_{17}$ ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.75}\text{Al}_{0.25}$ bileşiklerine ait 5 T kadar alan altında farklı sıcaklıklarda M-H ve Arrot Plot eğrileri (Zehani ve diğerleri, 2015).

Yukarıdaki şekilde Arrot plot eğrilerinden de görüleceği üzere ferromanyetiklikten paramanyetikliğe geçiş ikinci düzen manyetik faz geçişidir (Zehani ve diğerleri, 2015).



Şekil 3. 21: Curie sıcaklığı civarında $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Pr}_{1.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_{17}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.75}\text{Al}_{0.25}$ alaşımları için manyetik entropi değişimi (Zehani ve diğerleri, 2015).

Maksimum entropi değişimi $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ 5 T'ye kadar değişen manyetik alan altında 1.48, 2.8, 3.95, 4.83, 5.5 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dir. $X=0.25$ için Al eklendiğinde maksimum entropi değişimi 5 T alanda $47.60 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $y=0.25$ için $4.9 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olmuştur (Zehani ve diğerleri, 2015).

Manyetik soğutma teknolojisi bakımından oda sıcaklığı civarında çalışan yeni bir materyal sentezlemeyi amaçlayan, $(\text{Pr},\text{Sm})_2\text{Fe}_{17}$ ($x=0.24$, $x=0.3$, $x=0.36$, $x=0.42$) numunelerine bakacak olursak (Jaballah, Bouzidi, Fersi, Mliki ve Bessais, 2022):

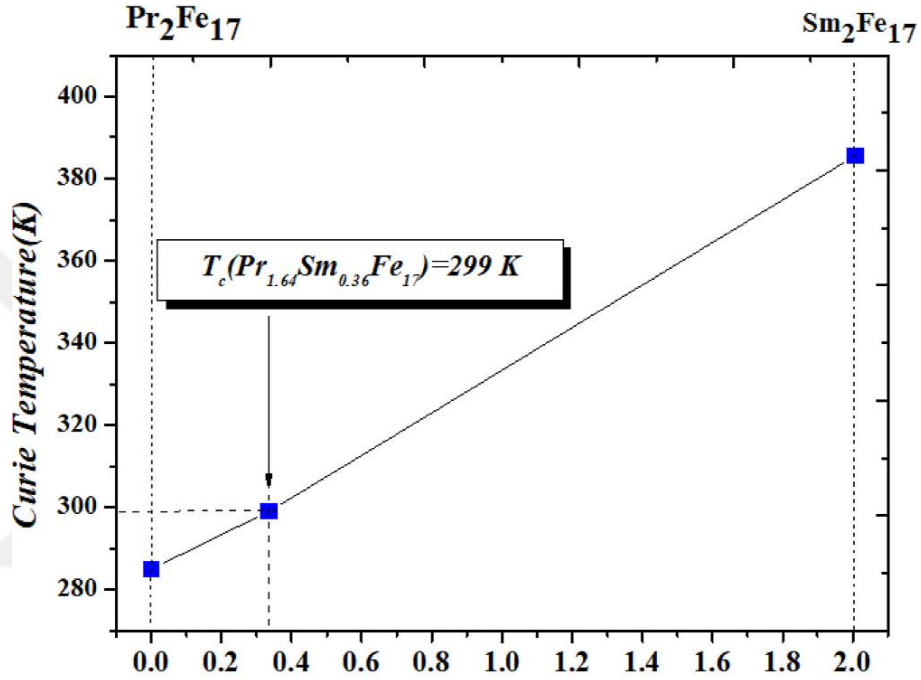
Elde edilen $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ana bileşigi ve $\text{Pr}_{1.64}\text{Sm}_{0.36}\text{Fe}_{17}$ numunesi R3m grubunda olup rombohedral kristal yapısındadır (Jaballah, Bouzidi, Fersi, Mliki ve Bessais, 2022). Örneklerin Rb ve X^2 faktörlerine çizelge 3.1 den bakacak olursak:

Çizelge 3. 1: $\text{Pr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{17}$ numunesine ait Rietvelde iyileştirmesinden a ve c birim hücre parametreleri, R_B , X_2 faktörleri, atomik pozisyonları (Jaballah, Bouzidi, Fersi, Mliki ve Bessais, 2022).

	X=0	X=0.36
a (Å)	8.5848 (3)	8.5795 (4)
c (Å)	12.4659 (1)	12.4647 (4)
c/a	1.4521	1.4526
V (Å ³)	795.67	794.63
X^2	1.45	2.08
R_B	2.98	4.103
X(18f) (Fe)	0.284	0.283
X(18h)(Fe)	0.506	0.503
Z(6c) (Pr)	0.345	0.356
X(6c)(Fe)	0.093	0.092
Z(18h)(Fe)	0.157	0.166

Çizelge 3.1 de görülen atomik yerleşimler bu numunenin Wyckoff gösterimine uygun olarak rombohedral yapıda olduğunu göstermektedir. Rietveld iyileştirmesi de $x=0.36$

konsantrasyonu için yapının X=0 daki gibi (R3m) grubunda olduğunu göstermektedir. yapısal parametreler R_B ve X^2 faktörleri de çizelge de görülmektedir (Jaballah, Bouzidi, Fersi, Mliki ve Bessais, 2022). Çizelge 3.1 den de görüleceği üzere Sm eklenmesi ile birlikte a ve c parametreleri ile birim hücre hacminde azalma meydana gelmiştir. Bu davranışın nedeni Pr atomları ile kıyaslandığında Sm atomlarının ölçülerinin küçük olması ile açıklanabilir (Jaballah, Bouzidi, Fersi, Mliki ve Bessais, 2022). Şekil 3.22 de Tc değerlerine bakacak olursak:



Şekil 3. 22: Farklı nadir toprak elementi atomları için R_2Fe_{17} bileşiğinin Curie sıcaklığı (Jaballah, Bouzidi, Fersi, Mliki ve Bessais, 2022).

Ana bileşik olan Pr_2Fe_{17} nin Tc değeri 285 K iken Sm atomlarının eklenmesi ile Tc değeri 300 K e yükselmiştir. Bu durum alanyazın ile de uyumludur (Jaballah, Bouzidi, Fersi, Mliki ve Bessais, 2022). Ayrıca Pr_2Fe_{17} ana bileşiğinin doyum manyetizasyonu 165 (Am^2/kg) iken $Pr_{1.64}Sm_{0.36}Fe_{17}$ numunesinin ise 146 (Am^2/kg) dır. Manyetizasyon değeri katkılama ile azalmıştır. Landau modeline göre numunenin ferromanyetiklikten paramanyetikliğe olan faz geçişi. ikinci düzen faz geçişidir. Ana bileşiğin (Pr_2Fe_{17}) maksimum entropi değişimi 2 (J/kgK) iken katkılama sonucu $Pr_{1.64}Sm_{0.36}Fe_{17}$ bileşiğinin maksimum entropi değişimi 2.5 (J/kgK) olduğu görülmüştür (Jaballah, Bouzidi, Fersi, Mliki ve Bessais, 2022). Fe tabanlı alaşımların düşük maliyeti ve yüksek manyetokalorik özellikleri bakımından manyetik soğutma teknolojilerine ileride katkı sağlaması bakımından önemli materyaller olduğu görülmektedir

4.DENEYSEL METOTLAR

4.1. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ Numunelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$) numuneleri belirtilen stokiometrik oranlarda, yüksek saflıkta Fe, Pr, Cu ve Ti kullanılarak, şekil 4.1 deki argon ortamında tartımları yapıp yine argon atmosferi altında su soğutmalı bakır kalıpta, şekil 4.2 deki arc eritme cihazı ile hazırlanmıştır. Pr'nin buharlaşmasından kaynaklanan kayıpları dengelemek için, her bir örneğin kompozisyonuna Pr ağırlıkça %15 fazla eklenmiştir. Polikristal alaşımların tüm külçeleri, kompozisyonun homojenliğini temin edebilmek için her bir yüzeyi tekrar tekrar çevrilerek dört defa eritilmiştir. Arc eritme işleminden sonra şekil 4.4 te her numune kuartz cam tüplerin içinde vakumlanarak mühürlenmiştir ve 1323 K sıcaklıkta şekil 4.5 te bir hafta ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlemin ardından alaşımlar buzlu su ile ani soğutma işlemine tabi tutulmuştur.



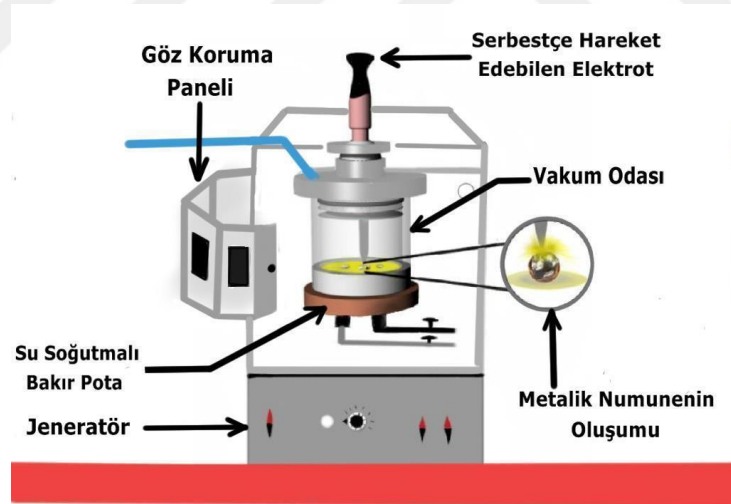
Şekil 4. 1 : Argon ortamında kütlelerin tartıldığı glove box sistemi

4.2. Ark Eritme Yöntemi



Şekil 4. 2 : Eritme işleminin yapıldığı ark eritme sistemi

Bu çalışma da hazırlanan numuneler İnönü Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan Şekil 4.2.'de görülen Mam 1 marka ark eritme cihazı kullanılarak hazırlanmıştır.

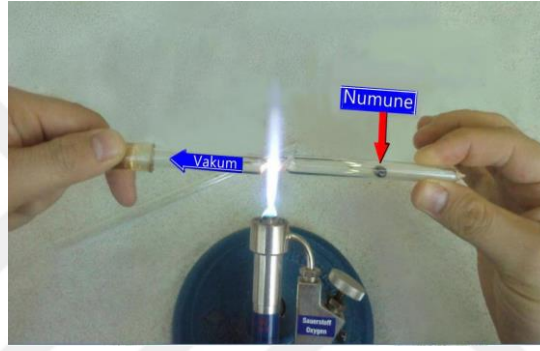


Şekil 4. 3 : Ark eritme sistematığı

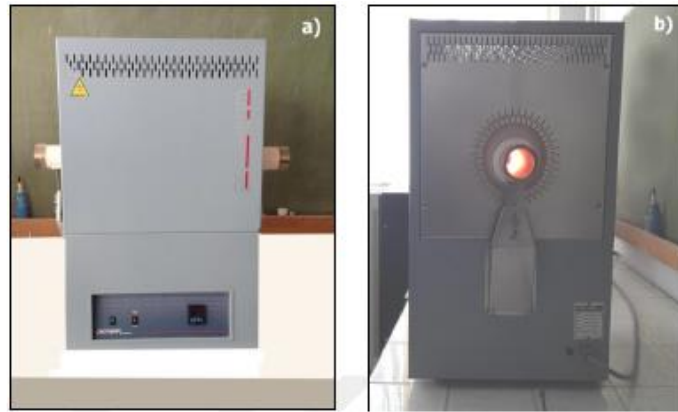
Bu yöntem, malzeme üretimi bakımından kolay ve etkili bir üretim yöntemi olduğu için kullanımı yaygın olan bir metottur. Bu metot ile numune hazırlamak için ilk olarak saf elementler, argon atmosferi altında özel bir fırın sistemi içinde eritilir. Eritme işleminin yapıldığı bu tarz fırınlara ark eritme fırını denir. Örnek hazırlamak için ilk olarak saf elementler uygun stokiometrik oranlarda, Şekil 4.1'de görülen tartım sistemi ile argon ortamında tartılarak Şekil 4.3'te görülen ark eritme fırınına, su soğutmasının bulunduğu bakır

potanın bölümlerinden birine yerleştirilir. Sistemin dışarı ile irtibatını kesecek şekilde vakum odası kapatılır. Eritme işlemi esnasında herhangi bir safsızlığa neden olabilecek gaz kaçaklarını engellemek amacı ile potanın ve ark ucunun bulunduğu vakum odası, 10^{-5} - 10^{-6} mbar mertebesine kadar vakumlanır. Numunenin yerleştirildiği odacığın içindeki safsızlıkları tamamen uzaklaştırmak için vakum işlemi 3-4 defa tekrarlanır. Bu işlemde numunenin yerleştirildiği odacıktaki hava alınıp yerine argon gazı verilir.

Vakum işleminden sonra su soğutmalı potaya yerleştirilen numuneler, ark ucu ve potanın arasında kalan numuneler üzerinden bir ark geçirilmesi ile eritilir. Ark ucu, serbest hareket edebilen kol vasıtası ile numune üzerinde gezdirilerek homojen bir eritme işlemi sağlanır. Örnek 4 defa ters çevrilip eritme işlemi tekrar edilerek numune elde edilmiş olur.



Şekil 4.4 : Numunenin vakumlanan kuvars cam tüpe alınması



Şekil 4.5 : Numunelerin 1 hafta 1323 K ısıtım işlemi gördüğü Protherm marka fırın

4.3.X-Işını Kırınım Analizleri (XRD)

X-ışını kırınım analizi kristal yapıların araştırılmasında ve faz geçiş analizlerinde kullanılmaktadır. XRD analizleri yalnızca kristal yapıların analizi için değil aynı zamanda üretilen malzemelerin amorf olup olmadıklarını belirlemek için kullanılır. Bu metotun

esasý Bragg yansýmasına dayanýr. Gönderilen X-ýþýnÝ örnek üzerinden saýlýmaya uęratýlýr ve bir dedektör aracýlýęý ile algýlanan ýþýn bilgisayar programýna aktarýlarak yansýyan ıþýk Őiddetine karřýlýk 2Θ grafięi çizilir. Bu çalıřmada ince toz haline getirilen numunelerin XRD analizi, ‘Rigaku RadBDMAX-H’ bilgisayar kontrollü x-ýþýnÝ difraktometresi (Kýrat, 2013) ile gerçekleřtirilmiřtir. Bu çalıřmada lmler $2\Theta=20-60$ derece aralıęında küçük adımlar ile gerçekleřtirilmiřtir.

4.4.Taramalı Elektron Mikroskopu Analizleri (SEM)

Üretilen malzemelerin kristalleşme sürecinde meydana gelen mikro ölçekteki yapısal değişmeleri ve mikron seviyesinde oluşabilecek olan yabancı fazlarýntayini için SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Elektron mikroskopu görüntüleri örneklerin doğrudan dış yüzeylerinden alınmıştır. SEM analizleri için ‘Leo Evo-40xVP’ model elektron mikroskopu kullanılmıştır. Deęiřik büyütme miktarları kullanılmıştır.

4.5.Manyetizasyon lmleri

Üretilen numunelerin manyetik alan altındaki lmleri, ‘Quantum Design-9T PPMS’ sisteminin VSM aparatý takýlarak elde edilmiştir. Ölçülecek numunelerin kütleleri ölçülerek manyetik moment değerleri Emu/g cinsinden grafiğe dklmştir. M-T lmleri 0.01 T lık sabit bir manyetik alan altında alınmıştır. M-H lmleri ise 260K-350K sıcaklık aralığında, 6 T’lik manyetik alana kadar alınmıştır. Őekil 4.6 da VSM sistemine ait fotoğraf yer almaktadır.



Şekil 4. 6 : Vibrating Sample Mahnetometer (VSM) sistemi (Kolat, 2007)

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere, bir VSM sistemi temel olarak süperiletken selenoid, titreşen numune ve toplayıcı (pick-up) bobinler ile sinyali analiz eden kısımdan

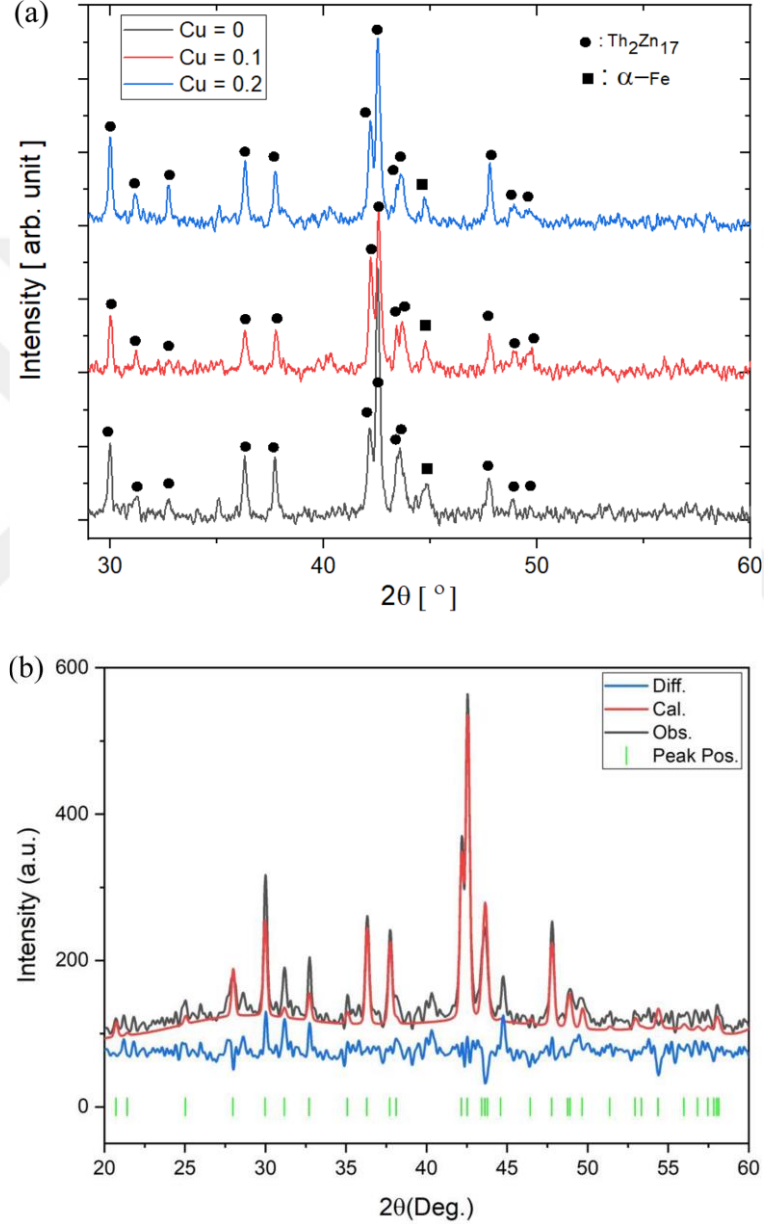
oluşmaktadır. VSM sistemi, manyetik alan altında numunenin titreştirilmesi ve böylelikle numunenin manyetik özelliklerine bağlı olarak referans bobinlerine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin analizi prensibine göre çalışmaktadır(Kolat, 2007).



