

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ti (Fe_{1.7}V_{0.3}) VE Ti_{0.9}Y_{0.1} (Fe_{1.7}V_{0.3}) NUMUNELERİNİN YAPISAL
MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ**

ERCAN ORHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

MAYIS 2016

Tezin Başlığı : Ti (Fe_{1.7}V_{0.3}) ve Ti_{0.9}Y_{0.1} (Fe_{1.7}V_{0.3}) Numunelerinin Yapısal Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri

Tezi Hazırlayan : Ercan ORHAN

Sınav Tarihi : 30.05.2016

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

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Veli Serkan KOLAT

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Tekin İZGİ

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Ethem AKTÜRK

Adnan Menderes Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Ti(Fe_{1.7}V_{0.3}) ve Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1.7}V_{0.3}) Numunelerinin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ercan ORHAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ti (Fe_{1.7}V_{0.3}) VE Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1.7}V_{0.3}) NUMUNELERİNİN YAPISAL MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

Ercan ORHAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

(xiii+137)

2016

Danışman: Doç. Dr. V. Serkan KOLAT

İntermetalik alaşımlar arasında önemli bir yer tutan laves faz yapısına sahip alaşımlar, gerek uygulama alanları ile gerekse gösterdikleri manyetokalorik etkiden (MKE) dolayı son zamanlarda üzerinde yoğun bir şekilde araştırmalar yapılmaktadır. Laves fazlar sahip olduğu fiziksel yapısından dolayı manyetik bir özellik olan MKE göstermektedirler.

Bu tez çalışmasında, Ti(Fe_{1-x}V_x)₂ ve Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)₂ (x = 0.15) laves faz yapılarına sahip alaşımların yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenerek ortaya çıkan sonuçlar tartışılmıştır. Numuneler ark eritme metodu kullanılarak ark eritme metodu ile üretilmiştir. Hazırlanan numuneler sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri kullanılarak metalik alaşımların geçiş sıcaklıkları tespit edilmiş ve alana bağlı manyetizasyon ölçümleri kullanılarak manyetik entropi değişimleri hesaplanmıştır. Tüm numuneler T_c sıcaklığı civarında manyetokalorik etki gösterdikleri tespit edilmiştir. Farklı iyonik yarıçaplardaki elementlerin katkılama konsantrasyonlarına bağlı olarak manyetik ve manyetokalorik özellikler üzerine meydana gelen değişimler incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER : Laves faz, manyetokalorik etki, manyetik entropi değişimi, manyetik Soğutma

ABSTRACT

Master' s Thesis

Ti (Fe_{1.7}V_{0.3}) And Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1.7}V_{0.3}) of Samples Structural, Magnetic
and the Magnetocaloric Properties

Ercan ORHAN

Inonu University

Graduate school of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

(xiii+137)

2016

Supervisor: Associate Professor Veli Serkan KOLAT

Laves phase structure of the alloy has an important place in the intermetallic alloys, requirements and application areas from which they both Magnetocaloric effect (MCE) has been studied intensively for over lately. Due to the physical structure of the Laves phases have to exhibit a magnetic property MCE.

In this study, Ti(Fe_{1-x}V_x)₂ (x = 0.15) and Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)₂ structural samples with Laves phase structure, with the results examined magnetic and Magnetocaloric properties are discussed. The samples were produced by arc melting system using arc melting method. Transition temperature of the metallic alloy samples prepared using magnetization measurements depending on temperature are determined and magnetic entropy change was calculated using measurements of magnetization depending on the area. All samples were found to show Tc temperature Magnetocaloric effect around. Different ionic radii, depending on the change in the doping concentration of elements on the magnetic and Magnetocaloric properties have been investigated.

KEYWORDS: Laves phase, the magnetocaloric effect, magnetic entropy change, magnetic refrigeration

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım ve desteklerini esirgmeden beni yönlendiren tez yöneticisi hocam Sayın Doç. Dr. Veli Serkan KOLAT'a;

Yine çalışmalarım süresince gösterdikleri yoğun ilgi ve desteklerinden dolayı Bölümümüz öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a;

Her fırsatta yardım ve desteklerini benden esirgemeyen bütün tecrübelerini benimle paylaşan bölümümüz öğretim üyelerinden Doç. Dr. Tekin İZGİ, Eğitim Fakültesi öğretim üyelerinden Doç. Dr. Nevzat BAYRİ ve yine bölümümüz öğretim üyelerinden Yrd.Doç.Dr.Harun KAYA'ya;

Deneysel çalışmalarına getirdiği teorik açılımlar, sorularım karşısında gösterdikleri sabır ve içten desteklerinden dolayı bölümümüz öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ali BAYRİ ve Doç. Dr. Hüseyin GENCER'e;

Maddi ve manevi açıdan hiçbir desteği benden esirgemeyen ve tezin her aşamasında bana yol gösteren Furkan ORHAN ve H.Ergün ULAŞ'a;

Deneysel ölçümlerin alınmasında ve tez yazma aşamasında bana yardımcı olan değerli arkadaşlarım Gökhan KIRAT ve Filiz KURT'a;

Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi açıdan gösterdikleri içtenlik ve samimiyetten dolayı değerli arkadaşlarım, Volkan ANADOL, Duygu AVCU, Ece AYDOĞMUŞ, Erdiç ÖZ, Melike PEKTAŞ ve Ali Onur KAYA'ya;

Bu tez kapsamında yürütülen 2016/10 nolu projeyi maddi yönden destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Merkezine;

Adlarını zikredemediğim ve tezin oluşturulmasında emeği geçen tüm arkadaşlarıma;

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmam boyunca da benden desteklerini esirgemeyen, yanımda varlıklarını hissettiğim ve güç aldığım AİLEME;

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Tezin Ana Hatları	2
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. MANYETOKALORİK ETKİ.....	3
2.1.1 Kısa Tarihsel Gelişim	6
2.1.2 Manyetokalorik Malzemeler.....	8
2.1.3 Genel Termodinamik Yaklaşım.....	11
2.1.4 Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği.....	17
2.1.5 Manyetokalorik Etkinin Moleküler Alan Teorisi İle Hesaplanması.....	21
2.2 Manyetik Faz Geçişleri.....	24
2.2.1 Birinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi (FOMT).....	25
2.2.2 İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi (SOMT).....	27
2.3. Manyetokalorik Etkinin Landau Teormi İle Açıklanması.....	29
2.4. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi.....	32
2.5 Doğrudan Ölçümler.....	33
2.5.1 Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler	33
2.5.2 Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler	34
2.6. Dolaylı Ölçümler	35
2.6.1 Manyetizasyon Ölçümleri.....	35
2.7. Manyetik Soğutma.....	37

2.7.1.	Brown Manyetik Soğutma Sistemi	39
2.7.2.	Steyert Manyetik Soğutma Sistemi	41
2.7.3.	Kirol Manyetik Soğutma Sistemi	43
2.7.4.	Zimm Manyetik Soğutma Sistemi	44
2.8.	Manyetokalorik Malzemeler için Manyetik Soğutma Kapasitesi.....	49
2.9.	LAVES FAZLAR.....	54
2.9.1	Laves Fazların Kısa Tarihsel Gelişimi	55
2.9.2.	Laves Fazların Yapısı.....	56
2.9.3.	Laves Fazların Kararlılığını Etkileyen Faktörler	58
2.9.4.	Laves Fazların (AB ₂) Atomik Yarıçap Oranları (r _A /r _B).....	59
2.10	Laves Fazların (AB ₂) Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri	60
2.10.1.	TFe ₂ (T:Geçiş Elementleri) Bileşiklerden Oluşan Laves Fazlar.....	63
2.10.2.	RM ₂ (R=Gd,Er,Tb, Dy,Ho..., M=Co,Ni,Fe,Al,Mn...) Bileşiklerinden Oluşan Laves Fazlar.....	72
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	85
3.1.	Materyal.....	85
3.1.1.	Numune Hazırlama ve Isıl İşlem.....	85
3.1.2.	X-ışını Toz Kırınım (XRD) Ölçümleri.....	91
3.1.3.	Manyetik Ölçümler.....	93
3.2	Yöntem.....	96
3.2.1.	Ark Eritme Yöntemi.....	96
3.2.2.	Hata Kaynakları.....	100
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	101
4.1	Ti (Fe _{1-x} V _x) ₂ LAVES FAZ YAPISINA SAHİP ALAŞIMLARIN YAPISAL MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ...	101
4.1.1.	Yapısal Özellikleri.....	101
4.1.2.	Manyetik Özellikler.....	102
4.1.3.	Manyetokalorik Özellikler.....	108
4.2.	Ti _{0,9} Y _{0,1} (Fe _{1-x} V _x) ₂ LAVES FAZ YAPISINA SAHİP ALAŞIMLARININ YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ.....	111

4.2.1.	Yapısal Özellikler.....	111
4.2.2.	Manyetik Özellikler.....	112
4.2.3.	Manyetokalorik Özellikler.....	117
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	119
6.	KAYNAKLAR.....	125
	ÖZGEÇMİŞ.....	137

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Gadolinyum'a ait olan numunenin manyetokalorik etkisinin uygulamalı gösterimi.....	3
Şekil 2.2. MKE' nin şematik olarak gösterimi.....	4
Şekil 2.3. Manyetokalorik etki olarak bilinen iki temel sürecin şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.4. Web of Science ISI (International Science Citation Index) verilerine göre manyetokalorik etki ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı.....	7
Şekil 2.5. a) Saf Gd, $Gd_5Si_2Ge_2$, $MnFeP_{0.45}As_{0.45}$ [60] , b) $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ $x=0.90$ için 5T manyetik alan altında hesaplanmış manyetik entropi değişimi grafikleri.....	11
Şekil 2.6. Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi.....	18
Şekil 2.7. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (ΔT_{ad} ve ΔS_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı.....	21
Şekil 2.8. Birinci derece faz geçişlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon eğrisi.....	26
Şekil 2.9. Birinci dereceden faz geçişinin sıcaklığın entropi ile değişim grafiği.....	26
Şekil 2.10. İkinci derece (second order) faz geçişlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon eğrisi.....	28
Şekil 2.11. İkinci dereceden faz geçişi gösteren malzemeler için manyetik entropi değişiminin sıcaklığa göre değişimi.....	28
Şekil 2.12. Arrot grafiği.....	31
Şekil 2.13. Bir fark termocouple kullanılarak MCE 'nin doğrudan ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (1) yalıtkan flexiglass tüp, (2) bakır bilezik, (3) farklı termocouple lar, (4) bakır kaplama, (5) ortalama numune sıcaklığını ölçmek için kullanılan termocouple, (6) numune.....	34

Şekil 2.14. Manyetik entropi değişiminin(ΔS_M) M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı.....	36
Şekil 2.15. Manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli ticari soğutma sisteminin karşılaştırmalı olarak şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.16. Manyetik Ericsson çevrimi.....	41
Şekil 2.17. Ericsson tipi bir çevrime sahip Brown manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi.....	41
Şekil 2.18. Manyetik Brayton çevrimi.....	42
Şekil 2.19. Steyert manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.20. Yukarı-aşağı hareketli ve AMR çevrimli manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.21. Döner hareketli ve AMR çevrimli manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi (a) ve fotoğrafı (b)	45
Şekil 2.22. $Gd_5Si_{1.8}Ge_{1.8}Sn_{0.4}$ numunesine ait entropinin sıcaklığa bağlılığı ve RC değerine ait T_1 ve T_2 değerlerinin grafik üzerinde gösterimi.....	45
Şekil 2.23. a) $La_{0.7}Ca_{0.25}Sr_{0.05}MnO_3$ kristaline ait entropinin sıcaklığa bağlı grafiğini kullanarak Rölatif Soğutma Gücününün (RCP) hesaplanması [101] b) $Zn_{C_{0.5}N_{0.5}Fe_2Mn}$ numunesine ait RCP ifadesinin hesaplanması.....	52
Şekil 2.24. İntermetallic grubu içerisinde laves fazına sahip bileşiklerin grafiksel gösterimi.....	54
Şekil 2.25. Laves faz tiplerin kristal yapı modelleri. a) C14 (hegzagonal- $MgZn_2$) b) C36 (hegzagonal- $MgNi_2$) c) C15 (kübik- $MgCu_2$).....	57
Şekil 2.26. Atom yarıçapı oranına karşılık gelen Laves faz tiplerinin frekans aralıkları.....	59
Şekil 2.27. Nadir toprak elementleri ile oluşturulan Laves faz yapıları ile farklı yapısal özelliklere sahip bazı alaşımlarının ölçülen manyetik entropilerinin T_c sıcaklığına bağlılığı.....	61

Şekil 2.28. a) $\Delta H=0-50$ kOe manyetik alan altında intermetalik bileşik ailesine ait $RCO_2, RAl_2, Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4, Mn(As_{1-x}Sb_x), MnFe(P_{1-x}As_x)$ ve $La(Fe_{13-x}Si_x)$ bileşiklerinin manyetik entropi değişiminin Curie sıcaklığına (T_c) bağlılığı, b) Numaralı bileşiklerin hangi sayıya karşılık geldiğini gösteren şema.....	62
Şekil 2.29. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti(Fe_{1-x}Cr_x)_2$ kristal yapılarına ait a ve c örgü parametreleri.....	64
Şekil 2.30. $H = 10,3$ kOe manyetik alan altında $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesine ait (a) $x < 0.075$; (b) $x > 0.075$ için manyetizasyon sıcaklığına bağlılığı (M, T).....	65
Şekil 2.31. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ bileşiğine ait manyetik faz diyagramı.....	66
Şekil 2.32. $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ ($x = 0.17, 0.165$ ve 0.16) alaşımına ait manyetizasyonun sıcaklığına bağlılığı.....	69
Şekil 2.33. $Hf_{0.83}Ta_{0.17}Fe_2$ mıknatıslanma eğrileri.....	70
Şekil 2.34. $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ ($x = 0.17, 0.165$ ve 0.16) numunesine ait Manyetik entropi değişiminin sıcaklığına bağlılığı.....	71
Şekil 2.35. $M=Ni, Co, Fe$ 'nin seçilmesi ile oluşturulan RM_2 bileşiklerinin manyetik durumunu gösteren şematik gösterim.....	73
Şekil 2.36. a) 100 kOe alan altında $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşiminin farklı x konsantrasyonlarına bağlı $M-T$ eğrileri, b) $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşiminin x konsantrasyonlarına bağlı $T_c(K)$ ve $\Delta S_m (J/KgK)$ grafikleri.....	74
Şekil 2.37. $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşikleri, $x = (a) 0, (b) 0.15$ ve $(c) 0.40$ için Farklı sıcaklıklardaki $M-H$ eğrileri.....	76
Şekil 2.38. $0-50$ kOe dış manyetik alana karşılık $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşiminin manyetik entropi değişimi.....	77
Şekil 2.39. $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}B_x)_{1.7}$ alaşımına ait X ışını kırınım eğrileri.....	78
Şekil 2.40. $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}B_x)_{1.7}$ alaşımına ait $M-T$ eğrileri.....	79
Şekil 2.41. $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}B_x)_{1.7}$ alaşımının Farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyonunun manyetik alana bağlılığı.....	80
Şekil 2.42. $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}B_x)_{1.7}$ alaşımına ait 50 kOe manyetik alan altında manyetik entropi değişimi.....	81

Şekil 3.1.	Glove box sistemi.....	87
Şekil 3.2.	Arc eritme işleminin yapıldığı arc eritme sistemi.....	88
Şekil 3.3.	Numunenin havası boşaltılmış kuvars cam tüp içerisine alınma işlemi.....	89
Şekil 3.4.	Numunenin havası boşaltılmış kuvars cam tüp içerisindeki fotoğrafı.....	90
Şekil 3.5.	a) Isıl işlemin gerçekleştirildiği fırın b) Isıl işlemin gerçekleştiği fırının yandan görünüşü.....	91
Şekil 3.6.	X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı.....	92
Şekil 3.7.	Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi.....	94
Şekil 3.8.	Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı.....	95
Şekil 3.9.	Ark eritme sistemi ve bölümleri.....	97
Şekil 3.10.	Metalik numunelerin ark eritme metodu ile üretim süreçlerinin şematik gösterimi.....	99
Şekil 4.1.	$Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesine ait X-Işınları Kırınım eğrisi Numune için $2\theta = 20-80^\circ$ aralığında elde edilen X-Işınları kırınım desenleri.....	101
Şekil 4.2.	$Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ bileşiğine ait C 14 laves faz yapısının ($MgZn_2$) hegzagonal kristal yapı modeli.....	102
Şekil 4.3.	$Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ örneğine ait 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi.....	103
Şekil 4.4.	$Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin 7 T'lık her iki alan yönünde ve farklı sıcaklıklarda alınan manyetik histerisis eğrileri.....	104
Şekil 4.5.	$Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan alınan M-T eğrileri.....	106
Şekil 4.6.	Arc eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen (H/M)- M^2 eğrileri.....	107
Şekil 4.7.	Ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunenin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	109

Şekil 4.8 . M-T eğrilerinin T_c sıcaklığı civarındaki eğiminin, $ \Delta S_M $ ile ilişkisinin şematik gösterimi.....	110
Şekil 4.9. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesine ait X-Işınları Kırımın eğrisi.....	112
Şekil 4.10. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) örneğine ait 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi.....	113
Şekil 4.11. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesinin 7 T'lık her iki alan yönünde ve farklı sıcaklıklarda alınan manyetik histerisis eğrileri...	114
Şekil 4.12. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan alınan M-T eğrileri.....	115
Şekil 4.13. Arc eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen $(H/M)-M^2$ eğrileri.....	117
Şekil 4.14. Arc eritme yöntemi kullanılarak üretilen numunenin $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı...	118
Şekil 5.1. Ark eritme metodu kullanılarak üretilen $(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) numunelerin 5 mT altında alınan $(dM/dT)-T$ eğrileri.....	120
Şekil 5.2. Ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunelerin 6 T manyetik alan değişimi altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı....	121
Şekil 5.3. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunelerinin RCP parametresinin uygulanan manyetik alana bağlılığı.....	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Oda sıcaklığında çalışabilen manyetik soğutucu prototipleri.....	46
Çizelge 2.2.	Laves faz kristal yapısına sahip alaşımlarının yapısal özellikleri.....	56
Çizelge 2.3.	$Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ ($x = 0.17, 0.165$ ve 0.16) alaşımına ait yapısal manyetik ve manyetokalorik parametreler.....	68
Çizelge 2.4.	Bazı laves faz yapısındaki (AB_2) metalik alaşımlarının manyetokalorik özelliklerinin karşılaştırılması.....	82
Çizelge 3.1.	Laves faz yapılarını üretmek için kullanılmış olan çıkış elementleri.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔS_M	Manyetik entropi değişimi
ΔS_M^{mak}	Maksimum manyetik entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adiyabatik sıcaklık değişimi
$\Delta T_{\text{ad}}^{\text{mak}}$	Maksimum adiyabatik sıcaklık değişimi
δT_{FWHM}	Manyetik entropi değişimi eğrisinin yarı yüksekliği
T	Sıcaklık
T_c	Curie sıcaklığı
T_N	Neel sıcaklığı
δQ	Isı miktarındaki değişim
H	Uygulanan dış manyetik alan
M	Manyetizasyon
M_s	Doyum manyetizasyonu
C	Isı sığası
μ	Manyetik moment
U	İç enerji
F	Serbest enerji
M_s	Doyum manyetizasyonu
σ_m	Manyetik alınganlık
ϕ	Termodinamik Potansiyel
FOMT	Birinci dereceden manyetik faz geçişi
SOMT	İkinci dereceden manyetik faz geçişi
AFM	Antiferromanyetik
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
MCE	Manyetokalorik etki
RCP	Görelî soğutma gücü
RC	Soğutma kapasitesi
VSM	Titreşen numune manyetometresi

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı

Yirmi birinci yüzyıl, manyetizmanın doğuşu olarak görülebilir çünkü gerek teknolojinin gerekse de endüstrinin faaliyet alanlarında manyetik malzemelerin büyük bir etkisi vardır. Bu teknolojik etkiyi şu anda günlük hayatımızda fazlasıyla kullanmaktayız. Örnek olarak, cep telefonları, bilgisayarlar ve bilgisayar bileşenleri, bellek cihazları, dönüştürücüler vb. sayılabilir. Bu listeye nispeten yeni giren ve 1881 yılında Warburg tarafından keşfedilen ve manyetokalorik etki (MKE) olarak adlandırılan bu etki, manyetik soğutma sistemlerinin kullanımı için teknolojiye yeni bir boyut kazandırmıştır [1].

Günümüz ticari soğutma sistemi olarak kullanımı henüz tam olarak başarılamamış ve geliştirilme aşamasında olan manyetik soğutma fikri, ultra soğuk ortamların daha da soğutulması amacıyla 50 yıldan uzun bir süredir kullanılmaktadır. Manyetokalorik etkinin keşfinden bu yana, özellikle son 20 yıl içinde, bu etkiyi temel alan manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Son yıllarda oda sıcaklığı civarında verimli şekilde çalışabilme kapasitesine sahip manyetik soğutucu sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu nedenle oda sıcaklığı civarında manyetik soğutma sistemleri için kullanılacak manyetik malzemelerin araştırılması ve bulunması büyük önem taşımaktadır. Manyetik malzemelerin manyetotermal özelliklerinin incelenmesi, onların teknolojik uygulamaları açısından büyük önem arz etmektedir.

Manyetokalorik etki için kullanılacak malzemeler çeşitli gruplara ayrılabilirler. Bu gruplar arasında özellikle 20 yy. başlarında keşfedilen, şu anda üzerinde yoğun araştırmalar yapılan ve intermetalik bileşik grubunda en önemli grubu oluşturan laves faz yapılarına ait bileşiklerdir. Bu bileşiklerin birçok uygulama alanları vardır. Laves fazların uygulamaları arasında oda sıcaklığına yakın çalışabilecek manyetik soğutma sistemlerinde manyetokalorik malzemeler olarak da kullanılabilirlerdir. Bu çalışmanın temel amacı, farklı iyonik yarıçaplarda ve farklı konsantrasyonlarda laves faz yapısına sahip numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesidir. Deneysel ölçümlerde kullanılan $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) ve $Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) laves faz yapısına sahip numuneler ark eritme (Arc-Melting) yöntemi kullanılarak

üretelmiştir. Çalışmada kullanılan numunelerin yapısal özellikleri, X-Işınları Kırınımı (XRD) kullanılarak $2\theta = 20-80^\circ$ aralığında elde edilen kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir. Tüm Manyetik özellikler ise 2-300K sıcaklık aralığına sahip Titreşen Numune Manyetometresi (VSM, Vibrating Sample Magnetometer) kullanılarak belirlenmiştir. Sonuç olarak tez kapsamındaki temel amaç düşük manyetik alan değişimlerinde uygun soğutma kapasitesine sahip yüksek sıcaklık değişimi verebilen manyetik malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi şeklinde özetlenebilir.

1.2. Tezin Ana Hatları

Tez genel hatları itibari ile 4 temel bölümden oluşmaktadır:

Tezin 2. Bölümünde tezin temel konusunu oluşturan manyetokalorik etki, manyetokalorik etkinin dayandığı temel teorik bilgiler ve manyetokalorik etkinin (MKE) ölçüm metotlarına yer verilmiştir. Yine bölüm içerisinde, laves faz yapıları tanımlanarak onların yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleriyle ilgili literatür çalışmaları derlenerek sunulmuştur.

3. Bölümde, kullanılan numunelerin üretimine ilişkin detaylı bilgiler ve tezin kapsamı içine kullanılan deneysel düzenekler verilmiştir. Bunların yanı sıra, numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini belirlemek için kullandığımız deneysel metotlar detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

4. Bölüm içerisinde farklı konsantrasyonlara sahip laves faz yapısındaki metalik alaşımlar olan $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$, $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) numunelerine ait deneysel olarak elde edilen bilgilere yer verilmiştir. Ayrıca numunelerinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiş olup literatür ile karşılaştırılarak sonuçlar tartışılmıştır.

Tezin son kısmı olan 5. Bölümde ise, tezin kapsamı içinde incelenen her iki numuneye ait elde edilen sonuçlar, birbirleriyle karşılaştırmalı olarak, tartışılarak sunulmuştur.

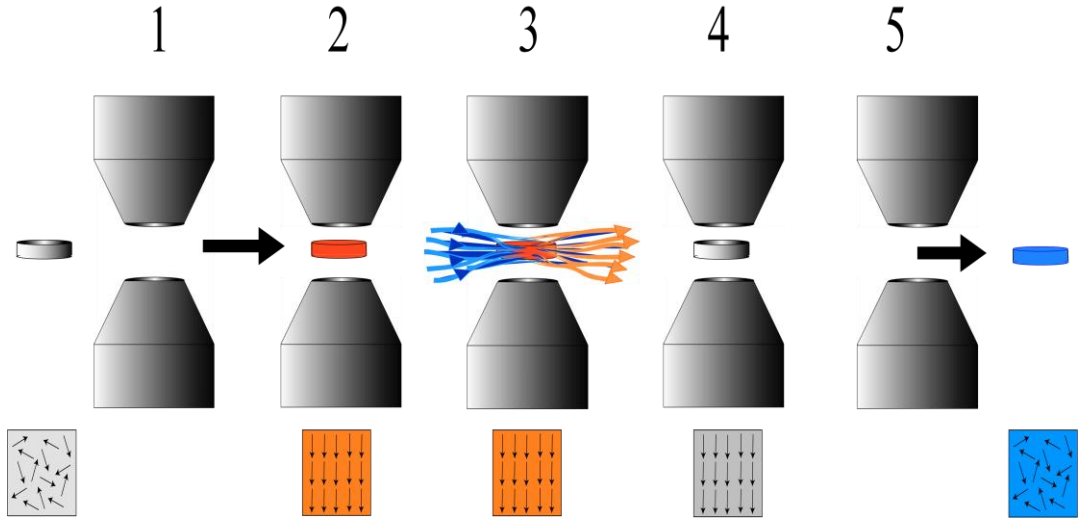
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. MANYETOKALORİK ETKİ

Manyetokalorik etki (MKE), ilk olarak 1881 yılında Alman bilim adamı Emil Warburg tarafından bir demir parçası üzerinde gözlenmiştir [2-5]. Manyetokalorik etki, bir malzemeye manyetik alan uygulanmasıyla onun sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade eder (Şekil 2.1). Yani, manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulandığında malzeme çevreden ısı soğurur veya çevreye ısı yayar. Bu fiziksel gerçek malzemenin entropisiyle doğrudan ilişkilidir. Şöyle ki; çevresi ile ısısal olarak yalıtılmış bir manyetik malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulandığında, malzemenin rastgele yönelmiş olan atomik momentleri aynı doğrultuda yönelirler ve bu durum sistemin daha düzenli bir yapı oluşturmasına sebep olur. Yani, sistemin termodinamik düzensizliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanan entropisi azalır. Bunun sonucu olarak, azalan entropi dengesini yeniden eski haline getirmek için sistem ısını birkaç derece artırır. Dolayısıyla malzeme ısı soğurarak çevresini soğutur. Bu durum manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturur [6].



Şekil 2.1. Gadolinyum'a ait olan numunenin manyetokalorik etkisinin uygulamalı gösterimi [7]



Şekil 2.2. MKE' nin şematik olarak gösterimi [8]

MKE' ye yönelik uygulaması, gadolinyum numunesi kullanılarak şekil 2.1' de gösterilmiştir. Manyetik alana giren Gd malzemesi ısınarak ibreyi yukarı yönlendirir ve manyetik alan kaldırıldığında ise Gd soğuyarak ibreyi aşağı doğru hareket ettirir [7]. Şekil 2' de görüldüğü gibi manyetik bir malzemenin manyetik bir alana girdiğinde gerçekleşecek fiziksel ve manyetotermal özellikler aşağıda adımlar halinde sıralanmıştır:

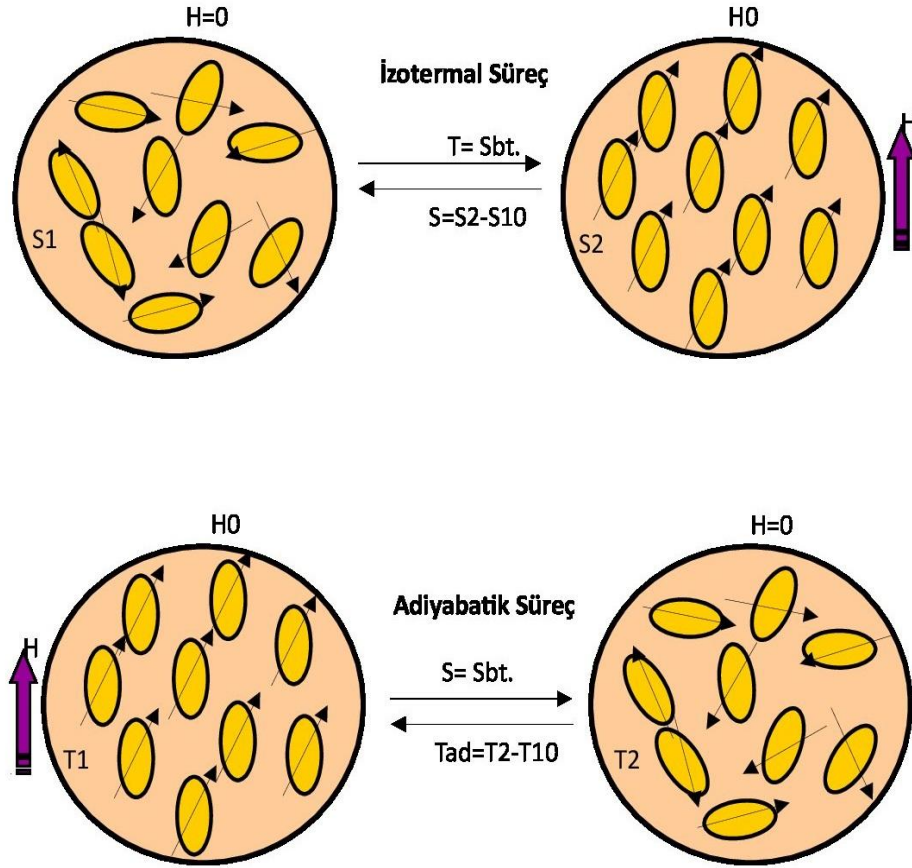
1- Ortam sıcaklığı ve manyetik momentler düzensiz olduğundan sistemin entropisi yüksektir.

2- Örnek numune manyetik alana girdiğinde; numunenin ΔS_M (manyetik entropisi) azalır ancak diğer entropileri (örgü entropisi, elektronik entropi vb...) artar. Böylelikle numune ısınır.

3- Konvansiyonel soğuma süreci başlar.

4- Manyetik alana maruz kalan numune hala sıcaktır ve manyetik momentler manyetik alan yönünde düzelimlerini korumaktadırlar.

5- Numune manyetik alan içinden çıktığında manyetik momentler tekrar düzensiz hale gelerek kaybettikleri entropiyi tekrar kazanırlar ve diğer entropiler (örgü entropisi, elektronik entropi vb...) azalır. Bunun sonucunda numune ısı kaybeder [8].



Şekil 2.3. Manyetokalorik etki olarak bilinen iki temel sürecin şematik gösterimi [6].

Şekil 2.1 ve şekil 2.2’de gösterilen bu fiziksel durum manyetokalorik etki (MKE) olarak bilinir. Bu etki bir sıvının kristalleşirken ısınmasına benzer. Manyetik alan ortadan kaldırıldığında manyetik dipoller yeniden gelişmiş bir yönelim kazanır, sistemin entropisinde değişiklik meydana getirir. Bir malzemenin manyetokalorik etkisi manyetik alanın uygulanması ve ortadan kaldırılması sırasında olmak üzere iki temel süreç sonunda ortaya çıkar. Bunlardan ilki izotermal süreç, diğeri ise adiyabatik süreçtir. Bu süreçler şekil 2.3’te şematik olarak gösterilmiştir.

İzotermal süreçte malzemeye manyetik alan uygulanır ve sabit sıcaklık altında atomik spinler düzene girerek manyetik entropi azalır. Adiyabatik süreçte ise

manyetik alan ortadan kaldırılır ve malzemenin sıcaklığı değişir (Şekil 2.3). Günümüz laboratuvar çalışmalarının önemli bir kısmı, geniş teknolojik uygulamaları ve gelecek çalışmalara ışık tutması açısından, üstün manyetokalorik özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine yöneliktir ve bu konudaki çalışmaların önemli bir kısmı uygun şartlar altında en verimli manyetokalorik etkiyi gösterecek malzemelerin bulunması ve böylelikle manyetokalorik etki prensibiyle çalışan manyetik soğutma istemlerinin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır [6].

2.1.1. Kısa tarihsel gelişim

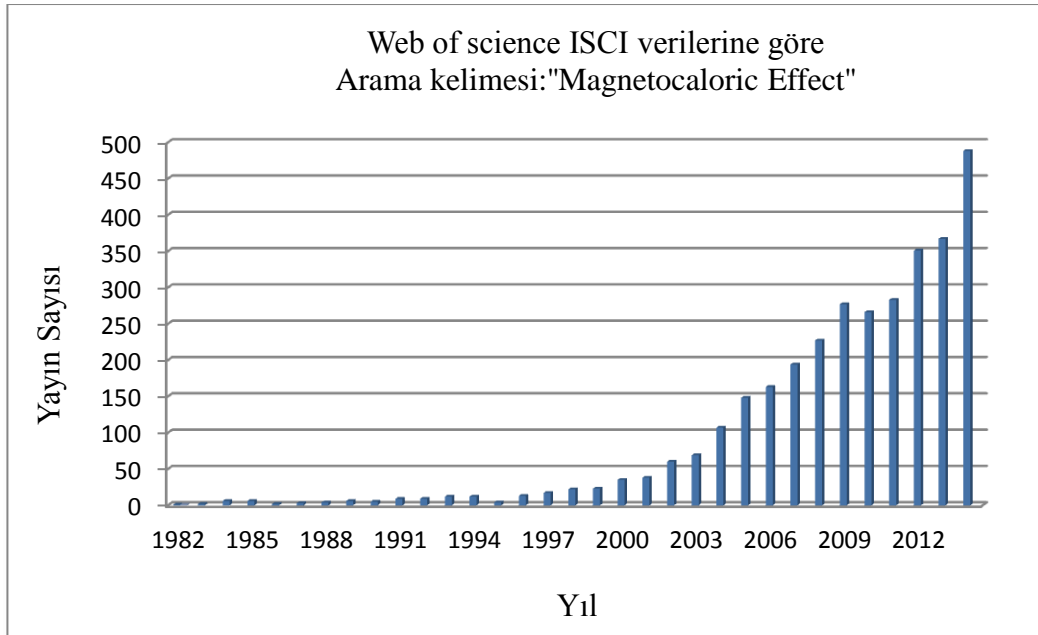
Manyetokalorik etki, ilk olarak 1881 yılında E. Warburg tarafından saf bir demir parçası üzerinde gözlemlenmiş ve tanımlanmıştır [9-11]. MKE ile ilgili en büyük ilerleme 1920'den sonra Debye ve Giauque [12] tarafından yapılan adiabatik demanyetizasyon çalışmaları sonucunda gerçekleşmiştir. 1926 ve 1927 yıllarında P. ve W.F. Giauque [12] tarafından başlatılmıştır. Bu ilk çalışmalar özellikle adiabatik demanyetizasyon çalışmaları olup malzeme olarak paramanyetik tuzlar kullanılmış ve ultra düşük sıcaklıklara ulaşılması hedeflenmiştir. 1933 yılında W.F. Giauque ve D.P. MacDougall tarafından yapılan ilk deneysel çalışmalarda, 61 kg gadolinyum sülfat ($Gd_2(SO_4)_{3.8}H_2O$) paramanyetik tuzu kullanılarak 8 kOe lik manyetik alan altında 1.5 K'lik başlangıç sıcaklığı 0.25 K 'e kadar düşürülmüştür. Bu çalışmayla beraber düşük sıcaklıkların (mK) ultra düşük sıcaklıklara (μK) indirilmesine yönelik deneysel çalışmalar hız kazanmıştır ve günümüzde de aşırı düşük sıcaklıklara inmek için bu teknolojidenden yararlanılmaktadır.

1933 ve 1997 yılları arasında, soğutma için MKE kullanımı ile ilgili bir dizi gelişmeler yaşanmıştır. MKE'nin oda sıcaklığına yakın uygulamaları için manyetik soğutma potansiyeli ile ilgili araştırmalar, yirminci yüzyılın son çeyreğinde 1976 yılında Brown [13] ve 1990 yılında Green, Chafe, Stevens ve Humphrey tarafından yapılmıştır [14]. Yapılan iki araştırmada önceki yıllara oranla daha iyi sonuçlar alınmıştır. Ancak bu iyi sonuçlara rağmen MKE 1990'na kadar süre gelen bir takım problemler hala çözüme kavuşmamıştır.

MKE ile ilgili iki önemli gelişme 1997 yılında olmuştur. Birincisi 20 Şubat 1997'de manyetik soğutma ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda % 30'a varan potansiyel enerji tasarrufu ile oda sıcaklığına yakın bölgede çalışabilen ve

geleneksel soğutma teknolojisine rekabet edebilecek bir soğutma teknolojisi olduğu kanıtlanmıştır [15]. Manyetik soğutma teknolojisi, ozon tabakasına zarar veren gazlar kullanılmadığı için küresel ısınmayı engeller, tehlikeli gazların kullanımını engellediği için çevre dostu bir teknolojidir. İkinci önemli keşif ise 9 Haziran 1997 tarihinde, büyük MKE gösteren $Gd_5(Si_2Ge_2)$ alaşımının bulunmasıdır [16].

MKE, 1998 yılında Zimm ve arkadaşları ile birçok bilim adamı ve mühendislerinin dikkatini çekmeyi başarmıştır. Oda sıcaklığına yakın manyetik soğutma teknolojisini geliştirmek ve alaşımların manyetotermal özelliklerini incelemek için kısa sürede 20'den fazla laboratuvar inşa edilmiştir [17]. Oda sıcaklığına yakın manyetik soğutma uygulamalarındaki başarılar Bohigas ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [18]. 1998 yılından sonra yapılan önemli araştırmalar arasında; 2000 yılında Hirano ve arkadaşları [19], 2002 yılında Rowe ve Barclay [20,21], Blumenfeld, Prenger, Sternberg ve Zimm [22]; 2003 yılında Hirano [23], Wu [24], Zimm [25], Richard [26]; 2004 yılında Clot ve arkadaşları [27], 2005 yılında ise Shir ve arkadaşları [28], Lu, Xu, Wu ve Jin [29], Okamura, Yamada, Hirano ve Nagaya [30], Rowe, Dikeos ve Tura [31], Vasile ve Muller [32], Zimm, Boeder ve Chell sayılabilir [33].



Şekil 2.4. Web of Science ISCI (International Science Citation Index) verilerine göre manyetokalorik etki ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı

Şekil 2.4'te manyetokalorik etki (MKE) ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı verilmiştir. 1998-2000 yılları arasında yayın sayısında önemli bir değişim olmamıştır. Ancak 1999-2014 yılları arasında yayın sayısının çok hızlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu oranın artması hiç şüphesiz MKE dayalı soğutma sisteminin oda sıcaklığında çalışabilecek ve günümüz soğutucularına alternatif olabilecek bir manyetokalorik soğutucunun geliştirilmesi fikrine cesaret verecek çalışmalar gadolinyum ve Gd bazlı alaşımlarla yapılan çalışmalarla sağlanmıştır. İlk olarak 1976 yılında G.V. Brown [13] tarafından manyetik soğutucu sistemlerde kullanılmaya başlanan Gd ve Gd-bazlı alaşımların manyetokalorik özellikleriyle ilgili çalışmalar oda sıcaklığı civarında çalışabilecek günümüz manyetik soğutucularının gelişimine hız vermiştir.

2.1.2. Manyetokalorik Malzemeler

MKE, ilk olarak paramanyetik malzemelerin uygulamalarında kullanılarak, bu malzemelerde adyabatik ortamda mıknatıslanmanın kaldırılması ile, çok düşük sıcaklıklara kadar inilmiştir. İlk olarak $Gd_2(SO_4)_{3.8}H_2O$ paramanyetik tuzu ile 1K'nin altındaki sıcaklıklara ulaşılmıştır [12,34]. Daha sonra $Fe(NH_4)(SO_4)_{3.2}H_2O$ gibi değişik paramanyetik tuzlar kullanılmıştır [35]. Ancak paramanyetik tuzlar, düşük ısı iletkenliğine sahip oldukları için soğutma uygulamalarında kullanılmamışlardır. Çalışmalar, bu nedenle paramanyetik intermetalik bileşikler üzerine yoğunlaşmıştır. Nükleer çalışmalarda ise, $PrNi_5$ kullanılarak, 27 μ K sıcaklığına ulaşılmıştır [36]. Düşük sıcaklıklarda, $Y_3Fe_5O_{12}.Gd_3Fe_5O_{12}$ [37] $Gd_3Ga_5O_{12}$ [38] ve $Gd_3Ga_{5-x}Fe_xO_{12}$ gibi malzemeler kullanılarak, yüksek MKE gözlenmiştir [39].

Bir malzemedeki manyetik düzenlenme sıcaklığı, değiş tokuş etkileşmelerinin büyüklüğüne ve manyetik alt örgülerin yapısına bağlıdır. Manyetik düzenlenme meydana geliyorsa, geçiş sıcaklığı yakınındaki dar bir sıcaklık aralığında, manyetizasyonda değişim gözlenir. Bu sıcaklık, antiferromanyetik malzemeler için, Neel sıcaklığı, ferromanyetik malzemeler için ise, Curie sıcaklığı olarak tanımlanır. Eğer $|\partial M / \partial T|$ değeri büyük olursa, malzemenin manyetokalorik özellikleri önemli olmaktadır. Nadir toprak elementlerinin manyetik entropi değeri; 3d geçiş

elementlerine göre daha büyük olduğu için, bunların alaşımları üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır [40].

Düşük sıcaklık bölgesinde (~10-80K) yapılan çalışmalar , Nd [41], Er [42], Tm [43] gibi nadir toprak elementleri ile başlamıştır. Ancak bu saf malzemelerde, manyetik fazlar, antiferromanyetik ya da ferrimanyetik olduğu için MKE düşüktür. Bu sıcaklık aralığında yüksek MKE, ağır nadir toprak elementlerini içeren intermetalik bileşiklerde görülmüştür. Özellikle intermetalik bileşik grubunda yer alan laves faz yapılarındaki bileşikler çok büyük önem taşımaktadır. Bu bileşikler arasında $REAl_2$ (RE=Er, Ho, Dy, $Dy_{0.5}Ho_{0.5}$) [44], Dy_xEr_{1-x} $0 \leq x \leq 1$ [45]. GdPd [46], $RENi_2$ RE=Gd [47], Dy [48] ve Ho [48] sayılabilir.

Gaz sıvılaştırma sıcaklığının üzerinde ve oda sıcaklığının altında bulunan ~80-250 K sıcaklık bölgesinde fazla çalışma yapılmamıştır. Çünkü bu sıcaklık bölgesi, hem uygulama alanlarından uzak hem de T/C oranının metallerde en küçük olduğu bölgeye karşılık gelmektedir. Dolayısıyla bu bölgede, adiyabatik sıcaklık değişimi küçük olmaktadır. Bu sıcaklık aralığındaki en uygun nadir toprak elementi olan Dy'da, 7T'lık manyetik alan altında 180K'de 12 K'lik adiyabatik sıcaklık değişimi gözlenmiştir. Aynı zamanda, $RE_x(T_1, T_2)_{1-x}$ alaşımından (RE=nadir toprak elementi, T_1 ve T_2 , 3d geçiş elementi) 100-200K aralığında söz edilebilir. Ancak bu bileşikler, Dy'dan daha düşük MKE gösterirler [49,50].

Oda sıcaklığı bölgesinde, manyetik soğutucu prototipinde kullanılabilecek malzemelerin araştırılmasına yönelik olarak çok sayıda araştırma yapılmaya devam edilmektedir. Bu sıcaklık bölgesinde en büyük ilgiyi üzerinde toplayan Gd, 294 K'de ferromanyetik düzenlenim gösteren nadir toprak elementidir. Gd, Curie sıcaklığında 10 T'lık bir manyetik alan altında 20 K'lik adiyabatik sıcaklık değişimi yaratmaktadır. Gd ile birlikte bazı nadir toprak elementleri kullanılarak GdRE (RE=Tb, Dy, Er, Ho, Y...) MKE artırılmaya çalışılmıştır. Ancak; manyetik entropi değişiminin en büyük değeri alırken Curie sıcaklığının (T_c) düştüğü görülmüştür. Y_2Fe_{17} ($T_c=310K$) ve Nd_2Fe_{17} ($T_c=324K$) gibi intermetalik bileşikler ise Gd'dan daha küçük MKE'ye sahiptirler [51].

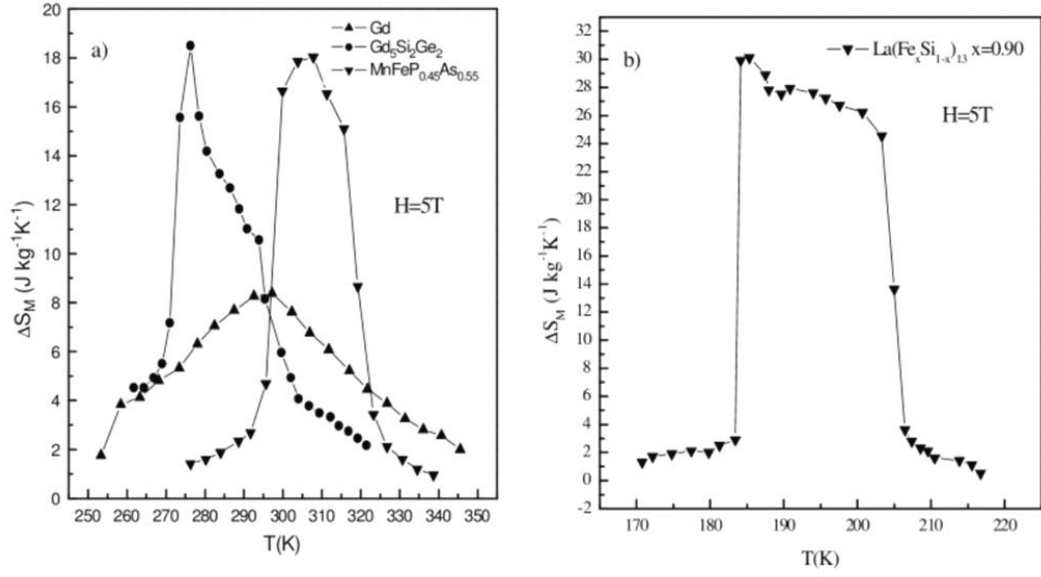
FeRh, büyük (üstün) MKE gösteren ilk malzemelerden biridir. Birinci dereceden ferromanyetik antiferromanyetik faz geçişini 316 K civarında gösterir. Ancak bu üstün etki, malzeme manyetik alana maruz kaldıktan sonra yok olmaktadır. Bu nedenle hiç kullanılmamış malzemede, yalnızca bir kez MKE

gözlenmektedir [52]. Üstün MKE gösteren en önemli malzeme, $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 'dir [53]. Bu bileşiğin $0 \leq x \leq 5$ arasındaki konsantrasyonlarında Gd'dan daha yüksek MKE gözlenmiştir ($T=276K$ 'de $5T$ 'lik manyetik alanda $\Delta S_M = -18.5J/kgK$, $\Delta T_{ad} = 15K$ elde edilmiştir.) (Sekil 2.5.a). Bu alaşımda, Si ve Ge oranları değiştirilerek, $20 K$ 'den $276 K$ 'ne kadar üstün etki kaybedilmeden $290 K$ 'den $335 K$ ' ne kadar normal MKE korunarak geçiş sıcaklığı değiştirilebilmektedir. $Gd_5Si_2Ge_2$ alaşımında gözlenen üstün MKE, $FeRh$ 'da gözlenen etkiden farklı olarak, tersinir bir olaydır ve ilk manyetik alan uygulandıktan sonra yok olmamaktadır. Aynı örnek pek çok kez kullanıldığında, aynı üstün MKE'yi göstermektedir [53].

$Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 'de keşfedilen üstün MKE'nin ardından, oda sıcaklığı civarında aynı özelliklere sahip intermetalik alaşımlar üzerine çalışmalar hızla artmıştır. İlk olarak Gd yerine farklı nadir toprak elementleri kullanılmıştır. ($RE_5(Si_xGe_{1-x})_4$, $RE=Lantanidler$) [54]. Tb ile yapılan çalışmalarda $5T$ alanda $110K$ 'de $\Delta S_M \sim 22J/kg.K$ ve Dy'da ise $5T$ alanda $\sim 65K$ 'de $\Delta S_M \sim -34J/kg.K$ olarak bulunmuştur [55]. Ancak üstün MKE'nin oda sıcaklığı civarında elde edilememesi, bilim adamlarının farklı malzemelere yönelmesine neden olmuştur.

$MnAs$, $318 K$ 'de birinci dereceden faz geçişi ve üstün MKE gösteren diğer bir malzemedir. $5T$ 'da $\Delta S_M = -30 J/kgK$, $\Delta T_{ad}=13K$ olarak ölçülmüştür [56]. Ancak; geçiş bölgesinde büyük ısıl histerisis göstermesi nedeni ile uygulamalarda kullanılmamaktadır. Bu sebeple As yerine bir miktar Sb katkılanarak hem geçiş sıcaklığı düşürülmüş hem de histerisis yok edilmiştir. ($5T$ 'da $\Delta S_M = -30 J/kgK$, $\Delta T_{ad}=10K$) [56,57]. Aynı zamanda oda sıcaklığında birinci dereceden ve alan zorlamalı faz geçişi, Fe ve P eklenmesiyle $MnFeP_xAs_{1-x}$ $0.26 \leq x \leq 0.66$ korunmuştur [58,59]. Örneğin; $x=0.45$ için $5T$ alanda geçiş sıcaklığı $300 K$ ve manyetik entropi değişimi $-18J/kg.K$ 'dir (Şekil 2.5 .a). Geçiş elementi tabanlı bu alaşımlar, nadir toprak elementlerine göre daha ucuzdur. Ancak; içeriğinde bulunan As'in zehirli olması nedeni ile uygulama alanlarında tercih edilmemektedir [60].

Birinci dereceden alan zorlamalı FM-PM geçiş gösteren diğer bir alaşım sistemi ise, $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ 'tür. $x=0.86$ ($T=210K$) ve $x=0.90$ ($T=184K$) için $2T$ 'lık manyetik alan altında [61], manyetik entropi değişimi -14 ve $-28J/kg.K$, adyabatik sıcaklık değişimi ise $6K$ ve $8K$ 'dir (Sekil 2.5 b) [62].



Sekil 2.5. a) Saf Gd, $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.45}$ [60], b) $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ $x=0.90$ için 5T manyetik alan altında hesaplanmış manyetik entropi değişimi grafikleri [62]

2.1.3. Genel Termodinamik Yaklaşım

Manyetik malzemelerdeki manyetotermal etkiyi açıklamak için kullanılan termodinamik fonksiyonlar şunlardır: iç enerji U , serbest enerji F ve gibbs serbest enerji G .

Sistemin U iç enerjisi; S entropi, V hacim ve H manyetik alanın bir fonksiyonu olarak,

$$U = U (S, V, H) \quad 2.1$$

Şeklinde veya S, V ve manyetik moment M 'nin bir fonksiyonu olarak:

$$U = U (S, V, M) \quad 2.2$$

şeklinde ifade edilebilir.

U iç enerjinin bu ifadelerle karşılık gelen diferansiyeli:

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad 2.3$$

$$dU = TdS - pdV - HdM \quad 2.4$$

şeklinde gösterilebilir. Burada p basıncı T mutlak sıcaklığı ifade eder.

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

T, V ve H 'nin fonksiyonu olan F serbest enerji, sabit hacimli sistemler için kullanılır. Ve

$$F=U-TS \quad 2.5$$

arak yazılabilir. Serbest enerji 'nin diferansiyeli

$$dF= -SdT-pdV-MdH \quad 2.6$$

şeklindedir.

G gibbs serbest enerjisi T, p ve H'nin fonksiyonudur. Ve sabit basınç altındaki sistemlerde kullanılır.

$$G=U-TS+pV-MH \quad 2.7$$

Bu ifadenin diferansiyeli:

$$dG=Vdp-SdT-MdH \quad 2.8$$

olup serbest enerji F için iç parametreler olan S, p, ve M (genelleştirilmiş termodinamik nicelikler); T, V ve H dış değişkenlere bağlıdır. Bu iç parametreler aşağıdaki eşitliklerle belirlenebilirler:

$$S(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} \quad 2.9$$

$$M(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T} \quad 2.10$$

$$p(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} \quad 2.11$$

Aynı şekilde Gibbs serbest enerjisi için benzer eşitlikler söz konusudur.

$$S(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,p} \quad 2.12$$

$$M(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p} \quad 2.13$$

$$V(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H} \quad 2.14$$

Eğer Gibbs serbest enerjisinde manyetik moment M, manyetik alan H yerine dış değişken olarak seçilirse;

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_{T,p} \quad 2.15$$

eşitliği sağlanır. Maxwell eşitlikleri olarak adlandırılan 2.16 ve 2.17 ve 2.18 eşitlikleri, 2.12, 2.13 ve 2.14 eşitlikleri yardımıyla elde edilebilir.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad 2.16$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad 2.17$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad 2.18$$

Olarak yazılabilir. Bu denklemler maxwell denklemleri olarak bilinir [65].

Bütün bu eşitliklerden sonra Denklem 2.16'yı türetmeye çalışalım.

Paramanyetik bir maddenin M manyetik momenti dM kadar değiştiğinde yapılan iş;

$$dW = HdM \quad 2.19$$

şeklinde yazılabilir. Burada H dış manyetik alan şiddetidir. Termodinamikte birinci derecede ilgilenilen manyetik sistemler paramanyetik kristallerdir. Bunların bu süreçteki hacim değişimleri önemsiz ve HdM işi yanında 'PdV' işi dikkate alınmayabilir. Böyle kristallerin U iç enerjisinin yanında

$$E_p = -HM \quad 2.20$$

Manyetik potansiyel enerjisi vardır. Bu yazılan uygun enerji fonksiyonu toplam enerji ifadesi içerisinde bir fonksiyon olarak denklem 2.21'deki gibi yazılabilir:

$$E = U + E_p = U - HM \quad 2.21$$

bu ifadeden yola çıkarak gerekli türevler alınır;

$$dE = dU - HdM - MdH \quad 2.22$$

elde edilir. Birleştirilmiş termodinamik yasalarının birinci ve ikinci yasaları daha açık bir şekilde yazmak gerekirse;

$$TdS = dU + dW = dU - HdM \quad 2.23$$

Olup bu ifadeyi enerji cinsinden yazmak gerekirse

$$TdS = dE + MdH \quad 2.24$$

Şeklinde yazılabilir. $dH = TdS + VdP$ denkleminde

$$TdS = dH - VdP \quad 2.25$$

İle karşılaştırırsak E toplam enerjinin PVT sistemindeki H^* entalpisinin manyetik eşdeğeri olduğunu gösterir. Buna karşılık aralarında önemli bir fark vardır. PVT sisteminin entalpisini;

$$H^* = U + PV \quad 2.26$$

İle manyetik sistemin toplam enerjisi denklem 2.21 'de

$$E = U - HM$$

Şeklinde tanımlanmıştı. Son denklemde $-HM$ terimi sistemin korunumlu bir dış manyetik alandaki potansiyel enerjisidir. Bu özellik sistemle olan dış kaynağın ortak özelliklerinden birisidir. Oysa PV çarpımına böyle bir anlam verilemez. Dolayısıyla denklem 2.24 ve denklem 2.25 aralarındaki bağlantı yalnızca matematiksel bir benzerliktir. Fakat denklemler biçimce aynı olduğundan H^* entalpisi için daha önce türetilen tüm denklemlerde H yerine E , $-M$ ve P yerine H (uygulanan manyetik alan) koyabiliriz. Böylece C_p 'ye karşılık gelen sabit H 'deki ısı sığası;

$$C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_H \quad 2.27$$

olur. C_v karşılık gelen sabit M 'deki ısı sığası ise şöyledir.

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M \quad 2.28$$

o halde TdS denkleminin birinci ve ikincisi şu şekilde yazılabilir:

$$TdS = C_M dT - T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M dM \quad 2.29$$

$$TdS = C_H dT - T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.30$$

Şimdi de Helmholtz fonksiyonu olan $F=U-T$ ve bu ifadeye karşılık gelen F^* fonksiyonu

$$F^* = E - TdS \quad 2.31$$

Şeklinde tanımlanır. böylece

$$dF^* = dE - TdS - SdT$$

Olur ve denklem 2.25 'i kullanarak;

$$dF^* = -SdT - MdH \quad 2.32$$

elde edilir. böylece,

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T} \right)_H = -S \quad 2.33$$

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial H}\right)_T = -M \quad 2.34$$

ifadeleri yazılabilir. İstatistik yöntemler F^* 'i doğrudan T ve H 'ın bir fonksiyonu olarak verir. Denklem 2.34 ' ten M ' yi T ve H ' ın bir fonksiyonu olarak yazabiliriz. Bu fonksiyonlar sistemin manyetik durum denklemlerini ifade eder. S 'yi T ve H 'ın birer fonksiyonu olacak şekilde yazmamıza olanak sağlar. Böylece denklem 2.31 için gerekli düzenlemeler yapılırsa toplam enerji ifadesi yeniden düzenlenebilir. Böylece toplam enerji ifadesi

$$E = F^* + TdS$$

olarak bulunur. Sistemin toplam enerjisi ile U iç enersi arasında denklem 2.23'te ifade edildiği gibi

$$U = E + HM$$

şeklinde bir bağıntı olduğunu ifade etmiştik. Bu bağıntı bize F^* 'nin ifadesinden T ve H 'ın birer fonksiyonu olarak bulunabilir.

Entropinin manyetik alan şiddetine bağıllığı Maxwell bağıntılarının türetmede kullanılan Yöntemle belirlenmektedir. entropinin hesaplanmasına geçmeden önce bazı matematiksel eşitlikler üzerinde duralım.

$$dz = gdx + hdy \quad 2.35$$

şeklinde verilen diferansiyel denklemindeki g ve h ifadeleri matematiksel olarak;

$$g = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{ve} \quad h = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Bu eşitlikler bize g 'nin y 'ye göre h 'ın x 'e göre kısmi türevleri alınır;

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \text{ve} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

Elde edilir. burada türevin hangi sırada alındığı özellikler için önemli değildir. Çünkü bu özellikler nokta fonksiyonlarıdır ve diferansiyel denklemler olarak tam diferansiyel denklemlerdir. Bu nedenle bu tam diferansiyel denklemler birbirine eşittir. O halde

$$g = h \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

veya

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \Rightarrow \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad 2.36$$

Denklem 2.36 kısmi türevler için çok önemli bir bağıntıdır. matematikte, diferansiyel dz'nin tam diferansiyel olup olmadığını başka bir değişle z(x,y) fonksiyonunun nokta fonksiyonu mu yada yola bağımlı bir fonksiyon olduğunu belirler. Termodinamikte bu bağıntı Maxwell bağıntılarının elde edilmesi için kullanılır. Denklem 2.16'da daha önce ifade ettiğimiz Maxwell denklemi olan

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

İfadesini;

$$dF^* = dE - TdS - SdT$$

denklem 2.24'te bulunan TdS ifadesini yerine yazılırsa tam diferansiyel denklem olan denklem 2.32 elde etmişti. Şimdi de denklem 2.32 ve denklem 2.35 tekrar ele alalım,

$$dF^* = -SdT - MdH$$

$$dz = gdx + hdy$$

Bu diferansiyel eşitlikler matematiksel olarak birbirine özdeşler. Bu özdeşlikten yararlanarak;

$$g = -S \text{ ve } h = -M \quad 2.37$$

$$dx = dT \quad 2.38$$

$$dy = dH \quad 2.39$$

olarak bulunur. denklem 2.37, 2.38 ve 2.39' da bulunan eşitlikler denklem 2.36'da yerine yazılırsa;

$$\left[\frac{\partial(-S)}{\partial H}\right]_T = \left[\frac{\partial(-M)}{\partial T}\right]_H \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

Denklem 2.16 olan ve manyetik entropinin hesaplanmasında önemli bir yeri olan Maxwell denklemlerden biri olarak bulunmuş oldu. ΔS_m , manyetizasyon (M) manyetik alan (H) ve sıcaklığa (T) Maxwell'in temel eşitliklerinden biriyle bağlıdır.

Dolayısıyla eşitlik 2.16'da görüldüğü gibi manyetik entropi değişimi, sabit alanda manyetizasyonun sıcaklığa göre türevi ve manyetik alan değişimiyle orantılıdır. Benzer biçimde diğer Maxwell denklemleri de bulunabilir [63].

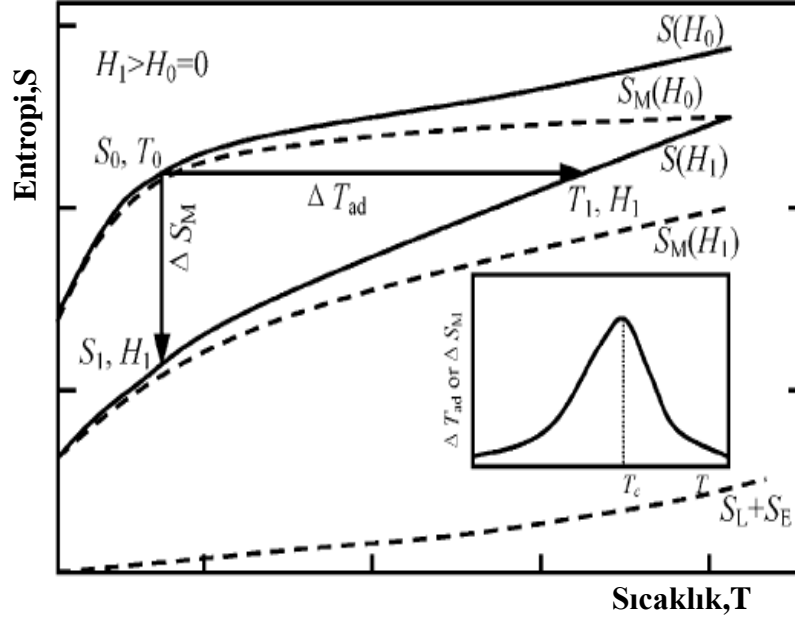
2.1.4. Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği

Manyetik düzenleniş sıcaklığı civarında bir ferromanyetik malzemede bu sıcaklık Curie sıcaklığı (T_C) olarak adlandırılır. Manyetik alan adiyabatik olarak uygulanırsa çiftlenmemiş spinler (Lantanitlerde 4f ve demir grubu metallerde 3d) alan yönünde yönelirler. Bunun sonucu olarak, katının manyetik entropisi azalır ve numunenin örgü entropisi artar. Örgü entropisinin artmasından dolayı, numune azalan manyetik entropinin yeniden artmasını sağlamak için ısısını artırır. Sonuç olarak, alan ortadan kaldırıldığında spinler yeniden gelişigüzel yönelir, manyetik entropi artar ve örgü (lattice) entropisiyle numunenin sıcaklığı azalır.

Sabit basınç altında manyetik bir katının entropisi, $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı cinsinden yazılabilir

$$S(T,H) = S_M(T,H) + S_{Lat}(T) + S_{El}(T) \quad 2.40$$

Burada, S_M , manyetik, S_{Lat} , örgü ve S_{El} , elektronik entropiyi göstermektedir. Bu durumu açıklayabilmek ve manyetokalorik etkinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmak amacıyla, ısısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropisini sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağlılığını veren eğri şekil 2.6' da verilmiştir.



Şekil 2.6. Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi [6]

Şekil 2.6’da S_{Toplam} , S_{Mag} ve $S_{\text{Lat+Elek}}$ entropilerin bir manyetik alanın varlığında (H_1) ve yokluğunda (H_0) değişimi açıkça görülmektedir. Manyetik alan uygulandığında sıcaklık T_0 ’dan T_1 ’e yükselir ve adiyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{\text{ad}} = T_1 - T_0$ olur. Dolayısıyla adiyabatik sıcaklık değişimi ile manyetokalorik etki ifade edilebilir. Manyetokalorik etkiyi ifade etmenin bir başka yolu da izotermal manyetik entropi değişimidir ($\Delta S_M = S_1 - S_0$). Şekil 2.6’ da açıkça göstermektedir ki, manyetik alan arttığında manyetik düzen de artmaktadır. $\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta H)$ pozitiftir ve manyetik katının ısınmasına neden olur. $\Delta S_M(T, \Delta H)$ ise negatiftir. ΔT_{ad} ve ΔS_M nin işaretleri manyetik alanın varlığı ve yokluğuyla değişir.

Sonuç olarak şekil 2.6’a göre manyetik bir malzemenin manyetik entropisi;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = [S(T)_{H_1} - S(T)_{H_0}]_T \quad 2.41$$

şeklinde değişir. Ayrıca yine şekil 2.6’dan görüleceği üzere manyetik bir malzemenin adiyabatik sıcaklığı ise;

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_1} - T(S)_{H_0}]_S \quad 2.42$$

şeklinde değişir. Adiyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) ve izotermal manyetik entropi değişimi (ΔS_M) terimleri sabit basınç ve sabit sıcaklık altında manyetizasyon, manyetik alan şiddeti ve ısı kapasitesi terimleriyle ilişkilidir. Temel Maxwell eşitliğine göre denklem 2.18 olan ;

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

şeklinde bir ilişki bulunmuştur. Bu eşitliğin integrasyonu ile;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dS_M(T, H)_T = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH = S(H_1, T) - S(H_0, T) \quad 2.43$$

elde edilir. Genel olarak sabit bir x parametresi altında ısı kapasitesi (C);

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad 2.44$$

ile tanımlanır. Burada δQ , sistemin sıcaklığında bir dT kadarlık artış olduğunda ısı miktarındaki değişimi gösterir. Ayrıca termodinamiğin ikinci yasasına göre;

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad 2.45$$

ile verilir. Sonuç olarak eşitlik 2.44 ve eşitlik 2.45'in birleşiminden sabit alan altında ısı kapasitesi;

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{C(T, H)}{T} \right)_H \quad 2.46$$

elde edilir. Ayrıca, TdS çarpımı toplam diferansiyel cinsinden;

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad 2.47$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 2.18, eşitlik 2.46 ve eşitlik 2.47 kullanılmasıyla adiyabatik şartlar altında ($TdS=0$) çok küçük bir adiyabatik sıcaklık artışı;

$$dT = - \left(\frac{T}{C(T, H)} \right) \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.48$$

şeklinde elde edilir. Burada dT , dH manyetik alanından dolayı malzemenin sıcaklığındaki artışı temsil etmektedir. Ayrıca eşitlik 2.48'e göre adiyabatik sıcaklık artışı, doğrudan doğruya T mutlak sıcaklığı ve sabit alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişimiyle doğru orantılıdır. Fakat ısı kapasitesiyle ters orantılılık gösterir. Eşitlik 2.48'in integrasyonu alınarak manyetokalorik etkinin büyüklüğü;

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dT(T, H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.49$$

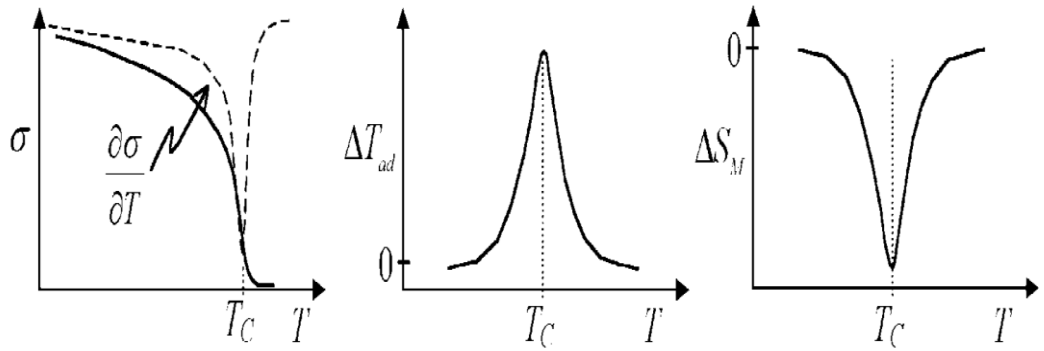
olarak bulunur.

Hem $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ hem de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ sıcaklığa ve ΔH 'ye bağlıdır. Çoğu çalışmalarda verilen bir ΔH alan değişimi için sıcaklığın bir fonksiyonu, yada verilen bir sıcaklık için ΔH alan değişiminin bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Her iki manyetokalorik etkinin karakteristik davranışı malzemenin özelliklerine bağlıdır. Bundan dolayı deneysel ölçümler olmaksızın bu davranışlara ilişkin bilgilerin kestirilmesi çok zordur.

Bir katının sahip olduğu entropi çeşidi o katının özelliklerine bağlıdır. Toplam entropi değişimi, ΔS , hesaplanırken S_M , S_{Lat} ve S_{Elek} entropilerin katkıları düşünülmelidir. Ancak, S_{Lat} ve S_{Elek} entropilerin alana bağlılığın olmadığı düşünülürse veya ihmal edilecek kadar küçük olduğu kabul edildiğinde eşitlik

2.43'te verilen $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ entropi değişimi, katının toplam entropi değişimine (ΔS) eşit kabul edilebilir.

Eşitlik 2.43 ve eşitlik 2.49'un mutlak değerleri ile ifade edilen manyetokalorik etki Curie sıcaklığı (T_c) olarak bilinen manyetik geçiş sıcaklığında en büyük değerini alır. Bu durum manyetik geçiş sıcaklığında $\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}$ değişiminin maksimum olmasından kaynaklanmaktadır. Ferromanyetik malzemeler için bu durum şekil 2.7'de gösterilmektedir



Şekil 2.7. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (ΔT_{ad} ve ΔS_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı [6]

Şekil 2,7'den de görüleceği üzere manyetizasyon, T_c sıcaklığında hızlı bir değişim göstermektedir. Ayrıca T_c sıcaklığında manyetokalorik etki eşitlik 2.43 ve eşitlik 2.49'da tanımlandığı gibi izotermal manyetik entropi değişimi olarak negatif bir pik verirken adiyabatik sıcaklık değişimi olarak pozitif bir pik vermektedir [6].

2.1.5. Manyetik Entropinin Moleküler Alan Teorisi ile Hesaplanması

Manyetik entropi en genel ifade biçimi olan ve daha öncede belirtildiği gibi denklem 2.9 olan;

$$S(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V}$$

ifadesidir. Buradaki F ifadesi serbest enerji ifadesidir.

$$F = -k_B T \ln Z$$

şeklindedir. Z incelen sistemin istatistiksel toplamı veya bölüşüm fonksiyonu olan

$$Z = \sum_n \exp \left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] = S_p \left(\exp \left[-\frac{H}{k_B T} \right] \right) \quad 2.50$$

gibi yazılabilir. k_B ise boltzman sabitidir. O halde Z bölüşüm fonksiyonu bilinirse sistemin serbest enerjisi olan F değeri rahatlıkla hesaplanabilir.

Manyetik entropi için yapılan tüm hesaplamalar moleküler alan teorisi dahilinde gerçekleştirilmektedir. Manyetik entropiye yönelik yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen teorik bilgiler birbiri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen tüm eşitlikleri kullanılarak yararlı bir formül elde edilebilir o halde;

$$\Delta S_m = S_{H0} - S_{H1} = \int_{H0}^{H1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.51$$

ifadesi denklem 2.43'te belirtilmişti. T_c (curie sıcaklığı) dolaylarında M olan manyetizasyon ifadesi

$$M = \frac{P_e^2 \mu_B H}{3k_B (T - \theta)} \quad 2.52$$

olarak tanımlanmıştır. M manyetizasyon ifadesi ΔS_m de yerine yazılıp gerekli integrasyonlar alınır;

$$\Delta S_m = -\frac{qR}{6} \left(\frac{P_e \mu_B H}{k_B (T - \theta)} \right)^2 \quad 2.53$$

olarak bulunur. P_e ifadesi iyon başına etkili olan etkin moment değeri, R gaz sabitini, $\theta = T_c$ Curie sıcaklığını ve q ise mol başına manyetik iyonların sayısını ifade etmektedir. Bu ifadeye göre, 1976 yılında Gerald V. Brown [13] atom başına etkili momentlerin entropi hesabında etkin bir rolü olduğunu göstermiştir. Özellikle bu sonuç Curie-Weiss yaklaşımında çok yararlı sonuçlar vermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta T_c nin ancak küçük değerleri için manyetik entropinin hesaplanacağını ortaya koymaktadır.

Doyum manyetizasyonu olan;

$$M_s = gJ\mu_B \quad 2.54$$

ifadesi ile denklem 2.52 birbirine oranlanırsa;

$$\sigma_m = \frac{M}{M_s} = \frac{g(J+1)\mu_B H}{3k(T-\theta)} \quad 2.55$$

denklemini karşımıza çıkmış olur. Burada σ_m alinganlıktır. Böylece yeni manyetik entropi değeri için denklem 2.53 tekrar düzenlenirse yeni entropi değeri

$$\Delta S_m = -\frac{3}{2}qR \frac{J}{J+1} \sigma_m^2 \quad 2.56$$

olarak bulunur. Denklem 2.55 'in karesi alınır ve gerekli matematiksel açılımlar yapılırsa;

$$\sigma_m^2 = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{(J+1)^2 + J^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad 2.57$$

ifadesi karşımıza çıkar. Bu denklem 2.56 'da yerine yazılırsa

$$\Delta S_m^F = \frac{5qRJ(J+1)}{[J^2 + (J+1)^2]} \frac{\Delta T}{T_c} \quad 2.58$$

$$\Delta T = T - T_c$$

olup manyetik entropi hesaplanırken T_c sıcaklığı analitik bir fonksiyon olarak hesaplanabilir. Kouvel ve Brilluoin T_c yakınlarında manyetizasyonun ne tür bir değer alacaklarını Brillion fonksiyonlarını kullanarak açıklamışlardır. O halde

$$H = (T - T_c) \frac{3k}{g(J+1)\mu_B} \sigma_m + \left(\frac{kT}{r\mu_B}\right) \sigma_m^3 + \dots, \quad 2.59$$

ifadesinde olduğu gibi kuvvet serisine açılır. Burada r , polinomal bir ifade olan J fonksiyonu gibi kabul edilebilir. σ_m ifadesinin küçük değerleri için eşitlik 2.55 tekrar hesaplanabilir ve $T=T_c$ olarak alınır σ_m ifadesi;

$$\sigma_m = \left(\frac{10}{9} \frac{g(J+1)^3}{[(J+1)^2 + J^2]} \frac{\mu_B}{kT_c} H \right)^{1/3} \quad 2.60$$

şeklinde bir çözüm bulunulabilir. Bulunan bu eşitlik denklem 2.56'daki ΔS_m ifadesinde yerine yazılırsa; ΔS_m yeni ifadesi;

$$\Delta S_m = -\frac{3}{2}qR \frac{j(J+1)}{[J^2 + (J+1)^2]^{2/3}} \left(\frac{10}{9} \frac{g\mu_B H}{kT_c} \right)^{2/3} \quad 2.61$$

bulunur. Ayrıca

$$P(J) = \frac{j(J+1)}{[j^2 + (J+1)^2]^{2/3}} \text{ olarak tanımlanan } P(J) \text{ fonksiyonu } 1/2 < J < 8 \text{ de\u011fer}$$

aralığında $P(J) = (2/3)J^{2/3}$ ifadesine dönüşür. Böylece T_c sıcaklığı civarında ΔS_m büyük değerleri manyetik malzemelerde ve paramanyetik için 0 K'e yakın, ferromanyetikler için T_c sıcaklığına yakın oranlarda yüksek değerler alacağı görülmektedir. Ferromanyetiklerde Eşitlik 2.61'de bulunan ΔS_m 'in T_c sıcaklığı civarında alana bağlılığı;

$$\Delta S_m = -1,07qR \left(\frac{q\mu_B JH}{kT_c} \right)^{2/3} \quad 2.62$$

olarak bulunur. Böylece bulunan bu sonuç J 'nin büyüklüğü manyetokalorik etkiyi belirlemede önemli değildir; ancak T_c civarında $\Delta T = H^{2/3}$ olduğu görülmektedir. O halde sıcaklık değişimi manyetik alanının (H) 2/3 kuvvetiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Ayrıca ΔS_m değişiminin de $H^{2/3}$ ile orantılı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla ΔS_m entropi değişimi manyetik alana bağlı olduğu görülmektedir [64,65].

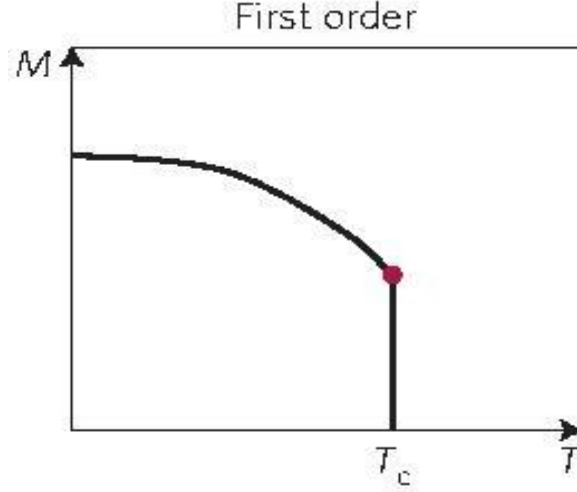
2.2. Manyetik Faz Geçişleri

MKE değerinin büyüklüğünü belirleyen en önemli faktörlerden biri manyetik faz geçişleridir. Özellikle T_c sıcaklığında manyetik malzemeler bir manyetik fazdan diğer bir manyetik faza geçiş gösterirler. Manyetik faz geçişleri, birinci derecen manyetik faz geçişi (FOMT) ve ikinci dereceden manyetik faz geçişi (SOMT) olmak üzere kendi aralarında iki gruba ayrılırlar [66].

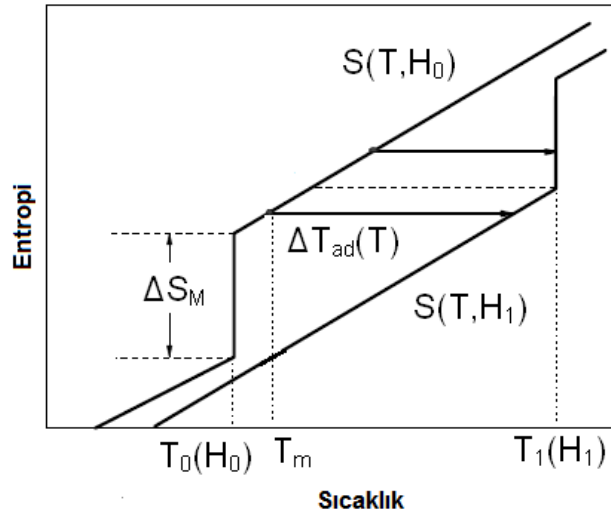
2.2.1. Birinci dereceden Manyetik Faz Geçişi (FOMT)

Birinci derece faz geçişleri teorik olarak sabit sıcaklıkta gerçekleşmektedir ve bu nedenle $(\partial M/\partial T)_H$ değerinin sonsuz büyüklükte olması beklenir ve bu durum dev manyetokalorik etkiye neden olmaktadır. Birinci derece faz geçişi, manyetik momentler arasındaki etkileşim kuvvetinin değişmesiyle ortaya çıkmaktadır. Eğer bir malzeme birinci dereceden bir faz geçişi gösteriyorsa, termodinamik potansiyelin birinci dereceden türevi süreksizlik gösterir ve entropi, hacim ve mıknatıslanma gibi sistemin genelleştirilmiş koordinatları geçiş noktalarında bir atlama sergilemektedir. Manyetik momentler arasındaki değiştirme kuvveti genellikle sıfır olur ve bu nedenle yapısal faz geçişi manyetik malzemenin Curie sıcaklığı ile ilişkilendirilmektedir. Birinci derece faz geçişi gösteren manyetokalorik malzemelerde manyetik entropi değişimi (ΔS_M) büyüktür. Şekil 2.8’de birinci dereceden faz geçişi sergileyen malzemelerde mıknatıslanma eğrisi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Faz geçiş noktası civarında bir süreksizlik söz konusudur. Bu süreksizlik yapısal dönüşüm entalpisinden kaynaklanmaktadır. Birinci dereceden geçiş noktalarında ısı kapasitesi sonsuz olmalıdır.

Birinci dereceden manyetik faz geçişlerinde sistem düzenli bir yapıdan daha düzenli bir yapıya geçmektedir. Büyük entropi değişimi olduğu zaman manyetokalorik etki artma eğilimi göstermektedir. Birinci derece yapısal faz geçişlerinde büyük entropi değişimi dev manyetokalorik etkiye ek bir katkı getirmektedir. Ayrıca birinci derece faz geçişleri, sıcaklık ve manyetik alan histeresisliğinin varlığını da ortaya koymaktadır. Birinci dereceden manyetik geçişlerde manyetik entropi değişimi ve manyetokalorik etki davranışlarıyla ilgili çalışmalar 2001 yılında Pecharsky tarafından yapılmıştır. Şekil 2.9’da dış bir manyetik alan altındaki geçiş noktasında, birinci dereceden geçiş sergileyen manyetik sistemin entropi-sıcaklık değişimi gösterilmektedir [66].



Şekil 2.8. Birinci derece faz geçişlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon eğrisi [66]



Şekil 2.9. Birinci dereceden faz geçişinin sıcaklığın entropi ile değişim grafiği [66]

$T_0(H_0)$ sıcaklık değerinin altında ve $T_1(H_1)$ sıcaklık değerinin üzerinde manyetik alanın entropi üzerindeki etkisi çok azdır, asıl etki $T(H_0)$ ve $T(H_1)$ arasında görülmektedir. Bu durum $H_1 > H_0$ için geçerlidir. $H_1 < H_0$ durumunda manyetik entropinin ΔS_M ve manyetokalorik etkinin (ΔT) işareti ters olacaktır. Sistemin toplam entropisi şu şekilde yazılmaktadır:

$$S(T, H) = \int_0^{T_{pt}(H)} \frac{C_H^l(T, H)}{T} dT + \int_{T_{pt}(H)}^T \frac{C_H^h(T, H)}{T} dT + \frac{\Delta E(H)}{T_{pt}(H)} \quad 2.63$$

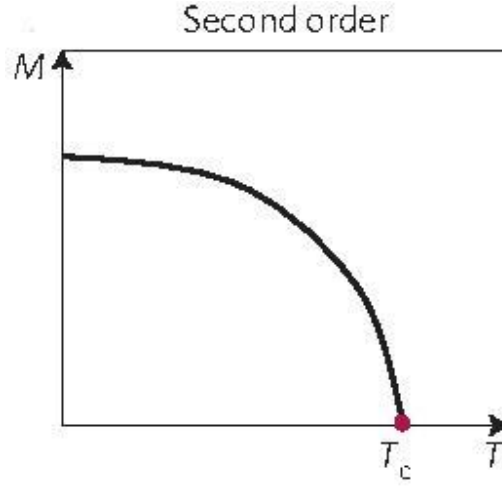
Burada $T_{pt}(H)$ faz geçiş sıcaklıklarını ifade etmek üzere $C_H^l(T, H)$ ve $C_H^h(T, H)$; $T_{pt}(H)$ sıcaklığının altındaki ve üzerindeki kararlı fazların ısı kapasiteleridir

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \Delta S(T, \Delta H) \cong \int_0^T \frac{(C_H(T, H_1) - C_H(T, H_0))}{T} dT \quad 2.64$$

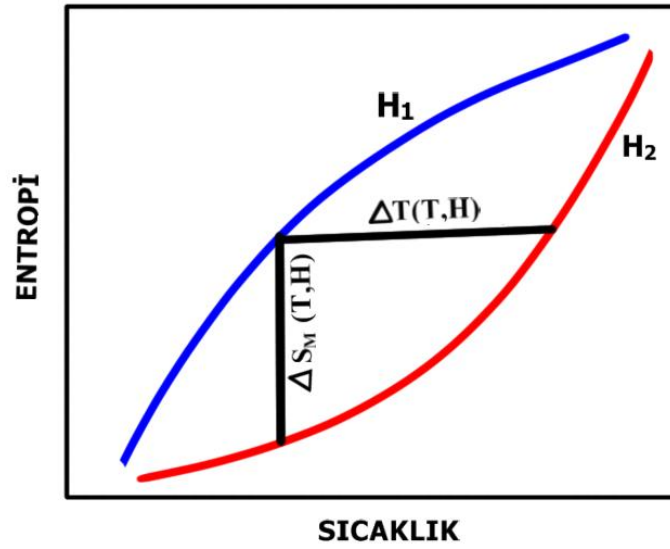
Birinci dereceden geçişlerde manyetizasyon teorik olarak süreksizlik gösterdiği için ve genellikle gerçek malzemelerde bu değişimin çok hızlı olmasından dolayı manyetokalorik etki, manyetizasyonun aynı değerdeki ikinci dereceden geçişlerindeki değerinden çok daha fazla önemli bir değere ulaşabilmektedir. Birinci derece geçişler genellikle manyetik düzen-düzen geçişlerinde olmaktadır [66].

2.2.2. İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi (SOMT)

İkinci dereceden faz geçişi gösteren manyetik malzemelerde, bir manyetik fazdan diğer bir manyetik faza geçiş gözlemlenir. Buna örnek olarak, ferromanyetik bir fazdan paramanyetik faza geçiş gösterilebilir. Şekil 2.10'da ikinci dereceden manyetik faz geçişi (SOMT) sergilen bir manyetik sistemine ait manyetizasyonun sıcaklığa bağlı grafiği verilmiştir. Ferromanyetik bir malzeme (T_c) Curie sıcaklığında paramanyetik duruma geçer ve bu durumda malzemenin manyetik düzenlenimi azalacağından manyetik entropisi artacak ve malzeme soğuyacağından manyetokalorik etki gözlemlenmiş olacaktır. Bu manyetokalorik etki belli bir miktardadır ve birinci dereceden faz geçişi gösteren manyetik malzemelerin manyetokalorik etkisine göre daha küçük olur [67].



Şekil 2.10. İkinci derece (second order) faz geçişlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon eğrisi [66]



Şekil 2.11. İkinci dereceden faz geçişi gösteren malzemeler için manyetik entropi değişiminin sıcaklığa göre değişimi [67]

Şekil 2.11’de, manyetik entropinin sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. (Burada $H_2 > H_1$ dir.) Örneğin sabit bir T sıcaklığında H_1 alanı altındaki malzemenin entropisi daha büyük bir değer iken, daha büyük bir alan, H_2 alanı malzemeye uygulandığında, manyetik entropinin azaldığı görülür. Bir manyetik malzemenin

manyetik entropisindeki toplam değişim ΔS_M olarak isimlendirilirken, manyetik alan uygulanması sonucunda malzemede oluşan sıcaklık değişimi ise ΔT olarak adlandırılır.

1961 yılında Belov ikinci dereceden faz geçişlerinde tanımlanan Landau teorisini, ikinci dereceden manyetik faz geçişlerine uyarlamıştır. En genel anlamda tanım yapılacak olursa ferromanyetik bir malzemede, kritik geçiş sıcaklığı olan T_c sıcaklığında ikinci dereceden bir geçiş gerçekleşmektedir [68] .

2.3. Manyetokalorik Etkinin Landau kuramı ile Açıklanması

İkinci dereceden geçişlerde termodinamik potansiyel;

$$\phi(P, T, \eta) \quad 2.65$$

şeklinde yazılabilir. P ve T keyfi parametreler iken η parametresi, ısısal denge durumunda belirlenen düzen parametresidir. Geçiş noktası yakınlarında; termodinamik potansiyel; fonksiyonunu η 'in kuvvetleri cinsinden yazarsak;

$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots \quad 2.66$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikteki α , A, B ve C katsayıları P ve T 'nin fonksiyonudurlar. Bir malzemenin termodinamik potansiyeli, geçişe göre işaret değiştiremez. Manyetik geçişlerde düzen parametresi manyetik momenttir. Ancak manyetik moment eksi değer alabilmektedir ve böylece termodinamik potansiyel açılımı tek katsayılı terimleri içermez. Bu durumda

$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4 + \dots \quad 2.67$$

Kuantum mekaniğinden manyetik alan Hamiltonyeni kullanılarak dış manyetik alanın termodinamik potansiyele katkısı hesaplanır. Daha sonra bu değer

termodinamik potansiyele eklenir ve manyetik alanın faz geçişleri üzerine etkisi, termodinamik potansiyel denkleminde katılmış olur.

$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0(P, T) + \frac{1}{2} A(P, T)\eta^2 + \frac{1}{4} B(P, T)\eta^4 + \frac{1}{6} C(P, T)\eta^6 - \eta H \quad 2.68$$

Bu kuram hem manyetik entropi değişimini hesaplamakta kullanılmaktadır hem de geçişler hakkında bilgi vermektedir. Bunun nedeni manyetokalorik etkinin termodinamiği konusunda anlatılan Gibbs serbest enerjisinin temel alınarak yola çıkılmasıdır.

Gibbs serbest enerjisi, mıknatıslanmanın 6'ncı kuvvetine kadar seriye açıldığında, eşitlik 2.83 elde edilmektedir. Eşitlik 2.82 gibss serbest enerjisine uyarlanırsa:

$$G(T, M) = G_0 + \frac{1}{2} AM^2 + \frac{1}{4} BM^4 + \frac{1}{6} CM^6 - MH \quad 2.69$$

olur. A(T), B(T), C(T) terimleri sıcaklığa bağlı katsayılarıdır. Bu katsayılar geçiş sıcaklığı yakınlarında anlam taşırlar ve bu taşıdıkları fiziksel anlamlar geçişin özelliğini belirlerler. A (T) terimi, Landau kuramında kritik sıcaklığı belirlemekte kullanılır. A (T) terimi sıcaklığa göre çizilirse sıcaklığın en küçük olduğu yer, kritik geçiş sıcaklığını verir. B (T) terimi, geçişin özelliğini belirler. A (T) teriminde olduğu gibi B (T) terimi sıcaklığa göre çizilir ve geçiş sıcaklığı yakınlarında B (T)<0 olursa, geçişin birinci dereceden, B(T)>0 olursa geçişin ikinci dereceden olduğunu gösterir. Bu parametrelere bakarak, manyetik faz geçişlerinin derecesini bulmak olanaklıdır.

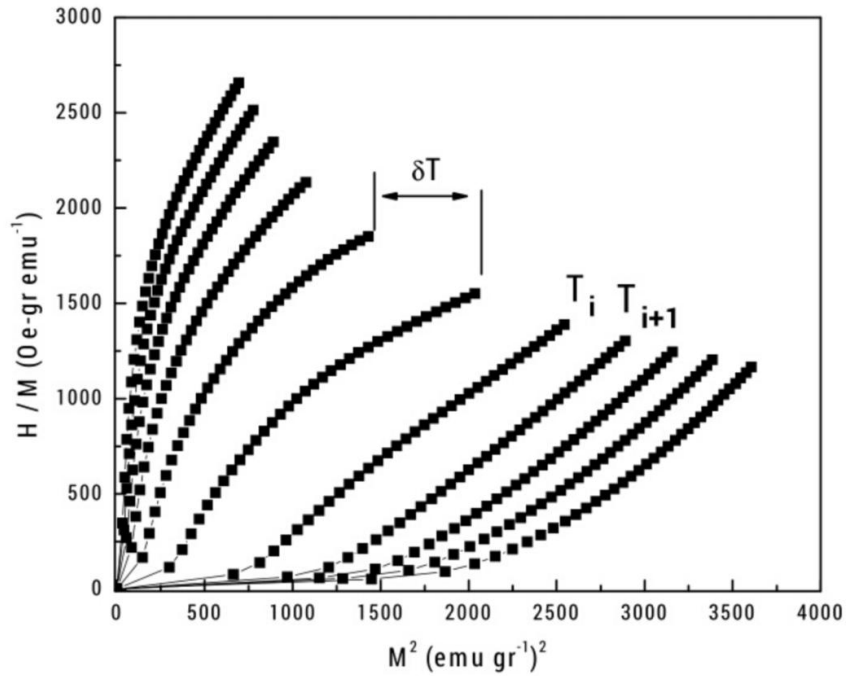
Sistemin kararlı olduğu durumunda, $\left(\frac{\partial G(M)}{\partial M} = 0 \right)$ olduğunda,

$$\frac{\partial G(M)}{\partial M} = 0 = \frac{\partial G_0}{\partial M} + \frac{1}{2} A \frac{\partial M^2}{\partial M} + \frac{1}{4} B \frac{\partial M^4}{\partial M} + \frac{1}{6} C \frac{\partial M^6}{\partial M} - \frac{\partial M}{\partial M} H \quad 2.70$$

$$0 = AM + BM^3 + CM^5 - H$$

$$\frac{H}{M} = A + BM^2 + CM^4 \quad 2.71$$

Elde edilen Eşitlik 2.60'daki $A(T)$, $B(T)$ ve $C(T)$ parametreleri, deneysel verilerden elde edilen Arrott grafiklerine her bir eş ısı ölçüm için fit işlemi yapılarak elde edilir. Landau katsayıları olarak tanımlanan $A(T)$, $B(T)$ ve $C(T)$ katsayılarının belirlenebilmesi için manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümlerinden, $M(H)$, yola çıkılarak çizilen Arrott grafikleri kullanılır. Arrott grafikleri, elde edilen $M(H)$ grafiklerinin H/M ve M^2 değerleri hesaplanarak çizilen H/M & M^2 grafiklerine denir. Şekil 2.12 tipik bir Arrott grafiği görülmektedir.



