

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**$Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}T_{2x}$  (T=Fe, Mn) ALAŞIMLARININ YAPISAL VE MANYETİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ercüment YÜZÜAK**

**FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2008**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>T<sub>2x</sub> (T=Fe, Mn) ALAŞIMLARININ YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ercüment YÜZÜAK

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

Bu tez çalışmasında, büyük manyetik entropi değişimi gösteren Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımına Fe ve Mn katkılanması ile faz geçişinin, Curie sıcaklığının ve manyetik entropi değişiminin üzerine etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>T<sub>2x</sub> (T=Fe, Mn; 2x=0, 0.005, 0.008, ve 0.1) alaşımları elde edilmiştir. Bütün alaşımlar, alaşımları oluşturan saf elementlerin argon atmosferi altında ark ergitme fırınında, su soğutmalı bakır pota kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen alaşımların kristal yapılarını tespit etmek için X-ışını toz kırınım deneyleri Cu hedefli Rigaku Dmax 2200 toz kırınım metresi ile yapılmıştır. Manyetik özellikleri belirlenmek için, Quantum Design PPMS kullanılmıştır.

X-ışını toz kırınım deneylerine göre, bütün alaşımların oda sıcaklığında monoklinik yapıda (uzay grubu: *P112<sub>1</sub>/a*) kristallendiği tespit edilmiştir. Ayrıca, bütün alaşımlarda az miktarda yabancı faz (ortorombik, uzay grubu: *Pnma*) tespit edilmiştir. Si ve Ge yerine Fe girdikçe, birim hücre parametrelerinde hafif azalma gözlenmiştir. Buna karşın, Si ve Ge yerine Mn girdikçe birim hücre parametrelerinde daha çok azalma gözlenmiştir.

Mıknatıslanma ölçümlerine göre, Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımında birinci dereceden bir faz geçişi gözlenmiştir. Si ve Ge yerine Mn girdiğinde birinci derece faz geçişi gözlenmesine rağmen Fe girdiğinde ikinci derece faz geçişi gözlenmiştir. Manyetik soğutma teknolojinde histerisis gözlenmeyen malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Fe katkılanmasıyla histerisis kaybının gözlenmemesi bu alaşımları önemli kılmaktadır. Mn katkılanması ile Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımlarında bugüne kadar gözlemlenen en yüksek manyetokalorik etki elde edilmiştir.

**Haziran 2008, 70 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Manyetokalorik Etki, Manyetik Entropi Değişimi, Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, Manyetik Soğutma

## ABSTRACT

Master Thesis

### THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}T_{2x}$ (T=Fe, Mn) ALLOYS

Ercüment YÜZÜAK

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Engineering Physics

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

In this work, we have investigated the influence of Fe and Mn doping on  $Tb_5Si_2Ge_2$  material that shows giant magnetic entropy change near the phase transition, Curie temperature and magnetic entropy change.

On this context we have produced the  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}T_{2x}$  (T=Fe, Mn;  $2x=0, 0.005, 0.008,$  and  $0.1$ ) compounds. All the compounds are produced from pure elements under argon atmosphere with water cooled copper crucible. The crystal structures of compounds are analyzed by using Rigaku Dmax 2200 with Cu target diffractometer. Magnetic properties are determined by using Quantum Design PPMS system.

According to x-ray diffraction experiments, all compounds have monoclinic structure (space group:  $P112_1/a$ ) at room temperature. In addition, a small amount of minor orthorhombic phase (space group  $Pnma$ ) is also observed. Fe substitution for Si and Ge causes a little reduction on unit cell parameters. However Mn doping instead of Si and Ge causes the more reduction on unit cell parameters. Magnetization experiment shows  $Tb_5Si_2Ge_2$  has first order phase transition. Mn doped samples show first order phase transition but Fe doped samples show second order phase transition. In magnetic refrigeration technology it is needed to have hysteresis free materials. Fe doped samples have significant hysteresis losses so this feature makes this compounds important. Moreover Mn doped samples show the maximum magnetocaloric effect value for  $Tb_5Si_2Ge_2$  family.

**June 2008, 70 pages**

**Key Words:** Magnetocaloric Effect, Magnetic Entropy Change,  $Tb_5Si_2Ge_2$ , Magnetic Cooling

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, bana olan güvenini kaybetmeden, araştırmalarımın her aşamasında öneri ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Yalçın ELERMAN'a;

Birlikte çalışmaktan son derece büyük zevk aldığım, görüş ve deneyimleriyle bana yeni ufuklar açan, hocam Sayın Prof. Dr. Atila YÜCEL'e;

Grup arkadaşlarım; Yrd. Doç. Dr. İlker DİNÇER, Yrd. Doç. Dr. Öznur ÇAKIR, Dr. Barış EMRE, Seda AKSOY ve Semih ENER'e verdikleri destek için teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında benim yanımda olan, sevgili aileme; en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ercüment YÜZÜAK  
Ankara, Haziran 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Manyetizma.....	5
2.1.1 Paramanyetizma-diamanyetizma.....	6
2.1.2 Ferromanyetizma.....	9
2.2 Manyetokalorik Etki (MKE).....	10
2.2.1 Manyetik entropi.....	10
2.3 Birinci ve İkinci Dereceden Faz Geçişleri.....	16
2.3.1 Faz geçişlerinin sınıflandırması.....	16
2.3.2 Birinci dereceden faz geçişleri.....	16
2.3.3 İkinci dereceden faz geçişleri: Paramanyetik (PM) ↔ Ferromanyetik (FM).....	18
2.3.4 Faz geçişlerinin özellikleri.....	21
2.3.5 İkinci dereceden faz geçişi ve normal manyetokalorik etki.....	22
2.3.6 Birinci dereceden faz geçişleri ve üstün manyetokalorik etki.....	23
2.4 Manyetik Faz Geçişlerinin Landau Teorisi ile Açıklanması.....	26
2.5 Manyetokalorik Etkinin Ölçüm Teknikleri.....	27
2.5.1 Doğrudan ölçüm.....	27
2.5.2 Dolaylı ölçüm yöntemleri.....	27
2.6 Manyetik Soğutma.....	28
2.7 R <sub>5</sub> Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> Sistemleri.....	30
2.7.1 Gd <sub>5</sub> (Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> ) <sub>4</sub> alaşımları.....	31
2.7.2 Nd <sub>5</sub> (Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> ) <sub>4</sub> alaşımları.....	32
2.7.3 Ce <sub>5</sub> (Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> ) <sub>4</sub> alaşımları.....	33
2.7.4 Pr <sub>5</sub> (Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> ) <sub>4</sub> alaşımları.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1 Alaşımların Hazırlanması.....	36
3.2 Alaşımların Karakterizasyonu.....	37
3.2.1 X-Işını toz kırınım ölçümleri.....	37
3.3 Miknatıslanma Ölçümleri.....	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	41
4.1 Yapısal Özellikler.....	41
4.1.1 Tb <sub>5</sub> Si <sub>2-x</sub> Ge <sub>2-x</sub> Fe <sub>2x</sub> alaşımlarının yapısal özellikleri.....	43
4.1.2 Tb <sub>5</sub> Si <sub>2-x</sub> Ge <sub>2-x</sub> Mn <sub>2x</sub> alaşımlarının yapısal özellikleri.....	45
4.2 Manyetik Özellikler.....	47
4.2.1 Terbiyum.....	47
4.2.2 Tb <sub>5</sub> Si <sub>2-x</sub> Ge <sub>2-x</sub> (2x=0) sistemi.....	48

4.2.3 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) sisteminin incelenmesi.....	52
4.2.4 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) sisteminin incelenmesi.....	57
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	63
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	70

## SİMGELER DİZİNİ

$G_k$	Katı Metalin Serbest Enerjisi
$G_s$	Sıvı Metalin Serbest Enerjisi
$\Delta V$	Hacim Değişimi
$S$	Entropi
$R$	Gaz Sabiti
$T$	Geçiş Elementi
$P$	Paramanyetik
AFM	Antiferromanyetik
AMR	Aktif Manyetik Rejeneratör
COP	Performans Katsayısı
FM	Ferromanyetik
MKE	Manyetokalorik Etki
PM	Paramanyetik
RCP	Bağıl Soğutma Gücü
RE	Nadir Toprak Elementi
$T_c$	Curie Sıcaklığı
$q$	Soğutma Gücü
$\Delta S_M$	Eşsıl Manyetik Entropi Değişimi
$\Delta T_{ad}$	Adyabatik Sıcaklık Değişimi
$T_e$	Erime Sıcaklığı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 $Tb_5Si_{4-x}Ge_x$ alaşımının faz diyagramı.....	3
Şekil 2.1 B/T' ye bağlı manyetik moment eğrileri.....	9
Şekil 2.2 Entropinin sıcaklıkla değişim eğrisi.....	11
Şekil 2.3 Saf bir metalin çok yavaş soğutma hızıyla katılaştırma eğrisi.....	16
Şekil 2.4 Katı $\leftrightarrow$ sıvı faz geçişi sırasında serbest enerji – sıcaklık eğrileri.....	17
Şekil 2.5 Birinci dereceden faz geçişleri sırasında; a. Gibbs Fonksiyonu, b. Entropi, c. Hacim, d. Isı sığasının değişim eğrileri.....	21
Şekil 2.6 Birinci dereceden faz geçiş sıcaklığı yakınlarındaki bir manyetik sistemin, değişik manyetik alanlar altındaki entropi - sıcaklık grafiği.....	23
Şekil 2.7 $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ alaşımlarının Ge katkılanmasına bağlı faz diyagramı.....	32
Şekil 2.8 $Ce_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ alaşımlarının Ge katkılanmasına bağlı faz diyagramı.....	34
Şekil 2.9 $Pr_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ alaşımlarının Ge katkılanmasına bağlı faz diyagramı.....	35
Şekil 3.1 a. Ark fırını, b. Kutu tipli tavlama fırını.....	37
Şekil 3.2 X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı.....	38
Şekil 3.3 Rigaku D-max 2200 marka x-ışını cihazı ve gonyometre.....	39
Şekil 3.4 Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS-Physical Property Measurement System).....	40
Şekil 4.1 $Tb_5(Si)_4$ ortorombik kristal fazının x-ışını kırınım deseni.....	41
Şekil 4.2 $Tb(Ge)$ ortorombik kristal fazının x-ışını kırınım deseni.....	42
Şekil 4.3 $Tb_5(Si)_3$ hekzagonal kristal fazının x-ışını kırınım deseni.....	42
Şekil 4.4 $Tb_5Si_2Ge_2$ monoklinik kristal fazının x-ışını kırınım deseni.....	43
Şekil 4.5 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ alaşımlarının x-ışını desenleri.....	44
Şekil 4.6 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ alaşımlarının x-ışını desenleri.....	46
Şekil 4.7 Terbiyum elementine ait sıcaklığa bağlı manyetik alınganlığın tersi eğrisi..	48
Şekil 4.8 $Tb_5Si_2Ge_2$ alaşımı için sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçüm eğrileri.....	49
Şekil 4.9 $Tb_5Si_2Ge_2$ alaşımı için; alana bağlı mıknatıslanma ölçüm eğrileri.....	50
Şekil 4.10 $Tb_5Si_2Ge_2$ alaşımı için; M/H 'a bağlı mıknatıslanmanın karesi eğrileri (Arrot çizitleri).....	50
Şekil 4.11 $Tb_5Si_2Ge_2$ alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi eğrileri...	51
Şekil 4.12 $Tb_5Si_2Ge_2$ alaşımının manyetik histerisis kaybı eğrisi.....	51



Şekil 4.13 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri.....	53
Şekil 4.14 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların için; alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri.....	54
Şekil 4.15 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların için; M/H 'a bağlı mıknatıslanmanın karesi eğrisi, Arrot çizitleri.....	55
Şekil 4.16 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrileri.....	56
Şekil 4.17 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların manyetik histerisis kayıp eğrileri.....	56
Şekil 4.18 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri.....	59
Şekil 4.19 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların için; alana bağlı mıknatıslanma eğrileri.....	60
Şekil 4.20 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_x$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların için; M/H 'a bağlı mıknatıslanmanın karesi eğrisi, Arrot çizitleri.....	60
Şekil 4.21 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrileri.....	61
Şekil 5.1 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ alaşımında birim hücre hacminin, Tb-Si(Ge)/Si(Ge)-Tb manyetik etkileşme yolunun, eş ısıl manyetik entropi değişiminin, Fe miktarı ile değişim eğrileri.....	65
Şekil 5.2 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ alaşımında birim hücre hacminin, Tb-Si(Ge)/Si(Ge)-Tb manyetik etkileşme yolunun, eş ısıl manyetik entropi değişiminin, Mn miktarı ile değişim eğrileri.....	66

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ alaşımlarının birim hücre parametreleri ve hacmi	.....45
Çizelge 4.2 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ alaşımlarının birim hücre parametreleri ve hacmi	.....47
Çizelge4.3 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}$ ( $2x = 0$ ) alaşımına ait Paramanyetik Curie sıcaklıkları, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklığı, Curie sıcaklığı, en büyük eş ısıl manyetik entropi değişimi, soğutma gücü, etkin soğutma güç değerleri	.....52
Çizelge 4.4 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarına ait Paramanyetik Curie sıcaklıkları, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklıkları, Curie sıcaklıkları, en büyük eş ısıl manyetik entropi değişimi, soğutma gücü, etkin soğutma gücü değerleri	.....57
Çizelge 4.5 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarına ait Paramanyetik Curie sıcaklıkları, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklıkları, Curie sıcaklıkları, en büyük eş ısıl manyetik entropi değişimi, soğutma gücü, etkin soğutma gücü değerleri	.....62

## 1. GİRİŞ

Manyetokalorik etki, manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulanması ile manyetik malzemenin ısınması ya da soğuması ile kendisini gösterir. İnsanoğlunun soğutma gereksinimleri sonucunda, soğutma teknolojisi özellikle son yıllarda hızla gelişmiş ve manyetik soğutmanın alternatif bir soğutma teknolojisi olması nedeni ile, manyetokalorik etki (MKE) gösteren malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar önemli ölçüde artmıştır. Son yıllarda giderek artan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar ile MKE ve bileşenleri, önemli bir yüksek teknoloji ürünü haline gelmişlerdir.

Son yıllarda dünya soğutma endüstrisinin Ar-Ge harcamalarının büyük bir kısmı, orta ve uzun vadede buhar sıkıştırırmalı sistemlerin yerine geçecek alternatif teknolojilerin geliştirilmesine harcanmaktadır. Alternatif soğutma teknolojileri aşağıdaki özellikleri taşımaktadır:

- 1) Mümkün olduğu kadar az enerji tüketmeleri,
- 2) Çevre dostu olmaları,
- 3) Yüksek verime sahip olmaları,

Manyetik soğutma, hem çevre konusundaki endişeleri giderebilen, hem de az enerji tüketme özelliğini sağlayan yüksek verimli bir soğutma teknolojisidir.

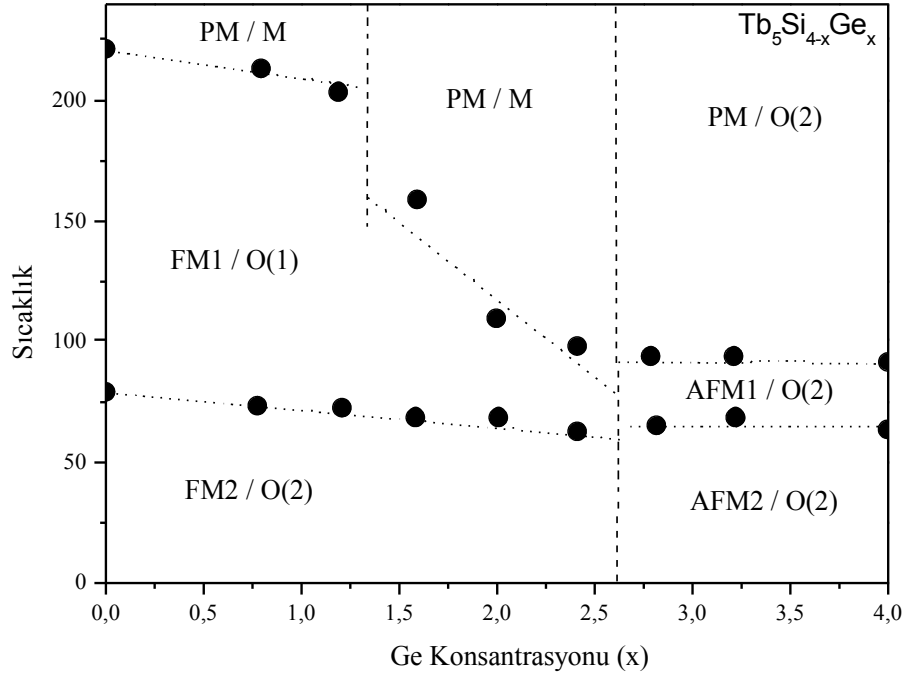
MKE, kısaca manyetik alan etkisi altında malzemenin sıcaklığının değişmesidir. Bu etki, ilk olarak 1881 yılında Warburg tarafından saf demirde gözlemlenmiştir. Warburg saf demirin manyetik alan altında ısındığını keşfetmiştir. Warburg'un saf demirde gözlemlendiği bu etkiden, günümüze kadar MKE ve uygulamalarıyla ilgili olarak bir çok araştırma yapılmıştır. 1905 yılında Langevin, paramanyetik demanyetizasyon değişiminin, tersinir sıcaklık değişime yol açtığını bulmuştur. Debye ve Giaque, bu tersinir sıcaklık değişimini paramanyetik tuzlarda ( $Gd_2SO_4 \cdot H_2O$ ) kullanarak, 1K'den daha düşük sıcaklıklara inebilmişlerdir.

MKE'de iki farklı yöntem kullanılır.

- 1 ) Eş ısıl manyetizasyon
- 2 ) Adyabatik demanyetizasyon

İlk durumda manyetik alan eş ısıl olarak sisteme uygulanır. Ortaya çıkan ısı, tersinir işlem içinde sistemden uzaklaştırılır. 2. aşamada ise toplam entropi sabit olmak koşulu ile manyetik alan kaldırılır. Bu olay şöyle açıklanabilmektedir. Manyetik alan kaldırıldığında, manyetik entropi artar, adyabatik proseslerde toplam entropi korunacağından, sistemi oluşturan diğer entropiler azalır ve bu azalma sonunda sistemin sıcaklığı azalmış olur. Teknolojinin endüstriyel kullanıma geçmesi ise Gd elementiyle yapılan deneyler ile hızlanmıştır. Bilindiği gibi saf Gd elementi oda sıcaklığı yakınlarında ferromanyetik özelliğinden paramanyetik faz geçişi ile bilinmektedir. Bu nedenle, oda sıcaklığı yakınlarında yapılan MKE deneyleri sonucunda bu malzemenin manyetik soğutmada kullanılması uygun bulunmuştur. Gd elementinin gösterdiği bu etki sayesinde, oda sıcaklığı yakınlarında geleneksel soğutma teknolojisinin yerine geçecek olan manyetik soğutma teknolojisinin kalbi olarak kullanılacak malzemeler üzerine yapılan deneyler hızla artmış ve alternatif soğutma teknolojilerinin gelişmesi hız kazanmıştır.

Buradan yola çıkarak çalışmalar, manyetik yük yoğunluğu fazla olan elementler (Gd, Tb, Fe, Mn ) ve bunların alaşımları üzerine yoğunlaşmıştır. Manyetik yük yoğunlukları fazla olan bu elementlerde, manyetik faz geçişleri sırasında daha fazla ısı alacağı veya ısı vereceği düşünülmüştür. Gschneidner ve arkadaşları 1997 yılında, devasa MKE gösteren  $Gd_5Si_2Ge_2$  alaşımı üretmişlerdir (Gschneidner 1997).  $Gd_5Si_2Ge_2$  alaşımı oda sıcaklığı yakınlarında 1. dereceden hem yapısal hem de manyetik faz geçişi göstermektedir. Bunun sonucunda ortaya çıkan ısı miktarı saf Gd elementinden oldukça yüksektir.  $Gd_5Si_2Ge_2$  ortaya çıkmasından sonra bu alaşıma ve bu alaşımın türevleri olan diğer alaşımlara genel olarak  $RE_5X_4$  (RE: Nadir Yer Elementi, X: Si, Ge ) alaşımları denilmiştir. Diğer bir  $RE_5X_4$  sistemi ise  $Tb_5Si_2Ge_2$  dir. Bilindiği gibi Tb elementi, Gd elementinin komşusudur. Manyetik yük yoğunluğu Gd elementi gibi yüksektir.  $Tb^{+3}$  iyonunun, son yörüngesinde 8 elektron bulunmakta ( $4f^9 6s^2$ ) ve manyetik olarak temel durumu  $^7F_6$  düzeyindedir.



Şekil 1.1 Tb<sub>5</sub>Si<sub>4-x</sub>Ge<sub>x</sub> alaşımının faz diyagramı

(PM=Paramanyetik, FM= Ferromanyetik, AFM=Antiferromanyetik, M=Monoklinik, O(1)=Ortorombik1, O(2)=Ortorombik2)

Manyetokalorik özellik gösteren Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımın faz diyagramı Şekil 1.1’de verilmiştir (Ritter 2002). Net bir şekilde gözlemlendiği gibi, oda sıcaklığından azot sıvılaştırma düzeyine kadar monoklinik yapıda paramanyetik özellikler göstermektedir. Bu alaşım da oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda, 110 K civarlarında birinci dereceden yapısal ve manyetik faz geçişi ile büyük manyetik entropi değişimi gözlemlenmiştir. Bu bileşikler sıcaklık, manyetik alan ve basınç gibi dış etkiler sonucunda birinci dereceden faz geçişleri gösterirler. Bu uygulanan dış etkenlerle alaşım, PM monoklinik Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> tipi yapıdan, FM ortorombik Gd<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> tipi yapıya ya da AFM Sm<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> yapıdan, FM Gd<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> yapıya geçişler göstermektedir. Burada meydana gelen kristallografik düzlemlerdeki kayma ile alaşımın kristal yapısı değişmekte ve bunun sonucunda da büyük bir ısı açığa çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında,  $Tb_5Si_2Ge_2$  bileşiği ve bu bileşiğe az miktarlarda Mn ve Fe katkılarları ile, bu alaşımları yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikler incelenmiştir.  $Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımına yapılacak Mn ve Fe katkılarları ile, hem bu alaşımın manyetik soğutma özelliklerini artırmaya çalışılmış, hem de manyetik ve ısı histerisis kayıplarının en aza indirgenmesine çalışılmıştır. Bunun için, Ankara Üniversitesi, Manyetik Malzemeler Araştırma Grubunun laboratuvarında bulunan ark fırını kullanılarak,  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ve  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  alaşımları  $2x=0, 0,05, 0,08, 0,1$  değerlerinde hazırlanmıştır. X-ışını toz kırınım ölçümleri Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü Enstrümental Analiz Biriminde bulunan Rigaku D-2200 model x-ışını kırınım metresi kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık ve alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri, Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü Manyetik Malzemeler Araştırma Grubu'nun laboratuvarında bulunan Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System) kullanılarak yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Manyetizma

Demir gibi bazı malzemeler doğal olarak mıknatıs özelliği gösterir. İçinde demir ve diğer elementler olan bir karışımı ayırmanın en kolay yolu bu karışıma bir manyetik alan uygulamaktır. Karışıma manyetik alan uygulandığında, demir doğal bir mıknatıs olduğundan bir kuvvete maruz kalacaktır. Demir atomlarının bu özelliği, içindeki elektronların yapısı sonucu oluşmaktadır. Bir atomda her enerji seviyesinde en fazla 2 elektron bulunur ve bu elektronların spinleri zıt yönlüdür. Böylece her dönen elektron düşük kapasiteli bir mıknatıs gibi davranır. Çünkü her elektronun kendi etrafında dönmesinden kaynaklanan bir manyetik momenti vardır. Manyetik moment ise, maddenin manyetik özelliklerini belirler.