5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ Numunesinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) numunesinin üretimi deneysel metotlar kısmında detaylı anlatılmıştır. Buna göre elde edilen numunelerin tüm analizlerine ve hesaplamalarına bakacak olursak:



Şekil 5. 1: (a) oda sıcaklığında, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) oranlarındaki numunenin XRD kırınım deseni (b) $x=0.2$ oranı için Rietveld iyileştirme sonuçları (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

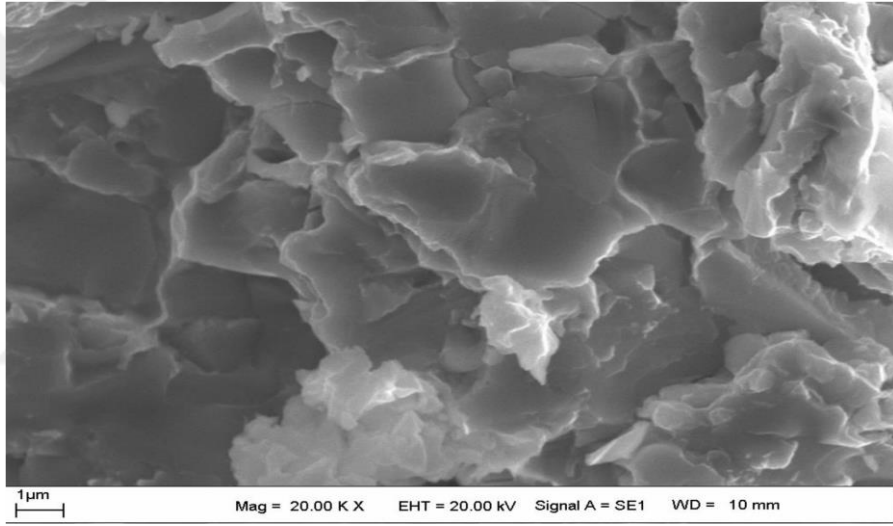
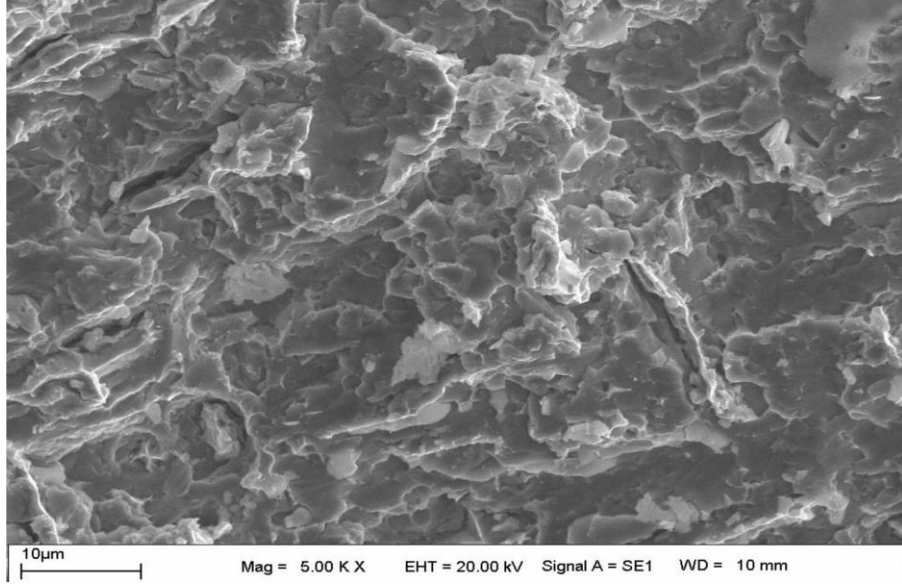
Örgü parametrelerini ve var olan fazları belirlemek için X-ray kırınım deseni ve GSAS-II yazılımı kullanılarak Rietveld iyileştirme metodu ile simule edilen desen karşılaştırılmıştır. X-ray kırınımının Rietveld analizi, tüm bileşiklerin R-3m grupla birlikte neredeyse tek rombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ tipte yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bunlara ek olarak, az miktarda ikincil olarak α -Fe fazı detekte edilmiştir. α -Fe fazının yüzdesini belirlemek için XRD spektrumunun ve sonuçlarının pik analizini kullandığımızda neredeyse tüm örneklerde α -Fe fazının %5'ten daha az olduğu görülmektedir. Belirlenen örgü parametreleri çizelge 5.1'de listelenmiştir.

Çizelge 5. 1 : 260 K de 6T manyetik alan altında belirlenen, örgü parametreleri, Curie sıcaklığı (T_c), manyetizasyon değeri (M), maksimum manyetik entropi değişimi ($|\Delta S_m|$) ve göreceli soğutma gücü (RCP) (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T_c (K)	M (emu/g)	ΔS_m (J/kg.K)	RCP (J/kg)
X=0	8,584	12,462	795,347	286	118,8	5,63	404,8
X=0.1	8,583	12,458	794,937	289	126,6	5,28	373,6
X=0.2	8,565	12,435	790,080	303	134	4,21	288,3

Çizelge 5.1 den de açıkça görülmektedir ki örgü parametreleri (a,c ve V) Cu içeriğinin artması ile birlikte biraz azalmaktadır. Benzer davranışlar alanyazında yer alan $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ tipte rombohedral alaşımlar için de gözlenmiştir (Girt, Altounian ve Yang, 1997; M.S. Ben Kraiem ve diğerleri, 2005).

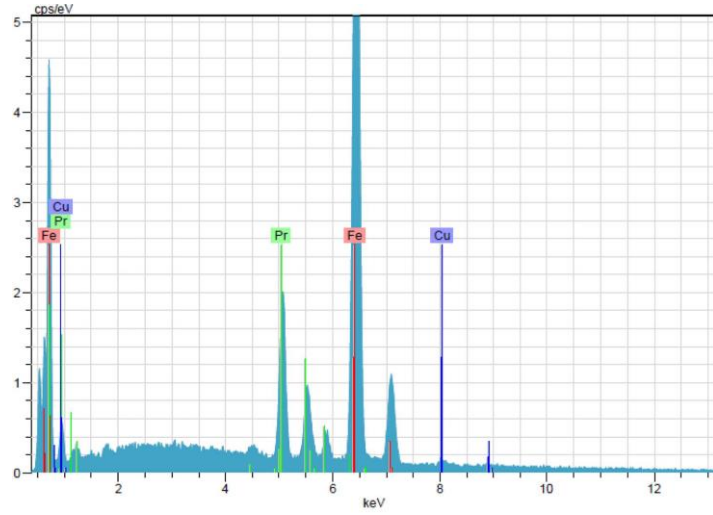
Şekil 5.2 de SEM görüntüleri mevcuttur.



Şekil 5. 2: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16,8}\text{Cu}_{0,2}$ için 5000 ve 20000 büyütmeye sahip SEM görüntüleri (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

Şekil 5.2'den de görüleceği üzere örnek, genişleyen bir boyut dağılımı ile birlikte kuvvetlice bağlanmış mikron ölçekli grainler ve düzensiz şekillerden oluşmuştur. SEM resminden de görüleceği üzere grainler rastgele dağılmıştır ve grainlerin çoğu $0.5 \mu\text{m}$ den $0.4 \mu\text{m}$ lik menzilde görülmektedir. Örneğin yapısını daha derin incelemek için EDX analizi yapılmıştır.

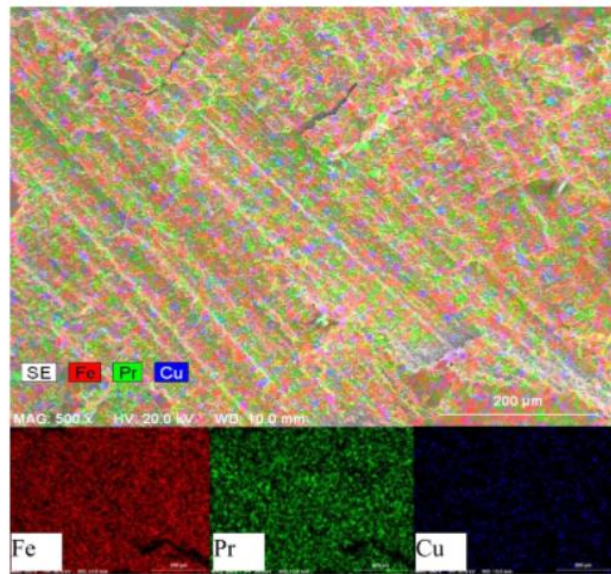
Şekil 5.3'teki dağılımdan da görüleceği üzere numunede herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Numune sadece Fe, Pr ve Cu elementlerini içermektedir



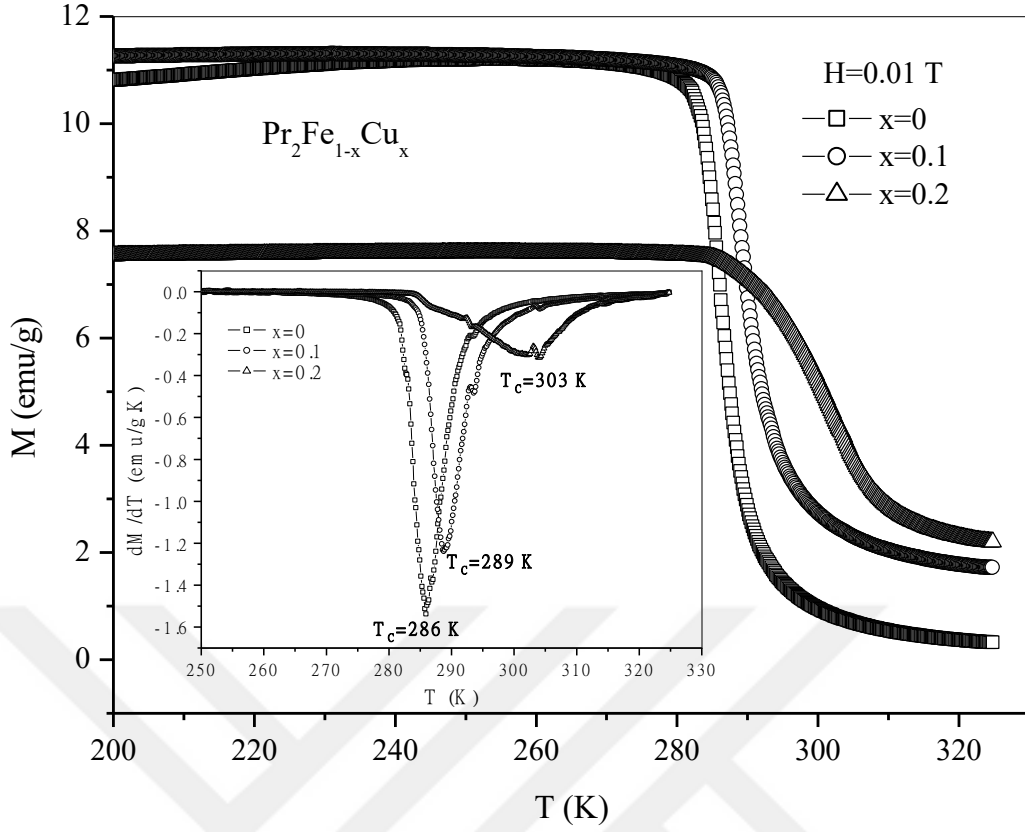
El AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Fe 26	K-series	73.37	74.52	86.87	2.0
Pr 59	L-series	22.72	23.07	10.66	0.7
Cu 29	K-series	2.37	2.41	2.47	0.1
Total:		98.46	100.00	100.00	

Şekil 5. 3: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16,8}\text{Cu}_{0,2}$ numunesinin EDX analizi (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

Şekil 5.4'ten bileşiği oluşturan elementlerin dağılımı açıkça görülmektedir. Fe kırmızı ile, Pr yeşil ve Cu mavi ile temsil edilmektedir. Küçük resimdeki tüm sonuçlar, büyük resmin içindeki her bir elementin dağılımını göstermektedir. Karanlık alan temsil edilen elementin mevcut olmadığını veya sadece eser miktarda var olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. 4: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16,8}\text{Cu}_{0,2}$ numunesinin renk eşlemesi (Cengiz ve diğerleri, 2021b).



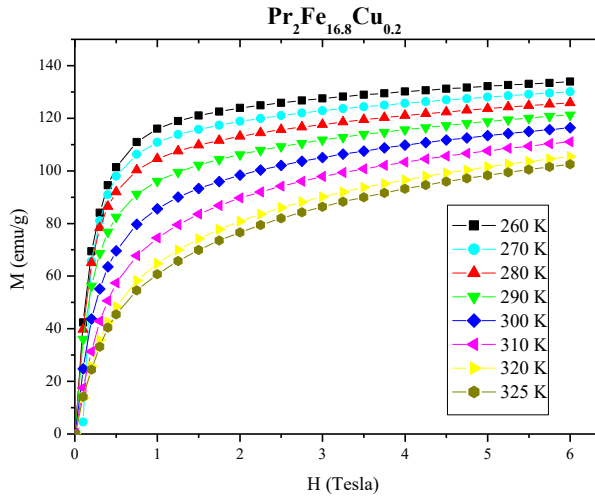
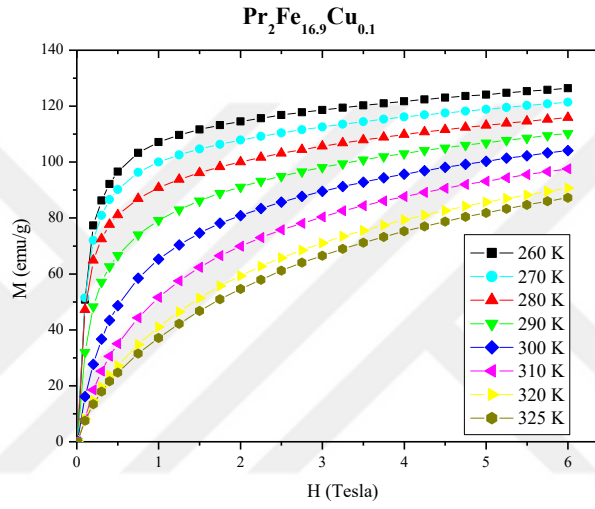
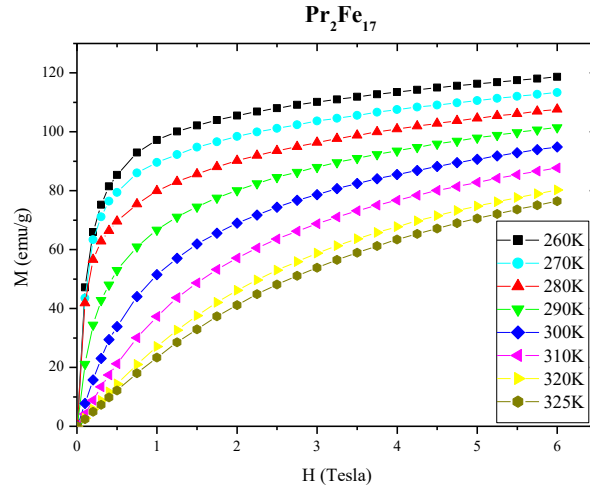
Şekil 5. 5: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) oranlarında 0.01 T alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı M-T eğrileri (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

Tüm veriler 0.01 T alan altında elde edilmiştir. Bütün örneklerin bir paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi sergilediği görülmektedir. Curie sıcaklığı T_c , şekil 5.5 içinde gösterildiği üzere $|dM/dT|$ nin maksimum değerinin sıcaklığı olarak tanımlanabilir. Çizelge 5.1’de T_c sıcaklıkları verilmiştir. $X=0$ için öreğin T_c si 286 K’ye eşit bulunmuştur. Daha fazla Cu konsantrasyonları için, artan x ile birlikte T_c ’nin de yükseldiği gözlenmiştir (Cengiz ve diğerleri, 2021b). Bu durumun da alanyazına uygun olduğu görülmüştür (J. L. S. Llamazares 2009; Zehani, 2015) Şekil 5.5’ten de görüleceği üzere, $x=0$ ve 0.1 iken örnekler $|dM/dT|$ nin sıcaklığa karşı eğrisinde dar bir minimum sergiler, $x=0.2$ için örnek, eğri daha geniş hale gelir, tıpkı bulk ve ball milling $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ örneklerine ait $|dM/dT|$ eğrisindeki gibi benzer davranış gösterir (J. L. S. Llamazares ve diğerleri (2009). Ferromanyetikten paramanyetikliğe geçiş yapısal bozulmalar yüzünden iyi tanımlanamamıştır. Bu nedenle $x=0.2$ konsantrasyonu için $|dM/dT|$ eğrisindeki gözlenen anomali, yapısal bozulma yüzünden olabilir (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

Çizelge 5.1’de, T_c ’nin $X=0$ için 286 K’den $X=0.2$ için 303 K’ye yükseldiği gözlenmektedir. Curie sıcaklığının değeri, ferromanyetik exchange etkileşimleri ile

yakından ilgilidir. Bu tür intermetalik bileşiklerde ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$), manyetik etkileşimler, dolayısı ile Curie sıcaklığı üç farklı exchange etkileşimi ile belirlenir: Nadir toprak elementinin alt örgülerinin manyetik momentleri arasındaki Pr-Pr (4f-4f) exchange etkileşimi, manyetik Fe alt örgüleri ve nadir toprak elementinin alt örgülerinin manyetik momentleri arasındaki Pr-Fe (4f-3d) exchange etkileşimi, Fe alt örgülerindeki manyetik momentler arasındaki Fe-Fe (3d-3d) exchange etkileşimidir (Guetari ve diğerleri, 2014). Pr-Pr etkileşimleri, elektronların lokalize karakterleri yüzünden neredeyse ihmal edilir. Ayrıca Pr-Fe exchange etkileşimi görece küçük değerdedir ve dahası doping konsantrasyonu ile oldukça zor değişir. Sonuç olarak, Pr-Pr ve Pr-Fe etkileşimleri Tc üzerin etkili değildir. İntermetalik bileşiklerde şu anlama gelir, Fe-Fe etkileşimleri baskındır ve manyetik davranışlar Fe-Fe alt örgüleri tarafından belirlenir. Fe manyetik momentlerinin doğası Fe-Fe atomları arasındaki mesafeye bağlıdır. 2,45Å'dan daha küçük mesafe için, exchange etkileşimi antiferromanyetik yönelimdedir, daha büyük mesafeler için ferromanyetik yönelimdedir (Cengiz ve diğerleri, 2021b). Yukarıda da bahsedildiği üzere, Cu içeriğinin artması ile birlikte birim hücre hacmindeki azalma yüzünden, Tc deki artış, sadece birim hücre hacmindeki artışa ve Fe-Fe atomları arasındaki mesafeye atfedilmez. Bu durumda Tc deki artış büyük ihtimalle, Fe-Fe atomları arasındaki ferromanyetik ve antiferromanyetik exchange etkileşimlerinin sonucudur. Rombohedral R_2Fe_{17} bileşiklerde, Fe(6c)-Fe(6c) bağ uzunluğu çok kısadır ve Fe(6c) atomları arasındaki etkileşim antiferromanyetikdir (Dan, Mukherjee, Mazumdar ve Ranganathan, 2019; M.S. Ben Kraiem ve diğerleri 2005). Mevcut durumda, katkılanan Cu atomları, büyük olasılıkla Fr (6c) atomları ile birlikte ikame edilmiştir ve sonuç olarak artan Cu içeriği ile birlikte iki Fe(6c) atomu arasındaki antiferromanyetik etkileşimin gücü azalmıştır. Bu durumda, 9d, 18f ve 18h kristalografik sitelerdeki ferromanyetik Fe-Fe exchange etkileşimi daha baskın hale gelir, Curie sıcaklığının yükselmesine neden olur.

Şekil 5.6'da $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ bileşiği M-H eğrisinden de anlaşılacağı üzere tipik bir ferromanyetik davranış göstermektedir. Curie sıcaklığının altında, manyetizasyon eğrileri keskince artmakta ve 1 T manyetik alan yakınında doyuma gitmektedir. Curie sıcaklığının üstünde, tipik bir paramanyetik durumun işareti olarak, uygulanan alanla birlikte manyetizasyon eğrileri yavaş yavaş artmaktadır.