Şekil 2.12. Arrott grafiği [67]

Şekil 2.12'deki Arrott grafiğinden her bir eş ısı eğriye ikinci dereceden bir denklem fit edilir. Matematiksel olarak yapılan bu fit işleminden $A(T)$, $B(T)$ ve $C(T)$ parametrelerinin yanı sıra bu katsayılar için hata oranları da yazılım tarafından hesaplanır. Elde edilen Landau katsayıları sıcaklığın fonksiyonu olarak çizdirilir. Bu grafikte, $A(T)$ katsayısının en küçük olduğu sıcaklık noktası kritik geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır. $A(T)$ katsayısının en küçük olduğu sıcaklık değerinde B

(T) katsayısından geçişin derecesi hakkında yorum yapılır. Kritik geçiş sıcaklığında B (T) katsayısı artı değerli ise, geçişin ikinci dereceden bir geçiş, eksi değerli ise birinci dereceden bir geçiş olduğu yorumu yapılır [67].

2.4. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi

Manyetokalorik etkinin ve manyetik entropi değişiminin ölçüm metotlarını iki ana grupta toplayabiliriz. Birinci olarak, manyetokalorik etki doğrudan teknikler kullanılarak ölçülebilir İkinci olarak ise, manyetizasyon veya ısı kapasitesi ölçümleri kullanılarak dolaylı tekniklerle hesaplanabilir. İster doğrudan isterse dolaylı teknikler kullanılsın ölçümler veya hesaplamalar sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu şeklindedir. Karşılaştırmalı olarak ele alındığında her iki tekniğinde birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Doğrudan ölçme teknikleri yalnızca manyetokalorik etkinin bir tek ölçümünü (adiyabatik sıcaklık değişimini) verir. Sıcaklık değerleri verilere herhangi bir işlem uygulanmadan bulunur ve manyetokalorik etki iki sıcaklık değeri arasındaki fark alınarak kolayca elde edilir. Ancak doğrudan ölçme, genellikle zaman gecikmelerine sahiptir ve sıcaklığın küçük değişen adımları için bunu ölçmek oldukça güçtür. Doğrudan ölçme işleminde ölçüm cihazları iyi kalibre edilmemişse veya malzeme iyi bir şekilde izole edilmemişse, büyük deneysel hatalar kaçınılmaz hale gelir.

Doğrudan MKE ölçümü ile yalnızca adiyabatik sıcaklık değişimi belirlenirken, dolaylı MKE ölçümleri, deneysel ısı kapasitesi verileri kullanılarak, hem $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ hem de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ nın hesaplanmasına izin verir yada sadece deneysel manyetizasyon ölçümleri kullanılarak $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ 'nın tek başına hesaplanmasına olanak verir. Dolaylı ölçme herhangi bir sıcaklık aralığında pratik sonuçlar vermektedir. Ancak, MKE'nin hesaplanması için deneysel verilerin işlenmesi gerekir [6].

2.5. Doğrudan Ölçümler

2.5.1 Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Doğrudan ölçüm tekniğinde numunenin termal olarak izole edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu teknikte termal olarak yalıtılmış bir numunenin başlangıçtaki sıcaklığı, başlangıçtaki bir alanda ölçülür ($T_i(H_i)$). Daha sonra alan, başlangıç değerinden (H_i) son değerine (H_f) çıkarılarak numunenin son sıcaklığı ($T_f(H_f)$) ölçülür. Bu iki alan değeri kullanılarak elde edilen sıcaklık değerlerinin farkı alınır ve adiyabatik sıcaklık değişimi bulunur.

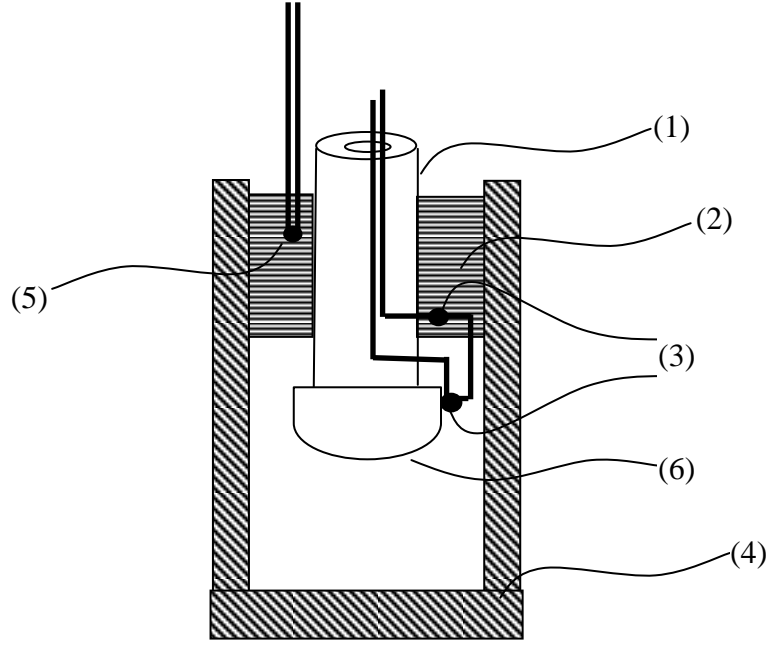
$$\Delta T_{ad}(T_i)_{\Delta H} = T_f - T_i \quad 2.72$$

Burada adiyabatik sıcaklık değişimi, verilen bir ΔH alan değişimi için başlangıç sıcaklığının (T_i) bir fonksiyonudur. Numuneye uygulanan manyetik alanın formu, alan uygulanırken yada alan ortadan kaldırılırken, puls şeklinde veya $\sim 10 \text{ kOe/s}$ lik manyetik alan değişim oranına sahip basamaklar şeklindedir [65].

Bir elektromagnet kullanılarak alanın switch-on tekniğiyle oluşturulması ve ortadan kaldırılması ile doğrudan ölçüm metodu, ilk olarak 1926 yılında Weiss ve Forrer tarafından önerilmiştir [69]. Daha sonra 1969 yılında Clark ve Callen bu tekniği çok güçlü manyetik alan altında (110 kOe'in üzerinde) yitrium ve demir çekirdek kullanarak ilk ölçümleri yapmışlardır [70]. Her iki çalışmada da sıcaklığı ölçmek için birer termocouple kullanılmıştır. 1988 yılında Green aynı metodu kullanmış fakat daha yüksek alanlara çıkabilmek için elektromagnet yerine süperiletken bir selenoid kullanmıştır [65].

Doğrudan ölçümede kullanılan bir başka ve daha doğru sonuçlar veren metot ise farklı termocouple metodudur. İlk olarak 1985 yılında Kuhrt tarafından önerilmiş ve şematik gösterimi şekil 2.13'te verilmiştir [65].

Şekil 2.13'te şematik çizimi verilen sistemde fark termocouple, numune ile bakır bilezik arasındaki sıcaklık farkını ölçmekte ve (5) ile gösterilen termocouple in ölçtüğü sıcaklık değerine karşılık gelen MKE'nin değerini vermektedir.



Şekil 2.13. Bir fark termocouple kullanılarak MKE 'nin doğrudan ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (1) yalıtkan flexiglass tüp, (2) bakır bilezik, (3) farklı termocouplar, (4) bakır kaplama, (5) ortalama numune sıcaklığını ölçmek için kullanılan termocouple, (6) numune [65]

2.5.2. Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Bir elektromıknatis tarafından üretilen alan yaklaşık 20 kOe kadardır. Fakat bir süperiletken selenoid kullanılması halinde bu alan değeri 100 kOe' in üzerine çıkarılabilir. Doğrudan ölçmede switch-on tekniği kullanılacak olursa elektromıknatisların istenilen alan değerine ulaşabilmesi için birkaç saniye geçmesi gerekir. Oysaki, süperiletken selenoid kullanıldığında bu zaman birkaç dakikaya ulaşır. Alanın artması ve istenen değere ulaşması için geçen sürede numunenin manyetokalorik davranışı nedeniyle bir ısı dağılımı meydana gelir. Bu istenmeyen durumun ortadan kaldırılması amacıyla 1988 yılında Tishin tarafından yapılan gözlemler [71], 30 K'in üzerindeki sıcaklıklar için alanın istenilen değere ulaşma süresinin 10 s. den daha büyük olmaması gerektiğini ortaya koymuştur. 10-20 K arasındaki sıcaklık bölgesinde bu süre termocouplarda meydana gelen ısı kayıplarından dolayı birkaç kat daha küçük olmak zorundadır. Butün bu

sınırlamalardan dolayı, MKE'in switch-on tekniğiyle ölçülmesi zordur ve süperiletken selenoidin kullanılması durumunda ise imkansız hale gelmektedir.

Uygulanan alanın istenen değere ulaşması için geçen süreyle ilişkili olan bu zorlukların aşılabilmesi amacıyla, bir süperiletken selenoidin statik manyetik alanının içine numunenin hızlı bir şekilde yerleştirilmesi mantığına dayanan statik manyetik alan tekniği, ilk olarak 1985 yılında Nikitin [72], 1987 yılında Gopal [73] ve 1988 yılında Tishin tarafından geliştirilmiştir. Bu tekniğe göre numune başlangıçta selenoidin dışındadır ve selenoid istenilen alan değerine ulaştığında numune hızlı bir şekilde (~1s.) selenoidin merkezine yerleştirilir ve sıcaklığı ölçülür.

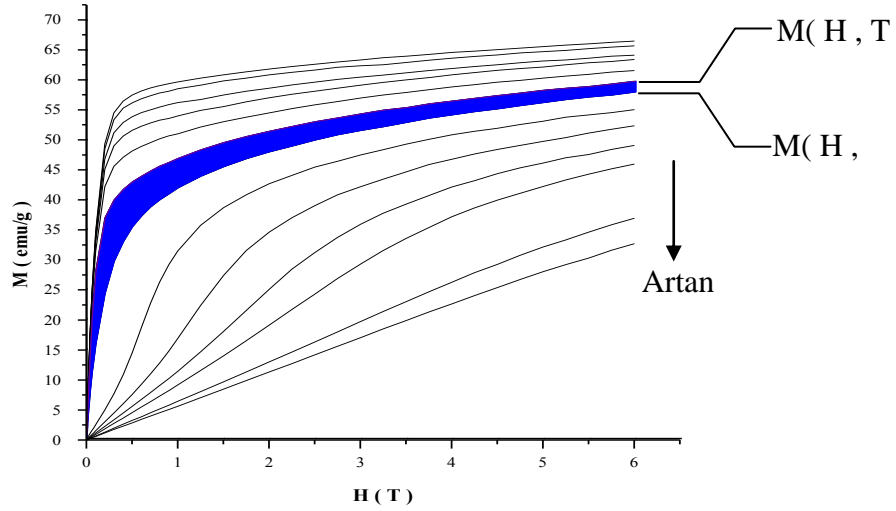
2.6. Dolaylı Ölçümler

2.6.1. Manyetizasyon Ölçümleri

Deneysel izotermal manyetizasyon (M(H)) verileri kullanılarak manyetik entropi değişimi (ΔS_M) eşitlik 2.43 kullanılarak hesaplanabilmektedir. Eşitlik 2.43'ün istenilen sıcaklık ve manyetik alan aralığında nümerik olarak integrasyonu ve ($\partial M/\partial T$) türevi hesaplanabilir. 1993 yılında McMichael ΔS_M nin nümerik olarak hesaplanabilmesi için aşağıda verilen basit formülü önermiştir.

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad 2.73$$

Eşitlik 2.43 yalnızca ikinci düzenleniş faz geçişine sahip sistemler için kullanılır. Bunun nedeni birinci faz geçiş bölgesinde $\partial M/\partial T$ türevi sonsuza gitmektedir. Şekil 2.13'te LaCaMnO yapısı için tipik bir paramanyetik-ferromanyetik sıcaklık bölgesine düşen M-H verileri verilmiştir ve bu eğriler kullanılarak manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) hesabı gösterilmiştir. Buna göre iki farklı sıcaklık aralığında bulunan (T ve T+ ΔT) M-H eğrileri arasında kalan alan hesaplanarak (T+ $\Delta T/2$) sıcaklık aralığına karşılık gelen ΔS_M değişimi aşağıdaki verilen Eşitlik 2.74' e göre bulunabilir. Bu hesaplama yöntemi Eşitlik 2.73'te verilen nümerik hesabın eşitidir.



Şekil 2.14. Manyetik entropi değişiminin(ΔS_M) M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı

$$\Delta S_M \left(T + \frac{\Delta T}{2}, H \right) \approx -\frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad 2.74$$

Manyetik entropinin nümerik olarak hesaplanabilmesinin bir diğer yolu ise, farklı manyetik alanlar altında alınan deneysel M-T eğrilerini kullanmaktır. Bunun için aşağıda verilen Eşitlik 2.75 kullanılmaktadır.

$$|\Delta S_M| = \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \times \frac{1}{2} \times \Delta H_i \quad 2.75$$

Farklı manyetik alan ve farklı sıcaklık aralıklarında yapılan manyetizasyon ölçümlerinden, ΔS_M yaklaşık olarak aşağıdaki formül ile de hesaplanabilir:

$$\Delta S_M(T, H) \approx \frac{1}{\delta T} \left[\int_0^H M(T + \delta T, H) dH - \int_0^H M(T, H) dH \right] \quad 2.76$$

Pecharsky ve Gschneidner tarafından kullanılan bu yöntemle göre manyetizasyon verilerinden ΔS_M yaklaşık olarak hesaplanabilir [65,157].

Deneysel manyetizasyon ve ısı kapasitesi verileri kullanılarak MKE'nin adiyabatik sıcaklık değişimi (ΔT) yoluyla hesaplanması ilk olarak 1997 yılında Tishin [65] tarafından eşitlik 2.49 kullanılarak verilmiştir. Eşitlik 2.49'un çözümünden manyetokalorik etki (MKE);

$$\Delta T(T, H) = - \frac{T}{C(T, H)_H} \Delta S_M(T, H) \quad 2.77$$

şeklinde elde edilir [65].

2.7. Manyetik Soğutma

Manyetokalorik etkinin keşfinden bu yana, özellikle son 20 yıl içinde, bu etkiyi temel alan manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Günümüz ticari soğutma sistemi olarak kullanımı henüz tam olarak başarılamamış ve geliştirilme aşamasında olan manyetik soğutma fikri, ultra soğuk ortamların daha da soğutulması amacıyla 50 yıldan uzun bir zamandır kullanılmaktadır [74-76]. Manyetik soğutma teknolojisi, günümüz ticari soğutma sistemleriyle rekabet edebilecek özelliklere sahip olduğundan, geleceğin soğutma teknolojisini oluşturma çalışmalarının başında gelmektedir. Manyetokalorik etkinin tamamen geri dönüşümlü olma özelliğinden dolayı, bu tür soğutucular yüksek termodinamik verimliliğe sahiptir. Ayrıca, soğutucu malzeme olarak katı malzemeler kullanıldığından gaz çevrimli ticari sistemlere göre büyük avantajlar taşımaktadır. Gürültü, aşırı titreşim, yağ veya gaz sızıntısı, aşınma ve yerçekimine bağlılık gibi olumsuz özellikler taşımayan olmaları manyetik soğutucuların geleceğin soğutucusu olarak görülmelerinin temel nedenidir.

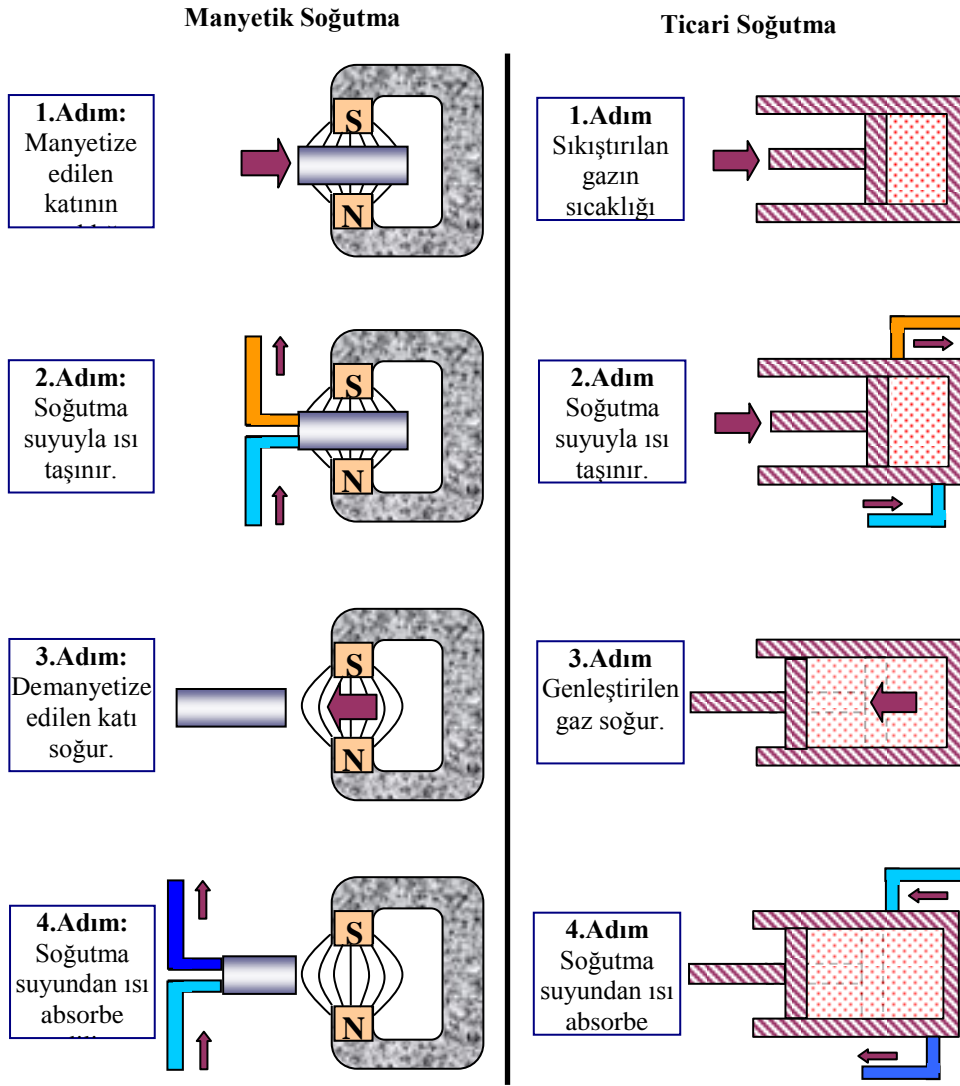
Genel olarak bir manyetik soğutucu şu temel parçalardan oluşmaktadır:

- 1- Manyetokalorik özelliği yüksek bir manyetik malzeme
- 2- Manyetik alan sistemi
- 3- Sıcak ve soğuk ısı dönüştürücüler

4- Isı transfer sıvısı ve devir daim sistemi.

Temel çalışma mantığı; soğutucu malzemenin, soğutulacak bölgeden sıcaklığı alarak ısıtılacak olan bölgede bu sıcaklığı bırakması şeklindedir. Basit olarak, soğutma işleminin çevrimi ticari soğutma sistemiyle karşılaştırmalı olarak şekil 2.15'te verilmektedir [77].

Oda sıcaklığı civarında manyetik soğutucu malzemelerin örgü entropisinin büyük olması ve manyetik entropi değişiminin yalnızca Curie sıcaklığı civarında maksimum değer almasından dolayı, oda sıcaklığı aralığında manyetik entropi değişimi küçük değerlerde kalmaktadır. Buna ilaveten; yeterli miktarda güçlü manyetik alan uygulanmasının da pek çok faktör tarafından sınırlandırılması (yüksek akım ve aşırı ısınma gibi), bu entropi değerini küçük değerlerde tutmaktadır. Sonuç olarak oda sıcaklığı bölgesinde çalışacak bir manyetik soğutucunun gelişimi, cryogenic (aşırı soğuk) manyetik soğutucuların gelişiminin gerisinde kalmıştır. Bu durum 1976 yılında Brown [13] ve 1997 yılında Steyert tarafından [78] ilk oda sıcaklığında çalışabilen manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesiyle tersine dönmüş ve dünya çapında pek çok bilim adamı ve araştırma gruplarının oda sıcaklığında çalışan manyetik soğutucu sistemlerinin geliştirilmesine olan ilgisini arttırmıştır. Bu geliştirme çalışmaları günümüzde de hızla devam etmektedir.



Şekil 2.15. Manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli ticari soğutma sisteminin karşılaştırmalı olarak şematik gösterimi [77]

2.7.1. Brown Manyetik Soğutma Sistemi

1976 yılında Brown tarafından geliştirilen ilk oda sıcaklığında çalışabilme özelliğine sahip manyetik soğutma sistemi [13]. Ericsson tipi bir çevrime sahiptir. Ericsson çevrimi, iki izotermal ve iki eşalan sürecin birleşiminden oluşmaktadır.

1- İzotermal manyetizasyon süreci (I) (Şekil 2.16, A→B)

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

2- Eşalan soğutma süreci (II) (Şekil 2.16, B→C)

Sabit H_1 manyetik alanında hem manyetik soğutucu malzeme hem de manyetik

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

soğutucu malzemedan ısı taşıyıcı sıvıya transfer edilir. Böylelikle, ısı taşıyıcı sıvıda bir sıcaklık gradyenti oluşur.

3- İzotermal demanyetizasyon süreci (III) (Şekil 2.16, C→D)

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

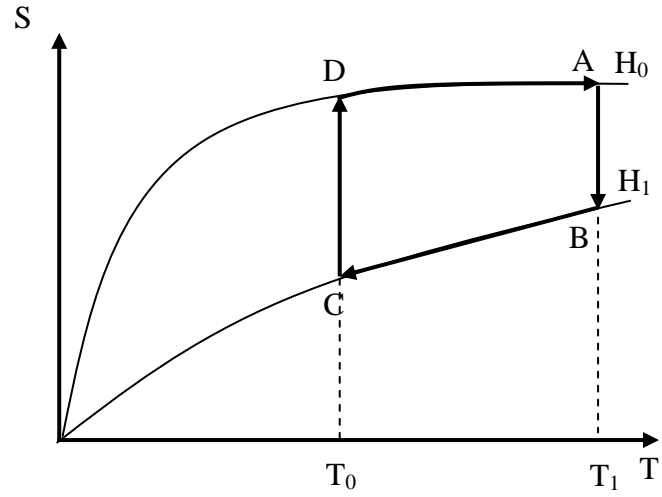
4- Eşalan ısıtma süreci (IV) (Şekil 2.16, D→A)

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

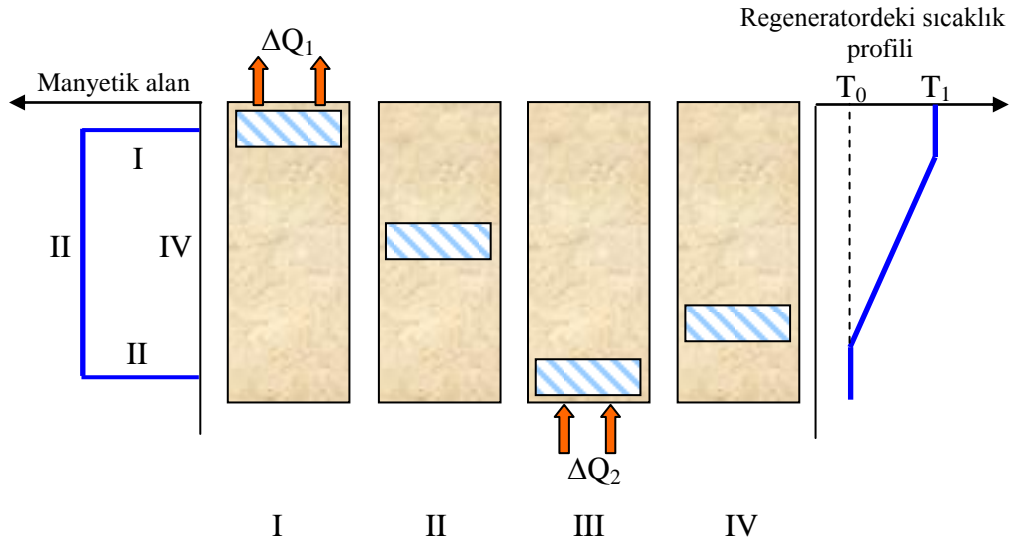
hareket eder Bu sırada ısı taşıyıcı sıvıdan $Q_{da} = \int_{S_a}^{S_d} TdS$ kadarlık bir ısı absorbe edilir.

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

Şematik gösterimi şekil 2.18'de verilen Brown manyetik soğutma sistemde maksimum 7 Tesla alan üretme kapasitesine sahip su soğutmalı bir elektromıknatis kullanılmış ve regeneratör olarakta %80 su ve %20 alkol karışımı bir sıvı kullanılmıştır. Manyetik soğutucu malzeme olarak, 1mm kalınlığında tabakalar halinde 1 mol Gd kullanılmış ve regeneratör sıvısının bu tabakalardan dikey olarak akışına izin verecek şekilde tasarlanmıştır. Şekil 2.16'deki çevrim 50 kez tekrarlanınca sıcaklık üst sınır olarak 46°C 'yi ve alt sınırı ise -1°C 'yi göstermiş ve böylelikle 47°C 'lik toplam sıcaklık aralığı elde edilmiştir. Geniş sıcaklık aralığına rağmen bu cihaz esasen düşük bir soğutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [79].



Şekil 2.16. Manyetik Ericsson çevrimi [79]



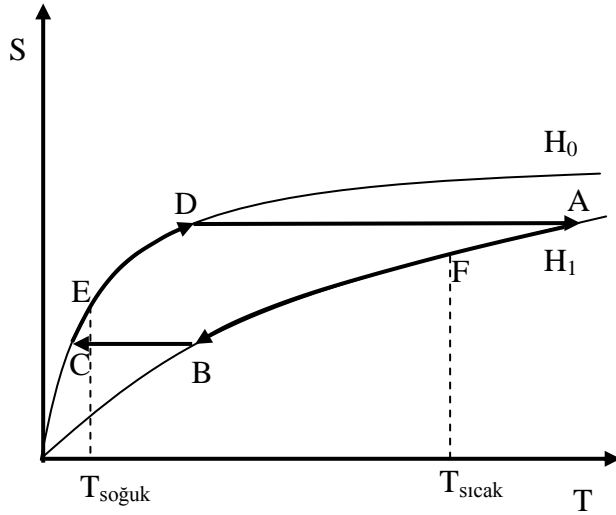
Şekil 2.17. Ericsson tipi bir çevrime sahip Brown manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi [79]

2.7.2. Steyert Manyetik Soğutma Sistemi

Döner soğutuculu ve Brayton çevrimine göre çalışan alternatif bir sistem 1978 yılında Steyert tarafından tasarlanmıştır [80]. Şekil 2.18’de şematik olarak

gösterilen manyetik Brayton çevrimi iki adiyabatik ve iki eşalan sürecin birleşiminden oluşmaktadır [79].

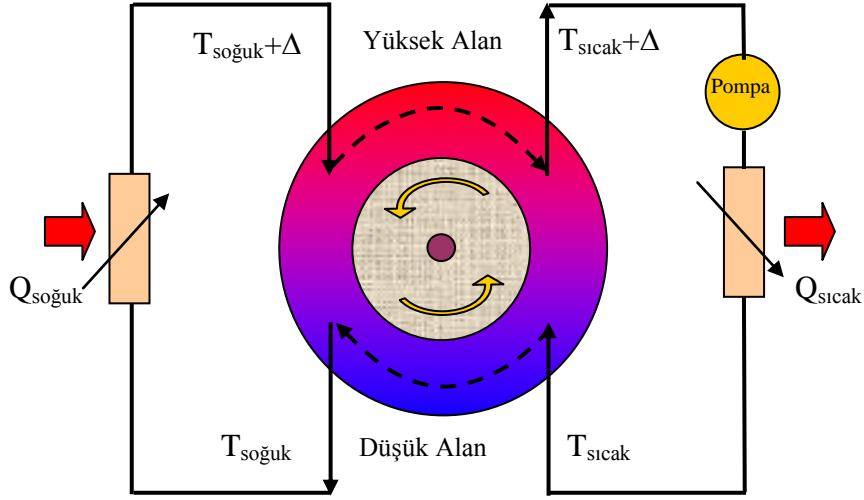
Manyetik soğutma çevrimleri H_0 ve H_1 alanları ile T_H ve T_c düşük ve yüksek ısı kaynakları arasında yapılmaktadır. Eşalan soğutma sürecinde ($A \rightarrow B$) manyetik soğutucu malzeme, $AB14$ 'ün alanı kadarlık bir ısıyı, ısı taşıyıcı sıvıya aktarır. Eşalan ısıtma sürecinde ($C \rightarrow D$) ise; manyetik soğutucu malzeme $DC14$ 'ün alanı kadarlık bir ısıyı, ısı taşıyıcı sıvıdan soğurur. Adiyabatik manyetizasyon ($D \rightarrow A$) ve adiyabatik demanyetizasyon ($B \rightarrow C$) 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 2.18. Manyetik Brayton çevrimi [79]

Şematik gösterimi şekil 2.19'da verilen Steyert manyetik soğutma sisteminde [79] halka şeklindeki gözenekli yapıya sahip manyetik soğutucu, yüksek alan bölgesinden düşük alan bölgesine doğru sürekli bir devinim içindedir. Isı taşıyıcı sıvı, döner tekerleğe T_{hot} sıcaklığında girer ve düşük alan bölgesinde manyetik soğutucuya ısı aktararak T_{cold} sıcaklığında tekerleği terk eder. Daha sonra sıvı, soğutulacak bölgeden Q_{cold} ısını soğurarak yeniden $T_{cold} + \Delta$ sıcaklığında tekerleğin yüksek alan bölgesine girer. Termal etkileşmeler sonucunda sıvı, tekerleğin yüksek alan bölgesinde sıcaklığını $T_{hot} + \Delta$ değerine yükselterek tekerleği yeniden terk eder. Son olarak yüksek sıcaklık ısı değiştirici bölgesinde sahip olduğu ısının bir kısmını

(Q_{hot}) ortama vererek tekerleğin T_{hot} kısmına döner. Çevrim bu şekilde bir süreklilik kazanır ve sistemin bir bölümü soğurken diğer bölümü ısınır.



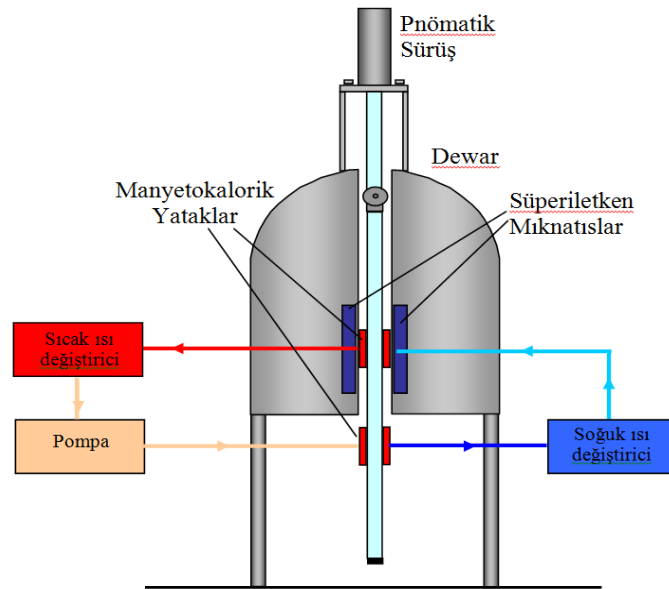
Şekil 2.19. Steyert manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi [79]

2.7.3. Kirol Manyetik Soğutma Sistemi

Kirol Manyetik Soğutma Sistemi, manyetik Ericsson çevrimine göre çalışan döner bir cihaz olarak 1987 yılında Kirol tarafından tasarlanmıştır [81]. Manyetik alan NdFeB daimi mıknatısı ile (maksimum 0.9 Tesla) 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'lık bir sıcaklık farkı oluşturulmaktadır [79].

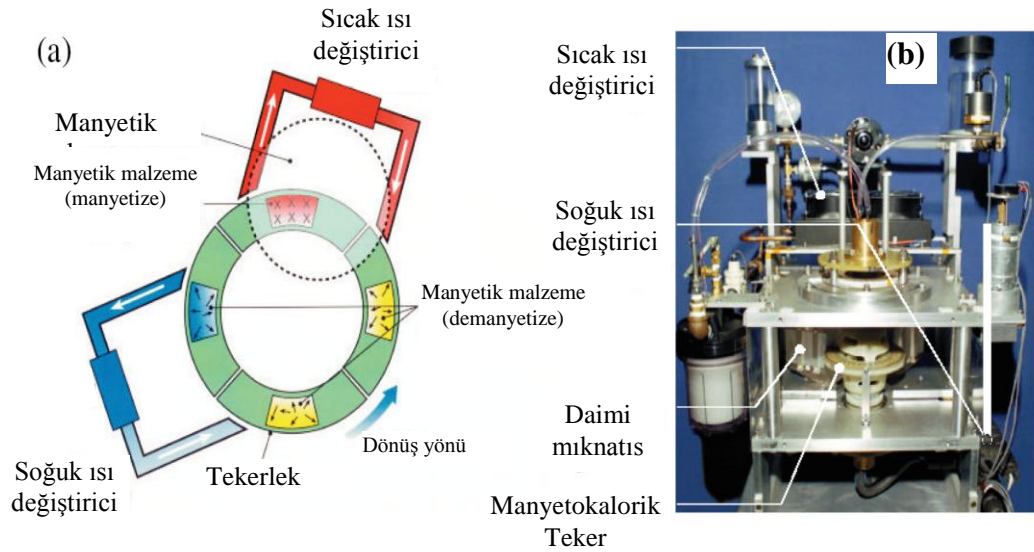
2.7.4. Zimm Manyetik Soğutma Sistemi (AMR)

Aktif manyetik regeneratör (AMR) kullanılarak oluşturulan manyetik soğutucu sistemleri, Brown ve Steyert soğutma sistemlerinde olduğu gibi, yukarı aşağı hareketli veya dairesel hareketli olarak geliştirilmiştir. Yukarı aşağı hareket yapan ve manyetik Brayton çevrimine göre çalışan ve AMR kullanan soğutma sistemleri 1998 yılında Zimm [82] ve Gschneider [83] tarafından geliştirilmiştir. Şekil 2.20’de 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 antifrizli su kullanılmıştır. 1 saniyelik manyetizasyon ve 1 saniyelik demanyetizasyon sürecinin yanında, iki şer saniyelik her iki yönde sıvı akış süresi olmak üzere tam bir çevrim 6 saniye içinde tamamlanmaktadır. Sistem 38 K’lık bir soğutma sıcaklık aralığına sahiptir ve temel olarak şekil 2.18’de gösterilen Brayton soğutma çevrimine göre işlemektedir.



Şekil 2.20. Yukarı-aşağı hareketli ve AMR çevrimli manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi [84]

Dairesel hareket yapacak şekilde tasarlanmış ve AMR çevrimi içeren ilk manyetik soğutucu sistemi Steyert soğutma sistemiyle büyük benzerlikler taşımaktadır. 1998 yılında Hall ve Barclay tarafında tasarlanan bu sisteme [65,85] 2002 yılında American Astronautic Corporation ve Ames laboratuvarının ortak çalışması sonucu son şekli verilerek daimi mıknatıslarla ve oda sıcaklığında çalışan dünyanın ilk manyetik soğutma sistemi olarak patentleşmiştir [86]. Özel olarak tasarlanan C şeklindeki daimi mıknatıslarla 14 kOe lik manyetik alan gücü oluşturulmuştur. Sistemdeki döner tekerlek, Gd kürecikleriyle doldurularak oda sıcaklığı civarında yaklaşık maksimum 20 °C lik sıcaklık aralığında soğutma yapabilme kapasitesine sahiptir. 6 volt luk pillerle 6 saatlik çalışma ömrü bulunan bu sistem, manyetik soğutma teknolojinin geleceği ve ticari soğutma sistemlerinin yerine alabilmesi açısından önemlidir. Bu sistemin şematik gösterimi ve fotoğrafı Şekil 2.21’ de verilmektedir [86].



Şekil 2.21. Döner hareketli ve AMR çevrimli manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi (a) ve fotoğrafı (b) [86]

Çizelge 2.1’de oda sıcaklığında çalışma özelliği bulunan manyetik soğutma sistemlerinin yıllara göre gelişimi verilmektedir [86,88,89,90,91].

Üretilen prototip soğutma sistemleri yukarı-aşağı hareketli (pistonlu) ve döner çevrimli olacak şekilde iki farklı tiptedir. Son yıllarda üretilen prototip manyetik soğutma sistemlerinde daimi mıknatısların kullanılması ilgi çekici bir noktadır. Bu

durum daha iyi manyetokalorik özelliğe sahip malzemelerin geliştirilmesi ile açıklanmaktadır. Ayrıca son yıllarda geliştirilen sistemlerin daha küçük hacimlere sahip olması ticari kullanım için önemli bir gelişme olarak görülmektedir.

Sonuç olarak manyetik soğutma teknolojisi henüz ticari soğutma sistemleriyle 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.

Çizelge 2.1. Oda sıcaklığında çalışabilen manyetik soğutucu prototipleri [86,88,89,90,91].

Araştırma-Geliştirme Grubu	Yer	Yıl	Sistem Tipi	Soğutma Gücü(W)	$\Delta T(K)$	Manyetik Alan (T)
NASA	USA	1976	-	6	80	7(S)
Idaho National Engineering Laboratory	USA	1987	Dönerli	-	11	0.9(P)
Us Navy	USA	1990	Pistonlu	-	24	7(S)
Ames Lab./Astronautics	USA	1997	Pistonlu	600	10	0.5(S)
NASA	USA	1998	-	600	10	5(S)
Mater Science Institute	İspanya	2000	Dönerli	-	5K	0.95(P)

Araştırma-Geliştirme Grubu	Yer	Yıl	Sistem Tipi	Soğutma Gücü(W)	$\Delta T(K)$	Manyetik Alan (T)
Chuba Elektrik/Toshiba	Japonya	2000	Pistonlu	100	21	0.4(S)
Victoria Üni.	Kanada	2001	Pistonlu	2	14	0.2(S)
Astronautics	USA	2001	Dönerli	95	20	0.15(P)
Las Alamos Nat. Lab.	USA	2002	Charging-discharging	3	15	0.17(S)
Sichuan Inst. Tech./Nanjing Üni.	Çin	2002	Pistonlu	-	23	0.14(P)
Chuba Elektrik/Toshiba	Japonya	2002	Pistonlu	40	27	0.6(P)
Chuba Elektrik/Toshiba	Japonya	2003	Dönerli	60	10	0.76(P)
Lab. d'Electronique	Fransa	2003	Pistonlu	8.8	4	8(P)
Quebec Üni.	Kanada	2004	Pistonlu	2	14	0.2(S)
Victoria Üni.	Kanada	2004	Pistonlu	10	50	2(S)
George Washington Üni.	USA	2005	Pistonlu	-	5	0.2(P)
Nanjing Üni.	Çin	2005	Pistonlu	40	25	0.14(H)
Tokyop Ins.. Tech.	Japonya	2005	Dönerli	60	4	0.77(P)
Victoria Üni.	Kanada	2005	Pistonlu	-	50	0.2(S)
Astronautics	USA	2005	Dönerli	50	25	0.15(P)
Technical Institute of Physics and Chemistry	Çin	2006	Pistonlu	51	42	1.5(P)

Araştırma- Geliştirme Grubu	Yer	Yıl	Sistem Tipi	Soğutma Gücü(W)	$\Delta T(K)$	Manyetik Alan (T)
Applied Sc. Üni.	İsviçre	2006	Dönerli	-	-	0.8(P)
Chuba Elektrik/Toshiba	Japonya	2006	Dönerli	560	8	1.1(P)
Baotou Araştırma Ens.	Çin	2006	Pistonlu	50	18	1.5(P)
Sichuan Üni.	Çin	2007	Dönerli	40	11.5	0.15(P)
Astronautics	USA	2007	Dönerli	220	12	0.14(H)
Sichuan Üni.	Çin	2007	Dönerli	-	6.2	0.78(P)
Victoria Üni.	Kanada	2007	Dönerli	-	13	0.14(H)
Chelyabinsk State Uni.	Rusya	2007	Dönerli	40	-	1(P)
Tokyo Ins. Tech.	Japonya	2007	Dönerli	540	7.5	0.11(P)
Ljubljana Üni.	Slovenya	2007	Dönerli	-	-	0.97(P)
Risø National Laboratory,	Danimarka	2007	Pistonlu	-	8.7	1.2(P)
INSA, Cooltech Applications	Fransa	2007	Dönerli	-	-	1.3(P)
Graduate School of Engineering Hokkaido Uni.	Japonya	2008	Pistonlu	-	-	2(P)
Hokkaido Industrial Research Ins.	Japonya	2009	Pistonlu	-	2	2.3(P)
South China University of Technology,	Çin	2009	Pistonlu	-	-	1.5(P)
Cooltech Applications	Fransa	2009	Pistonlu	-	16.1	1.1(P)
Universidade Estadual de Campinas,	Brezilya	2009	Dönerli	-	11	2.3(P)

Araştırma-Geliştirme Grubu	Yer	Yıl	Sistem Tipi	Soğutma Gücü(W)	$\Delta T(K)$	Manyetik Alan (T)
Grenoble Electrical Engineering Laboratory,	Fransa	2009	Pistonlu	-	7.8	0.8(P)
Korea Advanced Institute of Science and Technology,	Kore	2009	Pistonlu	-	16	1.58(P)
Risø DTU	Danimarka	2009	Pistonlu	-	-	-
IGT in University of Applied Sciences of Western Switzerland,	İsviçre	2009	Pistonlu	-	-	2(P)
University of Genoa	İtalya	2009	Pistonlu	-	-	1.5(P)
Victoria Üni.	Kanada	2009	Dönerli	50	29	1.4(P)
Ljubljana Üni.	Slovenya	2009	Dönerli	-	7	0.98(P)

* P=Daimi Mıknatıs, S=Süper İletken Mıknatıs H=Halbach Mıknatıs

2.8. Manyetokalorik Malzemeler İçin Soğutma Kapasitesi

Günümüzde kullanılan mevcut soğutma sistemlerini karakterize etmek için kullanılabilen birçok özellikler vardır. Bu özellikler arasında soğutma sistemleri için kullanılacak malzemelerin;

- 1-Termal özelliklere sahip olması
- 2- Kolay üretilebiliyor olması,
- 3- Kolay işlenebiliyor olması
- 4- Toksikite (zehirleyici) özelliğe sahip olmaması,
- 5- Ekonomik olması

gibi özelliklere sahip olması gerekir.

Bu özellikler arasında en önemli özellik termal özelliktir. Manyetik soğutma sistemleri için kullanılacak malzemelerin etkin soğutma elde etmek için

malzemenin soğutma yeteneğinin bilinmesi gerekmektedir [92]. Malzemenin soğutma yeteneği, malzemenin sahip olduğu termal özelliklerine göre ideal soğutma döngüsü içerisinde yapmış olduğu ısı transferidir. Manyetik soğutma sistemleri için kullanılacak olan manyetokalorik malzemeler için soğutma kapasiteleri çok önemli bir parametredir [93]. Manyetik malzemeler için bu pratik uygulama, soğutma verimliliği bilinmesi açısından önemlidir [94]. Soğutma etkisini veya verimliliğini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan iki metot vardır. Bunlardan biri q veya RC [95] olarak adlandırılan soğutma kapasitesi diğeri ise RCP olarak adlandırılan rölatif soğutma gücüdür [96,97]. Soğutma kapasitesi olan RC için iki farklı tanımlama yapılmıştır. RC ile ilgili ilk tanımlama;

$$RC \equiv \Delta S_C \Delta T \quad 2.78$$

olarak 1985 yılında M.E. Wood ve W.H Potter [95] tarafından yapılmıştır. Burada ΔS_C geri tersinir soğutma sistemlerinde izotermal entropi değişimini ifade etmektedir. ΔT ise sıcak ve soğuk olarak adlandırılan sıcaklıklar arasında manyetik entropinin meydana geldiği farktır.

$$\Delta T = T_{\text{sıcak}} - T_{\text{soğuk}} \quad 2.79$$

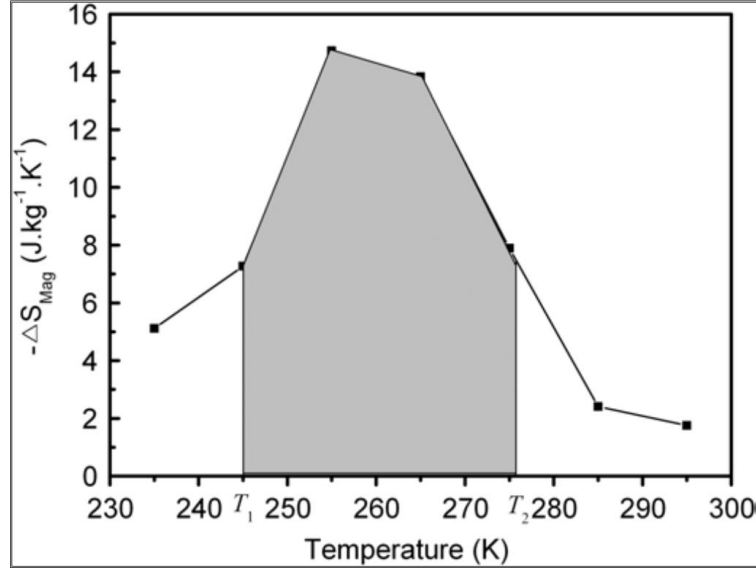
Dolayısıyla bu tanımlamalar manyetokalorik malzemelerin karşılaştırılması açısından yararlı eşitliklerdir [98].