Mıknatıslanma (M), birim hacim başına manyetik moment olarak tanımlanır.

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (\text{SI}) \quad (2.1)$$

Birim hacim başına manyetik alınganlık  $\chi$  olarak gösterilir. Burada B makroskopik manyetik alan şiddetini gösterir.  $\chi$  manyetik alınganlığı, birim kütle başına veya mol başına tanımlanmaktadır. Eksi (-) manyetik alınganlığa sahip olan maddeler diamanyetik, artı (+) manyetik alınganlığa sahip olan maddeler paramanyetik yada ferromanyetikdir. Düzenlenmiş manyetik momentler ise ferromanyetik, antiferromanyetik manyetik maddeleri oluştururlar. Çekirdeğin manyetik momentleri, nükleer paramanyetizmayı oluştururlar. Çekirdeğin manyetik momentleri, elektronun manyetik momentlerinden  $10^{+3}$  katı büyüklüğündedir. Bunun nedeni, çekirdeğin içinde bulunan parçacıkların kütlelerinin, elektronların kütlelerinden çok daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

## 2.1 Paramanyetizma – Diamanyetizma

Manyetik momente sahip olmayan atomların oluşturdukları sistemlere diamanyetik maddeler denir. Bu durumda, katı etrafındaki elektronlar manyetik alan oluşturmazlar. Diamanyetik malzemelere dış manyetik alan uygulandığında, uygulanan manyetik alana zıt yönde manyetik alan oluşur.

Serbest bir elektronun manyetik momentinin 3 temel kaynağı vardır.

- Elektronun spini
- Elektronun çekirdek etrafındaki yörüngesel açılal momentumu
- Uygulanan manyetik alanla oluşan yörüngesel moment

Bunlardan ilk ikisi mıknatıslanmaya paramanyetik, üçüncüsü ise diamanyetik katkıda bulunur. Hidrojen atomunun 1s temel düzeyinde yörüngesel moment sıfırdır. Toplam manyetik momenti elektronun spini ile küçük bir diamanyetik moment oluşturur. Helyum'un 1s<sup>2</sup> düzeyinde ise yörünge ve spin manyetik momentleri sıfırdır. Manyetik momenti dış alanın oluşturduğu diamanyetik moment oluşturur. Herhangi bir atomun dolu olan elektron tabakalarında, yörünge ve spin momentleri sıfırdır. İletim elektronlarının etkisiyle normal bir metal diamanyetik özelliğe sahip olabilir. Bu diamanyetiklik elektronların çarpışmasından etkilenmez.

Atom ve iyonların diamanyetik özellikleri, Larmor teorimin uygulanmasıyla elde edilmektedir. Buna göre, bir manyetik alan içinde hareket eden bir yüklü parçacık “Larmor frekansı” ile dönme hareketi yapar.

$$\omega = \frac{eB}{2m} \text{ (SI)} \quad (2.2)$$



Çekirdek etrafında dönen elektronların hareketini incelersek, başlangıçta çekirdek etrafında elektron akımı sıfırdır. B dış manyetik alanın uygulanmasıyla çekirdek etrafında net bir elektron akımı oluşur. Bu akım manyetik momenti oluşturur. Bu manyetik moment ise uygulanan alanla zıt yönlüdür.

Meydana gelen akım:

$$I = (-Ze) \left( \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2m} \right) \quad (2.3)$$

Z, atom numarası olmak üzere tanımlanır.

Sıfırdan farklı manyetik momente sahip olan atomların oluşturdukları maddelere paramanyetik maddeler denir. Her atoma dışarıdan uygulanan manyetik alan tarafından aktarılan katkı, atomik manyetik momente eklenir. Makroskopik düzeyde gözlemlendiğimiz olaylar mikroskobik düzeyde aynen gözlemlenmeyebilir.

Metallerin manyetik özellikleri, band teorisinden giderek açıklanmaktadır. Metallerde, serbest elektronların konumlarının tam olarak belirlenememesi nedeni ile, atomik manyetik momentler, Bohr magnetonlarının toplamı olarak yazılmaktadır. Fe:  $2.2\mu_B$ , Ni:  $0.6\mu_B$ . Bir atomun açısal momentumunu  $\vec{j}\hbar$  gibi bir vektör ile tanımlarsak,  $J^2$ 'nin beklenen değeri  $j(j+1)\hbar^2$  olmaktadır. Bu açısal momentumun herhangi bir doğrultudaki izdüşümü  $m_j\hbar$  değerini almaktadır.  $m_j = -J, -J+1, \dots, +J-1, +J$  olmak üzere  $(2J+1)$  değer almaktadır. Manyetik moment vektörü  $\vec{\mu}$  ise,  $-\mu$ 'den  $+\mu$ 'ye sürekli değişen bir izdüşüme sahiptir. X' ye artı (+) katkıda bulunan elektronların paramanyetizması aşağıdaki malzemelerde gözlemlenmektedir.

- Toplam spini sıfırdan farklı atomlar, moleküller:  $(NO)_3$ , alkali halojenler, vb.
- İç tabakaları tam dolu olmayan serbest atom ve iyonlar: Geçiş elementleri ile aynı elektronik yapıya sahip atomlar,  $Mn^{+2}$ ,  $Gd^{+3}$  vb.

- Metaller.

Birim hacimde  $\mu$  manyetik momentine sahip  $N$  atomu bulunan bir sistem düşünelim. Dışarıdan  $B$  manyetik alanı uygulandığında,  $\mu$  manyetik momentini ile  $B$  manyetik alanın etkileşmesi sonucunda aşağıdaki etkileşme enerjisi oluşur.

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.4)$$

Böyle bir sistem için mıknatıslanma, Langevin denklemiyle verilmektedir.

$$M = N\mu L(x) \quad (2.5)$$

Burada  $L(x)$ , Langevin fonksiyonu olup,  $x = \mu B/k_B T$  dir.

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.6)$$

$x \ll 1$  için, zayıf alan veya yüksek sıcaklıklar için,

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (2.7)$$

verilmektedir.

İlk iki terimi alıp işlem yaparsak;

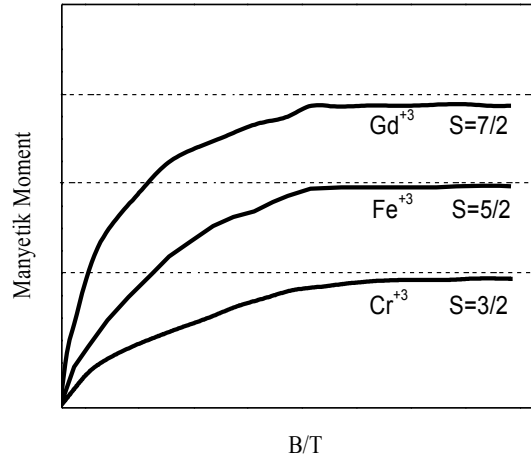
$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} \quad (2.8)$$

halini alır ve böylece mıknatıslanmanın değeri;

$$M \cong \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \quad (2.9)$$

olarak bulunur.

$C = \frac{N\mu^2}{3k_B}$ , Curie sabiti olup, bu bağlantıya Curie yasası denir. Curie yasası,  $\mu B \ll kT$  yaklaşımında geçerlidir. Düşük sıcaklıklarda manyetik momentlerin doyum miktatsızlanmaları şekil 2.1’de (Cullity 1972) gösterilmiştir.



Şekil 2.1 B/T 'ye bağlı manyetik moment eğrileri

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi,  $M_{\max} = 2S\mu_B$  olmaktadır.  $M = CB/T$  gerçekleşmekte olup, T’nin büyük değerleri için her eğride, miktatsızlanma bir doyma değerine ulaşmaktadır.

## 2.2 Ferromanyetizma

Bazı maddeler, doğal koşullar altında güçlü manyetik özellikler gösterirler. Yeryüzünde binlerce mineralden ‘Magnetite’ olarak bilinen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kendiliğinden manyetik özellik gösterir. Bunun dışında Fe, Ni ve Gd çok güçlü manyetik özelliklere sahiptir. Manyetik momentlerin daha iyi düzenlenebilmesi için ya daha yüksek dış manyetik alan uygulanmalı yada daha düşük sıcaklıklara inilmelidir. Buradan dışarıdan uygulanan manyetik alanın manyetik momentlerin düzenlenmesine yeterli olmadığı ortaya çıkmıştır (Chikazumi 1997). Weiss, demirin manyetik alan içinde davranışını ve

ferromanyetizmayı açıklamıştır. Weiss manyetik alanı katının toplam mıknatıslanma doğrultusunda uygulamıştır. Bu durumda, katının içindeki toplam alan  $H + \lambda M$ 'ye eşittir. Paramanyetizma ilgili Curie yasasını (denklem 2.9) buraya uygularsak;

$$\frac{M}{H + \lambda M} = \frac{C}{T} \quad (2.10)$$

Buradan,

$$\frac{M}{H} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.11)$$

Curie-Weiss yasası elde edilir. Burada,  $T_C$  Curie sıcaklığı adını alır.

## 2.2 Manyetokalorik Etki (MKE)

Manyetokalorik etki, eş entropi durumunda bulunan ferromanyetik bir malzemenin geçiş sıcaklığı yakınlarında manyetik alan uygulanması ile paramanyetik duruma geçmesi sonucunda gözlemlenen bir durumdur. Bu geçiş sırasında ferromanyetik bir malzemede bulunan elektronların spinleri düzenli yapıdan düzensiz yapıya geçerek sistemin düzensizliğini artırır.

Manyetokalorik etkinin mutlak büyüklüğü; adyabatik (eş entropi) sıcaklık değişimi ( $\Delta T_{ad}$ ) ya da eş ısıl manyetik entropi değişimi ( $\Delta S_M$ ) ile tanımlanabilmektedir.. Adyabatik durumda toplam entropi sabit kalacağı için, manyetik entropideki azalma, örgü entropisinde artışa neden olur. Örgü entropisindeki bu artışın sonucunda atomlar, daha büyük genlikli titreşimler yaparlar ve malzemenin sıcaklığında artış olur. Manyetik alan kaldırıldığı zaman ise, manyetik momentler eski düzensiz durumlarına geri dönerler. Örgü entropisinin azalması, malzemenin soğumasına neden olur.

### 3.2.1 Manyetik Entropi

Bir malzemenin sabit basınç altındaki toplam entropi değeri (S), sıcaklığa (T) ve manyetik alana (H) bağlıdır. Toplam entropiye katkı; çekirdek ( $S_N$ ), kristal elektrik alan

( $S_{CEF}$ ), örgü ( $S_F$ ), elektronik ( $S_E$ ) ve manyetik ( $S_M$ ) entropilerden gelmektedir. Şimdi en genel anlamda toplam entropiyi bu katkıların toplamı şeklinde yazalım;

$$S(T,p,H) = S_N(T,p,H) + S_{CEF}(T,p,H) + S_M(T,p,H) + S_F(T,p,H) + S_E(T,p,H) \quad (2.12)$$

Manyetik malzemenin çekirdeğinden gelen katkı ( $S_N$ ), 4 K ve altındaki sıcaklıklarda geçerli olduğu için bu terimi oda sıcaklığında ya da geçiş sıcaklığı civarında yok sayabiliriz. Manyetik entropi, manyetik alana bağlı iken, fonon ve elektronik entropi değerleri, belli durumlar dışında manyetik alandan bağımsızdır. Kristal alan etkileşimlerini fonon katkısı içinde düşünerek denkleminizi tekrar yazalım.

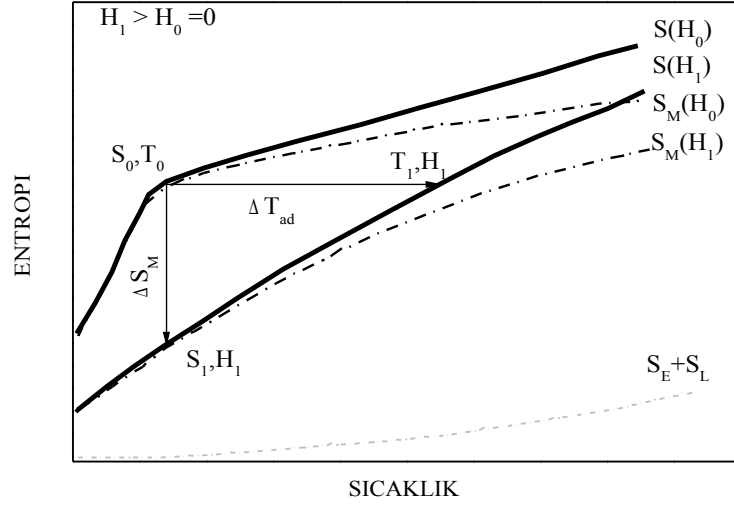
$$S(T,p,H) = S_M(T,p,H) + S_L(T,p,H) + S_E(T,p,H) \quad (2.13)$$

Şimdi bu kapalı fonksiyonun türevini alalım,

$$dS(T,p,H) = \left( \frac{\partial S(T,p,H)}{\partial T} \right)_{p,H} dT + \left( \frac{\partial S(T,p,H)}{\partial p} \right)_{T,H} dp + \left( \frac{\partial S(T,p,H)}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (2.14)$$

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta ( $dp=0$  ve  $dT=0$ ) toplam entropinin türevi, yalnızca manyetik alanın bir fonksiyonu olarak yazılır.

$$dS(T,p,H) = \left( \frac{\partial S_M(T,p,H)}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (2.15)$$



Şekil 2.2 Entropinin sıcaklıkla değişim eğrisi

Normal MKE şekil 2.2’deki eğri ile verilmektedir. Eş entropi durumunda, manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulandığı zaman manyetik entropi azalır, ancak toplam entropi değişmez.

$$S(T_0, H_0) = S(T_1, H_1) \quad (2.16)$$

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

$$\Delta S = S(T_0, H_0) - S(T_0, H_1) \quad (2.17)$$

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

$$\Delta S_M = S(T_0, H_0) - S(T_0, H_1) \quad (2.18)$$

Adyabatik sıcaklık değişimi,  $\Delta T_{ad}$  ve eşışıl manyetik entropi değişimi  $\Delta S_M$ , MKE'nin kendine özgü değerleridir. Her iki değer de, sıcaklığa (T) ve manyetik alan değişimine bağlıdır. Bu durumda; manyetik alanın uygulanması, manyetik dzenlenimi artırıyorsa yani, manyetik entropiyi azaltıyor ise,  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  artı ve  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  eksi değer alır. Manyetik alan uygulanması ile manyetik dzenlenim azalıyor ise,  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  eksi ve  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  artı değer alır.

Eş entropideki sıcaklık değişimi 2.15 denkleminin integrali

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_2}^{H_1} \left[ \left( \frac{T}{C(T, H)} \right) \right]_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.19)$$

ile bulunabilir.

Yukarıda tanımlanan manyetik entropi değişimi, MKE'nin genel prensiplerini anlatmakta olup, mikroskobik düzeyde geğelidirler. Şimdi de makroskobik ölçekte MKE'yi tanımlamaya çalışalım. Bunun için en iyi yöntem ortalama alan yaklaşımıdır. Bu yöntemde, istatistiksel fizik ve kuantum fiziğinden yararlanarak problemi çözmeye çalışacağız. Ortalama alan yaklaşımında (OAY) mıknatıslanma,

$$M = NM_J B_J \left[ \frac{M_J H}{k_B T} \right] \quad (2.20)$$

ile verilmektedir.

N, sistemdeki toplam atom sayısını,

$M_J = g_J \mu_B J$  mıknatıslanmayı,

J, toplam açısal momentumu,

$\mu_B$ , Bohr magnetonu,

$g_J$ , jromanyetik oranı, ve

$B_J(M_J H / k_B T)$  Brillouin fonksiyonunu göstermektedir.

Zayıf alan, yüksek sıcaklık yaklaşımında ( $k_B T \gg M_J H$ ) olduğunda, Curie yasasını tanımlamaktadır.

$$M = (C/T)/H \quad (2.21)$$

Burada  $C = N \mu_B^2 g_J^2 J(J+1) / 3k_B$  olup, Curie sabitidir.

OAY teorisinde, 2.9 daki mıknatıslanma denklemi paramanyetik bölgede Curie-Weiss yasasını verir.

$$M = (C/(T - T_C))/H \quad (2.22)$$

$T_C$ , Curie sıcaklığı olmak üzere,

$$T_C = \frac{NM_{\text{etk}}^2 \alpha}{3k_B} \quad (2.23)$$

$M_{\text{etk}} = g_J (J(J+1))^{1/2} \mu_B$ , bir atomun etkin manyetik momenti olup,  $\alpha$  ortalama alan sabitidir.

Manyetik entropi,  $S_M$ , manyetik bir malzemeyi tanımlarken en önemli parametredir.  $S_M$ , manyetik alanın, sıcaklığın ve diğer termodinamik parametrelerin değişmesiyle değişebilir.  $S_M$  ve  $\Delta S_M$  değerleri, manyetik etkileşimlerle ve MKE sonucuyla doğrudan ilgilidir. Maxwell denklemlerini kullanarak, istatistiksel serbest enerji fonksiyonunun yardımı ile (Smart 1966),

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[ \ln \frac{\sinh \left[ \frac{2J+1}{2J} x \right]}{\sinh \left( \frac{x}{2J} \right)} - x B_J(x) \right] \quad (2.24)$$

yazılabilir.



$x = \left[ \frac{M_J H}{k_B T} \right]$  olsun.  $x \ll 1$  olduğu durumda, 2.24 denklemi paramanyetik bir malzeme için çözümü daha uygun bir duruma gelir.

$$S_M(T, H) \approx Nk_B \left[ \ln(2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{CH^2}{T^2} \right] \quad (2.25)$$

2.24 denklemi basit bir ferromanyetik malzemenin Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda,

$$S_M(T, H) \approx Nk_B \left[ \ln(2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{CH^2}{(T - T_C)^2} \right] \quad (2.26)$$

ile verilir.

Tamamen düzensiz durumda ( $H=0, T \rightarrow \infty$ ), 2.24 denklemindeki ikinci terim sıfır olur ve bu durumda sistemin yerleşmiş manyetik momentlerinin ulaşacağı en büyük değer,

$$S_M(T, H) \approx Nk_B [\ln(2J + 1)] = R [\ln(2J + 1)] \quad (2.27)$$

olarak bulunur.

Burada R, evrensel gaz sabitidir. Bu değer, kuramsal olarak manyetik entropi değerinin tamamen düzensiz yapıdan, tamamen düzenli yapıya geçmesi sırasında ulaşacağı en büyük değerdir. Bu aradaki kayıp olan entropi değeri spin dalgalanmasından ve kristal elektrik alandan kaynaklanmaktadır (Gschneidner 1999).

Curie Weiss yasasını kullanarak, eş ısı manyetik entropi değişimi paramanyetik ve ferromanyetik bir malzeme için;

$$\Delta S_M \approx - \frac{1}{2} \frac{C \Delta (H^2)}{T^2} \quad (2.28)$$

$$\Delta S_M \approx -\frac{1}{2} \frac{C\Delta(H^2)}{T^2} \quad (2.29)$$

$\Delta(H^2) = H_2^2 - H_1^2$  olmak üzere verilir. 2.28 ve 2.29 denklemlerindeki değerler, eş ısı manyetik entropi değerinin ulaşacağı en büyük değerlerdir. Paramanyetik malzeme bu doruk değere 0 K'de, ferromanyetik bir malzeme ise,  $T_c$  yakınlarında ulaşabilmektedir. Paramanyetik bir sistemde, ısı sığasına fonon katkısı 0 K' de ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

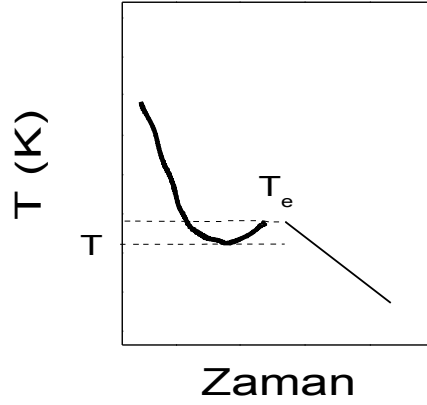
## 2.3 Birinci ve İkinci Dereceden Faz Geçişleri

### 2.3.1 Faz geçişlerinin sınıflandırması

Faz geçişleri, farklı şekilde tanımlanabilir fiziksel niceliklerdir. Ehrenfest 1933 yılında, serbest enerji fonksiyonun türevinin süreksiz olduğu durumlar için bir sınıflandırma gerçekleştirmiştir (Ehrenfest 1933). Eğer faz geçişleri atomlar arasındaki difüzyonlardan veya difüzyon olmayan durumlardan meydana geliyorsa, bu teori her iki durumu açıklamak için kullanılır. Bir malzemenin faz 1 durumundan faz 2 durumuna geçişi sırasında, termodinamik değişkeni olan G potansiyelinin sürekli bir fonksiyonu olduğunu varsayalım. Bu durumda G potansiyeli, birinci dereceden türevi (S, Entropi) eğer süreksiz bir fonksiyon ise, bu geçiş 1. dereceden faz geçişidir. Eğer G potansiyelinin, birinci dereceden türevi sürekli ve ikinci dereceden türevi ( $\alpha$ , Isısal genişleme) süreksiz ise bu geçiş 2. dereceden faz geçişi olarak tanımlanmaktadır. En genel anlamda ise, eğer serbest enerji fonksiyonunun n'den küçük dereceden türevleri sürekli ve n. dereceden türevi süreksizse, bu geçişin ismi de n. dereceden faz geçişi olarak tanımlanmaktadır.