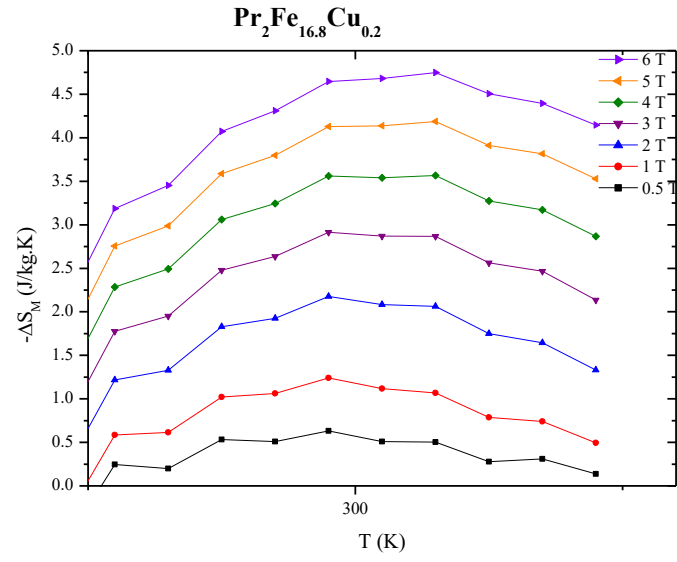
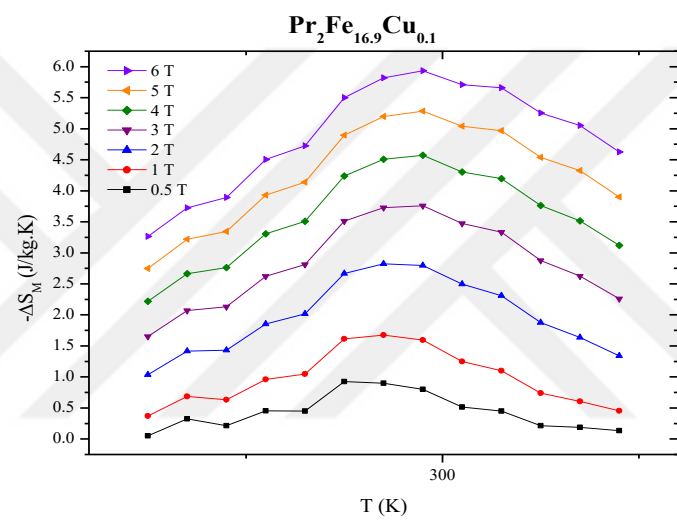
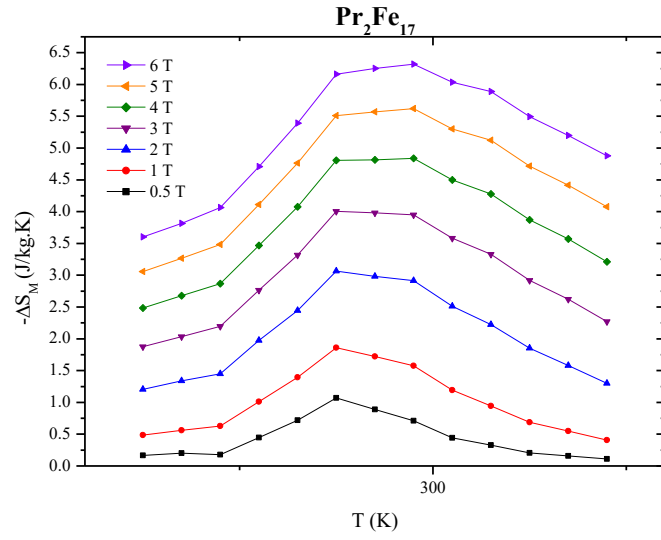
Şekil 5. 6: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($X=0, 0.1, 0.2$) numunesi için 6 tesla alana kadar M-H eğrileri (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

Cu eklenmiş örneklerin ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.9}\text{Cu}_{0.1}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.8}\text{Cu}_{0.2}$) manyetizasyon eğrileri de tipik ferromanyetik davranış göstermektedir (Cengiz ve diğerleri, 2021b). Fakat, doyum 1 T'den

daha düşük alanda elde edilir. Bu Cu eklemenin Fe ile ferromanyetik etkileşimleri artırdığı anlamına gelir. Maksimum manyetizasyon değeri, 6 T manyetik alanda ve 260 K'de manyetizasyon eğrisinden belirlenir. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ örnekleri için $x=0$ için 118.8 emu/g dan, $X=0.2$ için 134 emu/g'a yüklenmiştir. Manyetizasyon değerleri çizelge 5.1'de verilmiştir, sonuçlar alanyazın ile de uyumludur (Guertari ve diğerleri, 2014). $X=0.2$ için maksimum Cu konsantrasyon oranında $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ bileşiminde, manyetik seyrelmenin hakim olması beklenmiyor.

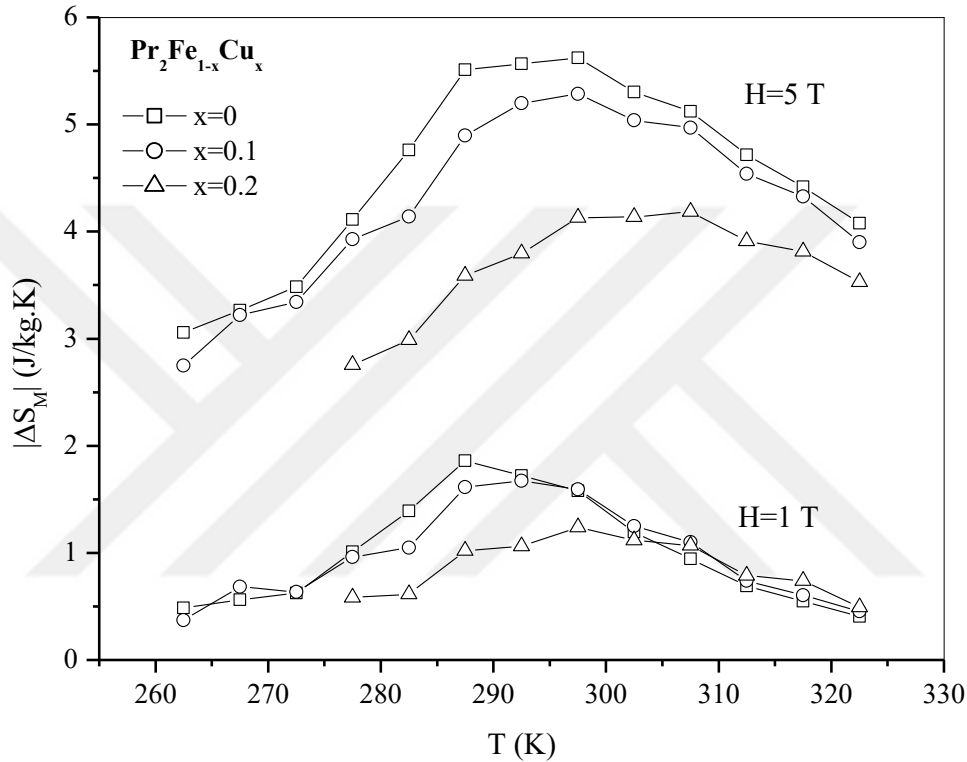
Şekil 5.7 den numunelerin manyetik entropi değişimine ve manyetokalorik özelliklerine bakacak olursak:





Şekil 5. 7: Farklı manyetik alanlarda Pr₂Fe_{17-x}Cu_x (x=0.1, 0.2) için manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

Şekil 5.7 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) numuneleri için farklı manyetik alanlardaki manyetik entropi değişimini göstermektedir. Tüm örneklerde geçiş sıcaklığı civarında $|\Delta S_m|$ 'nin bir pik değeri bulunmuştur. Pik değeri ve pik sıcaklığı artan manyetik alanla birlikte artmaktadır. Sonuçlar çizelge 5.1'de özetlenmiştir. En büyük manyetik entropi değişimi $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ örneği için 5 T manyetik alanda 5.63 J/kg.K olarak gözlenmiştir ve bu durumun alanyazın ile de uyumlu olduğu görülmüştür (Gueteri ve diğerleri, 2014; Zehani, Gueteri, Mliki ve Bessais, 2015; Zhong, Liu, Zeng, Gschneidner ve Pecharsky, 2014).



Şekil 5. 8: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ numunesinin, tüm konsantrasyonlarda ki 1 T'den 5 T alana kadar, manyetik entropi değişimi (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

Şekil 5.8'de, artan Cu içeriği ile $|\Delta S_m|$ nin pik değerinin azaldığı açıkça görülmektedir. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ bileşiği için çok benzer bir durum gözlenmiştir. Doyum manyetizasyonu yavaşça artarken $|\Delta S_m|$ azalmaktadır (Gueteri ve diğerleri, 2014). Manyetik entropinin maksimum değişimi, sadece doyum manyetizasyonuna bağlı olmayıp, aynı zamanda geçiş sıcaklığı civarında verilen bir manyetik alanda iki ardışık izotermal arasındaki $\Delta M_T(H)$ farka da bağlıdır. Bu $|\Delta S_m|$ 'nin yavaş yavaş azalmasını açıklayabilir, buna rağmen M_s , Al içeriği ile birlikte biraz artar. Yukarıda bahsedilen tartışmalara ek olarak Cu eklenmesi ile birlikte manyetik entropi değişimindeki azalma numune içinde manyetik inhomojenizasyonun varlığı yüzünden olabilir, geçiş sıcaklığında (manyetik entropi değişiminin değerini belirleyen anahtar parametreden biri olan) daha yavaş bir manyetik

geçişe neden olabilir. Yine de Cu eklenen örnekler için, $|\Delta S_m|$ 'nin değeri alanyazın ile kıyaslandığında daha ılımlıdır (Smith ve diğerleri, 2012; Tishin ve diğerleri, 2007). Cu eklenmesi ile birlikte manyetik entropi değerinin azalmasına rağmen, entropi değişiminin maksimumda kaldığı sıcaklık aralığı oldukça yüksektir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'den de açıkça görüleceği üzere, manyetik entropi değişimi $x=0,2$ Cu içeriği ile birlikte %25 civarında azalırken, yarı maksimumdaki sıcaklık aralığı sadece %5 civarında azalır. Bu büyük sıcaklık aralığı (ortalama 70K) manyetik soğutma uygulamaları için büyük bir avantajdır.

Manyetik soğutmada manyetokalorik etkinin pratik uygulamaları için sadece $|\Delta S_m|$ 'nin maksimum değeri değil aynı zamanda maksimum $|\Delta S_m|$ 'de sıcaklık aralığı da önemlidir. Bu sıcaklık aralığının büyüklüğü görece soğutma gücü (RCP) adı verilen kritik bir kriterin değerini belirler. RCP, bir termodinamik döngüdeki sıcak bir rezervuardan soğuk bir rezervuara transfer edilen ısı miktarını ölçer. Bu çalışmada, RCP maksimum entropi değişiminden direkt olarak ve yarı maksimum pikin ful genişliğinden hesaplanmıştır ($RCP=|\Delta S_m| \cdot \delta T_{FWHM}$).

Çizelge 5.1'de RCP değerleri $x=0, 0.1, 0.2$ listlenmiştir. $Pr_2Fe_{17-x}Cu_x$ için 5T manyetik alan değişiminde sırasıyla $x=0, 0.1, 0.2$ için RCP değerleri 404.8, 373.6 ve 288.3 J/k olarak belirlenmiştir. Cu eklenmesiyle birlikte görece düşük manyetik entropi değişimi göstermesine rağmen, RCP değerleri geniş manyetik entropi eğrileri yüzünden büyüktür. Üretilen numunelerin manyetokalorik özellikleri benzer bileşiklerinki ile kıyaslanabilir veya daha büyüktür. $Pr_2Fe_{17-x}Mn_x$ (Zhong, Liu, Zeng, Gschneidner ve Pecharsky, 2014) için ($\Delta S_m=5.15J/kg \cdot K$, $RCP=252J/kg$)dir. $Pr_2Fe_{17-x}Al_x$ için ($\Delta S_m=5.5-4.2 J/kg \cdot K$, $RCP=540-375J/kg$)'dir. $Pr_2Fe_{16}Si$ (Dan, Mukherjee, Mazumdar ve Ranganathan, 2019) için ($\Delta S_m=1.61 J/kg \cdot K$, $RCP = 87 J/kg$)'dir. Yeterince yüksek RCP değerleri ve manyetik entropi pikindeki büyük genişlik, manyetik soğutma uygulamaları için oldukça geniş bir sıcaklık aralığında operasyon izni verir. En önemli noktalardan biri, Fe atomlarının manyetik olarak zayıf ya da manyetik olmayan atomlarla yer değiştirmesi; manyeto volümü zayıflatarak, negatif termal genişleme katsayısının değerini azaltır, T_c 'nin artışı ile sonuçlanır. Bu durum T_c 'nin Cu katkıları ile ayarlanmasına imkan sağlar. Ek olarak, materyal üretiminde Cu ve Fe'nin kullanımı üretim maliyetini düşürme ve uygulama bakımından önemli avantaj sağlar.

Genellikle bu tarz geniş bir manyetik entropi değişimi (ΔS_m) ve görece büyük RCP değerleri materyalin ikinci düzen manyetik faz geçişi ile ilgilidir. Örneklerin faz geçişinin

doğası Landau teorisi kullanılarak araştırılmıştır. Manyetik serbest enerji $F(M,T)$, manyetizasyon gücündeki Landau genişlemesi olarak genişletilebilir;

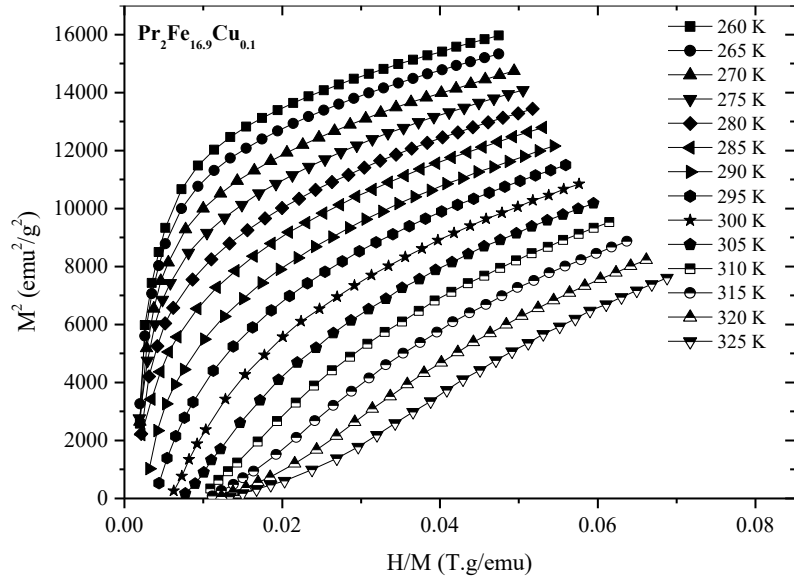
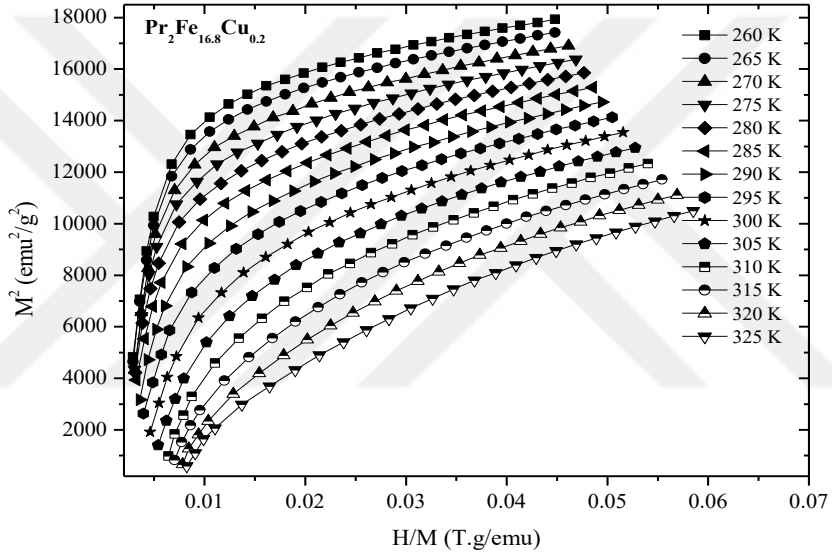
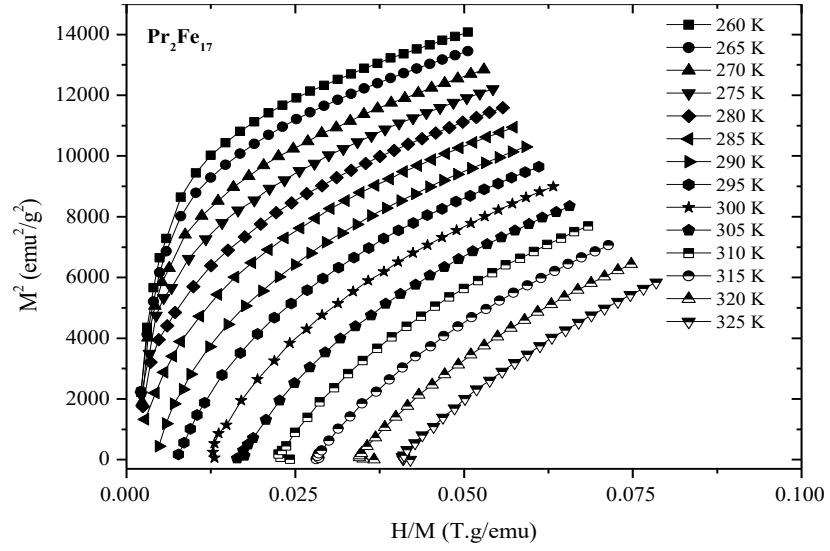
$$F(M, T) = \frac{C_1}{2}(T)M^2 + \frac{C_3}{4}(T)M^4 - MH$$

Burada $c_1(T)$ ve $c_3(T)$ Landau katsayıları olarak adlandırılır ve M^4 teriminin $c_3(T)$ işareti manyetik faz geçişinin tipini belirler. $c_3(T) < 0$ durumunda birinci düzen faz geçişi ve $c_3(T) > 0$ durumunda ikinci düzen faz geçişi beklenir. Denge durumunda $\frac{\partial F(M,T)}{\partial M} = 0$, elde ederiz

$$H = c_1(T)M + c_3(T)M^3$$

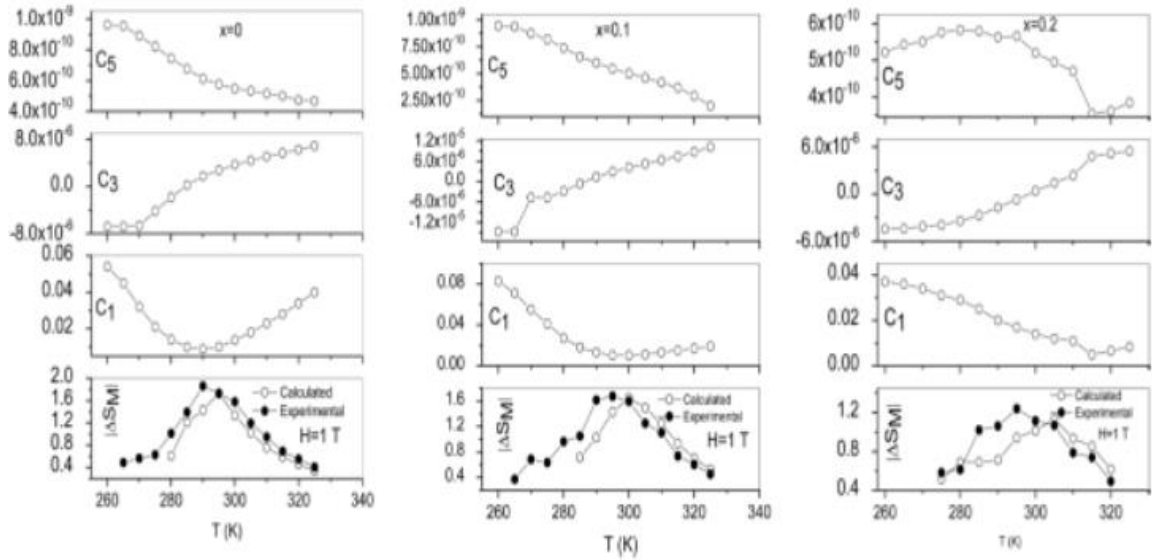
$$H/M = c_1(T) + c_3(T)M^2$$

Manyetik faz geçişinin doğasını daha iyi anlamak için, arrot plot adı verilen, M^2 'nin H/M 'ye karşı eğrilerine bakarız. Ortaya çıkan eğrilerin eğimi birinci düzen faz geçişi mi yoksa ikinci düzen faz geçişi mi olduğunu bize gösterir (Banerjee, 1964). Şekil 5.9'da tüm oranlarda numunelerin arrot plot eğrileri görülmektedir.