RC (soğutma kapasitesi) ile ilgili bir diğere tanımlama 1999 ve 2000 yıllarında K. A. Gschneidner ve V. K. Pecharsky tarafından yapılmıştır [99].

K. A. Gschneidner ve V. K. Pecharsky RC değerini ideal soğutucu döngüsü içerisinde sistemin T_1 den T_2 ye ulaşıncaya kadar transfer ettiği ısı miktarı olarak tanımlamışlardır [96]. Soğutma kapasitesi hesaplanırken, manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişiminden yararlanılmaktadır (Şekil 2.22).

$$RC(q) = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T)_{\Delta H} dT \quad 2.80$$

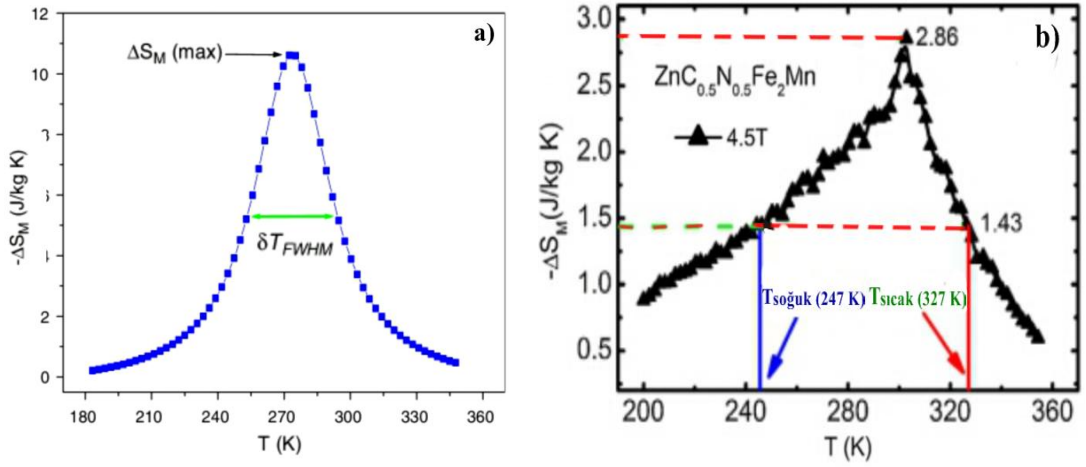
T_1 ifadesi, ısının soğuk olarak transfer edildiği noktayı, T_2 ise ısının sıcak olarak transfer edildiği noktaları göstermektedir. Şekil 2.22’de gösterilen $Gd_5Si_{1.8}Ge_{1.8}Sn_{0.4}$ numunesine ait manyetik entropinin sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. entropi değişimini kullanarak T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında taralı alan olarak gösterilen ve yine bu sıcaklıklar arasında $\Delta S_m (T)$ fonksiyonunun integre edilmesi sonucunda bulunan RC değerini göstermektedir [100].



Şekil 2.22. $Gd_5Si_{1.8}Ge_{1.8}Sn_{0.4}$ numunesine ait entropinin sıcaklığa bağlılığı ve RC değerine ait T_1 ve T_2 değerlerinin grafik üzerinde gösterimi [100]

Şekil 2.22’ de RC değerinin hesaplanmasında kullanılan integrasyonun sınırı olarak kullanılan T_2 (sıcak) ve T_1 (soğuk) sıcaklık değerleri, manyetik entropinin sıcaklığa bağlı grafiğinde oluşan maksimum entropi pikinin yarı yüksekliğine karşılık gelen sıcaklık değerleridir [97,99]. RC değerinin yüksek değerde olması için, bu sıcaklık değerlerinin oda sıcaklığına yakın ve geniş bir aralıkta olması ayrıca manyetik entropi (ΔS_M) değişiminin büyük değerde olması gerekmektedir.

Soğutma kapasitesi olarak kullanılan bir diğer ifade RCP’dir [96]. RCP ifadesi K. A. Gschneidner ve V. K. Pecharsky denklem 2,97’yı kullanarak hesaplamışlardır.



Şekil 2.23. a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ kristaline ait entropinin sıcaklığa bağlı grafiğini kullanarak Rölatif Soğutma Gücününün (RCP) hesaplanması [101] b) $\text{ZnC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{Fe}_2\text{Mn}$ numunesine ait RCP ifadesinin hesaplanması [102]

RCP ifadesi manyetik entropi değişimi ve adiabatik sıcaklık değişimine bağlı olarak iki şekilde hesaplanmaktadır. manyetik entropi değişimine dayalı RCP ifadesi;

$$\text{RCP(S)} = -\Delta S_M \times \delta T_{\text{FWHM}} \quad 2.81$$

Şeklindedir. Şekil 2.23 a ve b 'de gösterilen δT_{FWHM} ifadesi ΔS_M ' in maksimum pik değerinin yarı- yüksekliğine karşılık gelen değeridir. O halde δT_{FWHM} ifadesi;

$$\delta T_{\text{FWHM}} = T_{\text{sıcak}} - T_{\text{soğuk}} \quad 2.82$$

şeklinde yazılır. $T_{\text{sıcak}}$ ve $T_{\text{soğuk}}$ olarak adlandırılan sıcaklık değerleri şekil 2.23 b 'de gösterilmiştir. RCP ifadesi adiabatik sıcaklık değişimine bağlı olarak

$$\text{RCP(T)} = -\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}} \times \delta T_{\text{FWHM}} \quad 2.83$$

şeklinde hesaplanmaktadır [96]. SOMT (ikinci dreceden manyetik geçiş) özelliği gösteren manyetik malzemelerde RC ve RCP arasında yapılan basit bir hesaplama ile RCP ifadesinin RC'nin yaklaşık dörtte üçü olduğu hesaplanmıştır. Bu nedenle, her iki terim soğutma verimini ölçmek için uygun birer denklem olarak kullanılabilir [19,103].

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \times \delta T_{FWHM} \frac{4}{3} \times \left[- \int_{T_{SOĞUK}}^{T_{SICAK}} \Delta S_M(T, H) dT \right] \quad 2.84$$

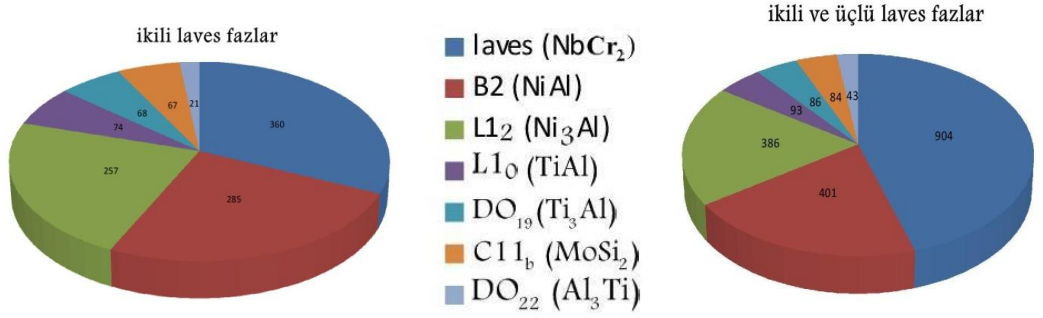
Bu ifade aynı zamanda RC veya RCP ifadelerini karşılaştırmak için de kullanılmaktadır [103]. Manyetokalorik etkinin temeli olan manyetik entropi değişiminde uygulanan manyetik alan H'nin büyüklüğü, soğutma kapasitesi (RC) ve rölatif soğutma gücü (RCP) ile ilgili tüm parametrelere kuvvetle bağlı olduğu görülmektedir. Manyetokalorik etkiye dayalı soğutma sistemlerinin yapımı için gerekli olan manyetik alan değerlerinin bu çerçevede göz önünde bulundurulması gerekmektedir. [104].

Teknolojik uygulamalar için kullanılabilir bir malzeme, yüksek manyetik entropi değişimi (ΔS_M), yüksek rölatif soğutma gücü (RCP), oda sıcaklığı civarında geniş sıcaklık aralığında çalışma olanağı, düşük manyetik alan değişimiyle yüksek adiyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}), üretim maliyetinin kolay ve ucuz olması gibi parametrelere bağlı olmalıdır [6].

2.9. LAVES FAZ

İntermetalik bileşikler arasında en yaygın olarak bilinen bileşik grubu laves faz grubudur. 1400 den fazla ikili ve üçlü Laves faz ailesinin bulunduğunu Pearson'un 'intermetalik alaşımlar için kristalografik el kitabı 'nda rapor edilmiştir. Laves faz grupları uzun süredir bilinmesine karşın krisal yapıları ile ilgili hala çözülmeyi bekleyen proplemler vardır [105].

Şekil 2.24'te görüldüğü gibi Laves faz (AB_2), intermetalik bileşiklerin en önemli gruplarından birini oluşturmaktadır [106]. Bu nedenle Laves faz yapısına sahip alaşımlar geniş uygulama alanlarından ve ilginç fiziksel özelliklerinden dolayı, son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadırlar [107].



Şekil 2.24. intermetalik gruba içerisinde laves fazına sahip bileşiklerin grafiksel gösterimi [108]

Laves faz (LF) yapısına sahip alaşımlar ilginç manyetik özellikler gösterebilmektedirler. Laves fazların sahip olduğu bu manyetik özellikler sayesinde bir çok uygulama alanı bulmuştur. Bu uygulamalar örnek verecek olursak; nikel-metal hidrit piller, hidrojen depolama malzemeleri, süperiletken malzemeler, manyetik malzemeler ve yüksek sıcaklıklarda yapı malzemesi örnek olarak verilebilir [109,110]. Laves fazlar (LF) mevcut potansiyel yapıları ve olağan üstü işlevsel özellikleri arasında birçok fiziksel özellik sayılabilir. Bunlar arasında yüksek sünme direncine (katı bir malzemenin sabit sıcaklıkta, uzun süreli sabit çekme veya basma yükleri altında meydana gelen plastik deformasyonuna karşı oluşturduğu direnç), yüksek erime noktası, yüksek mukavemet ve kırılma dayanıklılığı, iyi korozyon ve oksidasyon

gibi özellikleri barındıran yapılardır. Ayrıca kalıcı mıknatıslar, manyeto-optik kayıt ve manyeto-akustik malzemeler gibi çeşitli uygulama potansiyellerine göre yeni teknolojik malzemelerin üretilmesine olanak sağlamaktadırlar [111,112]. Tüm bu uygulamaları dışında manyetik soğutma teknolojisi için önemli olan yüksek manyetik entropi değişimi göstermektedir [113-116]. Bu özelliği sağladığı için MKE malzemeler arasında laves faz yapısına sahip alaşımlarda yerini almıştır. O halde soğutma sistemlerinde kullanılacak malzeme için laves faz yapısına sahip malzemeler de önemli bir alternatif olarak görülmektedir.

2.9.1. Laves Fazların Kısa Tarihsel Gelişimi

Laves faz alaşımlarının kristal yapısı ile ilgili ilk çalışmalar Schulze tarafından 1920 li yıllarda Laves faz ile intermetalik bileşikler arasındaki ilişkinin ortaya konulmasıyla başlamıştır. Schulze bu kristal yapıların birbiriyle olan ilişkisini ve Laves fazın oluşma aşamaları ile ilgili temel özellikleri incelenmiştir. Ancak 1927 yılında $MgCu_2$ ve $MgZn_2$ kristal yapılarını daha detaylı araştıran ve bu yapıların Laves faz yapıları olduğunu ilk keşfeden kişi James B. Friauf olmuştur. J.B.Fariauf X-Ray kırınımını kullanarak $MgCu_2$ ve $MgZn_2$ kristal yapıları incelemiştir [106].

Geçen yüzyılın ilk yarısında kristal yapılarının üç tipi Friauf, Laves ve Witte tarafından belirlenmiştir. $MgZn_2$ $MgCu_2$ kristal yapıları ve $MgNi_2$ Friauf tarafından daha önce 1927 de araştırmaya başlamıştır [117]. Daha sonraki çalışmalar 1935 yılında Laves ve Witte tarafından gerçekleştirilmiştir [118]. Bu yapılar, sırasıyla $MgZn_2$, $MgCu_2$ ve $MgNi_2$, C14, C15 ve C36 olarak sınıflandırılmıştır. 1936 da F.Laves ve Witte 1939 ise Samson Laves fazları ile ilgili çok detaylı çalışmalar yapmışlardır [119]. F.Laves tarafından bu yapılara yönelik yapılan çalışmalar sonucunda bu fazlara kendi adını taşıyan ‘Laves fazlar’ olarak adlandırılmıştır. Laves fazlara yönelik diğer önemli bir çalışma ise 1962 ve 1977 yılları arasında Komura tarafından yapılmıştır Komura laves faz yapılarının kristal yapıların oluşmasında rol oynayan farklı kristal istiflenmelerini incelemiştir [120].

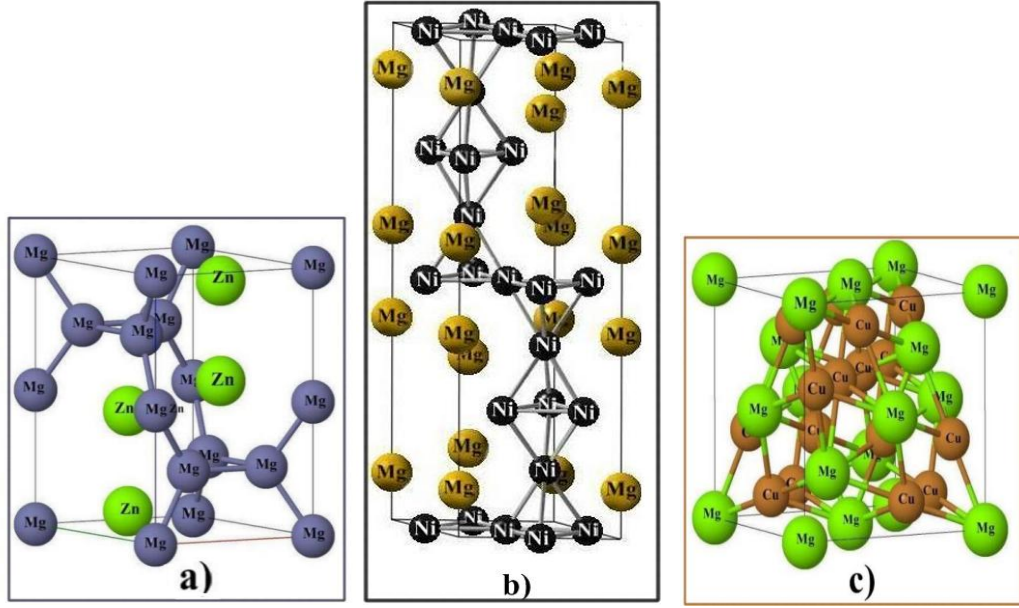
2.9.2. Laves Fazların Yapısı

İntermetalik bileşiklerin çoğu AB_2 ideal kompozisyonda kristallenmektedirler. Laves fazlar genel olarak üç tipten (C14, C15, C36) birinde kristalize olurlar. Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Yani laves faz için üç birim hücresi tanımlanmaktadır. Bunlar sırasıyla $MgZn_2$, $MgCu_2$ ve $MgNi_2$ kristal yapılarıdır [121].

Çizelge 2.2. Laves faz kristal yapısına sahip alaşımlarının yapısal özellikleri [121]

Laves Faz (AB_2) TÜRÜ	Structurebericht Gösterim	Uzay Grubu	Kristal Örgü Tipi
$MgZn_2$	C-14	P $6_3/mmc$ (No.194)	Hegzagonal
$MgCu_2$	C-15	F $d3m$ (No.227)	Kübik
$MgNi_2$	C-36	P $6_3/mmc$ (No.194)	Hegzagonal

İntermetalik bileşiklerin büyük bir kısmını oluşturan fazlar ‘Laves Fazlar’ olarak bilinmektedir. Bu kristal yapılar kısaca inceleyecek olursak $MgZn_2$ ve $MgNi_2$ (C14 ve C36 sırasıyla) olup her ikisinde hegzagonal yapıda olup P63/mmc uzay grubuna ait birer kristal olup $MgCu_2$ ise kübik yapıda olup Fd3m uzay grubunda yer almaktadır. Üç temel Laves yapı türleri Çizelge Çizelge 2.2’den de görüldüğü gibi birbiriyle yakından ilişkilidir ve atomik tabakaların düzenli bir şekilde üst üste gelmesi sonucunda ideal yapı olan AB_2 kristal yapısını oluşturmaktadır [105,106, 109, 122, 123].



Şekil 2.25. Laves faz tiplerin kristal yapı modelleri. a) C14 (hegzagonal-MgZn₂) b) C36 (hegzagonal-MgNi₂) c) C15 (kübik -MgCu₂) [124-127]

Şekil 2.25'te Laves fazını oluşturan atomlar, farklı bir şekilde istiflenerek birbirinden farklı kristalografik düzenleme sergilerler. Bu atomlar kristalografik yapı oluştururken 01:02 ideal oranında A ve B atomlarının bir araya gelmesinden oluşmaktadırlar. İki elementten oluşan ikili (binary) AB₂ yapısının içeren B atomları A atomundan daha küçüktür. Katı küre modelinden elde edilen ideal bir yarıçap oranları olan r_A / r_B oranı $\sqrt{3/2} \approx 1.225$ şeklindedir. Tüm çalışmalar gösteriyor ki laves Faz yapıları yarıçap oranlarının 1,05-1,7 aralığında ideal olduğunu göstermektedir [121]. Yüz yüze veya köşeden köşeye bağlı olan B atomları tetrahedral ağ yapısını oluştururlar. Daha büyük olan A atomu, uygun B atomlarının tetrahedral ağı tarafından kapalı boşlukları içine alınırlar. Dolayısıyla ağ oluşturulurken yalnızca tetrahedral boşluklar meydana gelir.

Laves fazların en önemli özelliği periyodik sistemindeki elementlerin hemen hemen tüm metaller ile inşa edilebilir olmasıdır [121]. Bu çok önemli özellik sayesinde, bir birlerinden çok farklı türde Laves faz yapıları üretmek mümkün olmaktadır. Laves fazların en büyük dezavantajı ise düşük sıcaklıkta kırılma

özelliği göstermekle birlikte birçok deneysel ve teorik araştırmalar, göstermiştir ki, düşük sıcaklıkta süneklik (bir malzemenin kırılma noktasına kadar geçici olarak şekil değiştirme yeteneği) yardımıyla kristal yapısının kontrol edilerek birtakım fiziksel özellikleri geliştirilebilir. Bu özellikler arasında mekanik dayanıklılık, mekanik eşleştirme veya üçüncü elementlerin eklenmesi ile faz dönüşümleri yapılabilir. Bu üçlü alaşımların katkılanması ile bir takım fiziksel özellikleri değiştirebilir [121].

2.9.3. Laves Fazların Kararlılığını Etkileyen Faktörler

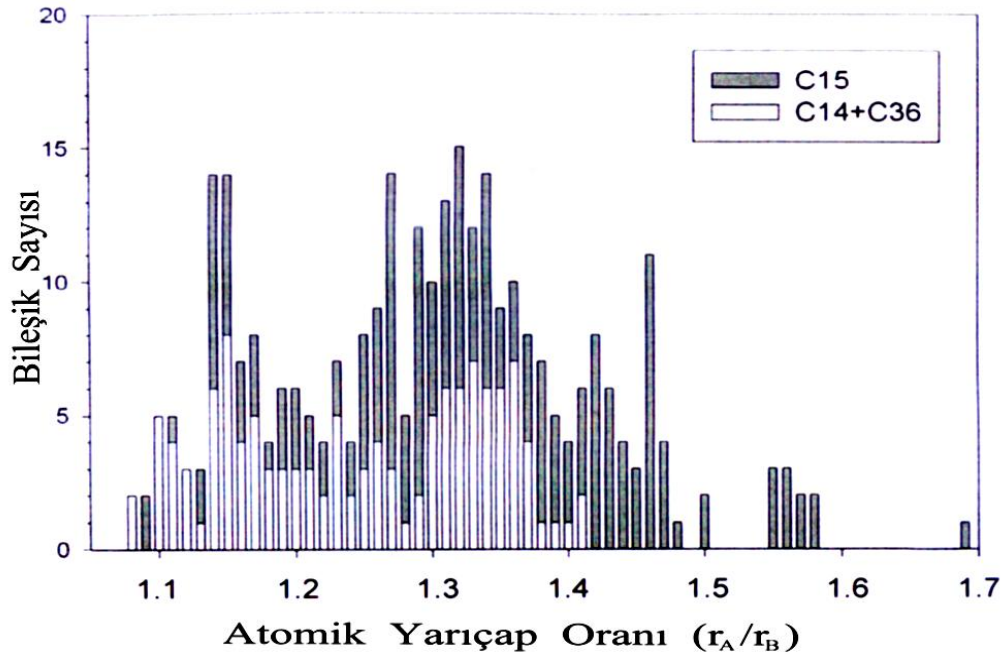
Laves faz (AB_2), yapılarının oluşumu ve kararlılığında bazı geometrik ve elektronik faktörlerin rolü olduğu iyi bilinmesine rağmen, geliştirilen hiçbir sistem ve teorik hesaplama bu karmaşık problem için geçerli bir tanımlama yapmada yeterli değildir [105]. F.Laves, yaptığı çalışmalarda ilk kez intermetalik sınıfa ait olan bu yapılar ile ilgili özellikler hakkında önemli bilgiler vermiştir. Ancak F. Laves laves fazların oluşma aşamaları ile ilgili bilgilere ulaşmamıştır. Daha sonra laves fazın oluşması ile ilgili aşamaları açıklamak için pek çok teorik hesaplama yapılmış ve birçok model geliştirilmiştir. Bu çözümler için geliştirilen hiçbir model başarılı olamamıştır. Benzer şekilde yapılan araştırmalar laves fazlarının oluşumunda tek bir faktörün başarılı olduğu bir modelin bulunmadığını ortaya koymaktadır. Çeşitli Laves fazlarının kararlı taban hali yapısını tahmin etmede birkaç hesaplama modeli başarılı bir şekilde uygulanmış olmasına rağmen, bu hesaplamalar stokiyometrik kompozisyonlar ile sınırlandırılmıştır [105].

Laves fazların kararlılığını etkileyen önemli faktörler sıralayacak olursak;

- 1- Atomik büyüklük
- 2- Elektronegatiflik
- 3- Değerlik elektron konsantrasyonu (VEC) [105].

2.9.4. Laves Fazların (AB_2) Atomik Yarıçap Oranları (r_A/r_B)

Laves fazını oluşturan atomlar, farklı oranlarda bir araya gelerek laves faz yapısını oluşturmaktadırlar. Bu kristal yapının oluşmasındaki en önemli faktör hiç şüphesiz kristal yapıyı oluşturan atomlar arasındaki atomik yarıçap oranlarıdır. Şekil 2.26'da farklı laves tiplerine (C-14, C-15 ve C-36) ait bileşiklerin atomik yarıçap oranları karşılaştırılmıştır [105,109]. Şekil 2.26'da görüldüğü gibi, gerçekte Laves-faz yapısını oluşturan atomlar arasındaki yarıçap oranı 1,05 ile 1,68 arasında değişmektedir. Grafikte açıkça görüldüğü gibi atom boyutlarının oranları ve oluşan Laves-faz tiplerinin arasında hiçbir ilişki olmadığı görülmektedir. Ayrıca bugüne kadar yapılan çalışmalarda bu atomik yarıçap değerlerinin dışında herhangi bir atomik yarıçap değerine sahip olan başka bir laves faz yapısı gözlenmemiştir [105,109].



Şekil 2.26. Atom yarıçapı oranına karşılık gelen Laves faz tiplerinin frekans aralıkları [105,109]

Atomik yarıçap oranları ile ilgili örnek verecek olursak özellikle 1,517 ve 1,648 oranları arasında büyük atomik oranlara sahip olan C14 Laves tipindeki $YbCu_2$ ve KAu_2 kristalleridir [105,109].

Laves fazlar için ideal yarıçap oranları olan r_A / r_B oranı $\sqrt{3/2} \approx 1.225$ şeklindedir ve bu oran laves faz yapısına sahip bileşikler arasındaki en ideal atomik yarıçap oranı olarak kabul edilmektedir [105,109].

Sonuç olarak laves faz yapısını oluşturan farklı atomlar geliş güzel bir şekilde bir araya gelmemektedirler. Dolayısıyla Laves faz yapısını oluşturmaya çalışırken atomik yarıçap oranları çok büyük bir öneme sahip olduğundan bu atomik yarıçap oranları her zaman göz önünde bulundurulmalıdır [105,109].

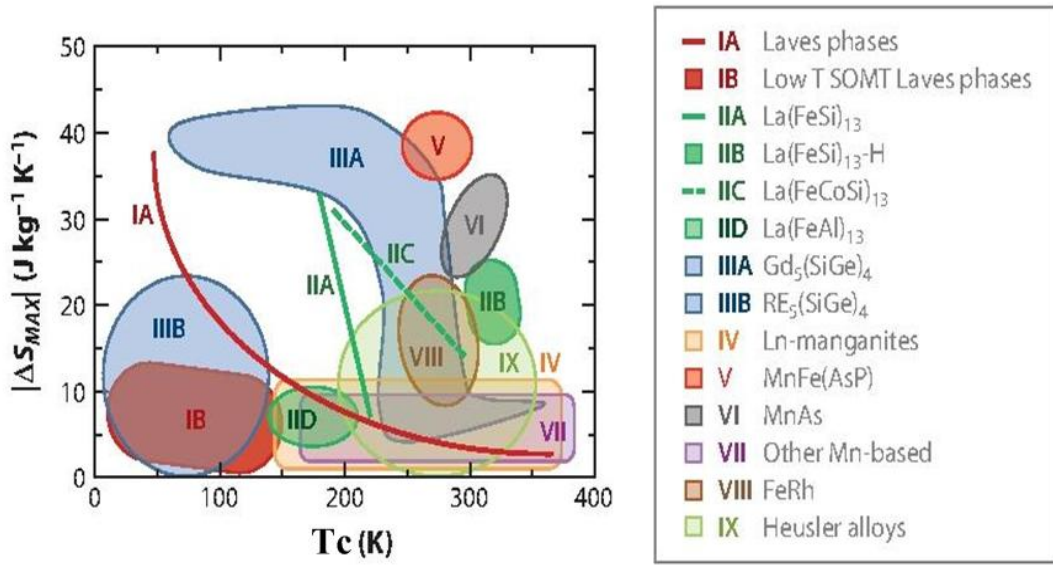
2.10. Laves Fazların (AB_2) Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri

Oda sıcaklığı yakınlarında ferromanyetik malzemelerin zayıf manyetokalorik etki göstermeleri nedeni ile ticari uygulamalara yönelik kullanılamamışlardır. 1976 yılında; ikinci dereceden manyetik geçiş gösteren ve oda sıcaklığında yüksek manyetokalorik etkiye sahip olan nadir toprak elementi olan Gd, kullanılarak; 270 K ile 310 K arasında manyetik soğutma sağlanmıştır [114]. Gd'un gösterdiği ortalama manyetokalorik etkiden yararlanılarak, geleneksel gaz sıkıştırma soğutma sistemlerinin yerini alacak alternatif soğutma teknolojilerinin geliştirilmesi hız kazanmıştır. Manyetik soğutma teknolojisindeki en önemli problemlerden biri; oda sıcaklığı yakınlarında, geniş sıcaklık aralığında üstün manyetokalorik etki gösterecek malzemelerin bulunmasıdır. Son yıllarda manyeto-termal bir özellik olan manyetokalorik etkiye (MKE) yönelik yapılan araştırmalar neticesinde manyetokalorik etkiye (MKE) aday malzemeler arasında laves faz yapısına sahip alaşımlarda yer aldığını göstermişlerdir. Bu alaşımlar Manyetik soğutma teknolojisinde kullanılabilecek derecede yüksek MKE'yi oda sıcaklığına yakın sıcaklık bölgesinde gösterebildiği için pek çok araştırmanın konusunu oluşturmuşlardır [113].

Laves fazların kristal yapısı ile ilgili olarak bu bölüm içerisinde ‘‘Laves Fazların Yapısı’’ başlığı altında ayrıntılı olarak incelenmiştir. Laves fazlar AB_2 ideal kompozisyonda kristallenmektedirler. Laves fazlar genel olarak üç tipten (C14, C15, C36) birinde kristalize olurlar. $MgZn_2$, $MgCu_2$ ve $MgNi_2$ kristal yapılarıdır. $MgZn_2$ ve $MgNi_2$ (C14 ve C36) olup her ikisinde hegzagonal yapıda olup P63/mmc uzay grubuna

ait birer kristal olup $MgCu_2$ ise kübik yapıda olup $Fd3m$ uzay grubunda yer almaktadır [121].

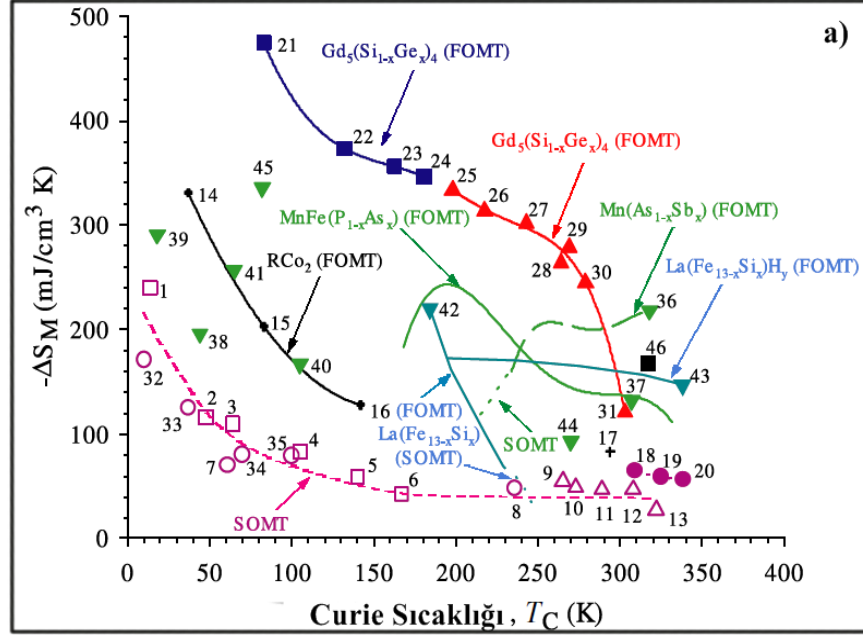
Laves faz kristal yapısına sahip metalik alaşımlarının Manyetik soğutma sistemlerinde kullanılabilir uygun malzemelerin bulunması için kullanılan alaşımların temel sınıflara ayrılması, uygun malzemenin bulunmasına yardımcı olabileceği öngörülmüştür. Şekil 2.27’de manyetokalorik malzemeler arasında kullanılan bazı alaşımlara ait manyetik entropi değerlerinin T_c sıcaklığına bağlı olan grafikleri verilmiştir [92].



Şekil 2.27. Nadir toprak elementleri ile oluşturulan Laves faz yapıları ile farklı yapısal özelliklere sahip bazı alaşımlarının ölçülen manyetik entropilerinin T_c sıcaklığına bağlılığı [92]

Laves fazlar ile ilgili manyetokalorik araştırmalar, özellikle nadir toprak elementleri ile oluşturulan kristaller üzerinde yoğunlaşmaktadır. Şekil 2.27’de görüldüğü gibi nadir toprak elementleri ile oluşturulan laves fazların manyetik entropi değerleri ve T_c (curie sıcaklığı) verilmiştir. Manyetokalorik malzemeler içerisinde ikinci dereceden manyetik faz geçişi gösteren (SOMT) laves faz yapılarına sahip malzemeler düşük manyetik entropi değerlerine karşılık T_c ’nin de oda sıcaklığının çok altında bir değer aldığı görülmektedir. Buna karşın birinci dereceden manyetik faz

geçiş (FOMT) gösteren malzemeler yüksek entropi değerlerinin T_c ile ters orantılı olarak azaldığını göstermektedir.



1—ErAl ₂	16—DyCo ₂	31—Gd ₅ Si _{2.1} Ge _{1.9}	b)
2—(Dy _{0.7} Er _{0.3})Al ₂	17—Gd	32—HoCoAl	
3—DyAl ₂	18—Gd ₅ Si _{2.3} Ge _{1.7}	33—DyCoAl	
4—TbAl ₂	19—Gd ₅ Si ₃ Ge	34—TbCoAl	
5—(Tb _{0.4} Gd _{0.6})Al ₂	20—Gd ₅ Si ₄	35—GdCoAl	
6—GdAl ₂	21—Gd ₅ Si _{0.5} Ge _{3.5}	36—MnAs	
7—Er(Co _{0.85} Si _{0.15}) ₂	22—Gd ₅ SiGe ₃	37—MnFeP _{0.45} As _{0.55}	
8—TbCo ₂	23—Gd ₅ Si _{1.2} Ge _{2.8}	38—TbN	
9—Gd ₄ Bi ₃	24—Gd ₅ Si _{1.3} Ge _{2.7}	39—HoN	
10—Gd ₄ (Bi _{2.25} Sb _{0.75})	25—Gd ₅ Si _{1.5} Ge _{2.5}	40—Tb ₅ Si ₂ Ge ₂	
11—Gd ₄ (Bi _{1.5} Sb _{1.5})	26—Gd ₅ Si _{1.6} Ge _{2.4}	41—Dy ₅ Si ₃ Ge	
12—Gd ₄ (Bi _{0.75} Sb _{2.25})	27—Gd ₅ Si _{1.8} Ge _{2.2}	42—La(Fe _{11.7} Si _{1.3})	
13—Gd ₄ Sb ₃	28—Gd ₅ Si _{1.95} Ge _{2.05}	43—La(Fe _{11.5} Si _{1.5})H _{1.8}	
14—ErCo ₂	29—Gd ₅ Si _{1.98} Ge _{2.02}	44—La _{1.4} Ca _{1.6} Mn ₂ O ₇	
15—HoCo ₂	30—Gd ₅ Si _{2.02} Ge _{1.98}	45—Gd ₅ Sn ₄	
		46—Ni _{55.2} Mn _{18.6} Ga _{26.2}	

Şekil 2.28. a) $\Delta H=0-50$ kOe manyetik alan altında intermetalik bileşik ailesine ait RCo_2, RAl_2 , $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$ ve $La(Fe_{13-x}Si_x)$ bileşiklerinin manyetik entropi değişiminin Curie sıcaklığına (T_c) bağlılığı, b) Numaralı bileşiklerin hangi sayıya karşılık geldiğini gösteren şema [87]

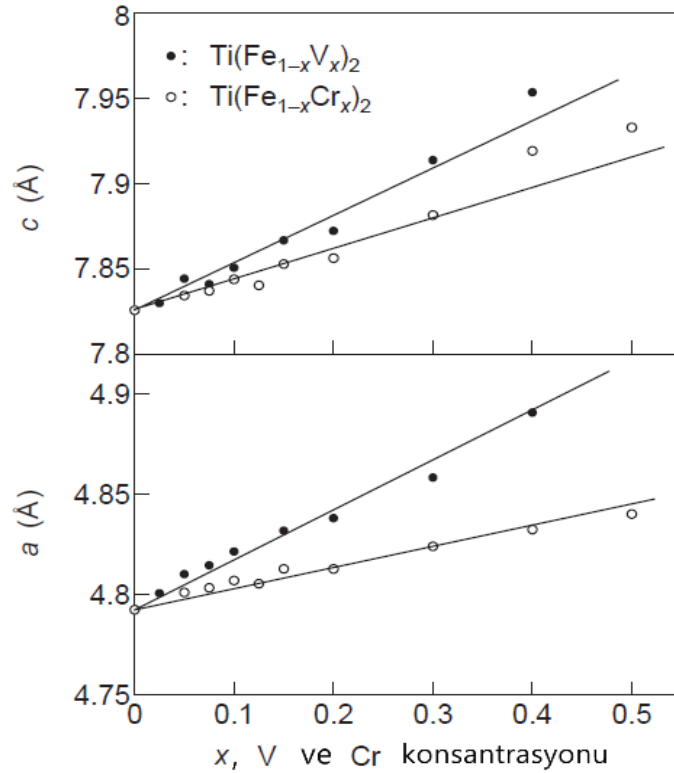
Şekil 2.28. a'da $\Delta H=0-50$ kOe manyetik alan altında intermetalik bileşik ailesine ait RCo_2, RAl_2 , $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$ ve $La(Fe_{13-x}Si_x)$

bileşiklerinin manyetik entropi değişiminin Curie sıcaklığına (T_c) bağıllığı görülmektedir [87]. Şekil 2.28 b’de ise Şekil 2.28. a’daki numaralı bileşiklerin hangi sayıya karşılık geldiğini gösteren şema verilmiştir.

2.10.1. TFe_2 (T:Geçiş Elementleri) Bileşiklerden Oluşan Laves Fazlar

Fe içeren laves faz yapısına sahip bileşikler TFe_2 (T:geçiş elementleri) T geçiş elementlerine bağlı olarak çeşitli manyetik özellikler göstermektedirler. T=Y, Zr veya nadir toprak elementi olursa oluşacak olan yapı C15 kübik hegzagonal yapıdır [128]. Kübik C15 laves yapısındaki bileşikler genellikle ferromanyetik özellik gösterip oldukça büyük manyetik momente sahiptirler ve bugüne kadar üzerinde yapılan araştırmalarda yüksek Curie sıcaklıklarına sahip olduğu görülmüştür. Örnek olarak $ZrFe_2$ ve $HfFe_2$ verilebilir [130]. T= Sc, Ti, Nb, Hf veya Ta olarak seçilirse elde edilen bileşik C14 hegzagonal kristal yapı olup p63/mmc uzay grubunda yer almaktadır [128]. C15 kübik laves faz yapısına karşın hegzagonal yapıdaki C14 laves faz yapısına sahip bileşiklerin çoğu zayıf manyetik alan veya nonmagnetic (manyetik olmayan) özellik göstermektedir. C14 hegzagonal yapıdaki $NbFe_2$ 10K altında zayıf antiferromagnetik özellik gösterdiği bulunmuştur. Antiferromanyetik özellik çok hassas bir manyetik düzene sahiptir ve stokiometri bileşimine bağlı olarak bir takım önemsiz sapmalar görülebilir. Hem Nb ve hemde Fe elementinde gerçekleşen sapmalar alaşımda ferromanyetik düzene yol açar. Böylece ferromanyetik özellikler ve antiferromanyetik özellikler aynı anda görülebilir. C14 laves faz yapısına sahip $TaFe_2$ ’nin paramanyetik özellik gösterdiğine inanılırdı. Ancak $TaFe_2$, $NbFe_2$ manyetik yapısına benzer bir manyetik özellik gösterdiği düşünülebilir. Çünkü her ikisinde d-elektron sayısı ve örgü sabitleri aynı değerlere karşılık gelmektedirler. Örnek vermek gerekirse 2003 yılında Y. Yamada ve arkadaşlarının ortak çalışmaları sonucunda intermetalik bir alaşım olan $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti(Fe_{1-x}Cr_x)_2$ numunelerine ait bir takım manyetik özellikler araştırılmıştır [129]. Vanadyum (V) periyodik tabloya göre Titanyum’un (Ti) sağında yer almaktadır. Bu seçim Ti ve V yer değiştirmesi farklı bir bileşiğin oluşması ve araştırılması açısından kolaylıklar sağlamıştır. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti(Fe_{1-x}Cr_x)_2$ numuneleri hazırlanırken 99.8% saflıkta titanyum 99.99% saflıkta demir ve 99.7% vanadyum ve 99.8% saflıkta krom kullanılmıştır. Bileşenlerin uygun

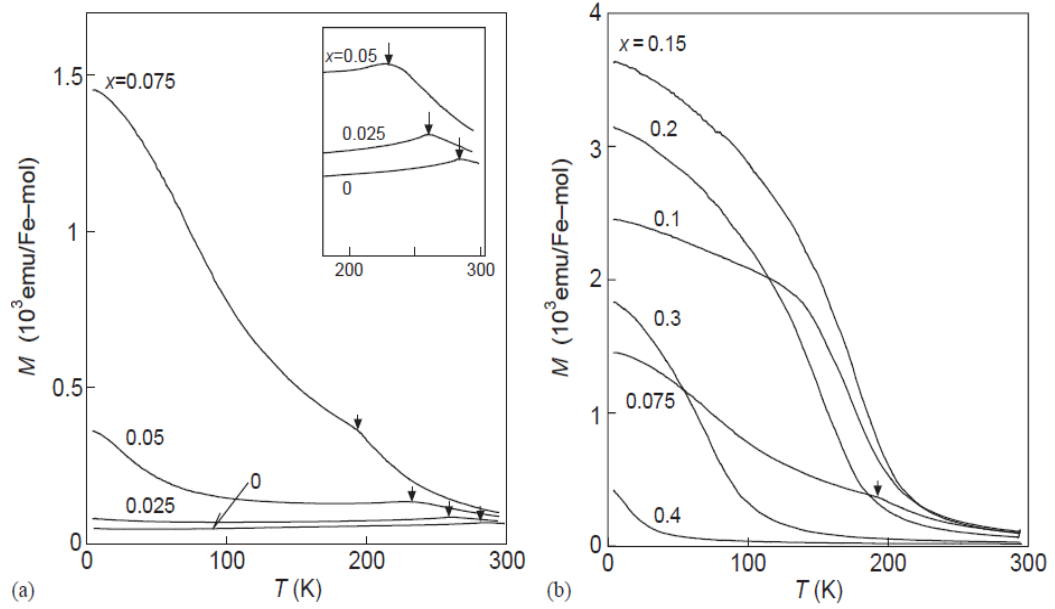
miktarda karışımı oluşturularak, argon içinde ark eritme metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Arc eritme sistemi içinde oluşan metalic numune birkaç kez çevirilerek yeniden eritilmiştir. Elde edilen numuneler daha sonra bir hafta süre ile 1000°C ısıl işleme tabi tutulmuştur. Her iki numuye XRD kırınım tekniği uygulanarak laves faz yapısında olup olmadığı araştırılmıştır. XRD kırınımı sonucunda her iki kristal yapının C-14 hegzagonal laves faz yapısında olduğu görülmüştür. XRD ile elde edilen kırınım desenleri kullanılarak a ve c örgü sabitleri yaklaşık olarak hesaplanmıştır [129].



Şekil 2.29. $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ ve $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2$ kristal yapılarına ait a ve c örgü parametreleri [129]

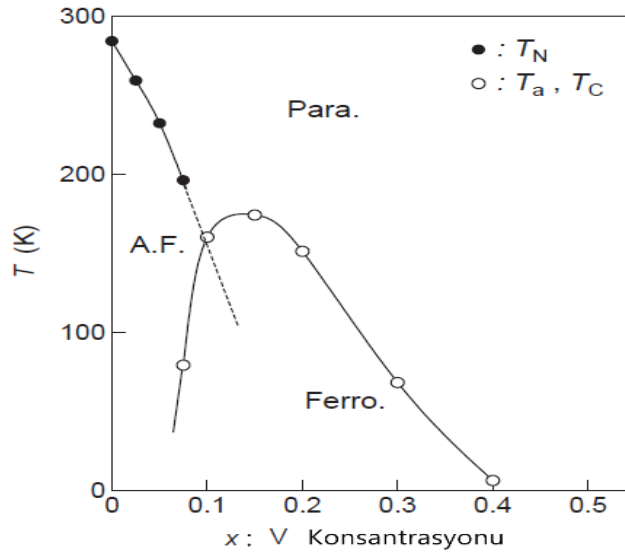
Şekil 2.29’da görüldüğü gibi Vanadyum ve kroma ait x konsantrasyonlarının artmasına bağlı olarak a ve c örgü parametreleri de doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Yine benzer biçimde vanadyumun örgü uzaması kromun örgü uzamasından daha büyüktür. Ayrıca aynı çalışma içerisinde Y. Yamada ve arkadaşları $(\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y)\text{Fe}_2$ numunesi üzerinde de bir takım araştırmalar yapmışlardır. Bu deneyler sonucunda $(\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y)\text{Fe}_2$ numunesi $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ aksine y değerinin $y < 0.2$ değerlerine karşılık örgü sabitlerinin azaldığını ve $0.2 > y$ değerlerine yakın durumlarda ise örgü

parametrelerinin azalmasını güçlükle tespit etmişlerdir. Böylece $(\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y)\text{Fe}_2$ numunesi için C14 laves faz yapısının oluşması için $y < 0.2$ olmalıdır aksi halde C14 laves faz yapısı oluşmaz [129].



Şekil 2.30. $H = 10,3$ kOe manyetik alan altında $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ numunesine ait : (a) $x < 0.075$; (b) $x > 0.075$ için manyetizasyon sıcaklığa bağlılığı (M,T) [129]

Şekil 2.30'da $H = 10.3$ kOe manyetik alan altında $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ numunesine ait sırasıyla (a) $x < 0.075$; (b) $x > 0.075$ için manyetizasyon sıcaklığa bağlı olan M-T eğrileri görülmektedir [129]. Neel sıcaklığı (T_N) 283 K olarak belirlenmiş olup, daha önce TiFe_2 ile yapılan araştırmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca $x=0.025$, $x=0.05$ ve $x = 0.075$ değerlerinde sırasıyla 259, 232 ve 195 K olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.31. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ bileşiğine ait manyetik faz diyagramı [129]

Şekil 2.31’de vanadyumun x değerlerine karşılık T_N (Neel sıcaklığı) ve T_c (Curie sıcaklığı) değerleri verilmiştir [129]. Bu sonuç vanadyumun hızlı yer değiştirmesi $TiFe_2$ için antiferromanyetizmayı bastırıldığını gösterir. T_N ’den yola çıkarak $T=0$ sıcaklığında $x=0.2$ ye yakın değerlerde antiferromanyetizmanın etkileri kaybolduğu görülmektedir. Öte yandan, düşük sıcaklıklarda $x =0.15$ kadar artan x değerlerine karşılık mıknatıslanmanın da arttığı ve daha sonraki değerlerde azaldığı görülmüştür. Şekil 2.30’da V değerinin değişmesi ile $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ bileşiğinin başlangıçta antiferromanyetik fazdan ferromanyetik faza geçmiş ve bileşik tekrar faz değiştirerek sonunda paramanyetik faza geçmiştir. $x=0.075$ değerinde kendiliğinden mıknatıslanmanın 78 K altında olduğu görülmüş olup 195 K’de ise antiferromanyetik faz düzenini sergilemiştir. Bu durum sıcaklığın azalması ile manyetik faz düzeni, antiferromanyetik düzenden ferromanyetik duruma geçmesi veya 78 K’de ferromanyetik ve antiferromanyetik durum gösterir. 78 K altındaki sıcaklıklarda manyetik durum ferromanyetik bir durum göstermiş olsaydı, mıknatıslanma nedeniyle ferromanyetik geçiş antiferromanyetik için 78 K’de ciddi bir artış göstererek birinci dereceden manyetik faz geçişini göstermiş olması gerekirdi. Ancak ölçülen manyetizasyon değerlerinde 78 K yakınlarında herhangi bir büyük değişim göstermemiştir [129]. Bu yüzden 78 K altında ferromanyetik ve antiferromanyetik durum aynı anda olmalıdır. 78 K altında biribine eşlik eden bu iki faz durumunda olduğu gibi, kendiliğinden mıknatıslanma ile oluşan bazı kümelenmeler

antiferromanyetik matrix içinde oluşturulmalıdır. Bu özellikleri birbirinden ayırmak ve T_c sıcaklığı ile karşılaştırılmaması için şekil 2.30 b'de gösterilen T_a simgesi kullanılmıştır. T_N sıcaklığından yola çıkarak $x < 0.1$ ve $x = 0.1$ ' de 150 K yakınlarında kendiliğinden mıknatıslanmanın olduğu sıcaklık değeri, antiferromanyetik düzenin gerçekleştiği sıcaklık ile neredeyse aynı olduğu görülmektedir. $x = 1$ 'de numuneye özgü manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı şekil 2.30 b'de gösterilmiştir. Şekil 2.30 b'de 140 K'de Curie sıcaklığının altında ferromanyetik manyetizasyon hızlı artması ile Neel sıcaklığının üzerindeki piklerin üst üste bindiği görülmüştür. $x = 0.15$ 'de kendiliğinden mıknatıslanmanın en yüksek düzeyde olduğu sıcaklık 175 K 'dir. Düşük sıcaklıklarda manyetik durumda bulunabilir fakat ferromanyetik durumda olmamalıdır. Yani Ferromanyetik burada baskın olsada antiferromanyetik düzen ferromanyetik düzene eşlik etmektedir. $x > 0.15$ değerinde manyetik durum x değeriyle artan bir ferromanyetik özellik göstermelidir; ancak curie sıcaklığı azalmakta ve bileşik paramanyetik hale gelmiştir [129].