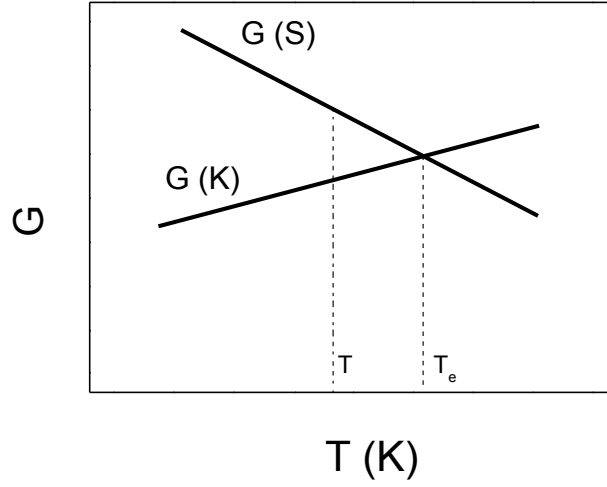
### 2.3.2 Birinci dereceden faz geçişleri

Malzemelerin yapısal özelliklerden dolayı meydana gelen geçişlerin bir çoğu, 1. dereceden faz geçişiyle açıklanmaktadır. Birinci dereceden faz geçişine, saf metal katılaştırma işlemini örnek verebiliriz. Saf metal sıvısı çok yavaş bir soğutma işlemi ile katılaştırıldığında, zaman sıcaklık eğrisi şekil 2.3 ile verilmektedir.



Şekil 2.3 Saf bir metalin çok yavaş soğutma hızıyla katılaştırma eğrisi

Şekil 2.3'den görüldüğü gibi, katılaşma işleminin başlayabilmesi için sistemin sıcaklığının, erime sıcaklığından ( $T_e$ ) daha düşük sıcaklıklarda bulunması gerekmektedir. Bu birinci dereceden faz geçişinin en önemli karakteristiklerinden biridir. Şekil 2.4'e bakılırsa, termodinamik değişkenlerden olan erime sıcaklığında ( $T_e$ ), sıvı metalin serbest enerjisi ( $G_s$ ) katı metalin serbest enerjisine ( $G_k$ ) eşittir. Bu durumda ancak  $T_e$  sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda katılaşma işlemi başlayabilir ( $\Delta G = G(S) - G(K) < 0$ ). Şekil 2.4 deki soğuma eğrisine bakıldığında, 1.dereceden faz geçişinin diğer bir özelliği ortaya çıkar. Katı ve sıvı fazları bir arada bulunur. Bu işlemin tamamlanabilmesi için sistemin, dışarıdan ısı soğurması gerekir. Bu durumda diğer bir özellik karşı karşıya kalırız. Entalpi, sistemin kendi içinde var olan enerjidir. Sonuç olarak, sistemde bulunan entalpi nedeni ile, sistem fazlar arasında hareket ederken, sıcaklık eksenini aynı işlemi izlemez. Bunun sonucunda ise sıcaklık histerisisi oluşur.



Şekil 2.4 Katı <-> sıvı faz geçişi sırasında serbest enerji – sıcaklık eğrileri

Birinci dereceden faz geçişlerinde geçerli olan önemli bir yasa ise Clausius-Clapeyron denklemi ile ifade edilir,

$$\frac{dT}{d(\ln P)} = \frac{RT^2}{\Delta H} \quad (2.30)$$

Bu denklem, Curie sıcaklığı yakınlarında faz geçişi gözlemlenen sistemlerde uygulanabilir (Lee 1999).

### 2.3.3 İkinci dereceden faz geçişleri: Paramanyetik (PM) ↔ Ferromanyetik (FM)

Daha önceden tartışıldığı gibi, manyetik malzemeler taşıdıkları manyetik momentler sayesinde, değiş-tokuş enerjileri ve ısısal enerjileriyle geçişler sırasında etkin olurlar (Stanley 1971).  $T \gg T_C$  olduğu durumda, ısısal enerji tüm uyumu yok eder ve mıknatıslanma ne kadar yüksek manyetik alan uygulanırsa uygulansın 0'dır.  $T > T_C$  durumunda, manyetik momentler ile kısa mesafede, diğer manyetik yapıların manyetik momentleri ile etkileşim içindedir. Mıknatıslanmanın sıfırdan farklı olabilmesi için güçlü bir dış manyetik alan gerekir.  $T = T_C$ , ısısal enerji ve değiş-tokuş etkileşimleri denge durumundadır ve bu sıcaklıkta kendiliğinden mıknatıslanma gözlemlenir. Başka

bir deyişle, manyetik etkileşimler uzun mesafede etkindir. Zayıf manyetik alanlarla mıknatıslanmanın şiddeti artırabilir.

Ferromanyetik geçişlerde, iki fonksiyon etkindir.

- 1) Skaler Fonksiyonu,  $p(r)$ : Malzemenin her noktası için elektronların bulunma olasılığı fonksiyonu,
- 2) Vektör Fonksiyonu,  $s(r)$ : Atomik manyetik momentlerin yön olasılığı fonksiyonudur.

PM $\leftrightarrow$ FM sırasında, yapısal bir geçiş yok ise,  $p(r)$  değişmez, sadece  $s(r)$  değişebilir.  $T_C$  üzerinde sıcaklıklarda,  $s(r)=0$ .  $T_C$  altındaki sıcaklıklarda,  $s(r) \neq 0$ .

PM $\leftrightarrow$ FM faz geçişlerini sıfır manyetik alan altında gerçekleştiğini varsayarak, bu geçişi tanımlayabilmek için bazı termodinamik denklemlerden yararlanmak gerekmektedir. Bu noktadan yola çıkarak, ikinci dereceden faz geçişlerinin özelliği olarak,  $G$  serbest enerjisinin 1. türevi sürekli ve 2. dereceden türevi süreksiz ise; ısı sığasıdaki değişimin, geçiş sırasında süreksiz olması gerekmektedir.

$$\Delta C_P = (C_{p2} - C_{p1}) = T \cdot \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = -T \left( \frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} \right) \quad (2.31)$$

Buradan, sıkıştırılabilirlikteki keskin değişim,

$$\Delta \chi = (\chi_2 - \chi_1) = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_2}{\partial P} - \frac{\partial V_1}{\partial P} \right) = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G_2}{\partial P^2} - \frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2} \right) \quad (2.32)$$

ile tanımlanır.

Üçüncü parametre, ısıl genişleme katsayısındaki keskin değişim,

$$\Delta \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_2}{\partial T} - \frac{\partial V_1}{\partial T} \right) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G_2}{\partial T \partial P} - \frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial P} \right) \quad (2.33)$$

ile verilmektedir.

2. dereceden faz geçişlerinde, G serbest enerjisinin 1. dereceden türevi süreklidir. Entropi ve hacim değişimleri,

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial G_2}{\partial T} - \frac{\partial G_1}{\partial T} \right) = 0 \quad (2.34)$$

ve

$$\Delta V = - \left( \frac{\partial G_2}{\partial P} - \frac{\partial G_1}{\partial P} \right) = 0 \quad (2.35)$$

ile verilmektedir.

Görüldüğü gibi, entropi değişimi ( $\Delta S$ ) ve hacim değişimi ( $\Delta V$ ) fonksiyonlarının, değişkenleri, entropi (S), sıcaklık (T) ve basınçtır (P). Bu değişkenler yardımı ile entropi değişimi ( $\Delta S$ ) ve hacim değişimi ( $\Delta V$ ) fonksiyonlarını tekrardan yazmaya çalışılır.

$$\Delta \left( \frac{\partial^2 G_2}{\partial T \partial P} \right) dP + \left( \frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} \right) dT = 0 \quad (2.36)$$

$$\Delta \left( \frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2} \right) dP + \left( \frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial P} \right) dT = 0 \quad (2.37)$$

Bu iki denklemi birbiriyle toplayarak,  $\Delta C, \Delta X, \Delta \alpha$  ,

$$\frac{dT}{dP} = \frac{VT \Delta \alpha}{\Delta C} = \frac{\Delta x}{\Delta \alpha} \quad (2.38)$$

tanımlanmaktadır.

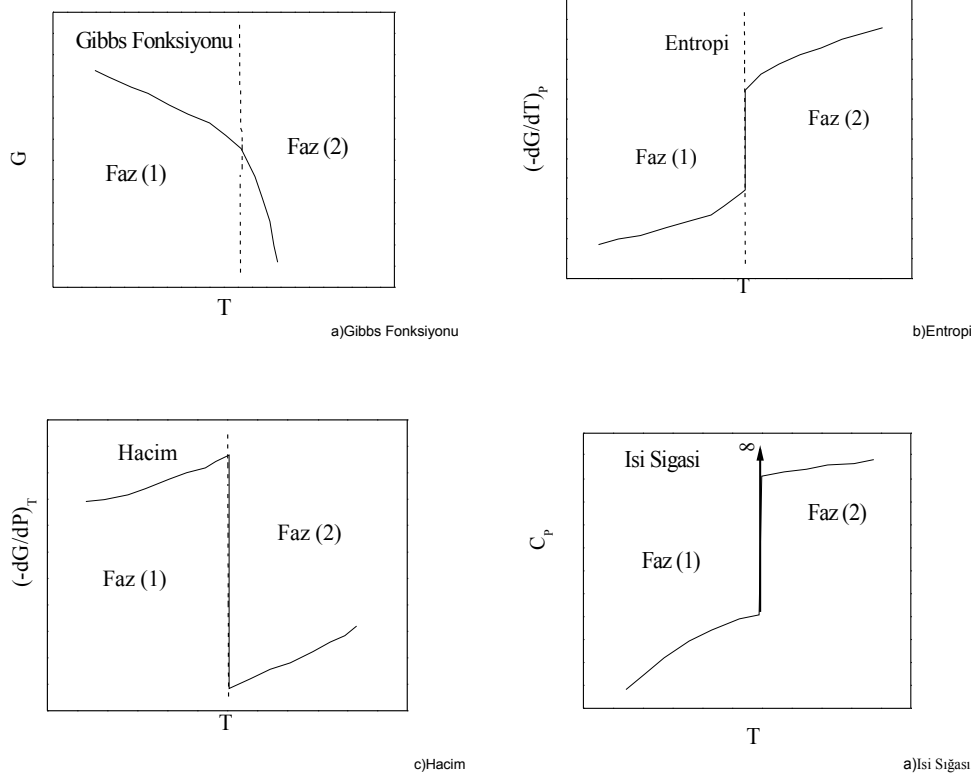
Elde edilen denklem Clausius-Clapeyron denkleminin, 2. dereceden faz geçişlerine sahip sistemlere uygulanabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, PM $\leftrightarrow$ FM geçişlerin bazı karakteristik özellikleri bulunmaktadır.

- 1) Düzenli ve düzensiz durumlar arasındaki geçişler bir sıcaklıkta gerçekleşirler.
- 2) Curie sıcaklığında sistemin simetrisi değişir.
- 3) Herhangi bir entalpi giriş çıkışı olmaz.
- 4) Geçiş sıcaklığında, FM ve PM fazlar bir arada bulunmazlar.

### 2.3.4 Faz geçişlerinin özellikleri

Daha önce termodinamik denklemlerle tanımladığımız faz geçişlerini şimdi grafiksel yöntemlerle inceleyelim. Şekil 2.5'te birinci dereceden faz geçişine sahip olan bir malzemenin sıcaklığa bağlı G, S, V,  $C_p$  grafikleri verilmektedir.



Şekil 2.5 Birinci dereceden faz geçişleri sırasında; a. Gibbs Fonksiyonu, b. Entropi, c. Hacim, d. Isı sığasının değişim eğrileri (Jena 1992)

Bu grafiklerden elde edilen verilerle, termodinamik denklemlerle ifade edilen faz geçişlerinin özellikleri doğrulanmıştır (Jena 1992).

### 2.3.5 İkinci dereceden faz geçişi ve normal manyetokalorik etki

Isı kapasitesi (C); sıcaklığın değişmesi ile sistemin ısısında meydana gelen değişimdir. Termodinamiğin ikinci yasası, ısı kapasitesini şu şekilde tanımlamaktadır:

$$C_p = \left( T \frac{dS}{dT} \right)_p \quad (2.39)$$

Isı kapasitesinden entropi değişimi hesaplanırsa;

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} = \frac{C(T)_{H,p}}{T} \quad \& \quad dS(T)_{H,p} = \frac{C(T)_{H,p}}{T} dT \quad (2.40)$$

$$S(T, H) = S_0 + \int_0^T \frac{C(T)_{H,p}}{T} dT \quad (2.41)$$

sonucuna ulaşılmaktadır. Termodinamiğin üçüncü yasasına göre, T=0 K'de entropi, sıfır olacağı için S<sub>0</sub>=0 olarak alınabilir. Bu durumda entropi değişimi;

$$\Delta S(T)_{\Delta H,p} = \int_0^T \left( \frac{C(T)_{H_1} - C(T)_{H_0}}{T} \right)_{\Delta H,p} dT \quad (2.42)$$

şeklinde yazılmaktadır. T sıcaklığında, H<sub>0</sub> ve H<sub>1</sub> manyetik alanları altındaki ısı kapasiteleri arasındaki fark büyükse,  $|\Delta S_M(T)_{p,\Delta H}|$  değeri de büyük olur. Yani manyetik alanın ısı kapasitesini güçlü etkilediği sistemlerde büyük MKE gözlenmektedir. C(T)<sub>H<sub>0</sub></sub> ve C(T)<sub>H<sub>1</sub></sub> arasındaki farkın sabit kalması sağlanırsa, sıcaklığın artması,  $|\Delta S_M(T)_{p,\Delta H}|$  değerinin azalmasına neden olur.

Adyabatik durumdaki (dS=0, dp=0) sıcaklık değişimi,

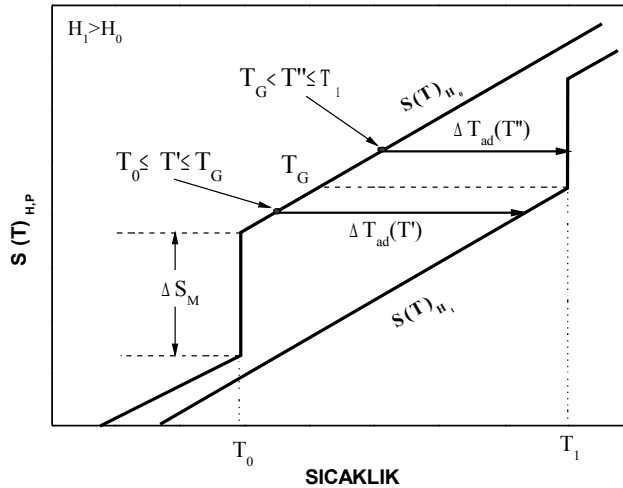
$$\Delta T(S, p, H)_{S,p,\Delta H} = (T(S, P, H)_{H_1} - T(S, p, H)_{H_0})_{S,p} \quad (2.43)$$



$$dT = - \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.44)$$

### 2.3.6 Birinci dereceden faz geçişleri ve üstün manyetokalorik etki

İkinci dereceden manyetik geçişin (düzenli↔düzensiz) gözlemlendiği bir sistemde, toplam entropi fonksiyonu, sürekli bir fonksiyondur. Ancak, bir malzemede yapısal faz geçişi, manyetik geçişe eşlik ediyorsa, sistemde birinci dereceden faz geçişi gözlenir ve toplam entropinin sıcaklığa bağlı değişimi sürekli bir fonksiyon olmaz. Entropide ki bu süreksizliğin nedeni, dönüşümün entalpisidir ve genellikle gizli dönüşüm ısısı olarak adlandırılır. Şekil 2.6'da birinci dereceden manyetik faz geçişinin gözlemlendiği bir sistem için entropi-sıcaklık grafiğinin manyetik alanla değişimi görülmektedir. Sistemin faz geçiş sıcaklıkları,  $H_0$  manyetik alanı altında  $T_0$  ve  $H_1$  manyetik alanında ise,  $T_1$  olarak tanımlanmıştır. Manyetik alanın artırılması manyetik faz geçiş sıcaklığını artırmaktadır.  $H_0$  manyetik alanı altında, sistemin faz dönüşüm entalpi  $\Delta E_{H_0}$ ,  $H_1$  manyetik alanı altındaki ise,  $\Delta E_{H_1}$ 'dir. Bu durumda toplam entropiye, entalpi değişiminden dolayı,  $\Delta E_{H_0} / T_0$  ve  $\Delta E_{H_1} / T_1$  kadar katkı gelmektedir.



Şekil 2.6 Birinci dereceden faz geçiş sıcaklığı yakınındaki bir manyetik sistemin, değişik manyetik alanlar altındaki entropi - sıcaklık grafiği (Pecharsky 2002)

Denklem (2.40)'den toplam entropi değişimi  $H_0$  ve  $H_1$  alanları altında;

$$S(T)_{H_0,p} = \int_0^{T_0} \frac{C^d(T)_{H_0}}{T} dT + \frac{\Delta E_{H_0}}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C^u(T)_{H_1}}{T} dT \quad (2.45)$$

$$S(T)_{H_1,p} = \int_0^{T_1} \frac{C^d(T)_{H_1}}{T} dT + \frac{\Delta E_{H_1}}{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{C^u(T)_{H_1}}{T} dT \quad (2.46)$$

ile yazılır.  $C^d(T)$  ve  $C^u(T)$  değerleri, geçiş sıcağlığının altındaki ve üstündeki sürekli bölgelerdeki, ısı sığası değerlerini göstermektedir. Eğer sabit manyetik alan altındaki, düşük ve yüksek sıcaklık fazlarının ısı sığaları eşit alınırsa ( $C^d(T)=C^u(T)=C(T)$ ),  $T_0$  sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, manyetik entropi değişimi denklem (2.42) ile verilmektedir.  $T_0 \leq T_G < T_1$  sıcaklık aralığındaki manyetik entropi değişimi

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,p} = \int_0^T \left[ \frac{C(T)_{H_1} - C(T)_{H_0}}{T} \right] dT - \frac{\Delta E_{H_0}}{T_0} \quad (2.47)$$

$T \geq T_1$  sıcaklık değerlerindeki,

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,p} = \int_0^T \left[ \frac{C(T)_{H_1} - C(T)_{H_0}}{T} \right] dT - \left( \frac{\Delta E_{H_0}}{T_0} - \frac{\Delta E_{H_1}}{T_1} \right) \quad (2.48)$$

denklemini ile verilmektedir. Üstün MKE'yi belirleyen temel parametre, birinci

dereceden faz geçişinin entalpisidir.  $\frac{\Delta E_{H_0}}{T_0}$  ve  $\frac{\Delta E_{H_1}}{T_1}$  entalpi değerleri sıcaklıktan

bağımsız sabitler olup, birinci dereceden faz geçişine sahip sistemlerin bir özelliğini taşımaktadırlar. Bu terimlere dönüşüm entalpisini de denir. Bu nedenle, birinci dereceden manyetik faz geçişi olan malzemelerde, manyetik alan, geçiş sıcaklığını güçlü bir şekilde etkilerken,  $T_0$ 'ın altında ve  $T_1$ 'in üstündeki sıcaklıklarda ısı kapasitesini daha az etkilemektedir.

Manyetik alanın, faz geçiş sıcaklığını etkilediği ancak,  $T_0$ 'ın altında ve  $T_1$ 'in üstündeki sıcaklık değerlerinde ısı sığasını değiştirmedeği düşünülürse, ısı sığası ile adyabatik sıcaklık değişimi arasındaki ilişki, birinci bölge ( $T_0 \leq T' \leq T_G$ ) için,

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,p} = - \left( \frac{T}{C(T_0)_{H_2,p}} \right) \Delta S_M(T)_{\Delta H,p} \quad (2.49)$$

$$- \Delta S_M(T)_{\Delta H,p} = \int_T^{T+\Delta T_{ad}(T)} \frac{C(T)_p}{T} dT \cong \frac{\Delta E_{H_0}}{T_0} \quad (2.50)$$

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,p} = - \frac{T'}{C(T')_p} \Delta S_M(T)_{\Delta H,p} \cong \frac{T'}{C(T')_p} \frac{\Delta E_{H_0}}{T_0} \quad (2.51)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer birinci dereceden faz dönüşümünün entalpisi,  $H_0$  alanında sabit kalıyor ise,  $\Delta T_{ad}(T)$ 'nin davranışı yalnızca  $T/C(T)$ 'nin davranışından bulunabilir.  $T/C(T)$ , düşük sıcaklıklarda; sıcaklığın artması ile azalır; böylece  $\Delta T_{ad}(T)$ 'de orantılı olarak azalır. Ancak sıcaklık 20-100K (Debye sıcaklığına bağlı olarak) yakınlarında;  $T/C(T)$  artmaya başlar. Böylece  $\Delta T_{ad}(T)$ , artarak  $T_0$  ile  $T_M$  arasında bir değer alır. Sıcaklık  $T_G$  değerini geçince ( $T_G < T \leq T_1$ ),  $\Delta T_{ad}(T)$  yalnızca  $T$  ile  $T_1$  arasındaki farka bağlı olur.  $T_G$  sıcaklığı üstünde manyetokalorik etki yalnızca malzemenin  $H_0$  manyetik alanındaki sıcaklığı ile,  $H_1$  manyetik alanındaki faz geçiş sıcaklığı arasındaki farka bağlı olmaktadır.

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,p} = (T_1 - T)_{S,p} \quad (2.52)$$

Manyetik entropi değişimi,  $T_0$  ve  $T_1$  sıcaklıkları arasında sabit kalırken, adyabatik sıcaklık değişimi,  $T_G$  sıcaklığının üstünde hızla azalmaktadır.

Anlaşılabileceği gibi adyabatik sıcaklık değişimi hesabı için; ısı kapasitesi ya da manyetik ölçümlere gerek kalmadan, yalnızca  $T_0$  ve  $T_1$  sıcaklıklarını bilmek yeterli olmaktadır. Manyetik alanın güçlü olarak faz geçiş sıcaklığını etkilediği malzemelerde, zayıf manyetik alan altında yüksek adyabatik sıcaklık değişimi beklenmektedir. Bu düşünce,

manyetik soğutucularda kullanılacak malzemelerin araştırılmasının temelini oluşturmaktadır.

#### 2.4 Manyetik Faz Geçişlerinin Landau Teorisi İle Açıklanması

Landau teorisi faz geçişlerini açıklamakta kullanılabilecek en iyi yöntemlerden biridir. Bunun nedeni bir önceki konuda anlatılan Gibbs serbest enerjisinden ( $G(T,M)$ ) yola çıkılmasıdır. Şimdi Landau teorisini, manyetokalorik etki gösteren bir sisteme uygulamaya çalışalım.