Şekil 5. 9: Pr₂Fe_{17-x}Cu_x (x = 0, 0.1, 0.2) numunelerinin, farklı sıcaklık varyasyonlarında arrot plot eğrileri (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

H/M in M^2 'ye eğrisi pozitif eğimde ise numune ikinci düzen manyetik faz geçişi göstermektedir. Eğri negatif eğim gösteriyorsa, birinci düzen manyetik faz geçişi göstermektedir. Şekil 5.9'dan da görüleceği üzere tüm oranlarda arrot plot eğrileri pozitif eğimdedir ve ikinci düzen manyetik faz geçişi göstermektedirler.



Şekil 5. 10: 1 T manyetik alanda $x = 0, 0.1$ ve 0.2 numunelerinin deneysel ve teorik manyetik entropi değişimi ve c_1 (T.g/emu), c_3 (T.g/emu) ve c_5 (T.g/emu) nun sıcaklığa bağlılığı (Cengiz ve diğerleri, 2021b).

Şekil 5.10'dan Landau katsayılarının sıcaklığa bağlılıkları görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere $c_3(T)$ 'nin değeri T_c 'de üç numune için de pozitiftir ve örneklerin manyetik faz geçişi ikinci düzendir.

Sıcaklıkla birlikte manyetik serbest enerjinin manyetik bölümünün diferansiyelinden, manyetik entropi değişimi elde edilir,

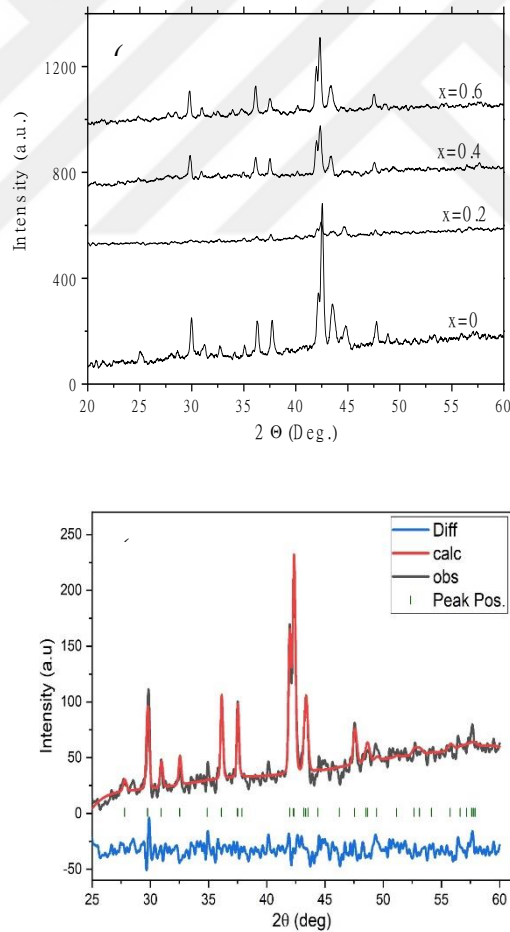
$$\Delta S_m(T, H) = -\frac{1}{2} \frac{\partial c_1}{\partial T} M^2 - \frac{1}{4} \frac{\partial c_3}{\partial T} M^4 - \frac{1}{6} \frac{\partial c_5}{\partial T} M^6$$

Şekil 5.10'da verilen $c_1(T)$, $c_3(T)$ ve $c_5(T)$ parametreleri ve yukarıdaki denklemden elde edilen onların türevleri, tüm stokiometrik oranlar için 1 T alanda manyetik entropi değişiminin teorik hesabını verir. Şekil 5.10 tüm oranlarda 1T alanda numunenin hesaplanmış ve deneysel manyetik entropi değişimini verir. Şekil 5.10'den de görüleceği üzere, Curie sıcaklığının üzerinde, üç örnek içinde deneysel ve teorik datalar uyum içindedir, $x = 0.2$ için düşük sıcaklıkta deneysel ve teorik data arasında küçük bir sapma

vardır. Alanyazında değerlendirildiği üzere, teorik ve deneysel datalar arasındaki uyum, manyetik malzemenin gerilmesi ve manyetizasyon arasındaki etkileşim olan manyetoelastik çiftlenimi gösterir ve manyetokalorik etkinin belirlenmesinde elektron etkileşimlerinin güçlü etkisi vardır (Das ve Dey, 2006; Venkatesh ve diğerleri, 2008). Öte yandan, $x=0,2$ örneği için teorik ve deneysel data arasındaki küçük fark gözlemlendiği zaman, manyetoelastik çiftlenim ve elektron etkileşiminin manyetik entropiye doğrudan katkıda bulunmadığı sonucuna varıldı. Deneysel ve teorik data arasındaki bu küçük fark genel olarak düşük sıcaklıklarda karışık fazların varlığına atfedilir (Cherif, Hlil, Ellouze, Elhalouani ve Obbade, 2014).

5.2. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ Numunesinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri

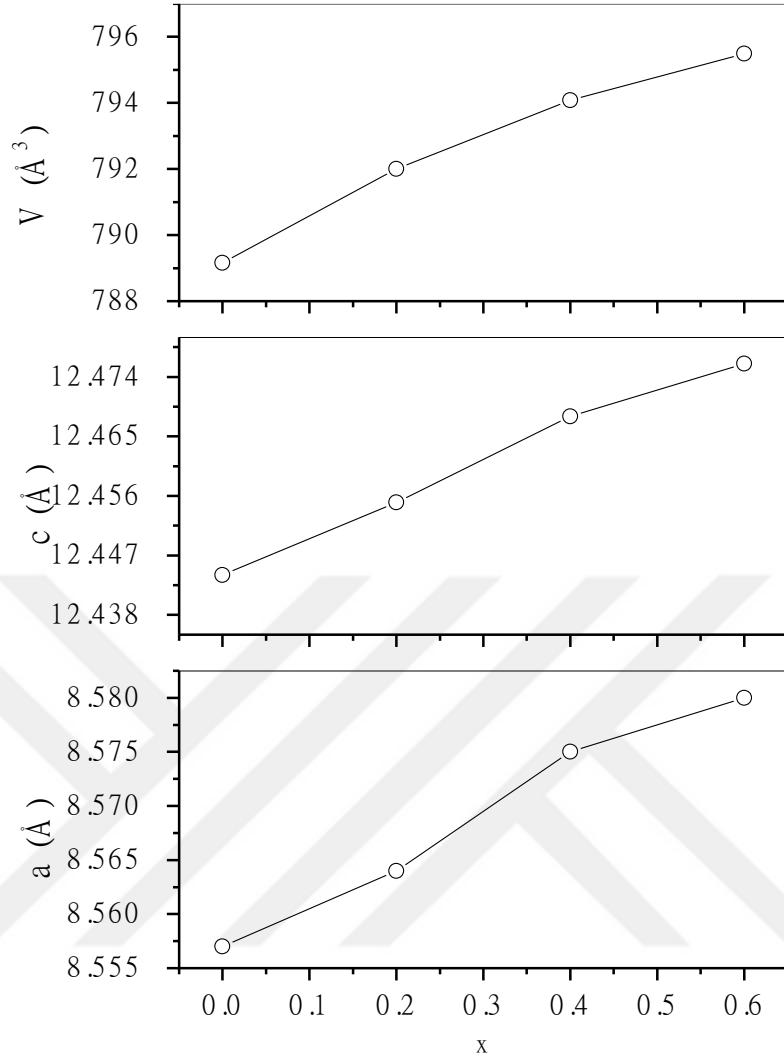
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin üretimi deneysel metotlar kısmında detaylı anlatılmıştır. Buna göre elde edilen numelerin tüm analizlerine ve hesaplamalarına bakacak olursak:



Şekil 5. 11: a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin X-ray kırınım deseni. b) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.6}\text{Ti}_{0.4}$ numunesi için Rietveld iyileştirme sonuçları.

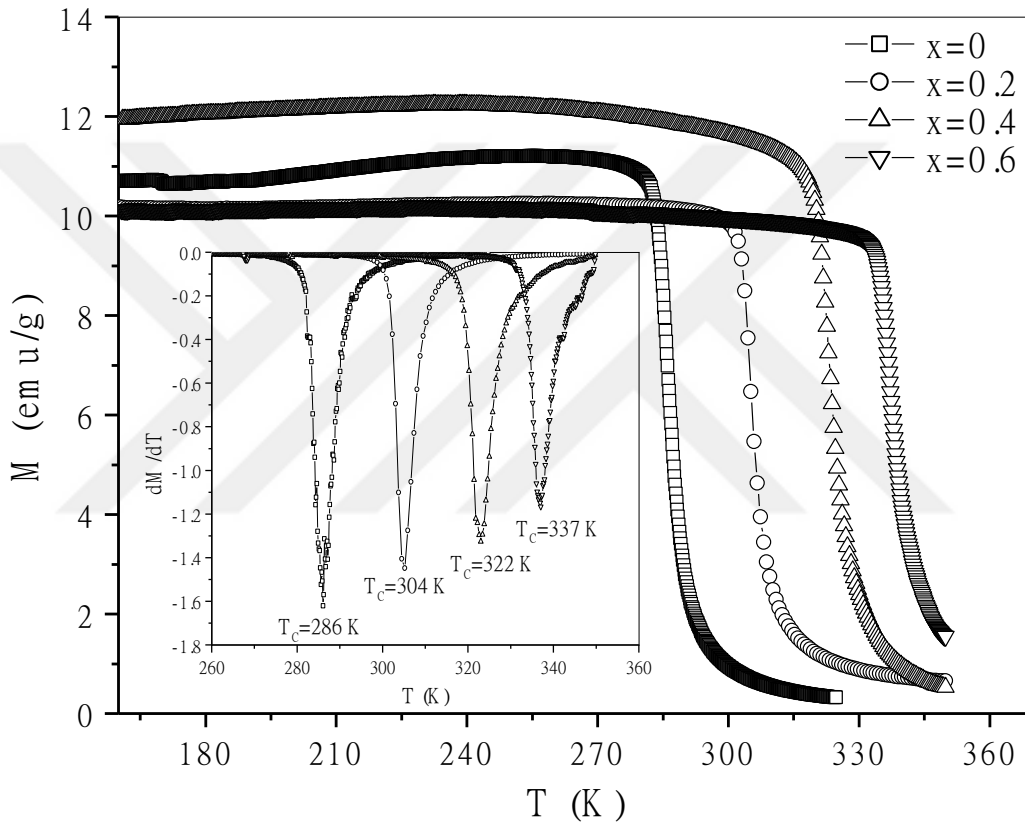
Şekil 5.11b’de siyah çizgiler deneysel olarak gözlemlenen veri noktalarını gösterir, kırmızı çizgi, Gsas-II yazılımı kullanılarak hesaplanan dataları gösterir, mavi çizgi hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen datalar arasındaki farkı göstermektedir. Dikey sütun Bragg yansımasını temsil eder. X-ray kırınımının Ritveld analizi tüm numunelerin R3m uzay grubu ile birlikte $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ yapısında, orijinal $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ fazında olduğunu göstermektedir.





Şekil 5. 12: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ bileşiklerinin, örgü parametrelerinin ve birim hücre hacminin konsantrasyona bağlılığı

Şekil 5.12'deki sonuçlardan da görüleceği üzere örgü parametreleri ve birim hücre hacmi, artan Ti oranı ile birlikte yükselmektedir. Ti (1.76 Å)'nın atom yarıçapı, karşılık gelen Fe (1.56 Å) atomik yarıçapından daha yüksek olduğundan, örgü parametrelerindeki ve birim hücre hacmindeki bu artış beklenen bir durumdur. Örgü parametrelerindeki ve birim hücre hacmindeki bu davranış alanyazın ile de uyumludur (Dahal, Ali, Mishra, ve Magnetochemistry, 2020; Platonov, Kuchin, Gaviko, Voronin ve Yakovleva, 2019; Xiong ve diğerleri, 2015). Sıcaklığa karşı manyetizasyonuna bakacak olursak:



Şekil 5. 13: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin 0.01 T alanda M-T ve dM/dT eğrisi.

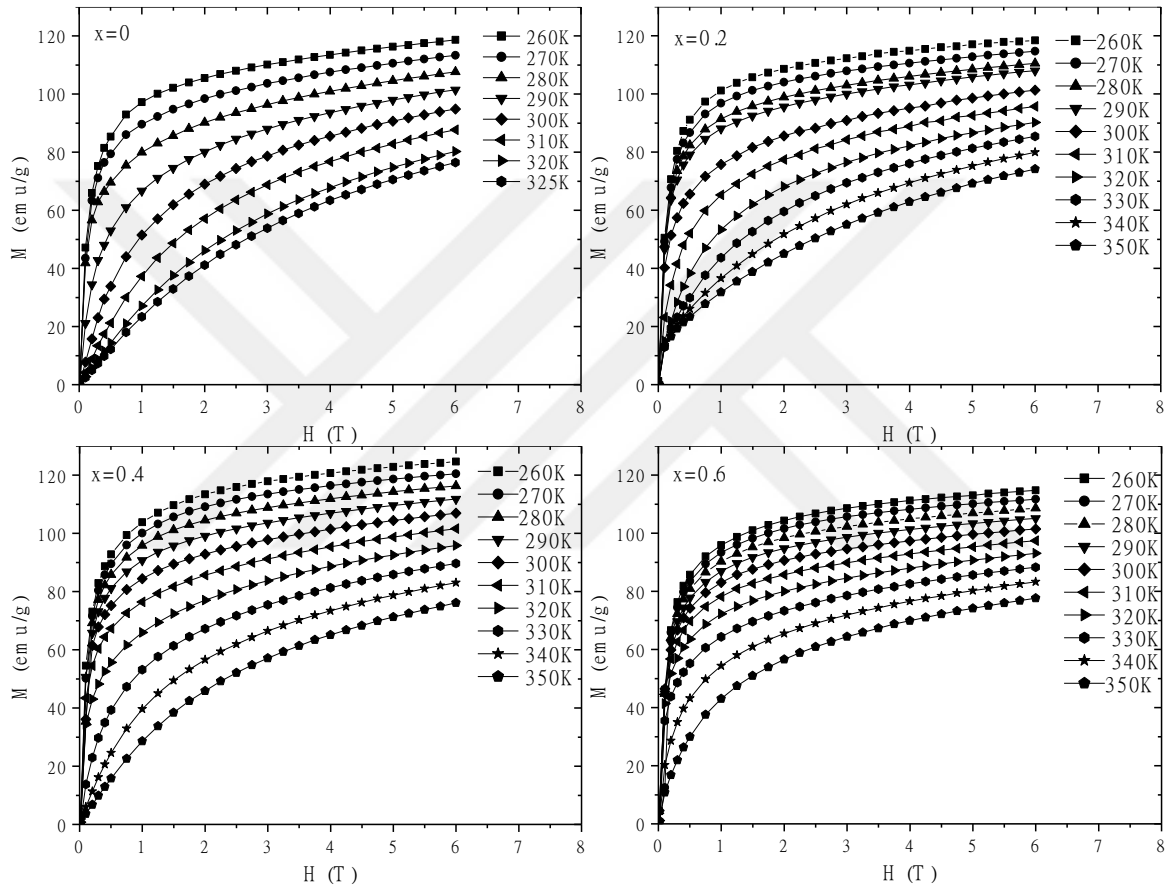
Görüldüğü üzere bütün numuneler paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş göstermektedir. Curie sıcaklığı, T_c , Şekil 5.1'in içine yerleştirilmiş resimde tanımlanmaktadır. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ numunesinde T_c değeri 286 K olarak bulunmuştur. Eklenen Ti içeriği için, x in artması ile birlikte T_c de yükselmiştir. T_c 'nin artan Ti içeriğine göre değişimi çizelge 5.2 de verilmiştir:

Çizelge 5. 2 : Örgü parametreleri , Curie sıcaklığı (T_c), manyetizasyon değeri (M) (T da ve 2 K), maksimum entropi değişimi ($|\Delta S_m|$), görelî soğutma gücü (RCP), 5 T’de yarımaksimum pik in ful genişliği (δT_{FWHM}) ve ortalama sıcaklıkta entropi değişimi (TEC) (10 K, 1 T)

x	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T _c (K)	M (emu/g)	\Delta S _m (J/kg.K)	\delta T _{FWHM} (K)	RCP (J/kg)	TEC (J/kg.K)
0	8.557	12.444	789.155	286	118.8	5.62	81.12	455.89	1.78
0.2	8.574	12.439	792.007	304	119.9	4.75	87.41	415.22	1.41
0.4	8.575	12.468	792.007	322	125.4	5.18	82.99	429.93	1.56
0.6	8.580	12.476	794.083	337	115.4	4.28	84.71	362.59	1.25

Yukarıdaki tablodan da görüleceği üzere, T_c , $x = 0$ için 286 K’den, $x = 0.6$ için 337 K’ye yükselmektedir. Artan Ti içeriği ile birlikte T_c ’deki yükselme durumunun alanyazın ile de uyumlu olduğu görülmüştür (Hao, 2002.; Xiong ve diğerleri, 2015; Zehani, Guetari, Mliki ve Bessais, 2015). Bu durumu genel olarak, intermetalik Pr_2Fe_{17} bileşiklerinde, Fe atomları arasındaki, pozitif ve negatif exchange etkileşimleri arasındaki yarış tarafından belirlenir (Cengiz ve diğerleri, 2021; Xiong ve diğerleri, 2015). Curie sıcaklığının değeri ferromanyetik exchange etkileşimlerinin gücü tarafından belirlenir ve ferromanyetik etkileşimlerin gücü Fe-Fe atomları arasındaki mesafe ile yakından ilgilidir. Bu tarz intermetalik bileşiklerde (Pr_2Fe_{17}), manyetik etkileşimler, sonuç olarak Curie sıcaklığı, farklı exchange etkileşimleri tarafından belirlenir. Pr-Pr (4f-4f) exchange etkileşimi nadir toprak alt örgüleri manyetik momentleri arasındadır, Pr-Fe (4f-3d) exchange etkileşimi nadir toprak alt örgüsü ve manyetik Fe alt örgüsünün manyetik momentleri arasındadır, Fe-Fe (3d-3d) exchange etkileşimi manyetik demir momentlerinin arasındadır (Gueteri ve diğerleri, 2014). Pr-Pr etkileşimleri elektronların lokalize karakteri yüzünden neredeyse ihmal edilir. Pr-Fe exchange etkileşimi görece çok küçük değerdedir ve eklenti konsantrasyonu ile birlikte çok zor değişir. Sonuç olarak, Pr-Pr ve Pr-Fe etkileşimleri T_c üzerine etkili olmadığı çıkarımı yapılabilir. Bu Fe-Fe etkileşimlerinin manyetik davranışın belirlenmesinde baskın olduğu anlamına gelir. Fe manyetik momentlerinin doğası Fe-Fe atomları arasındaki mesafeye bağlıdır. 2,45Å’dan daha küçük mesafe için, exchange etkileşimi antiferromanyetik

yönelimdedir, daha büyük mesafeler için ferromanyetik yönelimdedir (Cengiz ve diğerleri, 2021). Mevcut $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ numunesinde, Ti eklenmesi ile birlikte T_c 'nin artışı birim hücre hacmindeki genişleme yüzündendir. Yukarıda tartışıldığı üzere, Ti eklenmesi ile birlikte birim hücre hacmindeki artış, Fe-Fe atomları arasındaki mesafenin artmasına neden olmuş olabilir. Kritik mesafenin üzerinde (2.45 Å), bazı antiferromanyetik exchange etkileşimleri, ferromanyetik etkileşimlere dönüşür ve T_c 'nin artmasına neden olur. Bu durum, artan Ti içeriği ile birlikte yükselen T_c için, manyetovolum etkiye atfedilebilir.

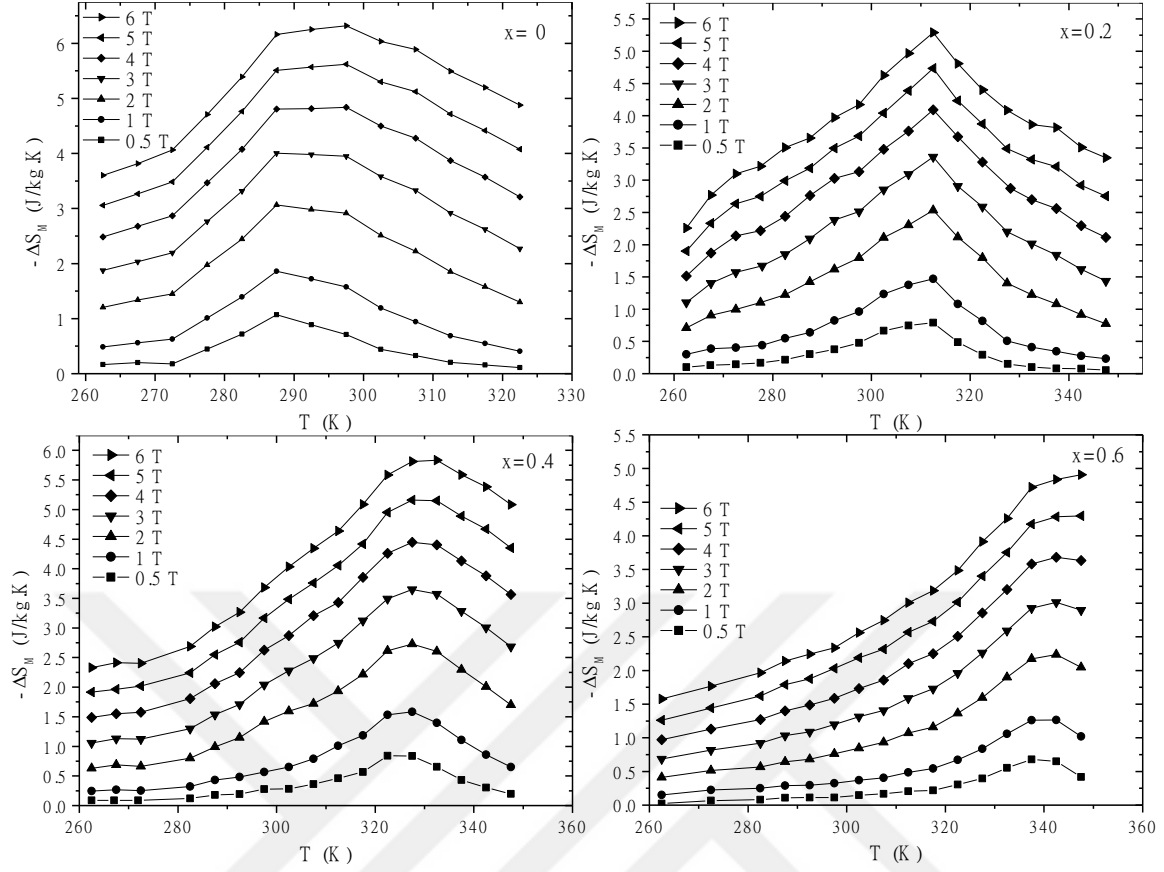


Şekil 5. 14: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) numunesinin 6 T alanda M-H eğrileri.

Şekil 5.14 ten de görüleceği üzere $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ bileşiği tipik bir ferromanyetik davranış göstermektedir. T_c değerinin altında, manyetizasyon eğrisi hızla artarak 1 T yakınında neredeyse doyuma ulaşmaktadır. T_c üzerinde, manyetizasyon eğrisi tipik bir paramanyetik durumun işareti olarak, uygulanan alan ile birlikte yavaşça artmaktadır. Ti eklenen numunelerin manyetizasyon eğrileri ($x=0.2, 0.4$ ve 0.6) tipik ferromanyetik davranış sergilemektedir. Fakat doyuma, 1 T manyetik alandan daha düşük değerde ulaşılmaktadır. Ti eklemek, Fe in ferromanyetik etkileşimlerinin artmasına neden olur. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ örnekleri

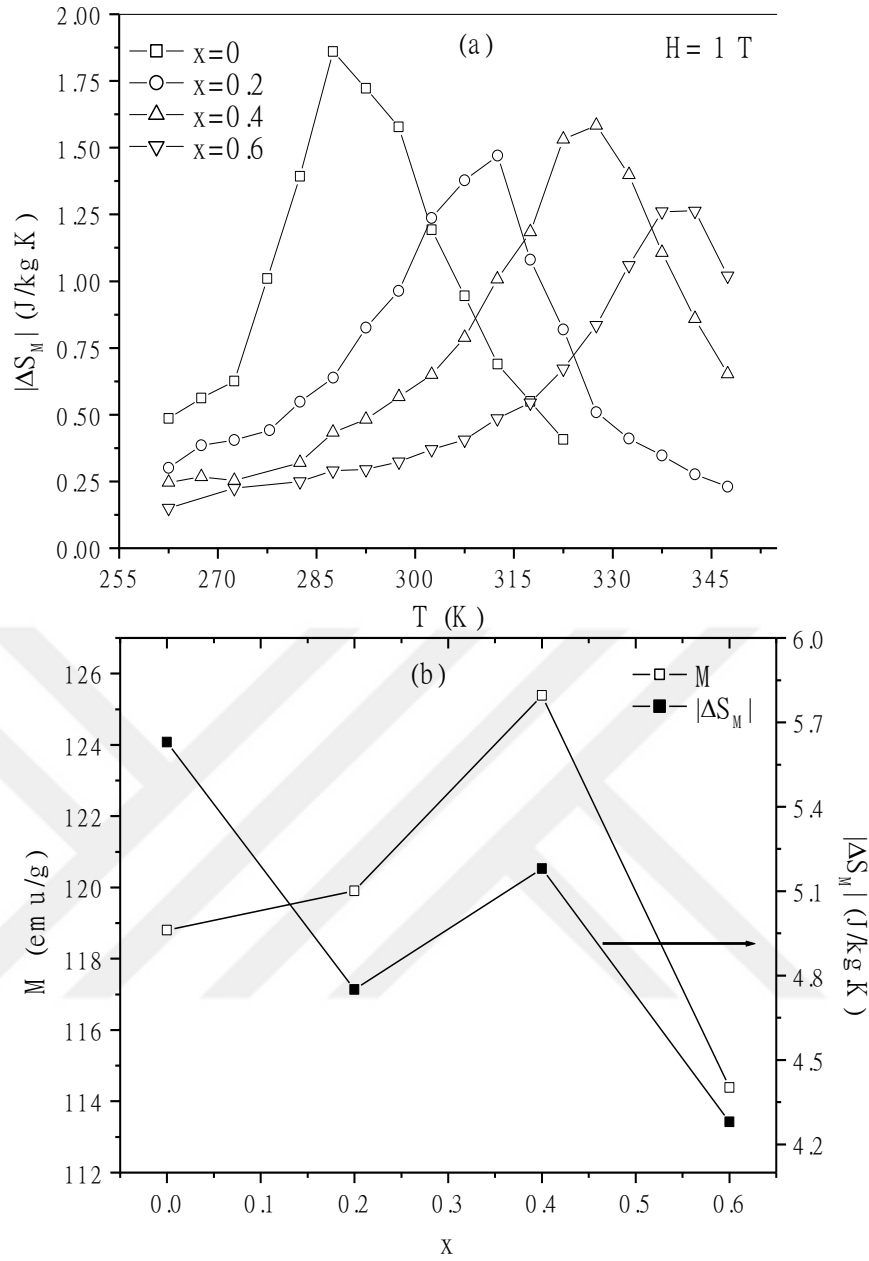
için maksimum manyetizasyon, 260 K'de 6 T manyetik alanda manyetizasyon eğrilerinden belirlenir. Eğrilerden $x=0$ için maksimum değer 118.8 emu/g'den $x=0.4$ için 125.4 emu/g'a yükselmiştir ve $x=0.6$ için 116.4 emu/g azalmıştır. Belirlenen manyetizasyon değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Artan Ti içeriği ile birlikte maksimum manyetizasyon değerinin varyasyonu $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ (Gueteri ve diğerleri, 2014) ve $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ (Al-Omari, Radzyner, Yeshurun, Jaswal ve Sellmyer, 2000) alanyazın ile de uyumludur. Al eklenmiş numunelerin manyetizasyon değeri genellikle eklenen elementin neden olduğu manyetik seyrelme ve birim hücre hacminin genişlemesinin neden olduğu manyetovolum etkisinin arasındaki yarıştan kaynaklanır (Gueteri ve diğerleri, 2014). Düşük konsantrasyonda, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ bileşiğinde T_c 'nin ve manyetizasyonun değerinin yükselmesinde manyetovolum etki daha baskındır ve sorumludur. Yüksek Al içeriğinde ($x > 0.75$) manyetizasyonun azalması manyetik seyrelmeye atfedilebilir (Gueteri ve diğerleri, 2014). Tüm Al eklenen numunelerden de görüleceği üzere manyetik seyrelme etkisi yüksek ekleme oranlarında ($x > 0.75$) baskın hale gelir. Mevcut durumda, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ bileşiğinde $x>0.4$ oranı için maksimum manyetizasyon değerindeki azalma görece düşük ekleme oranı yüzünden manyetik seyrelmeye etkisine atfedilemez. Artan M içeriği ile $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Ti, V, Cr, Zr, Nb}$) bileşiklerindeki doyum manyetizasyonundaki (M_s) azalma Fe ve M atomlarının d-elektronları arasındaki doğrudan hibridizasyonun artması ile açıklanabilir (Platonov, Kuchin, Gaviko, Voronin ve Yakovleva, 2019). $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ bileşiklerinde $x > 0.4$ için maksimum manyetizasyon değerinin azalması, yukarıda tartışıldığı üzere Fe ve Ti atomları arasındaki doğrudan hibridizasyonun artmasına atfedilebilir.

Manyetokalorik etki ile alakalı manyetik entropi değişimi, Şekil 5.14 izotermal manyetizasyon eğrilerinden elde edilebilir. Elde edilişi ile ilgili metotlardan önceki bölümlerde bahsedilmiştir. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için manyetik alan varyasyonlarında manyetik entropi değişimine şekil 5.15 te bakacak olursak:



Şekil 5. 15: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için manyetik entropi değişimi eğrileri

Tüm örneklerde $|\Delta S_m|$ nin bir pik değeri geçiş sıcaklığı civarında bulunmuştur. Pik değeri ve pik sıcaklığı artan manyetik alanla birlikte yükselmektedir. Sonuçlar çizelge 5.2’de özetlenmiştir. Geniş bir manyetik entropi değişimi $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ numunesi için 5 T manyetik alan değişiminde 5.63 J/kg.K olarak gözlemlenmiştir ve $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ numunesi için $|\Delta S_m|$ nin değerinin literature ile uyum içinde olduğu görülmüştür (Guetari ve diğerleri, 2014; Pecharsky ve Gschneidner, 1997; Zhong, Liu, Zeng, Gschneidner ve Pecharsky, 2014).

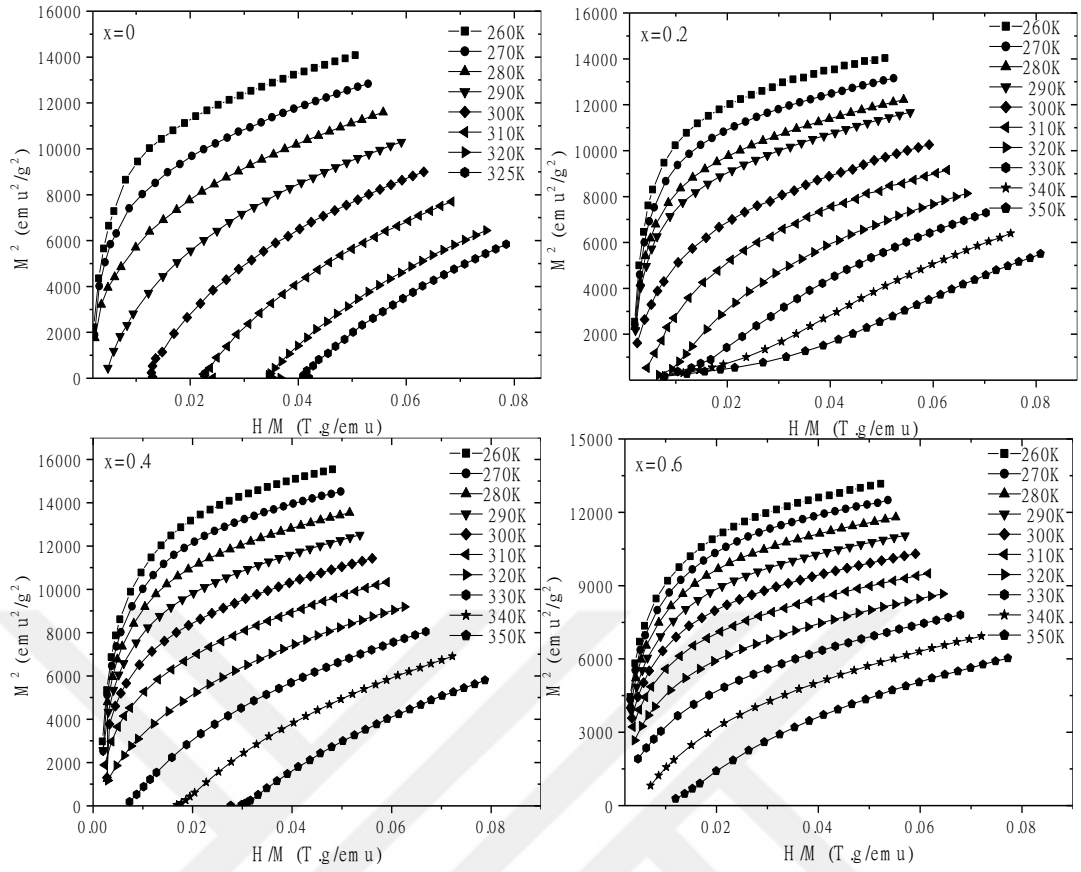


Şekil 5. 16: (a) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için 1 T alanda manyetik entropi değişimi. (b) $|\Delta S_M|$ nin maksimum değerinin ve manyetizasyonun konsantrasyona bağımlılığı.

Artan Ti içeriği ile birlikte $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ bileşiğinde entropisinin maksimum değeri azalma eğilimindedir, $x=0$ için $.3$ J/kg.K iken $x=0.6$ için 4.28 J/kg.K değerindedir. Şekil 5.16 (b)'den de görüleceği üzere $x > 0.2$ için $|\Delta S_M|$ ve manyetizasyon aynı davranış eğilimindedir. Ancak $x < 0.2$, için Ti içeriği ile birlikte manyetizasyon artarken, $|\Delta S_M|$ önemli bir azalma göstermektedir. benzer davranış alanyazında da görülmüştür (Gueteri ve diğerleri, 2014). Manyetik entropinin maksimum değişimi, $|\Delta S_M|$, sadece doyum manyetizasyonuna bağlıdır, M_s , fakat aynı zamanda geçiş sıcaklığı etrafındaki belirli bir manyetik alanda iki izoterm

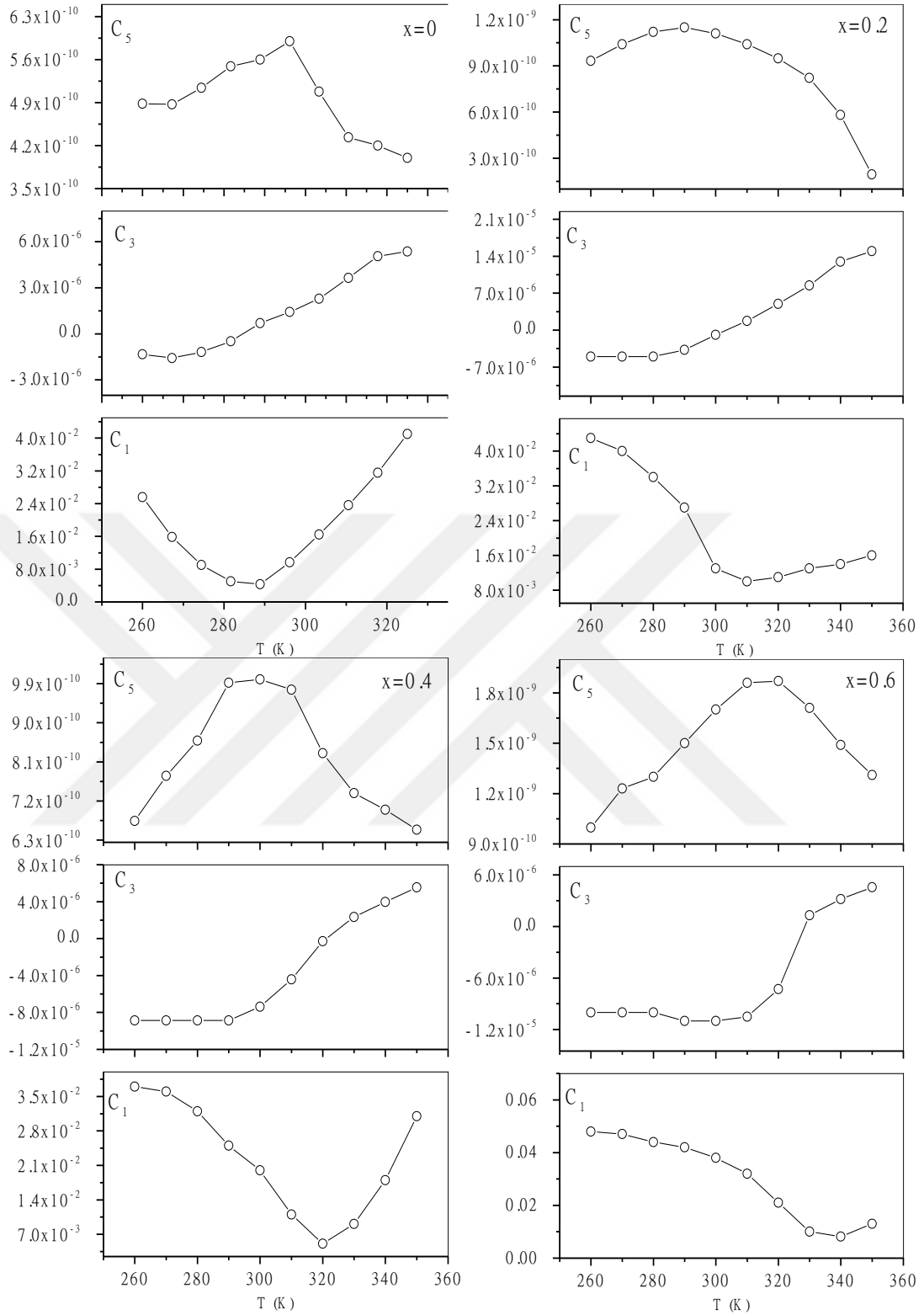
arasındaki $\Delta M_T(H)$ farkına da bağlıdır Al içeriği ile birlikte M_s nin yükselmesine rağmen $|\Delta S_m|$ deki azalma bu şekilde açıklanabilir. Düşük konsantrasyonda manyetizasyonun değerindeki artışa rağmen entropideki azalma, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ numunesindeki benzer açıklama ile açıklanabilir (Gueteri ve diğerleri, 2014)

Manyetik soğutmada manyetokalorik etkinin pratik uygulamaları için, sadece $|\Delta S_m|$ nin maksimum değeri değil aynı zamanda $|\Delta S_m|$ nin sıcaklık aralığıda önemlidir. Bu sıcaklık aralığının büyüklüğü, daha önceden değinildiği üzere, görelî soğutma gücünün (RCP) değerini belirler. Tablo 5.2’de RCP değerleri listelenmiştir. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ için RCP değerleri 5 T alanda sırasıyla $x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6 için 455.89, 415.22, 429.9, 362.9 K/kg olarak belirlenmiştir. Ti eklenen örneklerin manyetik entropi değişimi ılımlı seviyede olmasına rağmen, RCP değerleri manyetik entropi eğrilerindeki genişlemeden ötürü büyük değerdedir. Bu durum alanyazındaki sonuçlar ile de uyuşmaktadır (Cengiz ve diğerleri, 2021; Gueteri ve diğerleri, 2014; Pospíšil, Vejpravová, Nižňanský ve Sechovský, 2007; Zhong, Liu, Zeng, Gschneidner ve Pecharsky, 2014). $\text{Pr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x$ bileşiklerinin yüksek RCP değerleri büyük olasılıkla yüksek δT_{FWHM} ’den kaynaklanmaktadır ve genellikle ikinci düzen faz geçişi ile ilgilidir. Faz geçişleri için arrot plot eğrilerine şekil 5.17 de bakacak olursak:



Şekil 5. 17: Pr₂Fe_{17-x}Ti_x (x = 0, 0.2, 0.4 ve 0.6) bileşiği için Arrot Plot eğrileri

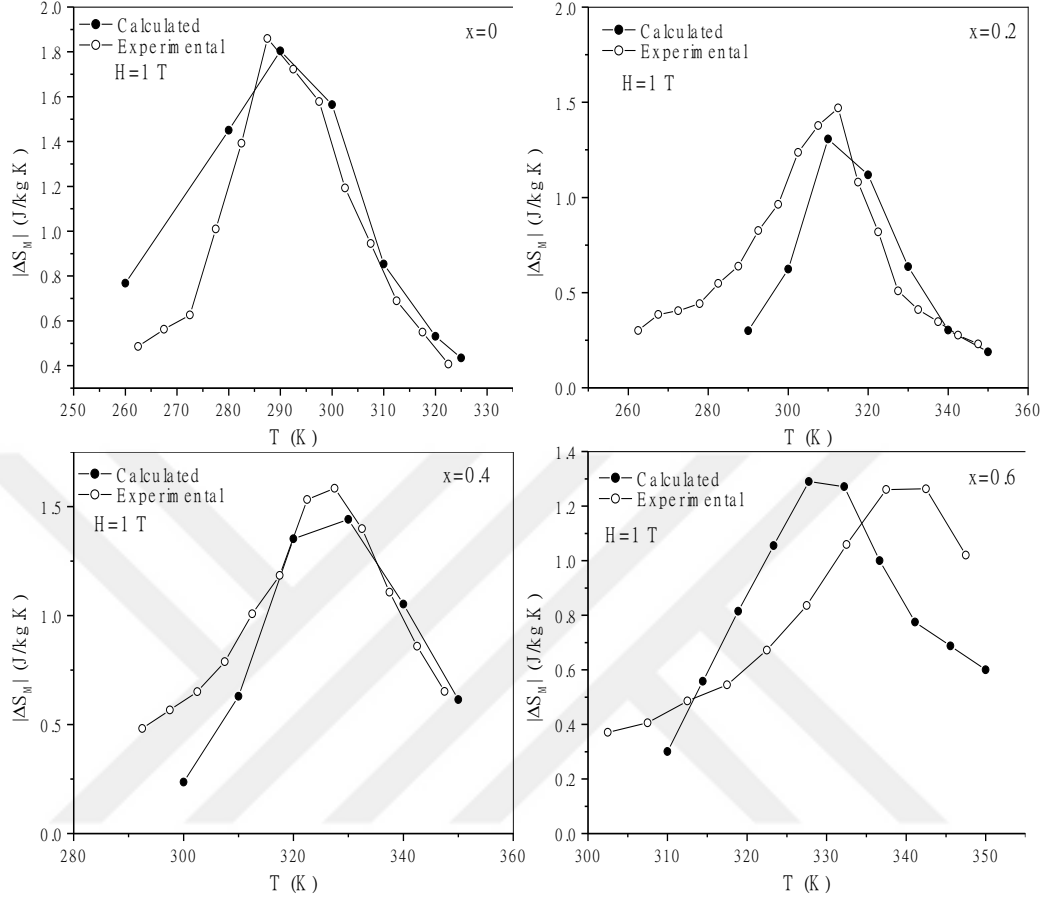
Şekil 5.17’de görülen tüm örneklerin eğrileri ikinci düzen faz geçişini doğrulayan pozitif eğim göstermektedir. Faz geçişini daha detaylı inceleyebilmek önceki bölümlerde anlatılan için Landau teorisine başvuracak olursak;



Şekil 5. 18: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) bileşiği için $c_1(\text{T.g}/\text{emu})$, $c_3(\text{T.g}^3/\text{emu}^3)$ ve $c_5(\text{T.g}^5/\text{emu}^5)$ katsayılarının sıcaklığa bağlı eğrileri.

Şekil 5.18'den de anlaşılacağı üzere, T_c 'de $c_3(T)$ 'nin değeri tüm örnekler için pozitifdir ve bu durum ikinci düzen faz geçişini işaret etmektedir.

Şekil 5. 19 görüleceği üzere $x=0, 0.2$ ve 0.4 oranları için deneysel ve teorik sonuçlar arasında uyum vardır.

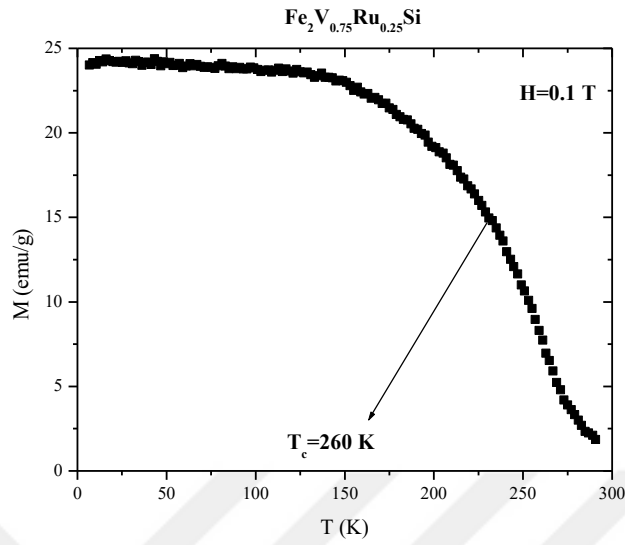


Şekil 5. 19: 1 T manyetik alanda $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşiği için hesaplanan ve deneysel manyetik entropi değişim eğrileri.

$x=0.6$ numunesi için deneysel ve teorik sonuç arasında küçük bir fark ortaya çıkmaktadır. Alanyazında değerlendirildiği üzere, teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki bu duruma manyetik materyalin gerilmesi ve manyetizasyonunun arasındaki etkileşim olan manyetoelastik çiftlenim neden olmaktadır ve elektron etkileşimleri manyetokalorik etkinin belirlenmesinde çok güçlü etkiye sahiptir (Das ve Dey, 2006). Manyetoelastik çiftlenim ve elektron etkileşimlerinin manyetik entropiye doğrudan katkısı olmadığı şeklinde değerlendirilebilir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki bu küçük fark genel olarak özellikle düşük sıcaklıklarda karışık fazların varlığına atfedilebilir (Cherif, Hlil, Ellouze, Elhalouani ve Obbade, 2014).

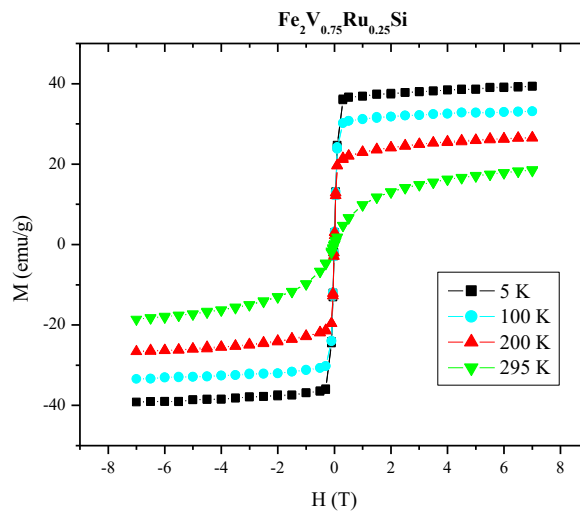
Yine bir diğer sette ark eritme metodu ile hazırlanan ve 3 gün 800 santigrad derecede ısı işleme tabi tutulup ani soğutma ile elde edilen, yapısal ve manyetik özellikleri önceki

bölümlerde ele alınan $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin manyetik ve manyetokalorik sonuçları aşağıda yer almaktadır.



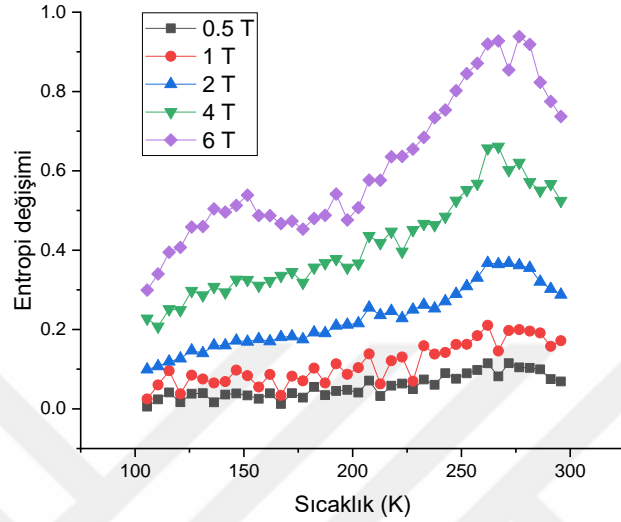
Şekil 5. 20: $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin M-T eğrisi.

T_c sıcaklığı alanyazın ile uyumlu olduğu görülmektedir (Luo, Li, Sun, Liu ve Liang, 2020). Ferromagnetik- paramagnetik faz geçişi 0.1 T manyetik alanda 260 K olarak gözlenmektedir Şekil 5.21 de $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin ± 6 T manyetik alan değişimi altında alınan M-H eğrileri verilmektedir. Bu eğrilere göre numunenin doyum manyetizasyonu 39.4 emu/g olarak ölçülmüştür. Yine eğrilere göre ferromagnetik-paramagnetik faz geçişi izlenebilmektedir.



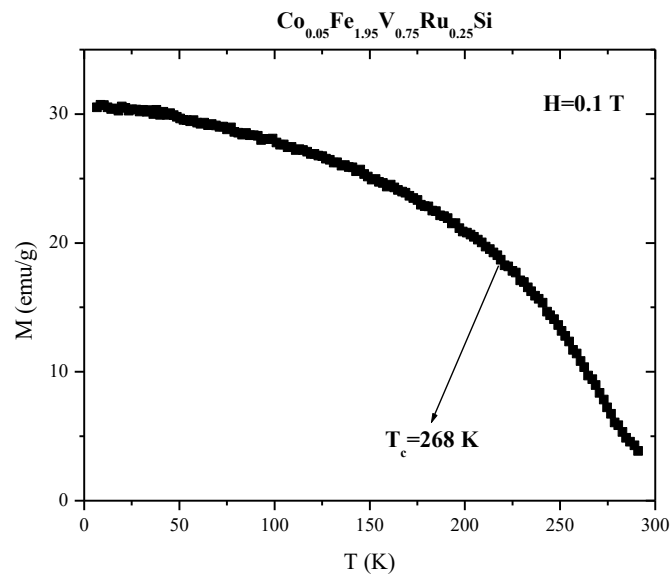
Şekil 5. 21: $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin M-H eğrileri.

Şekil 5.22 de numuneye ait manyetik entropi değişimi gözlenmektedir. Manyetik entropi değişimleri Curie sıcaklığı civarında bir maksimum vermektedir. 1 T 'lık manyetik alan değişimi altında ölçülen maksimum manyetik entropi değişimi 1 J/kg. K olarak ölçülmüştür.



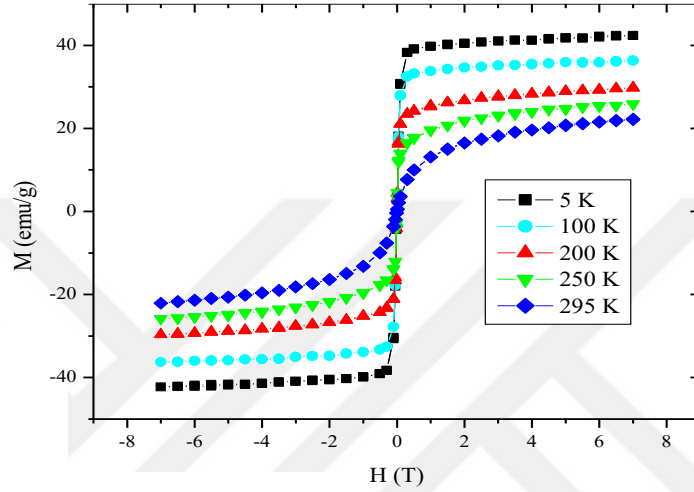
Şekil 5. 22: $\text{Fe}_2\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin Manyetik entropi değişimi

Diğer sette hazırlanan $\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesine ait hesaplamalar aşağıda yer almaktadır.



Şekil 5. 23: $\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin M-T eğrisi

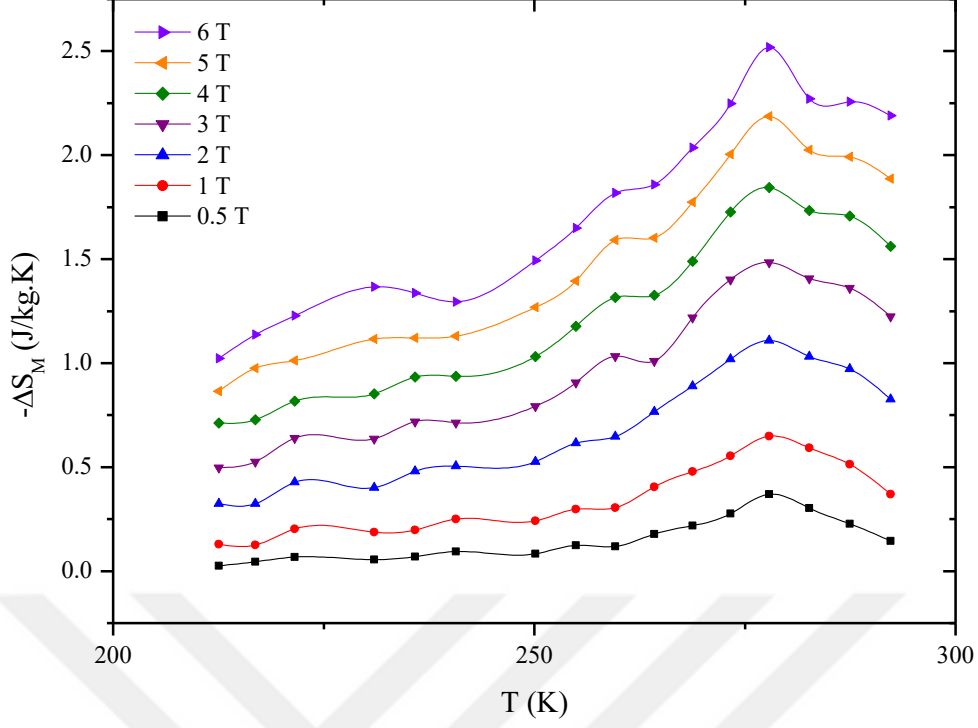
Şekilden de görüleceği üzere ferromanyetik-paramanyetik geçiş sıcaklığı 0.1 T manyetik alan altında 268 K olarak ölçülmüştür. Şekil 5.24 ten $\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin ± 6 T manyetik alan değişimi altında alınan M-H eğrileri verilmektedir. Bu eğrilere göre numunenin doyum manyetizasyonu 42.3 emu/g olarak ölçülmüştür. Yine eğrilerden ferromanyetik-paramanyetik faz geçişi izlenebilmektedir.



Şekil 5. 24: $\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{V}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Si}$ numunesinin M-H eğrileri

Hazırlanan $\text{MnCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$ numunesinin. ferromanyetik-paramanyetik geçiş sıcaklığı 0.1 T manyetik alan altında 275 K olarak ölçülmüştür. $\text{MnCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$ numunesinin ± 6 T manyetik alan değişimi altında alınan M-H eğrilerine göre numunenin doyum manyetizasyonu 72.3 emu/g olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.25 te $\text{MnCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$ numunesinin. manyetik entropi değişimleri curie sıcaklığı civarında bir maksimum vermektedir. 1 T 'lık manyetik alan değişimi altında ölçülen maksimum manyetik entropi değişimi 2.5 J/kg. K olarak ölçülmüştür.



Şekil 5. 25: MnCo_{0.85}Fe_{0.15}Ge numunesinin manyetik entropi değişimleri

Hesaplamalardan da görüleceği üzere bu tür Heusler alaşımlar düşük manyetokalorik etki göstermişti, buna karşın ucuz üretim maliyetleri açısından manyetokalorik etki çalışmaları açısından ilgi odağı olmayı sürdürmektedirler.

5.3. Değerlendirme ve Yorumlar

Bu çalışmada, Cu eklenmiş $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) ve Ti eklenmiş $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ ve 0.6) bileşikleri ark eritme metodu ile hazırlanmıştır. SEM analizleri, örneklerin $0.5\mu\text{m}$ 'den $4\mu\text{m}$ 'ye kadar güçlü bağ yapmış micron ölçekli parçacıkların düzensiz şekillerinden oluşmuştur. EDX analizleri tüm örneklerin tek fazda olduğunu göstermektedir. Tüm örnekler ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş göstermiştir. Cu eklenen numuneler için Curie sıcaklığı sırası ile ($x = 0, 0.1, 0.2$), 286, 289 ve 303 K'dir. Ti eklenen numuneler için ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) Curie sıcaklığı sırası ile 286, 304, 322, 337 K olarak belirlenmiştir. T_c 'deki bu artış örneklerdeki Cu ve Ti içeriğindeki artış ile birlikte birim hücre hacmindeki artışa atfedilmektedir. Cu eklenen numuneler için maksimum entropi değişimi, ($x = 0, 0.1, 0.2$), sırası ile 5.63, 5.28 ve 4.21 J/kg.K, RCP ise 404.8, 373.6, 288.3 (J/kg) olarak belirlenmiştir. Ti eklenen numuneler için maksimum entropi değişimi, ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$), sırası ile 5.62, 4.75, 5.18, 4.28 (J/kg.K), RCP ise 455.89, 415.22, 429.93, 362.59 (J/kg) olarak belirlenmiştir. Arrot plot eğrileri ve Landau analizi tüm örneklerin ikinci düzen faz geçişinde olduğunu göstermektedir. Geniş bir sıcaklık aralığında görece geniş manyetik entropi pikleri, büyük RCP değerleri, oda sıcaklığına yakın değerlerde çalışma imkanı, görece düşük üretim maliyetleri yüzünden bu tür intermetalik bileşikler manyetik soğutma için potansiyel adaydırlar.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1.Çalışmanın Uygulama Alanı

Yapılan çalışmalar manyetik soğutma sisteminin gelecek vaad ettiğini ortaya koymaktadır. Öyle ki alanyazında yapılan araştırmaların mühendislik ve teknoloji alanındaki geliştirme uygulamalarına temel oluşturması açısından sayıca varlığı öne sürülen ifadeyi desteklemektedir. Çünkü ticari kullanım kaygısı taşıyan bu sistemlerde üstün verimlilik, dayanıklılık ve ekonomiklik önemlidir. Tüm bu hususlar birlikte düşünüldüğünde, uygulama alanı açısından bazı sınırlılıkları ve faydalarının olduğu belirtilmelidir. Özellikle yüksek verim değerinin yüksek manyetik alan gerektirmesi düşünüldüğünde; ev uygulamaları ve insan sağlığı açısından bir risk oluşturmaktadır.

Manyetokalorik soğutma-ısıtma sistemlerindeki ısı pompası geçmişten günümüze gelen yaygın buhar sıkıştırırmalı bir ısı pompasından oldukça farklıdır. Bu ısı pompası buhar sıkıştırırmalı ısı pompası çevrimi ile karşılaştırıldığında oldukça fazla yenilik ve farklılık içermektedir. Manyetokalorik ısıtma manyetokalorik etki üzerine kurulu bir ısıtma şeklidir. Farklı manyetokalarik metalik malzemelerin ve alaşımların bir manyetik alana maruz bırakılmaları sonucunda ortaya çıkan manyetokalorik etki de;güçlü bir manyetik alana maruz kalan malzemelerin yapısındaki elektronların diziliminin değişime zorlanması sonucunda bir ısı açığa çıkmaktadır. Sistemin tersine çalışmasının sağlanması ile de manyetokalorik soğutma söz konusu olmaktadır. Diğer buhar sıkıştırırmalı ısı pompası çevrimi ile karşılaştırıldığında çevreyi kirleten soğutucu bir akışkanın söz konusu değildir. Ayrıca çevreci bir teknoloji olması ve basınçlı bir gazın bulunmaması da sahip olduğu farklılıklar arasındadır. Son olarak, manyetokalorik soğutma konvansiyonel soğutuculardan daha verimli ve sera gazı etkisi olmayan basit bir soğutma sistemidir.

Yapılan çalışmalarda elektormanyaetik alan çalışmaları sıcaklık farkı ile ısıtma açısından düşük dış ortam sıcaklıklarında bataryadan çekilen güç ihtiyacına oldukça fazla gereksinim duyulduğu ve cop değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum elektrikli araç uygulamaları açısından olumsuzluk arz etmektedir ki enerji tüketimi elektrikli araç uygulamaları için oldukça önemli bir kriterdir. Bununla birlikte manyetokalorik malzemenin seçimi,ısıl yönetimi, ısı değiştiricilerinin tasarımı ve yüksek bir manyetik alan gibi hususlara duyulan ihtiyaç da manyetokalorik etki konusunda gerçekleştirilen uygulamalarda karşılaşılan zorluklar olarak göze çarpmaktadır. Belli stokiometrik oranlarda gerçekleştirilen katkılama işlemi ile elde edilen numuneler ana bileşik ile karşılaştırıldığında; üretilen

numunelerin ana bileşikten farklı olarak potansiyel bir manyetik soğutucu malzemesi olduğu ortaya koymaktadır.

6.2. Gelecek Çalışmalara ve Araştırmacılara Öneriler

Bu çalışmada yüksek Fe içerikli R_2Fe_{17} intermetaliklerin özelliklerinden hareketle; arc melting metodu ile hazırlanan $Pr_2Fe_{17-x}Cu_x$ ve $Pr_2Fe_{17-x}Ti_x$ numunelerinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrudan ve dolaylı yöntemlerin işe koşulması ile elde edilmiştir. Buna göre oda sıcaklığındaki manyetik soğutucu olarak en uygun manyetokalorik malzemenin bulunmasının yanı sıra; yüksek soğutma etkisini ortaya koymada sadece büyük manyetik entropi değişiminin gözlemleneceği ferromanyetik malzemelerin yanı sıra; soğutma kapasitesi ve soğutma malzemesi olarak farklı stokimetric oranlarda elde edilecek alaşımların kullanılmasına da ihtiyaç olduğu söylenebilir. Buna göre gelecek çalışmalarda sadece demir tabanlı alaşımlardan ziyade; alanyazında karşılaşılan zorlukların da gözetilerek; seçilecek manyetokalorik malzeme ile ısı yönetimi kontrol edilmelidir. Bununla birlikte ticari kullanımının da gözetilerek; yüksek soğutucu etkisinin ortaya konulmasında gerekli yüksek bir manyetik alana olan ihtiyaç için ısı değiştiricilerinin farklı tasarımı ile geliştirilmesi önerilmektedir.

Çalışmada numuneyi üretme aşamasında arc melting metodundan faydalanılmıştır. Buna göre çalışmada, üretilen numuneye ısı işlem ile enerji verilmesinin elektronlar arasındaki bağın kurulması ve bileşiğin oluşmasına kanıt sağlamak açısından gerçekleştirilen X ışını kırınım analizinde elde edilen pik değerlerinin alanyazındaki pik değerleri ile karşılaştırılması ile numunelerin elde edildiği gözlenmiştir. EDX analiz yöntemi ile üretilen numunenin homojenizasyonu -numunenin yüzeyindeki Grain yapısı- elektron mikroskobu ile görüntülenmektedir. Buna göre SEM, EDX ve XRD analiz metotları ile üretilen numunenin yapısal özelliklerinin tayini söz konusudur. Manyetokalorik etkinin dolaylı yoldan ölçülmesi metotlarından birisi olan manyetik entropi değişiminin hesaplanması için gerekli olan manyetizasyon ölçümleri de VSM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, numunenin manyetik faz geçişine arrot plot eğrileri ile bakılmıştır. Buna göre, incelenen M-H eğrilerinin altında kalan alanlardan elde edilen manyetik entropi değişim eğrileri yüksek entropi değişimini ve manyetokalorik etkinin iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca üretilen numunelerin ikinci faz düzeyinde olduğu da elde edilen sonuçlar arasındadır. Son olarak, M-T eğrileri ile de Curie geçişlerine bakılmıştır. Bu çalışmada katkılama

sonucunda Curie sıcaklığının hem Cu içeren hem de Ti içeren numunelerde R_2Fe_{17} anabileşğinin Curie sıcaklığına göre arttığı gözlenmiştir.



KAYNAKLAR

-] D. Givord, F. Givord, R. Lemaire, W.J. James, and J.S. Shah. *Journal of the Less Common Metals*, 29(4):389{396, 1972
-] D. Givord, R. Lemaire, W. James, J.M. Moreau, and J. Shah. *IEEE Transactions on Magnetism*, 7(3):657{659, 1971
-] P. Gorria, P. Alvarez, J. S. Marcos, J. L. S. Llamazares, M. J. Pe´rez and J. A. Blanco, *Acta Mater.*, 2009, 57, 1724–1733
-] X.C. Kou, F.R. de Boer, R. Grossinger, G. Wiesinger, H. Suzuki, H. Kitazawa, T. Takamasu, G. Kido, *J. Magn. Mater.* 177 (1998)
- Al-Yahmadi, I. Z., Gismelseed, A. M., al Ma’Mari, F., Al-Rawas, A. D., Al-Harhi, S. H., Yousif, A. Y., ... Myint, M. T. Z. (2021). Structural, magnetic and magnetocaloric effect studies of Nd_{0.6}Sr_{0.4}A_xMn_{1-x}O₃ (A=Co, Ni, Zn) perovskite manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, 875. doi:10.1016/j.jallcom.2021.159977
- A cerium M-edge X-ray absorption and an iron L-edge magnetic circular dichroism study of the Ce₂Fe_{17-x}M_x solid solutions, where M is Al and Si.
- A. Lukoyanov, E. Kokorina, M. Medvedev, and I. Nekrasov. *Physical Review B*, 80(10), 2009
- A. Stoch, P. Guzdek, P. Stoch et al., *Crystal structure...* - Google Akademik.
- A. V. Andreev, A. V. Deryagin, S. M. Zadvorkin, N.... - Google Akademik
- A.E. Clark, E. Callen, “Cooling by Adiabatic Magnetization”, *Phys. Rev. Lett.*, 23(1969)307-308.
- Albertini, F., Bolzoni, F., Paoluzi, A., Paretì, L. ve Zannoni, E. (2001). Magnetic-field-induced first-order transitions in the intermetallic compound Pr₂Fe₁₇. *Physica B: Condensed Matter*, 294–295, 172–176. doi:10.1016/S0921-4526(00)00635-9
- Al-Omari, I. A., Radzyner, Y., Yeshurun, Y., Jaswal, S. S. ve Sellmyer, D. J. (2000). Annealing effects on the magnetic properties of Nd₂Fe_{17-x}Ga_x. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (C. 208).

- Alvarez Alonso, P. (2011). Magnetocaloric and magnetovolume effects in Fe-based alloys. B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic... - Google Akademik
- Banerjee S.K., On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. (n.d.). Physics Letters Volume 12-1. (1964).
- ben Kraiem, M. S. ve Cheikhrouhou, A. (2006). Crystallographic and magnetic properties of a new rare-earth iron nitride Nd_{2-x}Sm_xFe₁₇N_y (y = 3). Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics içinde (C. 3, ss. 3233–3238). doi:10.1002/pssc.200567104
- 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
- Brown, G. v. (1976). Magnetic heat pumping near room temperature. Journal of Applied Physics, 47(8), 3673–3680. doi:10.1063/1.323176
- Brück, E. (2005). Developments in magnetocaloric refrigeration. Journal of Physics D: Applied Physics, 38(23). doi:10.1088/0022-3727/38/23/R01
- Buschow, K. H. J. (1977). Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. Reports on Progress in Physics, 40(10), 1179–1256. doi:10.1088/0034-4885/40/10/002
- Buschow, K. H. J. (1998). Permanent-magnet materials and their applications. Trans Tech Publications.
- Cao, M. S., Yang, J., Song, W. L., Zhang, D. Q., Wen, B., Jin, H. B., ... Yuan, J. (2012). Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption. ACS Applied Materials and Interfaces, 4(12), 6949–6956. doi:10.1021/AM3021069
- Cengiz, N. E., Pektaş, M., Kolat, V. S., İzgi, T., Gencer, H., Bayrı, N. ve Atalay, S. (2021). Magnetic and Magnetocaloric Properties of Pr₂Fe_{17-x}Cu_x Intermetallic Compounds. Journal of Magnetism, 26(3), 332–340. doi:10.4283/JMAG.2021.26.3.332

- Chakravarty, S., Mitra, R., Fellow, L. ve Rhodes Williams, N. (2002). Application of a microgenetic algorithm (MGA) to the design of broadband microwave absorbers using multiple frequency selective surface screens buried in. *ieeexplore.ieee.org*, 50(3). <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/999618/> adresinden erişildi.
- Cherif, R., Hlil, E. K., Ellouze, M., Elhalouani, F. ve Obbade, S. (2014). Study of magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ perovskite-type manganese oxides. *Journal of Materials Science*, 49(24), 8244–8251. doi:10.1007/S10853-014-8533-4
- Coey, J. M. D., Lawler, J. F., Sun, H. ve Allan, J. E. M. (1991). Nitrogenation of R_2Fe_{17} compounds: R=rare earth. *Journal of Applied Physics*, 69(5), 3007–3010. doi:10.1063/1.348614
- Dahal, J., Ali, K., Mishra, S., Magnetochemistry, D. N.- ve 2020, undefined. (n.d.). Effect of Ga and Zr Substitution on the Properties of $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Zr}_x$ and $\text{Dy}_2\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) Intermetallic Compounds Prepared via Arc Melting Process. *mdpi.com*. <https://www.mdpi.com/647034> adresinden erişildi.
- Dan, S., Mukherjee, S., Mazumdar, C. ve Ranganathan, R. (2019). Effect of Si substitution in ferromagnetic $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$: A magnetocaloric material with zero thermal expansion operative at high temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(5), 2628–2638. doi:10.1039/c8cp06222f
- Das, S. ve Dey, T. K. (2006). Magnetocaloric effect in potassium doped lanthanum manganite perovskites prepared by a pyrophoric method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(32), 7629. doi:10.1088/0953-8984/18/32/011
- Debye, P. (1926). Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Annalen der Physik*, 386(25), 1154–1160. doi:10.1002/ANDP.19263862517
- Erratum: Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system [Phys. Rev. B 47, 11t211 (1993)]. (1997). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 55(13), 8596. doi:10.1103/PHYSREVB.55.8596
- F. Grandjean, G.D. Waddill, T.R. Cummins, D.P. Moore,... - Google Akademik

- Feng, Y., materials, T. Q.-J. of magnetism and magnetic ve 2012, undefined. (n.d.). Enhancement of electromagnetic and microwave absorbing properties of gas atomized Fe-50 wt% Ni alloy by shape modification. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885312002727> adresinden erişildi.
- Franco, V., Blázquez, J., letters, A. C.-A. physics ve 2006, undefined. (2006). Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change. aip.scitation.org, 89(22). doi:10.1063/1.2399361
- Franco, V., Borrego, J. M., Conde, A. ve Roth, S. (2006). Influence of Co addition on the magnetocaloric effect of FeCoSiAlGaPCB amorphous alloys. doi:10.1063/1.2188385
- Franco, V., Caballero-Flores, R., ... A. C.-J. of magnetism ve 2009, undefined. (n.d.). The influence of a minority magnetic phase on the field dependence of the magnetocaloriceffect.Elsevier.<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885308010925> adresinden erişildi.
- Franco, V., Conde, A., Provenzano, V., and, R. S.-J. of magnetism ve 2010, undefined. (n.d.). Scaling analysis of the magnetocaloric effect in Gd₅Si₂Ge_{1-9x} (X= Al, Cu, Ga, Mn, Fe, Co). Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885309008749> adresinden erişildi.
- Franco, V., Materialia, A. C.-S. ve 2012, undefined. (2012). Magnetic refrigerants with continuous phase transitions: Amorphous and nanostructured materials. Elsevier. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.05.004
- Fujita, A., Akamatsu, Y. ve Fukamichi, K. (1999). Itinerant electron metamagnetic transition in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ intermetallic compounds. Journal of Applied Physics, 85(8), 4756. doi:10.1063/1.370471
- Gencer, H., Cengiz, N. E., Kolat, V. S., Izgi, T. ve Atalay, S. (2014). Production of LaCaMnO₃ composite by ball milling. Acta Physica Polonica A içinde (C. 125, ss. 214–216). doi:10.12693/APhysPolA.125.214

- Gencer, Hüseyin. (n.d.). Magnetocaloric effect in perovskite manganites. *Material Research Forum LLC Volume 81* (2020)
- Giauque, W. F. (1927). A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. *Journal of the American Chemical Society*, 49(8), 1864–1870. doi:10.1021/JA01407A003
- Giauque, W. F. ve MacDougall, D. P. (1933). Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [12]. *Physical Review*, 43(9), 768. doi:10.1103/PHYSREV.43.768
- Girt, E., Altounian, Z. ve Yang, J. (1997). Structural and magnetic properties of $Nd_2Fe_{17-\delta}Cr_\delta$ ($\delta=0, 0.5, 1, 1.9$). *Journal of Applied Physics*, 81(8 PART 2B), 5118–5120. doi:10.1063/1.365141
- Gschneidner, A., Pecharsky, V. K. ve Tsokol, A. O. (2005). Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 68(6), 1479–1539. doi:10.1088/0034-4885/68/6/R04
- Gschneidner, K. A. ve Eyring, LeRoy. (1978). *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. North-Holland.
- Gschneidner, K. A. ve Pecharsky, V. K. (2000). The influence of magnetic field on the thermal properties of solids. *Materials Science and Engineering A*, 287(2), 301–310. doi:10.1016/S0921-5093(00)00788-7
- Guetari, R., Bez, R., Belhadj, A., Zehani, K., Bezergheanu, A., Mliki, N., ... Cizmas, C. B. (2014). Influence of Al substitution on magnetocaloric effect of $Pr_2Fe_{17-x}Al_x$. *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 64–69. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.184
- Guo, Z. B., Yang, W., Shen, Y. T. ve Du, Y. W. (1998). MAGNETIC ENTROPY CHANGE IN $Lao.75Ca_{0.25}Sr_{0.03}Mn_{0.97}O_3$ PEROVSKITES. *Solid State Communications* (C. 105).
- H. Wondratschek, U. Müller, H. Fuess, Th. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopsky, D. B. Litvin, M. G. Rossmann, E. Arnold, S. Hall, and B. McMahon, editors. *International Tables for Crystallography*,

volume A1. International Union of Crystallography, Chester, England, 1 edition, 2006

- Hao Shi-Qiang., Chen Nan-xian., Shen j., Phase stability and site preference of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{T}_x$ (T=V, Ti, Nb) and $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{17}$. *Journal of Alloys and Compounds* 343 (2002) 53-59
- Ishiwata, S., Kaneko, Y., Tokunaga, Y., Taguchi, Y., Arima, T. H. ve Tokura, Y. (2010). Perovskite manganites hosting versatile multiferroic phases with symmetric and antisymmetric exchange strictions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(10). doi:10.1103/PHYSREVB.81.100411
- Izgi, T., Kolat, V. S., Bayri, N., Gencer, H. ve Atalay, S. (2014). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the compound $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 372, 112–116. doi:10.1016/J.JMMM.2014.07.037
- J. L. S. Llamazares, M. J. Perez, P. Alvarez, J. D. Santos, M. L. Sanchez, B. Hernando, J. A. Blanco, J. S. Marcos, and P. Gorria, *J. Alloys and Comp.* 483, 682 (2009)
- J. L. Wang, S. J. Campbell, O. Tegus, C. Marquina, and M. R. Ibarra, *Phys. Rev. B* 75, 174423 (2007). (n.d.). 9 Nisan 2022 tarihinde
- J. Pospisil, J. P. Vejpravova, D. Niznansky, and V. Sechovsky, *J. Magn. Mater.* 310, E629 (2007)
- Jaćimović, J., Binda, F., Herrmann, L. G., Greuter, F., Genta, J., Calvo, M., ... Simon, R. A. (n.d.). Net shape 3D printed NdFeB permanent magnet. *arxiv.org*. <https://arxiv.org/abs/1611.05332> adresinden erişildi.
- James, W., 1909. Confidences of a 'psychical researcher... - Google Akademik
- Jiang, C., Liu, R., Shen, X., Zhu, L., technology, F. S.-P. ve 2011, undefined. (n.d.). NiO. $5\text{ZnO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles and their magnetic properties and adsorption of bovine serum albumin. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591011001653> adresinden erişildi.
- Kale, A., Gubbala, S., Magnetic, R. M.-J. of M. and ve 2004, undefined. (n.d.). Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle

technique.Elsevier.<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488530300934X> adresinden erişildi.

- Karpova, T., Vassiliev, V., Vladimirova, E., ... V. O.-C. ve 2012, undefined. (n.d.). Synthesis of ultradisperse NiFe₂O₄ spinel by thermal decomposition of citrate precursors and its magnetic properties. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884211006523> adresinden erişildi.
- Kenzelmann, M., Harris, A. B., Jonas, S., Broholm, C., Schefer, J., Kim, S. B., ... Lynn, J. W. (2005). Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO₃. *Physical Review Letters*, 95(8). doi:10.1103/physrevlett.95.087206
- Kolat, V. S., Izgi, T., Kaya, A. O., Bayri, N., Gencer, H. ve Atalay, S. (2010a). Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in charge-ordered Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO₃ (x=0, 0.1, 0.18, 0.26 and 0.32) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(4), 427–433. doi:10.1016/J.JMMM.2009.09.071
- Kolat, V. S., Izgi, T., Kaya, A. O., Bayri, N., Gencer, H. ve Atalay, S. (2010b). Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in charge-ordered Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO₃ (x=0, 0.1, 0.18, 0.26 and 0.32) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(4), 427–433. doi:10.1016/j.jmmm.2009.09.071
- Kou A', L. X. C., de Boer, F. R., Grössinger, R., Wiesinger, G., Suzuki, H., Kitazawa, H., ... Kid&, G. (1998). ,4~ journal ol N magneti sm and Magnetic anisotropy and magnetic phase transitions in R₂Fe₇ with. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (C. 177).
- Kou, X. C., de Boer, F. R. ve Chouteau, G. (1998). Magnetic anisotropy of R₂Fe₁₇N_x compounds. *Journal of Applied Physics*, 83(11), 6899–6901. doi:10.1063/1.367529
- Koyama, K. ve Kajitani, T. (1997). Neutron powder diffraction of rhombohedra a. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 55(17), 11414–11421. doi:10.1103/PHYSREVB.55.11414

- Kumar, R. ve Yelon, W. B. (1990). Crystal and magnetic structure of $\text{Er}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{17}$ compounds. *Journal of Applied Physics*, 67(9), 4641–4643. doi:10.1063/1.344839
- Luo, H., Li, Q., Sun, K., Liu, S. ve Liang, Z. (2020). Magnetic properties and site preference of Ru in Heusler alloys $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Si}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 496. doi:10.1016/j.jmmm.2019.165908
- L. Fernandez Barquin, P. Gorria, J.M. Barandiaran,... - Google Akademik
- Veli Serkan Kolat. LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB numunelerinin manyetik ve manyetokalorik özellikleri doktora tezi fizik anabilim dalı malatya. (2007).
- Landau, L.D., Lifshitz, E.M., 1960. *Electrodynamics...* - Google Akademik
- Lawes, G., Harris, A. B., Kimura, T., Rogado, N., Cava, R. J., Aharony, A., ... Ramirez, A. P. (2005). Magnetically driven ferroelectric order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Physical Review Letters*, 95(8). doi:10.1103/PHYSREVLETT.95.087205
- Li, W., Huang, R., Wang, W., Zhao, Y., Li, S., Huang, C. ve Li, L. (2012). Abnormal thermal expansion properties of cubic NaZn_{13} -type La (Fe, Al) $_{13}$ compounds. *pubs.rsc.org*, 00, 1–3. doi:10.1039/x0xx00000x
- Lima, A., Pereira, N., Policia, R., ... C. R.-J. of M. ve 2019, undefined. (n.d.). All-printed multilayer materials with improved magnetoelectric response. *pubs.rsc.org*. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/tc/c9tc01428d> adresinden erişildi.
- Lima, A.C., Pereira, N., Policia, R., Ribeiro, C.,... - Google Akademik
- Lukoyanov, A. v., Kokorina, E. E., Medvedev, M. v. ve Nekrasov, I. A. (2009). Ab initio exchange interactions and magnetic properties of the $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ iron sublattice: Rhombohedral versus hexagonal phases. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(10). doi:10.1103/PHYSREVB.80.104409
- Lv, H., Ji, G., Li, X., Chang, X., Wang, M., ... H. Z.-J. of M. ve 2015, undefined. (n.d.). Microwave absorbing properties and enhanced infrared reflectance of FeAl mixture synthesized by two-step ball-milling method. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314006945> adresinden erişildi.

- Manekar, M. ve Roy, S. B. (2008). Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in Fe–Rh. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), 192004. doi:10.1088/0022-3727/41/19/192004
- Meena, R., Bhattacharya, S., and, R. C.-J. of M. ve 2010, undefined. (n.d.). Complex permittivity, permeability and microwave absorbing properties of (Mn_{2-x}Zn_x)U-type hexaferrite. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310002970> adresinden erişildi.
- Melike Pektaş. Pr_{0.68}Ca_{0.32}-XB_iXMnO₃ (x= 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32) alaşımlarının manyetodirenç ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi
- Monroe, J. A., Gehring, D., Karaman, I., Arroyave, R., Brown, D. W. ve Clausen, B. (2016). Tailored thermal expansion alloys. *Acta Materialia*, 102, 333–341. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2015.09.012
- M.S. Ben Kraiem and A. Cheikhrouhou. *Journal of Alloys and Compounds*, 397(1-2):37{41, 2005.
- Muth, P. (1981). E. P. Wohlfarth (ed.). *Ferromagnetic Materials*, vol. 2. North-Holland Publ. Co. Amsterdam 1980 592 Seiten. Preis US £ 102,50, Dfl. 210,00. *Kristall und Technik*, 16(1), 127–127. doi:10.1002/CRAT.19810160127
- Nasri, M., Khelifi, J., Laifi, J., Hcini, F., Alzahrani, B., Bouazizi, M. L., ... Hlil, E. K. (2021). Structural, magnetic and theoretical investigation of the magnetocaloric effect of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/x(Sb₂O₃) compound. *Phase Transitions*, 94(3–4), 170–182. doi:10.1080/01411594.2021.1927029
- P. Weiss, R. Forrer, “Magnetization of nickel and the magneto caloric effect,” *Ann. Phys. (Paris)*, 5(1926)153-213
- Paoluzi, A., Albertini, F., magnetic, L. P.-J. of magnetism and ve 2000, undefined. (n.d.). Comparison among the second-order anisotropy constants of RE (Pr, Nd, Sm) and Fe sublattices in the RE₂Fe₁₇ rhombohedral structure. Effects of Ti substitution for. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399007787> adresinden erişildi.
- Pecharsky, V. K. ve Gschneidner, K. A. (1997a). Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅Si₂Ge₂.

- Pecharsky, V. K. ve Gschneidner, K. A. (1997b). Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~ 20 to ~ 290 K. *Applied Physics Letters*, 70(24), 3299–3301. doi:10.1063/1.119206
- Pecharsky, V. K. ve Gschneidner, K. A. (1999). Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. *Journal of Applied Physics*, 86(1), 565–575. doi:10.1063/1.370767
- Pee Lka, R., Konieczny, P., Zieliński, P. M., Wasiutyński, T. W., Miyazaki, Y., Inaba, A., ... Sieklucka, B. (n.d.). Magnetocaloric effect in $\{ \cdot 4\text{H}_2\text{O} \}$ n molecularmagnet.Elsevier.<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885313008858> adresinden erişildi.
- Platonov, S., Kuchin, A., Gaviko, V., Voronin, V. ve Yakovleva, M. (2019). Unusual weak increase of Curie temperature and lattice parameters in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$. *Journal of Physics: Conference Series*, 1389(1). doi:10.1088/1742-6596/1389/1/012129
- Pospíšil, J., Vejpravová, J. P., Nižňanský, D. ve Sechovský, V. (2007). Magnetic properties Mössbauer study and MCE in compounds $\text{RE}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ (RE=Pr, Gd). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2 SUPPL. PART 2). doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.669
- Prida, V. M., Franco, V., Vega, V., Sánchez-Llamazares, J. L., Suñol, J. J., Suñol, S., ... Hernando, B. (2010). Magnetocaloric effect in melt-spun FePd ribbon alloy with second order phase transition. *Elsevier*, 509, 190–194. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.060
- Q. Johnson, D.H. Wood, G.S. Smith, and A.E. Ray. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24(2):274{276, 1968
- Qu, Y. H., Cong, D. Y., Sun, X. M., Nie, Z. H., Gui, W. Y., Li, R. G., ... Wang, Y. D. (2017). Giant and reversible room-temperature magnetocaloric effect in Ti-doped Ni-Co-Mn-Sn magnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, 134, 236–248. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2017.06.010
- Ray, A. E. (1990). A revised model for the metallurgical behavior of 2:17-type permanent magnet alloys. *Journal of Applied Physics*, 67(9), 4972–4974. doi:10.1063/1.344720

- Ren, X., materials, G. X.-J. of magnetism and magnetic ve 2014, undefined. (n.d.). Electromagnetic and microwave absorbing properties of NiCoZn-ferrites dopedwithLa3+.Elsevier.<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885313007890> adresinden erişildi.
- Romero-Muñiz, C., Franco, V. ve Conde, A. (2017). Two different critical regimes enclosed in the Bean–Rodbell model and their implications for the field dependence and universal scaling of the magnetocaloric effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(5), 3582–3595. doi:10.1039/C6CP06291A
- Saidi, M., Bessais, L. ve Jemmali, M. (2022). Review of the influence of copper and chromium substitution on crystal structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of GdFe_{2-x}(Cu, Cr)_x (x = 0, 0.1, 0.15 and 0.2) intermetallic compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160. doi:10.1016/j.jpcs.2021.110343
- S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford... - Google Akademik
- Shen, B., Gong, H., Liang, B., Cheng, Z., compounds, J. Z. alloys and ve 1995, undefined. (n.d.). Effects of Si substitution on the magnetic properties of R₂Fe₁₇ compounds with R≡Y and Tm. Elsevier.<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925838895018913> adresinden erişildi.
- Shi, X. L., Cao, M. S., Yuan, J. ve Fang, X. Y. (2009). Dual nonlinear dielectric resonance and nesting microwave absorption peaks of hollow cobalt nanochains composites with negative permeability. *Applied Physics Letters*, 95(16). doi:10.1063/1.3250170
- Smith, A., Bahl, C. R. H., Bjork, R., Engelbrecht, K., Nielsen, K. K. ve Pryds, N. (2012, Kasım). Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices. *Advanced Energy Materials*. doi:10.1002/aenm.201200167
- Steyert, W. A. (1978). Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 49(3), 1216–1226. doi:10.1063/1.325009

- Sun, Z. G., Zhang, H. W., Wang, J. Y. ve Shen, B. G. (1999). Structure and magnetic properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x=0-9$) compounds. *Journal of Applied Physics*, 86(9), 5152–5156. doi:10.1063/1.371492
- Takahashi, Y. (2013). Spin fluctuation theory of itinerant electron magnetism. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-642-36666-6.pdf> adresinden erişildi.
- Takenaka, K. ve Takagi, H. (2009). Zero thermal expansion in a pure-form antiperovskite manganese nitride. *Applied Physics Letters*, 94(13). doi:10.1063/1.3110046
- KIRAT, S. (n.d.). Tezin Başlığı : Fe ve Ni Katkılmasının Cam-Seramik $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ Sistemine Etkileri Tezi Hazırlayan : Gökhan KIRAT.
- Tereshina, I. S., Nikitin, S. A., Stepień-Damm, J., Gulay, L. D., Pankratov, N. Y., Salamova, A. A., ... Suski, W. (2001). Structural and magnetic properties of $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}\text{Hx}$ ($x=0; 3$) single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 329(1–2), 31–36. doi:10.1016/S0925-8388(01)01620-6
- Tian, H., Liu, H., technology, H. C.-C. science and ve 2014, undefined. (n.d.). A high-temperature radar absorbing structure: design, fabrication, and characterization. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353813004491> adresinden erişildi.
- Tishin, A. M., Derkach, A. v., Spichkin, Y. I., Kuz'min, M. D., Chernyshov, A. S., Gschneidner, K. A. ve Pecharsky, V. K. (2007). Magnetocaloric effect near a second-order magnetic phase transition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2 SUPPL. PART 3), 2800–2804. doi:10.1016/J.JMMM.2006.10.1056
- Tishin, A. M. M. ve Spichkin, Y. I. I. (2003). The Magnetocaloric Effect and Its Applications - Series in Condensed Matter Physics. *Materials Today*, 6, 1–475.
- Tishin, A. M. ve Spichkin, Y. I. (2016). The magnetocaloric effect and its applications. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, 1–475. doi:10.1887/0750309229
- Venkatesh, R., Pattabiraman, M., Sethupathi, K., Rangarajan, G., Angappane, S. ve Park, J. G. (2008). Tricritical point and magnetocaloric effect of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 103(7). doi:10.1063/1.2832412
- W. Merida, J. Hall et. al., IESVic/Cryofuel Systems,... - Google Akademik

- Wada, H. ve Tanabe, Y. (2001). Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sbx}$. *Applied Physics Letters*, 79(20), 3302. doi:10.1063/1.1419048
- Warburg, E. (1881). Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, 249(5), 141–164. doi:10.1002/ANDP.18812490510
- wcu. (2011). Adjustable zero thermal expansion in antiperovskite manganese nitride. *Wiley Online Library*, 23(40), 4690–4694. doi:10.1002/adma.201102552
- Wolfgang Kleemann. (2007). Magneto-optical Materials. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials Vol.4 Novel Materials*, 2342–2356. <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470022184> adresinden erişildi.
- X. Z. Zhou, W. J. Jiang, H. Kunkel, and G. Williams, *J. Magn. Mater.* 320, 930 (2008). (2011).
- Xiong, J., Pan, S., Cheng, L., Yao, Q., Rao, G. ve Xie, G. (2015). Effects of Ti doping on structure and microwave absorption properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(9), 7020–7025. doi:10.1007/s10854-015-3322-7
- X-ray and Mössbauer studies of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ materials synthesized by mechanical alloying followed by an appropriate short annealing. (n.d.).Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838802010332> adresinden erişildi.
- Yamada, H. (1993). Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system. *Physical Review B*, 47(17), 11211–11219. doi:10.1103/PHYSREVB.47.11211
- Z. Arnold, J. Kamarad, P.A. Algarabel, B. Garcia-Landa, and M.R. Ibarra. *IEEE Transactions on Magnetics*, 30(2):619{621, 1994.
- Zehani, K., Guetari, R., Mliki, N. ve Bessais, L. (2015). Study of the Magnetocaloric Effect in $(\text{Pr}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2(\text{Fe}, \text{Al})_{17}$ Intermetallic Compounds. *Physics Procedia* içinde (C. 75, ss. 1435–1441). Elsevier B.V. doi:10.1016/j.phpro.2015.12.163
- Zhong, X. C., Liu, Z. W., Zeng, D. C., Gschneidner, K. A. ve Pecharsky, V. K. (2014). Magnetocaloric effect of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mnx}$ alloys. *Rare Metals*, 33(5), 552–555. doi:10.1007/s12598-013-0134-x

- Zimm, C., Jastrab, A., Stemberg, A., Pecharski, V., Gschneidner, K., Osborne, M. ve Anderson, I. (n.d.). description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator abstract.
- C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner Jr., M. Osborne, I. Anderson, *Adv. Cryog. Eng.* 43 (1998) 1759.
- V. Pecharsky, K. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565.
A. M. Tishin, Magnetic therapy of malignant neoplasms by injecting material particles with high magnetocaloric effect and suitable magnetic phase transition temperature, Patent Number: EP1897590-A1, 2008
- H. Gencer, S. Atalay, H.I. Adiguzel, V.S. Kolat, Magnetocaloric effect in the $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ compound, *Physica B*, 357 (2005) 326–333.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.11.084>
- Muller C., Vasile C., Risser M., Heitzler J., Keith B., New Air Conditioning and Refrigeration Magnetocaloric Gas Free System, International Symposium on Next Generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, 17-19 February 2010, Tokyo, Japan, pp.1-8
- W.P. Giauque, A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1°absolute . *Journal of the American Chemical Society*, 49, 1864 (1927)–1870.
- H. Ishimoto, N. Nishida, T. Furubayashi, M. Shinohara, et al., Two-stage nuclear demagnetization refrigerator reaching $27\ \mu\text{K}$, *Journal of low temperature physics* 55.1-2 (1984): 17-31
- R. D. Shull, R. D. McMichael, and J. J. Ritter, Magnetic nanocomposites for magnetic refrigeration, *Nanostructured materials* 2.2 (1993): 205-211.
- A.E. Clark, and R. S. Alben, Adiabatic magnetization cooling in ytterbium and gadolinium iron garnet, *Journal of Applied Physics* 41.3 (1970): 1195-1196
- Yeh, J.W.; Chen, S.K.; Lin, S.J. Nano structured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 299–303
- Deng, Y.; Asan, C.C.; Pradeepk, G. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy. *Acta Mater.* 2015, 94, 124–133.

- Senkov, O.N.; Wilks, G.B.; Miracle, D.B.; Chuang, C.P.; Liaw, P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics* 2010, 18, 1758–1765.
- Yurchenko, N.Y.; Stepanov, N.D.; Shaysultanov, D.G. Effect of Al content on structure and mechanical properties of the $\text{Al}_x\text{CrNbTiVZr}$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 1$) high-entropy alloys. *Mater. Charact.* 2016, 121, 125–134.
- Stepanov, N.D.; Yurchenko, N.Y.; Shaysultanov, D.G. Effect of Al on structure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{NbTiVZr}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) high entropy alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2015, 31, 1184–1193.
- Gorria, P., Llamazares, J. L. S., Alvarez, P., Perez, M. J., Marcos, J. S., & Blanco, J. A. (2008). Relative cooling power enhancement in magneto-caloric nanostructured $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), 192003.
- Cheng, J., Li, T., Ullah, S., Luo, F., Wang, H., Yan, M., & Zheng, G. (2020). Giant magnetocaloric effect in nanostructured Fe-Co-P amorphous alloys enabled through pulse electrodeposition. *Nanotechnology*, 31(38), 385704.
- Pektaş, M. (2019). $\text{Pr}_0.68\text{Ca}_0.32-x\text{Bi}_x\text{Mn}_03$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) alaşımlarının manyetodirenç ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi.
- Özkan, U. (2019). $\text{La}_0.94\text{Bi}_0.06\text{Mn}_{1-x}\text{AxO}_3$ ($A = \text{Cr}, x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.25$) numunelerinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin belirlenmesi (Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Orhan, E. (2016). $\text{Ti}(\text{Fe}_{1.7}\text{V}_{0.3})$ ve $\text{Ti}_0.9\text{Y}_{0.1}(\text{Fe}_{1.7}\text{V}_{0.3})$ numunelerinin yapısal manyetik ve manyetokalorik özellikleri (Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kaya, A. O. (2010). LaFeSi ve katkılanmış LaFeSi numunelerde manyetokalorik etki (Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Adam, A. (2019). Co-tabanlı ($\text{Co}_0.402\text{Fe}_0.201\text{Ni}_0.067\text{B}_0.227\text{Si}_0.053\text{Nb}_0.05$) $100-x\text{Cu}_x$ ($x = 0-1$) camsı alaşımların manyetokalorik ve manyetodirenç özelliklerinin incelenmesi (Master's thesis, Bursa Uludağ Üniversitesi).
- Tozkoparan, O. (2012). farklı ısı işlem uygulamalarının $\text{Co}_{1-x}\text{V}_x$ ($0 < x < 0.15$) alaşımlarının yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine etkisi .

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği anabilim Dalı.

Çetin, Y. E., & Aydın, O. manyetik ericsson soğutma çevriminin parametrik olarak incelenmesi. 12. ulusal tesğsat mühendğslğğğ kongresğ – 8-11 nğsan 2015/ğzmğr.1781-1788.

Mutluca, C. (2012). Co_{1-x}TxMnSb (T= Cu,Cr) alaşımlarının manyetokalorik özelliklerinin deneysel ve teorik incelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği anabilim Dalı.

Mandal, K., Yan, A., Kersch, P., Handstein, A., Gutfleisch, O., & Müller, K. H. (2004). The study of magnetocaloric effect in R₂Fe₁₇ (R= Y, Pr) alloys. Journal of Physics D: Applied Physics, 37(19), 2628.

Dong, W., Zhou, Z., Zhang, M., Ma, Y., Yu, P., Liaw, P. K., & Li, G. (2019). Applications of high-pressure technology for high-entropy alloys: A review. Metals, 9(8), 867.

Ergin, N., Koçak, N., özdemir, Ö., & Uysal, M. yüksek entropi alaşımlarına genel bakış. https://www.researchgate.net/profile/necati_kocak/publication/359972512_yukse_k_entropi_alasim_larına_genel_bakış/links/625920274173a21a0d1435a8/yukse_k_entropi_alasim_larına_genel_bakış.pdf

Foner, S. (1956). Vibrating sample magnetometer. Review of Scientific Instruments, 27(7), 548-548.

Foner, S. (1959). Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. Review of Scientific Instruments, 30(7), 548-557.

Jaballah, H., Bouzidi, W., Fersi, R., Mliki, N., Bessais, L., (2022). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of (Pr,Sm)₂Fe₁₇ compound at room temperature. Journal of Physics and Chemistry of Solids 161. 110438

Quintana-Nedelcos, A., Leong, Z. ve Morley, N. A. (2021). Study of dual-phase functionalisation of NiCoFeCr-Alx multicomponent alloys for the enhancement of magnetic properties and magneto-caloric effect. Materials Today Energy, 20. doi:10.1016/j.mtener.2020.100621

ÖZGEÇMİŞ

- **Lisans** : 2001, Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2011, İnönü Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı
- **Doktora** : 2015, İnönü Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2002 yılında Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı okullarda Fizik Öğretmeni olarak göreve başladı. 2011 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Fizik Anabilim Dalı programında başladığı Yüksek Lisans öğrenimini başarı ile tamamladıktan sonra; 2015 yılından itibaren, aynı programda Doktora öğrenimine devam etti. Halen Milli Eğitime bağlı kurumlarda Fizik Öğretmeni olarak çalışmaktadır.

YÜKSEK LİSANS VE DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR (Makaleler)

- **Cengiz, N. E., Pektas, M., Kolat, V. S., Izgi, T., Gencer, H., Bayri, N. ve Atalay, S. (2021).** Magnetic and Magnetocaloric Properties of Pr₂Fe_{17-x}Cu_x Intermetallic Compounds. *Journal of Magnetism*
- **N.E. Cengiz, M. Pektas, A.O. Kaya, N. Bayri, T. Izgi, H. Gencer, V.S. Kolat ve S. Atalay (2022)** Influence of Ti substitution on magnetic and magnetocaloric properties of Pr₂Fe_{17-x}Ti_x intermetallic compounds. (Journal of Material Science da yayınlanma aşamasında)
- **H. Gencer, N.E. Cengiz, V.S. Kolat, T. Izgi and S. Atalay,** Production of LaCaMnO₃ composite by ball milling, *Acta Physica Polonica A*, (2014)