$(Ti_{1-y}V_y)Fe_2$ örnekleri ile ilgili ölçülen manyetizasyon değerlerinde ise T_i değerinin değiştirilmesi ile antiferromanyetizmanın baskılandığı tespit edilmiştir. artan y değerine karşılık Neel sıcaklığı (T_N) azalmıştır. Bu sıcaklık $y = 0.2$ değerinde yaklaşık olarak 220 K olarak ölçülmüştür. Sıcaklık azalmasıyla mıknatıslanma artış göstermiştir; ancak bu değişme $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesi için bu kadar büyük bir değer almamıştır. $y > 0.15$ değerleri için manyetizasyonun tüm sıcaklık değerlerine karşılık hızlıca arttığı gözlenmiştir. Örneğin 4.2 değerine karşılık 300 K olarak ölçülmüştür ve $y > 0$ için mıknatıslama eğrisi $y > 0.2$ değerinde oda sıcaklığından daha yüksek bir Curie sıcaklık değerini alması ferromanyetik bir bileşenin var olduğunu göstermiştir. Manyetizasyon sıcaklığa bağlılığında, hemen hemen hiç değişmeyen x değerlerine karşılık gelen Neel sıcaklığı bir tepe noktası olarak gözlenmiş ve bu değer yaklaşık olarak 220 K olarak ölçülmüştür. kısaca incelenen örnekler bakıldığında $x > 0.15$ için C14 laves faz yapısında olan $Ti(Fe_{0.85}V_{0.15})_2$ antiferromanyetik bir bileşik oluşturması gerekmektedir [129].

Son zamanlarda, manyetokalorik etkiye yönelik yapılan araştırmalar sonucunda bazı alaşımların birinci dereceden bir manyetik (FOMT) geçişini gösterdiği kanıtlanmıştır. Pecharsky ve Gschneidner'in yaptıkları araştırmalar sonucunda birinci dereceden manyetik faz geçişi gösteren bazı malzemelerin büyük manyetokalorik etki gösterdiğini açıklamışlardır [93]. Ayrıca birinci ve ikinci dereceden manyetik faz geçişleri T_c sıcaklığı civarında meydana gelmektedir. Dolayısıyla MKE alacağı

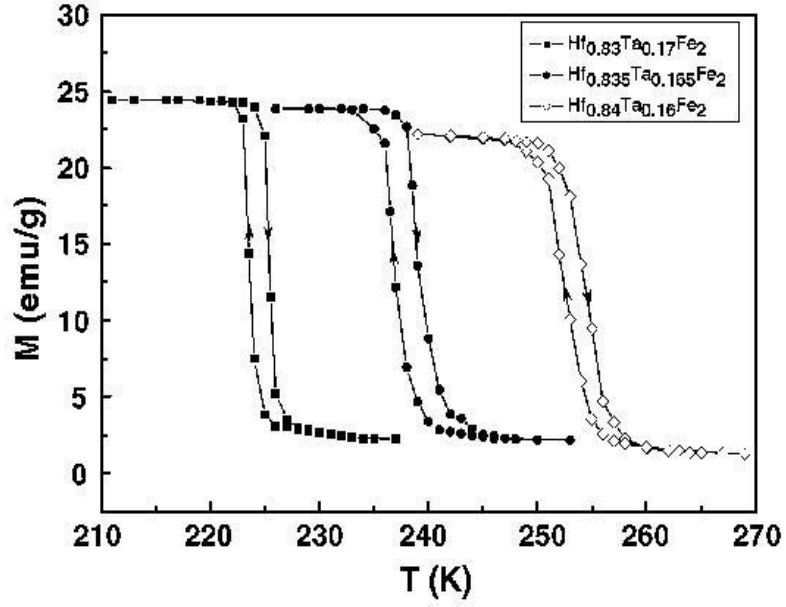
değerler, manyetik fazın geçiş türüne bağlıdır. Birinci dereceden manyetik faz (FOMT) geçişini gösteren malzemeler arasında intermetalik grubunun en büyük ailesini oluşturan laves faz (AB_2) yapısındaki alaşımlarda bulunmaktadır. Örnek olarak Songling Huang ve arkadaşları [93]. laves faz yapısındaki $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ ($x = 0.17, 0.165$ ve 0.16) alaşımın manyetik ve manyetotermal özelliklerini incelemişlerdir. $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ ($x = 0.17, 0.165$ ve 0.16) alaşımına ait numuneler önce ark eritme ile hazırlanıp daha sonra ısıl işleme tabi tutulmuştur. Kullanılan elementlerin saflık yüzde oranları Hf (99%), Ta (99.9%), Fe (99.95%) şeklinde olup x oranlarına karşılık gelen, $Hf_{0.83}Ta_{0.17}Fe_2$, $Hf_{0.835}Ta_{0.165}Fe_2$ ve $Hf_{0.84}Ta_{0.16}Fe_2$ numuneler ark-eritmeden sonra ısıl işlem için quartz tüplere alınmıştır. Tüm numuneler 140 saat boyunca $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlemden geçirilmiştir. Isıl işlemden geçirilen numuneler hızlı bir şekilde soğuması için (quench) soğuk su içerisine batırılmıştır. Tamamen soğuyan numuneler önce Cu K- α ışınımı kullanılarak X-ray kırınımı incelenmiş ve daha sonra VSM (vibrating sample magnetometer) yardımıyla oluşturulan yapıların 10 kOe manyetik altında manyetiksel özelliklerine bakılmıştır. X ışını kırınımı sonucunda $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ alaşımına ait a , c ve a/c örgü parametreleri verilmiştir. Bu örgü parametreleri laves faz yapısındaki $MgZn_2$ 'e aittir. Tüm a/c bir değerlerine karşılık gelen ideal oranı $(8/3)^{1/2} = 1,633$ 'dır. Çizelge 2.4 'de verilen oranlar hegzagonal yapıdaki kürelerden oluşan $MgZn_2$ (C14) yapısındaki laves faz yapısının oluştuğunu göstermektedir. Dolayısıyla $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ alaşımının yapısı C14 (hegzagonal- $MgZn_2$) yapıdadır [93].

Çizelge 2.3. $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ ($x=0.17, 0.165$ ve 0.16) alaşımına ait yapısal, manyetik ve manyetokalorik parametreler [93]

x	a (Å)	c (Å)	c/a	M (78 K) (emu/g)	T_0 (K)	$ \Delta S _{max}$ (J/kg K)
0.17	4.919	8.050	1.6367	45.3	225.5	18
0.165	4.917	8.047	1.6366	45.0	239	11
0.16	4.916	8.046	1.6367	45.1	255	5

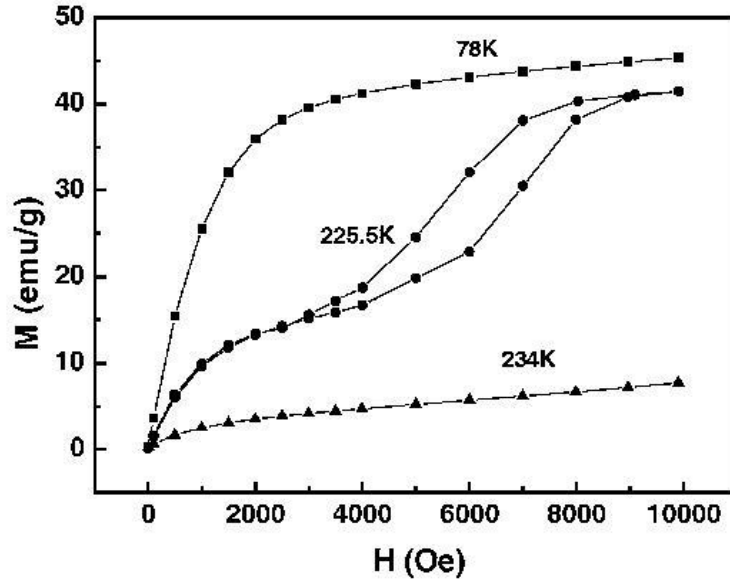
Şekil 2.32'de $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ ($x = 0.17, 0.165$ ve 0.16) alaşımına ait 1 kOe manyetik alan altında manyetizasyon sıcaklıkla değişimi (M-T) grafiği verilmiştir [93]. $x = 0.17, 0.165$ ve 0.16 oranlarına karşılık T_c (Curie sıcaklığı) sırasıyla 225.5, 239 ve 255 K olarak ölçülmüştür. Yani azalan x oranlarına karşılık curie sıcaklığı artmıştır. Bu T_c

değerleri manyetik faz geçişin gerçekleştiği sıcaklıklardır. Manyetik faz geçişi ferromanyetik yapıdan antiferromanyetik yapıya bir manyetik faz geçişi gözlenmiştir. Dolayısıyla bu geçiş birinci dereceden manyetik faz geçişi (FOMT) 'dir. 0,16-0,17 arasında değişen x oranlarına ile azalan Ta içeriğine karşılık, T_c artmakta ve manyetizasyon daha keskin bir hızla azalmaktadır.



Şekil 2.32. Hf_{1-x}Ta_xFe₂ (x = 0.17, 0.165 ve 0.16) alaşımına ait manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı [93]

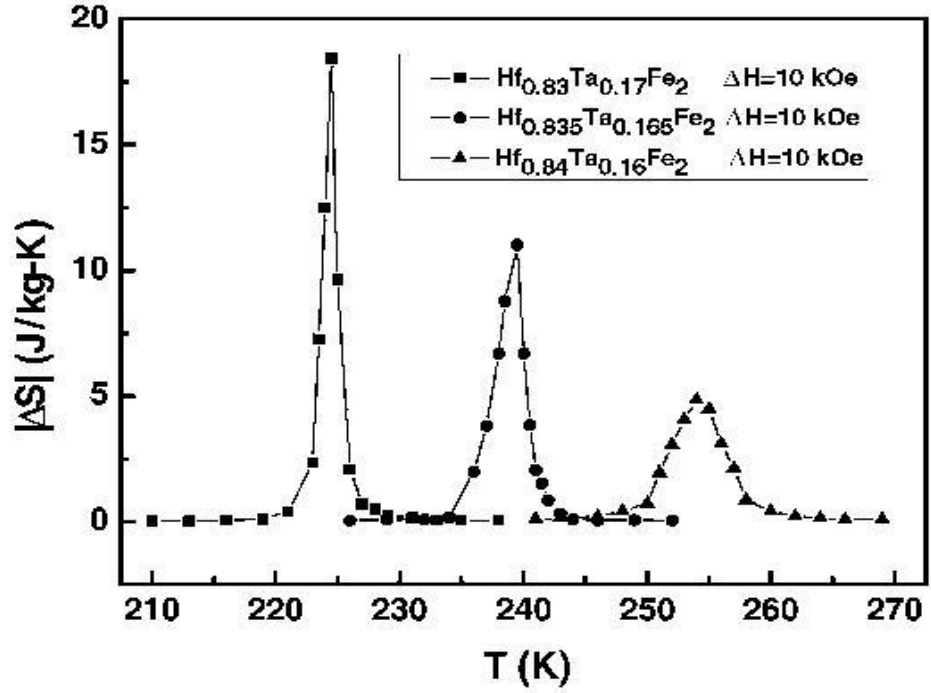
Elde edilen tüm sonuçlar daha önceden Nagata ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir. Sahip oldukları bu manyetik özellikler ile manyetik soğutma sistemlerinde kullanılacak malzemeler için büyük önem arz etmektedirler.



Şekil 2.33. $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2$ mıknatıslanma eğrileri [93]

$\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2$ manyetizasyona ait izotermal eğriler Şekil 2.33'te görülmektedir [93]. Curie sıcaklığının yaklaşık 225.5 K olarak ölçülmüştür. Burada FOMT kısmen histeretik olsa da, numune için manyetik alan kaldırıldığında kalan manyetizasyonu sıfıra düşürür. Bu özellik birinci dereceden faz geçişi için belirli bir özelliktir. O halde birinci dereceden faz geçişi, büyük manyetik entropi değişimine sebep olmaktadır. $\text{HF}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ alaşımı gösterdiği bu manyetotermal özelliği sayesinde manyetik soğutucularda manyetokalorik malzeme olarak kullanılabilir.

Manyetik soğutma sistemleri için kullanılacak manyetokalorik malzemelerin manyetik entropileri, 2.16 eşitliği ile ifade edilen Maxwell denklemleri ile hesaplanabilir. Her üç numune için 10 kOe manyetik alan altında hesaplanan ΔS değerleri T sıcaklığının bir fonksiyonu olarak şekil 2.34'te gösterilmiştir.



Şekil 2.34. Hf_{1-x}Ta_xFe₂ (x = 0.17, 0.165 ve 0.16) numunesine ait Manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı [93]

Her üç numune için maksimum manyetik entropi değişimleri 5-18 J/kgK arasındadır. En yüksek entropi değişimi Hf_{0.83}Ta_{0.17}Fe₂ numunesine ait iken en düşük entropi değişimi gösteren numune Hf_{0.84}Ta_{0.16}Fe₂ 'dir.

Z.D. Han, D.H. Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarından biri Hf_{0.82}Ta_{0.18}Fe₂ numunesine ait manyetik entropi ölçümleridir [93]. Benzer şekilde üretilen numune bir hafta boyunca 1000 ° C'de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra aynı numune 8 saatte soğutulmuştur. Bu işlemlerden sonra ölçülen $|\Delta S|_{\text{Mak}}$ değeri 2.8 J/kgK olarak ölçülmüştür. Hf_{0.83}Ta_{0.17}Fe₂ numunesine ait manyetik entropi değeri 18 J/kgK olarak ölçülmüştür. İki numune arasında yapısal olarak büyük farklılıklar bulunmamasına karşın manyetik entropi değerleri arasında büyük bir fark bulunmaktadır. Dolayısıyla bu yapılar manyeokalorik özellikler bakımından daha fazla araştırılması gerekmektedir. Hf_{1-x}Ta_xFe₂ gerek hazırlama koşulları gerekse bileşimin etkileri hala tam olarak bilinmemektedir [93].

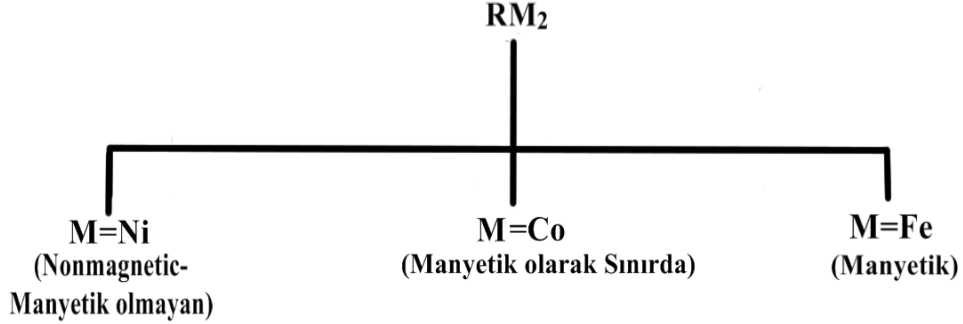
2.10.2. RM_2 (R=Gd,Er,Tb, Dy,Ho..., M=Co,Ni,Fe,Al,Mn...) Bileşiklerinden Oluşan Laves Fazlar

Son yıllarda, intermetalik bileşikler grubunda yer alan RM_2 (R = nadir toprak M=geçiş metal) laves yapısındaki bileşikler ilginç fiziksel davranışlar göstermektedir. Bu özellikler arasında en dikkat çeken özellik ise birinci dereceden manyetik faz geçişini gerçekleştirerek manyetokalorik özellik göstermesidir [97]. Yani manyetik faz geçişini sergiledikleri noktalarda yüksek manyetokalorik etki göstermektedir. Bu özelliği sebebiyle soğutma teknolojisinde kullanılacak malzemelere aday olduğu yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır [131]. Örnek olarak GdFeAl [113] $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}B_x)_{1.7}$ [115], $(Dy_{0.6}Er_{0.4})_{1-x}Gd_xCo_2$ [132], $GdCo_{2-x}Al_x$ [133], $Dy(Co_{1-x}Mn_x)_2$ [134], $Gd_xDy_{1-x}Co_2$ [135], $Gd_{1-n}Pr_nAl_2$ [136], $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ [137], $Dy_{1-x}Gd_x(Co_{1-x}Ni_x)_2$ [131], $Tb_xDy_{1-x}Co_2$ [138], $Gd_{1-x}Sc_xNi_2$ [139], $Dy(Co_{1-x}Al)_2$ [140], Er (M,V)₂ (M = Fe veya Co) [141], $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ [142], $Dy(Co_{1-x}Fex)_2$ [143], $Er(Co_{1-x}Fex)_2$ [144] verilebilir.

Nadir toprak elementleri (R) ve geçiş metalleri (M) olan intermetalik bileşikler uygun stokiometrilere bir araya getirilirse laves faz kristal yapısı oluşur. Nadir toprak elementleri kullanarak M = Fe, Co, Ni seçilirse genellikle MgCu₂ kübik yapıda kristal oluştururlar. Bu yapıdan dolayı RM_2 türü metalik bileşikler ilginç manyetik özellikler göstermektedirler. Örneğin RFe₂ bileşiklerinde manyetik düzenin bozulduğu sıcaklık olan Curie sıcaklığı oda sıcaklığının çok üzerindedir. Manyetik soğutma açısından bakıldığında, bu sıcaklık manyetik soğutma sistemleri için kullanılamaz. Öte yandan Co ve Ni'e dayalı bileşikler Curie sıcaklığı oda sıcaklığının altındadır. Oysa manyetik soğutma sistemleri için en ideal sıcaklık oda sıcaklığıdır. Co / Ni'den oluşan RM_2 bileşiklerinde farklı katkıları ile bileşiklerin Curie sıcaklığı oda sıcaklığında veya oda sıcaklığına çok yakın bir değerde ayarlanabilir [21].

İntermetalik bileşikler grubunda yer alan bir diğer laves grubu RCo₂ (R =ağır nadir toprak elementi Gd, Tb, Dy, Ho ve Er) elementlerinden oluşan yapılardır [138]. Bu yapılar genellikle C15-MgCu₂ (fcc kübik) tipinde Laves faz kristal yapısına sahiptir. Bu laves faz yapısı uygun şartlarda oluşturulduğunda bir takım manyetik geçişler sergilerler. Birinci dereceden manyetik faz geçişi özellikle R = Dy, Ho ve Er

olduğu durumlarda görülürken, R=Gd, Tb olarak seçildiğinde manyetik fazlar ikinci dereceden manyetik faz geçişini (SOMT) sergilediği gözlenmiştir [138].

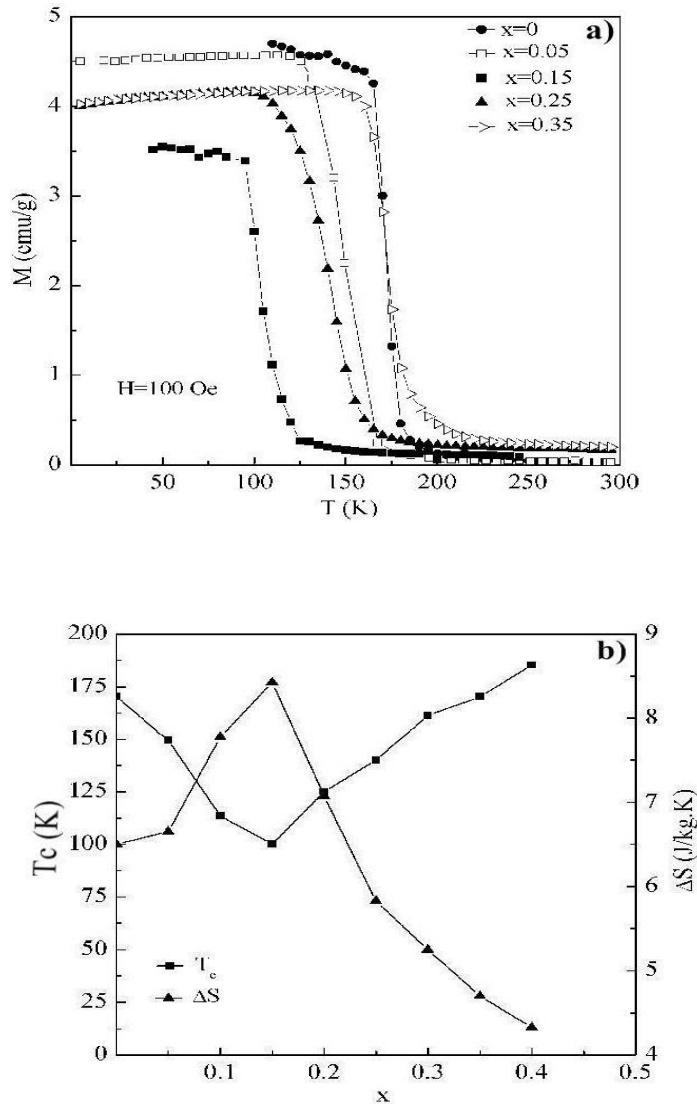


Şekil 2.35. M=Ni,Co,Fe'nin seçilmesi ile oluşturulan RM_2 bileşiklerinin manyetik durumunu gösteren şematik gösterim [145]

RM_2 [M = Fe, Co ve Ni] bileşikler aynı yapıda kristalize olmalarına rağmen, özellikle M bileşeni ile ilgili manyetik özellikleri önemli farklılık gösterirler. Bu durum, bileşikler özgül bant yapısının bir sonucudur. Geçiş metali 3d bant ve nadir toprak elementlerdeki 5d (4d) bant arasındaki hibridizasyon bandı R-M bileşikleri arasında ilginç manyetik özelliklere yol açmaktadır. R-M intermetalik olarak, belirli bir R atomu için, M serisi boyunca 3d elektron sayısındaki değişim M serisindeki Fermi düzeyindeki durum yoğunluğunda önemli bir etkiye yol açar ve manyetik özelliklerin belirlenmesinde önemli rol oynar. RM_2 bileşiklerinde manyetik özelliklerin değişmesi sonucunda Curie sıcaklıklarında önemli ölçüde değişmektedir. RCO_2 türündeki bileşiklerde Curie sıcaklık (T_c) değerleri 20 K ile 400 K arasında değişmektedir [145]. Gadalyonyum (Gd) ve Gd tabanlı RM_2 türündeki bileşikler ile ilgili yapılan araştırmalar da oda sıcaklığında çalışabilecek manyetik soğutucu geliştirilmesine katkı sağlamıştır. 1997 yılında Pecharsky ve Gschneider $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$ bileşiğinde devasa manyetokalorik etki gözlemlenmiştir. Devam eden çalışmalarda manyetik soğutucularda kullanılmak üzere birçok farklı malzeme araştırılmıştır. [69]. Bu malzemeler arasında Gd bazlı laves faz bileşikleri olarak gösterilebilecek malzemeler arasında $GdFeAl$ [113], $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}Bx)_{1.7}$ [115], $GdCO_{2-x}Al_x$ [133],

(Gd_xDy_{1-x})Co₂ [135], Gd_{1-n}Pr_nAl₂ [136], Gd(Fe_xAl_{1-x})₂ [137], Gd_{1-x}Sc_xNi₂ [139] gösterilebilir.

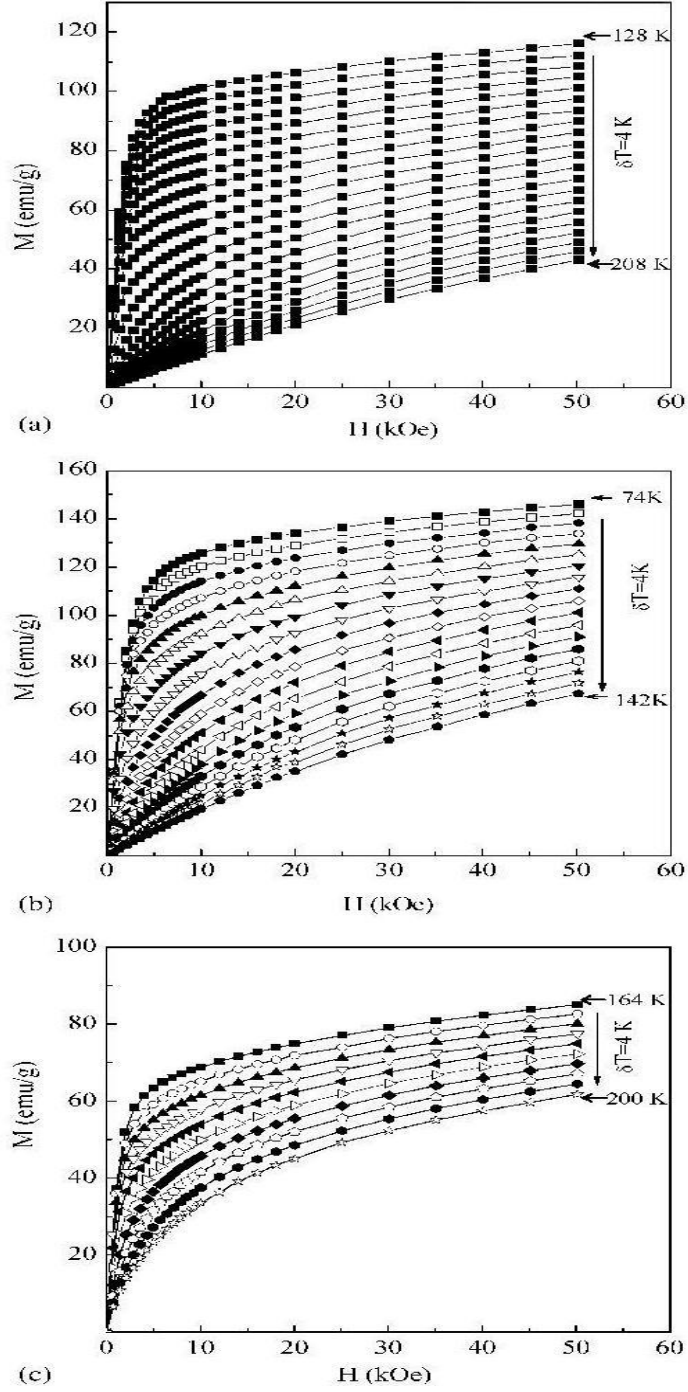
Manyetokalorik özellik gösteren laves faz türündeki Gd(Fe_xAl_{1-x})₂ numunesi ait seri 2005 yılında D.K. Xiong ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır [137]. Gd(Fe_xAl_{1-x})₂ örneği arc eritme metodu kullanılarak üretilmiş ve daha sonra bir hafta boyunca 800 °C lik ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra yapıya ait bir takım fiziksel özellikler incelenmiştir. Hazırlanan numune X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri sonucunda Gd(Fe_xAl_{1-x})₂ numunesinin MgCu₂-type yapısı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.36. a) 100 kOe alan altında $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşiminin farklı x konsantrasyonlarına bağlı M - T eğrileri, b) $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşiminin x konsantrasyonlarına bağlı T_c (K) ve ΔS_m (J/KgK) grafikleri [137]

Şekil 2.36 a'da 100 kOe alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı grafiği verilmiştir. Numunelerin manyetizasyonlarının sıcaklıkla değişimi onların paramanyetik ferromanyetik geçiş sıcaklıklarının (T_c) belirlenmesi açısından önemli olduğundan numunelerin M-T eğrileri elde edilmiştir. Curie sıcaklıkları, (dM/dT) -T eğrilerinin pik değerlerine karşılık geldiğinden, M-T eğrilerden kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Bileşiklerin manyetik momentlerinden kaynaklı Curie sıcaklığı (T_c) yakın noktalarda farklı bir değişim göstermektedir. Curie sıcaklığı x oranlarına bağlılığı şekil 2.36 b'de temsil edilmektedir. Şekil 2.36'da görüldüğü gibi Fe eklenmesi Curie sıcaklığının (T_c) monoton bir şekilde artmayarak T_c daha da düşürmüştür. İlk başlarda Fe in katılmasıyla T_c net bir şekilde azalır. $GdAl_2$ için 170 K karşılık gelirken, Fe içeriğini biraz daha artması $Gd(Fe_{0.15}Al_{0.85})_2$ için 100 K kadar azaldığı gözlenmiştir. Daha sonra artan Fe oranına karşılık T_c tekrar artmaktadır. T_c sıcaklığı x bağlı artması veya azalması yani çizgisel olmaması (non-linear) şu şekilde yorumlanabilir: $GdAl_2$ bir ferromanyetik malzemedir, ama $GdFe_2$ ise ferrimanyetik bir malzemedir [137]. Gd-Fe İntermetalik bileşiklerinde exchange alan içinde inelastik nötron saçılması kullanılarak Tils ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [146]. $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşiklere ait seri için Gd-Gd etkileşiminde ciddi bir değişme olmadığı varsayılabilir. $GdAl_2$ yakın bileşimleri için, Curie sıcaklığının değişmesi, temel olarak Fe-Gd etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. $GdAl_2$ örgüsünün içerisine Fe atomlarının girmesi Fe-Gd etkileşimine neden olmaktadır ve Gd-Fe spinleri arasında paralel olmayan bir düzenlemeye yol açarak Curie sıcaklığının azalmasına neden olmaktadır. $x < 0.15$ için Curie sıcaklığında ferromanyetik (ya da kısmi atom çiftleri için daha ferrimagnetic olması) Fe-Fe etkileşim katkısı, ferrimagnetic Fe-Gd etkileşimi ile karşılaştırıldığında önemsiz kalabilmektedir. Sonuç olarak Gd (Fe, Al)₂ sistemi içinde Curie sıcaklığında (T_c) bir azalma gözlenmiştir [137].

Şekil 2.37'de Gd tipik mıknatıslanma izotermelerini gösteren M-T eğrileri görülmektedir. $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşiği için $x = 0- 0,15- 0,40$ olarak seçilmiştir [137]. Bütün bileşikler için, ferromanyetik veya ferrimanyetik fazdan bir paramanyetik faza geçiş Curie sıcaklığında gerçekleşir.

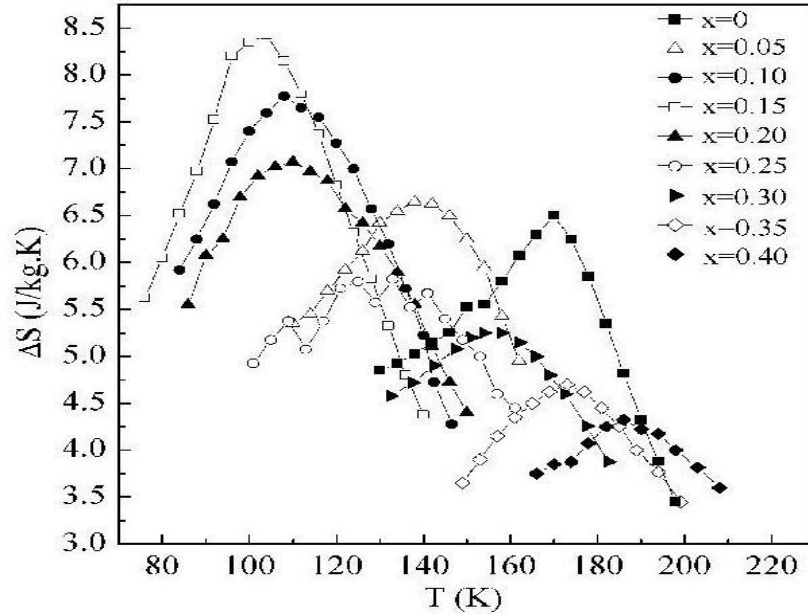


Şekil 2.37. $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$ bileşikleri, $x =$ (a) 0, (b) 0.15 ve (c) 0.40 için Farklı sıcaklıklardaki M-H eğrieleri [137]

Manyetik geçiş manyetik entropi değişikliğine yol açtığı bilinmektedir. Manyetik entropi değişikliği Maxwell denklemleri kullanarak manyetik entropi 2.16'daki denklem ile hesaplanabilir.

Manyetik entropi değişimleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şekil 2.38'de gösterilmiştir. Her bir bileşik için, kendi Curie sıcaklığı civarında ΔS_m maksimum bir pik sergilemektedir. Artan Fe içeriği ile ΔS_m sıcaklığın bir fonksiyonu olarak

kaymaktadır. Curie sıcaklığı değişimi ile aynı eğilimi gösteren ve entropiyi belirleyen pikler önce yükselmekte daha sonra ise tekrar düşmektedir. Özellikle $x=0.15$ oranında yaklaşık olarak 8.4 J/kg.K iken $x=0.10$ oranında ise 7.7 J/kg.K ' ne kadar düşmektedir. T_c sıcaklığı ise bu oranlarda yaklaşık 104 K civarındadır (Şekil 2.38) [137].

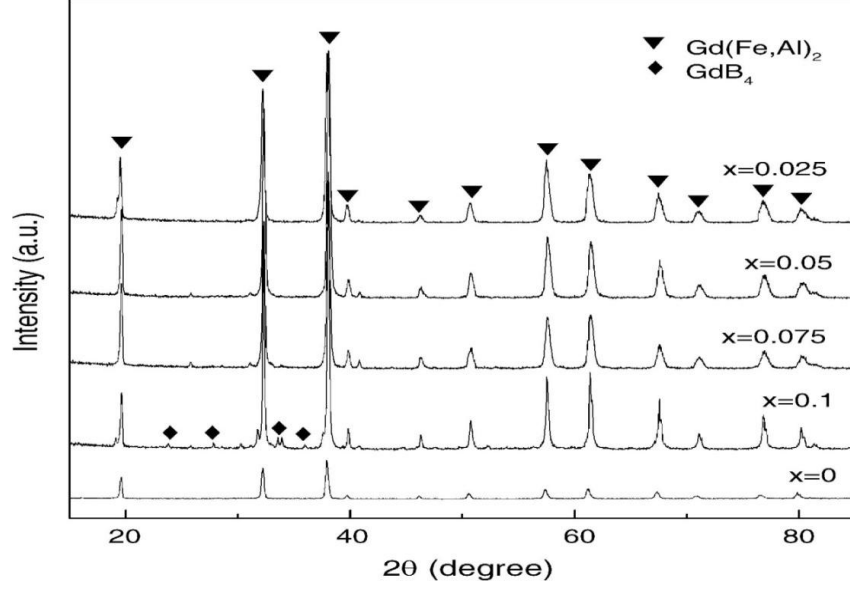


Şekil 2.38. 0-50 kOe dış manyetik alana karşılık $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2$ bileşiğinin manyetik entropi değişimi [137]

Şekil 2.38'de entropideki değişim konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu değişime bağlı olarak manyetik entropi de değişmektedir. Değişim özellikle $x=0.15$ değerinde maksimum entropi gözlenirken Curie sıcaklığı (T_c) da en düşük değerini almıştır. Ancak $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2$ alaşımının $x=20$ değerinden sonra entropi azalmaktadır. Entropi değişimlerine bağlı olarak curie sıcaklığında önce azalırken daha sonra tekrar artmaktadır. Sonuç olarak Al ve Fe oranlarının değişmesi entropi değişimini ve Curie sıcaklık değerlerini de değiştirmiştir [137].

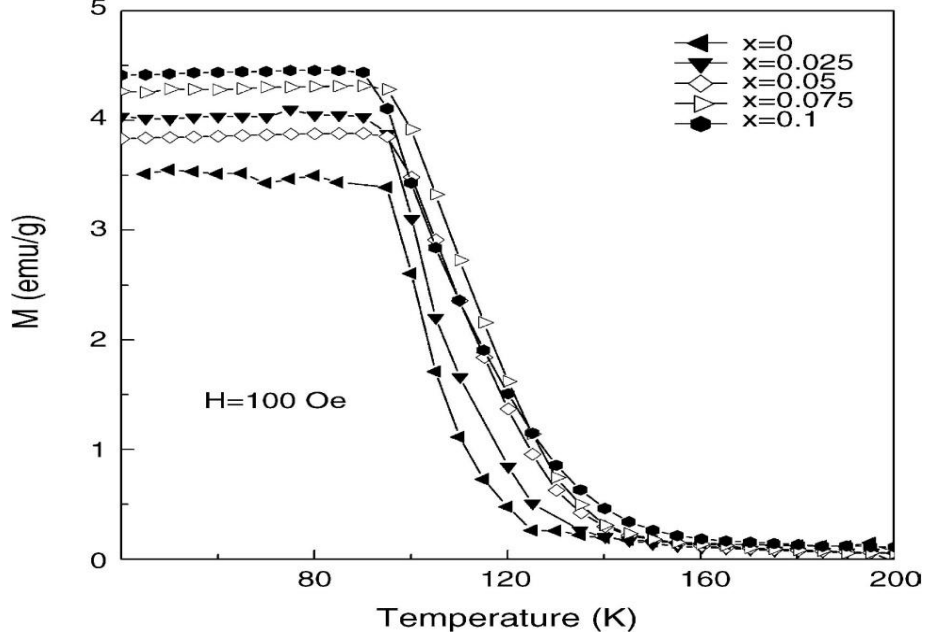
Bir başka örnekte ise Fe yüzdesi sabit tutularak farklı maddelerin katkılanması sonucunda oluşturulan alaşımlarının manyetik entropinin ve curie sıcaklık değerlerine bakılmıştır [115]. $\text{GdFe}_{0.3}(\text{Al}_{1-x}\text{Bx})_{1.7}$ bileşiği D.K. Xiong ve arkadaşları tarafından üretilen metalik bileşiğin Fe yüzdesi sabit tutulurken Al ve B elementlerinin yüzdeleri değiştirilmiştir. $\text{GdFe}_{0.3}(\text{Al}_{1-x}\text{Bx})_{1.7}$ alaşımı, $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ ve 0.1 oranları kullanılarak saf argon gazı altında ark eritme metodu ile üretilmiştir. Ark eritme

metodu ile üretilen alaşım bir hafta boyunca 800⁰C altında ısı işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra alaşımın kristal yapısı ve manyetik özellikleri incelenmiştir [115].



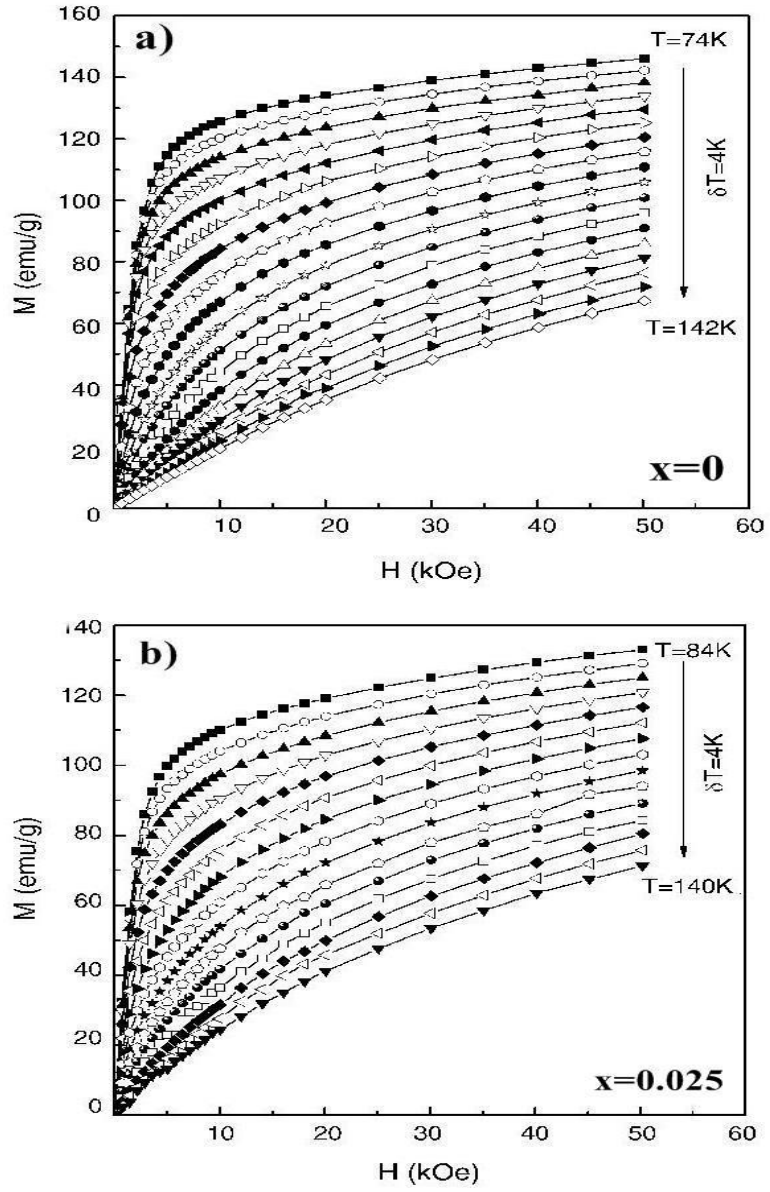
Şekil 2.39. $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}Bx)_{1.7}$ alaşımına ait X ışını kırınım eğrileri [115]

$GdFe_{0.3}(Al_{1-x}Bx)_{1.7}$ alaşımına ait X ışınları kırınım eğrileri şekil 2.39’da görülmektedir. XRD spektrumu göstermektedir ki uygun miktarda Bor elementinin katılması ile Laves bileşiğinin, faz yapısını değiştirmez. Ancak Bor $x = 0,075$ den daha büyük ise, GdB_4 gibi ikincil bir faza geçtiği gözlenmiştir. Şekil 2.39’da görüldüğü gibi artan x oranları pik değerlerini daha belirgin hale getirdiği gözlenmiştir [115].



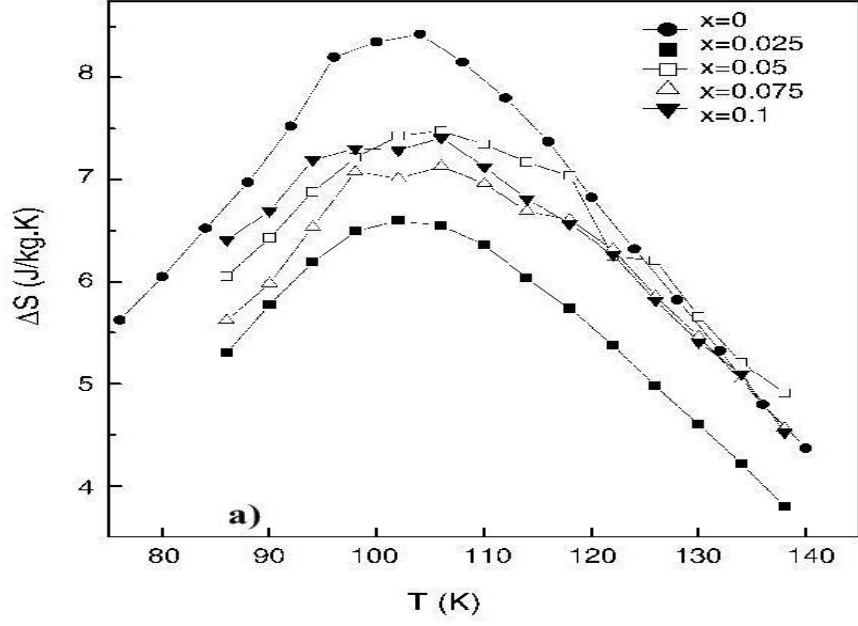
Şekil 2.40. $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}Bx)_{1.7}$ alaşımına ait M-T eğrileri [115]

Şekil 2.340'da $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}Bx)_{1.7}$ alaşımına 100kOe alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğine bakılmıştır. Sonuç olarak Bor miktarının ($x = 0.05$ 'e kadar) küçük miktarlarda artırılması Laves faz yapısındaki $GdFe_{0.3}Al_{1.7}$ alaşımın Curie sıcaklığını 100 K' den 105 K kadar arttırdığı gözlenmiştir. Ancak B konsantrasyonu $x = 0.05$ 'ten daha fazla olduğunda, Curie sıcaklığı (T_c) neredeyse hiç değişmemektedir.



Şekil 2.41. $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}B_x)_{1.7}$ alaşımının Farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyonunun manyetik alana bağlılığı [115]

Şekil 2.41’de oluşturulan M-H eğrileri curie sıcaklıklarının üstünde ve altındaki sıcaklık değerlerinde alınmış olup manyetik entropi değişimlerinin hesaplanması için kullanılabilir. Gd ve Fe atomlarının manyetik momentleri antiparaleldir ve şekil 2.41’de görüldüğü gibi sıcaklığın arttırılmasıyla alaşımın ferromanyetik davranıştan paramanyetik davranışa geçtiği gözlenmiştir.