Gibbs serbest enerjisi ( $G(T,M)$ )' ni, mıknatıslanmanın 6. kuvvetine kadar seriye açalım,

$$G(T, M) = G_0 + \frac{1}{2}\alpha M^2 + \frac{1}{4}\beta M^4 + \frac{1}{6}\delta M^6 - M.H \quad (2.53)$$

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

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

$$\frac{H}{M} = \alpha + \beta M^2 + \delta M^4 \quad (2.54)$$

elde edilir.

Görüldüğü gibi alan ve mıknatıslanmaya bağlı bir denklem elde ettik. Bu denklemde bilinmeyen katsayıları bulmak için manyetik malzeme üzerinde, alana bağlı mıknatıslanma eğrileri yapılır. Bu alana bağlı mıknatıslanma eğrileri, her bir sıcaklık değeri için ayrı ayrı yukarıdaki denkleme benzerleştirme yöntemiyle denkleştirilir. Böylece, manyetik geçişin derecesi belirlenir.

## 2.5 Manyetokalorik Etkinin Ölçüm Teknikleri

Manyetokalorik etki, doğrudan ve dolaylı olarak ölçülebilmektedir. Doğrudan ölçümlerde manyetik alan değiştirilerek, sıcaklıktaki değişime bakılır. Dolaylı ölçüm yöntemlerinde ise, manyetokalorik etki, ısı kapasitesi ya da mıknatıslanma ölçümü sonuçlarından yola çıkarak hesaplanır.

### 2.5.1 Doğrudan ölçüm yöntemleri

Doğrudan ölçüm yöntemlerinde, malzemeye dışardan manyetik alan uygulanır ( $H_0$  ve  $H_1$ ) ve malzemenin sıcaklığı, manyetik alanın uygulanmasından önce ( $T_0$ ) ve sonra ( $T_1$ ) ölçülür. Adyabatik sıcaklık değişimi, bu şekilde kolaylıkla bulunabilmektedir.

$$\Delta T_{ad}(T_0, \Delta H) = T_1 - T_0 \quad (2.55)$$

Doğrudan ölçüm iki şekilde yapılmaktadır. Sıcaklık sensörü, ya malzemenin üzerine temas ettirilir, ya da dokundurulmaz. Bu ölçümlerde hızlı değişen bir manyetik alan oluşturularak, malzeme hareket ettirilmeden, alan değiştirilebilmektedir. Sabit manyetik alan bölgesi elde edildiği durumlarda, malzemenin alana girip çıkması sağlanmaktadır. Malzemenin hareket etmediği ölçüm yönteminde, genellikle atımlı manyetik alan, yaklaşık 10 kOe/s hızla değiştirilerek, MKE yüksek manyetik alan değerlerine kadar ölçülebilmektedir (1-40T).

### 2.5.2 Dolaylı ölçüm yöntemleri

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak malzemelerin üretiminde ve özelliklerinin geliştirilmesinde, manyetik alan altında, entropi değişiminin hesaplanması büyük önem

taşımaktadır. Doğrudan ölçüm yöntemi ile yalnızca  $\Delta T_{ad}$  ölçülebilirken, dolaylı ölçüm yöntemleri, hem  $\Delta T_{ad}$  hem de  $\Delta S_M$ 'in hesaplanmasını sağlamaktadır. Mıknatıslanma ölçümlerinden sadece  $\Delta S_M$  hesaplanabilirken, manyetik alanın varlığında ya da  $H=0$  iken, ısı kapasitesi ölçümleri  $\Delta S_M$ 'nin ve  $\Delta T_{ad}$ 'nin birlikte hesaplanmasına olanak vermektedir. Mıknatıslanmanın manyetik alana bağlı değişimi verilerinden aynı sıcaklık değerleri için manyetik entropi değişimi,

$$\Delta S_M(T_{ort})_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left( \delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \quad (2.56)$$

şeklinde yazılmaktadır. Bu denklem yardımı ile, eş ısıl manyetik entropi değişimi hesaplanmaktadır. Mıknatıslanma verilerinden elde edilen manyetik entropi değişiminin doğruluğu, manyetik momentin, sıcaklığın ve manyetik alanın ölçümündeki doğruluğuna bağlıdır. Tüm bu etkiler,  $\Delta S_M$ 'nin bulunmasında genel olarak % 3-10 arasında hataya neden olmaktadır (Pecharsky, 2002).

Her iki yöntemin artıları ve eksileri bulunmaktadır.

- Mıknatıslanma ölçümleri, ısısal ölçümlere göre daha hızlı ve daha ekonomiktir. Bu yöntemle, çok sayıda örnek kolaylıkla ölçülmektedir. Örnek yüzeyi ve geometrisinden bağımsız olarak ölçüm yapılabilmektedir.
- Sıcaklığa ve alana bağlı ısı kapasitesi ölçümleri, teknolojik uygulamalar için adyabatik sıcaklık değişiminin bulunmasına izin vermektedir. Isısal ölçümler daha uzun sürmekte ve pahalı olmaktadır. Bu ölçümlerde, örnek yüzeyinin, ısı iletkenliğinin sağlanabilmesi için düz olması ve örnek geometrisinin belirli olması gerekmektedir.

## 2.6 Manyetik Soğutma

Modern toplumun temel bağımlılıklarından biri olan soğutma, günümüzde, gaz sıkıştırırmalı kompresör teknolojisine dayanmaktadır. Gaz sıkıştırırmalı kompresör teknolojisinin temel malzemeleri olan kloroflorokarbon (KFK) ve

hidrokloroflorokarbonun (HKFK) çevreye verdikleri zararlar yüzünden yasaklanmaları ile birlikte, şimdiye kadar arka plana atılmış olan alternatif soğutma teknolojileri giderek daha büyük önem kazanmaya başlamışlardır.

Son yıllarda soğutma sistemlerine getirilmesi planlanan SEER13 (Seasonal Energy Efficiency Ratio) standartı ile enerji kullanımının %23 azalması planlanmakta, uzun vadede ise, hava kirliliği ve sera etkisi önlenmeye çalışılmaktadır. Ancak gaz kompresörlü sistemler bu standarta uymakta zorlanmaktadır. Bu standart ile, soğutucuların az enerji tüketmeleri, ve çevre dostu olmaları istenmektedir. Bu nedenle, manyetik soğutma teknolojisi bu noktada daha büyük önem kazanmaktadır.

Alternatif teknolojilerden biri olan manyetik soğutma, hem çevre konusundaki endişeleri yanıtlayabilen, hem de az enerji tüketme özelliğini sağlayan bir seçenek oluşturmaktadır. Günümüzde; modern soğutucularda ve klimalarda halen ozon tabakasına zarar veren ve küresel ısınmaya sebep olan çeşitli zararlı gazlar kullanılmaktadır. Manyetik soğutmada ise, çevreye zarar veren HKFK, KFC, HFK ya da NH<sub>3</sub> gibi kimyasallar kullanılmamaktadır. Manyetik soğutucularda; bu gazların yerine çevreye zarar vermeyen manyetik malzeme (küresel ya da blok şeklinde), ısı transfer akışkanı (su, su alkol karışımı, hava ya da helyum gazı) kullanılmaktadır. Geleneksel soğutucular ile manyetik soğutucular arasındaki diğer bir fark; kompresör kullanılmamasıdır. Böylece hareketli parçalar azalmakta ve manyetik soğutucularda çalışma sırasında oluşan ses, manyetik soğutucularda yok olmaktadır. Ayrıca, kompresörün olmaması, soğutma döngüsü sırasındaki, kayıp enerji miktarını azaltmaktadır. En iyi gaz sıkıştırılmalı soğutucularda %40 Carnot verimine ulaşılmışken, Gd kullanılan manyetik soğutucularda %60 Carnot verimine ulaşılabilmiştir. Ancak bu verim, 5T'lık yüksek manyetik alanlarda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, yeni manyetik malzeme araştırmalarında, üstün MKE'nin kalıcı mıknatıslarla sağlanabilen düşük manyetik alan altında (2T gibi) elde edilmesi büyük önem kazanmaktadır.

Manyetik soğutmada kullanılacak olan malzemenin aşağıda belirtilen özelliklerde olması gerekmektedir.

0. Birinci dereceden faz geçişi gözlemlenen sistemlerde manyetokalorik etkinin büyük olacağından, bu sistemler daha uygundur.
1. Malzeme yüksek soğutma gücüne sahip olmalıdır. Soğutma gücü ısıyı bir yerden başka yere transfer ederken ki harcanan güç olarak tanımlanmakta ve bu değer aşağıdaki yazım ile ifade edilmektedir (Gschneidner 2003).

$$q = \int_{T_{soğuk}}^{T_{sıcak}} \Delta S(T)_{\Delta H} dT \quad (2.57)$$

Bu denklemden anlaşılacağı gibi manyetik entropi değişimi ne kadar büyük bir sıcaklık aralığında gerçekleşirse o kadar büyük bir soğutma gücü elde edilebilmektedir.

2. Manyetik soğutmadaki sorunlardan birisi, ısısal veya manyetik histerisis kayıplarıdır. Bu kayıplar verimin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle elde edilen manyetokalorik malzemelerde ısısal ve/veya manyetik histerisis kayıpları istenmemektedir.
3. Bu teknolojinin çıkış nedenlerinden olan verimin yanında insan sağlığını ve doğa kirliliği yaratmaması en önemli isteklerdendir. Alternatif özümleden olan MnAs bazlı malzemelerde, As'ın zehirli olması, bu alaşımların ticari uygulamalarda kullanımını engellemektedir.

## 2.7 R<sub>5</sub>Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Sistemleri

R<sub>5</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>4</sub> sistemleri, ikili ve üçlü metaller arası sistemlerde, manyetokalorik etki özellikleri nedeni ile üzerine en fazla çalışılan sistemlerdir. R<sub>5</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>4</sub> (R: Nadir yer elementi) sistemleri üzerine yapılan alışmalar, Percharsky ve çalışma arkadaşlarının, 1997 yılında devasa manyetokalorik etkiyi buldukları çalışmadan sonra hız kazanmıştır. Bu ilgi yalnızca devasa manyetokalorik etki ile kalmamış, bu sistemlerde, manyetik büzölme ve manyetik direnç gibi farklı etkilerde gözlemlenmiştir. Bu davranışın asıl nedenini, birlikte gerçekleşen birinci dereceden manyetik–yapısal faz geçişleridir.

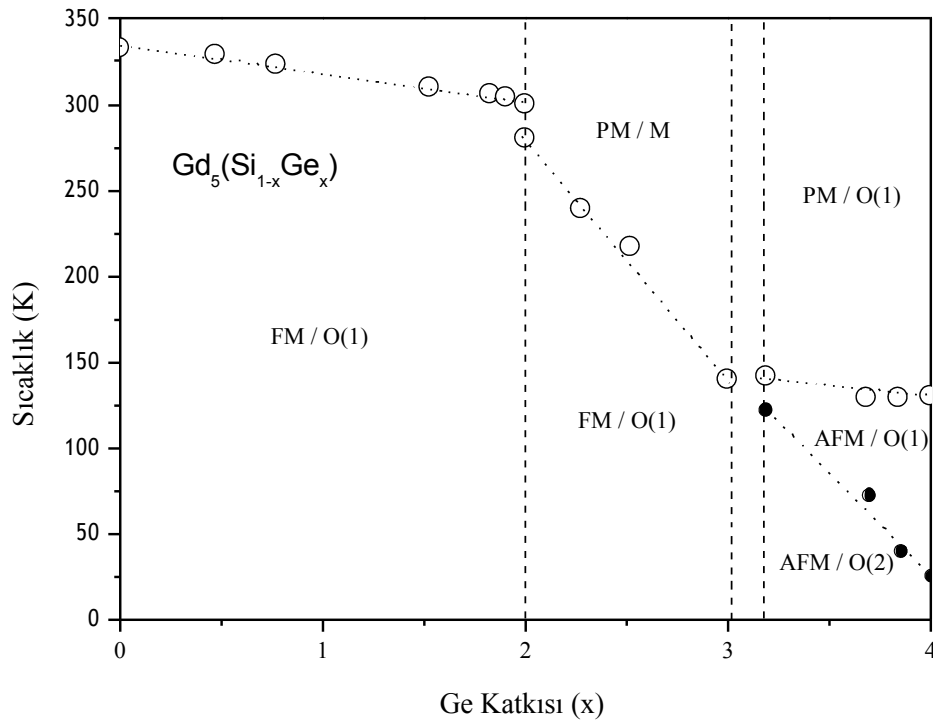


Manyetik alanla gerçekleşen 1. dereceden faz geçişi şu şekilde olmaktadır: paramanyetik monoklinik  $Gd_5Si_2Ge_2$  tipli yapıdan, ferromanyetik ortorombik  $Gd_5Si_4$  tipli yapıya geçiş gerçekleşmektedir. Bu geçiş sırasında ilginç olan şey, tabakalar arasında var olan T-T kovalent bağlarının (T: Si veya Ge) tamamen ortadan kaybolmasıdır. Öyle ki bu geçiş sırasında kristallografik a eksenini boyunca yerleşmiş tabakalardaki atomlar arası mesafe, basınçla, sıcaklıkla ya da manyetik alanla birlikte  $0.5 \text{ \AA}$  artmakta veya azalmaktadır. Bu farkta toplam hacimde %0.6 fark anlamına gelmektedir. Bu sistemler oldukça yaygın olarak incelenmesinin diğer bir nedeni ise, geçiş sıcaklığının, birinci dereceden manyetik-yapısal geçişlerinin etkisi kaybolmadan Si:Ge oranına bağlı olarak ayarlanabilmesidir. Bu anlatılanlar ışığında  $R_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  alaşımlarını daha ayrıntılı bir şekilde inceleyelim

### 2.7.1 $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ alaşımları

$Gd_5Si_4$  ve  $Gd_5Ge_4$  alaşımlarının kristal yapısı ilk kez Smith *et al.* 1966–1967 yıllarında tarafından aydınlatılmıştır. Bu çalışmada, her iki alaşımında  $Sm_5Ge_4$  tipinde kristallendiği belirlenmiştir. Holtzberg *et al.* 1967 yılında bu iki alaşımın aralarında tamamlanmamış bir katı çözümlülüğü bulunduğunu belirtmiş ve bu iki farklı sistemin eş yapıda olmadığını bulmuştur. Bundan sonraki araştırmalar sistemin hangi manyetik yapıda olduğuna yönelik olarak gerçekleştirilmiştir.  $Gd_5Si_4$  ve  $Gd_5Ge_4$  sistemleri ile yapılan mıknatıslanma deneyleri sonucunda, Curie sıcaklıkları sırası ile  $T_C=340 \text{ K}$  ve  $T_C=12 \text{ K}$  olarak bulunmuştur. Şekil 2.7’de  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  alaşımlarının Ge katılanmasına bağlı faz diyagramından görüleceği gibi, yapısal ve manyetik yapılar neredeyse iç içe geçmiş durumdadırlar. Oda sıcaklığında  $x$ ’e bağlı olarak üç farklı kristallografik yapı gözlenmektedir.  $x>0.55$  iken,  $Gd_5Si_4$  tipi ortorombik,  $x<0.3$ ’de  $Sm_5Ge_4$  tipi ortorombik yapı,  $Pnma$  uzay grubunda gözlenmektedir. Bu iki yapı arasında  $0.4 \leq x \leq 0.503$  değerleri için, monoklinik  $P112_1/a$  uzay grubunda  $Gd_5Si_2Ge_2$  tipi kristal yapı gözlenir. Bu uzay grubu,  $Pnma$ ’nın alt grubudur; ancak bu yapıda kayma düzlemi (n) ve ayna düzlemi (m) kaybolmuştur. Monoklinik ve ortorombik kristal yapı geçişi arasında, ikili faz bölgeleri bulunmaktadır ve tüm bu yapılar,  $570 \text{ K}$ ’ne kadar kararlı kalmaktadırlar. Bu sıcaklığın üstünde ise,  $Gd_5Si_4$  tipi ortorombik yapıya geçerler.  $Gd_5Si_2Ge_2$ , faz diyagramında görüldüğü gibi, monoklinik bölgede bulunmaktadır. Bu sistem, birinci dereceden yapısal ve manyetik faz geçişi ile birlikte, büyük manyetik

entropi değişimi göstermektedir. Bileşik soğutulurken ya da manyetik alanın uygulanması ile, PM monoklinik  $Gd_5Si_2Ge_2$  tipi yapıdan, FM ortorombik  $Gd_5Si_4$  tipi yapıya ya da AFM  $Sm_5Ge_4$  yapıdan, FM  $Gd_5Si_4$  yapıya geçişler gözlenmektedir. Bu geçişlerin gözlemlenmesi ile, kristallografik düzenlenimler sırasında a-ekseni boyunca tabakalar arası kaymadır.  $Gd_5Si_4$  yapısında, tabakalar arasında Si-Si kovalent bağları bulunmaktadır. Ortorombik yapıdan, monoklinik yapıya geçiş sırasında, a ekseninde meydana gelen hareket nedeni ile tabakalar da hareket ederler. Kristal yapının bu şekilde hareketi sonucunda,  $Gd_5Si_2Ge_2$  yapısında, sadece çiftlenmiş tabakalar arasında Si-Ge ya da Ge-Si kovalent bağları bulunmaktadır.  $Sm_5Ge_4$  yapısında ise, tabakalar arasında kovalent bağlar bulunmamaktadır.



Şekil 2.7  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  alaşımlarının Ge katkılarına bağlı faz diyagramı

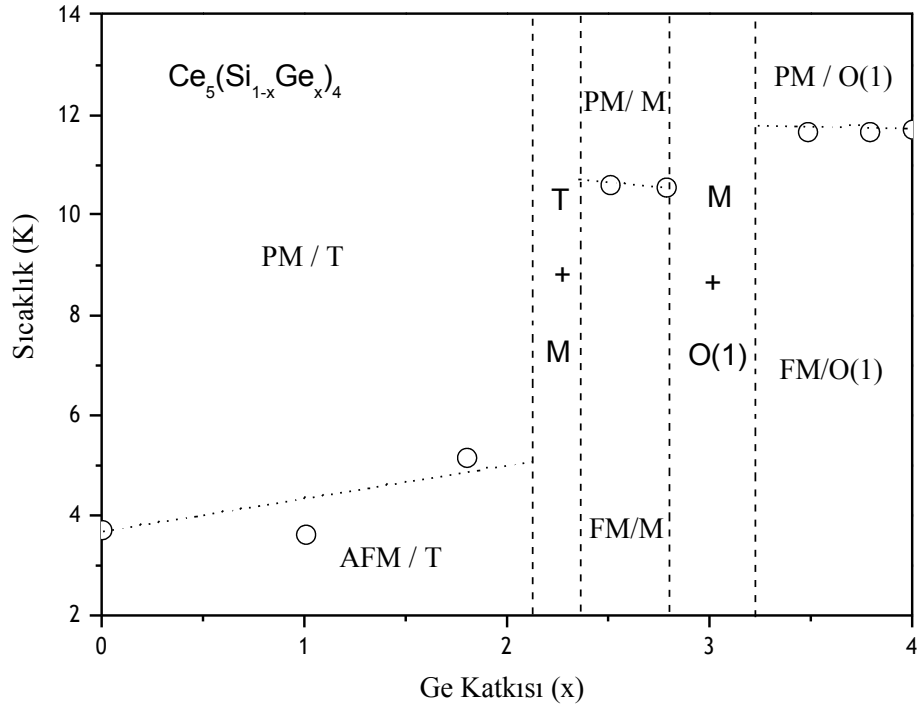
### 2.7.2 $Nd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ alaşımları

$Nd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  alaşımlarında manyetokalorik etkiyi gözlemek için ilk deneyleri, Thuy ve arkadaşları yapmışlardır.  $Nd_5Si_2Ge_2$  alaşımının, Curie sıcaklığını 110 K ve 0-5T dış

manyetik alan değişikliği için eş ısı manyetik entropi değişimini  $6 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  olarak bulmuşlardır. Yapılan deneylerde,  $\text{Nd}_5\text{Si}_4$  ve  $\text{Nd}_5\text{Ge}_4$  alaşımların manyetik yapıları, Cadogan ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bu alaşımların eğimli manyetik bir yapıya sahip olduğunu ve bir düzlemin antiferromanyetik yapıda, diğer bir düzlemin ise ferromanyetik yapıda olduğu bulunmuştur. Bu çalışmalar sonucunda, Yang *et al.*  $\text{Nd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  alaşımının faz diyagramını yayınlamıştır.  $\text{Nd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  alaşımı 4 farklı kristal yapıyı içinde barındırmaktadır. Bu kristal yapılar, Si:Ge oranına göre  $\text{Zr}_5\text{Si}_4$  tipinde tetragonal,  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  tipinde ortorombik,  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  tipinde monoklinik ve  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  tipinde ortorombiktir. Ortorombik  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  tipinde olan alaşımlarda geçiş sıcaklığı, 350 K'dir.  $\text{Dy}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  alaşımlarında geçişlerin tümü ikinci dereceden faz geçişi olarak bulunmuştur. Nd'lu alaşımlarda en yüksek eş ısı entropi değişimini Magen ve arkadaşları bulmuştur. Magen ve arkadaşları,  $\text{Nd}_5\text{Si}_{2.4}\text{Ge}_{1.6}$  alaşımına yaptığı deneyler sonucunda 75 K'de faz geçişi gözlemlemiş ve manyetik alan değişiminin 5 T olduğu değer için en yüksek eş ısı manyetik entropi değişimini  $25 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  olarak bulmuşlardır. Bu değer saf Gd ve Gd alaşımlarında elde edilen değerlerle kıyaslanabilir düzeydedir.

### 2.7.3 $\text{Ce}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ alaşımları

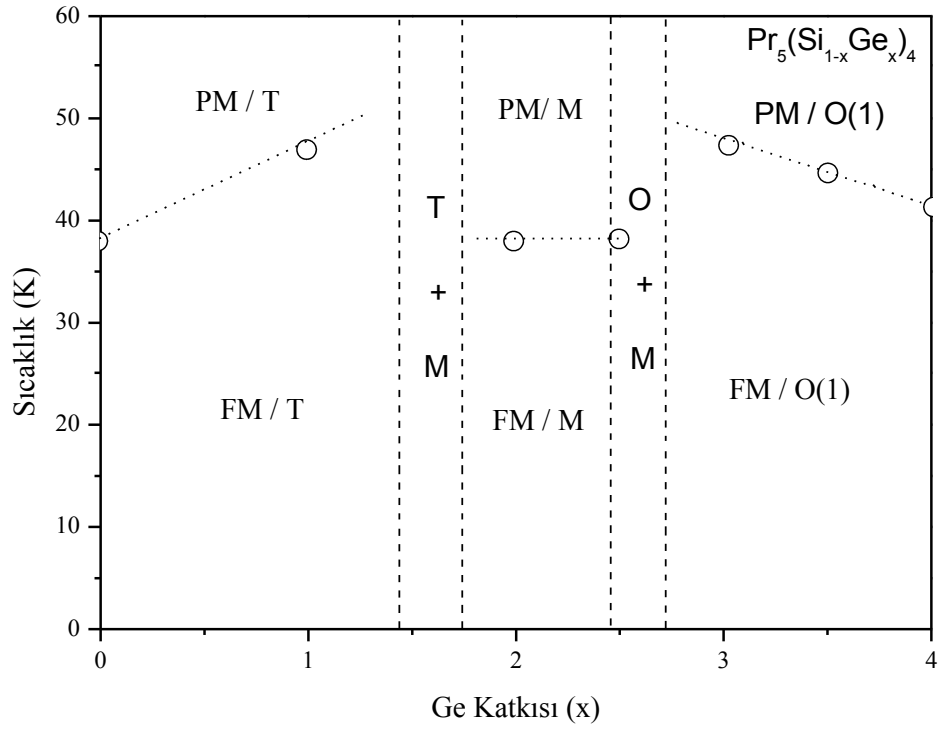
Bu alaşımlar, üzerinde az çalışılmış  $\text{R}_5\text{X}_4$  sistemlerindedir. Bu alaşımlar oda sıcaklığında  $x=0$  durumunda  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  kristal yapısında ve  $x=1$  olduğunda ise tetragonal  $\text{Zr}_5\text{Si}_4$  kristal yapısında bulunurlar. Şekil 2.8'de bu alaşımlara ait faz diyagramı verilmiştir. Bu alaşımlar, oda sıcaklığında paramanyetik monoklinik özellikler gösterirler.  $x=2$  olan örneklerde manyetik-yapısal faz geçiş sıcaklığı bu tür sistemlere göre çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.  $\text{Ce}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  alaşımının Curie sıcaklığı ( $T_C$ ), 11 K mertebesindedir. Silisyumca zengin örnekler tüm sıcaklık aralığında, tetragonal sıkı paketlenmiş kristal yapıda olup, 4 K sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik, daha yüksek sıcaklıklarda ise paramanyetik özellikler göstermektedir. Germanyumca zengin örnekler, tüm sıcaklık aralığında, kristal yapı olarak ortorombik yapıda olup, 4 K sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik, daha yüksek sıcaklıklarda ise paramanyetik özellikler göstermektedir.



Şekil 2.8  $Ce_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  alaşımlarının Ge katkılanmasına bağlı faz diyagramı

#### 2.7.4 $Pr_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ alaşımları

Bu alaşımlar oda sıcaklığında  $x=0$  durumunda,  $Sm_5Ge_4$  kristal yapısında,  $x=1$  olduğunda ise tetragonal  $Zr_5Si_4$  kristal yapısında kristallenirler.  $Pr_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  alaşımlarının Şekil 2.9’ da faz diyagramı verilmiştir. Buna göre,  $x=2$  değerlerinde, oda sıcaklığında monoklinik  $P112_1/a$  uzay grubunda  $Gd_5Si_2Ge_2$  tipi kristal yapı gözlenmektedir. Manyetik-yapısal faz geçiş sıcaklıkları, 40-50 K aralığında bulunmuştur.



Şekil 2.9  $\text{Pr}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  alaşımlarının Ge katkılanmasına bağlı faz diyagramı

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Alaşımların Hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan, alaşımların hazırlanmasında kullanılan saf elementler, Chempur (Chempur Chemical Company; Inc.) firmasından alınmıştır. Hazırlanan alaşımlarda; %99, %99.95 ve %99.95 saflıkta Tb, Si ve Ge elementleri kullanılmıştır. Fe ve Mn elementleri için saflık yüzdesi %99.9'dur. Buradan anlaşılacağı gibi alaşımı oluşturan elementlerin saflık yüzdesi çok yüksek değildir. Bunun nedeni, üretilen alaşımları endüstride kullanılmak üzere hazırlamak ve daha ucuz çıkış elementi ile daha yüksek manyetokalorik özellik gösteren malzemeler elde etmektir. Alaşımı oluşturan tüm elementler, mol oranlarına göre duyarlı elektronik terazi ( $\pm 0.0001$  g) ile tartılmıştır. Hazırlanan tüm örnekler, HÜBNER marka MAM1 model ark fırınında ergitilmiştir. Ergitme işlemi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk önce nadir toprak elementi olan Zr üç kez tek başına ergitilerek, yüzeyinde oluşabilecek oksit tabakasının alaşıma karışması engellenmiştir ve içinde bulunabilecek olan safsızlıklarda ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır. Daha sonra tüm elementler birlikte, alttan su soğutmalı bakır potada ergitilmiştir. Ergitme işlemi; malzemeyi ters çevirerek 4 kez tekrarlanmaktadır. Bu şekilde elementlerin alaşım içinde türdeş bir şekilde dağılması sağlanmaktadır. Her bir alaşım 1g olarak üretilmiştir. Ergitme süresince meydana gelen %1'den az kütle kaybı yok sayılmıştır. Örneklerin üretilmesinde kullanılan ark fırını Şekil 3.1.a'de görülmektedir.

Elde edilen alaşımların türdeşliğinin sağlanabilmesi ve sistemde kalabilecek olan stresin ortadan kaybolması için, tüm alaşımlar, argon atmosferinde kuvarz tüp içerisinde tavlanylacaklardır. Tavlamanın yapıldığı kutu tipi fırın Şekil 3.1.b'de görülmektedir. Tavllanmış örnekler, fırından çıkarıldıktan hemen sonra buzlu suya sokularak, tüm örneklerin hızlı soğumaları sağlanmıştır.  $Tb_5Si_2Ge_2$  bileşiğine katılan Mn ve Fe alaşımları,  $950^\circ C$ 'de 7 gün boyunca kuvarz camların içinde tavlansmıştır.

a.



b.

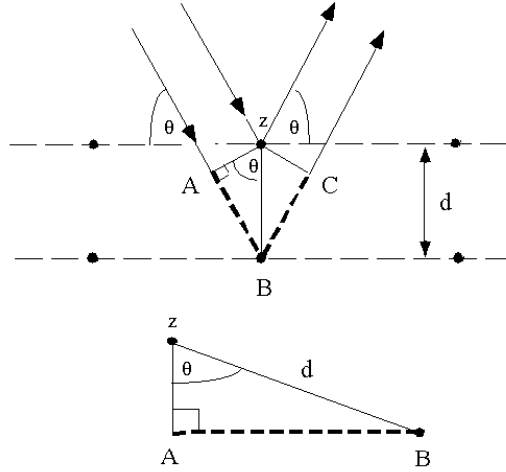


Şekil 3.1 .a. Ark fırını, b. Kutu tipli tavlama fırını

## 3.2 Alaşımların Yapısal Karakterizasyonu

### 3.2.1 X-Işını toz kırınım 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 düzlemlerle yaptığı açı  $\theta$  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 ( $\lambda$ ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan, Bragg Yasası  $2d \sin \theta = n\lambda$  şeklinde yazılabilir (Şekil 3.2). Bu x-ışınlarının dalga boyları, bir malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu için, bir malzemedeki atomların ve moleküllerin düzenlerini incelemenin en uygun ve kolay yoludur.



Şekil 3.2 X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı

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

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 monokromatöre, buradan da tek dalga boylu saçılan x-ışını demeti olarak, dedektöre ulaşır ve  $2\theta$ 'ya bağlı sayım değerleri kaydedilir.

X-ışını kırınım metresinden alınan verilere, x-ışını kırınım deseni denir. X-ışını kırınım deseninden malzemeye ilgili olarak birçok bilgiye ulaşılır. Bunlar basitçe; birim hücre uzunlukları, birim hücre hacmi, atomların birim hücredeki koordinatları, birim hücre içindeki atomların atomlar arası mesafeleri gibi bilgilerdir. Bu verileri, elde edilebilmek için farklı yöntemler mevcuttur. Bu tez çalışmasında,  $R_5Si_2Ge_2$  alaşımlarını oluşturan atomların birim hücre içindeki karmaşık dağılımlarından dolayı, yapısız kristal analiz



yöntemi kullanılmıştır (Laue 1927). Laue yönteminin temel amacı, en küçük kareler yöntemi kullanarak gözlemlenen ve hesaplanan toz kırınım deseninin ağırlıklı toplam kareleri arasındaki farkı en küçük yapmaktır. Bu karşılaştırma sonucunda, girilen birim hücre parametreleriyle gözlenen toz kırınım desenine ne kadar yaklaşıldığı verir.

X-ışını toz kırınım deneyleri Ankara Üniversitesi Enstrümental Analiz Laboratuvarında bulunan, 30kV'luk Cu  $K\alpha_{1,2}$  kaynaklı, Rigaku D-max 2200 model x-ışını toz difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. X-ışını toz kırınım ölçümlerinin yapıldığı kırınım metre, Şekil 3.3'de görülmektedir. Hazırlanan örneklerin toz kırınım desenleri  $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$  ölçüm aralığında ve  $0.02^\circ$  adımla yaklaşık 8 saatlik ölçümler alınmıştır.



Şekil 3.3 Rigaku D-max 2200 marka x-ışını cihazı ve gonyometre

### 3.4 Mıknatıslanma Ölçümleri

Sıcaklığa ve alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri, Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS Physical Properties Measurement System-Quantum Design) kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan ölçüm sistemi, 7T'lık alana kadar 1.9K–400K arasındaki sıcaklıklarda;  $\pm 0.5\%$  sıcaklık duyarlılığı ile ölçüm alabilmektedir. Manyetik faz geçişlerini duyarlı olarak belirleyebildiğimiz bu sistemin mıknatıslanma DC ölçüm duyarlılığı  $2.2 \times 10^{-5}$  emu'dur.

Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri, 50 Oe zayıf alan altında sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtılmalı (FH) olarak üç çevrimde

gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana bağılı mıknatıslanma ölçümleri 0-5T manyetik alan aralığında; yapısal-manyetik geçiş sıcaklığı yakınlarında (80K-140K arası 5K adımla) yapılmıştır.

İyi bir mıknatıslanma ölçümü yapmak için; örnek fiziksel özellikler ölçüm sisteminde (PPMS) bulunan kangal içine yerleştirildikten sonra, manyetik alanın düzgün olduğu bölge içinde örneğin merkezlemesi yapılır. Sıvı helyum ile doldurulmuş PPMS tankında bulunan üstün iletken kangal içerisinde, örnek tutucuya yerleştirilen malzemeler sabit hızla kangal içine ve dışına doğru hareket etmektedir. Bu hareket sonucu örneğin manyetik momenti, algılama kangalında bir elektrik akımı oluşturur. Algılama kangalında oluşan bu elektrik akımı, örneğin manyetik momenti ile doğru orantılı olan PPMS çıkış geriliminde değişime neden olur. Tepe noktasındaki gerilim, herhangi bir manyetik alan ve sıcaklıkta mıknatıslanması iyi bilinen bir örnek için konum-gerilim eğrisi çıkarılarak bulunur. Eğrinin tepe noktasındaki gerilim, örneğin mıknatıslanmasına eşitlenerek, kalibrasyon katsayısı bulunmaktadır. Diğer örnekler için elde edilen tepe noktaları ile bu kalibrasyon katsayısı çarpılarak örneğin mıknatıslanması elde edilmektedir. Şekil 3.4'te PPMS sistemi görülmektedir.



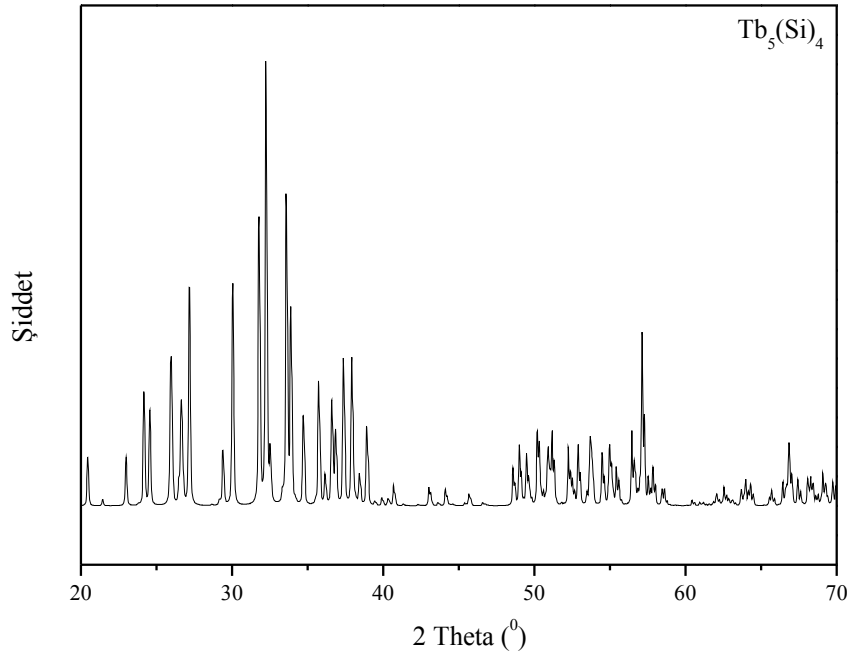
Şekil 3.4 Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS-Physical Property Measurement System)

## 0. ARAŞTIRMA BULGULARI

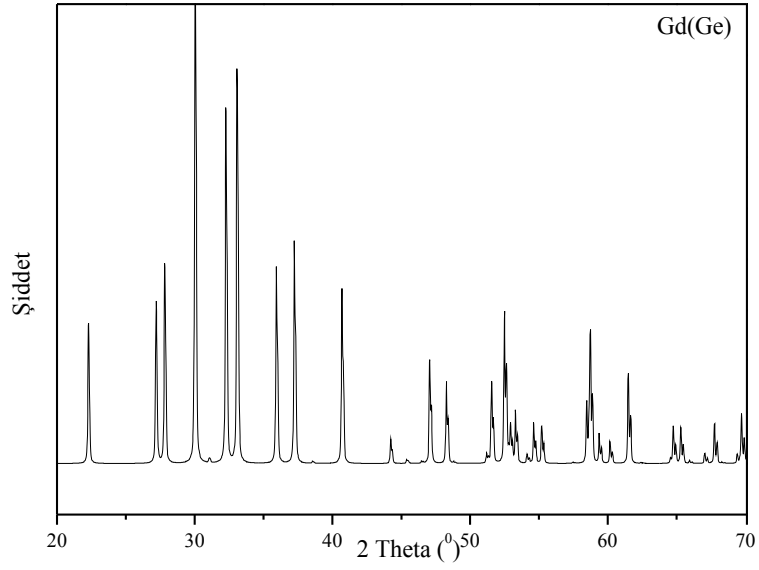
### 4.1 Yapısal Özellikler

$Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}T_{2x}$  (T=Mn, Fe) kimyasal formülündeki alaşımlar,  $2x=0, 0.05, 0.08, 0.1$  değerlerinde ark fırını kullanılarak hazırlanmıştır.

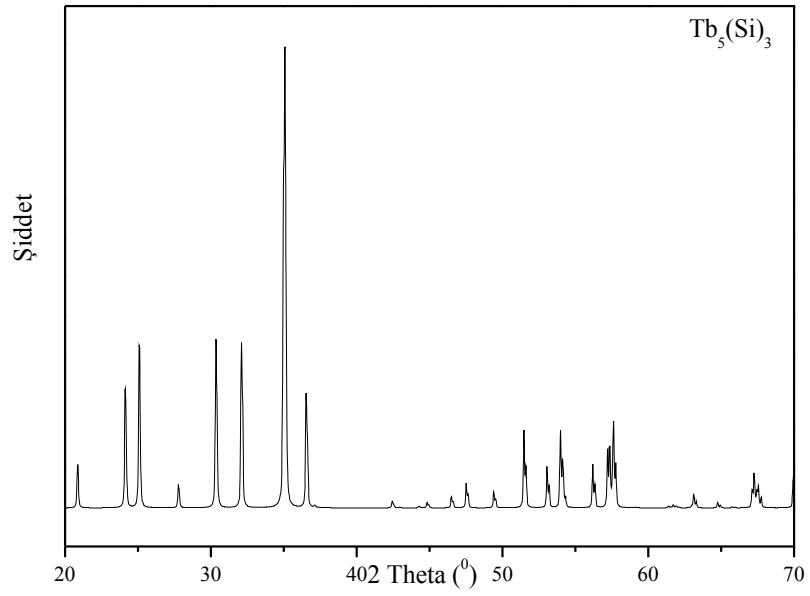
$Tb_5Si_2Ge_2$  oda sıcaklığında monoklinik, uzay grubu  $P112_1/a$  olan,  $Gd_5Si_2Ge_2$  fazında kristallenir. Tavlanıp hızlı soğutulduktan sonra kristal yapı, monoklinik  $P112_1/a$  uzay grubunda ve  $Tb_5Si_2Ge_2$  fazında kararlı kalmaktadır. Bu tür sistemlerde, nadir toprak elementinin safsızlığından kaynaklanan bazı yabancı fazlar ortaya çıkmaktadır. Bu tür safsızlıklar elde edilen malzemenin, MKE değerini istenilen düzeyin altında kalmasına neden olmaktadır (Zhang 2006). Bu sistemde görülen 4 ana fazın, toz kırınım dosyaları (PDF) kullanılarak elde edilen x-ışını toz kırınım desenleri Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 'de verilmiştir. Alaşımların içerdiği fazlar Jade 3.0 programı yardımıyla belirlenmiştir.



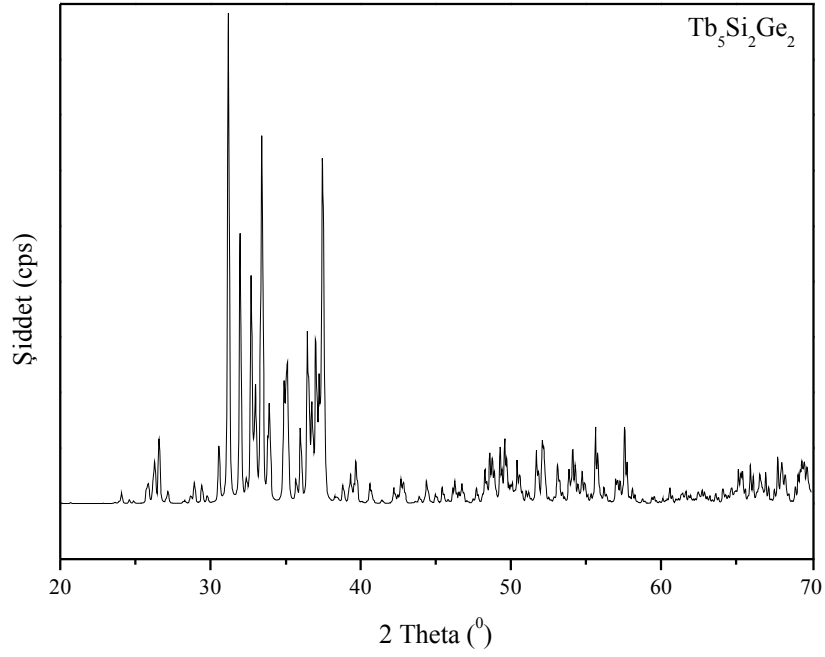
Şekil 4.1  $Tb_5(Si)_4$  ortorombik kristal fazının x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.2 Tb(Ge) ortorombik kristal fazının x-ışını kırınım deseni



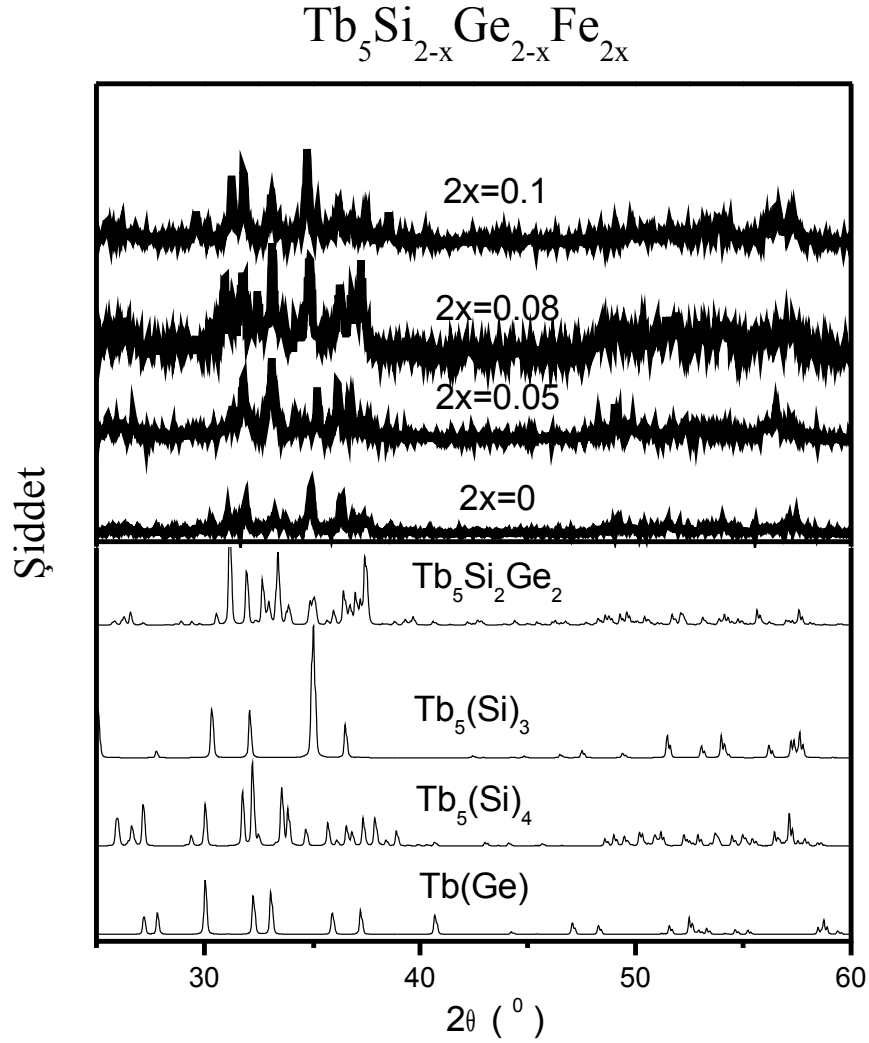
Şekil 4.3 Tb<sub>5</sub>(Si)<sub>3</sub> hekzagonal kristal fazının x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4 Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> monoklinik kristal fazının x-ışını kırınım deseni

#### 4.1.1 Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Fe<sub>2x</sub> alaşımlarının yapısal özellikleri

Elde edilen deneysel sonuçlar, saf Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> bileşiği ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5'te verilmektedir. Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> katkılama yapılmamış bileşiği, monoklinik yapıda kristallenmiş olduğu bulunmuştur. Hücre parametreleri Morrelon *et al.* ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.5  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  alaşımlarının x-ışını desenleri.

Saf sistemde ve Fe katkılanan örneklerde, nadir toprak elementinin safsızlığından meydana gelen yabancı fazlar bulunmaktadır (Zhang 2006). Bu yabancı fazlar,  $Tb_5(Si)_4$  fazı,  $Tb_5(Si)_3$  fazı ve  $Tb(Ge)$  fazlarıdır. Bu nedenle, hazırlanan tüm örneklerin 4 fazlı oldukları söylenebilir.  $32^\circ$  ve  $37^\circ$ 'de görülen  $Tb_5Si_2Ge_2$  fazına ait doruk noktaları, tüm örneklerde görülmektedir.  $2x=0.05$  örneğinde  $36^\circ$ 'deki doruk noktası yok olmuş ve  $38^\circ$ 'deki doruk noktasının şiddeti azalmıştır. Bununla birlikte,  $Tb_5Si_2Ge_2$  fazına ait olan ve yaklaşık  $41^\circ$ 'de görülen doruk noktası, bütün örneklerde görülmektedirler. Ortorombik ve heksagonal fazlarına ait doruk noktalarının Fe katkılanmış örneklerde saf sisteme göre ağırlıkla görülmesi nedeni ile ortorombik ve heksagonal fazının bu

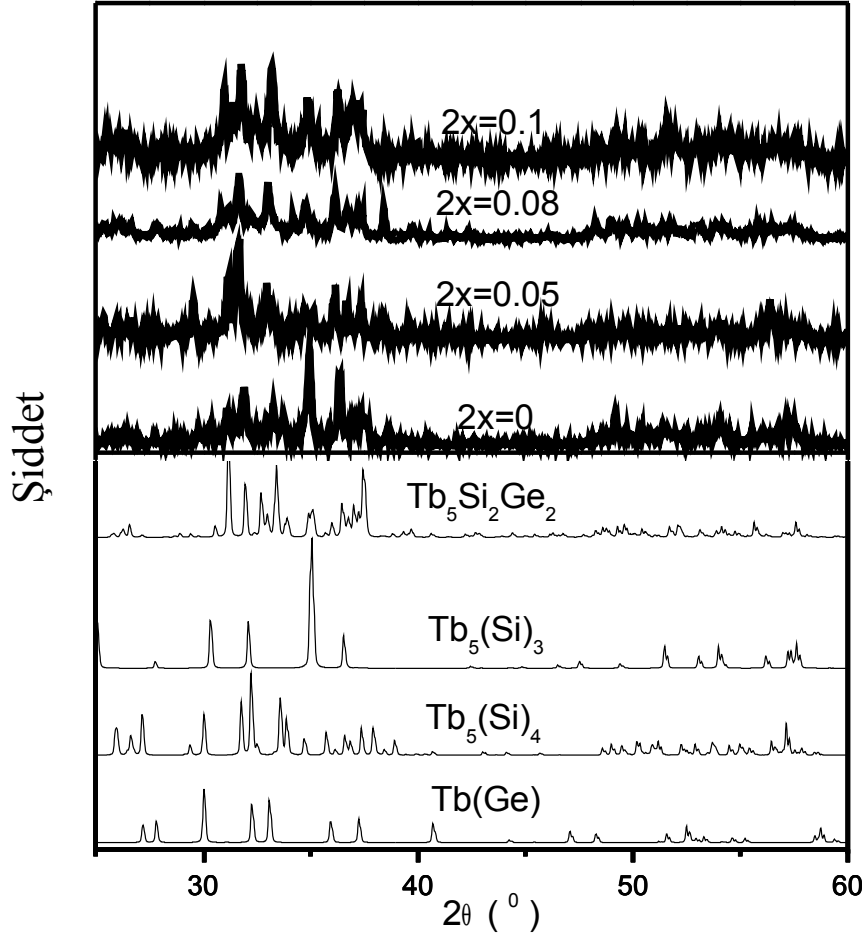
örneklerde yarı baskın olduğu söylenebilir. Örneklerin birim hücre parametreleri ve hacimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu çizelgede görüldüğü gibi, katkılanan Fe miktarı ile birim hücre hacmi küçülmüştür.

Çizelge 4.1  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  alaşımlarının birim hücre parametreleri ve hacmi

2x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\gamma$	Volume (Å <sup>3</sup> )
0.0	7.8444 (4)	14.8526 (6)	7.6234 (7)	93.0771	886.91
0.05	7.8440 (7)	14.8520 (8)	7.6229 (5)	93.0492	886.46
0.08	7.8312 (6)	14.8402 (6)	7.6201 (4)	93.0611	883.30
0.1	7.8202 (2)	14.8321 (5)	7.6104 (3)	93.0822	881.45

#### 4.1.2 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$ alaşımlarının yapısal özellikleri

Elde edilen deneysel sonuçlar,  $Tb_5Si_2Ge_2$  ve katkılama yapılmış alaşımlar ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6’da verilmektedir.



Şekil 4.6  $\text{Tb}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{Mn}_{2x}$  alaşımlarının x-ışını desenleri.

Aynı Fe katkılanmış örneklerde olduğu gibi, saf sistemde ve Mn katkılanan örneklerde, nadir toprak elementinin safsızlığından meydana gelen yabancı fazlar bulunmaktadır (Zhang, 2006). Bu yabancı fazlar,  $\text{Tb}_5(\text{Si})_4$  fazı,  $\text{Tb}_5(\text{Si})_3$  fazı ve  $\text{Tb}(\text{Ge})$  fazlarıdır. Bu nedenle, hazırlanan tüm örneklerin 4 fazlı oldukları söylenebilir.  $33^\circ$  ve  $34^\circ$ 'de görülen  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  fazına ait doruk noktaları, tüm örneklerde gözlemlenmektedir. Yine  $2x=0.05$  örneğinde,  $30^\circ$ 'de gözlemlenen  $\text{Tb}(\text{Ge})$  fazından gelen yansıma yabancı faz olarak kendini göstermektedir. Örneklerin birim hücre parametreleri ve hacimleri çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu çizelgede açıkça gözlemlendiği gibi, katkılanan Mn miktarı ile birim hücre hacmi çizgisel olarak önemli bir oranda azalmıştır. Bu azalma sonucunda, atomlar arası bağ uzunlukları kısalmıştır.



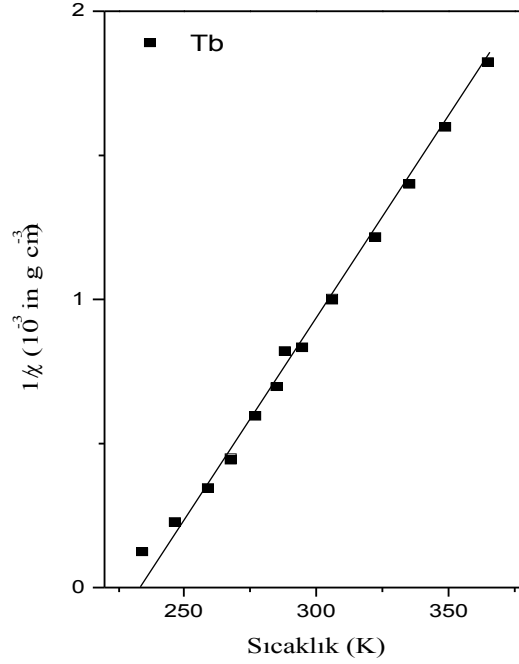
Çizelge 4.2 Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Mn<sub>2x</sub> alaşımlarının birim hücre parametreleri ve hacmi

2x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\gamma$ (°)	Volume (Å <sup>3</sup> )
0.0	7.8444 (4)	14.8526 (6)	7.6234 (1)	93.0771	886.91
0.05	7.8240 (2)	14.8320 (2)	7.6229 (5)	93.0897	883.46
0.08	7.8102 (2)	14.8221 (5)	7.6004 (3)	93.0323	878.84
0.1	7.7803 (2)	14.8011 (5)	7.5843 (3)	93.0564	873.45

## 4.2 Manyetik Özellikler

### 4.2.1 Terbiyum elementinin manyetik özellikleri

Terbiyum, heksagonal sıkı paketlenmiş (hcp) kristal yapıda olup, 240 K yakınlarında manyetik olarak düzenlenen bir nadir toprak elementidir. Bu sıcaklık yakınlarında ikinci dereceden manyetik geçiş göstererek, paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçer. Tb<sup>+3</sup> iyonun, son yörüngesinde 8 elektron bulunmakta (4f<sup>9</sup> 6s<sup>2</sup>) ve manyetik temel durumu <sup>7</sup>F<sub>6</sub> düzeyindedir. Toplam açısal momentumu ise, J=L+S=6'dır. Tb atomları en yakın düzlemlerde olan manyetik momentleri kendi arasında anti paralel ve uzak düzlemlerde olan manyetik momentleri ise paralel olarak düzenlenmektedir. Şekil 4.7'de Tb elementinin sıcaklığa bağlı alınganlığın tersi eğrisi verilmiştir (De Lacheisserrie 2002). Görüleceği gibi Tb, Curie sıcaklığına (T<sub>C</sub>) sahiptir. T<sub>C</sub> sıcaklığının altında ferromanyetik olarak düzenlenir (T<sub>C</sub>=245 K). Yine şekil 4.7'den görüldüğü gibi, Tb elementinin paramanyetik Curie sıcaklığı artıdır. Eğer bir elementin paramanyetik Curie sıcaklığı artı ise makroskobik düzeyde ferromanyetik, eksi ise antiferromanyetik davranış gösterir. Bu demek oluyor ki, Tb elementinin içinde var olan ferromanyetik yapı, antiferromanyetik yapıya baskındır. Bu baskınlığın sonucunda, Tb içersinde bulunan manyetik momentler, makroskobik düzeyde ferromanyetik özellik gösterir.

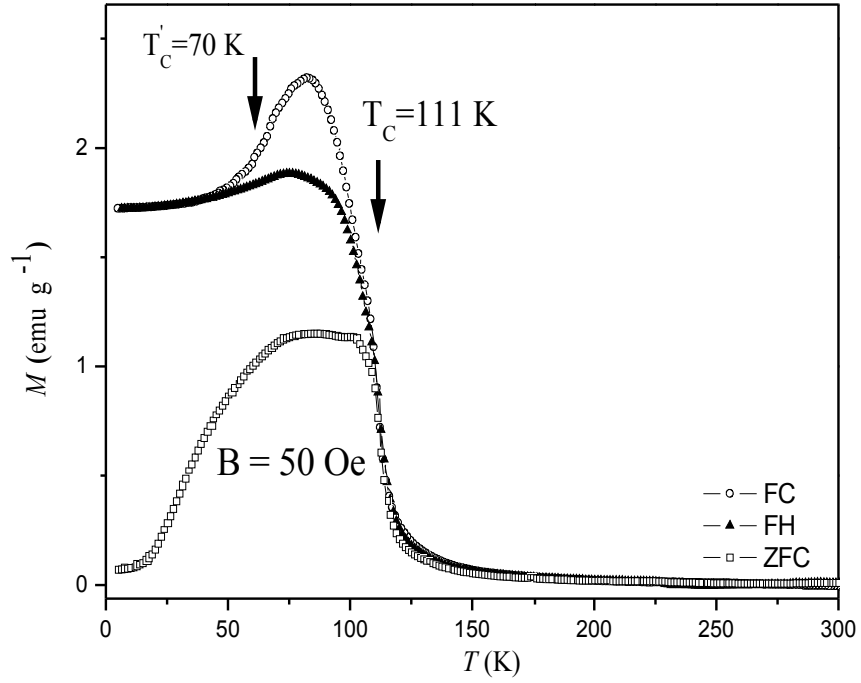


Şekil 4.7 Terbiyum elementine ait sıcaklığa bağlı manyetik alınganlığın tersi eğrisi (De Lacheisserrie 2002)

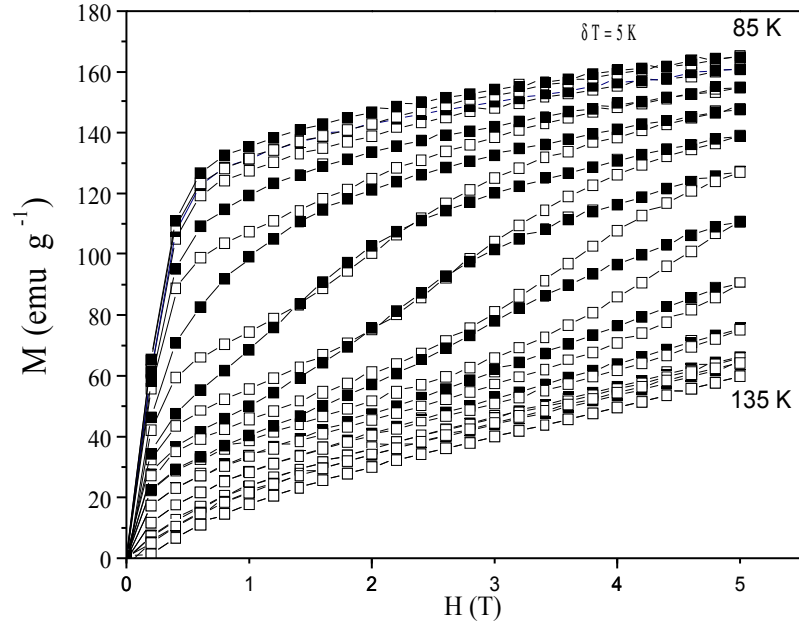
#### 4.2.2 Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub> (2x=0) alaşımının incelenmesi

Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımının manyetik özellikleri, 950°C’de 7 gün süreyle tavlandıktan sonra PPMS’de incelenmiştir. Şekil 4.8’deki sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M(T)) grafiğinde, paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçişi sırasında (ikinci dereceden faz geçişi), dM/dT eğrisinin en küçük olduğu nokta alınarak, T<sub>C</sub> sıcaklığı, 111K olarak bulunmuştur. Ayrıca 70K civarlarında spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklığı olarak tanımlanan bir minimum noktası daha gözlenmiştir (Morrellon 2002). 80K ile 140K arasında ve 5K adımla alınan alana bağlı mıknatıslanma M(H) ölçümü yapılmış ve yapılan ölçümler şekil 4.9’da verilmiştir. M(H) grafiklerinde, histerisis ve alan zorlamalı geçişler görülmektedir. M(H) ölçümlerinde gidilerek, Arrot çizitleri elde edilmiş ve şekil 4.10’da verilmiştir. Arrot çizitlerinden görüldüğü gibi, Curie sıcaklığının altında eksi eğimli eğriler elde edilmiştir. Bunun nedeni Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımının 1. dereceden faz geçişine sahip olmasıdır. M(H) sonucunda, hesaplanan eş ısı manyetik entropi değişimi (ΔS<sub>M</sub>(T)) grafiği Şekil 4.11’de görülmektedir. 5T manyetik alanda en büyük değişim 12.9 J/kg.K’dir. M(H) ölçümleri bu örnekte

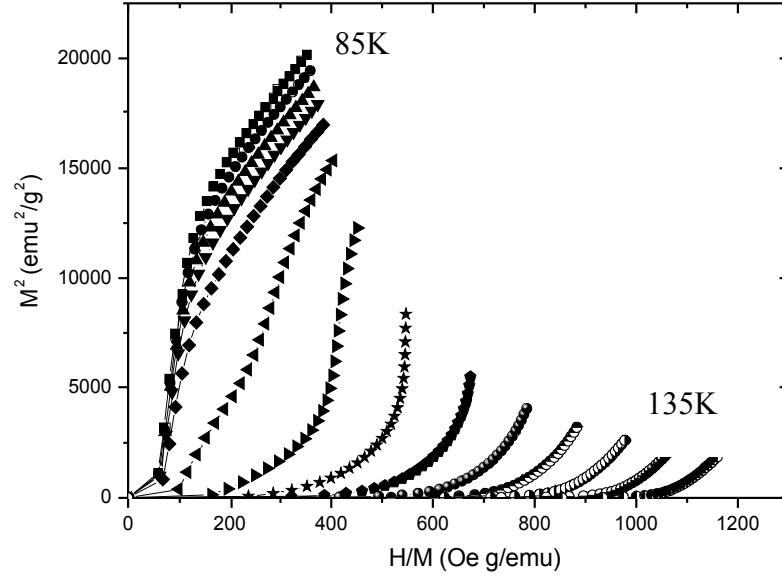
manyetik alan artırılırken ve azaltılırken alınmış ve aradaki farka bakılmıştır. Aradaki farktan manyetik histerisis kayıpları hesaplanmıştır. Şekil 4.12 te  $Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımına ait olan sıcaklığa bağlı manyetik histerisis kayıpları verilmiştir. 1. dereceden faz geçişi gözlemlenen sistemlerde olduğu gibi manyetik histerisis kayıpları geçiş sıcaklığı yakınlarında çok büyük değerler almıştır. Bu histerisis kayıpları, manyetik entropi değişiminin büyüklüğünü değiştirmemekte, ancak manyetik soğutucularda kullanıldığında, soğutma verimini azaltmaktadır. Bu nedenle, manyetokalorik malzemelerde istenmeyen bir özelliktir.



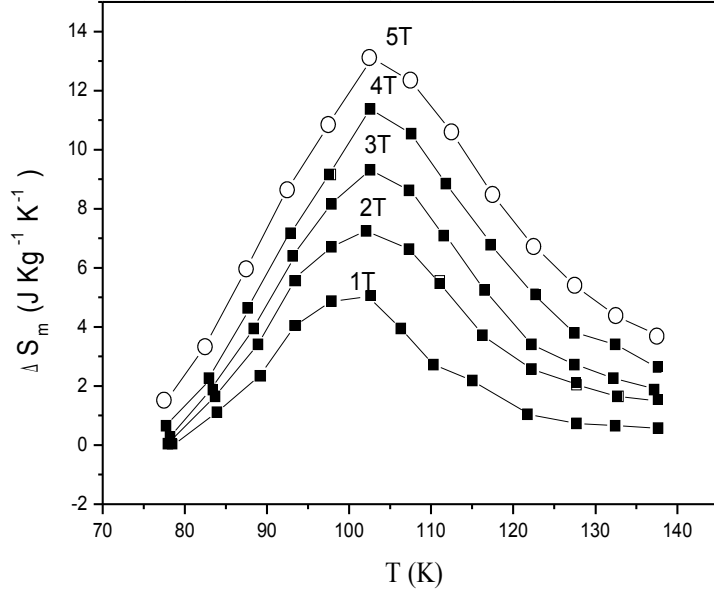
Şekil 4.8  $Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımı için sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçüm eğrileri



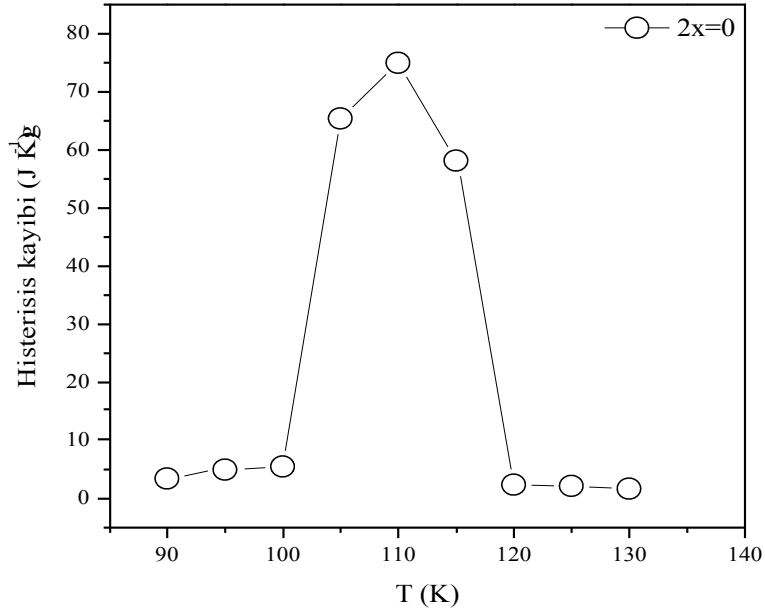
Şekil 4.9  $Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımı için; alana bağlı mıknatıslanma ölçüm eğrileri



Şekil 4.10  $Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımı için;  $M/H$  'a bağlı mıknatıslanmanın karesi eğrileri (Arrot çizitleri)



Şekil 4.11 Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi eğrileri



Şekil 4.12 Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımının manyetik histerisis kaybı eğrisi

Çizelge 4.3'te Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımına ait manyetik ölçüm sonuçları ile hesaplanan bazı değerler verilmiştir. Saf sistem için paramanyetik Curie sıcaklığı 92 K ve Curie sıcaklığı ise, 111 K olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürdeki değerlerle uyum içerisindedir (Thuy 2002). Yüksek safsızlığa sahip olan çıkış elementlerinin kullanıldığı bu

alaşımlarda manyetik entropi değeri daha önceki çalışmalarla elde edilen değerlerle kıyaslanabilir düzeydedir (Morrellon 2002). Soğutma gücü (q) ısıyı bir yerden başka yere transfer ederken ki harcanan güç olarak tanımlanmakta ve bu değer denklem 2.57 ile hesaplanmıştır. Saf sistem için çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}$  ( $2x = 0$ ) alaşımına ait Paramanyetik Curie sıcaklığı, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklığı, Curie sıcaklığı, en büyük eş ısıl manyetik entropi değişimi, soğutma gücü, etkin soğutma gücü değerleri