Şekil 2.42. $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}Bx)_{1.7}$ alaşımına ait 50 kOe manyetik alan altında manyetik entropi değişimi [115]

Şekil 2.42’de $GdFe_{0.3}(Al_{1-x}Bx)_{1.7}$ alaşımına ait manyetik entropi değişimi görülmektedir. Manyetik entropi değişimi $x=0$ noktasında maksimum değerini almaktadır. $T_c=104$ K sıcaklıkta $\Delta S_M = 8.4$ değeri almıştır (Çizelge 2.5). Grafikte görüldüğü gibi artan Bor atomlarına karşılık curie sıcaklığında bir artış olduğu gözlenmiştir. $x = 0.05$ ’ ten sonra Curie sıcaklığı artışı 100K’den 105 K çıkmıştır. Yani değişimin 5K olduğu gözlenmiştir. $GdFe_{0.3}(Al_{0.975}B_{0.025})_{1.7}$ alaşımında manyetik entropi değişimi çok daha yüksektir. $GdFe_{0.3}(Al_{0.925}B_{0.075})_{1.7}$ ve $GdFe_{0.3}(Al_{0.9}B_{0.1})_{1.7}$ alaşımlara ait entropi değişimleri ise daha düşüktür. Bu durum, uygun miktarda Bor ilavesi ile Curie sıcaklığının artırabileceğine göstermektedir. Artan curie sıcaklığına karşılık manyetik entropide küçük bir miktarda azalmaktadır [115]. Farklı literatürlerden derlenerek hazırlanan Çizelge 2.5’te, laves faz yapısına sahip bazı metalik alaşımların manyetokalorik parametreleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı laves faz yapısındaki (AB₂) metalik alaşımlarının manyetokalorik özelliklerinin karşılaştırılması

METALİK ALAŞIMLAR	T_c (K)	-ΔS_M^{Max} (J/KgK)	ΔH (T)	ΔT_{ad} (K)	RCP (J/Kg)	RC (J/Kg)	Referans
Gd (Saf Gadolinyum)	294	16,8	5	-	420	-	[65,147]
GdNiAl	23	7,4	0.5	-	-	-	[65]
GdNiGa	30.5	26.6	0.5	-	-	-	[65]
GdNiIn	93.5	14.2	0.5	-	-	-	[65]
TbCo ₂	236	4,8	0-0.5	-	-	-	[87]
Hf _{1-x} Ta _x Fe ₂ (x = 0.17) Hf _{0.83} Ta _{0.17} Fe ₂	225.5	18	1	-	-	-	[93]
GdFeAl	265	3.7	0-2	-	-	420	[113]
GdFe_{0.3}(Al_{1-x}B_x)_{1.7}							
GdFe _{0.3} Al _{1.7}	≈104	8.4	0.5	-	-	-	[115]
GdFe _{0.3} (Al _{0.975} B _{0.025}) _{1.7}	≈103	6.6	0.5	-	-	-	[115]
GdFe _{0.3} (Al _{0.95} B _{0.05}) _{1.7}	≈106	7.5	0.5	-	-	-	[115]
GdFe _{0.3} (Al _{0.925} B _{0.075}) _{1.7}	≈106	7.1	0.5	-	-	-	[115]
GdFe _{0.3} (Al _{0.9} B _{0.1}) _{1.7}	≈106	7.3	0.5	-	-	-	[115]
GdCo_{2-x}Al_x							
GdCo ₂	≈406	2.25	1,5	-	-	-	[133]
GdCo _{1.88} Al _{0.12}	≈415	2.1	1,5	-	-	-	[133]
GdCo _{1.76} Al _{0.24}	≈376	1.7	1,5	-	-	-	[133]
GdCo _{1.6} Al _{0.4}	≈357	1.4	1,5	-	-	-	[133]
GdAl ₂	≈170	6.6	0.5	-	-	-	[137]
Gd(Fe_xAl_{1-x})₂							
GdAl ₂	≈170	6.6	0-0.5	-	-	-	[137]
Gd(Fe _{0.05} Al _{0.95}) ₂	≈138	6.7	0-0.5	-	-	-	[137]
Gd(Fe _{0.10} Al _{0.90}) ₂	≈107	7.8	0-0.5	-	-	-	[137]

METALİK ALAŞIMLAR	T_c (K)	-ΔS_M^{Max} (J/KgK)	ΔH (T)	ΔT_{ad} (K)	RCP (J/Kg)	RC (J/Kg)	Referans
Gd(Fe _{0.15} Al _{0.985}) ₂	≈105	8.4	0-0.5	-	-	-	[137]
Gd(Fe _{0.20} Al _{0.985}) ₂	≈110	7.1	0-0.5	-	-	-	[137]
Gd(Fe _{0.25} Al _{0.75}) ₂	≈134	5.6	0-0.5	-	-	-	[137]
Gd(Co_{1-x}Mn_x)₂							
GdCo _{0.7} Mn _{1.3}	300	3.35	5	-	289	-	[141]
GdCo _{0.6} Mn _{1.4}	270	3.82	5	-	248	-	[141]
GdCo _{0.4} Mn _{1.6}	210	3.86	5	-	298	-	[141]
GdCo _{0.2} Mn _{1.8}	140	4.11	5	-	320	-	[141]
GdCo _{0.7} Mn _{1.3}	300	3.35	5	-	289	-	[148]
GdCo _{0.6} Mn _{1.4}	270	3.82	5	-	248	-	[148]
GdCo _{0.4} Mn _{1.6}	210	3.86	5	-	298	-	[148]
Gd(Co_{1-x}Ni_x)₂							
GdNi₂	≈75	3.1	0-7	4.8	-	-	[149]
Gd(Co _{0.1} Ni _{0.9}) ₂	≈102	2.2	0-7	.2	-	-	[149]
Gd(Co _{0.3} Ni _{0.7}) ₂	≈162	1.7	0-7	3.7	-	-	[149]
Gd(Co _{0.5} Ni _{0.5}) ₂	≈196	1.6	0-7	3.9	-	-	[149]
Gd(Co _{0.7} Ni _{0.3}) ₂	≈242	1.4	0-7	4.0	-	-	[149]
Gd(Co _{0.8} Ni _{0.2}) ₂	≈275	1.3	0-7	4.1	-	-	[149]
GdMn ₂	≈50	1.3	9		-	-	[149]
GdTX (T=Mn, Fe, Ni, Pd X=Al, In)							
GdNiAl	57	13.63	7	-	-	-	[150]
GdPdAl	46	13.05	7	-	-	-	[150]
GdPdIn	90	6.13	7	-	-	-	[150]
GdFeAl	200	3.72	7	-	-	-	[150]
GdMnAl	274	0.94	7	-	-	-	[150]
GdNiAl	57	13.63	7	-	-	-	[150]
GdPdAl	46	13.05	7	-	-	-	[150]
GdPdIn	90	6.13	7	-	-	-	[150]
GdFeAl	200	3.72	7	-	-	-	[150]

METALİK ALAŞIMLAR	T_c (K)	-ΔS_M^{Max} (J/KgK)	ΔH (T)	ΔT_{ad} (K)	RCP (J/Kg)	RC (J/Kg)	Referans
GdMnAl	274	0.94	7	-	-	-	[150]
GdFeAl	200	3.72	7	-	-	-	[150]
Gd(Al_{1-x}Co_x)₂							
GdAl ₂	≈94	4.0	0-2	-	-	-	[151]
Gd(Al _{0.95} Co _{0.05}) ₂	≈130	4.2	0-2	-	-	-	[151]
Gd(Al _{0.90} Co _{0.10}) ₂	≈162	4.6	0-2	-	-	-	[151]
GdAl_{1.7}(Fe_{1-x}Co_x)_{0.3}							
GdAl _{1.7} Fe _{0.3}	105	4.3	0-2	-	-	75.3	[152]
GdAl _{1.7} (Fe _{0.9} Co _{0.1}) _{0.3}	100	4,3	0-2	-	-	79,4	[152]
GdAl _{1.7} (Fe _{0.8} Co _{0.2}) _{0.3}	95	4.7	0-2	-	-	85.9	[152]
GdAl _{1.7} (Fe _{0.7} Co _{0.3}) _{0.3}	90	4,8	0-2	-	-	88,3	[152]
GdAl _{1.7} (Fe _{0.6} Co _{0.4}) _{0.3}	90	4,6	0-2	-	-	84,2	[152]
Tb _{0.1} Dy _{0.9} Co ₂	215	2.7	1.5	-	-	-	[153]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

Bu bölüm içerisinde, öncelikle tezin kapsamında yer alan numunelerin hazırlanması için gereken materyaller ve hazırlama yöntemlerine ilişkin detaylı bilgiler verilmiştir. Daha sonra üretilen numunelerin yapısal manyetik ve manyetokalorik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmış olan ölçüm sistemleri, malzemeler ve metotları hakkında bilgiler verilmiştir.

Numunelerin istenen şartlar altında ve özelliklerde üretiminin sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesi, bu numuneler için ölçülecek olan manyetik ve manyetotermal ölçümler için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle malzemelerin yapısal karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla XRD yardımı ile kırınım desenleri incelenmiştir. Böylelikle üretilen her numunenin öncelikle yapısal durumu belirlenmeye çalışılmış, daha sonra manyetik ve manyetokalorik davranışları incelenmiştir. Tüm manyetik ve manyetokalorik ölçümler 2-300 K çalışma sıcaklık aralığına sahip VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sistemi kullanılarak yapılmıştır.

3.1.1. Numune Hazırlama ve Isıl İşlem

İstenilen özellikteki alaşımların manyetokalorik özelliklerinin incelenebilmesi için öncelikle istenilen kompozisyondaki örneklerin üretilmesi gerekmektedir. Üretilmesi hedeflenen alaşım için kullanılan tüm elementler çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Laves faz yapılarını üretmek için kullanılmış olan çıkış elementleri

Element	Sembol	Saflığı (%)	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Sağlayıcı Firma
Titanyum	Ti	99.9	47.90	Aldrich
İtriyum	Y	99.9	88.91	Aldrich
Demir	Fe	99.8	55.85	Aldrich
Vanadyum	V	99.9	50.94	Aldrich

Üretim işleminde ilk basamak olarak alaşımı oluşturan tüm elementler, mol oranlarına göre gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra, İnönü Üniversitesi Manyetik Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan Glove box'ın içinde duyarlı elektronik terazi (± 0.0001 g) ile 1g olacak şekilde tartılmıştır. Numuneler üretilirken yüksek oranlara sahip saf elementler kullanılmaktadır. Üretim işlemi sırasında numunelerin oksitlenmemesi gerekmektedir. Bu sebeple numunelerin üretiminin ön aşaması olan uygun stokiyometrideki saf elementlerin tartımı, karıştırılması ve gerekse de numunelerin saklanması işlemleri, şekil 3.1'de gösterilen vakumlu ve inert bir gazla doldurulmuş ortamda (Glove Box) yapılmaktadır.



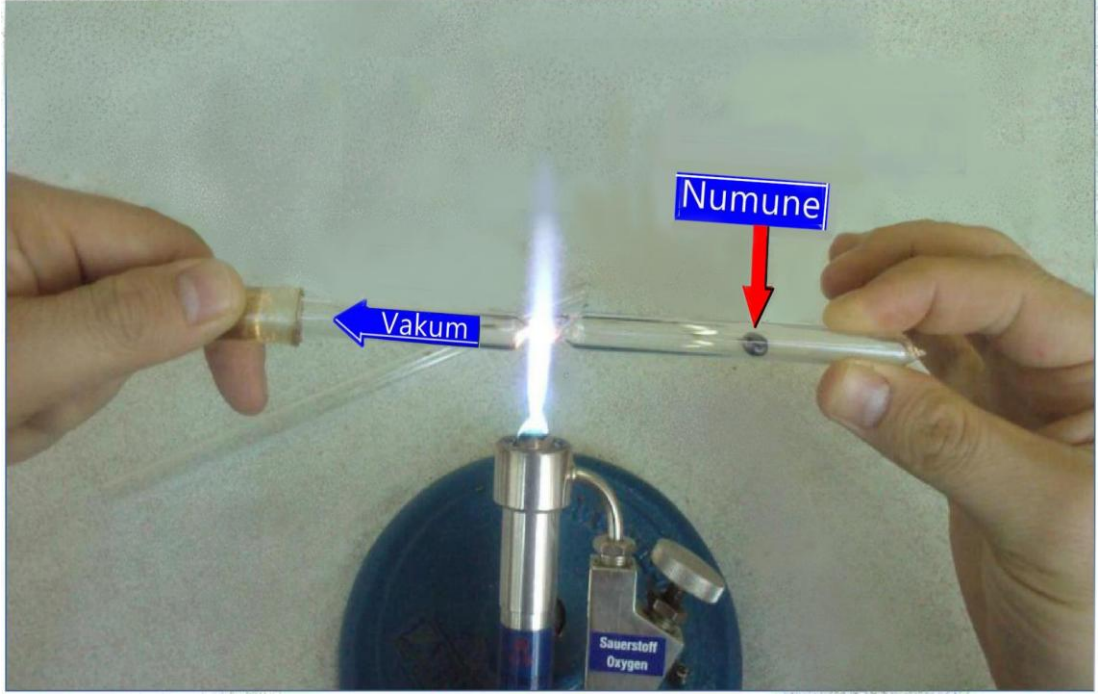
Şekil 3.1. Glove box sistemi

Glove box içinde belirli stokiometrik oranlarda bir araya getirilen numuneler, hassas ölçüme duyarlı terazi ile tartma işleminden sonra hazırlanan tüm örnekler MAM 1 model ark fırınında eritilmiştir (Şekil 3.2).



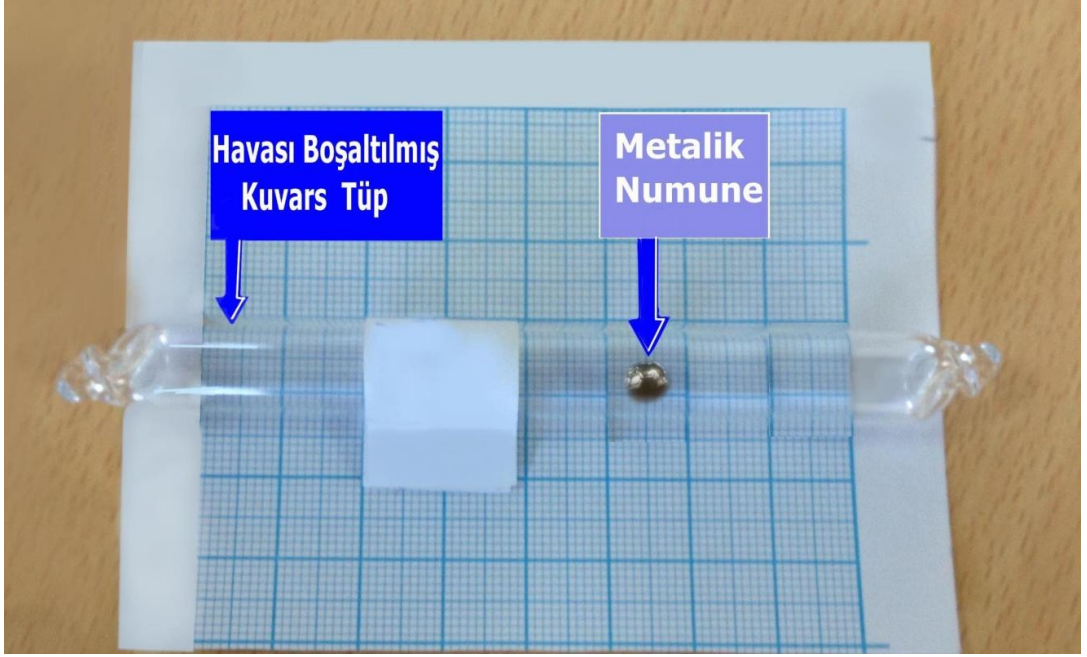
Şekil 3.2. Arc eritme işleminin yapıldığı arc eritme sistemi

Bu tez çalışmasında kullanılan örnekler ark eritme yöntemi kullanılarak İnönü Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan şekil 3.2’ de gösterilen ark eritme sistemi ile üretilmiştir. Ark eritme sistemi ile elde edilecek olan metalik numunelerin yüksek saflıkta üretilmesi ve dışarıdan gelebilecek herhangi bir safsızlığın önlenmesi gerekmektedir. Dolayısıyla ark eritme fırını tüm bu sorunları ortadan kaldıracak şekilde tasarlanmış özel bir fırındır. Ark eritme metodu ve ark eritme fırını hakkında daha ayrıntılı bilgilere Bölüm 3.2.1’de yer verilmiştir.



Şekil 3.3. Numunenin havası boşaltılmış kuvars cam tüp içerisine alınma işlemi

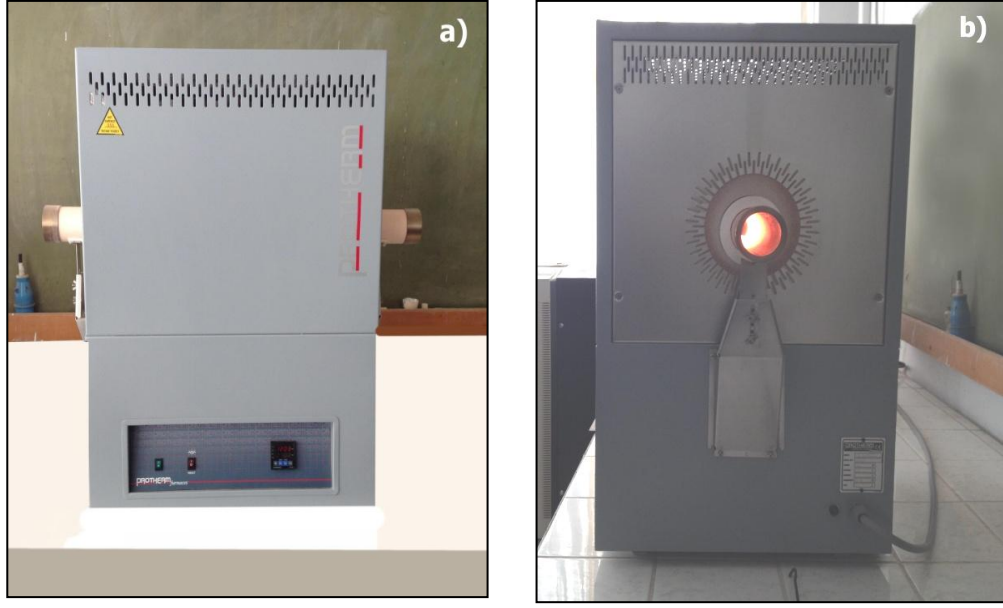
Hacimsel olarak üretilmiş olan numuneler daha sonra ısı işlem için kuvarz tüplere alınırlar. Kuvars tüp alınma işlemi şekil 3.3'te gösterilmiştir. Bu ısı işlem esnasında atmosfer gazları ile oluşabilecek etkileşmeleri en aza indirebilmek için örnekler bir kuvars tüpün içerisine yerleştirilirler ve tüpün içi vakumlanır numunenin içinde bulunduğu kuvarz tüpün havası tamamen boşaltılır.



Şekil 3.4. Numunenin havası boşaltılmış kuvars cam tüp içerisindeki fotoğrafı

Numunenin havası boşaltılmış kuvars cam tüp içerisindeki fotoğrafı şekil 3.4'te gösterilmiştir. Bu işlem sonunda artık kuvars tüpün havası tamamen boşaltıldığı için elde edilen numune artık havasız ortamda bulunmaktadır.

Kuvars tüp içerisine alınan numuneler daha sonra ısı işlemleri gerçekleştirecek olan fırının içerisine yerleştirildi. Metalik numune olarak üretilen örneklerin homojenliğinin tam olarak sağlanabilmesi için alaşımlar İnönü Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan şekil 3.5'te gösterilen Protherm marka kutu (kül) fırında bir hafta süre ile 1000°C'de ısı işleme tabi tutulmuştur



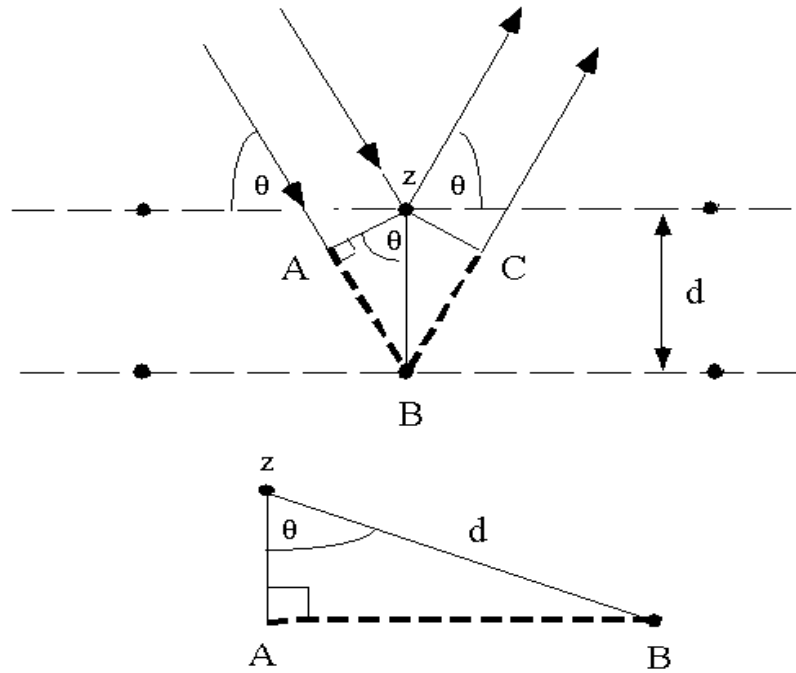
Şekil 3.5.a) Isıl işlemin gerçekleştirildiği fırın b) Isıl işlemin gerçekleştiği fırının yandan görünüşü

Numuneler, ısıl işleme tabi tutulduktan sonra fırın kapatılarak yavaş soğutulmaya bırakılmışlardır. Yavaş soğutmayı tercih etmemizin nedeni istenilen özellikteki fazın yüksek saflıkta oluşumu için gereken fiziksel şartların oluşumu ile ilgilidir. Eritme ve ısıl işlemler sonucunda istenilen yapıdaki metalik numuneler üretilmiş olur. Elde edilen metalik numuneler daha sonra yapısal karakterizasyon ve manyetizasyon ölçümlerinde kullanılır.

3.1.2. X-ışını Toz Kırınım (XRD) Ölçümleri

X-ışını kırınımı, kristal yapıların analizinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle, bir malzemenin kristal yapısı incelenebilmektedir. İngiliz fizikçi W.H. Bragg tarafından 1913 yılında ortaya atılan kurama göre, malzemeye gönderilen x-ışını, yapıdaki atomlardan kırınıma uğramaktadır. Malzemeye gelen x-ışını, kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından saçılmaktadır. Buna göre, paralel örgü

düzlemlerinin arasındaki uzaklık d , gelen ve yansıyan ışının düzlemle yaptığı açı θ ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasında yol farkı oluşur. Yapıcı bir girişim olabilmesi için, bu ardışık iki düzlemden saçılan ışınların arasındaki yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan, Bragg Yasası $2d \sin\theta = n\lambda$ şeklinde yazılabilir (Şekil 3.6). Bu x-ışınlarının dalga boyları, bir malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu için, bir malzemedeki atomların ve moleküllerin düzenler incelemenin en uygun ve kolay yoludur.



Şekil 3.6. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı [154]

X-ışınları kristallerin elektron dağılımlarından saçılmaktadır. Saçılan x-ışınlarının şiddeti ölçülüp, incelenerek, bir kristal yapı içindeki elektron yoğunluğu dağılımı bulunabilmektedir [6,154].

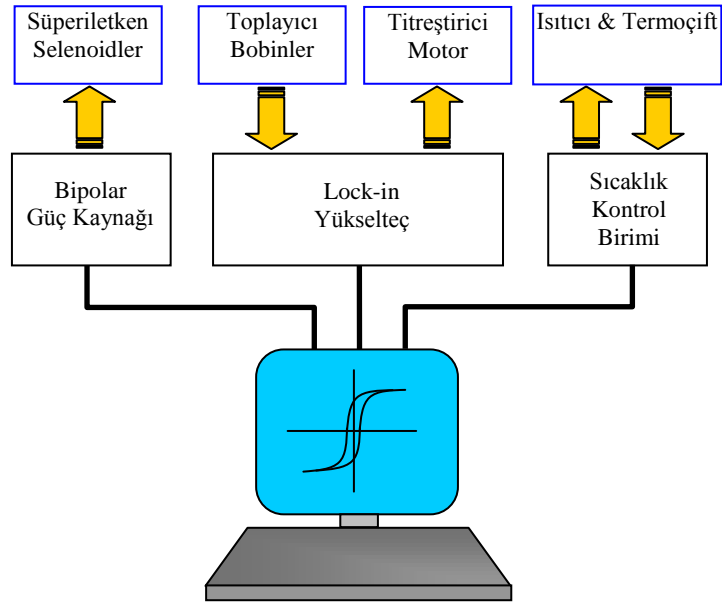
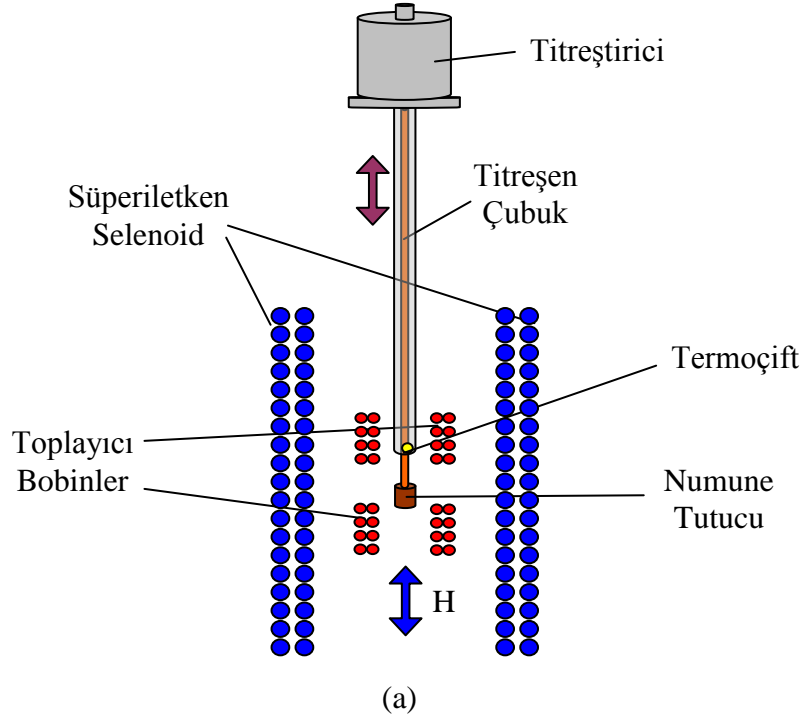
Toz kırınım yönteminde, üretilen alaşımlar, x-ışını toz kırınım deneyinde kullanmak için agat havanda öğütülerek toz haline getirilmişlerdir. Toz kristalin her bir parçası rastgele sıralanmış çok küçük birer tek kristaldir. Bu toz kristaller örnek tutucuya yerleştirilip, karakteristik tek dalga boylu x-ışını demeti içinde kalacak biçimde gonyometre başlığına yerleştirilir. X-ışını kırınım deneylerinde, gelen ve yansıyan x ışınları arasında faz farkı bulunması istenmemektedir. Bu nedenle

karakteristik tek dalga boylu x-ışını kullanılmaktadır. X-ışını tüpünden çıkan x-ışını demeti, öncelikle paralelleştirici daha sonra da yönlendirici yarıklardan geçerek örnek üzerine gelir. Bragg yansıma koşuluna uygun düzlemlerden saçılan x-ışınları, tekrar yönlendirici yarıktan geçerek monokromatore, buradan da tek dalga boylu saçılan x-ışını demeti olarak, detektöre ulaşır ve 2θ 'ya bağlı sayım değerleri kaydedilir. X-ışınları kırınım ölçümleri, $\lambda=1.5405$ dalga boylu Cu-K α ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu sistem, $2\theta = 1-170^\circ$ lik açı değerleri arasında 0.001° adımlarla sürekli veya kesikli ölçüm yapabilme kapasitesindedir.

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

3.1.3. Manyetik Ölçümler

Üretilen metalik numunelerin manyetik özellikleri, Cryogenic marka Q-3398 model bir Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistem 2-300 K sıcaklık aralığında ve ± 7 Tesla lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Sistemin sıcaklık kontrolü kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmakta ve manyetik alan bipolar (çift kutuplu) güç kaynağı ile beslenen süper iletken selenoid tarafından üretilmektedir. Şekil 3.7'de VSM sistemimin temel çalışma mantığı şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 3.8'de ise kullanılan VSM sisteminin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.7. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi [6]



Şekil 3.8. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı

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

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

eşitliğindeki akı değişiminin bir sonucudur. Toplayıcı bobinlerdeki bu sinyal çok küçük bir değerde olduğundan, sinyali gürültülerden ayırmak ve analiz etmek oldukça karmaşık ve kompleks süreçler içerir. Bundan dolayı çok küçük sinyali diğer sinyallerden ayırmak ve analiz edebilmek için, elektronik, fizik ve mekanik

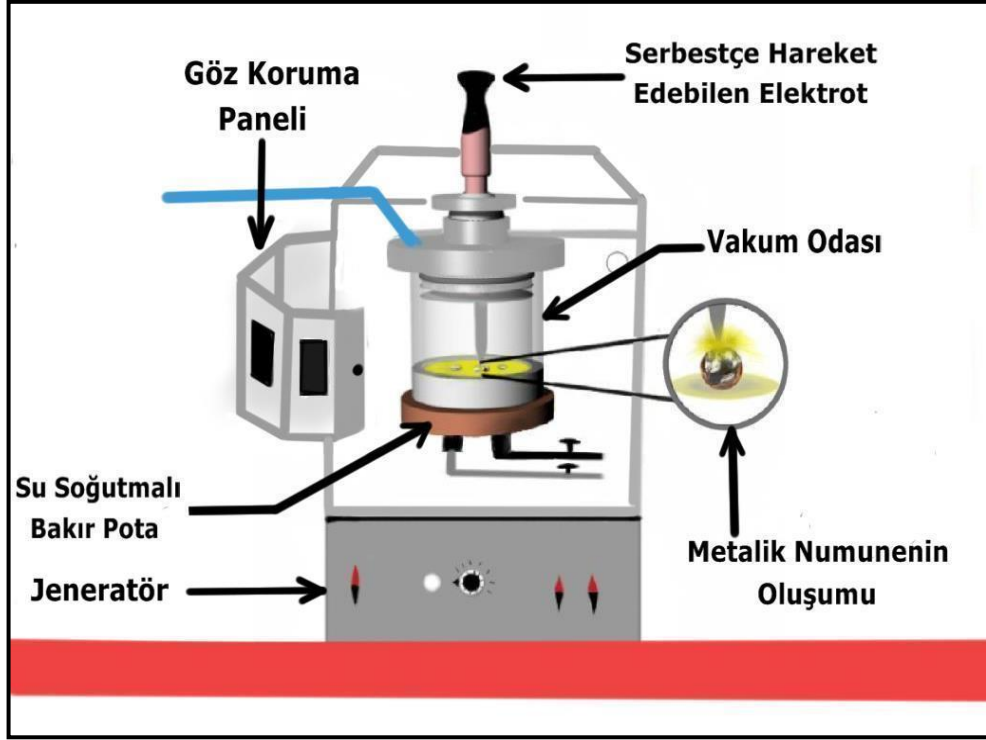
bakış açısına sahip multi-disipliner cihazların kullanılması zorunludur. Sistemde bu karmaşık problem, lock-in yükselteç kullanılarak çözülmektedir [6].

3.2 YÖNTEM

Bu bölümde deneysel metodun temelini oluşturan ark eritme metodu hakkında ayrıntılı bilgilere yer verilmiştir. Ayrıca metalik numune üretmek için kullanılan ark eritme metodun avantajları ve dezavantajları hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiş olup deneysel çalışmalar sonucunda meydana gelen hata kaynakları kısaca özetlenmiştir.

3.2.1. Ark Eritme Yöntemi

Arc melting (ark eritme) ile alaşım hazırlama, basit ve çok etkili bir numune üretme işlemi olduğu için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ark eritme ile örnek numune hazırlamak için öncelikle saf elementler en uygun stokiyo-metrik oranlarda hassas ölçüm aletleri ile tartılır ve tartılan elementler, argon atmosfer gazı altında özel bir fırın sistemi içinde eritilir. Eritme işleminin yapıldığı bu tür özel fırınlara ark eritme fırınları denilir. Şekil 3.9'da ark eritme fırını ve ark eritme fırını oluşturulan temel bölümler şematik olarak gösterilmiştir. Ark eritme fırınları sistemi içerisinde elde edilen eriyiğin hızlıca soğutulmasını sağlayan şekil 3.9'da görülen özel bir soğutma sistemine sahiptir. Bu soğutma işlemi su döngüsünün bakır potayı soğutması ile gerçekleşmektedir. Ayrıca dışarıdan gelebilecek etkileri de aza indirebilmek için özel olarak tasarlanmış bir vakum odacığı bulunmaktadır. Eritme işlemi sonunda külçe haline gelen alaşım iyi bir homojenlik sağlamak için, her zaman potanın içinde döndürerek bir kaç kez yeniden eritilir [155].



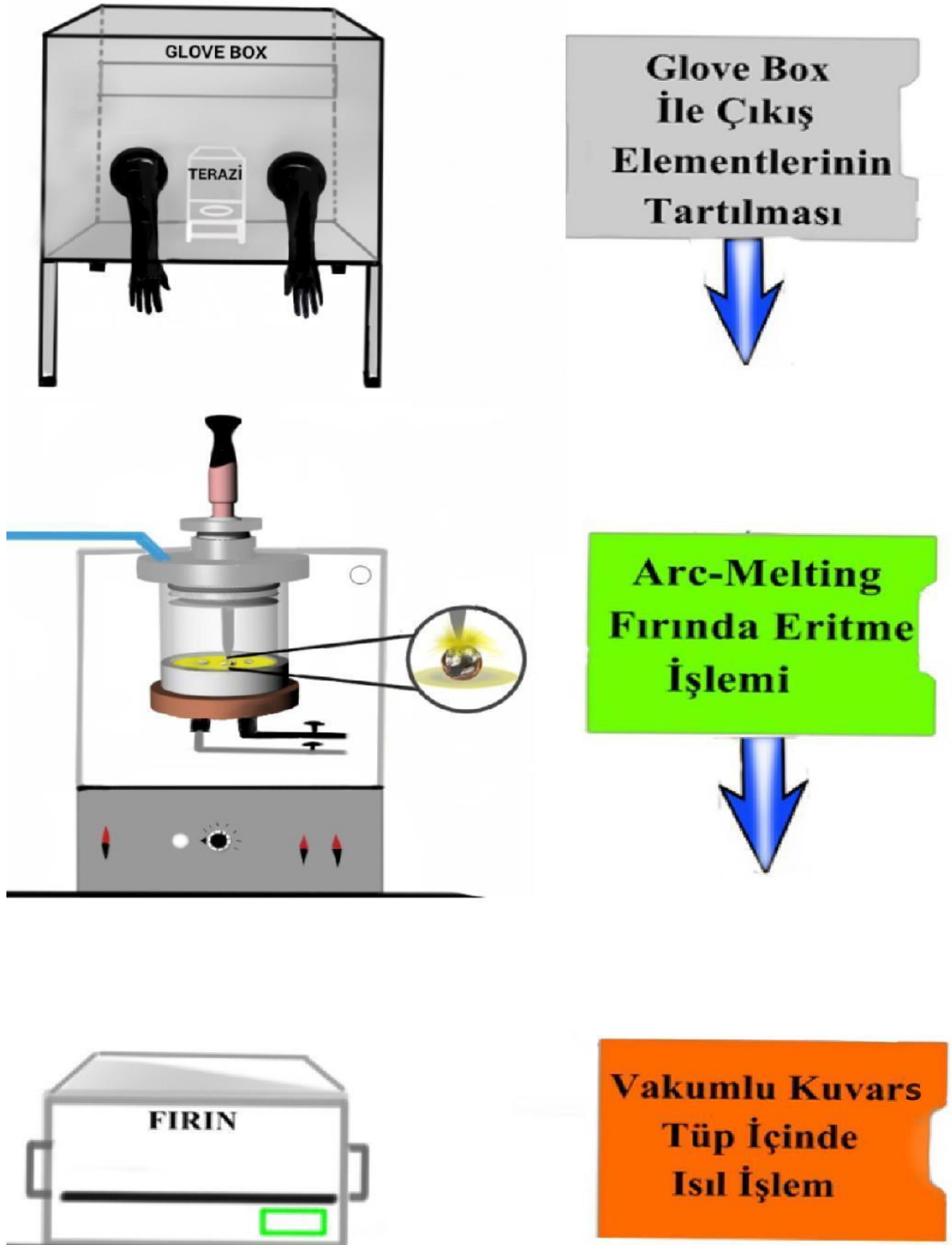
Şekil 3.9. Ark eritme sistemi ve bölümleri

Ark eritme yöntemi ile eritilen malzemeler fiziksel olarak plazma durumunda olduklarından alaşımın içerisine atmosferik gazlardan kaynaklı çeşitli safsızlıkların girmesi mümkündür. Bu sorunu ortadan kaldırabilmek için potanın ve ark ucunun bulunduğu odacık (chamber) 10^{-5} - 10^{-6} mbar mertebesine kadar vakumlanmaktadır. Ortamdan safsızlıkları uzaklaştırmak için ark fırınının eritme odacığında, 3-4 defa vakum yapılmaktadır. Vakum işlemi ile odadaki hava alınıp, argon gazı verilmektedir.

Vakum yapıldıktan sonra tartılmış olan numuneler, eritme cihazında bulunan su soğutmalı bakır potanın içerisine yerleştirilirler. Daha sonra sistemin içinde bulunan bir ark ucundan akım geçirilerek pota ile uç arasında bir ark oluşması sağlanır. Pota ile uç arasındaki ark sağlandıktan sonra, ark ucu hareket ettirilerek kimyasalların üzerinde gezdirilir ve kimyasalların erimesi sağlanarak alaşımlar elde edilir. Ark eritme işlemi sonucunda elde edilen metalik numunenin homojen bir yapıya sahip olmasını sağlayabilmek için örnek her seferinde ters çevrilerek dört kere eritilmiştir. Bu dört eritme işlemi sonucunda numune hazırlama işlemi tamamlanmış olur. Ayrıca eritme süresince meydana gelen çok az miktardaki kütle

kayıpları ise ihmal edilmiştir. Üretim işlemi her bir kompozisyon değeri için aynı şekilde tekrarlanır ve ölçümü yapılacak olan hacimsel örnekler üretilmiş olur.

Ark eritme metodu ile metalik numune üretme işlemi şematik olarak şekil 3.10'da gösterilmiştir. Ark eritme metodu ile metalik numune üretme işlemi sırasında oluşabilecek olumsuzluklar mümkün olduğunca minimal seviyede tutulmuştur.



Şekil 3.10. Metalik numunelerin ark eritme metodu ile üretim süreçlerinin şematik gösterimi

3.2.2. Hata Kaynakları

Numune hazırlama işlemi sırasında uygulanan ark eritme ve ısıtma işlemleri büyük bir dikkat ve titizlikle yürütülmüş olmasına rağmen az bir miktar kütle kaybı olabileceği dikkate alınmaktadır. Kütle kaybının temel sebeplerden bir tanesi eritme işlemi esnasında metalik alaşımın içinde bulunan kimyasalların farklı erime ve kaynama sıcaklıklarına sahip olmasından dolayı bir malzemenin erime noktası yakınlarında iken bir diğer malzemenin ise buharlaşabilmesidir. Buharlaşma sonucunda metalik alaşımda kütle kaybı olmaktadır. Bu kütle kaybı ile numunenin stokiometrisinde meydana gelebilecek değişimler hata kaynaklarının temelini oluşturmaktadır. Ayrıca manyetik ölçümlerden önce numunenin kütlesinin belirlenmesi sırasında da bir miktar hata oluşabileceği dikkate alınmıştır. Isıtma işlemi sırasında kullanılan fırında oluşan sıcaklık gradyenti, yüksek sıcaklık sıcaklık bölgesinde ihmal edilebilir kadar küçük olduğundan buradan gelebilecek hatalar dikkate alınmamıştır.

M-H, M-T ölçümleri sırasında sistemdeki sensörler tarafından ölçülen sıcaklık ile numunenin sıcaklığı arasında, tarama hızına bağlı olarak, 2-3 K'lik bir gradyent oluşabilmektedir. manyetizasyon ölçümleri sırasında numune ile sıcaklık sensörü arasındaki mesafa fazladır. Bu nedenle manyetizasyon ölçümlerinde hata ortaya çıkarabilmektedir. İzotermal manyetizasyon ölçümlerinde sistemin istenilen sıcaklıkta stabil olabilmesi oldukça uzun bir zaman gerektirmekte ve ölçüm sırasında küçük sıcaklık dalgalanmaları olabilmektedir.

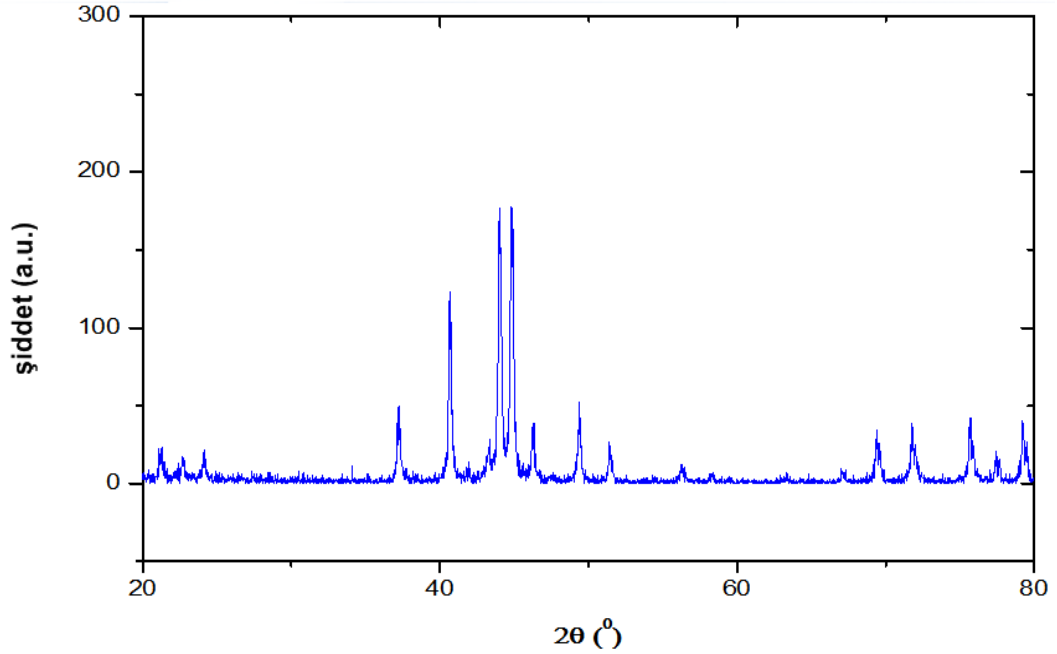
$|\Delta S_M|$ hesaplamalarında ortalama sıcaklıklar alındığından $|\Delta S_M|$ -T eğrilerinde 2-3 K'lik bir hata ortaya çıkmaktadır. Manyetik entropi değişimi hesapları, farklı sıcaklıklarda (yaklaşık beşer K adımlarla) alınan M-H eğrilerinden hesaplandığı için sıcaklık adımları arasındaki fark eğrilerin pik değerlerinde küçük farklar ortaya çıkarabileceği göz önünde tutulmuştur.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Ti (Fe_{1-x}V_x)₂ LAVES FAZ YAPISINA SAHİP ALAŞIMLARIN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

Bu bölüm içerisinde, daha önce bölüm 3'te bahsedilen ark eritme yöntemiyle üretilmiş olan laves faz yapılarına sahip numuneler bir hafta boyunca 1000⁰ C ısıtılıp işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası numuneler yavaş soğutulmaya bırakılmıştır. Bu işlemlerden sonra kristalleştirilmiş olan Ti (Fe_{1-x}V_x)₂ (x = 0.15) hacimsel numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.

4.1.1. Yapısal Özellikleri



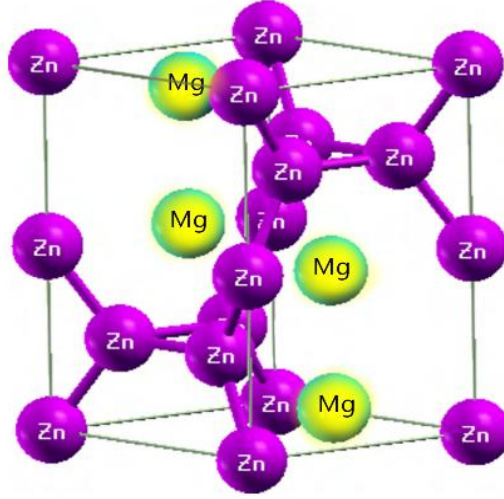
Şekil 4.1 Ti(Fe_{1-x}V_x)₂ (x = 0.15) numunesine ait X-Işınları Kırınım eğrisi

Ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen Ti (Fe_{1-x}V_x)₂ (x = 0.15) numuneler 1000⁰ C ısıtılıp işlem sonrası bir kısmı kırılarak agat havanda toz haline getirilmiştir. XRD kırınım desenleri için en ideal soucu almak için numuneler uzun bir süre agat havanda toz haline getirilmiştir. Elde edilen tozların kırınım desenlerinin elde edilmesi için

Cu-K α ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi tarafından gerçekleştirilmiştir.

Numune için $2\theta = 20-80^\circ$ aralığında elde edilen X-Işınları kırınım desenleri

Şekil 4.1'te $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesine ait X-Işınları Kırınım eğrisi sonucunda elde edilen kırınım eğrilerinin daha önce yapılan bilimsel çalışmalarla uyduğu gözlenmiştir. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesine ait kırınım eğrilerinin bölüm 3'te bahsedilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $(Ti_{1-y}V_y)Fe_2$ [129] numunesi ile $TiFe_2$ [156] numunelerine ait sonuçlarla uyduğu gözlenmiştir. Bu analizler ile elde edilen örneklerde yabancı fazlar kontrol edilmiş ve ciddi bir safsızlık gözlenmemiştir.



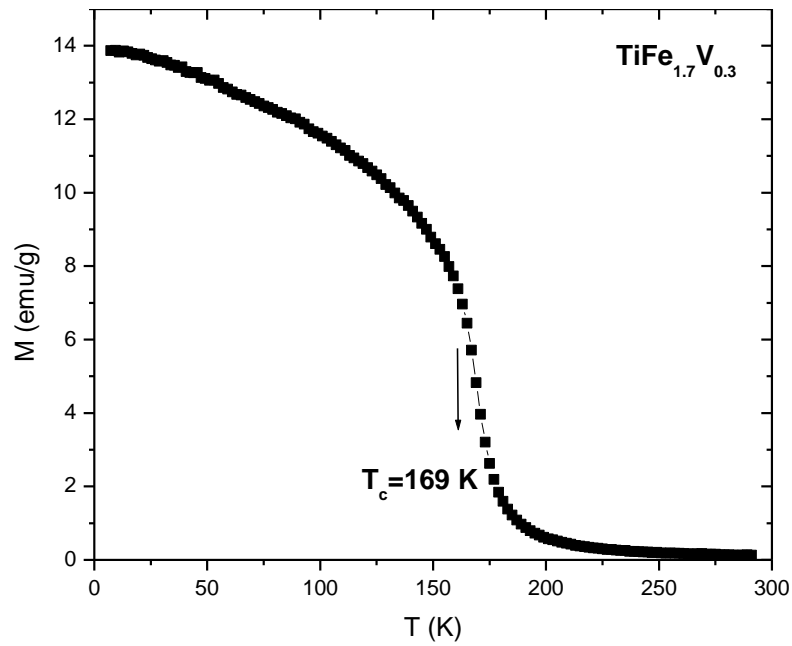
Şeki 4.2. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ bileşiğine ait C 14 laves faz yapısının ($MgZn_2$) hegzagonal kristal yapı modeli [128]

$Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ kristali için toz kırınım desenleri literatürde verilen $p63/mmc$ uzay grubuna ait C14 ($MgZn_2$) hegzagonal laves faz yapısında olduğu görülmüştür (Şekil 4.2).

4.1.2. Manyetik Özellikleri

$Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ örneğine ait paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklıklarını ($Cruie$ sıcaklığı= T_C) belirlemek için, sıcaklığa karşı mıknatıslanma

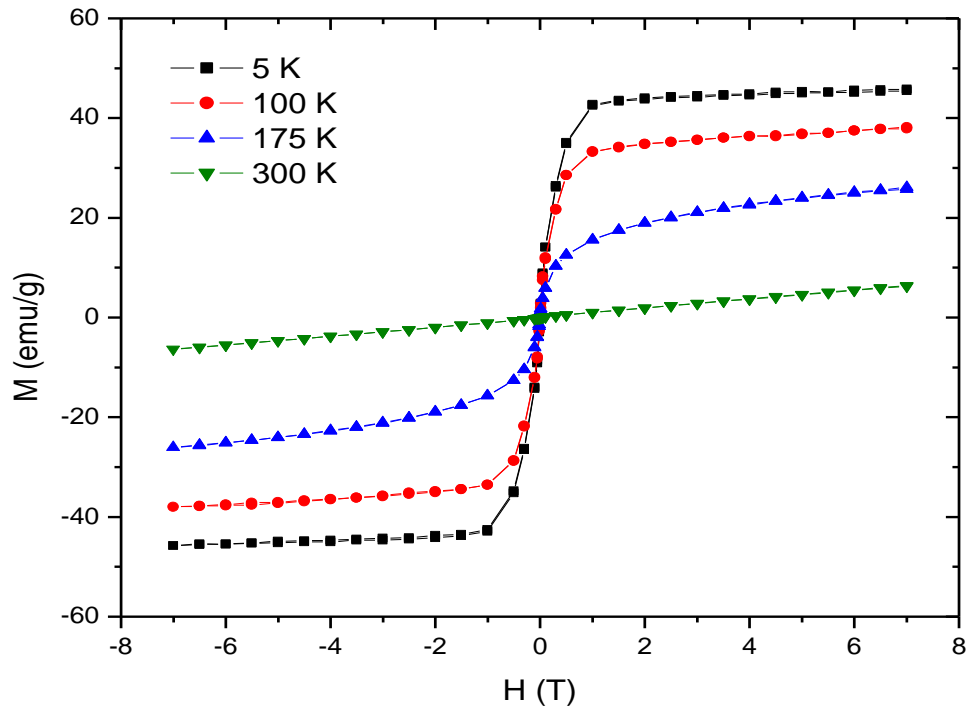
(M-T) ölçümleri yapılmıştır. Numunelerin manyetizasyonlarının sıcaklıkla değişimi onların paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklıklarının (T_c) belirlenmesi açısından önemli olduğundan öncelikle numunenin M-T eğrisi elde edilmiştir. Şekil 4.3'te ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin, manyetik alan değişiminde alınan M-T eğrisi verilmiştir. Düşük alan (0-1T) M-T eğrisi, numunenin manyetik faz dönüşüm sıcaklığı olan Curie sıcaklığının (T_c) belirlenebilmesi açısından önemlidir. Curie sıcaklıkları, (dM/dT) -T eğrilerinin pik değerlerine karşılık geldiğinden, M-T eğrilerden kolaylıkla hesaplanabilmektedir.



Şekil 4.3. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ örneğine ait 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T)

M-T grafiklerinden $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ örneğine ait Curie sıcaklığı yaklaşık olarak 0-1 T manyetik alan altında 169 K civarında olduğu belirlenmiştir. Bu T_c değeri manyetik faz geçişin gerçekleştiği sıcaklıktır. Yani $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesi T_c sıcaklığını altında veya üstündeki sıcaklıklarda farklı manyetik davranış sergilemektedir.

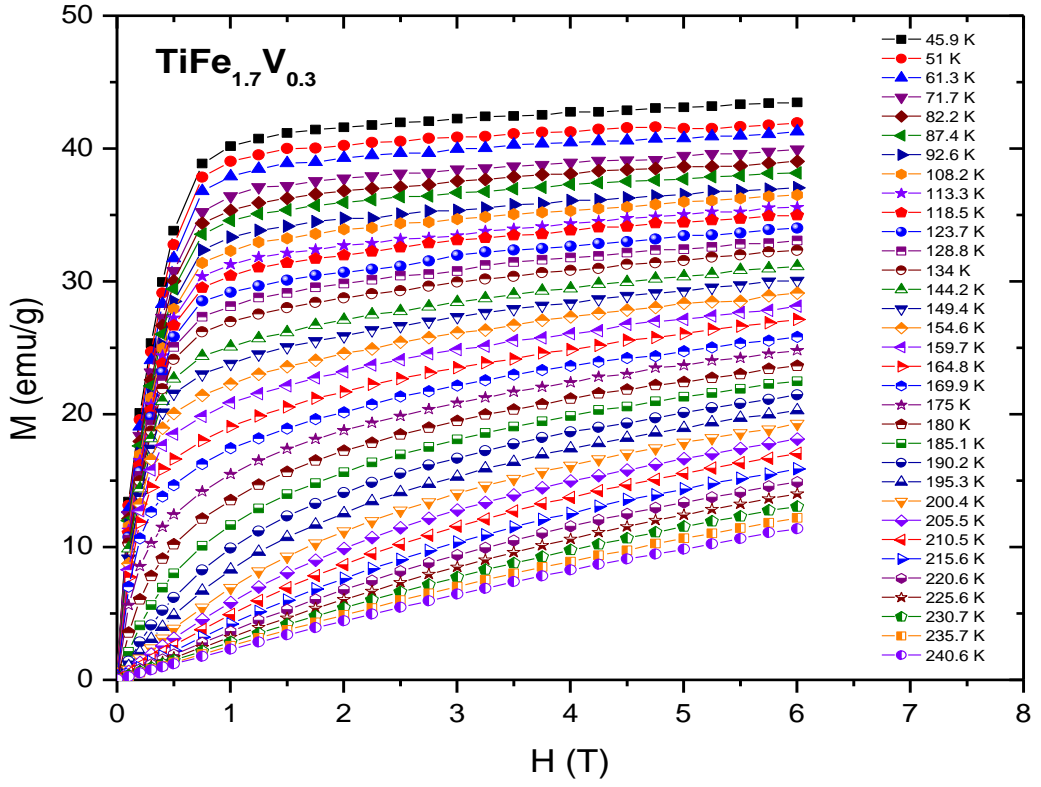
Ark eritme yöntemiyle üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesinin doyum manyetizasyonunun belirlenmesi ve paramanyetik-ferromanyetik durumunun incelenmesi amacıyla, düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde her iki yönlü tam bir kapalı çevrim yapılarak M-H eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.4'te verilen bu eğrilerden numunenin düşük ve yüksek sıcaklıklarda manyetik davranışı izlenebilmektedir. $x=0.15$ konsantrasyon oranında Ti-Fe-V içeren numunenin 0-7 T manyetik alan aralığında, farklı sıcaklıklarda alınan izotermal M-H eğrileri şekil 4.4'te verilmiştir. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin doyum manyetizasyonlarının belirlenmesi ve amacıyla, her iki alan yönünde sürekli tarama yapılarak elde edilen manyetik histerisis eğrileri incelenmiştir. Sıfır alan altında 5K'e kadar soğutulan (Zero Field Cooling – ZFC) örnekler ardından 7T'lik alan altında 300K'e kadar ısıtılmış ve bu sırada ölçümler kaydedilmiştir. Daha sonra, örneklere aynı alan şiddeti altında 5K'e kadar alanlı soğutma (Field Cooling– FC) işlemi uygulanmıştır. Şekil 5.4'te $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin -7 ve +7 T' lık manyetik alan aralığında ve 5-100-175-300 K'de alınan manyetik histerisis eğrileri verilmiştir. 5 K'de ve 7 T'lık manyetik alan altında ölçülen doyum manyetizasyonu (M_s) 45,16 emu/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.4. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin 7 T' lık her iki alan yönünde ve farklı sıcaklıklarda alınan manyetik histerisis eğrileri

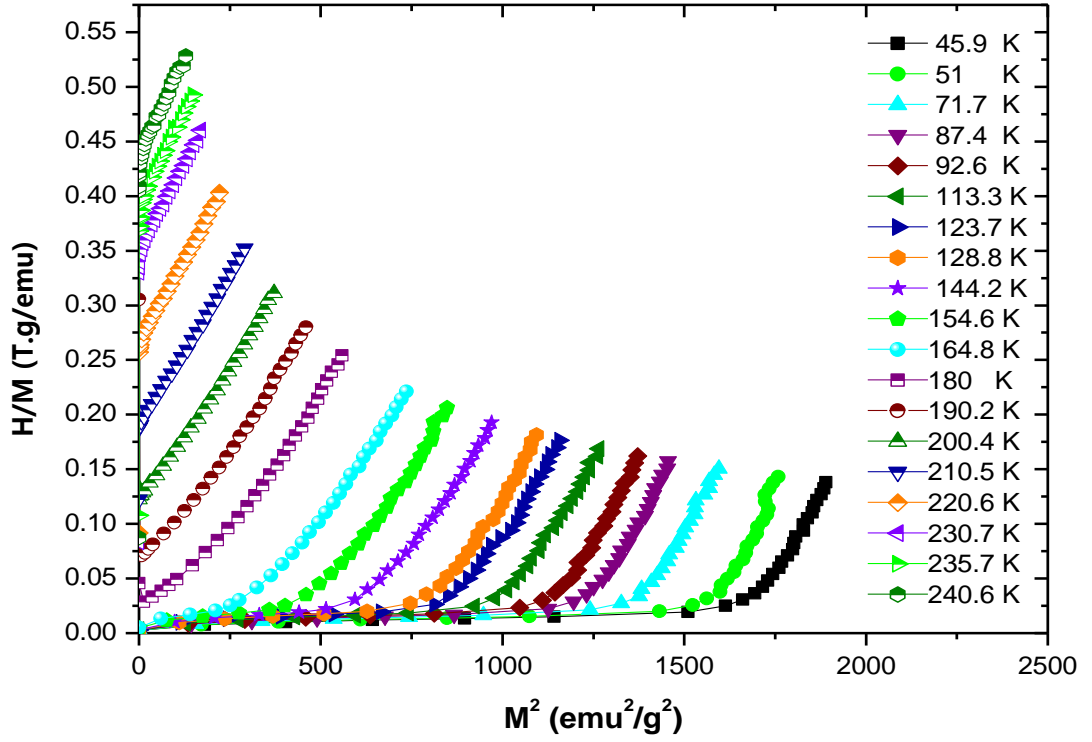
Yüksek sıcaklıklarda paramanyetik davranış gözlenirken sıcaklığın azalmasıyla beraber ferromanyetik karakterin baskın hale gelmeye başladığı ve düşük sıcaklıklarda ise tamamen ferromanyetizmanın baskın olduğu belirlenmiştir. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin her iki alan yönünde ve farklı sıcaklık aralıklarında alınan histerisis eğrileri için 300 K' de alınan M-H eğrisinin tamamen lineer olduğu ve paramanyetik fazın varlığını işaret ettiği görülmektedir. 5 K' de alınan M-H eğrisinde ise soft ferromanyetik davranış görülmektedir. Termal etkileşmelerin minimum düzeye indirilmiş olmasından dolayı numune yaklaşık 0.5 T lık düşük bir manyetik alanda kolaylıkla doyuma ulaşmakta olduğu görülmektedir.

Ferromanyetik-paramanyetik faz geçişi sırasında numunelerin manyetizasyonlarının manyetik alana bağılıklarının belirlenmesi amacıyla tek bir alan yönünde alınan M-H eğrileri incelenmiştir. Şekil 4.5'te $x=0.15$ konsantrasyon oranına sahip numunenin Curie sıcaklığının (T_c) altında ve üstündeki sıcaklık bölgesinde ve maksimum 6 T'lık manyetik alan değişimi altında alınan manyetizasyon-manyetik alan eğrileri verilmiştir. Şekil 4.5'ten de görüleceği üzere, yüksek sıcaklık bölgesinde numunenin manyetizasyonu ile manyetik alan arasında tamamen lineer bir ilişki vardır. Bu durum yapının bu sıcaklık bölgesinde paramanyetik davranış içinde olduğunu göstermektedir. Ancak artan sıcaklıkla beraber eğrilerdeki lineerlik bozulmaya başlamakta ve ferromanyetik davranışlar baskın hale gelmektedir. Curie sıcaklığının altındaki sıcaklık bölgelerinde yapıda tamamen ferromanyetizmanın baskın olduğu görülmektedir. 45 K'lik sıcaklık çok düşük bir sıcaklık olmasına rağmen atomik termal etkileşmeler açısından önemli bir ısı büyüklüğüdür. Bu yüzden 45 K' de alınan M-H eğrisi incelendiğinde, numunenin yaklaşık olarak 1 T'lık manyetik alan doyuma gitmediği ve yüksek manyetik alan değerlerine çıkılmış olmasına rağmen doyum manyetizasyonuna kolayca ulaşamadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.5. $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ $x=0.15$ numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan alınan M-T eğrileri

Curie sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde eğriler ferromanyetik davranış sergilemektedir (Şekil 4.5). Ancak Curie sıcaklığının üstüne çıkıldığında eğrilerin şeklinde, artan sıcaklıkla paralel olarak, lineer davranış tespit edilmiştir. Bu durum yapının artan sıcaklık değerlerine karşın ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçtiğini ortaya koymaktadır.



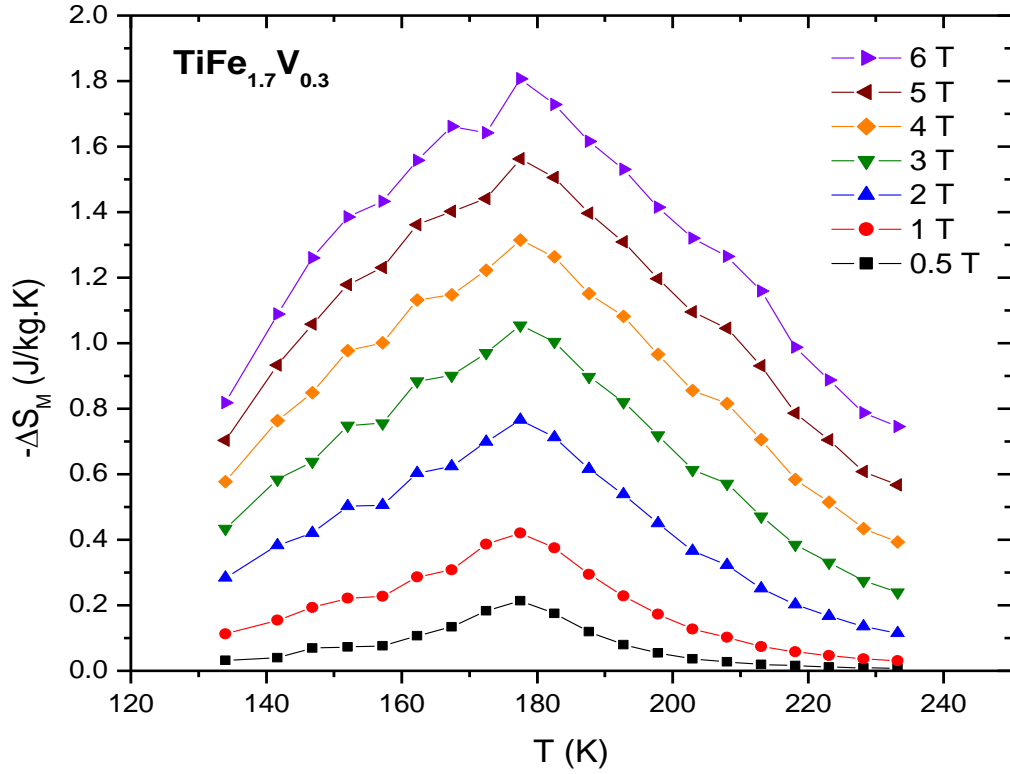
Şekil 4.6. Arc eritme yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen $(H/M)-M^2$ eğrileri

Banarjee kriterine göre $(H/M)-M^2$ elde edilen eğriler ile ilgili özellikler Bölüm 2’de kuramsal temeller bölümünde detaylı bir şekilde anlatılmıştı. Bu bilgiler ışığında Banarjee kriterine göre $(H/M)-M^2$ elde edilen eğriler negatif eğime sahipse kritik sıcaklık civarında yapıda meydana gelen geçiş birinci-dereceden faz geçişini (FOMT), pozitif eğim söz konusu ise geçişin ikinci-dereceden faz geçişi (SOMT) olduğu gösterir. Birinci-dereceden manyetik faz geçişine sahip numuneler T_c sıcaklığı civarında ani ve keskin değişim gösterdiklerinden manyetokalorik özellikler açısından istenen bir geçiş türüdür. Şekil 4.6’da ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen $(H/M)-M^2$ eğrilerden gözlenen negatif eğimler, faz geçişinin türünün manyetokalorik özellikler açısından istenen bir geçiş

türü olan birinci-dereceden manyetik faz geçişi (first-order magnetic transition) sergilediği gözlenmiştir.

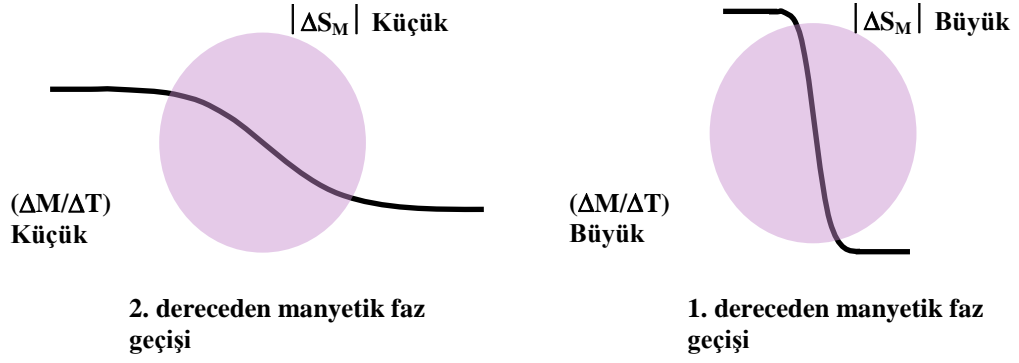
4.1.3. Manyetokalorik Özellikleri

İzotermal manyetizasyon eğrileri numunenin manyetik entropi değişiminin belirlenmesi için de önemli bir ölçüm grubunu oluşturmaktadır. M-H eğrilerindeki sıcaklığa ve manyetik alana bağlı değişimlerin büyüklüğü manyetik entropi değişiminin büyüklüğünü belirleyen önemli bir parametredir. Numunelerin manyetik alan etkisiyle sıcaklıklarında meydana gelen değişim olarak tanımlanan manyetokalorik etki, manyetik entropi değişimi cinsinden ifade edilebilir. Dolayısıyla manyetik entropi değişimi, manyetokalorik etkinin bir ölçüsünü oluşturur. Ark eritme yöntemleri kullanılarak üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunenin manyetik entropi değişimlerinin hesaplanabilmesi için izotermal manyetizasyon eğrilerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen numunenin manyetik entropi değişimi (ΔS_M), şekil 4.5'te verilen izotermal manyetizasyon eğrilerinden hesaplanmıştır. ΔS_M hesabı için, Bölüm 2'de verilen Eşitlik 2.43' ün nümerik karşılığı olan Eşitlik 2.73 ve onun deneysel M-H verilerine uyarlanmış hali olan eşitlik 2.74 kullanılmıştır.



Şekil 4.7. Ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ $x=0.15$ numunenin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı

Şekil 4.7'de ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ $x=0.15$ numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Eğrilerden de görüleceği üzere, manyetik entropi değişimleri numunenin Curie sıcaklığı civarında bir maksimum değişim vermektedir. Dış manyetik alanın artmasıyla T_c sıcaklığında belirgin bir kayma olmadığı gözlenmiştir. 0.5, 1, 2,3,4.5 ve 6T'lık manyetik alan değişimleri altında eğrilerin pik değerlerinden belirlenen maksimum manyetik entropi değişimleri ($|\Delta S_M^{\text{mak}}|$) sırasıyla 0.21, 0.42, 0.76, 1.05, 1.31, 1.56 ve 1.814 J/kg.K olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.8. M-T eğrilerinin T_c sıcaklığı civarındaki eğiminin, $|\Delta S_M|$ ile ilişkisinin şematik gösterimi [6]

Curie sıcaklığı civarında ΔS_M de gözlenen keskin değişimler, manyetizasyonda meydana gelen değişimlerle ilişkilendirilmiştir. Bu numunenin M-T eğrisi incelendiğinde (Şekil 4.1), T_c sıcaklığı civarında keskin bir değişim görülmektedir. Manyetik entropi değişimi $\Delta M/\Delta T$ ile yani manyetizasyonun sıcaklıkla değişim hızıyla orantılıdır (Şekil 4.8). Ani olarak değişen manyetizasyonun, manyetik entropi değişimi üzerinde belirleyici bir etki yaptığı görülmüştür.

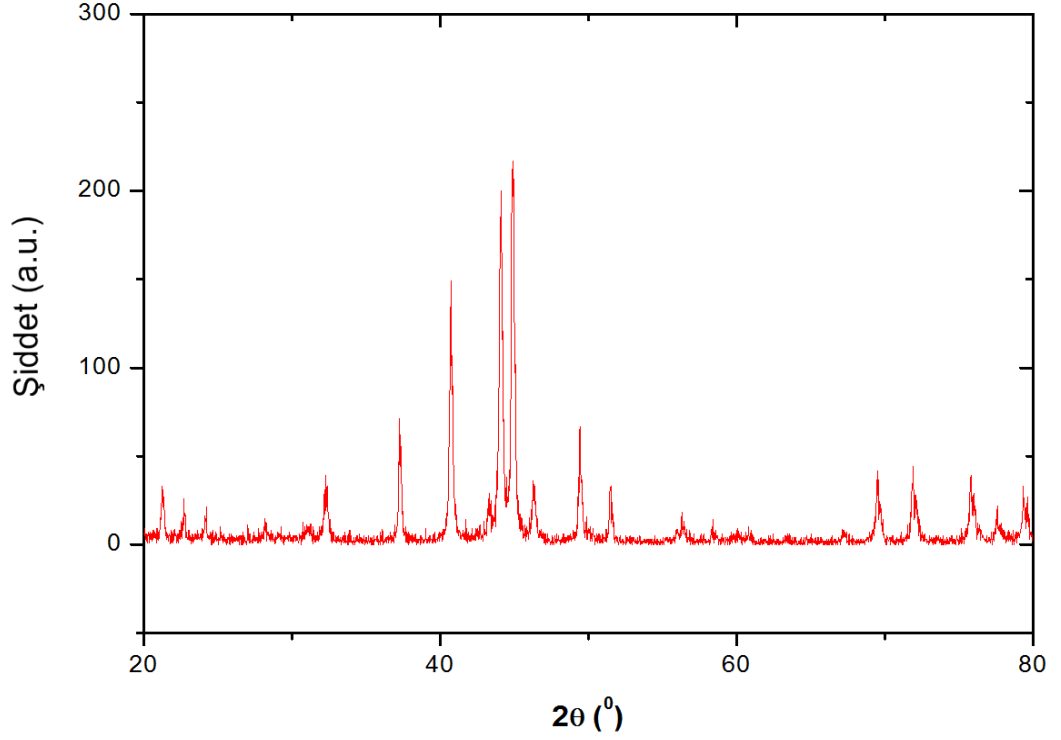
4.2. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ LAVES FAZ YAPISINA SAHİP ALAŞIMLARININ YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

Bu bölüm içerisinde, bölüm 4.1’de bahsedilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ metalik alaşımına belirli stokiometrik oranlarda Y (İtiryum) katkılanmış olan laves faz yapısına sahip $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ metalik alaşımı incelenmiştir. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) metalik numunesinin ark eritme metodu ile üretildikten sonra bir hafta boyunca $1000^{\circ}C$ ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Yani metalik numune $1000^{\circ}C$ ‘lık yüksek sıcaklıkta kül fırında tavlansmıştır. Isıl işleminden sonra metalik numune yavaş soğutulmaya bırakılmıştır. Tüm işlemlerden sonra kristalleştirilmiş olan $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) metalik numunesi elde edilmiştir. Elde edilen numunenin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.

4.2.1. Yapısal özellikler

$Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesine XRD kırınım tekniği uygulanarak laves faz yapısında olup olmadığı araştırılmıştır. Ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ numune $1000^{\circ}C$ ısıtılma işleminden sonra bir kısmı kırılarak agat havanda toz haline getirilmiştir. XRD kırınım desenleri için laves faz yapısı ile ilgili en ideal sonucu almak için numuneler uzun bir süre agat havanda toz haline getirilmiştir. Elde edilen tozların kırınım desenlerinin eldesi için $Cu-K_{\alpha}$ ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi tarafından gerçekleştirilmiştir. Numune için $2\theta = 20-80^{\circ}$ aralığında elde edilen X-ışınları kırınım desenleri şekil 4.9’da verilmiştir.

Şekil 4,9’da $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesine ait X-ışınları Kırınım eğrisi sonucunda elde edilen kırınım eğrilerinin daha önce yapılan bilimsel çalışmalarla uyduğu gözlenmiştir. Numuneye ait kırınım eğrilerinin bölüm 2’de bahsedilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $(Ti_{1-y}V_y)Fe_2$ [129] numunesi ile $TiFe_2$ [156] numunelerine ait sonuçlarla uyduğu gözlenmiştir.



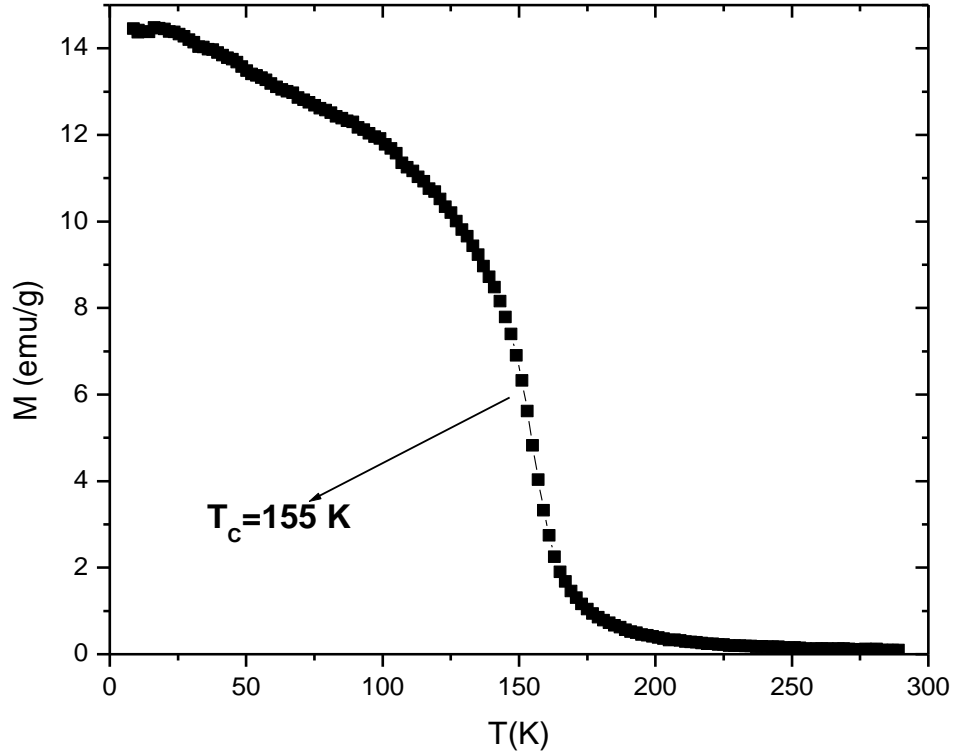
Şekil 4.9. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesine ait X-Işınları Kırınım eğrisi

$Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) için elde edilen XRD kırınım desenleri kristalinin $p63/mmc$ uzay grubuna ait C 14 ($MgZn_2$) hegzagonal laves faz yapısında olduğu görülmüştür.

4.2.2. Manyetik Özellikler

Ark eritme metodu yöntemi kullanılarak üretilen $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) sıcaklık ve manyetik alan etkisi altında manyetik davranışlarının incelenmesi amacıyla Bölüm 3 'te detayları verilen "Vibrating Sample Magnetometer" (VSM) sistemi kullanılmıştır. Numunelerin manyetizasyonlarının sıcaklıkla değişimi onların paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklıklarının (T_c) belirlenmesi açısından önemli olduğundan öncelikle numunenin M-T eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.10'da ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesinin, 0-1 T manyetik alan değişiminde alınan M-T eğrileri verilmiştir. Laves faz yapısına sahip numunenin manyetik faz geçişini hangi sıcaklıkta

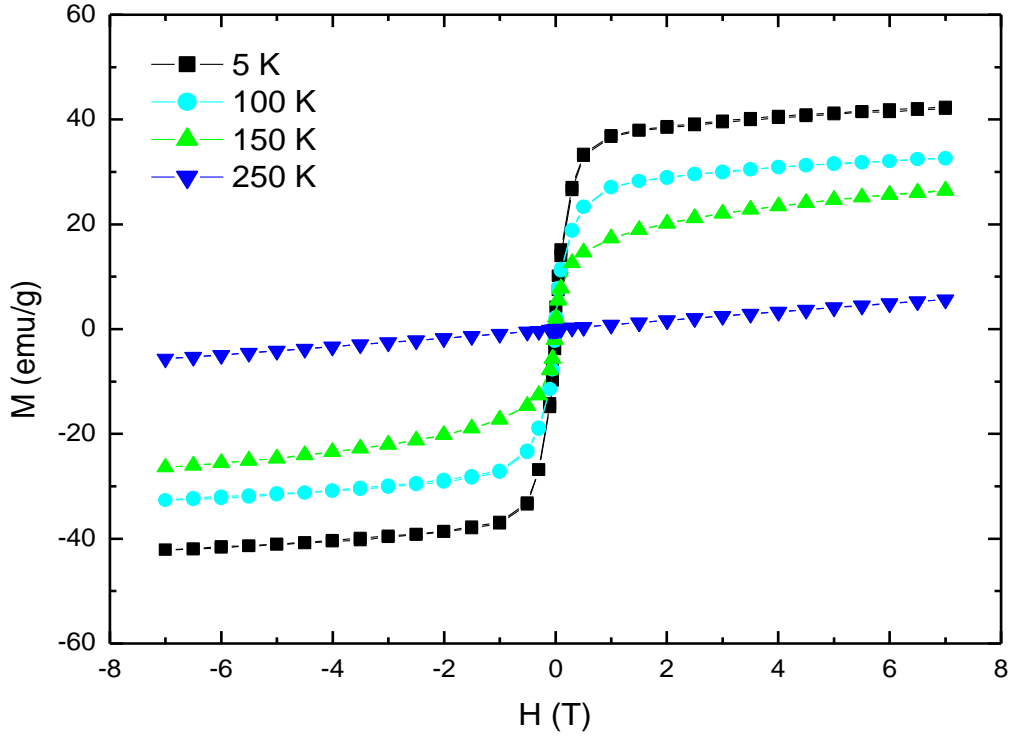
gerçekleştirdiğini öğrenmek için M-T eğrilerini incelememiz gerekmektedir. M-T grafiklerinden $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ örneğine ait Curie sıcaklığı yaklaşık olarak 0-1 T manyetik alan altında 155 K civarında olduğu belirlenmiştir. Bu T_c değeri manyetik faz geçişin gerçekleştiği sıcaklıktır. Yani $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ $x=0.15$ numunesi T_c sıcaklığını altında veya üstündeki sıcaklıklarda farklı manyetik davranış sergilemektedir.



Şekil 4.10. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) örneğine ait 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T)

Şekil 4.10'da uygulanan farklı manyetik alan değerlerinin M-T eğrilerinin karakteristiğini nasıl değiştirdiği görülmektedir. Artan manyetik alan, uygulanan alan yönünde yönelmiş manyetik moment sayısını arttırdığından, manyetik geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklıklara doğru kaymasına ve numunenin manyetizasyonunun artmasına neden olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, T_c sıcaklığının üstünde numune paramanyetik faza sahipken, altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik faza sahiptir.

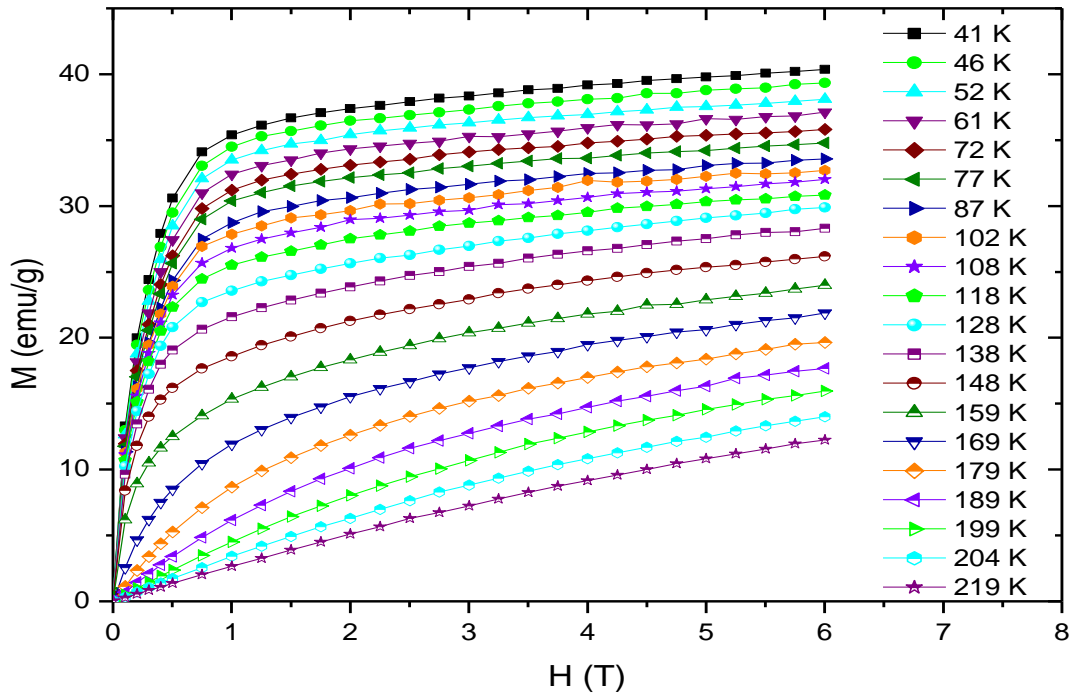
$Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesinin doyum manyetizasyonlarının belirlenmesi ve amacıyla, her iki alan yönünde sürekli tarama yapılarak elde edilen manyetik histerisis eğrileri incelenmiştir. Sıfır alan altında 5 K'e kadar soğutulan (Zero Field Cooling – ZFC) örnekler ardından 7T'lik alan altında 300 K'e kadar ısıtılmış ve bu sırada ölçümler kaydedilmiştir.



Şekil 4.11. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesinin 7 T'lık her iki alan yönünde ve farklı sıcaklıklarda alınan manyetik histerisis eğrileri

$Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) konsantrasyonuna sahip numunenin her iki alan yönünde ve farklı sıcaklık aralıklarında alınan histerisis eğrileri şekil 4.11'de verilmiştir. 250 K'de alınan M-H eğrisinin tamamen lineer olduğu ve paramanyetik fazın varlığını işaret ettiği görülmektedir. 5 K'de alınan M-H eğrisinden ise soft ferromanyetik davranış görülmektedir. Termal etkileşmelerin minimum düzeye indirilmiş olmasından dolayı numune yaklaşık 1 T'lık manyetik alanda kolaylıkla doyuma ulaşmakta olduğu görülmektedir. 5 K'de alınan M-H eğrisine göre doyum manyetizasyonu 7 T'lık manyetik alan altında 42.3 emu/g olarak ölçülmüştür.

M-H eğrileri numunenin manyetik entropi değişiminin belirlenmesi için de önemli bir ölçüm grubunu oluşturmaktadır. M-H eğrilerindeki sıcaklığa ve manyetik alana bağlı değişimlerin büyüklüğü manyetik entropi değişiminin büyüklüğünü belirleyen önemli bir parametredir. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) numunesinin manyetizasyonunun manyetik alana bağlılığının daha iyi bir şekilde anlaşılması amacıyla, Curie sıcaklığının üstündeki ve altındaki sıcaklık değerlerinde alınan tek yönlü M-H eğrileri incelenebilir. Bu amaçla şekil 4.12’de 0-6 T’lık tek yönlü alan değişimleri için elde edilen M-H eğrileri verilmiştir. Numunenin sıcaklığının yükselmesi ile ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş bu eğrilerden açıkça izlenebilmektedir. Şekil 4.12’den de görüleceği gibi ısıtma işlemi, numunenin manyetik doğası üzerinde büyük bir etki oluşturmaktadır.

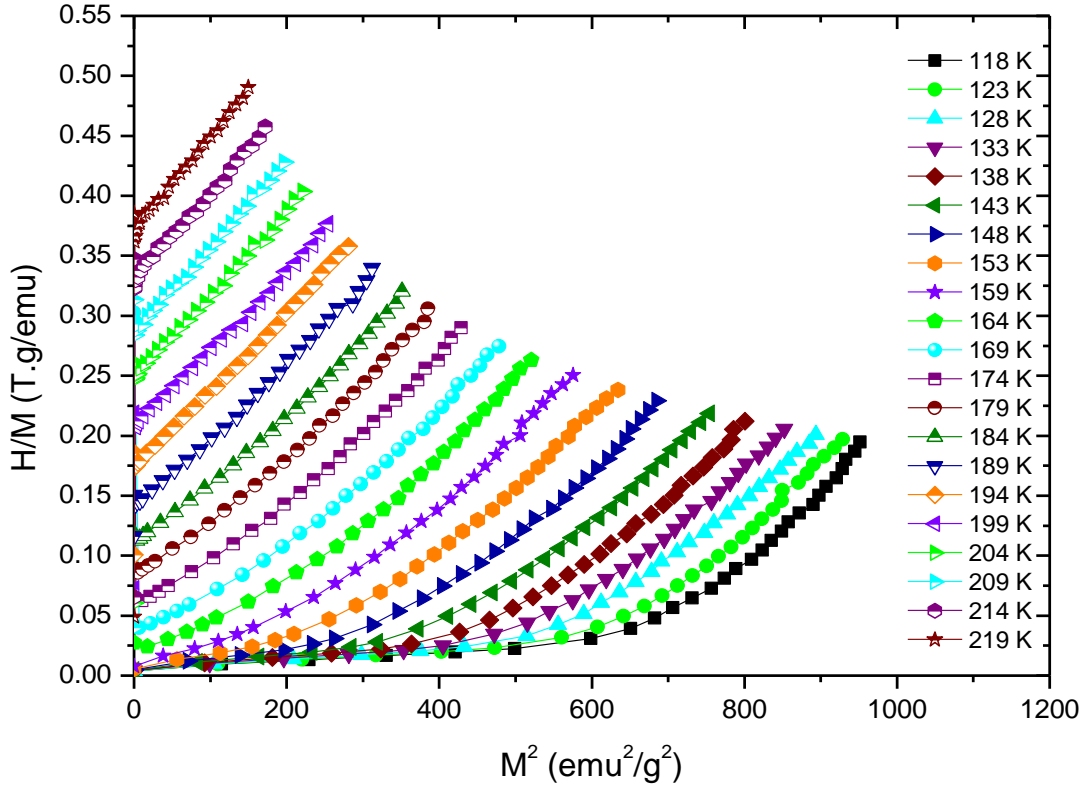


Şekil 4.12. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan alınan M-T eğrileri

Manyetik geçiş sıcaklıkları civarında yapıda meydana gelen manyetik faz değişiminin daha iyi izlenebilmesi ve manyetik entropi değişimlerinin hesaplanabilmesi için $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunenin 0-6 T manyetik

alan aralığında, farklı sıcaklıklarda alınan izotermal M-H eğrileri detaylı olarak incelenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda paramanyetik davranış gözlenirken sıcaklığın azalmasıyla beraber ferromanyetik karakterin baskın hale gelmeye başladığı ve düşük sıcaklıklarda ise tamamen ferromanyetizmanın baskın olduğu belirlenmiştir.

İncelen numunelerin manyetik faz geçiş türünü belirlemek amacıyla, M-H eğrileri kullanılarak, $(H/M)-M^2$ eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.13). Bu eğrilerin eğimlerine bakarak faz geçişinin türü belirlenmiştir. Hazırlanan metalik alaşımlarının manyetik faz geçişlerinin birinci veya ikinci dereceden olup olmadıklarını anlamak için Banerjee kriteri [6] kullanılarak hesaplama yapıldı. Bu kriter gereğince, $H/M-M^2$ eğrilerinden T_c sıcaklığının üzerinde gözlenen eğimlerin negatif olduğu, faz geçişinin türünün birinci-dereceden faz geçişi olduğunu ortaya koymuştur. Birinci-dereceden manyetik geçişin genel karakteristiği, T_c sıcaklığı civarında manyetizasyonda gözlenen ani ve keskin değişimlerdir

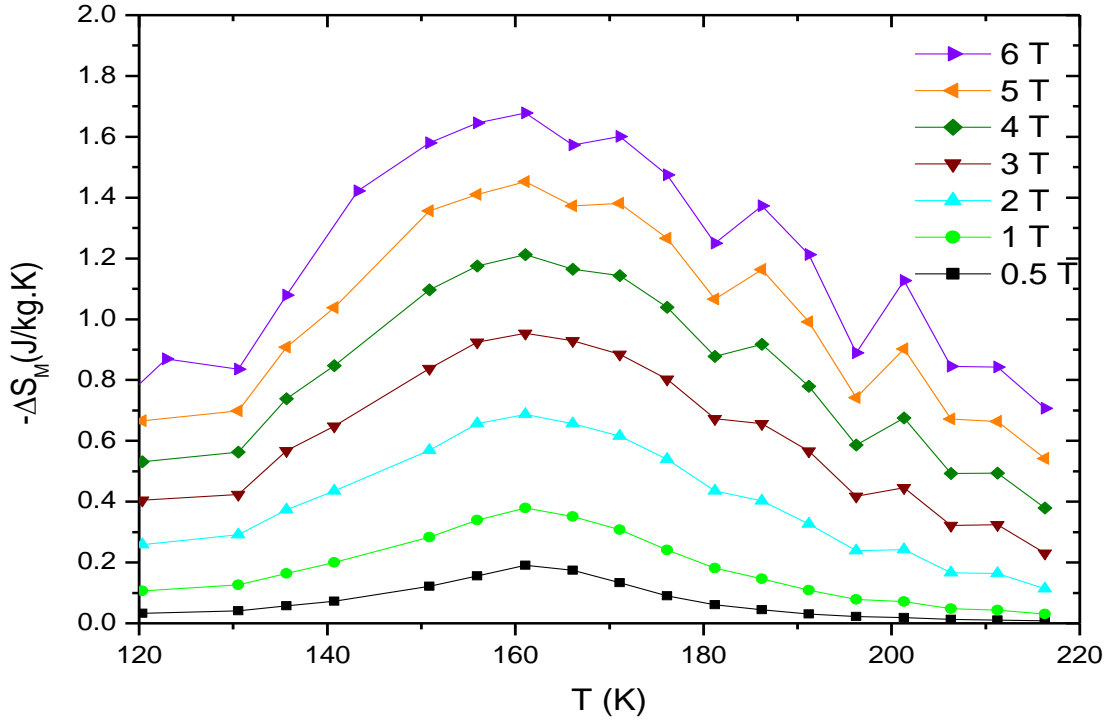


Şekil 4.13. Arc eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen $(H/M)-M^2$ eğrileri

4.2.3. Manyetokalorik Özellikler

Metalik alaşımlarının manyetik alan etkisiyle sıcaklıklarında meydana gelen değişimi Bölüm 2 'de manyetokalorik etki olarak tanımlanmıştır. Manyetokalorik etki manyetik entropi değişimi cinsinden ifade edilebilir. Dolayısıyla manyetik entropi değişimi, manyetokalorik etkinin bir ölçüsünü oluşturur. $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesinin manyetik entropi değişimlerinin belirlenmesi amacıyla izotermal manyetizasyon eğrilerinden yararlanılmıştır. Farklı manyetik alan değerleri için M-H eğrilerinin altında kalan alanlar hesaplanarak, Bölüm 2'de verilen eşitlik 2.43'ün nümerik karşılığı olan Eşitlik 2.73 ve onun deneysel M-H verilerine uyarlanmış hali olan eşitlik 2.74 kullanılmıştır. Buna göre şekil 4.14'te numunenin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı olan ΔS_{M-T} eğrileri verilmiştir. Elde edilen

izotermal eğrilerden, Curie sıcaklığı civarında maksimum manyetik entropi değişimlerinin olduğu belirlenmiştir. 0.5 T ile başlayıp daha sonra 1 T'lık adımlarla yapılan entropi hesaplamaları göstermektedir ki, artan alana karşın manyetik entropi değerlerinin de arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.14. Arc eritme yöntemi kullanılarak üretilen numunenin $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı

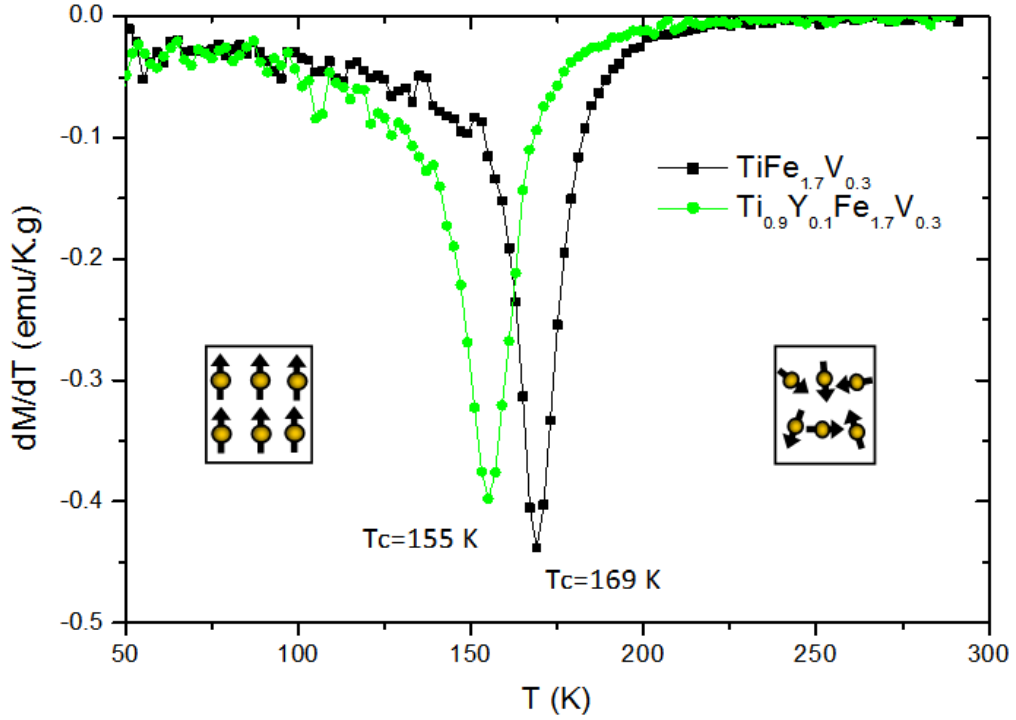
0.5-6 T'lık alan altında alınan manyetik entropi-sıcaklık eğrilerinden, maksimum manyetik entropi değişimlerinin ($-\Delta S_M^{mak}$) yaklaşık olarak Curie sıcaklığı civarında ve yayvan eğrilerin pik değerlerinde ortaya çıktığı görülmektedir. 0.5 T'lık manyetik alan değişimi için şekil 4.14'ten ölçülen maksimum manyetik entropi değişimi yaklaşık olarak 0.19 J/kg.K iken 6 T alanda ise manyetik entropi değişimi 1.68 J/kg.K olarak ölçülmüştür.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin benzer ölçümlerine ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak bu bölüm içerisinde sunulmaktadır. Öncelikle üretilen laves faz yapısına sahip numunelerin yapısal özellikleriyle ilgili sonuçlar verilmektedir. Daha sonra ise manyetik ve manyetokalorik davranışlarıyla ilgili sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Üretilen numunelerin yapısal durumlarının incelenmesi amacıyla öncelikle X-Işınları kırınım eğrileri elde edilmiştir. X-Işınları kırınım eğrilerinden laves faz yapının kurulduğu sonucuna varılmıştır. Arc eritme yöntemi ile üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) numuneleri için X-Işınları kırınım sonuçlarına göre örgü sabiti yaklaşık olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan örgü parametrelerinin laves faz yapısına ait literatürde verilen [129,156] değerler ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ metalik alaşımına Y katkılanması sonucunda yapısal olarak büyük değişimler gözlenmemiştir. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) numuneleri her iki numune de yapısal olarak birbirine benzediği gözlenmiş ve her iki kristalinin de $p63/mmc$ uzay grubuna ait C 14 ($MgZn_2$) hegzagonal laves faz yapısında olduğu görülmüştür.