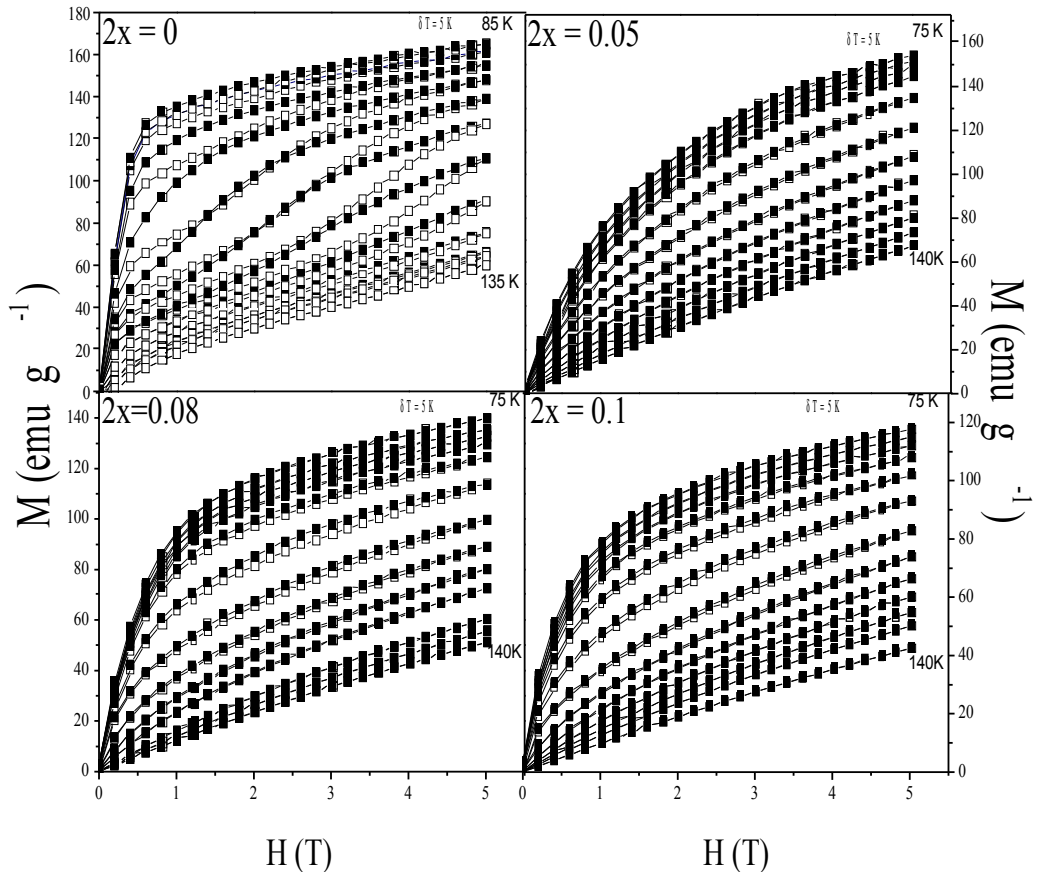
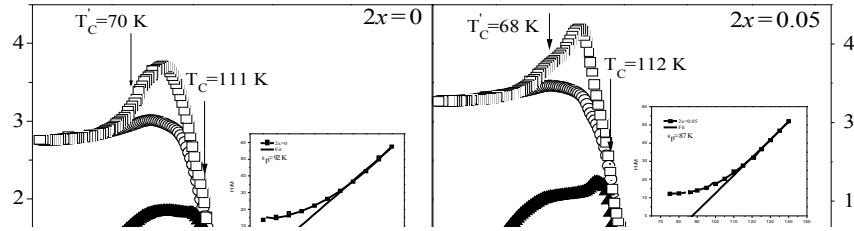
$2x$	$\theta_p$	$T'_C$	$T_C$	$-\Delta S_{m,max}$	q	RCP(S)
	(K)	(K)	(K)	(J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(J kg <sup>-1</sup> )	(J kg <sup>-1</sup> )
0	92	70	111 K	12.91	358.82	320.81

#### 4.2.3 $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$ ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) sisteminin incelenmesi

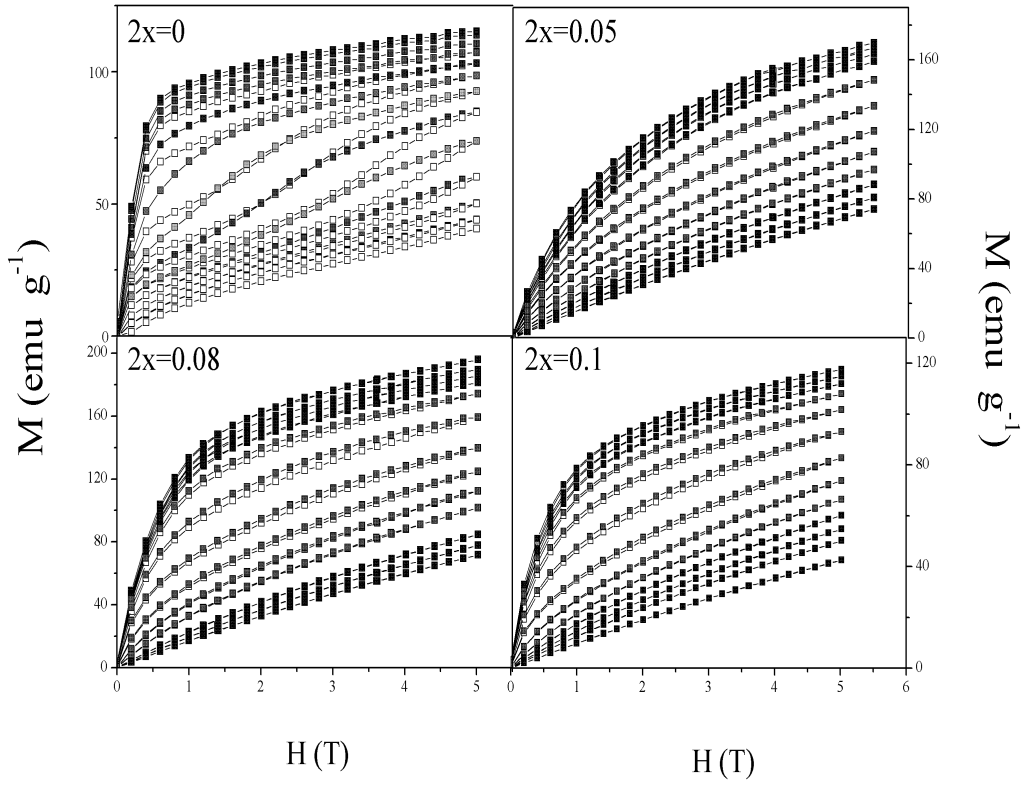
$Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların tamamı, 950°C’de 7 gün süreyle tavlandıktan sonra, PPMS’de incelenmiştir.  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımları ile gerçekleştirilen, zayıf dış manyetik alan (50 Oe) altındaki mıknatıslanma ölçümleri ile bu sistemlerdeki manyetik faz geçişleri hakkında daha fazla bilgi edinmeye çalışılmıştır. Bu nedenle,  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların, 250 K’in altındaki mıknatıslanma ölçümleri 50 Oe’lik dış alan altında yapılmıştır. Manyetik ölçümler sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC), alan ısıtmalı (FH) modlarda 5-250 K sıcaklık aralığında Ankara Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma grubundaki PPMS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin Curie sıcaklıkları 110 K olduğundan örnekler, 250 K’den 5 K’e kadar sıfır manyetik alan altında soğutulmuştur. Daha sonra alan uygulayarak, 5-250K (ZFC), 250-5 (FC) ve 5-250 K (FH) sıcaklık aralıklarında mıknatıslanma ölçümleri alınmıştır.

$Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.13’de verilmiştir. Geçiş sıcaklıkları oklarla gösterilmiştir. ZFC ve FC

eğrileri arasındaki büyük farklar her bir ölçüm için spinlerin mıhlandığını göstermektedir. Bunun nedeni Curie sıcaklığının altında gözlemlenen, tabakalar arası ve tabakalar içi ferromanyetik bileşenin anizotropisi alanla birlikte farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle sistemin bu birleşen ayrılma noktası Curie sıcaklığının yerini de vermektedir. Paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma ikinci dereceden faz geçişinde,  $dM/dT$  eğrisinin en küçük olduğu nokta alınarak,  $T_C$  sıcaklığı 111 K olarak bulunmuştur. Fe katkıları ile Curie sıcaklığı neredeyse hiç değişmemektedir. Curie sıcaklıkları ( $T_C$ ) çizelge 4.4'de toplu halde verilmiştir. Spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklığı ( $T_C'$ ) katkıları ile daha yüksek sıcaklığa doğru kaymış ve paramanyetik Curie sıcaklıkları ( $\theta_p$ ) katkılamalarla değişmemiştir. Tüm sıcaklık değerleri, çizelge 4.4 de toplu halde verilmektedir.

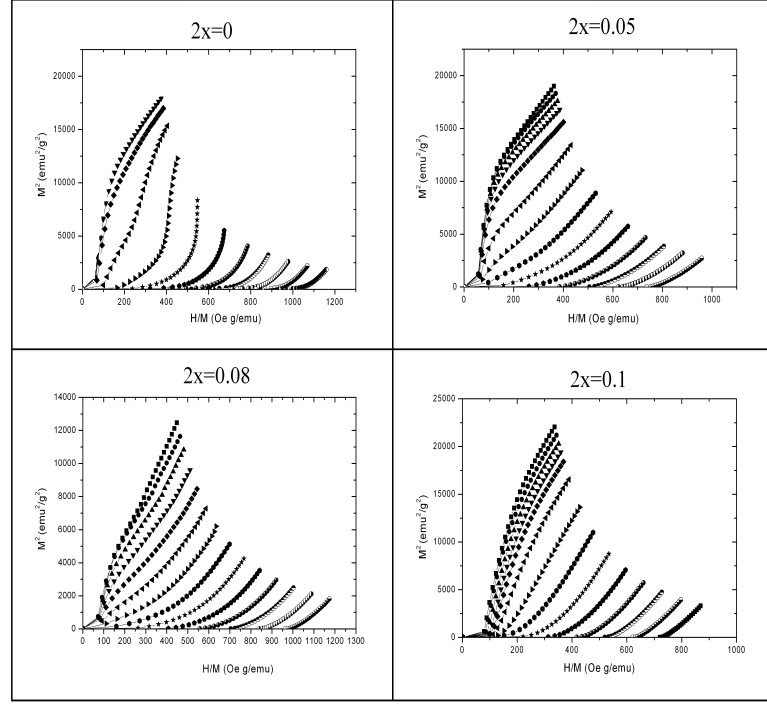


grafiklerinde, histerisis ve alan zorlamalı geçişler görülmektedir.  $M(H)$  ölçümlerinden gidilerek, Arrot çizitleri çizilmiştir ve şekil 4.15'te verilmiştir. Arrot çizitlerinden görüldüğü gibi, saf sistemde Curie sıcaklığının altında sadece eğimi eksi olan eğriler ve Fe katkılanmış örneklerin tamamında ise eğimi artı olan eğriler elde edilmiştir. Bunun sonucunda saf sistemde gözlemlenen 1.dereceden faz geçişinin, Fe katkılanmasıyla 2. dereceden faz geçişe doğru kaydığı söylenebilmektedir.



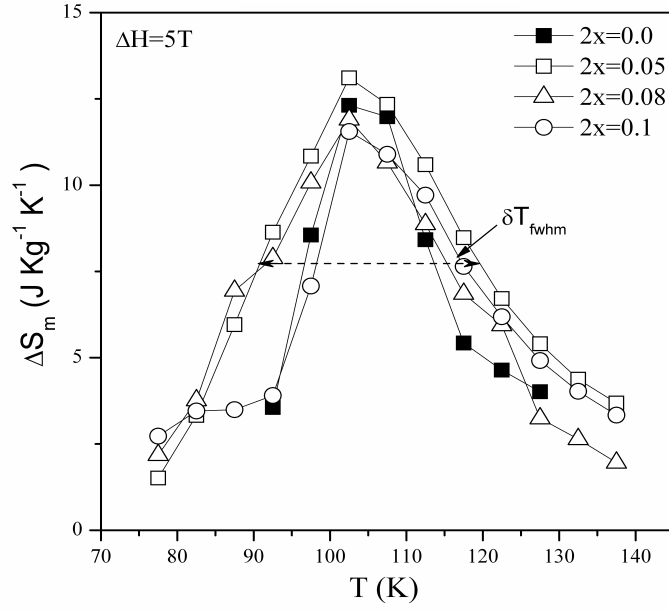
Şekil 4.14  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların için alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri



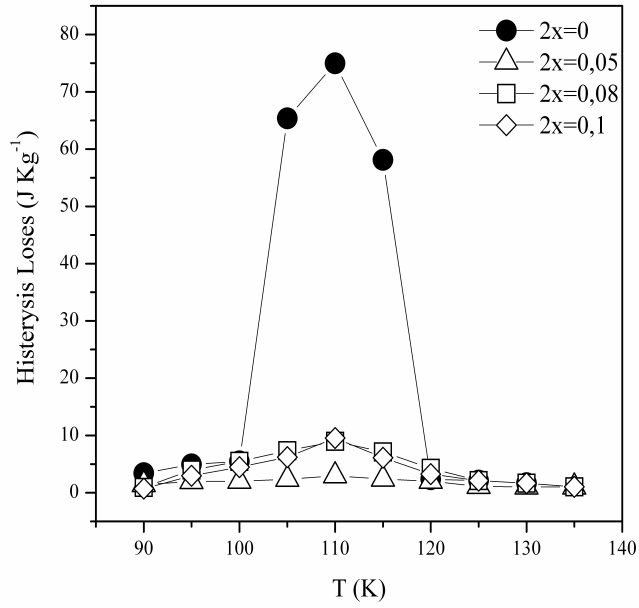


Şekil 4.15  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların için  $M/H$  'a bağlı miktantıslanmanın karesi eğrisi, Arrot çizitleri

$M(H)$  sonucunda, hesaplanan manyetik entropi değişimi ( $\Delta S_M(T)$ ) grafiği Şekil 4.16'de görülmektedir.  $5T$ 'lık manyetik alanda  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının elde edilen manyetik entropi değişimleri sırasıyla 12.91, 13.28, 12.85, 11.96J/kg.K'dir. Şekil 4.17'de  $Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımına için sıcaklığa bağlı manyetik histerisis kayıpları verilmiştir. Saf sistemde, birinci dereceden faz geçişi gözlenen sistemlerde olduğu gibi manyetik histerisis kayıpları geçiş sıcaklığı yakınlarında çok büyük değerlere sahiptir. Buna karşın Fe katkılanmış örnekler ise arrot çizitlerinden görüldüğü gibi ikinci dereceden faz geçişine sahiptir. Manyetik histerisis kayıpları gözle görülecek şekilde azalmıştır.



Şekil 4.16  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrileri



Şekil 4.17  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının manyetik histerisis kayıp eğrileri

$Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımı ve Fe katkılanan alaşımlara ait sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri sonucunda bulunan paramanyetik Curie sıcaklıkları, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklıkları ve Curie sıcaklıkları çizelge 4.4'te verilmektedir. Düşük

safsızlığa sahip çıkış elementlerinin kullanıldığı bu alaşımlarda manyetik entropi değeri ve soğutma gücü (q), etkin soğutma gücü (RCP) değerleri Fe katkılanmasıyla karşılaştırmalı olarak çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Fe<sub>2x</sub> (2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1) alaşımlarına ait Paramanyetik Curie sıcaklıkları, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklıkları, Curie sıcaklıkları, en büyük eş ısılmanyetik entropi değişimi, soğutma gücü, etkin soğutma gücü değerleri

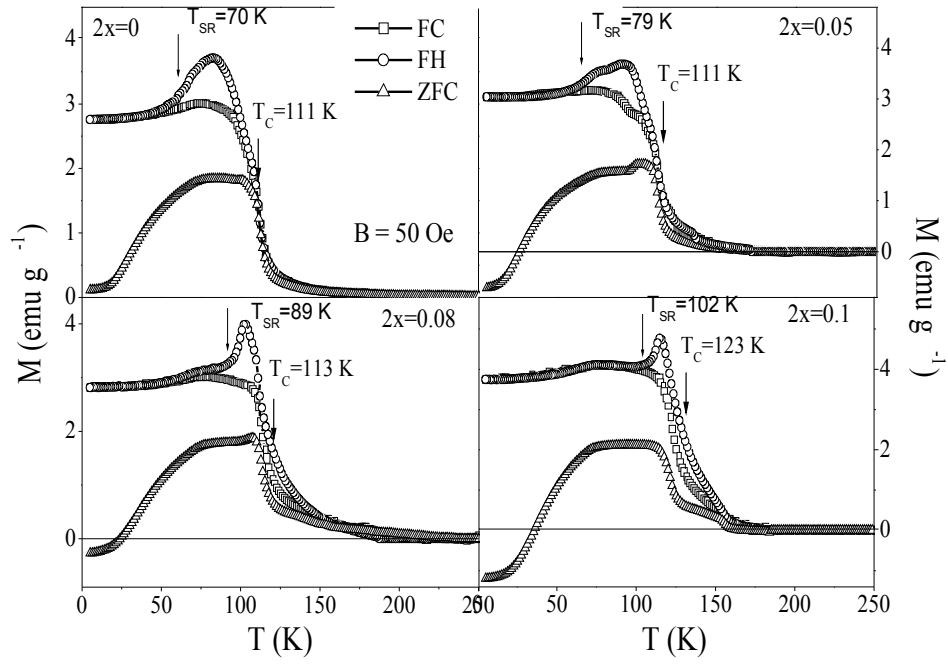
2x	$\theta_p$	$T'_C$	$T_C$	$-\Delta S_{m,max}^*$	q*	RCP(S) *
	(K)	(K)	(K)	(J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(J kg <sup>-1</sup> )	(J kg <sup>-1</sup> )
0	92	70	111 K	12.91	358.82	320.88
0.05	87	68	112 K	13.28	461.82	511.65
0.08	92	65	111 K	12.85	410.18	504.81
0.1	91	62	111 K	11.96	379.46	485.81

\* 5 T manyetik alan değişimi için hesaplanmıştır.

#### 4.2.4 Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Mn<sub>2x</sub> sisteminin incelenmesi

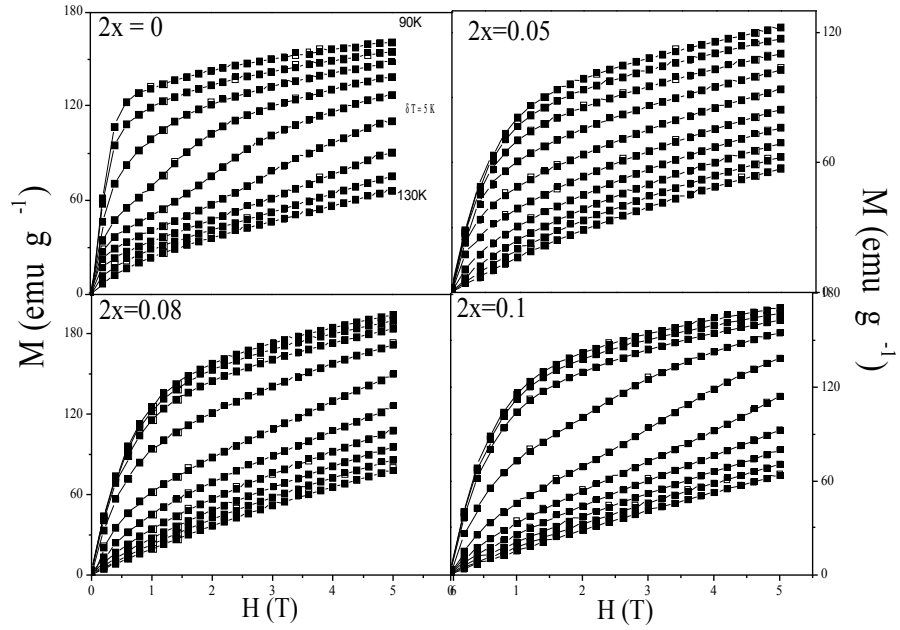
Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Mn<sub>2x</sub> (2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1) alaşımların tamamı, 950°C'de 7 gün süreyle tavlandıktan sonra PPMS'de incelenmiştir. Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Mn<sub>2x</sub> (2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1) alaşımlarının, 50 Oe zayıf dış manyetik alan altındaki mıknatıslanma ölçümleri ile bu sistemlerdeki manyetik faz geçişleri hakkında daha fazla bilgi edinmeye çalışılmıştır. Bu nedenle Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Fe<sub>2x</sub> (2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1) alaşımları, 250 K'in altındaki mıknatıslanma ölçümleri 50 Oe'lik dış alan altında yapılmıştır. Manyetik ölçümler sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC), alan ısıtmalı (FH) modlarda 5-250 K sıcaklık aralığında Ankara Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma grubundaki PPMS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin Curie sıcaklıkları 110 K olduğundan ilk önce, 250 K'den 5 K'e kadar sıfır manyetik alan altında soğutulmuştur. Daha sonra alan uygulayarak, 5-250K (ZFC), 250-5 (FC) ve 5-250 K (FH) sıcaklık aralıklarında mıknatıslanma ölçümleri alınmıştır.

$Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri, Şekil 4.18'de verilmiştir. Geçiş sıcaklıkları demir katkılanmış örneğin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrilerinde olduğu gibi dikey oklarla gösterilmiştir. Mn katkılanmış örneklerde de, ZFC ve FC eğrileri arasındaki büyük farklar olduğundan her bir ölçüm için spinlerin mıhlandığı göstermiştir. Saf sistemde ve Fe katkılanmış örneklerde olduğu gibi, Curie sıcaklığının altında gözlemlenen bu farklılık, tabakalar arası antiferromanyetik bileşen ile tabakalar içi ferromanyetik bileşenin manyetik anizotropisindeki çekişmeden meydana gelmektedir. Bu nedenle sistemin bu ayrılma noktası Curie sıcaklığının yerini de vermektedir.  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0.08, 0.1$ ) alaşımlarında, Curie sıcaklığı yakınlarında, FC ve FH eğrilerinin de birbirinden ayrıldığını görmekteyiz (Sıcaklık Histerisisi). Bu durum, manyetik bir faz geçişinin yanında yapısal bir faz geçişinin de olduğunu göstermektedir. Paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma ikinci dereceden faz geçişinde,  $dM/dT$  eğrisinin en küçük olduğu nokta alınarak,  $T_C$  sıcaklıkları bulunmuştur. Curie sıcaklıkları, Mn katkılanması ile çok az değişmiştir. Curie sıcaklıkları çizelge 4.5'te toplu halde verilmiştir. Paramanyetik Curie sıcaklıkları katkılama ile çok az değişime uğramıştır. Spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklığı katkılanan Mn oranıyla daha yüksek sıcaklığa doğru yönelmiştir. Bu değerlerin tamamı çizelge 4.5'te toplu halde verilmiştir.

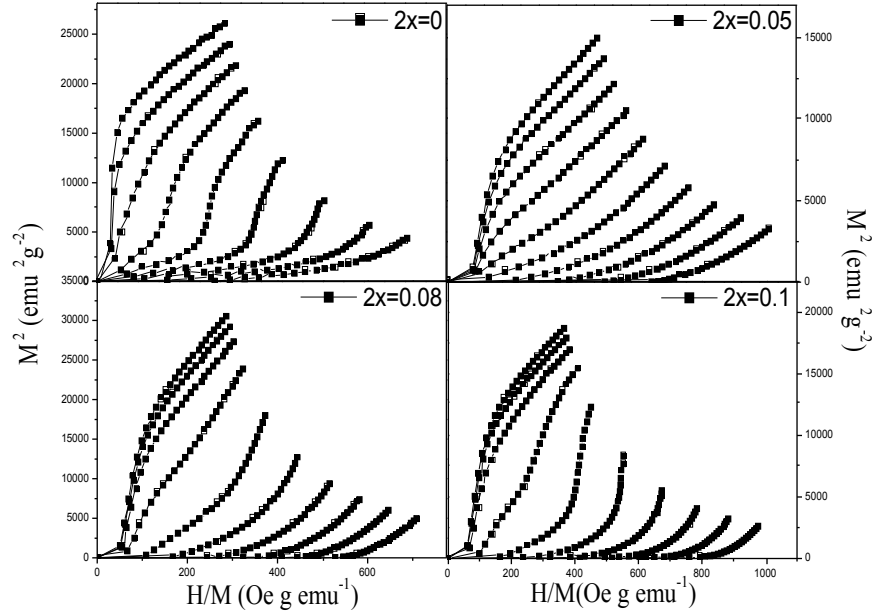


Şekil 4.18  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri

Alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri ( $M(H)$ ), geçiş sıcaklığı etrafında 5 K'lık adımlarla yapılmış ve sonuçlar şekil 4.19'da verilmiştir. Ancak bu alan değeri, doyum mıknatıslanmasının bulunması için yeterli olmamıştır. Bu nedenle daha yüksek manyetik alanlara çıkmak gerekmektedir (Casanova *et al.*). Alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden gidilerek, Arrot çizitleri çizilmiştir ve şekil 4.20 verilmiştir. Arrot çizitlerinden görüldüğü gibi, saf sistemde ve Mn katkılanmış alaşımlarda, Curie sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda eksi eğimli eğriler elde edilmiştir. Saf sistemde gözlenen 1. dereceden faz geçişi, Mn katkılanmış alaşımlarda da mevcuttur.

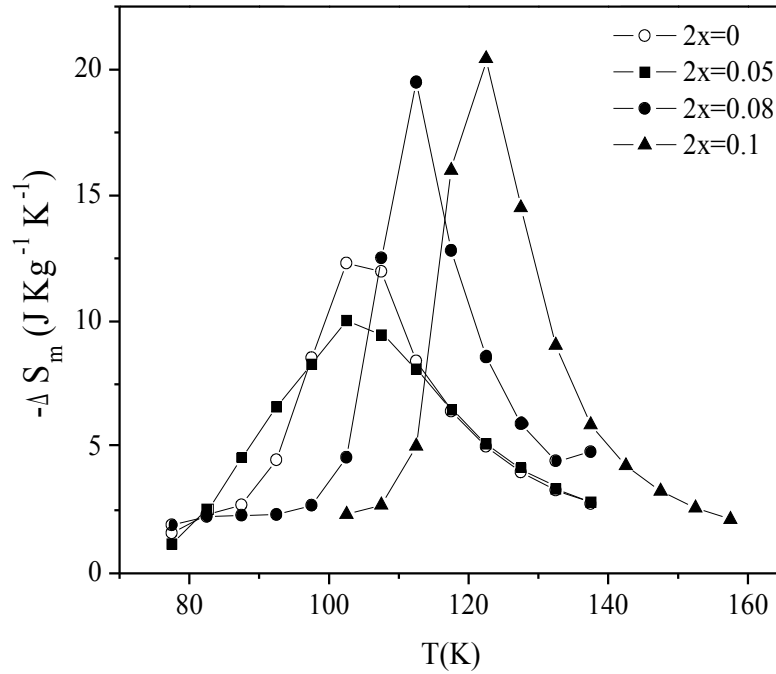


Şekil 4.19  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların için alana bağlı mıknatıslanma eğrileri



Şekil 4.20  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımların için  $M/H$  'a bağlı mıknatıslanmanın karesi eğrisi, Arrott çizitleri

M(H) sonucunda, hesaplanan eş ısıl manyetik entropi değişimi ( $\Delta S_M(T)$ ) grafiği Şekil 4.21’de görülmektedir.  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0$ ) alaşımı için elde edilen en büyük eş ısıl manyetik entropi değişimi  $12.91 \text{ J/mol K}$ ’dır. Elde edilen en büyük eş ısıl manyetik entropi değişimi,  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0.08$ ) örneğinde,  $19.64 \text{ J/mol K}$ ’e ve  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0.1$ ) örneğinde ise  $20.84 \text{ J/mol K}$ ’e yükselmiştir. Ayrıca  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0.1$ ) alaşımında bulunan eş ısıl manyetik entropi değişim değeri, bugüne kadar Tb’lu bu sistemlerde gözlemlenen en yüksek değerdir.



Şekil 4.21  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrileri

$Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımı ve Mn katkılanan alaşımlara ait sıcaklığa mıknatıslanma ölçümleri sonucunda bulunan paramanyetik Curie sıcaklıkları, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklıkları ve Curie sıcaklıkları çizelge 4.5’ de verilmektedir. Düşük safsızlığa sahip çıkış elementlerinin kullanıldığı bu alaşımlarda manyetik entropi değeri ve soğutma gücü (q), etkin soğutma gücü (RCP) değerleri Fe katkılanmasıyla karşılaştırmalı olarak çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  ( $2x = 0, 0.05, 0.08, 0.1$ ) alaşımlarına ait Paramanyetik Curie sıcaklıkları, spinlerin yeniden düzenlenme sıcaklıkları, Curie sıcaklıkları, en büyük eş ısı manyetik entropi değişimi, soğutma gücü, etkin soğutma gücü değerleri

$2x$	$T_C$ (K)	$T_{SR}$ (K)	$-\Delta S_{m,max}^*$ (J Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$q^*$ (J Kg <sup>-1</sup> )	RCP(S)* (J Kg <sup>-1</sup> )
0	111	70	12.91	358.82	320.88
0.05	111	79	10.22	327.08	290.87
0.08	113	88	19.64	373.22	280.67
0.1	123	102	20.84	410.43	330.43

\* 5 T manyetik alan değişimi için hesaplanmıştır.



#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, dünya çapında büyük bir hızla çalışılmaya devam edilen manyetik soğutma teknolojisinde düşük sıcaklıklarda kullanılacak olan manyetokalorik malzemelerden  $Tb_5Si_2Ge_2$  alaşımı incelenmiştir. Manyetokalorik etki gösteren alaşımlarda öncelikle ilk aranan özellik, birinci dereceden yapısal/manyetik faz geçişini bir arada göstermeleridir. Bu gösterdiği etki sayesinde, geçiş sıcaklığı yakınlarında yüksek ısı değişimleri gözlemlenebilmektedir. Bu gösterdiği etkiyi ucuz çıkış elementleriyle sağlamalı ve bunun sonucunda üretim maliyeti azalabilmektedir. Bunun için malzeme üretirken farklı yöntemler geliştirilmiştir. Örnekler üzerindeki zorun alınması ve homojen bir yapı göstermesi için tavlama işlemine maruz bırakılmalı ve ardından hızlı bir şekilde soğutulmuş ve yan fazla engellenmelidir. Eğer elde edilen malzemeye farklı atomlarla katkılama yapılacak ise, katılan atomların elektronik yapısı malzemedeki atomlara benzemelidir. Eğer elektronik yapıları benzer atomlar seçilirse malzemenin kristal yapısı aynen korunur.

Bu birinci dereceden yapısal/manyetik geçiş gösteren malzemelerin teknolojiye kullanılmasını zorlaştıran sebep ise, manyetik ve ısıl histerisis kayıplarıdır. Manyetik histerisis, malzemenin sabit manyetik alan altında iki farklı mıknatıslanma değerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, manyetik histerisis gösteren malzemelerde soğutma kapasitesinde kayıplar olmaktadır. Bu tür malzemeler üstün manyetokalorik etki gösterebilir bile, manyetik soğutucularda kullanılmamaktadırlar. Isıl histerisis kayıpları ise, aynı mıknatıslanma değerinin farklı sıcaklık değerlerinde olmasından meydana gelmektedir. Bu ısıl histerisis kayıpları da, etkin soğutma gücünde kayıplara neden olmaktadır.

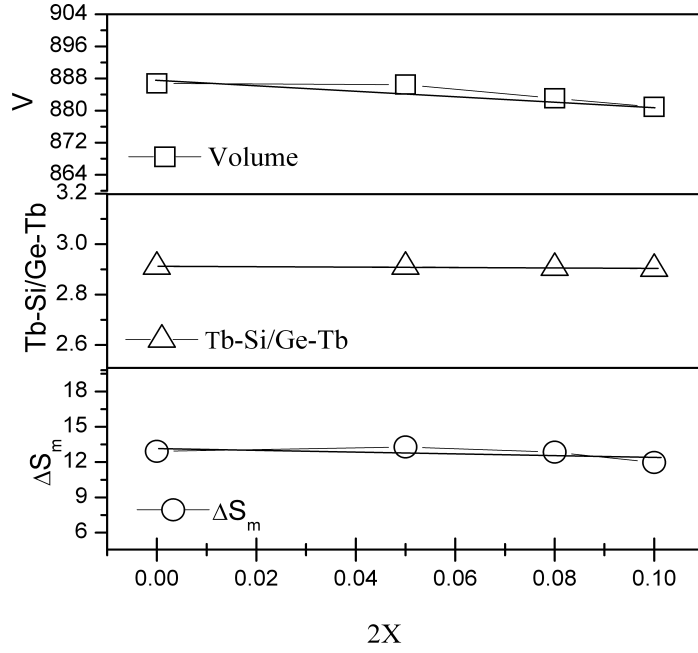
Bu tez çalışmasında ilk olarak, üstün manyetokalorik etki gösteren  $Tb_5Si_2Ge_2$  bileşiğinin yapısal, manyetik özellikleri, ikincil olarak;  $Tb_5Si_2Ge_2$  bileşiğine, sp enerji düzeyine sahip Si+Ge manyetik olmayan iyonların yerine az miktarda d enerji düzeyine sahip manyetik Mn ve Fe atomları katkılayarak elde edilen alaşımların, yapısal ve manyetik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> bileşiminde, Tb ve Si+Ge 4(e) konumuna yerleşmektedir. Tb yerine farklı bir nadir toprak elementi eklendiğinde, Curie sıcaklığının arttığı ve manyetik entropi değerinin azaldığı görülmüştür (Huang 1997). Üstün MKE'nin görüldüğü monoklinik kristal yapısının korunabilmesi için, katkılanacak atom konsantrasyonunun çok küçük olması gerekmektedir. Fe katkılanmasında herhangi bir sorunla karşılaşılmamıştır. Ancak Mn elementi ark fırınında ergitilirken çok büyük kayıplar gerçekleşmiştir. Bu yüzden deney bir kaç kez tekrarlanmıştır. Mn elementinin buhar basıncı yüksek olduğunda dolayı, ark fırınında ergitilirken kayıplar fazla olmaktadır. Bu yüzden Mn elementi, istenilen kompozisyondan %5 daha fazla eklenmiştir.

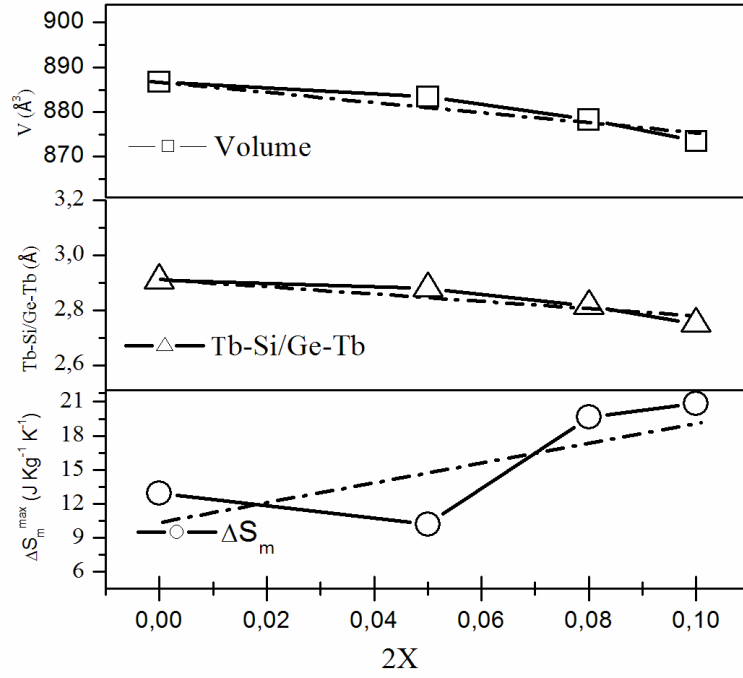
Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri ile Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımının manyetik özellikleri tespit edilmiştir. Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge alaşımına katkılanan Fe oranıyla, paramanyetik Curie sıcaklığı neredeyse değişmemiş, Mn katkılanan alaşımlarda ise paramanyetik Curie sıcaklıkları artmıştır. Curie-Weiss yasasından gidilerek, Tb elementi başına düşen etkin manyetik moment değerleri, saf sistem, Fe ve Mn katkılanmış alaşımlar için hesaplanmıştır. Saf sistem için bulunan 9.2 μ<sub>B</sub> etkin manyetik moment değeri literatürle uyum içerisinde olup (Thuy 2002), Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Fe<sub>2x</sub> (2x=0.05, 0.08, 0.1) alaşımlarının etkin momentleri, sırasıyla 9.1 μ<sub>B</sub>, 9.2 μ<sub>B</sub>, 9.2 μ<sub>B</sub> ve Tb<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Mn<sub>2x</sub> (2x=0.05, 0.08, 0.1) alaşımlarının etkin momentleri, sırasıyla 9.1 μ<sub>B</sub>, 9.3 μ<sub>B</sub>, 9.5 μ<sub>B</sub> 'dır . Bulunan bu değerlerin ışığında, Fe katkılanması ile alaşımların etkin moment değerleri neredeyse değişime uğramamış, Mn katkılanan alaşımların ise etkin moment değerleri artmıştır. Bu nedenle Mn katkılanmış örneklerde, daha yüksek bir mıknatıslanma ve daha yüksek eş ısıllı manyetik entropi değişimi gözlemlenmiştir.

Manyetokalorik etki gösteren Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımında, sp enerji düzeyine sahip Si ve Ge atomlarının yerine, d enerji düzeyine sahip Mn ve Fe atomları az miktarda katkılındığında kristal yapı da bir değişim gözlemlenmemiştir. Birim hücre hacmi saf sisteme göre azalmıştır. Manyetik momente sahip Mn veya Fe atomları, manyetik olmayan Si ve Ge atomlarının yerine katkılındığında mıknatıslanma değeri ve eş ısıllı manyetik entropi değeri saf sisteme göre artmıştır. Daha önceki çalışmalarımızda Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> alaşımına Si ve Ge atomların yerine katkılanan Pb ve Sn atomlarıyla, saf

sistemin birim hücre hacmi artmış ve bu nedenle manyetik iyonlar arasındaki etkileşimler azalmıştır. Bunun sonucunda, geçiş sıcaklığı yakınlarındaki eş ısı manyetik entropi değişimi azalmıştır. Bu değişimlerin nedeni, 4f elektronlara sahip atomların, değiş-tokuş etkileşimlerini açıklamakta kullanılan dolaylı RKKY etkileşimlerinin bir sonucu olan Tb-Si(Ge)/Si(Ge)-Tb etkileşme yolunun azaldığı sonucu ile açıklayabiliriz (Chikazumi 1997). Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'den açıkça gözlemlendiği gibi, Tb-Si(Ge)/Si(Ge)-Tb etkileşme yolunun azalması, manyetik entropi değerinin artmasına neden olmaktadır. Tb-Si(Ge)/Si(Ge)-Tb etkileşme yolu ile manyetik entropi değerlerinin birbiriyle ters orantılı olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.1  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Fe_{2x}$  alaşımında birim hücre hacminin, Tb-Si(Ge)/Si(Ge)-Tb manyetik etkileşme yolunun ve eş ısı manyetik entropi değişiminin, Fe miktarı ile değişim eğrileri



Şekil 5.2  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Mn_{2x}$  alaşımında birim hücre hacminin, Tb-Si(Ge)/Si(Ge)-Tb manyetik etkileşme yolunun ve eş ısııl manyetik entropi değişiminin, Mn miktarı ile değişim eğrileri

Thuy ve arkadaşları 2002 yılında, yüksek saflıkta Tb elementi kullanarak yaptıkları çalışma sonucunda,  $Tb_5Si_2Ge_2$  birleşği için en yüksek manyetokalorik etki değerini,  $1000^0$  C'de 6 saat tavlama sonucunda  $13.1$  J/Kg K olarak bulmuşlardır (Thuy 2002). Bu tez çalışmasında, ticari Tb elementi kullanılmış ve bulunan değerler literatür ile kıyaslanabilir düzeyde olmuştur. Manyetokalorik etki değerinin bu kadar yüksek bulunmasının en önemli nedenleri, Tb elementi, diğer elementlerle ergitilmeden önce, tek başına 3 kez ergitilmiş ve alaşımlar 10 gün süre ile tavlama işlemine maruz bırakılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Casanova, F. 2003. Magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  alloys. Ph.D. thesis (unpublished). University of Barcelona, 228p., Barcelona.
- Chikazumi, S. 1997, Physics of Ferromagnetism, Clarendon Press, 2. edition, Oxford.
- Cullity B.D. 1972 ,Introduction to Magnetic Materials, Addison Wiley, Reading, 1972.
- Dan'kov, S.Y., Tishin, A.M., Pecharsky, V.K. and Gschneidner, Jr. K.A. 1998. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. Physical Review B, 57, 6, 3478-3490.
- De Lacheisserie, E.du., Tremolet, Gignoux, D., Schlenker M., Magnetism Fundamentals, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- Ehrenfest, P., Acad S., 1933, Amestardam Mitt, Kammerligh Onnes Inst., Leinden, 36,153, Supl. 75b
- Fu H., Chen, Y., Tu, M. and Zhang, T. 2005. Phase analysis of  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  alloys prepared from different purity Gd with  $x=0.475$  and  $x=0.43$ . Acta Materialia, 53, 8, 2377-2383.
- Gschneidner, Jr. K.A., Pecharsky, V.K. and Tsokol A.O. 2005. Recent developments in magnetocaloric materials. Reports on Progress in Physics, 68, 1479-1539.
- Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky, A.O. and Pecharsky, V.K. 2003. United States Patent. Patent No:US 6589366B1.
- Jiles D.C., 1998, Introduction to Magnetsim and Magnetic Materials 2.edition, Chapman,.
- Jena, A.K., Chaturveredi, M.C., 1922, Phase transiton in materials, Prentice Hall,.
- Lee, Hae-Gaon, 1999, Chemical Thermodynamics for Metal and Materials, Imperial College Press,.
- Ivtchenko, V.V., Pecharsky, V.K. and Gschneidner Jr., K.A. 2000. Magnetothermal properties of  $Dy_5(Si_xGe_{1-x})_4$  alloys. Advanced Cryogen. Engin., 46A, 405-412.

- Morellon, L., Magen, C., Algarabel, A., Ibarra, M. R. and Ritter, C. 2001. Magnetocaloric effect in  $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$ . Applied Physics Letters, 79, 1318-1320.
- Morellon, L., Arnold, Z., Magen, C., Ritter, C., Prokhnenk, O., Y. Skorokhod, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra and Kamarad J., 2004, Pressure Enhancement of the giant magnetocaloric in  $Tb_5Si_2Ge_2$ , Phy. Rev. Lett. 93, 137201.
- Pecharsky, V.K., Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, A.O. and Tishin, A.M. 2001. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. Physical Review B, 64, 144406.
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner, Jr. K.A. 1997a. Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . Physical Review Letters, 78, 23, 4494-4497.
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner, Jr. K.A. 1997b. Phase relationship and crystallography in the pseudobinary system  $Gd_5Si_4-Gd_5Ge_4$ . Journal of Alloys and Compounds, 260, 98-106.
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner, Jr. K.A. 1997c. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 167, L179-L184.
- Pecharsky, A.O., Gschneidner, Jr. K.A. and Pecharsky, V.K. 2003. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared  $Gd_5Si_2Ge_2$ . Journal of Applied Physics, 93, 8, 4722-4728.
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner, Jr. K.A. 1999. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. Journal of Applied Physics, 86, 1, 565-575.
- Provenzano, V., Shapiro, A.J. and Shull, R.D. 2004. Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant  $Gd_5Si_2Ge_2$  by addition of iron. Nature, 429, 853-857.
- Stanley, G., Eugene, H., 1971, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford.
- Thuy, N. P., Nong, N. V., Hien, N. T., Tai, L. T., Vinh, T. Q., Thang, P. D. and Bruck, E., 2002, Magnetic Properties and magnetocaloric effect of  $Tb_5Si_xGe_{1-x}$  compounds, J.Magn.Magn. Mater., 841, 242-245.
- Tishin, A.M. 1999. Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions. Handbook of Magnetic Materials, Volume 12, Edited by K.H.J. Buschow, 395-584, North Holland, Amsterdam.

Tishin, A.M. and Spichkin, Y.I. 2003. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.

Zhuang, Y.H., Li, J.Q., Huang, W.D., Sun, W.A. and Ao, W.Q. 2006. Giant magnetocaloric effect enhanced by Pb-doping in  $Gd_5Ge_2Si_2$  compound. Journal of Alloys and Compounds, 256, 558-562.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ercüment YÜZÜAK  
Doğum Yeri : Merkez / KIRKLARELİ  
Doğum Tarihi : 13 / 03 / 1983  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lisans Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, 2005

Y.Lisans Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara,  
Eylül '06 – Haziran '08

### Çalıştığı Kurum ve Yıl

Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü Enstrümental Analiz Birimi, 2006-...

### Yayımlar

1. **E.Yüzüak**, Y. Elerman, A. Yücel

“Fe ve Mn katkılanan  $Tb_5Si_2Ge_2$  üstün manyetokalorik alaşımının yapısal ve manyetik karakterizasyonu”, 13. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı (2006)

2. Y. Elerman, İ. Dinçer, B. Emre, **E. Yüzüak**, S. Ener “Magnetic Properties of Nanostructured  $SmMn_2Ge_2$  and  $PrMn_2Ge_2$ ” NanoTR-III Konferansı (2007)

3. **E.Yüzüak**, Y. Elerman, A. Yücel

“Magnetocaloric effect and Reduction of hysteresis in  $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}M_{2x}$  ( $0 \leq 2x \leq 0.1$ ;  $M=Fe, Pb, Sn, Mn$ ) Compounds”, THERMAG Portoroz, Slovenia (2007)

4. S. Ener, B. Emre, **E. Yüzüak**, M. Acet, Y. Elerman

“ $Gd_5Si_{2.05-x}Ge_{1.95-x}Sb_{2x}$  Alaşımının Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, 14. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı (2007)

5. S. Ener, M. Yavuz, B. Emre, **E. Yüzüak**, İ. Dinçer, Y. Elerman

“Effect of Melt Spinning Process on The Magnetic Properties of  $Nd_2Fe_{14}B$  Alloy”, NanoTR-IV Konferansı (2008)

6. **E. Yüzüak**, B. Emre, İ. Dinçer, S. Ener, A. Yücel and Y. Elerman

“Magnetic phase transition and magnetocaloric effect in Pb and Sn doped  $Tb_5Si_2Ge_2$ ”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2008), accepted.