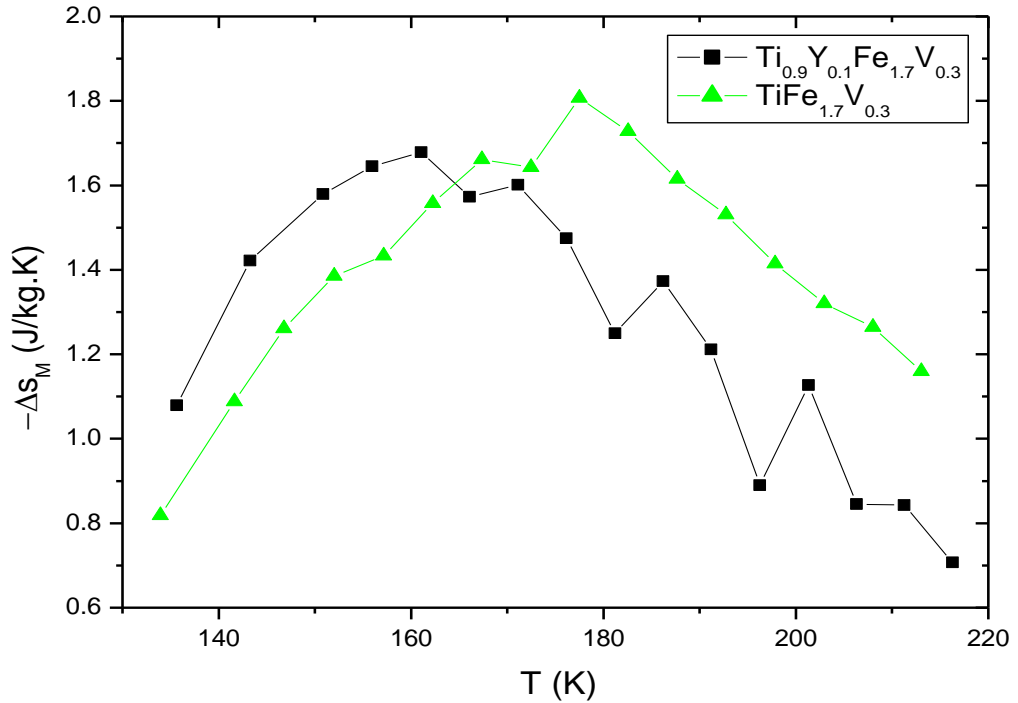
Metalik numunelerin manyetik davranışlarının belirlenmesi amacıyla öncelikle tüm numunelerin düşük alanda manyetizasyon-sıcaklık (M-T) eğrileri elde edilmiştir. M-T eğrilerinin eğimleri hesaplanarak (dM/dT) -T eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerin minimum noktalarının sıcaklığı numunelerin ferromanyetik-paramanyetik geçiş sıcaklığı (Curie sıcaklığı, T_c) olarak belirlenmiştir. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesi için Curie sıcaklığı 169 K iken ve $Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x=0.15$) numunesinde Curie sıcaklığı 155 K olarak gözlenmiştir. Curie sıcaklığındaki bu değişim $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesi katkılanan Y elementinden kaynaklanmaktadır. Yani numuneye katkılanan belirli orandaki Y (İtriyum) değeri Curie sıcaklığını azaltmıştır. Şekil 5.1'de her iki numuneye ait olan (dM/dT) -T eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen bu bilgilerin literatürle [123] uyum içinde olduğu görülmüştür.



Şekil 5.1. Ark eritme metodu kullanılarak üretilen $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ ve $\text{Ti}_{0.9}\text{Y}_{0.1}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ ($x=0.15$) numunelerin 5 mT altında alınan (dM/dT) - T eğrileri

Laves faz yapılarında Curie sıcaklığı civarında meydana gelen manyetik geçişin türü Banerjee kriteri ile belirlenmektedir. Banerjee kriterine göre, M - H eğrilerinden elde edilen (H/M) - M^2 eğrileri T_c civarında negatif eğime sahipse birinci-dereceden manyetik geçiş, pozitif eğime sahipse ikinci-dereceden manyetik geçiş söz konusudur. Buna göre deneysel çalışmada kullanılan her iki numunenin (H/M) - M^2 eğrileri elde edilerek birinci-dereceden faz geçişlerinin var olduğu belirlenmiştir. Birinci-dereceden manyetik geçişe sahip numuneler yüksek doyum manyetizasyonuna sahiptirler ve T_c sıcaklığı civarında manyetizasyonlarında ani değişimler meydana gelmektedir. Bu iki özellik, numunelerin manyetokalorik davranışları üzerinde olumlu değişiklikler meydana getirdiğinden büyük bir önem taşımaktadır. Ayrıca numunelerin birinci dereceden manyetik faz geçişine (FOMT) sahip olmaları yüksek manyetokalorik özellikler sergilemelerinin temel nedenidir. İkinci dereceden manyetik faz geçiş (SOMT) sergileyen malzemelerde genellikle manyetokalorik etki ve manyetik entropi değişimi değerleri birinci dereceden manyetik faz geçişine nispeten daha küçük manyetik entropi değerler almaktadır.

$Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunelerin izotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılıkları incelenmiştir. Şekil 5.2’de her iki numuneye ait maksimum manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. Buna göre $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ laves faz yapısındaki numune 6T’lık manyetik alan değişimi altında $|\Delta S_M|$ -T eğrilerinin pik değerleri olarak tanımlanan maksimum manyetik entropi değişimi (ΔS_M^{MAK}) 1.81 J/kg.K iken $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesinin maksimum manyetik entropi değişimi 1.68 J/kg.K’dir.

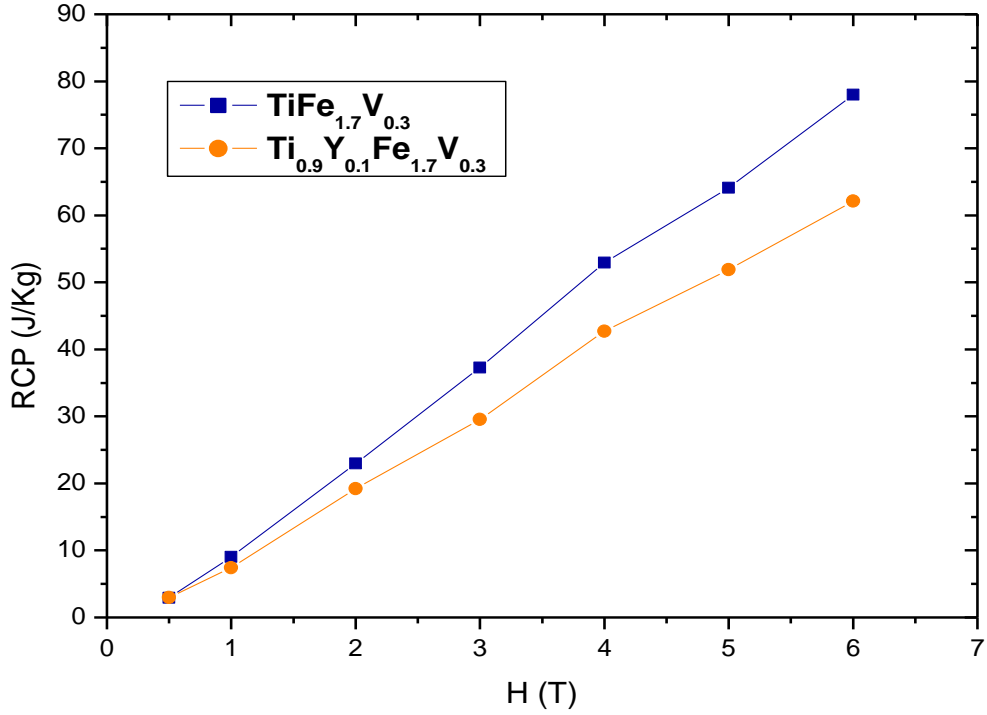


Şekil 5.2. Ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunelerin 6 T manyetik alan değişimi altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı

Şekil 5.2’de Ark eritme yöntemi kullanılarak üretilen $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ numunesine Y ‘un katkılanması sonucunda hem Curie sıcaklığını hem de manyetik entropi değişimini ($|\Delta S_M|$) azaltmıştır. Dolayısıyla Y’un laves faz yapısına girmesi, yapıyı manyetik entropi yönünden olumsuz bir etki yapmaktadır. Bu

davranışın altında yatan temel neden $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ laves faz yapısına giren Y elementinin doyum manyetizasyonunu azaltarak ferromanyetizmanın bozulması ve bunun sonucu olarak da kristalin yapısındaki mevcut manyetik özelliklerin değişmesidir.

Numunelerin manyetik entropi değişimleri teknolojik uygulamalar açısından belirleyici bir parametre olmasına karşın maksimum manyetik entropi değişiminin gözlemlendiği sıcaklık aralığında büyük önem taşıyan bir parametre olarak görülmektedir. ΔS_M eğrilerindeki yayvanlık ve eğrinin maksimum noktasının büyüklüğü, RCP (Relative Cooling Power) olarak isimlendirilen Rölatif Soğutma Gücü (RCP) parametresinin büyüklüğüyle ilişkilidir [6]. Numunelerin teknolojik parametresi olan RCP, bölüm 2’de kısaca anlatılmıştı. Manyetik entropi değişimi eğrilerinin yarı pik yükseklikleri ile maksimum manyetik entropi değişimi değerlerinin çarpımından hesaplanan bir parametre olduğu ve manyetik soğutma sistemlerinde soğutucu malzemenin manyetik alan altındaki soğutma gücüne karşılık geldiği açıklanmıştı. Bu amaçla numunelerin RCP parametreleri hesaplanarak $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0,9}Y_{0,1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numuneleri birbiri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.3. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunelerinin RCP parametresinin uygulanan manyetik alana bağlılığı

Malzemenin aynı manyetik alan ve sıcaklık değeri için farklı mıknatıslanma değerine sahip olmasından kaynaklı olarak malzemenin soğutma kapasitesinde kayıplar meydana gelmektedir. Şekil 5.3'te $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ve $Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunelerinin RCP parametresinin uygulanan manyetik alana bağlılığı verilmiştir. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ laves faz yapısına Y katılmasıyla RCP parametresinde belirgin kayıplar gözlenmiştir. $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesi için 6 T manyetik alanda RCP değeri 78 J/Kg iken, $Ti_{0.9}Y_{0.1}(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesi için aynı manyetik alan altında RCP değeri 62.14 J/Kg olarak ölçülmüştür. Kısaca bütün manyetik özellikler göz önünde bulundurulduğunda $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.15$) numunesinin manyetik soğutma için daha kullanışlı bir manyetokalorik malzeme olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak manyetik soğutma teknolojisi gelecekte, günümüz ticari soğutma teknolojisine en büyük rakip olarak görülmekte ve bu konudaki çalışmalar hızla yürütülmektedir. Laves fazına sahip yapılar çalışılmakta olan yeni nesil malzemeler gibi çok büyük manyetokalorik özellikler sergilememesine rağmen onlarla kıyaslandığında bazı önemli avantajlar taşımaktadır. Özellikle üretim maliyetinin düşük ve üretim süresinin kısa olması bu malzemeleri cazip hale

getirmiştir. Bu amaçla bu tez çalışmasında laves faz yapılarında gözlenen manyetokalorik etki ve $Ti(Fe_{1-x}V_x)_2$ laves faz yapısına yapılan katkılar ile onların yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Böylece yürütülmesi planlanan gelecek çalışmalara ışık tutmak hedeflenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] K. Niraj, Singh, and K. G. Suresh, *Correlation between magnetism and magnetocaloric effect in RCo₂-based laves phase compounds*, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai- 400076, India.
- [2] J. Romero Go´mez, R.Ferreiro Garcia, A.De Miguel Catoira, M. Romero Go´mez *Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration* Renewable and Sustainable Energy Reviews 17 (2013) 74–82.
- [3] 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.
- [4] Vitalij K. Pecharsky and Karl A. Gschneidner Jr., *Magnetocaloric materials (invited review)*, Annu. Rev. Mater. Sci., 30(2000)387-429.
- [5] E.Warburg, *Magnetische untersuchunge*, Annalen der Physik(Leipzig), 13(1881)141-146.
- [6] V.Serkan Kolat, *Magnetic and magnetocaloric properties of LaCaMnO and FeCrCuNbSiB compounds*, Phd Thesis, Inonu Universty, Turkey, 2007.
- [7] R. Joshi, *Magnetic refrigeration attractive alternative cooling* Tenology-Seminar-1JS06ME034.
- [8] Currently at Ames Laboratory, *Magnetocaloric effects in manganese-based heusler alloys*, Office of Basic Energy SciencesMaterial Sciences Division of the U.S. Department of Energy Contract No. DE-FG02-06ER46291.
- [9] A.M.Tishin., *Magnetocaloric effect: Current situation and future trends*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007) 351–357.
- [10] K. Vitalij Pecharsky, A. Karl, Gschneidner Jr., *Magnetocaloric efect and magnetic refrigeration*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200 (1999) 44}56.
- [11] S. Jeppesen, *Magnetocaloric Materials*, Phd Thesis, The University of Copenhagen, Denmark, 2010.
- [12] W.P. Giaque, *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.
- [13] G.V. Brown, *Magnetic heat pumping near room temperature*, Journal of Applied Physics, 47(1976), 3673–3680.

- [14] G. Green, J. Chafe, , J. Stevens, and. J. Humphrey, (1990). *A gadolinium-terbium active regenerator*, Advances in Cryogenic Engineering, 35, 1165–1174.
- [15] C. Zimm , A. Jastrab , A. Sternberg , V K Pecharsky, K. Jr Gschneidner, M. Osborne and I. Anderson, *Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator*, 1998 *Adv. Cryog. Eng.* 43 1759.
- [16] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$* , 1997 *Phys. Rev. Lett.* 78 4494.
- [17] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, *et al.*, *Description and performance of a near room temperature magnetic refrigerator*, Advances in Cryogenic Engineering, 43, 1759(1998)–1766.
- [18] X. Bohigas, , S. Molins, A. Roig, *et al.*, *Room-temperature magnetic refrigerator using permanent magnets*, IEEE Transactions on Magnetics, 36, 538(2000)–544.
- [19] N. Hirano, , S. Nagaya, , M. Takahashi, *et al.*, *Development of magnetic refrigerator for room temperature application*. Advances in Cryogenic Engineering, 47, 1027(2002)–1034.
- [20] A.M. Rowe, and J.A. Barclay, *Design of an active magnetic regenerator test apparatus*, Advances in Cryogenic Engineering, 47, 995(2002a) –1002.
- [21] A.M. Rowe, and J.A. Barclay, *Static and dynamic force balancing in reciprocating active magnetic refrigerators*, Advances in Cryogenic Engineering, 47, 1003(2002b) –101.
- [22] P.E Blumenfeld, F.C.Prenger, A. Sternberg, and C.B. Zimm, *High temperature superconducting magnetic refrigeration*, Advances in Cryogenic Engineering, 47, 1019(2002). –1026.
- [23] N. Hirano, *Room temperature magnetic refrigerator using permanent magnets*, Paper No. K7.002, presented at the American Physical Society Meeting, Austin, March 4 (2003)
<http://www.aps.org/meet/MAR03/baps/tocK.html>
- [24] W. Wu, *Development of a magnetic refrigeration prototype for operation at ambient temperature*, Paper No. K7.004, presented at the American Physical Society Meeting, Austin, March 4-200
http://www.aps.org/meet/MAR03/baps_tocK.html.
- [25] C. Zimm, *Development of a magnetic refrigeration prototype for operation at ambient temperature*, Paper No. K7.003, presented at the American Physical Society Meeting Austin , March 4(2003)
<http://www.aps.org/meet/MAR03/baps/tocK.html>.
- [26] M.A. Richard, A.M. Rowe, and R. Chahine, *Magnetic refrigeration: single and multimaterial active magnetic regenerator experiments*, Journal of Applied Physics, 95, 2146(2004) –2150.

- [27] P. Clot, D. Viallet, F. Allab, *et al.* A magnet-based device for active magnetic refrigeration, *IEEE Transactions on Magnetics*, **39**, 3349(2004)–3351.
- [28] F. Shir, L.H. Bennet, E. Della Torre, *wet al.*, *Transient Response in magnetocaloric refrigeration*, *IEEE Transactions on Magnetics*, **41**, 2129(2005)–2134
- [29] D.W. Lu, X.N. Xu, H.B. Wu, and X. Jin, A permanentmagnet magneto-refrigerator study using Gd/Gd-SiGe/Gd-SiGe- Ga alloys. In *Proceedings of the 1st International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, Montreux, 27–30 September, 2005, Egolf, P.W. (Ed.), International Institute of Refrigeration: Paris, pp. 291–296.
- [30] T. Okamura, T., K. Yamada, N. Hirano, and N. Nagaya, In *Proceedings of the 1st International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, Montreux, 27–30 September, 2005, Egolf, P.W. (Ed.), International Institute of Refrigeration: Paris, pp. 319–324.
- [31] A. Rowe, A. Dikeos and A. Tura, *Experimental studies of a near-room temperature magnetic refrigeration*. In *Proceedings of the 1st International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, Montreux, 27–30 September, 2005, Egolf, P.W. (Ed.), International Institute of Refrigeration: Paris, pp. 325–334.
- [32] C. Vasile, and C. Müller, A new system for a magnetocaloric refrigerator. In *Proceedings of the 1st International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, Montreux, 27–30 September, 2005, Egolf, P.W. (Ed.), International Institute of Refrigeration Paris, pp. 357–366. Refrigeration: Paris, pp. 357–366
- [33] C. Zimm, , A. Boeder, J. Chell, *et al.*, *Design and performance of a permanent magnet rotary refrigerator*. In *Proceedings of the 1st International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, Montreux, 27–30 September, 2005, Egolf, P.W. (Ed.), International Institute of Refrigeration: Paris, pp. 367–376.
- [34] W. F. Giauque, D.P. MacDougall, *Attainment of temperatures below 1⁰ absolute by demagnetization of Gd₂(SO₄)₃.8H₂O*, *Phys ,Rev Lett* 43 (9) (1933) 768.
- [35] A.H. Cooke, *Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron*, *Proc R. Soc A*. Vol. 62. 1949.
- [36] H. Ishimoto, N. Nishida, T. Furubayashi, M. Shinohara, *et al.*, *Two-stage nuclear demagnetization refrigerator reaching 27 μK*, *Journal of low temperature physics* 55.1-2 (1984): 17-31.

- [37] 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.
- [38] R. Z. Levitin, V. V. Snegirev, A. V. Kopylov et al., *Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields*, Journal of magnetism and magnetic materials 170.1 (1997): 223-227.
- [39] R. D. Shull, R. D. McMichael, and J. J. Ritter, *Magnetic nanocomposites for magnetic refrigeration*, Nanostructured materials 2.2 (1993): 205-211.
- [40] A. Bezerghceanu, *Magnetocaloric effect in rare earth-3d transition metalintermetallic and oxidic compounds*, Phd Thesis, "Babeş-Bolyai" University of Cluj-Napoca , Romania.
- [41] C. B. Zimm, P. M. Ratzmann, J. A. Barclay, G. F. Green, and J. N. Chafe, *The magnetocaloric effect in neodymium*, In Advances in Cryogenic Engineering Materials (pp. 763-768). Springer US.
- [42] C. B. Zimm, P. L. Kral, J. A. Barclay, G. F. Green, and W. G. Patton, in Proceedings of the 5th International Cryocooler Conference (Wright Research and Development Center, Wright Patterson Air Force base, Ohio, 1988), p.49.
- [43] C.B. Zimm, , J. A. Barclay, H. H. Harkness, et al., *Magnetocaloric effect in thulium*. *Cryogenics*, 29(9), 937(1989)-938.
- [44] T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashiet et al., *New application of complex magnetic materials to the magnetic refrigerant in an Ericsson magnetic refrigerator*, Journal of applied physics 62.9 (1987): 3873-3878.
- [45] H. Takeya, V.K. Pecharsky, et al., *New type of magnetocaloric effect: Implications on low-temperature magnetic refrigeration using an Ericsson cycle*, Applied physics letters 64.20 (1994): 2739-2741.
- [46] J. A. Barclay, W. C. Overton, and C. B. Zimm, in LT-17 Contributed Papers, edited by U. Ekren, A. Schmid, W. Weber, and H. Wuhl (Elsevier Science, Amsterdam, 1984), p. 157.
- [47] C. B. Zimm, E. M. Ludeman, M. C. Serverson et al., *Materials for regenerative magnetic cooling spanning 20 K to 80 K*, Advances in Cryogenic Engineering. Springer US, 1992. 883-890.
- [48] A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayash at al., *Specific heat and entropy of RNi_2 (R : rare earth heavy metals) in magnetic field*, Advances in Cryogenic Engineering Materials. Springer US, 1986. 295-301.
- [49] X. Y. Liu, J. A. Barclay et al., *Magnetic Properties of Amorphous $Gd_{70}(Fe, Ni)_{30}$ and $Dy_{70}(Fe, Ni)_{30}$ Alloys*, Advances in Cryogenic Engineering Materials. Springer US, 1996. 431-438.

- [50] M. Földeàki, R. Chahine, B. R et al., *Effect of sample preparation on the magnetic and magnetocaloric properties of amorphous Gd₇₀Ni₃₀*, Journal of applied physics 83.5 (1998): 2727-2734.
- [51] S. Y. Dan'kov, V. V. Ivchenko et al., *Magnetocaloric effect in GdAl₂ and Nd₂Fe₁₇*, Advances in Cryogenic Engineering Materials. Springer US, 2000. 397-404.
- [52] M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin et al., *Anomalously high entropy change in FeRh alloy*, Journal of applied physics 79.3 (1996): 1689-1695.
- [53] V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr., *Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂)*, Physical review letters 78.23 (1997): 4494.
- [54] L. Morellon, C. Magen et al., *Magnetocaloric effect in Tb₅(Si_xGe_{1-x})₄*, Applied Physics Letters 79 (2001): 1318.
- [55] V. V. Ivchenko, V. K. Pecharsky et al., *Magneto-thermal properties of Dy₅(Si_xGe_{1-x})₄ alloys*, Advances in Cryogenic Engineering Materials. Springer US, 2000. 405-412.
- [56] H. Wada, and Y. Tanabe, *Giant magnetocaloric effect of MnAs_{1-x}Sb_x*, Applied Physics Letters 79.20 (2001): 3302-3304.
- [57] H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi et al., *Giant magnetocaloric effect of MnAs_{1-x}Sb_x in the vicinity of first-order magnetic transition*, Physica B: Condensed Matter 328.1 (2003): 114-116.
- [58] R. Zach, M. Guillot, and R. Fruchart, *The influence of high magnetic fields on the first order magneto-elastic transition in MnFe (P_{1-y}As_y) systems*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 89.1 (1990): 221-228.
- [59] M. Bacmann, J. L. Soubeyroux, R. Barrett, et al., *Magnetoelastic transition and antiferro-ferromagnetic ordering in the system MnFeP_{1-y}As_y*, Journal of magnetism and magnetic materials 134.1 (1994): 59-67.
- [60] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. et al., *Jet al*, Nature 415 (2002): 450.
- [61] A. Fujita, Y. Akamatsu, and K. Fukamichi, *Itinerant electron metamagnetic transition in La (FexSi_{1-x})₁₃ intermetallic compounds*, Journal of Applied Physics 85 (1999): 4756-4758.
- [62] F. X. Hu, B. G. Shen, J. R. Sun et al., *influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}*, Applied Physics Letters 78.23 (2001): 3675-3677.
- [63] Sears W.F., Salinger G. L, *Termodinamik, kinetik kuram ve istatistik termodinamik*, Litaratür yayınları, 2002 istanbul birinci basım (çeviri: Nuri Ünal).

- [64] H. Oesterreicher F. T Parker, *Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K*, J. Appl. Phys. 55, 4334 (1984); doi: 10.1063/1.333046.
- [65] A .M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*, Iop, Bristol and Philadelphia 2003.
- [66] Z. Gürlük, *The investigation of structural, magnetic and magnetocaloric properties of some heusler alloys*, Master's Thesis, Hacettepe Universty, Turkey, 2012.
- [67] C. Mutluca, *Experimental and theoretical investigation of magnetocaloric properties of Co_{1-x}TxMnSb (T= cu, cr) alloys*, Master Thesis, Ankara University, Turkey ,2012.
- [68] K. P. Belov, *Magnetic Transformations* 1961a (New York: Consultants Bureau).
- [69] P. Weiss, R. Forrer, *Magnetization of nickel and the magneto caloric effect*, Ann. Phys. (Paris), 5(1926)153-213.
- [70] A.E. Clark, E. Callen, *Cooling by Adiabatic Magnetizatio*, Phys. Rev. Lett., 23(1969)307-308.
- [71] A.M. Tishin, *Magnetocalorik Effect in Heavy Rare Earth Metals and their All*, PhD Thesis, Moscow State University, 1988.
- [72] S. Nikitin, *Magnetocaloric effect in heavy rare-earth metals*, Fiz. Met. Metalloved. 60.4 (1985): 689-694.
- [73] B R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, *A sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements*, J. Rev Sci Instrum, 68(1997)1818-1822.
- [74] P. Debye, *Einige Bemerkungen zur Magnetisierung beittiefer temperat* , Annalen der Physik, 81(1926)1154–60.
- [75] W.F. Giauque, *A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1⁰ absolute.*, J. Amer. Chem. Soc., 49(1927)1864–70.
- [76] W. F. Giauque, *Paramagnetism and the third law of thermo-dynamics. interpretation of the low-temperature magnetic susceptibility of gadolinium sulfate*, Journal of the American Chemical Society 49.8 (1927): 1870-1877.
- [77] W. Merida, J. Hall et. al., IESVic/Cryofuel Systems, University of Victoria (<http://www.mech.ubc.ca/FCH2/Publications/MagneticRefrigeration.pdf#se arch=%22W.%20Merida%2C%20J.%20Hall%22>).

- [78] W.A. Steyert, *Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature*, J. Appl. Phys., 49(3)(1978)1216–1226.
- [79] 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.
- [80] W. A. Steyert, *Rotating Carnot-cycle magnetic refrigerators for use near 2* Journal of Applied Physics 49.3 (1978): 1227-1231.
- [81] L.D. Kirol, M.W. Dacus, *Rotary recuperative magnetic heat pump*, Adv. Cryog. Eng.,33(1987)757–765.
- [82] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V.K. Pecharsky, et al., *Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator*, Adv. Cryog. Eng., 43(1998)1759–1766.
- [83] K.A.Gschneidner, V.K. Pecharsky, Proc. Domatechnica Applience Eng. Conf. (7-9 March 2001) 170.
- [84] Z.B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen ve Y.W. Du, *Magnetic entropy change in $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ perovskites*, Solid Stat. Com., 105(2)(1998)89-92.
- [85] J. L. Hall, and J. A. Barclay, *Analyzing Magnetic Refrigeration Efficiency: A Rotary AMR—Reverse Brayton Case Study*, Advances in cryogenic engineering. Springer US, 1998. 1719-1728.
- [86] C.B. Zimm, A. Sternberg, A.G. Jastrab et al., *Rotating bed magnetic refrigeration apparatus*, US Patent No. 6,526,759, 4 March, 2003.
- [87] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky ve A.O. Tsokol, *Recent developments in magnetocaloric materials*, Rep. Prog. Phys., 68(2005)1479-1539.
- [88] S.Aksoy, *The Investigation of Structural and Magnetic Properties of $Gd_{5}Si_{2-y}Ge_{2-y}Ga_{2y}$ Alloy*, Ankara University, Turkey 2006.
- [89] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky, *Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects*, International journal of refrigeration 31 (2008) 945–961.
- [90] E. Gedik, M Kahveci et al., *Magnetic refrigeration technology applications on nearroom Temperature*, 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS'09), May 13-15, 2009, Karabuk, Turkey.
- [91] B. Yu , M. Liu, P. W. Egolf , A. Kitanovski , *A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010*, International journal of refrigeration 33 (2010) 1029-1060.

- [92] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde, *The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012. 42:305–42.
- [93] S. Huang, D. Wang, Z. Han, *Magnetic and magnetocaloric properties of quenched $Hf_{1-x}Ta_xFe_2$ materials*, *Journal of Alloys and Compounds* 394 (2005) 80–82.
- [94] Fa Xiang Qin and Hua-Xin Peng, *Magnetocaloric effect of amorphous materials based on heavy rare earth elements*, *Advanced Composite Centre for Innovation and Science (ACCIS), Department of Aerospace Engineering, University of Bristol, University Walk, Bristol, UK.*
- [95] M.E. Wood and W.H. Potter, *General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity*, *Cryogenics* 1985 Vol 25 December.
- [96] K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, *Magnetocaloric materials*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000. 30:387–429
- [97] B. Schwarz, N. Mattem et al., *Magnetic properties and magnetocaloric effect of rapidly quenched Gd–Co–Fe–Al alloys*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324.8 (2012): 1581-1587.
- [98] S.A. Sherif, D.Y. Goswami, E. K. Stefanakos, A. Steinfield, *Handbook Of Hydrogen Energy*, CRC Press, 1058 page, USA.
- [99] V. Provenzano, A. J. Shapiro and R. D. Shull, *Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $Gd_5Ge_2Si_2$ by the addition of iron*, *Magnetic Materials Group, NIST, 100 Bureau Drive, MS-8552, Gaithersburg, Maryland 20899, USA.*
- [100] T. Zhang, Y. Chen, and Y. Tang, *The magnetocaloric effect and hysteresis properties of melt-spun $Gd_5Si_{1.8}Ge_{1.8}Sn_{0.4}$ alloy*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5778–5784.
- [101] M. Huong Phan, S. Cho Yu, *Review of the magnetocaloric effect in manganite materials*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2007) 325–340.
- [102] S. Lin, B.S. Wang, P. Tong et al., *Magnetism and large reversible room-temperature magnetocaloric properties of antiperovskite compounds $ZnC_{1-x}N_xFe_{3-2x}Mn_{2x}$ ($0 < x < 1$)*, *Journal of Alloys and Compounds* 572 (2013) 145–149.
- [103] A. Magnus G. Carvalho, J. C. G. Tedesco, *Large magnetocaloric effect and refrigerant capacity near room temperature in as-cast $Gd_5Ge_2Si_{2-x}Sn_x$ compounds*, *Appl. Phys. Lett.* 102, 192410 (2013); doi: 10.1063/1.480697.
- [104] R. Szymczak, R. Kolano, A. Kolano et al., *Giant magnetocaloric effect in manganites*, *Acta Physica Polonica A* Vol. 117 (2010).

- [105] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability*, *Intermetallics* 12 (2004) 713–720.
- [106] J. Hafner, *Charge-density analysis of bonding in Laves phases*, *J. Phys. F: Met. Phys.* 15 (1985) 1879-1893. Printed in Great Britain.
- [107] X.Y. Yan, X.Q. Chen, A. Grytsiv, P. Rogl, R. Podloucky, H. Schmidt, G. Giester, X. Y. Ding, *On the ternary Laves phases $Ti(Mn_{1-x}Al_x)_2$ with $MgZn_2$ -type*, *Intermetallics* 16 (2008) 16-26.
- [108] W. Martin, *Concise encyclopedia of the structure of materials*, first edition 2007 Amsterdam Netherlands.
- [109] W. Baumann, *Phase -Transformation Kinetics of $TiCr_2$ Laves Phases*, Dissertation, an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 226, 2010.
- [110] O. V. M'yakush, R. V. Denys, I. V. Koval'chukl, Yu. V. Verbovyts'kyi, I. Yu. Zavalii, and B. Ya. Kotur, *Hydrogenation Of The Laves Phases Of $Gd(Mn, Al)_2$ $Tb(mn, Al)_2$, And $Tb(Fe, Al)_2$ Compounds*, *Materials Science*, Vol. 39, No. 6, 2003.
- [111] J. Cwik, T. Palewski, K. Nenkov, *Magnetic properties and magnetocaloric effect in $Dy_{1-x}Sc_xNi_2$ solid solutions*, *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 626–630.
- [112] Y. Liu, W.C. Hu, D.J. Li, X.Q. Zeng, C.S.Xu, X.J. Yang, *First principles investigation of structural and electronic properties of $MgCu_2$ Laves phase under pressure*, *Intermetallics* 31 (2012) 257-263
- [113] Q. Y. Dong, B. G. Shen, J. Chen, J. Shen, H. W. Zhang, and J. R. Sun, *Magnetic entropy change and refrigerant capacity in $GdFeAl$ compound*, *Journal Of Applied Physics* 105, 07A305 (2009).
- [114] V. K. Pecharsky and Karl A. Gschneidner Jr, *Magnetocaloric Materials*, Iowa State University, Ames, IA, USA, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. Edited by Helmut Kronmuller and Stuart Parkin, Volume 4, Novel Materials, 2007.
- [115] D.K. Xiong, D. Li, W.J. Ren, J. Li, W. Liu, Z. D. Zhang, *The influence of boron atoms on the magnetocaloric effect of Laves compounds $Gd(Fe, Al)_2$* , *Journal of Alloys and Compounds* 413 (2006) 7–10.
- [116] P. W. Egolf, A. Kitanovski, D. Vuarnoz, M. Diebold, C. Besson, *An introduction to magnetic refrigeration*, University of Applied Sciences of Western Switzerland Institute of Thermal Sciences, Institute of Energy and Electrical Systems CH 1401 Yverdonles Bains, Switzerland.
- [117] J. B. Friauf, *Phys. Ret.*, 29 35 (1927).

- [118] F. Laves **F**, H. Witte , *Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltech.* **14** 645-1936
Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltech. **15** 840.
- [119] S. Samson, *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*, pages 65–106, Plenum Press 1969.
- [120] Y. Komura and Y. Kitano, 1977 *Acta Crystallogr. B* **33** 2496.
- [121] A. Kerkau, *Disorder in Laves Phases*, , Phd Thesis, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, 2013.
- [122] M. Denkinger, H. Mehrer, *Diffusion in the C15-type intermetallic Laves phase NbCo₂*, Philosophical Magazine A, 2000, VOL. 80, NO. 5, 1245-1263.
- [123] R. Sato, *Selected Properties of Novel Hydrides Synthesized from R7Rh3 (R==Ho, Y, Dy, Tb and Er) and Several Transition Metal based Intermetallic Compounds*, 2010, Warsaw, Poland.
- [124] J. M. Aufrecht, *Phase Transformations of the NbCr₂ and HfCr₂ Laves Phases*, Dissertation an der Universität Stuttgart Bericht Nr. 231, 2010.
- [125] MgNi₂ kristal structure (2015). <http://som.web.cmu.edu/structures/S034-MgNi2.html> (on-line access on 20 Feb, 2015).
- [126] MgNi₂ kristal structure (2015). [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:C15-MgCu2\(1\).jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:C15-MgCu2(1).jpg) (on-line access on 12 Feb, 2015).
- [127] MgZn₂ kristal structure (2015). http://en.wikipedia.org/wiki/Laves_phase (on-line access on 12 Feb, 2015).
- [128] M. Meng Wu , L. Wen, *First-principles study of elastic and electronic properties of MgZn₂ and ScZn₂ phases in Mg–Sc–Zn alloy*, Journal of Alloys and Compounds 506 (2010) 412–417.
- [129] Y. Yamada, M. Masuda, S. Ishitani, T. Nakamura, *Magnetic properties of C14 laves phase Ti(Fe_{1-x}V_x)₂ and Ti(Fe_{1-x}Cr_x)₂ with x<5*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 265 (2003) 321–330.
- [130] Y. Yamada, H. Nakamura, Y. Kitaoka, et al., *NMR study of weak antiferromagnetism in NbFe₂*, Journal of the Physical Society of Japan 59.8 (1990): 2976-2985.
- [131] J. Cwik, T. Palewski K. Nenkov , J. Lyubina ,J. Klamut, *Magnetic and Magnetocaloric Properties of Laves Phase Dy_{1-x}Gdx(Co_{1-x}Nix)₂ Solid Solutions*, J Low Temp Phys (2010) 159: 37–41.

- [132] J . Cwik, T. Palewski K. Nenkov et al., *Magnetic properties and magnetocaloric effect in $(Dy_{0.6}Er_{0.4})_{1-x}Gd_xCo_2$ multicomponent compounds*, Journal of Physics: Conference Series. Vol. 303. No. 1. IOP Publishing, 2011.
- [133] Z. Gu, B. Zhou, J. Lic, W. Ao, G. Cheng, J. Zhao, *Magnetocaloric effect of $GdCo_{2-x}Al_x$ compounds*, Solid State Communications 141 (2007) 548–550.
- [134] Z. Han , Bin Qian ,Q. Tao a, J. Wang, P. Zhang , R. Cui , X. Jiang, *Effect of Mn substitution on the phase transition and magnetocaloric effect in $Dy(Co_{1-x}Mn_x)_2$ alloys*, Journal of Alloys and Compounds 550 (2013) 496–500.
- [135] D. Wang , H. Liu, S. Tang, Se. Yang, S. Huang, Y. Du, *Magnetic properties and magnetocaloric effects in $(GdxDy_{1-x})Co_2$ compounds*, Physics Letters A 297 (2002) 247–252.
- [136] V. S. R. de Sousa, A. Magnus G. Carvalho, E. J. R. Plaza, B. P. Alho, J. C. G. Tedesco, A. A. Coelho, N.A. de Oliveira , P. J. Von Ranke, *Investigation on the magneto caloric effect in $(Gd,Pr)Al_2$ solid solutions*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 794–798.
- [137] D. K. Xiong, D. Li, W. Liu, Z. D. Zhang, *Magnetocaloric effect of $Gd(Fe_{x}Al_{1-x})_2$ compounds*, Physica B 369 (2005) 273–277.
- [138] K. Gu, J. Li , W. Ao, Y. Jian, J. Tang, *The magnetocaloric effect in $(Dy,Tb)Co_2$ alloys*,Journal of Alloys and Compounds 441 (2007) 39–42.
- [139] J. C Wik , T.Palewski , K.Nenkov , J.Warchulska , J.Klamut, *Magnetic and magnetocaloric properties of $Gd_{1-x}Sc_xNi_2$ solid solutions*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 677–682.
- [140] H. Liu, D.i Wang, S. Tang, Q. Cao, T. Tang, B. Gu, Y.Du, *the magnetocaloric effect and magnetic phase transitions in $Dy(Co Al)$ compounds*, Journal of Alloys and Compounds 346 (2002) 314–319.
- [141] O. M'yakush, Y. Verbovyts'kyi, I. Saldan, I. Koval'chuk, I. Zavalii, and B. Kotur, *Synthesis and determination of the crystal structure of hydrides of er $(m, v)_2$, where $m = fe$ or co , compounds*, Materials Science, Vol. 40, No. 6, 2004.
- [142] M Balli, D. Fruchart and D Gignoux, *Effect of Ni substitution on the magnetic and magnetocaloric properties of the $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ Laves phase*, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 7601–7605.
- [143] Z.Han, Z. Hua, D.Wang_, C. Zhang, B .Gu, Y. Du, *Magnetic properties and magnetocaloric effect in $Dy(Co_{1-x}Fe_x)_2$ alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 302 (2006) 109–112.

- [144] X. B. Liu and Z. Altounian, *Magnetocaloric effect in Co-rich Er(Co_{1-x}Fe_x)₂ Laves phase*, Journal OF Applied Physics 103, 07B304 (2008).
- [145] N. K. Singh, K. G. Suresh, *Correlation between magnetism and magnetocaloric effect in RCo₂-based Laves phase compounds*, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai- 400076, India.
- [146] Tils, P. M. Leowenhaupt, K. Buschow et al. *Exchange fields in Gd-Fe intermetallics studied by inelastic neutron scattering*, Journal of magnetism and magnetic materials 210.1 (2000): 196-202.
- [147] S. C. Madireddi, *Role of extrinsic factors in utilizing the Giant Magnetocaloric Effect on materials: Frequency and time dependence*, Phd Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa, 2010.
- [148] J.Y. Zhang, J. Luo, J.B. Li, J.K. Liang, Y.C. Wana, L.N. Ji, Y.H. Liu, G.H. Rao, *Magnetocaloric effect of Gd(Co_{1-x}Mn_x)₂ compounds*, Solid State Communications 143 (2007) 541–544
- [149] L. Li, K. Nishimura, D. Tamei, K.Mori, *Structure, transport properties and the magnetocaloric effect in Gd(Co_{1-x}Ni_x)₂ pseudobinary compounds*, Solid State Communications 145 (2008) 427–431
- [150] M. Klimczak, E. Talik, *Magnetocaloric effect of GdTX (T = Mn, Fe, Ni, Pd, X=Al, In)and GdFe₆Al₆ ternary compounds*, Journal of Physics: Conference Series 200 (2010) 092009..
- [151] D. Jianqiu, Z. Jinming, Y. Jialin, Z. Yinghong, W. Richu, *Magnetocaloric Effect of Alloys Gd(Al_{1-x}Co_x)₂*, Journal OF Rare Earths 25 (2007) 783 – 7864.
- [152] J. Q. Deng, J. L. Yan, J. L. Huang et al., *The influence of Co substitution on the magnetocaloric effect of Gd(Al,Fe)₂*, Phys. Scr. 75 (2007) 604–607.
- [153] K.Gu, J. Li et al., *The magnetocaloric effect in (Dy,Tb)Co₂ alloys*, Journal of Alloys and Compounds 441 (2007) 39–42.
- [154] E. Yüzüak, *The investigation of jmulti layer film of structural, electrical and magnetic properties and applied to spintronic*, Phd Thesis, Ankara University, Turkey, 2013
- [155] G. Wang, *Magnetic and Calorimetric Study of the Magnetocaloric Effect in Intermetallics Exhibiting First-order Magnetostructural Transitions*, Phd Thesis, Zaragoza University, Spain, 2012.
- [156] Z. Sheng Nong, J. Chuan Zhu, Y. Cao et al., *A first-principles study on the structural, elastic and electronic properties of the C14 Laves phase compounds TiX₂ (X=Cr,Mn,Fe)*, PhysicaB419(2013)11–18
- [157] V.K. Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr., J. Appl. Phys.86 (1999) 565.

ÖZGEÇMİŞ

Adı : Ercan

Soyadı : Orhan

Doğum Yeri Ve Tarihi : Akçadağ/08.11.1981

Adres : Koyunoğlu Mah. Hacıevliya Sok. Özlem Apt. No:13/5
Yeşilyurt /Malatya

E-Posta : ercanorhan922@hotmail.com

Lisans : İnönü Üni. Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü