

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CoMnGe_{1-x}Ga_x SİSTEMLERİNİN $0 \leq x \leq 0.1$ BİLEŞİKLERİ İÇİN YAPISAL,
ISISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

GİZEM DURAK

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2010

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CoMnGe_{1-x}Ga_x SİSTEMLERİNİN $0 \leq x \leq 0.1$ BİLEŞİKLERİ İÇİN YAPISAL, ISISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem DURAK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

Bu tez çalışmasında, farklı sıcaklıklarda manyetik ve yapısal faz geçişi gösteren *CoMnGe* alaşımına Ga elementi katkılanması yapılarak, yapısal ve manyetik faz geçiş sıcaklıkları birbirine yaklaştırılmaya çalışılarak, dev manyetokalorik etkinin gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla *CoMnGe_{1-x}Ga_x* ($0 \leq x \leq 0.1$) alaşımları farklı stokiometrik oranlarda hazırlanarak yapısal, ısısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Tüm alaşımlar argon atmosferi altında, su soğutmalı bakır pota içerisinde ark ergitme fırını kullanılarak elde edilmiştir. Hazırlanan alaşımlara ısı işlem uygulanmıştır. Alaşımların istenilen kompozisyonda oluşup oluşup olmadığını tespit etmek için taramalı elektron mikroskobu deneyleri ZEISS EVO 40 model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Alaşımların kristal yapılarını tespit etmek için x-ışını toz kırınım deneyleri Cu hedefli Rigaku Dmax 2200 toz kırınım metresi kullanılarak yapılmıştır. Alaşımların ısısal özelliklerinin tayini için gerekli olan deneyler Netzsch marka diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun $x=0.055$ katkılanmasına sahip olan *CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}* örneği için gerekli olan manyetik ve manyetokalorik karakterizasyon çalışmaları Quantum Design PPMS kullanılarak yapılmıştır.

X-ışını toz kırınım deneylerine göre, ısı işlem uygulanmamış bütün alaşımların, oda sıcaklığında hekzagonal yapıda (uzay grubu: P63/ m m c) kristallendiği, ısı işlem uygulanmış alaşımların ise hem hekzagonal (uzay grubu: P63/ m m c) hem de ortorombik (uzay grubu: P n m a) yapıda kristallendiği tespit edilmiştir. Isıl işlem uygulandıktan sonra birim hücre parametrelerinde (a, b, c) artma gözlemlenmiştir. DSC ölçümü yapısal dönüşüm sıcaklığının oda sıcaklığı yakınında olduğunu göstermiştir. Miknatıslanma ölçümlerine göre, ısı işlem uygulanmamış *CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}* alaşımı ikinci dereceden faz geçişi sergilerken, ısı işlem uygulanmış *CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}* alaşımında birinci dereceden faz geçişi gözlemlenmiştir. Isıl işlem uygulanmış alaşımın yapısal geçiş sıcaklığı DSC ölçümlerinden ısıtma yönünde 308 K ve manyetik geçiş sıcaklıkları PPMS ölçümlerinden ısıtma yönünde 310 K, soğutma yönünde ise 295 K olarak gözlemlenmiştir. Yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıklarının birbirine yaklaştırılması ile yapısal ve manyetik faz geçişlerinin manyetik entropi değişimine katkısı artırılarak dev manyetokalorik etki gözlemlenmiştir. Isıl işlem uygulanmayan *CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}* alaşımında manyetik entropi değişimi 7 T'lık dış manyetik alan değişiminde yaklaşık -3.5 J/kg.K iken, ısı işlem uygulanmış *CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}* alaşımında ise, bu sayı -38.4 J/kg.K olarak Maxwell denklemleri yardımı ile hesaplanmıştır. Son olarak yapılan ısı sığası deneyleri ile alaşımın düşük ve yüksek sıcaklıktaki davranışı incelenerek, miknatıslanma deneylerinden elde edilen veriler doğrulanmıştır.

Mayıs 2010, 130 sayfa

Anahtar Kelimeler : Manyetokalorik Malzemeler, Manyetik Entropi Değişimi, *CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}*, Manyetik Ölçümler

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, TERMAL, MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF $CoMnGe_{1-x}Ga_x$ SYSTEMS FOR $0 \leq x \leq 0.1$

Gizem DURAK

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

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

In this thesis, our aim is became closer the structure phase transition temperature to the magnetic phase transition temperature $CoMnGe$, which is shown structural and magnetic phase transition in different temperatures, with Ga doping and observed the giant MCE. The $CoMnGe_{1-x}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) compounds are prepared in the different stoichiometric compositions to investigate their structural, thermal, magnetic and magnetocaloric properties. All compounds have been prepared by arc melting furnace under purified argon atmosphere in a water-cooled copper boat. After that the compounds have been annealed. We have been made scanning electron microscopy experiments by using EVO-40 to find composition of the compounds. X-ray powder diffraction measurements have been carried out by using Rigaku D-max 2200 diffractometer with Cu radiation to find the crystal structures of the compounds. Thermal properties of the compounds have been determined by using Netzsch differential scanning calorimeter. According to these results, it is decided that $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ show the structural and magnetic phase transitions at the same temperature. Therefore, the magnetic and magnetocaloric characterization of this compound are measured by using PPMS from Quantum Design.

According to x-ray powder diffraction experiments, all non-annealed compounds have hexagonal structure (space group: P63/m m c) at room temperature. However, the annealed compounds have the hexagonal (space group: P63/m m c) and orthorhombic (space group: P n m a) structures at room temperature. It is observed that after annealing the unit cell parameters (a, b, c) increases. The magnetization measurements show that the non-annealed $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ compound displays the second order phase transition while the annealed $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ compound displays the first order phase transition. The annealed $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ compound exhibits a structural transition temperatures around 308 K on heating sequence from DSC measurement and a magnetic transition temperature around 310 K and 295 K on heating and cooling sequences from PPMS measurements, respectively. Because of the coexistence of the structural and magnetic phase transitions around the same temperatures, the giant magnetocaloric effect is observed for this compound. The magnetic entropy change is estimated by Maxwell relation. The magnetic entropy change of non-annealed $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ compound is about -3.5 J/kg.K and about -38.4 J/kg.K for the annealed $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ compound in magnetic field change of 7 T. Finally, the heat capacity experiments are performed to investigate the thermal properties at the low and high temperatures. The results of the heat capacity experiments are in good agreement with magnetization experiments.

May 2010, 130 pages

Key words: Magnetocaloric materials, Magnetic entropy change, $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$, Magnetic measurements

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince, bana olan güvenini kaybetmeden, araştırmalarımın her aşamasında öneri ve yardımlarını esirgemeyen, bilimsel çalışmanın ne demek olduğunu bana öğreten değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Yalçın ELERMAN'a (Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü);

Bilgisini, yardımlarını ve ilgisini üzerimden eksik etmeyen Sayın Doc. Dr. İlker DİNÇER'e (Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü);

Her zaman yanımda ve bana her ihtiyacım olduğu anda destek olan, birlikte çalışmaktan büyük zevk aldığım, görüş ve deneyimleri ile verdiği destek içinERCÜMENT YÜZÜAK'a (Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü);

Yaşamımın her anında iyisi ile kötüsü ile daima benim yanımda olan ve desteklerini bir an bile eksik etmeyen, sevgili aileme;

ve adı burada geçmeyen tüm sevdiklerime; en içten duygularıyla sonsuz teşekkür ederim.

Gizem DURAK

Ankara, Mayıs 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması ve Mıknatıslanma	3
2.2 Manyetik Alınganlık	3
2.3 Diamanyetizma	4
2.4 Paramanyetizma	5
2.5 Ferromanyetizma	6
2.6 Manyetik Alan Azaltılırken, Manyetik Malzeme Üzerinde Kalan Mıknatıslanma	9
2.7 Faz Geçişleri	10
2.8 Metallerin Öz Isıları	11
2.9 Isı ve Entropi	11
2.10 Düşük Sıcaklıklarda Öz Isı	13
2.11 Faz Geçiş Türleri	13
2.11.1 Birinci dereceden faz değişimi (Süreksiz)	14
2.11.2 İkinci dereceden faz değişimi (Sürekli)	14
2.12 Martensit Faz Geçişİ	15
2.13 Ferromanyetik Şekil Hafıza Alaşımları	19
2.14 Heusler Alaşımları	24
2.15 Yarı-Heusler alaşımları	27
2.16 Manyetokalorik Etki (MKE)	29
2.16.1 Termodinamik denge	31
2.16.2 Birinci dereceden faz geçişİ ve dev manyetokalorik etki	37

2.16.3 Birinci dereceden faz geçişi üzerine manyetik alanın etkisi.....	39
2.16.4 Histeresisin etkisi.....	42
2.16.5 Manyetokalorik etkinin belirlenmesi	43
2.16.6 Isı sığası ölçümlerinden manyetik entropi değişiminin hesaplanması	45
2.16.7 Clausius Clapeyron eşitliği yardımıyla manyetik entropi değişiminin hesaplanması.....	47
3. MATERYAL YÖNTEM	49
3.1 Alaşımların Hazırlanması	49
3.2 Alaşımların Yapısal Karakterizasyonu.....	51
3.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) lmleri	51
3.2.2 X-ışını toz kırınım (XRD) lmleri.....	54
3.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) lmleri	61
3.3 Alaşımların Manyetik Karakterizasyonu	63
3.3.1 Mıknatıslanma lmleri.....	63
3.3.2 Isı sığası lmleri.....	68
3.3.3 Gaussmetre lmleri.....	69
4. BULGULAR	70
4.1 Yapısal zellikler	70
4.1.1 Hacımsal rneğin yapısal zellikleri.....	70
4.1.2 Isıl işlem uygulanmış hacımsal örneğin yapısal zellikleri.....	79
4.2 Manyetik zellikler	86
4.2.1 Hacımsal rneğin manyetik zellikleri.....	86
4.2.2 Isıl işlem uygulanmış hacımsal örneğin manyetik zellikleri.....	89
4.3 Manyetokalorik zellikleri	106
4.3.1 Hacımsal rneğin manyetik entropi hesapları	106
4.3.2 Isıl işlem uygulanmış hacımsal örneğin manyetik entropi hesapları	108
4.3.3 Isıl işlem uygulanmış hacımsal örneğin ısı sığası lmleri	112
5. TARTIşMA ve SONUÇ	124
KAYNAKLAR	118
ZGEMİş.....	130

SİMGELER DİZİNİ

A_s	Austenit başlangıç sıcaklığı
A_f	Austenit bitiş sıcaklığı
C	Isı sığası
CFC	Kloroflorokarbon
F	Helmholtz Serbest Enerjisi
G	Gibbs Serbest Enerjisi
HCFC	Hidrokloroflorokarbon
H	Entalpi
H_d	Manyetik alan azaltılırken malzeme üzerinde kalan alan
I	Akım
M	Mıknatıslanma
m_e	Elektronun kütlesi
M_s	Martensit başlangıç sıcaklığı
M_f	Martensit bittiş sıcaklığı
μ	Manyetik moment
P	Basınç
S	Entropi
S_E	Elektronik Entropi
S_L	Örgü Entropisi
T	Sıcaklık
T_C	Curie Sıcaklığı
U	Sistemin İç Enerjisi
V	Hacim
Q	Isı
q	Durum fonksiyonu
Z	Atom numarası
ω	Larmor Frekansı
γ	Gama Fazı
α	Alfa Fazı

χ	Manyetik alınganlık
σ	Stres
ε	Zor
ΔH	Manyetik Alan Değişimi
ΔS_{iso}	Eş ısı Entropi Değişimi
ΔS_M	Eş ısı Manyetik Entropi Değişimi
ΔT_{ad}	Adyabatik Sıcaklık Değişimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	CoMnGe alaşımının kristal yapısı.....	
	a. düşük sıcaklıkta ortorombik yapıda (P n m a) , b. yüksek sıcaklıkta hekzagonal yapıda (P 63/m m c).....	1
Şekil 2.1	Ferromanyetik malzemeler üzerindeki mıknatıslanmanın Curie-Weiss yasası ile karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.2	Mıknatıslanmanın Curie sıcaklığına bağlı olan değişimi sırasında ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişi.....	8
Şekil 2.3	Manyetik bir malzemede manyetik alan azaltılırken, manyetik malzeme üzerinde kalan alan.....	9
Şekil 2.4	Gibbs serbest enerjisinin birinci türevinin sıcaklığa bağlı değişimi	14
Şekil 2.5	Gibbs serbest enerjisinin birinci türevinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	15
Şekil 2.6	Atom hareketleri ile gerçekleşen Martensit geçiş.....	16
Şekil 2.7	Martensit-Austenit faz geçişinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.8	Sıcaklık-zorlamalı Martensit geçiş ve tersine geçişler.....	17
Şekil 2.9	Austenit (γ) ve Martensit (M) fazların serbest enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	18
Şekil 2.10	Martensit fazdaki şekil hafıza olayı.....	20
Şekil 2.11	Deformasyon süreci ile beraber şekil hafıza olayının şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.12	Uygulanan artan manyetik alan tarafından manyetik şekil hafıza alaşımlarının manyetik ve yapısal bölmelerinin değişiminin gösterimi.	22
Şekil 2.13	Şekil hafıza alaşımları arasındaki iç etkileşmelerin şematik gösterimi.	23
Şekil 2.14	Kristal yapısı X_2YZ formundaki, $L2_1$ yapısındaki tam Heusler alaşımının şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.15	$L2_1$ yapısındaki Heusler alaşımı gösterimi.....	26
Şekil 2.16	$L1_0$ yapısındaki Heusler alaşımı gösterimi.....	26
Şekil 2.17	a. Yarı-Heusler kristal yapısı, b. (1 1 0) düzlemi.....	28
Şekil 2.18	Yarı-Heusler kristal yapısı.....	28
Şekil 2.19	Manyetik alan altındaki ErAgGa bileşiğinin toplam entropi fonksiyonu.....	31
Şekil 2.20	Birinci dereceden geçişe sahip olan manyetik bir sistemin	38

	$S(T)$ diyagramı.....	
Şekil 2.21	İkili enerji potansiyelinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.22	Gd tek kristalinde ısı sığasından ve mıknatıslanma eğrilerinden hesaplanan manyetik entropi değişimi.....	47
Şekil 3.1	Ark Ergitme Sistemi.....	50
Şekil 3.2	Kutu Tipli Fırın.....	51
Şekil 3.3	Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi.....	52
Şekil 3.4	ZEISS EVO40 model taramalı elektron mikroskobu.....	54
Şekil 3.5	Bragg Yasasının şematik gösterimi.....	55
Şekil 3.6	X-ışını toz kırınım metresi.....	60
Şekil 3.7	DSC’de ısı akışının sıcaklığa bağlı grafiği.....	62
Şekil 3.8	Diferansiyel taramalı kalorimetre.....	63
Şekil 3.9	Dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	65
Şekil 3.10	Manyetik entropi değişimi grafiğinden RCP’nin hesabı.....	66
Şekil 3.11	Fiziksel özellikler ölçüm sisteminin iç yapısı.....	67
Şekil 3.12	Fiziksel özellikler ölçüm sistemi.....	67
Şekil 3.13	Fiziksel özellikler ölçüm sisteminin ısı sığası ölçümü için örnek tutucu.....	69
Şekil 3.14	Gaussmetre.....	69
Şekil 4.1	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	70
Şekil 4.2	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	71
Şekil 4.3	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	71
Şekil 4.4	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	72
Şekil 4.5	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	73
Şekil 4.6	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	74
Şekil 4.7	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının x-ışını toz kırınım deseninden elde edilen Rietveld arıtımı.....	76

Şekil 4.8	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının x-ışını toz kırınım deseninden elde edilen Rietveld arıtımı.....	76
Şekil 4.9	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının DSC ölçümü.....	78
Şekil 4.10	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	79
Şekil 4.11	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	80
Şekil 4.12	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	80
Şekil 4.13	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	81
Şekil 4.14	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	82
Şekil 4.15	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	82
Şekil 4.16	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ tavllanmış alaşımının x-ışını toz kırınım deseninin elde edilen Rietveld arıtımı sonucu.....	83
Şekil 4.17	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma sonrası DSC ölçümü.....	85
Şekil 4.18	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının mıknatıslanma ölçümü.....	86
Şekil 4.19	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının dış manyetik alana bağlı mıknatıslanmanın grafiği.....	87
Şekil 4.20	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının dış manyetik alana bağlı mıknatıslanmanın grafiği.....	88
Şekil 4.21	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının dış manyetik alana bağlı mıknatıslanmanın grafiği.....	88
Şekil 4.22	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği...	91
Şekil 4.23	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının paramanyetik Curie sıcaklığı grafiği....	91
Şekil 4.24	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	92
Şekil 4.25	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	93

Şekil 4.26	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	93
Şekil 4.27	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının, içinde ısıtma işlem öncesi, Arrott eğrileri.....	94
Şekil 4.28	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	95
Şekil 4.29	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	96
Şekil 4.30	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	96
Şekil 4.31	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde 2 T'lık dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	97
Şekil 4.32	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde 2 T'lık dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	98
Şekil 4.33	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde 2 T'lık dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	98
Şekil 4.34	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının 5 K'de histeresis eğrisi.....	99
Şekil 4.35	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının 275 K'de histeresis eğrisi.....	100
Şekil 4.36	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının farklı sıcaklıklardaki dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrileri.....	101
Şekil 4.37	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının farklı sıcaklıklardaki doyum mıknatıslanma değerleri eğrisi.....	101
Şekil 4.38	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı alanlı ve alansız mıknatıslanma ve dM/dT eğrileri.....	103
Şekil 4.39	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının alanlı (1-3-5 T) mıknatıslanma eğrileri.....	104
Şekil 4.40	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının alansız mıknatıslanma ve dM/dT eğrileri.....	104
Şekil 4.41	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının alanlı ve alansız dM/dT eğrileri.....	105
Şekil 4.42	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının manyetik alan artırılırken ki manyetik entropi değişim grafiği.....	107
Şekil 4.43	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının manyetik alan azaltılırken ki manyetik entropi değişim grafiği.....	107
Şekil 4.44	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan artırılırken ki grafiği.....	109

Şekil 4.45	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan arttırılırken ki grafiği.....	109
Şekil 4.46	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin grafiği.....	110
Şekil 4.47	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan arttırılırken ki grafiği.....	111
Şekil 4.48	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan arttırılırken ki grafiği.....	111
Şekil 4.49	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan arttırılırken ki grafiği.....	112
Şekil 4.50	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıktaki ısı sığası eğrileri.....	113
Şekil 4.51	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının ısı sığası ölçümünün düşük sıcaklık bölgesindeki verileri ve onların doğrusal eğrisi.....	114
Şekil 4.52	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının sıcaklığa bağlı $\Delta T_{ad} (K)$ grafiği.....	115
Şekil 4.53	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının sıcaklığa bağlı ısı sığası grafiği.....	117
Şekil 4.54	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının sıcaklığa bağlı entropi grafiği.....	117
Şekil 5.1	Isıl işlem öncesi ve sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının x-ışını toz kırınım desenleri.....	119
Şekil 5.2	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının Hekzagonal-1 fazının modellenmesi.....	121
Şekil 5.3	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının Hekzagonal-2 fazının modellenmesi.....	121
Şekil 5.4	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının Hekzagonal-1 fazının modellenmesi.....	122
Şekil 5.5	Isıl işlem uygulanmış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının Hekzagonal-2 fazının modellenmesi.....	122
Şekil 5.6	Isıl işlem uygulanmış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının Ortorombik fazının modellenmesi.....	123

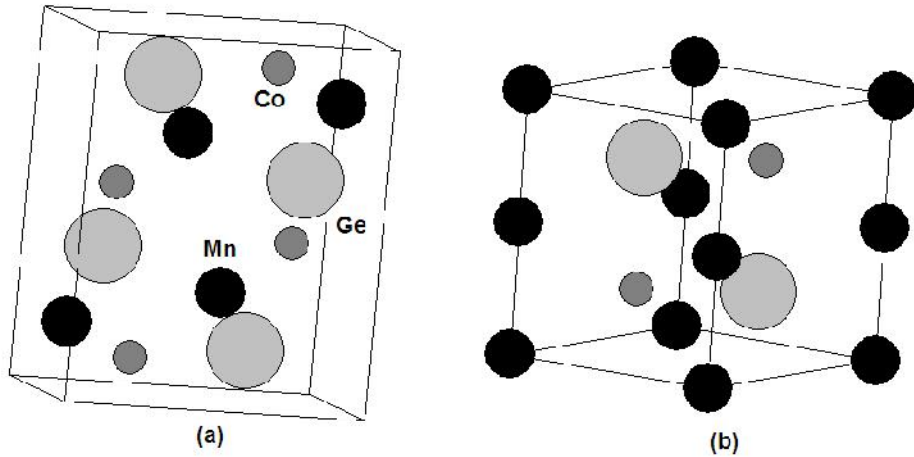
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsünün seçilen tek nokta için elde edilen sayısal verileri.....	73
Çizelge 4.2	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsünün seçilen tek nokta için elde edilen sayısal verileri.....	75
Çizelge 4.3	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında bulunan fazların birim hücre parametreleri.....	77
Çizelge 4.4	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Rietveld arıtım sonuçları.....	77
Çizelge 4.5	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında bulunan fazların bulunma yüzdesi ve birim hücre hacimleri.....	78
Çizelge 4.6	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının birim hücre parametreleri.....	84
Çizelge 4.7	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Rietveld arıtım sonuçları.....	84
Çizelge 4.8	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında bulunan fazların bulunma yüzdesi ve birim hücre hacimleri.....	84
Çizelge 4.9	Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Gaussmetre ile alınan ölçümlerinin KOK değerleri.....	89
Çizelge 4.10	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Gaussmetre ölçümlerinin KOK değeri.....	102
Çizelge 5.1	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının RCP değerlerinin literatür ile karşılaştırılması.....	124
Çizelge 5.2	$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının q değerlerinin literatür ile karşılaştırılması.....	125

1. GİRİŞ

Dev manyetokalorik etki gösteren $Gd_5Si_2Ge_2$ (Pecharsky vd. 1997) ve benzeri alaşımların keşfinden beri, oda sıcaklığı civarlarında manyetik ve yapısal geçiş gösteren malzemeler üzerine ilgi artmıştır. Bu alaşımlardan olan Co-tabanlı Heusler ve Yarı-Heusler alaşımları da, manyetik alan zorlamalı faz geçişine sahip oldukları ve dev manyetokalorik özellik gösterdiklerinden dolayı, günümüzde araştırma konusu olarak oldukça ilgi çekmektedirler.

Co-tabanlı Yarı-Heusler alaşımları, sıcaklığa ve manyetik alana bağlı yapısal ve manyetik faz geçişleri göstermektedirler. Bu özellikleri ile yüksek manyetik entropi değişimine sahiptirler. $CoMnGe$ (Kaprzyk vd. 1990) alaşımları, yüksek sıcaklıkta yüksek simetrlili hegzagonal yapıda, düşük sıcaklıkta ise düşük simetrlili ortorombik yapıda kristallenirler (Şekil 1.1). $CoMnGe$ alaşımı hem yapısal geçiş hem de manyetik geçiş göstermektedir. Bu alaşımın Martensit geçiş (ortorombik yapıdan, hegzagonal yapıya) sıcaklığı 580 K ve manyetik geçiş (ferromanyetik yapıdan paramanyetik yapıya) sıcaklığı $T_C=345$ K'dir.



Şekil 1.1 CoMnGe alaşımının kristal yapısı

a. Düşük sıcaklıkta ortorombik yapıda (P n m a), b. Yüksek sıcaklıkta hegzagonal yapıda (P 63/m m c)

Manyetik faz geçişlerine sahip sistemlerde entropiye katkı manyetik yapıdan, yapısal faz geçişlerine sahip sistemlerde ise, entropiye katkı fonon ve elektronlardan gelmektedir.

CoMnGe alaşımında entropi değişimine iki farklı katkı gelmektedir:

- Spin örgüsü entropisi (S_M)
- Fonon+Elektron örgüsü entropisi (S_F+S_E)

Bu tezdeki amaç, oda sıcaklığı yakınlarında hem yapısal hem de manyetik faz geçişine sahip yeni malzemeler üretmektir. Oluşturulacak alaşımların manyetik ve yapısal faz geçiş sıcaklıklarını birbirine yakınlılaştırarak, manyetik ve yapısal geçişe ait olan katkıların bir arada gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu sayede alaşımların manyetokalorik özellikleri arttırılmaya çalışılmıştır. Bu bağlamda, *CoMnGe* alaşımının yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yapısal faz geçişini oda sıcaklığına indirebilmek ve manyetik faz geçiş sıcaklığı ile yakınlılaştırabilmek için, önceki çalışmalarda Ge atomu yerine Sn atomu (Hamer vd. 2008) katkılanması yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalardan yararlanılarak, *CoMnGe* alaşımına uygun stokiyometrik kompozisyonlarda Ga elementi katkılanması yapılmıştır.

CoMnGe_{1-x}Ga_x stokiyometrik kompozisyonlardaki alaşımlar $0 \leq x \leq 0.1$ değerleri için tartılıp ark ergitme fırınında hacımsal örnek haline getirilmiştir. Hacımsal hale gelen örneklerin türdeşliğinin sağlanabilmesi için ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen örneklerin kristal yapılarının belirlenebilmesi için, yapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çıkan sonuçlara göre, en uygun $x=0.055$ katkılanmasına sahip olan *CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}* örneği için gerekli olan yapısal, ısısal ve manyetik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak bu alaşım için manyetik entropi değişimi Maxwell ve Clausius-Clapeyron denklemleri yardımı ile hesaplanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması ve Mıknatıslanma

Manyetik malzemeler sınıflandırılırken malzemelerin sahip olduğu manyetik özellikler göz önüne alınmaktadır. Manyetik özellikler genellikle atomların son yörüngesinde ve dolu olmayan iç kabuklarında bulunan elektron spinlerinin birbiriyle etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşmelerden dolayı malzemeler diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik malzemeler olarak gruplandırılmaktadırlar.

2.2 Manyetik Alınganlık

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

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

χ , birim hacim başına manyetik alınganlık, B makroskopik manyetik alan şiddetini göstermektedir.

χ , manyetik alınganlığı, birim kütle başına veya mol başına tanımlanmaktadır. Manyetik alınganlık χ değişen dış manyetik alanla beraber malzemenin mıknatıslanmasında meydana gelen değişim olarak tanımlanmaktadır ve eşitlik 2.2 ile verilmektedir.

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.2)$$

Manyetik alınganlığı eksi olan maddeler diamanyetik, manyetik alınganlığı artı maddeler paramanyetik ya da ferromanyetik maddeler olarak adlandırılmaktadırlar. Düzenlenmiş manyetik momentler ise ferromanyetik, antiferromanyetik maddeleri oluşturmaktadırlar.

2.3 Diamanyetizma

Diamanyetik malzemelere dış manyetik alan uygulandığında, uygulanan manyetik alana zıt yönde bir manyetik alan oluşmaktadır. Atom ve iyonların diamanyetik özellikleri, Larmor teoreminin uygulanmasıyla elde edilmektedir. Buna göre, bir manyetik alan içinde hareket eden yüklü parçacık “Larmor frekansı“ ile dönme hareketi yapmaktadır.

$$\omega = \frac{eB}{2m_e} \text{ (SI)} \quad (2.3)$$

Çekirdek etrafındaki elektronların hareketleri incelendiğinde, başlangıçta çekirdek etrafında oluşan elektron akımı sıfır olarak gözlemlenmektedir. B dış manyetik alanın uygulanmasıyla çekirdek etrafında net bir elektron akımı oluşmaktadır. Bu akım manyetik momenti oluşturmaktadır. Bu manyetik moment ise uygulanan alanla zıt yönlü davranış göstermektedir.

Meydana gelen akım:

$$I = (-Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2m_e} \right) \quad (2.4)$$

Z, atom numarası olarak tanımlanmaktadır.

İçinden I akımı geçen bir telin μ manyetik momenti ise aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\vec{\mu} = -\frac{Ze^2 \vec{B}}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (2.5)$$

Buna göre birim hacim başına manyetik alınganlık ise aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

$$\chi = -\frac{NZe^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle \quad (2.6)$$

r : atomik yarı çap

Bunlar klasik olarak Langevin sonuçlarıdır.

2.4 Paramanyetizma

Sıfırdan farklı manyetik momente sahip olan atomların oluşturdukları maddelere ise paramanyetik malzemeler adı verilmektedir. Paramanyetik malzemelerde ise spin etkileşmelerinin var olduğu durumda, sıcaklık Curie sıcaklığının üzerinde ve manyetik alan sıfır iken, sistemin toplam mıknatıslanması sıfıra yakındır. Yani spinler doğal olarak bir düzenlenme içerisine girmemektedir. Ama sisteme dış manyetik alan uygulandığında spinler belli bir düzen içerisinde bulunmaktadır (Guimares vd. 1998).

Birim hacimde μ manyetik momentine sahip N atomu bulunan bir sistemde, dışarıdan B manyetik alanı uygulandığında, μ manyetik momenti ile B manyetik alanın etkileşmesi sonucunda aşağıdaki etkileşme enerjisi oluşmaktadır.

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_B B m_J \quad (2.7)$$

Böyle bir sistem için mıknatıslanma, Langevin denklemiyle verilmektedir.

$$M = N\mu L(x) \quad (2.8)$$

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

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.9)$$

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

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (2.10)$$

verilmektedir.

İlk iki terimi alıp işlem yaparsak;

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} \quad (2.11)$$

halini almaktadır.

Böylece mıknatıslanmanın değeri;

$$M \cong \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \quad (2.12)$$

olarak bulunmaktadır.

$$C = \frac{N\mu^2}{3k_B} \quad (2.13)$$

Curie sabiti olup, bu bağlantıya Curie yasası denilmektedir. Curie yasası, $\mu B \ll kT$ yaklaşımında geçerlidir.

2.5 Ferromanyetizma

Ferromanyetizmanın en baskın özelliği spinler arasındaki değiş-tokuş etkileşmelerine bağlı olarak spinlerin doğal bir şekilde düzenlenmesidir. Bu doğal düzenlenme sadece sistemin Curie sıcaklığı altında gözlemlenmektedir üzerinde ise, ferromanyetik malzeme paramanyetik bir malzeme gibi davranış sergilemektedir (Guimares vd. 1998). Paramanyetizma da kullanılan denklemler bu malzemeler için uygulandığında;

$$M = \frac{C}{T} (H_d + \lambda M) \quad (2.14)$$

$$M = \frac{CH_d}{T - C\lambda} \quad (2.15)$$

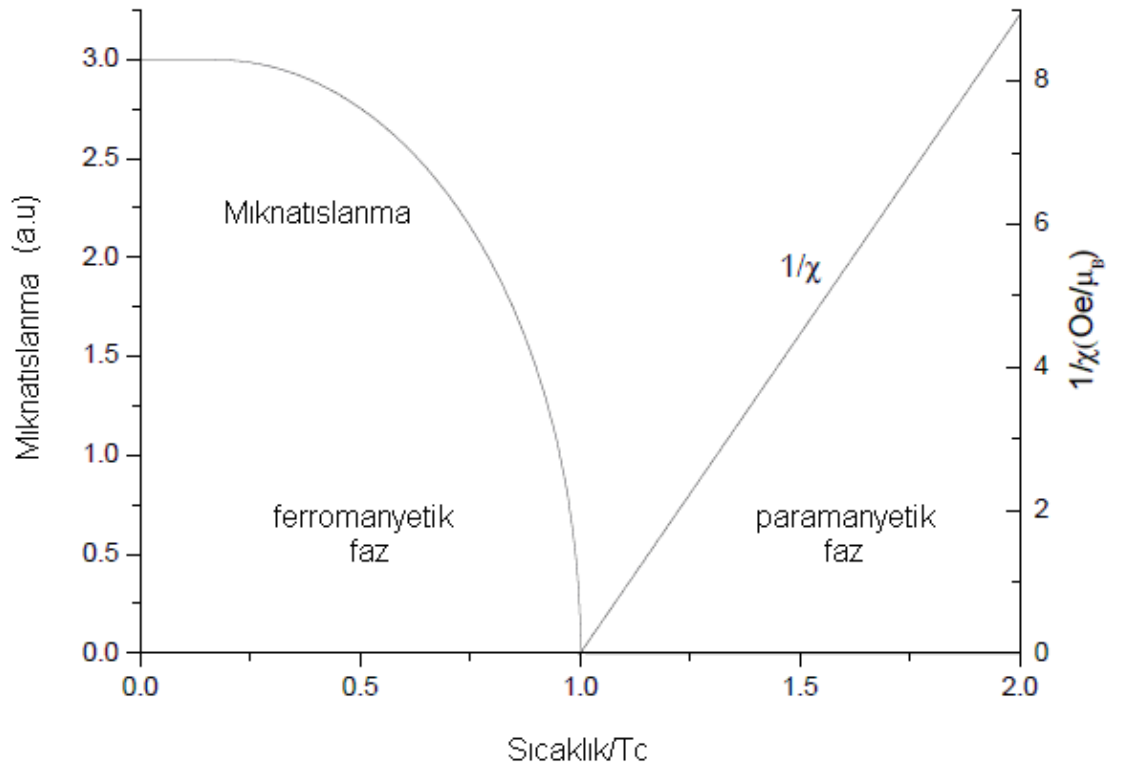
Eşitliklerden yararlanarak manyetik alınganlık aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.16)$$

T_C , ise Curie sıcaklığıdır.

$$T_C = C\lambda \quad (2.17)$$

Bu davranışta Curie-Weiss yasası olarak bilinmektedir ve şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Ferromanyetik malzemeler üzerindeki mıknatıslanmanın Curie-Weiss yasası ile karşılaştırılması

Düşük sıcaklıklarda değiş-tokuş etkileşmesi gösteren ferromanyetik malzemelerde ise, tüm örnek üzerinden, iki moment arasındaki etkileşmeyi kullanarak etkin alan ifade edilebilmektedir.

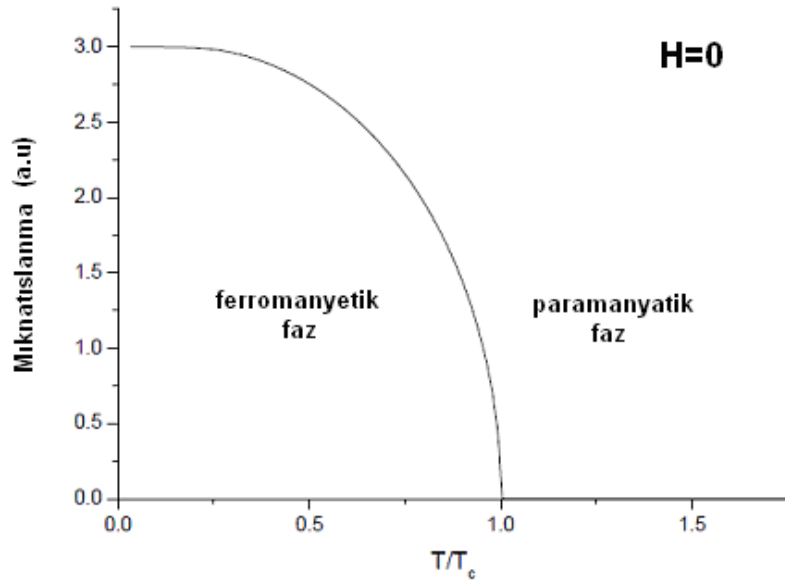
$$H_{etkin} = -J \sum \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \quad (2.18)$$

Ferromanyetik malzemeler için mıknatıslanmaya bağlı dış alan ve manyetik alan eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$H \longrightarrow H_{etkin} = H_d + \lambda M \quad (2.19)$$

λ , ortalama alan parametresidir.

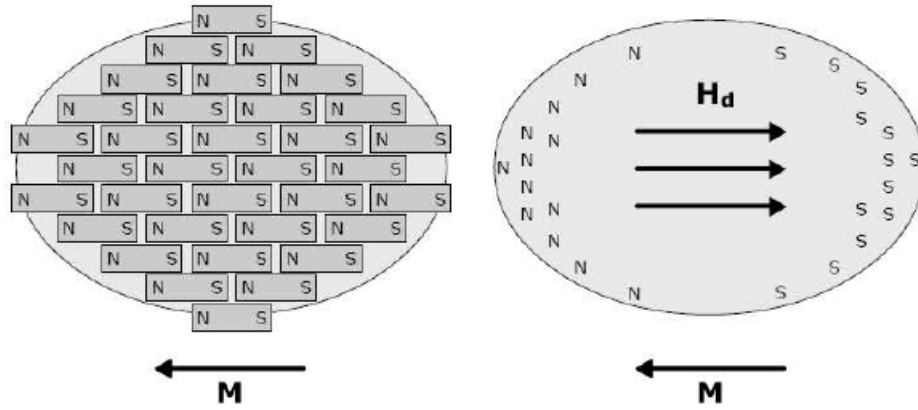
Ferromanyetik malzemeler için doğal spin düzenlenmesi sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu azalış kritik duruma, sıcaklık Curie sıcaklığına geldiğinde ulaşmaktadır. Mıknatıslanma değeri sıfıra yakın bir değere ulaştığı zaman ve sonrasında, malzeme paramanyetik bir malzeme gibi davranış göstermeye başlamaktadır. Şekil 2.2 bütün bu matematiksel ifadeleri çok güzel özetlemektedir.



Şekil 2.2 Mıknatıslanmanın Curie sıcaklığına bağlı olan değişimi sırasında ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişi

2.6 Manyetik Alan Azaltılırken, Manyetik Malzeme Üzerinde Kalan Mıknatıslanma

Kutuplu bir mıknatısta spinler belli bir doğrultuda bulunmaktadır. Bu kutuplu mıknatısa bir alan uygulanırsa mıknatıslanmanın tersi yönünde, manyetik alan azaltılırken manyetik malzeme üzerinde kalan bir alan oluşmaktadır.



Şekil 2.3 Manyetik bir malzemede manyetik alan azaltılırken, manyetik malzeme üzerinde kalan alan

Bu durumda mıknatısın üzerinde oluşan toplam alan aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\vec{H} = \vec{H}_0 - \vec{H}_d \quad (2.20)$$

$\vec{H}_0$ dış uygulanan alan, $\vec{H}_d$ ise manyetik alan azaltılırken, manyetik malzeme üzerinde kalan alandır.

$$\vec{H}_d = D\vec{M} \quad (2.21)$$

D ise manyetik malzemenin geometrisiyle de alakalı olarak manyetik alan azaltılırken, manyetik malzeme üzerinde kalan alan faktörüdür. Dışarıdan her hangi bir akım

uygulanmadığı durumu göz önüne alırsak manyetik alan azaltılırken, manyetik malzeme üzerinde kalan alan aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$\vec{H}_d = \frac{1}{4\pi} \oint_s (\vec{M} \cdot \vec{n}) \frac{\vec{r}}{r^3} dS \quad (2.22)$$

dS elementin integrasyon alanını, $\vec{r}$ konum vektörünü ve $\vec{n}$ ise birim vektörünü göstermektedir.

2.7 Faz Geçişleri

Sistemin termodinamik kararlılığındaki bir değişimden dolayı termodinamik nesnelerin makroskobik boyutta olan bir topluluktan diğer bir topluluğa geçişine faz geçişi adı verilmektedir. Verilen sıcaklık ve basınç değerlerinde meydana gelen faz geçişi, serbest enerjideki azalışla veya artışla ilgilidir. Termodinamik sistemler dikkate alınarak koşullara bağlı olan serbest enerjinin tayini birkaç farklı yolla yapılmaktadır. Örnek olarak, benzer faz geçişi olan erime ve donma durumunda, verilen sıcaklık ve basınç değerleri için iki veya daha fazla faz aynı anda bulunabilmektedir. Bunun sonucunda ölçülen Gibbs serbest enerji değişimi, ΔG , sistemin sabit sıcaklık ve basınç değeri ile alakalı olan serbest enerjisi, birçok durum için aşağıdaki şekilde uygulanabilmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.23)$$

Buradaki ΔH sistemin entalpi değişimi, ΔS ise sistemin entropisinde ki değişimdir. Faz geçişlerini açıklamakta kullanılan diğer bir nicelik ise, kısmi molar nicelik olan kimyasal potansiyeldir. Molar serbest enerjiyi ölçmek için kullanılmaktadır ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad (2.24)$$

μ saf madde için kimyasal potansiyel, T termodinamik sıcaklık, n de mol sayısıdır. Saf madde için kimyasal potansiyel, molar Gibbs Serbest Enerjisinden hesaplanmaktadır (Ott vd. 2000).

2.8 Metallerin Öz Isıları

Düşük sıcaklıklardaki metallerin öz ısıları genellikle örgü, elektronik ve manyetik katkıların toplamı şeklinde yazılmaktadır (Kittel 1996, Honig 1999).

$$C = \gamma T + \alpha T^{3/2} + \beta T^3 \quad (2.25)$$

Buradaki γ , α ve β malzemenin karakteristik sabitleridir. Pratikte elektronik ısı sığası düşük sıcaklıkta eşitlik (2.26)'ün fitinden gözlemlenebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda ($\Theta_D/10$ genel kural olarak) (α) spin dalga katkılarına göre, elektronik katkılar ve fonon katkıları daha baskındır. Bu yüzden C 'nin sergilediği deneysel değerler $C/T - T^2$ grafiğinden aşağıdaki şekilde gözlemlenmektedir. Bu sabitler yardımıyla malzemenin Debye sıcaklığı ve durum yoğunluğu değerleri hesaplanabilmektedir.

$$C/T = \gamma + \beta T^2 \quad (2.26)$$

2.9 Isı ve Entropi

Isı, q , durum fonksiyonu¹ olarak başarısızdır çünkü enerjisi geçicidir. Sistemin içinde veya dışında meydana gelen ısı akışı sıcaklık değişimine neden olmaktadır, ∂T , buradan da öz ısı aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

¹ Bir durum fonksiyonu için, $f(x)$, df tam bir diferansiyel olmalıdır. Sonuçta durum fonksiyonunu kendisini takip eden koşullar için de geçerli olmalıdır.

df tam bir diferansiyel olmak üzere;

$$\oint df = 0 \text{ veya}$$

$$\int_a^b df = f(b) - f(a) \text{ yoldan bağımsızdır.}$$

$$C = \frac{\delta q}{dT} \quad (2.27)$$

Sabit hacimli bir sistem için, $C = C_V$, termodinamikle ilişkili olarak öz ısı, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ şeklinde yazılmaktadır. Sabit basınçlı bir sistem için ise, $C = C_P$, $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ şeklinde burada ki H entalpiyi ifade edecek biçimde yazılmaktadır. Entropi ve öz ısı arasındaki termodinamik ilişki Maxwell eşitlikleri yolu ile de gözlemlenebilmektedir. $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$ ve eş basınç sıcaklık değişimi için entropi değişimi, değerlerin ayrıştırılması ve belirli sıcaklık değerleri arasında, T_1 ve T_2 , integral alınması ile gözlemlenmektedir.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \quad (2.28)$$

Tersinir dengede bulunan faz değişimi (birinci dereceden) için entropi değişimi aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$\Delta S_t = \frac{\Delta H_t}{T_t} \quad (2.29)$$

Buradaki ΔS_t geçişin entropi değişimi, ΔH_t faz değişimi için entalpi değişimi ve T_t 'de geçiş sıcaklığıdır. Birinci dereceden faz değişimi göstermeyen bir sistem için, entropi değişimi eşitlik (2.28) 'den, örgüden gelen katkının yanına öz ısının eklenmesiyle hesap edilmektedir. Buradan da toplam entropi katkıları aşağıdaki şekilde hesap edilmektedir.

$$\Delta S = \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i} + \int \frac{C_P(T)}{T} dT \quad (2.30)$$

2.10 Düşük Sıcaklıklardaki Öz ısı

Herhangi bir sistemin sabit hacim (C_v) ve basınçtaki (C_p) öz ısıları birbirine eşit değildir. Önemli olan C_p 'nin, teoremin sabit hacim için türevinin alındığı sırada ölçülmesidir. Bunlar yaklaşık olarak yüksek ve düşük sıcaklıklarda ufak bir düzeltme ile termodinamiksel ilişki içinde aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$C_p = C_v + \frac{\alpha^2 VT}{\kappa} \quad (2.31)$$

Buradaki α yukarıdaki eşitlikte tanımlanan eş basınç durumda ısısal genleşme katsayısı

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ ve } \kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ şeklinde tanımlanan sıkıştırılabilirlik katsayısıdır.}$$

C_p ve C_v arasındaki sapma noktası malzemeye bağlı bir değerdir.

2.11 Faz Geçişi Türleri

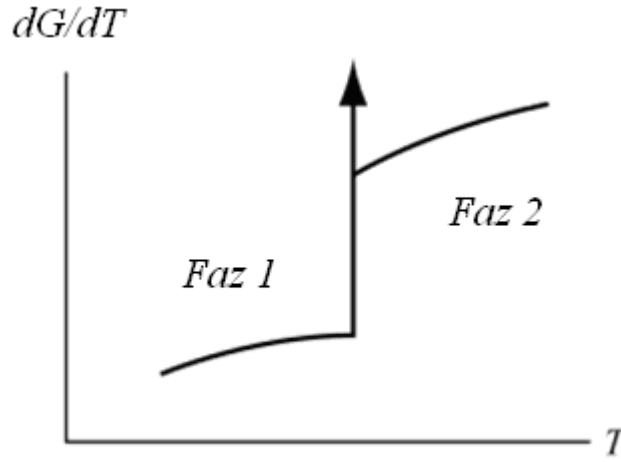
Matematiksel resim açısından geçiş sıcaklığının davranışı, faz geçişinin derecesi olarak tanımlanmaktadır. Bu faz geçişleri temelde ikiye ayrılmaktadır.

1. Birinci dereceden faz geçişi (süreksiz)
2. İkinci dereceden faz geçişi (sürekli)

Birinci dereceden faz geçişinde, geçiş sıcaklığında Gibbs fonksiyonun birinci türevinden elde edilen entropi ve hacim değerleri süreksizlik göstermektedirler. İkinci dereceden faz geçişinde ise, yani geçiş sıcaklığında Gibbs fonksiyonunun birinci türevinden elde edilen entropi ve hacim değerlerinin sürekli olduğu durumda, Gibbs fonksiyonun ikinci türevinden elde edilen C_p , α ve κ değerleri sürekli dir.

2.11.1 Birinci dereceden faz geçişi (Süreksiz)

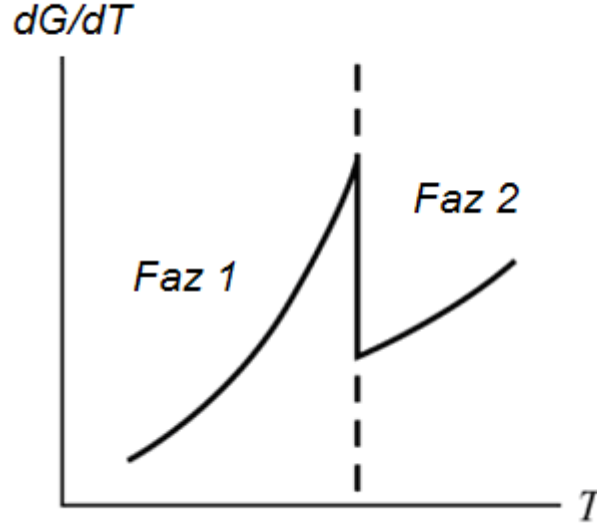
Birinci dereceden faz geçişi, Gibbs fonksiyonun birinci türevinde meydana gelen süreksizlik olarak tanımlanmaktadır. Birinci dereceden faz geçişine örnek olarak Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı davranışı şekil 2.4’de gösterilmektedir. Her iki fazın ayrı ayrı ve bir arada bulunduğu $dG/dT - T$ grafiğinde, iki fazın aynı anda gözlemlendiği sırada, geçiş sıcaklığı sonsuza gitme (süreksizlik) eğilimindedir.



şekil 2.4 Gibbs serbest enerjisinin birinci türevinin sıcaklığa bağlı değişimi

2.11.2 İkinci dereceden faz geçişi (Sürekli)

İkinci dereceden faz geçişi, Gibbs fonksiyonun birinci türevinde meydana gelen süreklilik olarak tanımlanmaktadır. Bu geçişlerde sistemin sahip olduğu kimyasal potansiyelde bir süreksizlik yoktur. İkinci dereceden faz geçişine örnek olarak Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı davranışı şekil 2.5’de gösterilmektedir. Her iki fazın ayrı ayrı ve bir arada bulunduğu $dG/dT - T$ grafiğinde, iki fazın aynı anda gözlemlendiği sırada geçiş sıcaklığı süreklilik göstermektedir.



Şekil 2.5 Gibbs serbest enerjisinin birinci türevinin sıcaklığa bağlı değişimi

2.12 Martensit faz geçişi

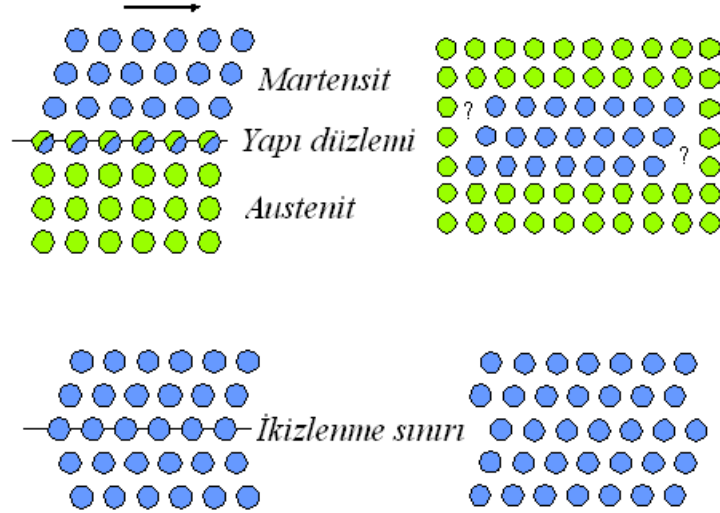
Martensit geçiş, ısısal, elektriksel ve mekaniksel zorlanma ile toplam sistemin atomlarının yer değiştirebilmesi olarak tanımlanmaktadır (Ortin vd. 2006). Bunlar birinci dereceden katı-katı faz geçişleridir ve kristalografik düzen içerisindeki değişimler olarak adlandırılmaktadırlar (Şekil 2.6). Bu geçişler yayınımsız olduğundan, atom pozisyonlarının değişimi, ara atomların uzaklığından daha azdır. Bu geçiş boyunca yer değiştiren atom, birinci en yakın atom komşuluğu ile ilişkisini sürdürmektedir (Ortin vd. 2006). Martensit geçişler sırasında iç ısının değişimi ile ısısal bir histeresis oluşmaktadır (Şekil 2.7).

Birçok durumda Martensit geçiş malzemenin sıcaklık değişimi tarafından zorlanmaktadır. Faz da, düşük sıcaklıkta düşük, yüksek sıcaklıkta ise, yüksek simetri özellikleri göstermektedir. Tipik bir Martensit geçişte kübik kristal örgünün simetrisi azaltılarak tetragonal, rombohedral veya ortorombik örgü içine dönüşümü sağlanmaktadır. Martensit geçiş, yüksek sıcaklık fazının kristal örgüsündeki kusurlarla beraber, kristal örgüsünde bulunan bölmelerin sayısına da bağlıdır. Bu yapılar Martensit

geçiş sırasında, kristal örgünün toplam enerjisini azaltacak yönde eğilim göstermektedirler. Dış manyetik alan veya uygulanan zor ile bu değişkenlerin büyüme yönelimi uygun yönde arttırılabilmektedir (Balma 2008).

Martensit geçişler, organik sistemlerden basit metal ve alaşımlara kadar çeşitli kristal katılarda gözlemlenmektedirler. Bu tezde metal şekil hafıza özelliği gösteren Yarı-Heusler alaşımları göz önüne alınacaktır. Bu malzemeler Martensit geçişe bağlı olarak ısısal özellik göstermektedirler. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaışımının yüksek sıcaklık fazı hacim merkezli hekzagonal yapıda kristallenirken, Martensit geçiş ile düşük simetrlili kristal fazda yani ortorombik yapıda kristallenmektedir. Alaşımlarda gözlemlenen bu özellikler, alaşımların şekil hafıza özelliğini tanımlamaktadır.

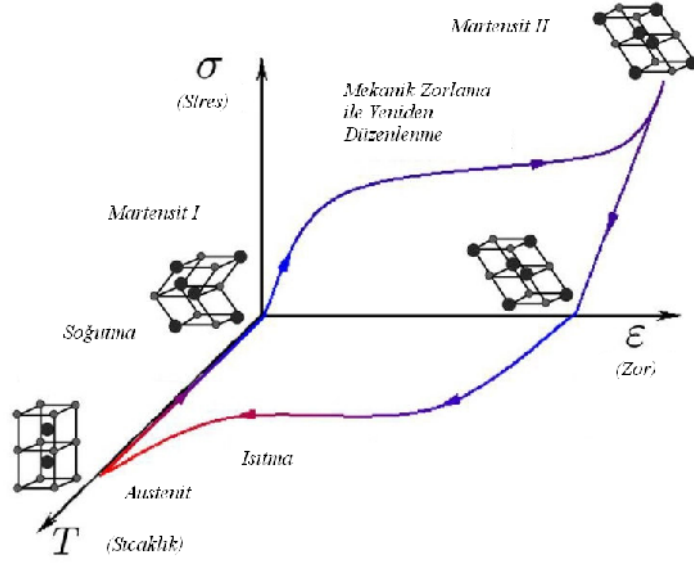
Martensit geçişler genellikle makroskobik boyuttaki bain² deformasyonu ile tanımlanmaktadır. Bu da makroskobik boyuttaki çiftlenme veya kayma olarak gözlemlenmektedir.



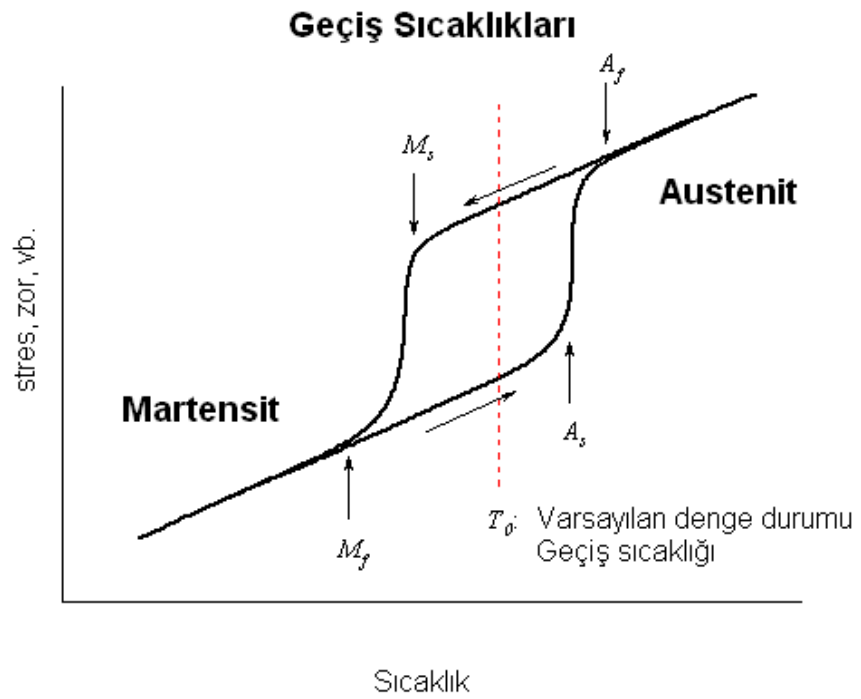
Şekil 2.6 Atom hareketleri ile gerçekleşen Martensit geçiş

Martensit geçişte meydana gelen atomik yer değiştirme sonucunda, zorlanmayla alakalı olarak örnek hacminde değişiklikler meydana gelmektedir.

² Bain deformasyonu, yüksek simetriden düşük simetriye geçerken z ekseninde ki daralmayla beraber x ve y eksenlerinde meydana gelen genişlemeye verilen addır.



Şekil 2.7 Martensit-Austenit faz geçişinin şematik gösterimi

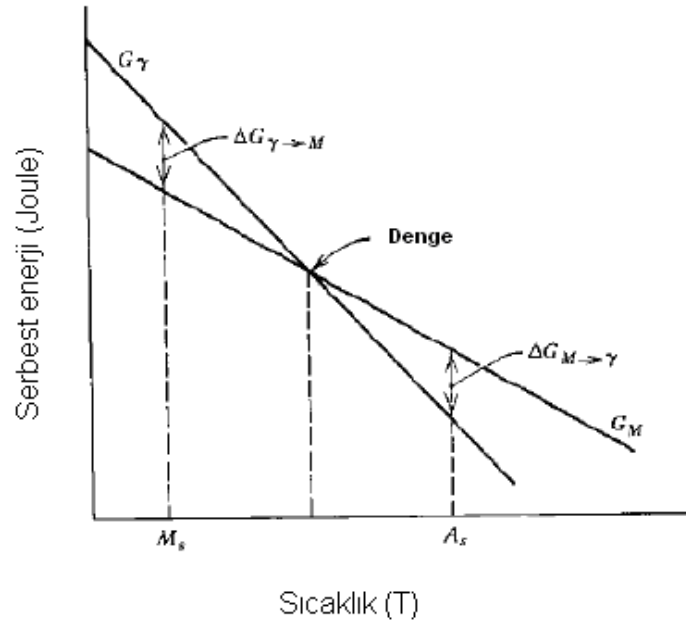


Şekil 2.8 Sıcaklık-zorlamalı Martensit geçiş ve tersine geçişler

Martensit geçişlerde, geçiş döngüsünü karakterize edebilmek için dört tane geçiş sıcaklığı tanımlanmaktadır (Şekil 2.8). Bunlar:

- M_s : Soğuma sırasında yapının Austenit'ten Martensit'e geçişinin başladığı sıcaklığı gösterir.
- M_f : Bu değer de, Austenit yapıdan Martensit yapıya faz geçişinin bittiği sıcaklığı gösterir.
- A_s : Yapının Martensit yapıdan Austenit yapıya geçişinin başladığı sıcaklığı gösterir
- A_f : Yapının Martensit yapıdan Austenit yapıya geçişinin bittiği sıcaklığı gösterir.
- T_0 : Varsayılan denge durumu geçiş sıcaklığıdır.

Düşük sıcaklık fazı, Martensit fazı, yüksek sıcaklık fazına, Austenit fazına, göre daha yüksek bir serbest enerjiye sahiptir (Şekil 2.9). Martensit faz belirli bir sıcaklık aralığı üzerinde bozulmaktadır ve genel olarak bu bozulma, ısısal histeresisle birlikte gözlemlenmektedir. Yapısal geçiş sıcaklığı öncelikli olarak alaşımın kompozisyonuna bağlıdır.



Şekil 2.9 Austenit (γ) ve Martensit (M) fazların serbest enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Verhoeven 1975)

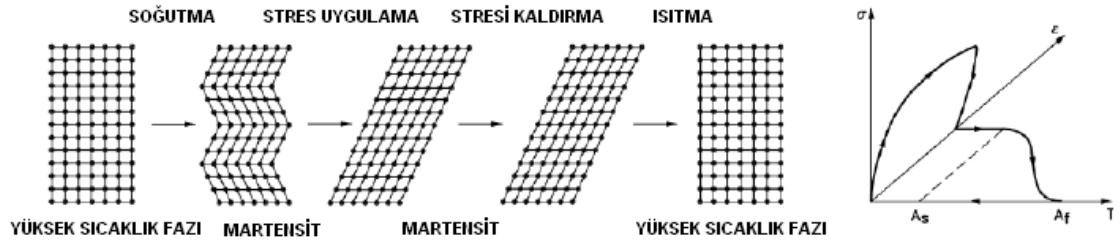
Her iki fazında dengede olduğu bir sıcaklık değeri vardır ve Martensit başlangıç sıcaklığı bu değerden oldukça düşüktür. Martensit fazı şekillendirme sırasında bir çekirdeklenme oluşmaktadır. Bu çekirdeklenmeyi önlemek için serbest enerjinin Martensit faza geçişi olmadan hızlı soğutma yapılmaktadır. Martensit fazı oluşturmak için gereken serbest enerji aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir. Burada ΔS_f Martensit geçiş sırasında ihtiyaç duyulan entropi değişimi ve T_E denge sıcaklığıdır (Verhoeven 1975).

$$\Delta G_{A \rightarrow M(start)} = \Delta S_f (T_E - M_s) \quad (2.32)$$

Isıtma yönünde yüksek sıcaklık fazına doğru ters Martensit geçişin başlangıç sıcaklığı ise A_s ile gösterilir. A_s her zaman M_s sıcaklığının üzerindedir ve geçiş eğrisi de belirtilen histeresisi göstermektedir. Histeresis, Martensit ve Austenit arayüzler arasındaki etkileşmelerle ve kristal kusurları ile ilgilidir. Histeresis döngüsünün alanı, geçiş çevrimi sırasındaki enerji dağılım miktarına bağlıdır. Geçiş sırasında histeresis ne kadar büyük oluyor ise, bu geçiş sırasında ortaya çıkacak enerjide o kadar büyük olacak demektir.

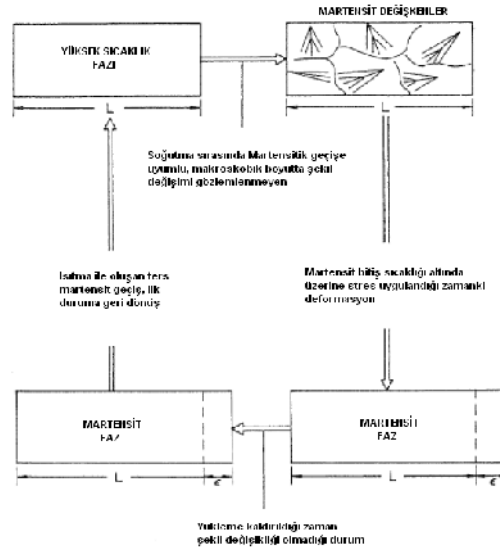
2.13 Ferromanyetik Şekil Hafıza Alaşımları

Şekil hafıza olayları genel olarak Martensit geçişlerle ilişkili bir olgudur. Eğer bir cisim M_f sıcaklığı altında plastik deformasyona uğrarsa, ilk durumuna ancak $A_s - A_f$ sıcaklıkları boyunca ısıtılarak, yani ters Martensit geçiş (yüksek sıcaklık fazına doğru) ile dönebilmektedir. Şekil hafıza olayı, uygulanan mekanik stres ve sıcaklık değişimlerinden dolayı mikro yapılarda meydana gelen farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Balma 2008).



Şekil 2.10 Martensit fazdaki şekil hafıza olayı

Yüksek sıcaklık fazı 24'ten fazla farklı yönelime sahip Martensit faza uyumlu hale dönüşmektedir. Ancak bu çoklu yönelime sahip Martensit yapıları mekanik zorlama ile plastik deformasyona uğratıldığında Martensit faz ikizlenmiş biçimde (Martensit ara yüzeylerin hareketinin sonucu) oluşmaktadır. Tüm deformasyonlara yeniden yönelimli Martensit değişkenler tarafından aracılık edilmektedir. Uygulanan stres veya yüklenme kaldırıldığı zaman malzeme deformasyon durumunda kalmaya devam etmektedir. Farklı yönelim içindeki yüksek sıcaklık fazına rağmen, tersine dönmesi durumu gözlenmemekte ve Martensit fazda durmaya devam etmektedir. Ancak malzeme M_f sıcaklığı üzerinde ısıtılırsa, yüksek sıcaklık fazına geçiş göstermektedir.



Şekil 2.11 Deformasyon süreci ile beraber şekil hafıza olayının şematik gösterimi (Wayman vd. 1993)

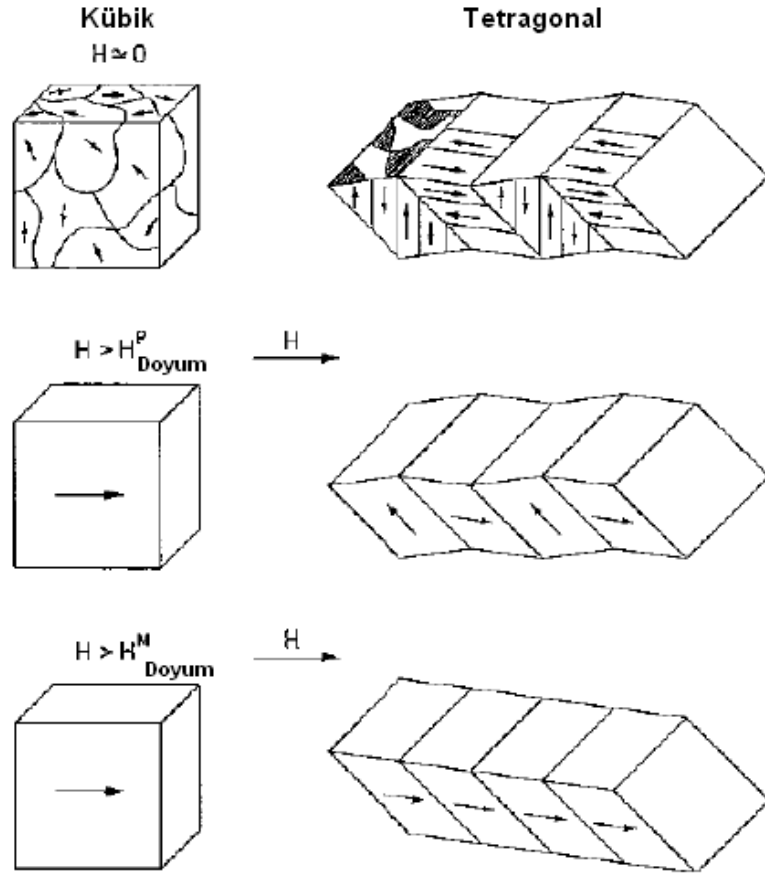
Eğer malzeme ferromanyetik ise, manyetik şekil hafıza olayı gözlemlenmektedir. Bu olay Martensit geçiş içeren veya uygulanan manyetik alanla beraber Martensit değişkenlerin yeniden düzenlenmesinden dolayı, Martensit malzemede meydana gelen şekil değişikliği olarak tanımlanmaktadır (Ortin vd. 2006). Bu olay geçiş sıcaklığı yakınlarında, alan zorlamalı olarak gerçekleşmektedir. En temel olarak, ikizlenme sınırlarının yüksek hareketliliğe sahip olduğu yerlerde gözlemlenmektedir. Genelde uygulanan manyetik alan örnekten kaldırıldığında, örnek ısıtılarak deformasyondan önceki ilk durumuna geçirilebilmektedir (Ortin vd. 2006).

Yüksek sıcaklık fazındaki tek bir kristalde, uygulanan alan sıfır iken Martensit fazı oluşturan değişkenlerden oluşan karışımda, ikizlenmiş değişkenlerin paralel çizgileri ile bu değişkenler bölgelere ayrılmaktadır. Her manyetik bölmede mıknatıslanmanın kolay eksen ve tersi boyunca yön bileşenleri bulunmaktadır. Manyetik momentlerin bu yukarı-aşağı yapılanması kutuplaşmayı ve ikizlenme sınırlarını önlemek için ayarlanabilmektedir.

Verilen doğrultuda manyetik alan artırılarak, her bir çizgi için iyileştirme yapılabilir. Bu da temelde durgun manyetik enerji tarafından kontrol edilebilmektedir. Bölme duvarlarını 180° kaydırılırken, uygun alanlar için manyetik bölmeler ile ikiz bantlar bir örtüşme eğilimindedir. Alanların bu bölgesinde, yüksek manyeto kristal anizotropi görülmektedir. İkizlenme sınırlarındaki yüksek hareketlilikten dolayı, uygulanan manyetik alan yönündeki, kolay mıknatıslanma eksenini oluşturan değişkenlerin sayısı artmaktadır. Bu artış ile beraber, ikizlenmeler arasındaki enerji farkı en aza indirilebilmektedir. Sonuçta güçlü bir manyetik alan için en iyi sonuç manyetik doyuma ulaşmış tek değişkenli Martensit kristalden oluşmaktadır. Bu şekil hafıza olayında en verimli yöntem olan çiftlenme mekanizmasıdır. Diğer yaklaşımlar göz önüne alınarak manyetik uzama temel çiftlenme olarak, değişkenlerin gelişmesine ön ayak olmaktadır (L'Vov 2002).

Uygulanan artan manyetik alan altındaki yapının gelişimi şekil 2.12'de gösterilmektedir. Şekil aynı zamanda verilen alandaki sıcaklık zorlamalı geçişi de

tanımlamaktadır. Bu durumun temel özelliği ise manyetik alan varlığında düşük sıcaklık fazında çekirdeklenme gözlenmesidir (O’Handley 1998, Ortin vd. 2006).



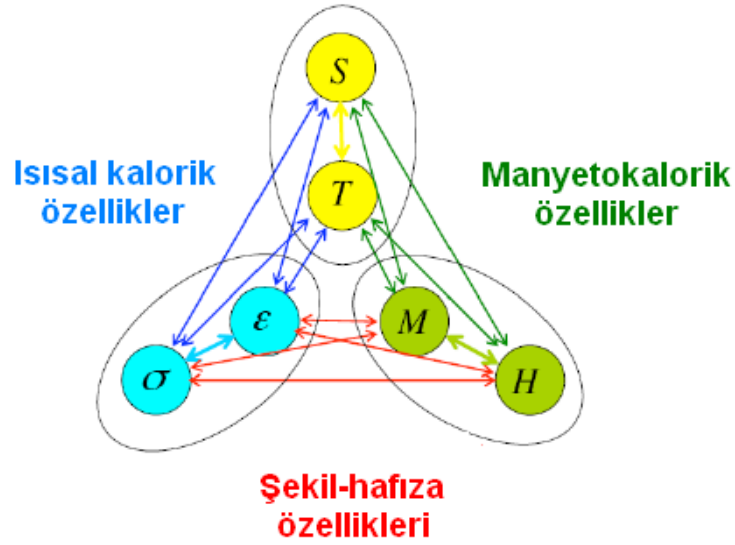
Şekil 2.12 Uygulanan artan manyetik alan tarafından manyetik şekil hafıza alaşımlarının manyetik ve yapısal bölmelerinin değişiminin gösterimi

H_{sat}^P ve H_{sat}^M ise, yüksek sıcaklık ve Martensit fazdaki doyum alanlarıdır (Ortin vd. 2006).

Günümüzde birçok ferromanyetik alaşımların (Balma 2008) manyetik şekil hafıza özelliği gösterdiği bilinmektedir. Ni_2MnGa Heusler kompozisyonuna yakın olan $Ni-Mn-Ga$ alaşımları bu aile içinde en çok çalışılan alaşımlardandır. Martensit geçişle uyumlu olarak entropide iç ısının artmasıyla meydana gelen büyük değişim sonucu,

manyetokalorik etkide de büyük bir değişim olması beklenmektedir. Birinci dereceden yapısal geçiş ile ikinci dereceden manyetik geçiş birleştirildiği zaman bu etki oldukça arttırılabilmektedir. Bu duruma da “Dev Manyetokalorik Etki” denilmektedir. Malzemelerin bu şekilde sınıflandırılmasında, uygulanan manyetik alanla beraber, değişen bölme yapılarının önemi de oldukça fazladır. Bu değişimler yapısal ve manyetik bölmeler arasındaki ilişkiler tarafından kontrol edilmektedir. Aynı zamanda şekil hafıza özellikleri ile de alakalıdır (Marcos vd. 2003).

Şekil 2.13’da ferromanyetik şekil hafıza alaşımlarının, manyetik, mekanik ve ısısal özelliklerinin arasındaki bağlantılar; manyetokalorik, manyetoelastik ve ısısal etkinin deformasyonla olan ilişkisi; bunların mıknatıslanma ve sıcaklık değişimleri şematik olarak gösterilmektedir. Dış manyetik alan değişimde örnekte meydana gelen mıknatıslanma değişimi, hem deformasyon (manyetoelastik etki) hem de entropi değişiminden (manyetokalorik) ileri gelen alaşımın zorlanması, benzer şekilde uygulanan stresten ileri gelen mıknatıslanma ve entropi değişimi gösterilmektedir.

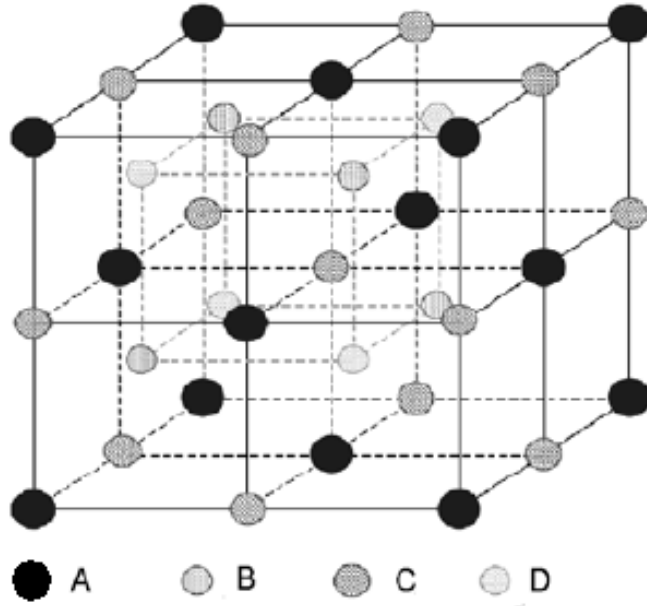


Şekil 2.13 Şekil hafıza alaşımları arasındaki iç etkileşimlerin şematik gösterimi

Yukarıdaki şekilde S , entropi, T , sıcaklık, M , mıknatıslanma, H , manyetik alan, σ , stres, ϵ , zor şeklinde tanımlanmaktadır.

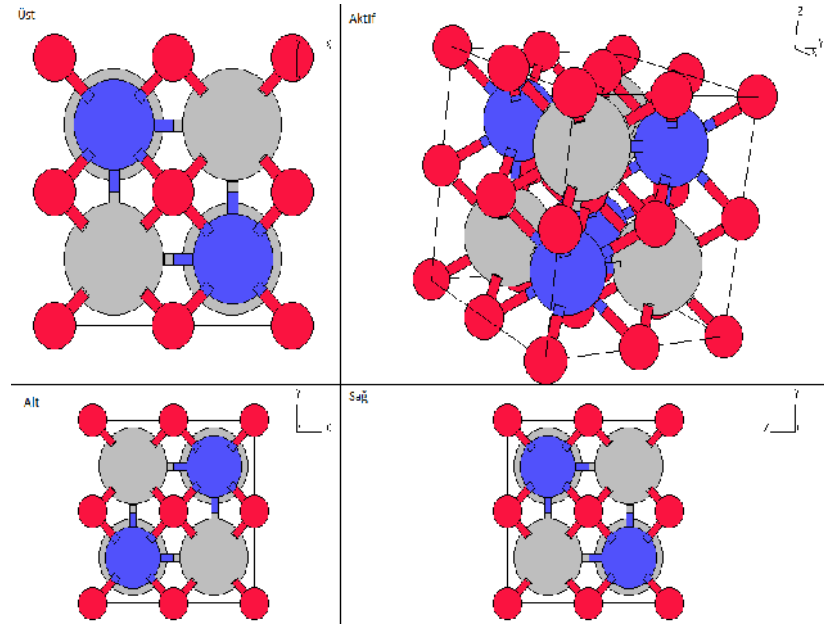
2.14 Heusler Alaşımları

Heusler alaşımları, geniş bir yelpazede ilginç fiziksel özellikler sergileyen malzemelerden oluşmaktadır. Ferromanyetik özellik gösteren bu alaşımlar, metal ya da yarı metalik özellik göstermektedirler. Bazı Heusler alaşımları kristalografik tersinir, ısısal esnek, Martensit geçiş gösterdiklerinden şekil hafıza alaşımları olarak da adlandırılmaktadırlar (Vasil'ev vd. 1999). Heusler alaşımları, üçlü intermetalik bileşiklerin X_2YZ stokiyometrik oranlarında $L2_1$ (Şekil 2.14) kübik yapı şeklinde bir araya gelmesiyle oluşan alaşımlardır. Heusler alaşımlarını 2 farklı gruba ayrılabilir. Bunlar X_2YZ formunda, $L2_1$ yapısındaki tam Heusler alaşımları ve XYZ formunda, $C1_b$ yapısındaki yarı-Heusler alaşımlarıdır. X_2YZ şeklindeki Heusler yapısı dört tane iç içe geçmiş yüzey merkezli kübik alt örgüden oluşmaktadır. Bunlara A, B, C, D adı verildiğinde, merkezi (0,0,0)'da olmak üzere $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$, $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)$ koordinatlarında bulunmaktadır. X ve Y elementleri genellikle geçiş metalleri olup Z ise B grubu elementlerinden seçilmektedir (Brown vd. 2005). Alaşım oluşturulurken ilginç yapısal ve manyetik özellik gösterebilecek ve aynı zamanda ısısal, manyetik, elektrik ve mekanik özellikleri ayarlanabilecek elementler seçilmektedir (Brown vd. 2005, Dubowik vd. 2007).

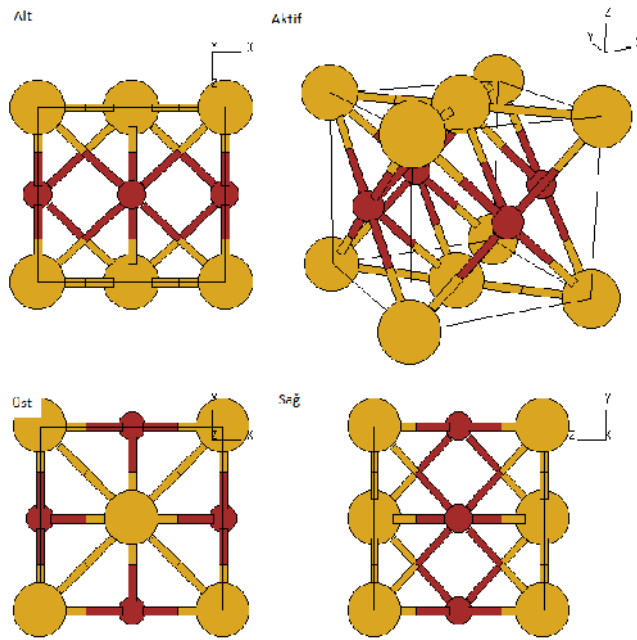


Şekil 2.14 Kristal yapısı X_2YZ formundaki, $L2_1$ yapısındaki tam Heusler alaşımlarının şematik gösterimi

Heusler sistemlerindeki alaşımların kristal yapıları L notasyonu ile gösterilmektedirler. $L2_1$ yapısındaki gösterimde tüm atomlar hacim merkezli kübik örgüdeki atomların yerlerindedirler (Şekil 2.15). $L1_0$ yapısındaki gösterim ise yüzey merkezli tetragonal yapının bozunmuş halidir (Şekil 2.16).



Şekil 2.15 $L2_1$ yapısındaki Heusler alaşımı gösterimi



Şekil 2.16 $L1_0$ yapısındaki Heusler alaşımı gösterimi

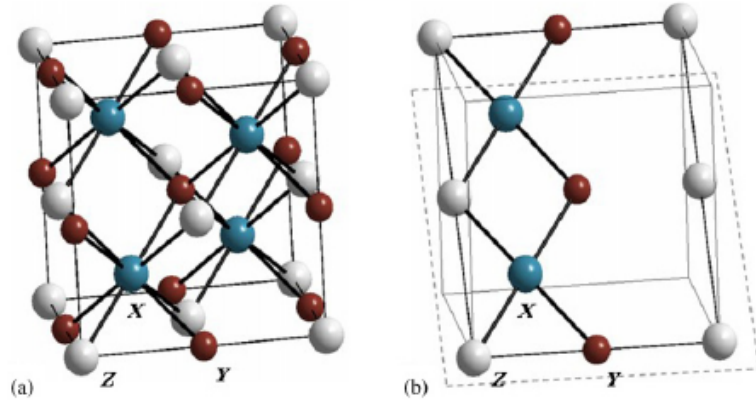
Heusler alaşımları içinde X_2MnZ şeklinde oluşan alaşımlar, mangan atomlarından kaynaklanan manyetik özelliklerinden dolayı, ayrıca bir ilgi görmektedirler. Bu bileşikler metalik özellik göstermekle beraber manyetik momentleri de belli bir yönelimde olan manyetik alaşımlardır. Mangan içeren Heusler alaşımlarında manyetik iyonlar arasında değiş-tokuş etkileşmeleri olmaktadır. Bu da dış manyetik alan tarafından alaşımın kristal yapısının ve boyutun değiştirilmesine olanak sağlamaktadır. Zorun ve sıcaklığında eklenmesiyle uygulanan manyetik alanla birlikte Martensit geçiş zorlanmakta ve yapısal faz geçiş sıcaklığı da değiştirilebilmektedir (Vasil'ev vd. 1999).

Yapısal geçiş sıcaklığı yakınlarında manyetik alanın etkisiyle alaşımın kristal yapısı değişmektedir. Manyetik ve yapısal geçiş sıcaklığları birbirine yakınladışıldığı zaman, manyetik ve yapısal faz geçişlerinin manyetik entropi değişimine katkısı olmaktadır. Buna da “Dev manyetokalorik etki” denir. Manyetik ve yapısal faz geçişinin birleştiği bu olgu katı hal fiziğinde çok nadir görülen bir durumdur. Bu da malzemelerde ilginç özelliklerin ortaya çıkmasına n ayak olmaktadır (Brown vd. 2005).

Dev manyetokalorik davranış sergileyen Heusler alaşımına örnek olarak Ni_2MnGa (Brown vd. 2005) alaşımı, üzerinde en çok çalışılan hem de ferromanyetik şekil hafıza özelliği gösteren alaşım olarak gösterilmektedir.

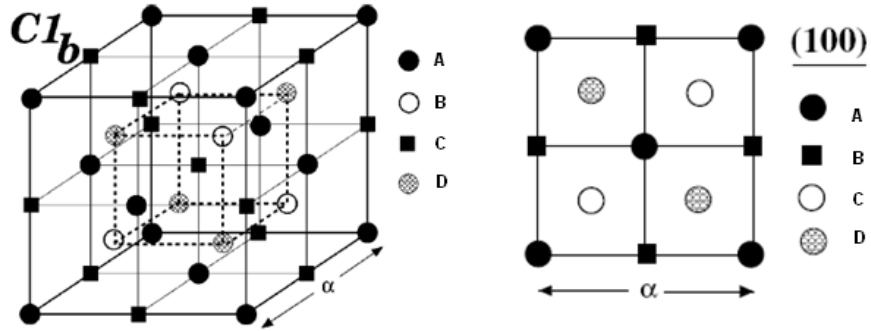
2.15 Yarı-Heusler Alaşımları

Heusler alaşımları X_2YZ yapısında olup, dört tane i içe geçmiş yüzey merkezli kübik alt örgüden meydana gelmektedir. Bu rgde X konumundaki atomlar tarafından doldurulan iki yerden biri boş ise, XYZ şeklindeki Yarı-Heusler yapısı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.17 a. Yarı-Heusler kristal yapısı, b. (1 1 0) düzlemi

XYZ (X ve Y farklı geçiş metalleri; Z ise sp elementi) şeklinde tanımlanan Yarı-Heusler alaşımları $C1_b$ kübik yapısında kristallenmektedirler.



Şekil 2.18 Yarı-Heusler kristal yapısı

Şekil 2.18’de görüldüğü gibi normal Heusler yapısındaki X konumunda bulunan atomunun çıkarılmasıyla oluşan yeni yapıda X atomunun yerine başka bir atom gelmemektedir ve bu nedenle yeni oluşan yapı boşluklu kalmaktadır. Örgüdeki bu boşluklardan dolayı Yarı-Heusler alaşımlarında örgü kararsızlıkları oluşmaktadır. Heusler alaşımlarında iki komşu X atomu arasındaki mesafe $d_{X-X}=3 \text{ Å}$ iken, Yarı-Heusler alaşımlarında $d_{X-X}=4.2 \text{ Å}$ ’dur. Bu durum, elektronik ve manyetik özelliklerin manyetik olmayan yarı-iletkenler ve yarı metalikler aralığında oldukça geniş bir çeşitliliğe sahip olmasını sağlamaktadır.

2.16 Manyetokalorik Etki

Manyetokalorik etki, manyetik bir malzeme üzerine manyetik alan uygulandığı veya kaldırıldığı zaman, o malzemede adyabatik olarak meydana gelen ısınma veya soğuma olarak tanımlanmaktadır. Manyetokalorik etki, ilk kez 1881 yılında saf demirde Emil Warburg tarafından gözlemlenmiştir (Warburg 1881). 1905 yılında Langevin, “Paramanyetik demanyetizasyon değişimi”nin, tersinir sıcaklık değişime yol açtığını bulmuştur. Debye ve Giaque’da 1920’ler de, bu tersinir sıcaklık değişimini paramanyetik tuzlarda ($Gd_2SO_4 \cdot H_2O$) kullanarak, sıvı helyum sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda deneyler yapmışlardır (Debye 1926, Giaque 1927). 1933’te Nobel ödüllü kimyacı William F. Giaque tarafından yapılan çalışmalarda 0.25 K sıcaklığına ulaşılarak bu olguyu deneysel olarak da ispatlamıştır (Giaque 1933).

Bütün manyetik malzemeler manyetokalorik etki gösterirler, ancak etkinin şiddeti o malzemenin özelliklerine bağlıdır. Manyetokalorik etki manyetik katılarda, uygulanan manyetik alanla beraber manyetik momentlerin düzenlenmesine bağlıdır. Bu düzenlenim sonucu olarak malzemenin entropisinde bir değişim meydana getirmektedir (Pecharsky vd. 2001, Planes vd. 2005).

Manyetokalorik etkinin büyüklüğü ise, uygulanan veya kaldırılan dış manyetik alan H ’dan türetilerek, eş ısı entropi değişimi ΔS_{izo} veya adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} olarak karakterize edilmektedir. Manyetik katıların toplam entropisi S , bölgesel manyetik momentlere bağlı olarak mıknatıslanmanın olduğu yerde, sabit basınçtaki elektronik, örgü ve manyetik entropinin toplamı şeklinde ifade edilmektedir. Bu üç fonksiyonda sıcaklığın ve uygulanan dış manyetik alanın H , birer fonksiyonudur (Tishin vd. 1999, Pecharsky vd. 2001).

$$S(T, H)_p = [S_E(T, H) + S_L(T, H) + S_M(T, H)]_p \quad (2.33)$$

Eğer manyetik alan H_1 değerinden H_2 değerine değişirse, sabit sıcaklıktaki katının manyetik entropi değişimi S_M artarken, S_E ve S_L ‘de değişim gözlenmemektedir.

Şekil 2.20’de manyetik bir katı olan ErAgGa ‘un, iki farklı manyetik alan altındaki sıcaklığa bağlı entropi eğrilerinin diyagramı verilmektedir. Manyetokalorik etkinin termodinamiği grafikte iki farklı dönüşümle açıklanmaktadır.

1. Eş ısı manyetik entropi değişimi:

Sabit T sıcaklığında, manyetik alan H_1 ’den H_2 değerine değiştirilirse; manyetokalorik etki eş ısı entropi değişimi olarak tanımlanmaktadır. Ortaya çıkan ısı ise, tersinir işlem içinde sistemden uzaklaştırılmaktadır.

$$\Delta S_M(T)_{T,\Delta H,P} = [S_M(T)_{H_2} - S_M(T)_{H_1}]_{T,P} = [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}]_{T,P} \quad (2.34)$$

ΔS_M ’nin büyüklüğü ve işareti, sabit basınçtaki $S(T)_{H_1}$ ve $S(T)_{H_2}$ arasındaki ilişkiye bağlıdır.

2. Adyabatik koşullar altında manyetik entropi değişimi:

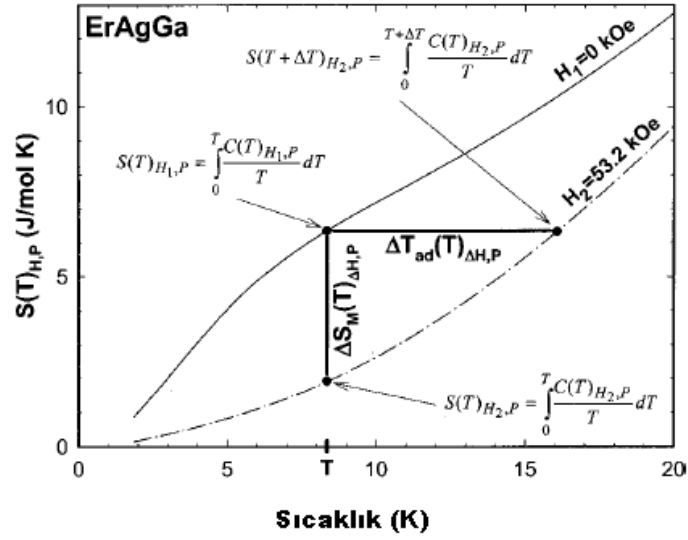
Eğer adyabatik koşullar altında manyetik alan H_1 ’den H_2 değerine değişiyorsa; manyetik entropi değişir, ama toplam entropi değişimi önceden de tanımlandığı gibi sabit kalmaktadır ($\Delta S = \Delta S_L + \Delta S_E + \Delta S_M = 0$). Örgü ve elektronik entropi değişimi ikilisi de $\Delta S_L + \Delta S_E = -\Delta S_M$ şeklinde değişim göstermektedir.

Adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} , $S(T)_H$ eğrileri arasındaki eş entropideki sıcaklık değişimi olarak görülmektedir. Malzemenin manyetokalorik etkisini hesaplamak için de kullanılmaktadır. $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ sıcaklığın bir fonksiyonudur. Ölçülen adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} sonucu içinde örgü, elektronik ve manyetik entropi değişimleri de bulunmaktadır. Sabit ΔH ve herhangi bir T için aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır.

$$\Delta T_{ad}(T)_{T,\Delta H,P} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}]_{S,P} \quad (2.35)$$

Sonuç olarak eşitlik (2.34) ve (2.35)’e göre manyetokalorik etki, hem sıcaklık hem de manyetik alanın fonksiyonlarının bilindiği durumda, manyetik malzemenin toplam

entropi davranışıyla karakterize edilmektedir. Uygulanan manyetik alanın artmasıyla malzeme içindeki manyetik momentler düzenlenmektedir. Böylece manyetik entropi değişimi ΔS_M , eksi olur. Adyabatik koşullar altında malzeme ısınır ve ΔT_{ad} artı bir değer olarak ölçülür. Benzer şekilde uygulanan manyetik alan azaltılırsa, manyetik düzenlenme azalır ve ΔS_M , artı değerde olur. Adyabatik koşullar altında malzemede soğuma gözlemlenmektedir.



Şekil 2.19 Manyetik alan altındaki ErAgGa bileşiğinin toplam entropi fonksiyonu

Yukarıdaki şekil 2.19’da, 0 ve 53.2 kOe’lik manyetik alan altındaki ErAgGa bileşiğinin toplam entropi fonksiyonudur. Manyetokalorik etki hem eş ısı entropi değişimi $\Delta S_M(T)_{\Delta H,P}$ hem de adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,P}$ olarak, verilen T sıcaklığında yatay ve dikey doğrularla gösterilmiştir (Pecharsky vd. 2001).

2.16.1 Termodinamik denge

Malzemelerdeki manyetokalorik etki, genellikle ikinci dereceden faz geçişinin olduğu yerlerde daha büyük değerlere sahip olmaktadır. Tipik bir düzenli düzensiz manyetik geçişte, malzemedeki toplam entropi sıcaklığın sürekli fonksiyonudur. Buradaki geçiş

ise, tamamı ile tersinirdir. Manyetik sistemdeki bütün değişimlerin uygulanan termodinamik denge ve denge sürecinde olduğu varsayılmaktadır.

Manyetik sistem içerisindeki manyetokalorik etkiyi tanımlarken genel termodinamik terimleri kullanılmaktadır. Sistemin iç enerjisi U , entalpisi H , Helmholtz serbest enerjisi F ve Gibbs serbest enerjisi G 'dir (Tishin vd. 1999).

Toplam enerji (S), hacim (V) ve mıknatıslanmanın (M) fonksiyonu olarak iç enerji U aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

$$U = U(S, V, M) \quad (2.36)$$

Helmholtz serbest enerjisi ise sabit T sıcaklığında, hacim (V) ve manyetik alanın (H) fonksiyonu olarak sabit hacimlerdeki sistemlerde kullanılır ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$F = U - TS \quad (2.37)$$

Gibbs serbest enerjisi ise, sabit basınçlı sistemlerle birlikte kullanılmaktadır. Sıcaklık (T), manyetik alan (H) ve basıncın fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$G = U - TS + pV - \mu_0 MH \quad (2.38)$$

Eğer Gibbs serbest enerjisinin birinci türevi faz geçişi sırasında süreksiz ise, bu geçiş birinci dereceden faz geçişi olarak adlandırılmaktadır. Manyetik malzemenin birinci dereceden faz geçişi sergilemesi durumunda genellikle hacmi, mıknatıslanması ve entropisi süreksizlik göstermektedir. Eğer Gibbs serbest enerjisinin birinci türevi geçiş sırasında sürekli, ikinci dereceden türevi süreksiz ise, bu geçiş ikinci dereceden faz geçişi olarak adlandırılmaktadır.

U , S ve G 'ye bağlı toplam diferansiyel;

$$dU = TdS - pdV - \mu_0 HdM \quad (2.39)$$

$$dF = -SdT - pdV - \mu_0 HdM \quad (2.40)$$

$$dG = Vdp - SdT - \mu_0 MdH \quad (2.41)$$

Serbest enerji F yi içeren, dış parametreler entropi (S), basınç (P) ve manyetik alan (H) aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmektedirler.

$$S(T, H, V) = -(\partial F / \partial T)_{H, V} \quad (2.42 \text{ a})$$

$$H(T, M, V) = -(\partial F / \partial M)_{V, T} \quad (2.42 \text{ b})$$

$$p(T, H, V) = -(\partial F / \partial V)_{H, T} \quad (2.42 \text{ c})$$

Gibbs serbest enerjisine göre ise yukarıda ki eşitlikler şu şekilde ifade edilmektedir.

$$S(T, H, p) = -(\partial G / \partial T)_{H, p} \quad (2.43 \text{ a})$$

$$M(T, H, p) = -(\partial G / \partial H)_{T, p} \quad (2.43 \text{ b})$$

$$V(T, H, p) = -(\partial G / \partial p)_{T, H} \quad (2.43 \text{ c})$$

Serbest enerji F ve Gibbs Serbest Enerjisinde G dış parametre olarak kullanılan manyetik alan H , eğer G içindeki manyetik moment M dış bileşen olarak manyetik alan H ' ın yerine seçilirse aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$H = (\partial G / \partial M)_{T, p} \quad (2.43 \text{ d})$$

Entropinin dış manyetik alan, basınç ve mıknatıslanma ile ilgili Maxwell denklemlerini yukarıdaki eşitlikler (2.43 a) (2. 43 b)'den, (2. 43 a) (2. 43 c) ve (2. 43 a) (2. 43 d)'den türetmek mümkündür.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.44 \text{ a})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.44 \text{ b})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad (2.44 \text{ c})$$

Termodinamiğin ikinci yasasına göre tersinir süreç için entropi değişimi şu şekilde verilmektedir.

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \quad (2.45)$$

Sistemin sabit parametresi x iken, sistemin ısı sığası C_x ise aşağıdaki yazımla verilmektedir.

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_x \quad (2.46)$$

dT ise, T sıcaklığında bir katıdan δQ kadar ısı değiş-tokuşu sonucu elde edilen sıcaklık değişimidir. $\delta Q = TdS$ olduğu zaman sistemin ısı sığası aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad (2.47 \text{ a})$$

Son eşitlikteki C_x 'den sabit dış parametre olan x 'lerin (genellikle basınç ve manyetik alan) toplam entropi değişimini elde etmek mümkündür.

$$dS(T)_x = \frac{C(T)_x}{T} dT \quad (2.47 \text{ b})$$

Eğer sıcaklığın, basıncın ve manyetik alanın fonksiyonu olan manyetik bir sistemin toplam entropisi olan S, toplam diferansiyel şeklinde aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp \quad (2.48)$$

Manyetik alan değişimine bağlı sıcaklık değişimi için, adyabatik ve eş basınç süreçte ($dS = 0$ ve $dp = 0$) Maxwell eşitlikleri (2.44 a) ve (2.48) yardımıyla aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (2.49)$$

(2.44 c) ve (2.47 b)'den aşağıdaki denklemler mıknatıslanmanın adyabatik ve eş basınç değişimine sebep olan sıcaklık değişimi için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \quad (2.50)$$

$C_{H,p}$ ve $C_{M,p}$ malzemenin sabit basınç-alan veya sabit basınç-mıknatıslanma da ki ısı sığası gösterimleridir.

Benzer şekilde eğer sistemin toplam entropisi sıcaklığın, basıncın ve malzemenin mıknatıslanmasının fonksiyonu olarak şu şekilde yazılmaktadır.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} dM + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,M} dp \quad (2.51)$$

(2.50) ve (2.51) eşitliklerinin integrali alınarak, adyabatik mıknatıslanma için sonlu sıcaklık değişimi ΔT_{ad} gözlemlenir ve manyetokalorik etki aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır.

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, M)} \right)_M \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.52)$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta M) = - \int_{M_1}^{M_2} \left(\frac{T}{C(T, M)} \right)_M \left(\frac{\partial H(T, M)}{\partial T} \right)_H dM \quad (2.53)$$

Eş ısı ve eş basınç altında sonlu entropi değişimi Maxwell eşitliklerinden aşağıdaki şekilde gözlemlenmektedir.

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.54)$$

Sonuç olarak eşitlik (2.52) (2.53) ve (2.54) ‘den şu sonuçlara varmak mümkündür.

1. Manyetik entropi değişimi, hem sabit alandaki sıcaklık ve alan değişimine hem de mıknatıslanmanın türevine bağlıdır. Sonuçta, sıcaklığa bağlı mıknatıslanmanın türevinin büyük değerinde, büyük manyetokalorik etki beklenmektedir.

Ferromanyetik malzemelerde $(\partial M / \partial T)_H$ ‘nin maksimum olduğu sıcaklık Curie sıcaklığı (T_C)’ na yakındır. ΔT_{ad} ve ΔS_{iso} $T = T_C$ ‘de bir doruk değerine sahip olmalıdır.

2. Eğer bu etki, genellikle ferromanyetik ve paramanyetik malzemelerde gözlemleniyorsa, sabit manyetik alan içindeki mıknatıslanma azaldıkça sıcaklık artmaktadır $(\partial M / \partial T)_H < 0$, yani adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ artıdır ve bununla beraber eş ısı entropi değişimi $\Delta S_M(T, \Delta H)$ için artı olarak, manyetik alan değişimi ΔH içinde eksi olarak hesaplanmaktadır. Bu durum doğrudan manyetokalorik

etki olarak tanımlanmaktadır. Tersi ise ters manyetokalorik etki olarak tanımlanmaktadır.

2.16.2 Birinci dereceden faz geçişi ve dev manyetokalorik etki

Birinci dereceden manyetik ve yapısal faz geçişi sergileyen malzemelerde çok büyük manyetokalorik etki gözlenmektedir. Bu malzemelerde, birinci dereceden yapısal faz geçişi, manyetik momentler arasındaki etkileşme kuvvetlerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Yapısal parametrelerin (birim hücre hacmi, örgü parametreleri) süreksizliklerinin sonucu olarak, mıknatıslanmada süreksizlik gözlemlenmektedir. Birinci dereceden faz geçişi sırasında uygulanan veya kaldırılan manyetik alanla beraber manyetokalorik etkinin büyüklüğünün artacağı görülmektedir. Bu etki de, “Dev Manyetokalorik Etki” olarak tanımlanmaktadır. Burada ki “Dev” kelimesi ilk olarak 1973’te kullanılmıştır (Planes vd. 2005). Pecharsky ve Gschneidner beklenmedik büyüklükteki manyetokalorik etkiyi $Gd_5(Si_2Ge_2)$ ve diğer $Gd_5(Si_{4-x}Ge_x)$, $x \geq 2$ alaşımlarında gözledikten sonra bu olgu dikkate alınmıştır (Planes vd. 2005). Bu malzemelerle yapılan farklı birçok çalışmalarda da dev manyetokalorik etki gözlenmektedir. Bunlardan bazıları $MnAs$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$, $La(Fe_{13-x}Si_x)$ bileşikleri ve $Ni-Mn-Ga$, $Ni-Mn-Sn$, $Ni-Mn-In$, $Ni-Mn-Sb$ gibi Heusler alaşımlarıdır (Planes vd. 2005, Brueck 2007).

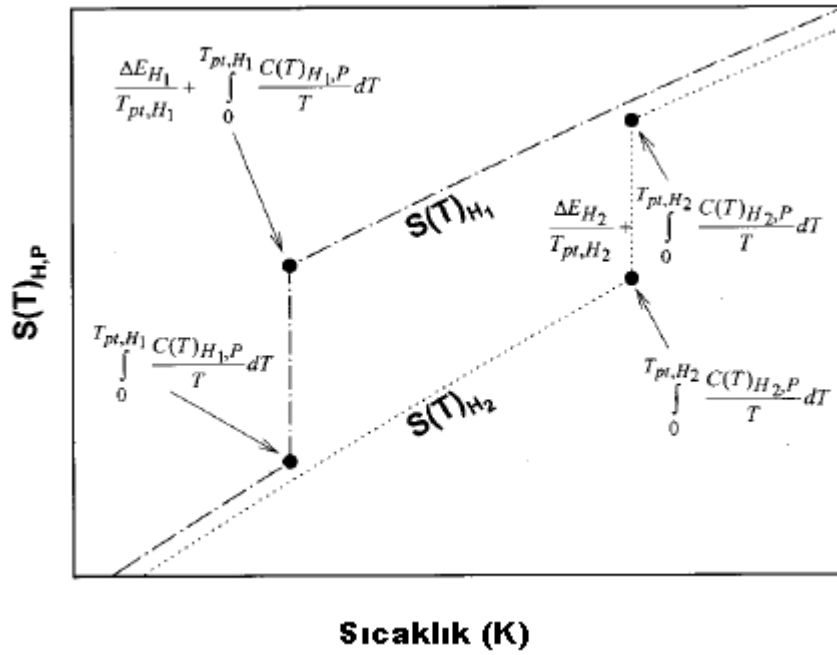
Clausius-Clapeyron denklemi ise, birinci dereceden faz geçişleri için geçerli bir eşitliktir. Clausius-Clapeyron denklemi, geçiş sıcaklığındaki alan değeri H_t , geçiş sıcaklığı T_t , ΔM mıknatıslanma değişimi ve entropi değişimi arasında bir ilişki kurmaktadır.

$$\Delta S = -\Delta M \frac{\partial H_t}{\partial T_t} \quad (2.55)$$

Alan zorlamalı manyetik-yapısal faz geçişleri sırasında ortaya “geçiş entalpisi” ($\frac{\Delta E}{T}$) çıkmaktadır. Bu geçiş sırasında, ortaya çıkan geçiş entalpi değişiminden dolayı manyetokalorik etkinin artması beklenmektedir. Ayrıca, T_t ’nin manyetik alanla

değişiminden kaynaklanan terim, $\frac{\partial H_t}{\partial T_t}$ oranı olabildiğince büyük yapılmaya çalışılmalıdır. Büyük entropi değişiminin varlığında, yapısal faz geçişinin getirdiği ek katkı ile beraber dev manyetokalorik etkinin oluştuğu bilinmektedir (Planes 2006).

Çiftlenmiş manyetik-yapısal faz geçişi altındaki bir sistemin entropisi şekil 2.20’de gösterilmektedir. Birinci dereceden geçiş, sıcaklık ve manyetik alan histeresisinin varlığında kendini göstermektedir



Şekil 2.20 Birinci dereceden geçişe sahip olan manyetik bir sistemin $S(T)$ diyagramı

Toplam enerjinin kritik noktaları grafikte işaretlenmiştir. Manyetik alan ihmal edilemeyecek kadar küçük ise, faz geçiş sıcaklığı T_{pt,H_1} altında ve T_{pt,H_2} üzerinde ısı sığasına katkısı ve bu ısı sığasının T_{pt,H_1} üzerindeki etkisi yüksek manyetik alan tarafından bastırılmaktadır (Planes vd. 2005).

Sabit sıcaklık ve basınçta gözlenen faz geçişinde eşitlik (2.47 b)'den yararlanarak aşağıdaki denklem yazılmaktadır.

$$S(T)_{H,P} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^{T_{t,H}} \frac{C^l(T)_{H,P}}{T} dT + \frac{\Delta E_H}{T_{t,H}} + \int_{T_{t,H}}^T \frac{C^h(T)_{H,P}}{T} dT \quad (2.56)$$

Burada H uygulanan manyetik alan, $T_{t,H}$ içindeki faz geçiş sıcaklığı ve ΔE_H 'da geçiş entalpisidir. C^l ve C^h ise, iki fazın birbirinden farklı olduğu durumdaki, yani düşük ve yüksek sıcaklık fazındaki ısı sığası değerlerini göstermektedir (Pecharsky 2001). Birinci dereceden faz geçişi gösteren malzemelerde manyetik alan genellikle geçiş sıcaklığını etkilerken, faz geçiş sıcaklığının (T_t) altında ve üzerinde ısı sığasına olan etkisi oldukça küçüktür (Pecharsky 2001).

$$C^l(T)_H \cong C^h(T)_H = C(T) \quad (2.57)$$

Uygulanan manyetik alan değişimi sabitken, birinci dereceden faz geçişi sırasındaki manyetik entropi değişiminde, büyük bir artış meydana gelmektedir. Bunun nedeni birinci dereceden faz geçişi sırasında manyetokalorik etkinin büyüklüğünü arttıran entalpi değeridir (Pecharsky 2001).

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,p} \cong \frac{\Delta E_H}{T_{t,H}} \quad (2.58)$$

2.16.3 Birinci dereceden faz geçişi üzerine manyetik alanın etkisi

Manyetik ve yapısal faz geçişi üzerine manyetik alanın en önemli etkisi, faz geçişini ve faz geçiş sıcaklığını kaydırmaya zorlamasıdır. Bir kristalde kristal yapıda meydana gelen değişimler ve yapısal faz geçişleri malzemenin manyetik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

Birinci dereceden faz geçiş sıcaklığı üzerine manyetik alanın etkisi, Clausius-Clapeyron termodinamik yaklaşımı kullanılarak hesaplanmaktadır (Vasil'ev vd. 1999).

Birbirinden farklı fazlar olan γ ve α fazlarının Gibbs serbest enerjisi, aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$G_{\gamma} = U_{\gamma} - TS_{\gamma} + pV_{\gamma} - HM_{\gamma} = F_{\gamma}(T, p) - HM_{\gamma} \quad (2.59 \text{ a})$$

$$G_{\alpha} = U_{\alpha} - TS_{\alpha} + pV_{\alpha} - HM_{\alpha} = F_{\alpha}(T, p) - HM_{\alpha} \quad (2.59 \text{ b})$$

Sistemin dengede olduğu durumda, termodinamik potansiyeller olan (serbest enerjiler) G_{γ} ve G_{α} fazları birbirine eşittir.

$$G_{\gamma}(T, H, p) = G_{\alpha}(T, H, p) \quad (2.60)$$

(2.25)'deki denklemin her iki teriminin diferansiyeli alınarak, ilk olarak aşağıdaki denklem bulunmaktadır.

$$\left(\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial T} - \frac{\partial G_{\gamma}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial H} - \frac{\partial G_{\gamma}}{\partial H} \right) dH + \left(\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial p} - \frac{\partial G_{\gamma}}{\partial p} \right) dp = 0 \quad (2.61)$$

Gibbs serbest enerjisi eşitlik (2.43 a), (2.43 b), (2.43 c)' de verildiği gibi, Eşitlik (2.64)'ten yararlanılarak da aşağıdakiler yazılmaktadır.

$$\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial T} - \frac{\partial G_{\gamma}}{\partial T} = S_{\alpha} - S_{\gamma} = \frac{Q}{T_t} \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial H} - \frac{\partial G_{\gamma}}{\partial H} = M_{\alpha} - M_{\gamma} \quad (2.63)$$

$$\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial p} - \frac{\partial G_{\gamma}}{\partial p} = V_{\alpha} - V_{\gamma} \quad (2.64)$$

S : Entropi

Q : Gizil ısı

T_t : γ fazından α fazına geçiş sıcaklığı

$M_{\gamma,\alpha}$: Mıknatıslanma niceliği

$V_{\gamma,\alpha}$: Hacim niceliği

(2.61) ve (2.62) eşitliklerini birleştirerek ve faz geçişi sırasındaki hacim değişimi yok sayılarak, sabit basınçtaki yapısal faz geçiş sıcaklığının manyetik alanla ne kadar değiştiği hesaplanabilmektedir.

$$\frac{dT}{dH} = \frac{(M_\alpha - M_\gamma)T_t}{Q} = \frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (2.65)$$

$$\int_{T_t}^T dT = \frac{(M_\alpha - M_\gamma)T_t}{Q} \int_{H_0=0}^H dH \quad (2.66)$$

$$\Delta T_t = \frac{(M_\alpha - M_\gamma)T_t H}{Q} = \frac{(M_\alpha - M_\gamma)H}{\Delta S} \quad (2.67)$$

ΔS geçiş sırasındaki entropi değişimini ifade etmektedir.

Yapısal faz geçişinin hem α hem de γ fazı içinde yüksek sıcaklık fazında bulunduğu durumda, her bir faz için mıknatıslanma aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$M_{\gamma,\alpha} = \chi_{\gamma,\alpha} H \quad (2.68)$$

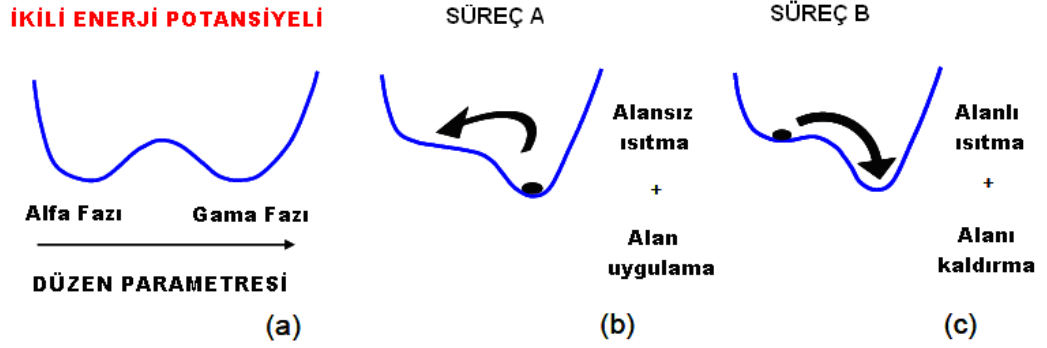
Burada χ , manyetik alınganlık olup, T_i 'nin değişimi aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\Delta T_i = \frac{(\chi_\alpha - \chi_\gamma) T_i H^2}{2Q} = \frac{(\chi_\alpha - \chi_\gamma) H^2}{2\Delta S} \quad (2.69)$$

2.16.4 Histeresisin etkisi

Birinci dereceden manyetik ve yapısal faz geçişi sırasında gözlemlenen sıcaklık ve manyetik alan histeresisi, sistemler tanımlanırken sorunlar oluşturmaktadır.

İki yapısal fazın Gibbs serbest enerjisi, (2.59 a, b)'de ki eşitliklerden yararlanılarak yazıldığında, sıcaklığın ve manyetik alanın faz geçişi üzerine olan etkisi bulunmaktadır. Yapısal faz geçişini yöneten enerji potansiyelleri şekil 2.21'de gösterilmektedir. İkili enerji potansiyellerinden biri yüksek sıcaklıktaki γ fazını, diğeri ise düşük sıcaklıktaki α fazını göstermektedir. Bu (2.59 a, b) eşitliklerine göre, toplam sistem bir yapısal fazdan (Alfa fazı) diğeri yapısal faza (Gama fazı) doğru hareket ederken arada bir potansiyel kuyusu oluşmaktadır. Oluşan bu potansiyel kuyusundan dolayı sistem bir fazdan diğeri faza doğru hareket ederken, bir zorla karşılaşmakta ve bu zoru aşmak için sistem dışarıdan enerji almaktadır. Alfa ve Gama fazlarının iç enerjileri birbirinden farklı olduğundan dolayı, dışarıdan alınan bu enerji Alfa fazından Gama fazına doğru hareket ederken farklı, Gama fazından Alfa fazına doğru hareket ederken farklı olmaktadır. Bundan dolayı da ortaya histeresisi terimi çıkmaktadır.



Şekil 2.21 İkili enerji potansiyelinin şematik gösterimi (Sasso vd. 2008)

2.16.5 Manyetokalorik etkinin belirlenmesi

Manyetik malzeme üzerindeki manyetokalorik etki iki türlü belirlenebilmektedir.

1. Doğrudan Ölçüm

Doğrudan ölçümler manyetokalorik malzemenin yapısının ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmesi sağlamaktadır ve birinci dereceden faz geçişi altındaki malzemeler için kullanılmaktadır.

Doğrudan ölçümler özel bir deneysel düzenek ve uzun süre gerektiren ölçümlerdir. Bu ölçümlerde kullanılacak olan adyabatik ve eş ısıt kalorimetreler belirli bir geometride ve uygun malzemelerden üretilirler. Daha sonra bu sistemler elektromagnetlerin içine yerleştirilir ve çok yüksek olmayan şiddetteki alan altında ölçümler yapılır. Uygulanan her alan değeri için, alaşımda meydana gelen sıcaklık değişimi kalorimetre ile ölçülmektedir.

$$\Delta T_{ad} = T_{H_2} - T_{H_1} \quad (2.70)$$

2. Dolaylı Ölçüm

Normal manyetokalorik etki, tersinir ikinci dereceden paramanyetik - ferromanyetik faz geçişi sırasında gözlemlenmektedir. Sistemin toplam entropisi sıcaklığın sürekli fonksiyonudur. Termodinamik denge koşullarında yazılan eşitlikler, bu sistemlerdeki manyetokalorik etkiyi değerlendirmek için kullanılmaktadırlar. Entropi değişimi deneysel olarak yani dolaylı olarak hesaplanmaktadır. Hesaplamalar sırasında ısı sığası veya mıknatıslanma eğrileri kullanılmaktadır. Deneysel ölçümlerden biri olan ısı sığası, sıcaklığın fonksiyonu olarak, uygulanan farklı dış manyetik alan değerlerinde, hem $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ hesaplanmasına hem de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ 'nin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Mıknatıslanma ölçümleri ise, sadece $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ değerlerinin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Ama mıknatıslanma ölçümleri sırasında, sabit manyetik alandaki malzemenin ısı sığası değeri biliniyorsa, $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ değeri de (2.52), (2.53), (2.54) eşitlikleri kullanılarak hesaplanabilmektedir (Pecharsky vd. 1999).

Maxwell bağıntıları manyetokalorik malzemeleri karakterize etmek için kullanılmaktadır. Eş ısıl mıknatıslanma döngülerinden $M(T,H)$ entropi değişimi hesaplanarak, Maxwell bağıntısından integrali alınmaktadır (2.44 a):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.44 \text{ a})$$

Eş ısıl manyetik entropi değişimi, deneysel verilerin sayısal integrali alınarak bulunmaktadır. Mıknatıslanmanın sonlu artışı, sıcaklık ve manyetik alan değerleri diferansiyelde yerine konulduğunda, entropi değişimi aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$\left|\Delta S\left(\frac{T_i+T_{i+1}}{2}\right)\right| = \sum_j \frac{M(T_{i+1}, H_j) - M(T_i, H_j)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_j \quad (2.71)$$

Manyetik alan H içindeki T_i ve T_{i+1} sıcaklığındaki mıknatıslanma değerleri $M(T_{i+1}, H)$ ve $M(T_i, H)$ 'dır.

Eşitlik (2.44 a), (2.46) ve (2.48) kullanılarak, mıknatıslanma eğrilerinden ΔT_{ad} sıcaklık değişimi değeri hesaplanabilmektedir.

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_2}^{H_1} \left(\frac{T}{C_p(T, H)} \right) \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH \quad (2.72)$$

Eşitlik (2.72)'den görüldüğü gibi, sadece mıknatıslanma verileri kullanılarak ΔT_{ad} sıcaklık değişimini hesaplanamamaktadır. Sıcaklık değişimini hesaplamak için alaşımın ısı sığası değerlerinin de bilinmesi gerekmektedir. Eşitlik (2.72)'nin analitik olarak integrasyonu oldukça zor ve karmaşıktır. Çünkü ölçüm esnasında dış manyetik alan ve sıcaklık değerleri, ısı sığasına bağımlı durumdadır (Pecharsky vd. 2001). Eşitlik (2.72) yeniden düzenlenerek adyabatik sıcaklık değişimi aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$\Delta T_{ad} = \frac{T}{C_{p,H}(T, H)} \Delta S_M(T, H) \quad (2.73)$$

Buradaki ΔS_M (2.71) 'daki Maxwell bağıntılarından hesaplanan değerdir.

2.16.6 Isı sığası ölçümlerinden manyetik entropi değişiminin hesaplanması

Manyetokalorik etki ile ilgili entropi değişimi, termodinamiğin ikinci yasasına göre ısı sığasından aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$dS(T)_{H,p} = \frac{C_p(H, T)}{T} dT \quad (2.74)$$

Sabit manyetik alan ve basınçta sıcaklığın fonksiyonu olan ısı sığasının ölçümüyle manyetokalorik malzemenin tüm karakterizasyonu sağlanmaktadır. Eğer sabit iki manyetik alan H_1 ve H_2 'de ($H_2 > H_1$ ve H_1 genellikle sıfıra eşitse) T_1 ve T_2 sıcaklıkları

arasında (genellikle $T_2 > T_1$ ve T_1 sifira yakınsa) ölçülen $C_p(H, T)$ değeri, sistemin entropi değişimi de sıcaklığın sürekli fonksiyonu ise, herhangi bir T sıcaklığında (bu T sıcaklığı T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında) ve sabit H_1 ve H_2 'da sistemin toplam entropisi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$S(T)_{H_1, p} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{H_1, p}}{T} dT \quad (2.75)$$

$$S(T)_{H_2, p} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{H_2, p}}{T} dT \quad (2.76)$$

Termodinamiğin üçüncü yasasına göre, sıcaklık mutlak sifira yaklaştıkça manyetik entropi değişimi değerinin, sıfır ve manyetik alandan bağımsız olduğu kabul edilmektedir. Buradan manyetik entropi değişimi de, $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$, $T=0$ K ve T sıcaklıkları arasında, aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

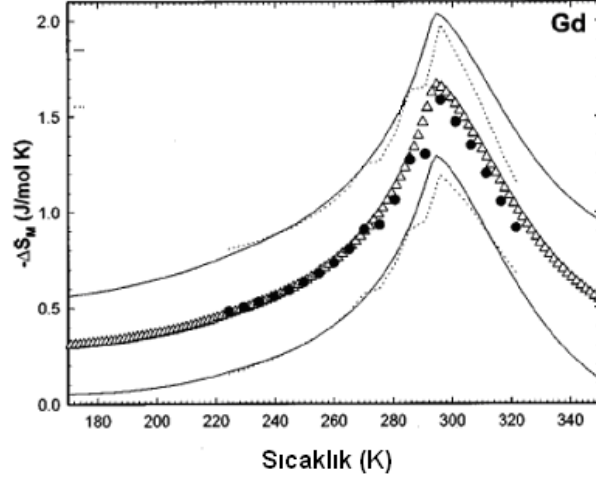
$$\Delta S_M(T)_{T, \Delta H, p} = [S_M(T)_{H_2} - S_M(T)_{H_1}]_{T, p} = [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}]_{T, p} = \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p}{T} dT \quad (2.77)$$

Adyabatik sıcaklık değişimi, verilen sıcaklık değerinde, iki farklı manyetik alan arasında gözlemlenen entropi değerlerinden aşağıdaki gibi elde edilmektedir (Pecharsky vd. 2005).

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = T(S_0, H_2) - T(S_0, H_1) \quad (2.78)$$

Gd tek kristal örnekleri (Dan'kov vd. 1998) üzerinde yapılan ölçümlerde ortaya çıkan manyetik entropi değişimi şekil 2.22'de gösterilmektedir.

Manyetokalorik etkinin ısı sığasından tayinin doğruluğu, ısı sığası verilerinin doğruluğuna bağlıdır. ΔS_M ve ΔT_{ad} arasındaki küçük farklılık, ölçümün 0 K'den daha yüksek bir sıcaklık değerinde yapılmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.22 Gd tek kristalinde ısı sığasından ve mıknatıslanma eğrilerinden hesaplanan manyetik entropi değişimi (Pecharsky 1999)

2.16.7 Clausius Clapeyron eşitliği yardımıyla manyetik entropi değişiminin

hesaplanması

Birinci dereceden faz geçişleride Clausius Clapeyron eşitliği uygulanmaktadır. Maxwell bağıntısının türevi yerine, aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$\frac{dH}{dT_t} = - \frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (2.79)$$

ΔM ve ΔS bilindiği üzere iki faz arasındaki mıknatıslanma ve entropi değerleri değişimidir. dH/dT_t 'de alanla beraber geçiş sıcaklığı olan T_t 'de ki değişim miktarıdır.

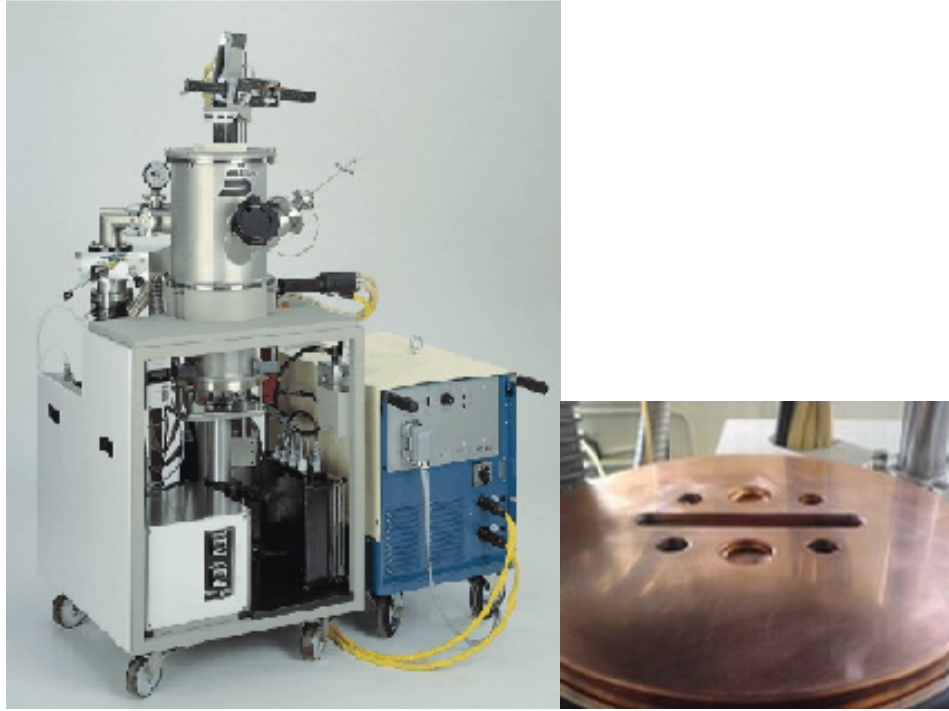
Clausius Clapeyron eşitliği kullanarak faz geğişi sırasında eş ısıl manyetik entropi değişimi hesaplanmaktadır. Alan zorlamalı entropi değişimiyle ilgili olarak, birinci dereceden faz geğişi ile ilgili mıknatıslanma değişimi ve $\partial T_c/\partial H$ değerinin hesabı da yapılmaktadır.

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1 Alaşımların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında incelenen örnekler, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, İleri Malzemeler Araştırma Laboratuvarında, EDMUND BÜHLER marka, ark fırınında (Şekil 3.1) elde edilmiştir. Ark ergitme yönteminde, alaşımı oluşturan elementler su soğutmalı bakır pota içerisine yerleştirilmektedir. Sistem önce mekanik pompa ile 10^{-2} mbar mertebesine kadar vakumlanmakta ve daha sonra difüzyon pompası ile vakumlanmaya devam edilerek vakumda 10^{-5} mbar mertebesine kadar ulaşılmaktadır. İstenilen vakum değerine gelindikten sonra argon atmosferi altında sistem içerisinde bulunan ark ucundan pota ile uç arasında akım geçirilerek bir ark oluşması sağlanmaktadır. Ark ucu malzemeyi oluşturan elementler üzerinde gezdirilerek onların ergimesi sağlanmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen alaşımlara “hacımsal örnek” adı verilmektedir. Oluşturulan hacımsal örneklerin kompozisyon dağılımlarının türdeş olabilmesi için, ergitme işlemi birkaç kere tekrarlanmalı ve bu tekrarlanma sırasında da örnek her seferinde ters çevrilmelidir.

Hazırlanan alaşımlarda Co (%99.995), Mn (%99), Ge (%99.999), Ga (%99.999) elementleri belirtilen saflıklarda kullanılmıştır. Alaşımları oluşturan tüm elementlerin, katkılanma miktarları mol oranlarına göre hesaplanmış ve duyarlı elektronik terazi (± 0.00001 g) ile tartılmıştır. Ergitme işleminin ilk aşamasında her bir element ayrı ayrı ergitilmiştir. Mn üzerindeki oksit tabakasını ve içinde var olabilecek olan safsızlıkları gidermek için alaşımı oluşturmadan önce, 3 kez ergitilmiştir. Daha sonra tüm elementler birlikte ergitilmiştir. Ergitme işlemi, her seferinde malzeme ters çevrilerek beş kez tekrarlanmıştır. Her bir alaşım, 2 gram olarak üretilmiştir.



Şekil 3.1 Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, İleri Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan, EDMUND BÜHLER marka, Ark Ergitme Sistemi

Elde edilen alaşımların türdeşliğinin sağlanabilmesi ve alaşımda kalabilecek olan zorun ortadan kaldırılması için, tüm alaşımlara kuvarz tüp içerisinde şekil 3.2’de kutu tipli fırında ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıtım işlemi sırasında atmosfer gazı ile oluşabilecek olumsuzlukları önlemek için hacimsel örnekler kuvarz tüp içerisinde vakum altında tutulmuştur.



Şekil 3.2 Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, İleri Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan, Kutu Tipli Fırın

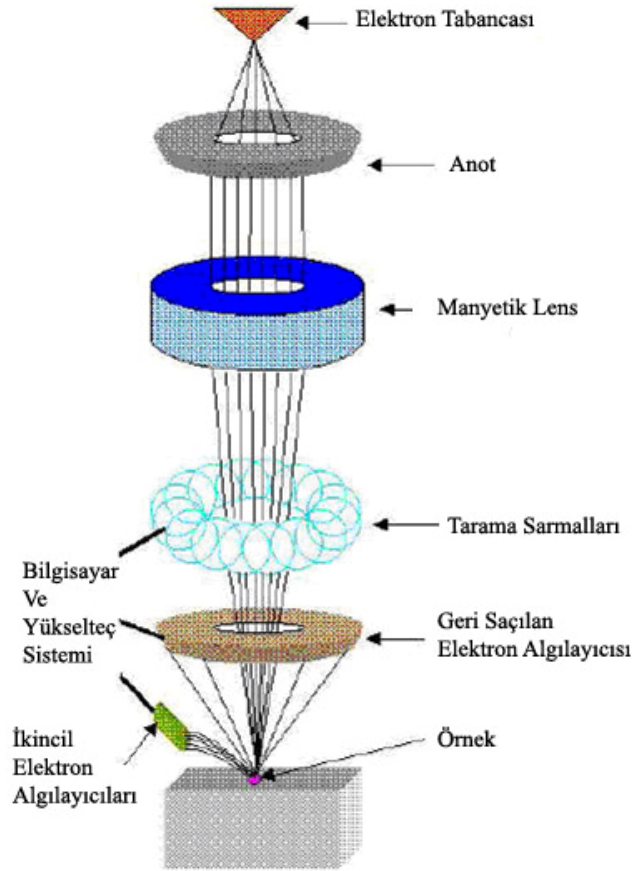
3.2 Alaşımların Yapısal Karakterizasyonu

3.2.1 Taramalı elektron mikroskobu ölçümleri

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), görüntü oluşumu; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (esnek, esnek olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan elektronların toplanması ve incelenmesi prensibine dayanmaktadır.

Taramalı elektron mikroskoplarında genel olarak bu elektronların enerjisi $200-300\text{ eV}$ dan 100 keV a kadar değişebilmektedir. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi atomdan elektron saçılması üzerine kuruludur. Bu yöntem kısaca şu şekildedir. Bir elektron tabancası tarafından üretilen elektronlar bir anod ile hızlandırılarak manyetik lensler tarafından birbirlerine paralel hale getirilmektedir. Böylece ölçüm için kullanılacak olan elektron demeti hazırlanmış olmaktadır. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı

elektromanyetik merceklerle toplanan, objektif merceklerle de odaklanan elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirmektedir.



Şekil 3.3 Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi

Çarpışmalar sonucu ortaya çıkan elektronlar iki şekilde toplanmaktadır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu esnek olmayan çarpışma sonucunda (yani, örnek yüzeyinde bulunan atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) çıkan ikincil elektronlardır (SE). Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm 'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilmektedir.

Elektron demeti ile incelenen malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise, geri saçılan elektronlardır (BSD). Geri saçılan elektronlar, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. 15 keV enerjisindeki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, katı hal sayaçları yardımıyla tespit edilmektedirler. Sonuç olarak, ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi vermektedirler.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik x-ışınlarının çıktığı durumdur. Bu x-ışınlarının analizine de enerji dağılımlı x-ışını (EDX) denilmektedir. Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir x-ışını yayar ve buna da karakteristik x-ışını adı verilir. Bu x-ışınları 10 mm çapındaki bir Si (Li) sayaçla algılanmaktadır. Ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sisteminin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik x-ışını incelenen malzemenin element bakımından içeriğinin nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan SEM ölçümleri, Ankara Üniversitesi Manyetik Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan 20 keV'luk ZEISS EVO40 model şekil 3.4'de gösterilen taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.



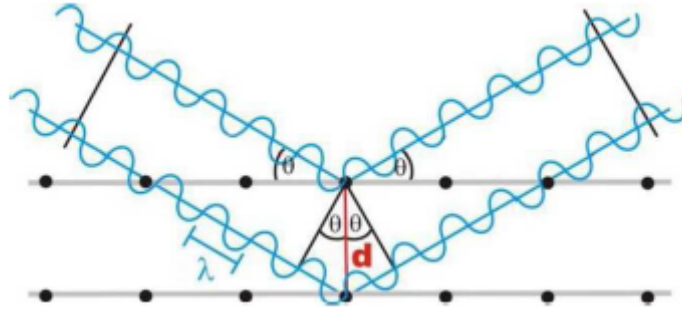
Şekil 3.4 ZEISS EVO40 model taramalı elektron mikroskobu

3.2.2 X-ışını toz kırınım ölçümleri

X-ışını kırınımı (XRD); kristal yapıların analizinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle, bir malzemenin kristal yapısı incelenebilmektedir. İngiliz fizikçi W.H. Bragg tarafından 1913 yılında ortaya atılan teoreme göre, malzemeye gönderilen x-ışını, yapıdaki atomlara çarparak kırınımına uğrar. Malzemeye gelen bir dalga, kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından saçılmaktadır. Buna göre, paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık d , gelen ve yansıyan ışının düzlemle yaptığı açı θ ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasında da bir faz farkı oluşmaktadır. Yapıcı bir girişim olabilmesi için, bu ardışık iki düzlem arasından saçılan ışınların aldıkları yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan; Bragg Yasası aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Bragg yasasının geçerli olabilmesi için $2d \geq \lambda$ koşulunun olması gerekmektedir.



Şekil 3.5 Bragg Yasasının şematik gösterimi

Toz kırınım yönteminde, kristal çok küçük parçalar haline getirilmektedir. Toz kristalin her bir parçası rastgele sıralanmış çok küçük birer tek kristaldir. Bu toz kristaller örnek tutucuya koyulup, karakteristik (tek dalga boyulu) x-ışını demeti içinde kalacak biçimde gonyometre başlığına yerleştirilmektedir. X-ışını tüpünden çıkan x-ışını demeti, öncelikle paralelleştirici daha sonra da yönlendirici yarıklardan geçerek örnek üzerine gelmektedir. Burada paralelleştirici ve yönlendirici kullanılmasının nedeni, kaynaktan gelen x-ışını demetini örneğe odaklamak içindir. Örnekten, Bragg yansıma koşuluna uygun düzlemlerden saçılan x-ışınları, tekrar yönlendirici yarıktan geçerek monokromatöre, buradan da tek dalga boyulu saçılan x-ışını demeti olarak, dedektöre ulaşmaktadır. Burada da 2θ 'ya bağlı sayım değerleri kaydedilmektedir.

X-ışını kırınım metresinden alınan verilere, x-ışını kırınım deseni denir. X-ışını kırınım deseninden, malzemeyle ilgili olarak birçok bilgiye ulaşılmaktadır. Birim hücre uzunlukları, birim hücre hacmi ve yoğunluğu, atomların birim hücredeki koordinatları, birim hücre içindeki atomların atomlar arası uzaklıklar, x-ışını toz kırınım çalışmalarından elde edilmektedir. Bunun çalışmalar için Rietveld analizi kullanılmaktadır. Rietveld analizinde, cihazdan elde edilen veriler ile hesaplama programına girilen başlangıç değerleri, en küçük kareler yöntemi ile birbirinden çıkartılarak sonuca yaklaşılmaya çalışılmaktadır. Rietveld analizinde birim hücreye ait olan tüm değişkenler arıtılabilmektedir. En küçük kareler yöntemi ile gözlenen ve hesaplanan şiddet değerleri arasındaki farkı en küçük yapmak için, değişik arıtılabilir parametreler kullanılmaktadır. Karışım halindeki fazlar için i noktasındaki toz deseninin

tüm Bragg yansımaları cinsinden hesaplanan şiddeti $y_i(hes)$ aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$y_i(hes) = S \cdot \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot A_{hkl} \cdot P_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + y_i^b \quad (3.2)$$

S : Skala faktörü

hkl : Miller indisleri

L_{hkl} : Lorentz katsayısı

A_{hkl} : Soğurma katsayısı

P_{hkl} : Kutuplanma katsayısı

F_{hkl} : Bragg yansıması için yapı faktörü

φ : Yansıma profil fonksiyonu

y_i^b : Taban sayımı

Rietveld arıtımındaki parametreler üç gruba ayrılmaktadırlar.

1. Yapısal değişkenler
2. Profil değişkenleri
3. Taban sayımı

Yapısal değişkenler Bragg yansıma şiddetlerini etkilemektedirler. Profil değişkenleri ise, cihaz ve örnekten gelen katkıları göstermektedirler. Kırınım metreden ve örnekten kaynaklanan şiddetler için y_i^b , taban sayımı da Rietveld hesabına katılmalıdır.

Bragg yansımaları için uygun profil fonksiyonlarının ikisi aşağıda verilmiştir.

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_{hkl} \pi^{1/2}} \exp\left(\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right) \quad \text{Gauss tipi} \quad (3.3)$$

$$\frac{C_1^{1/2}}{H_{hkl}\pi} \frac{1}{\left(1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right)} \quad \text{Lorentz tipi} \quad (3.4)$$

Bu fonksiyonlarda kullanılan değerler ise aşağıdaki gibidir.

$$C_0 = 4 \ln 2 \quad (3.5)$$

$$C_1 = 4 \quad (3.6)$$

$$H_{hkl}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.7)$$

H_{hkl} bir yansımanın yarı şiddet değerindeki genişliği olarak tanımlanmaktadır. U, V, W ise, arıtılabilir değişkenlerdir. Gözlenen ve hesaplanan toz kırınım desenlerinin şiddetleri arasındaki fark, bu şiddetleri birbirlerine yaklaştıracak şekilde en küçük kareler yöntemi ile bulunmaktadır. Bu yöntemin hassasiyeti için şiddetler arasındaki fark hesaplanırken bunların ağırlık fonksiyonları da göz önünde bulundurulur.

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{hi})^2 \quad w_i = \frac{1}{y_f} = \frac{1}{\sigma_i^2} : \text{ağırlık fonksiyonu}$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y_{hi})^2}{y_i} \quad (3.8)$$

y_i : i. adımda gözlenen şiddet

y_{hi} : i. adımda hesaplanan şiddet

N : x-ışını toz kırınım desenindeki veri sayısı

En küçük kareler yönteminde deneysel olarak elde edilen değerler, eşitlik (3.2)'de kullanılarak, eşitlik (3.8)'i en küçük yapan değişkenler (S, I_{hkl} , $2\theta_{hkl}$, U, V, W) bulunmaktadır. Böylelikle x-ışını toz kırınım desenindeki yansımaların şiddetleri (I_K) ve

konumları ($2\theta_K$) bulunmuş olmaktadır. Bu analizler ile, yansıma konumlarındaki şiddetlerin Miller indisleri uzay grubuna ait yansıma koşullarından bulunarak, birim hücre parametreleri de duyarlı bir şekilde artırılmış olmaktadır. Arıtım yönteminde güvenilirliğin sağlanması, gözlenen ve hesaplanan şiddet değerleri arasındaki uyumun en iyi duruma getirilmesidir. En iyi uyumun elde edilmesi, modelin yeterliliğine bağlıdır. Arıtım tamamlandığında uyumun sağlanıp sağlanmadığının anlaşılması için, her bir döngüde belirtilmesi gereken bazı parametreler kullanılmaktadır. Bunlar R_F , R_B , R_P , R_{WP} , R_{EXP} , χ^2 parametreleridir.

$$R_F = \frac{\sum |(I_{hkl}^{göz})^{1/2} - (I_{hkl}^{hes})^{1/2}|}{\sum (I_{hkl}^{göz})^{1/2}} \quad R_F\text{- Yapı Faktörü} \quad (3.9)$$

$$R_B = \frac{\sum |(I_{hkl}^{göz}) - (I_{hkl}^{hes})|}{\sum (I_{hkl}^{göz})} \quad R_B\text{- Bragg Faktörü} \quad (3.10)$$

$$R_P = \frac{\sum |(y_i^{göz}) - (y_i^{hes})|}{\sum (y_i^{göz})} \quad R_P\text{- Desen Faktörü} \quad (3.11)$$

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i ((y_i^{göz}) - (y_i^{hes}))^2}{\sum w_i (y_i^{göz})^2} \right\}^{1/2} \quad R_{WP}\text{- Ağırlık Desen Faktörü} \quad (3.12)$$

$$R_{EXP} = \left\{ \frac{(N - P + C)}{\sum w_i (y_i^{göz})^2} \right\}^{1/2} \quad R_{EXP} - \text{Beklenen Değer Faktörü} \quad (3.13)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i \left((y_i^{göz}) - (y_i^{hes}) \right)^2}{N - P} \quad \chi^2 - \text{Bragg Katkısı} \quad (3.14)$$

N : Alınan ölçüm nokta sayısı

P : Arıttığı parametre sayısı

C : Sınırlayıcı fonksiyon sayısı

Bu tez çalışmasında Ankara Üniversitesi Manyetik Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan 30 kV'luk Cu K $\alpha_{1,2}$ kaynaklı, Rigaku D-max 2200 model x-ışını toz kırınım metresi kullanılarak, hazırlanan örneklerin toz kırınım desenleri 20° ile 70° arasında ve 0.02° adımla yaklaşık 8 ile 12 saatlik ölçümler alınmıştır.



Şekil 3.6 X-ışını toz kırınım metresi

FULLPROF arıtımında faz ölçek değeri olması gereken değerden çok uzak olduğunda, matematiksel model olarak seçilen kristal yapı yanlış belirlendiğinde veya gerçek kristal yapıdan çok uzak parametreler kullanıldığında, elde edilen faz ölçek değeri çok farklı sonuçlar vermektedir. Bu durumu engellemek için matematiksel modellemede belirlenecek parametreler belirlenirken çok dikkatli olunması gerekmektedir. Örnek yer değiştirme parametresi, genellikle her örnek için birbirinden farklılık göstermektedir. Bu parametreye bağlı olarak sıfır kayması ve örnek geçirgenliği parametreleri de değişmektedir. Arıtım işleminin başında belirlenecek olan gürültü parametreleri, genellikle doğrusal parametreler olarak belirlenmektedir. Eğer yapılan ölçümde gürültü değeri çok yüksek ise, bu durumda tüm gürültü arıtımı doğrusal olarak gerçekleştirilmelidir. Bragg piklerinin belirlenmesinde en önemli rol oynayan parametre olan atom koordinatları arıtımın en önemli parametreleridir. Başlangıç atom

koordinatlarının birisinde meydana gelebilecek bir hata, arıtım sonunda elde edilebilecek Bragg konumlarının yanlış sonuçlar vermesine neden olacaktır. Bu nedenle bu parametreler çok dikkatli belirlenmelidir. Arıtım işlemine başlanılmadan önce mutlaka yukarıda belirtilen parametreler dikkatli bir şekilde belirlenmeli ve daha sonra arıtım işlemine başlanılmalıdır.

X-ışını toz kırınım metresi yardımı ile parçacık boyutları hakkında da bilgi edinilmektedir. Kristallerin boyutları ortalama olarak 1000 Å altında ise uygun genişlemeler ile x-ışını kırınımında bunlar çizgiler şeklinde gözlemlenmektedir. Bu bölgeler parçacıkların gerçek boyutlarını gösterebilmektedir. Bu bölgelere domain adı da verilmektedir ve çizgi genişlemesinin gözlemlendiği yerde parçacıkların ortalama boyutlarının hesaplanmasını sağlamaktadır. Stresin olmadığı bir durumu göz önüne alarak parçacık boyutları (D) Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanabilmektedir.

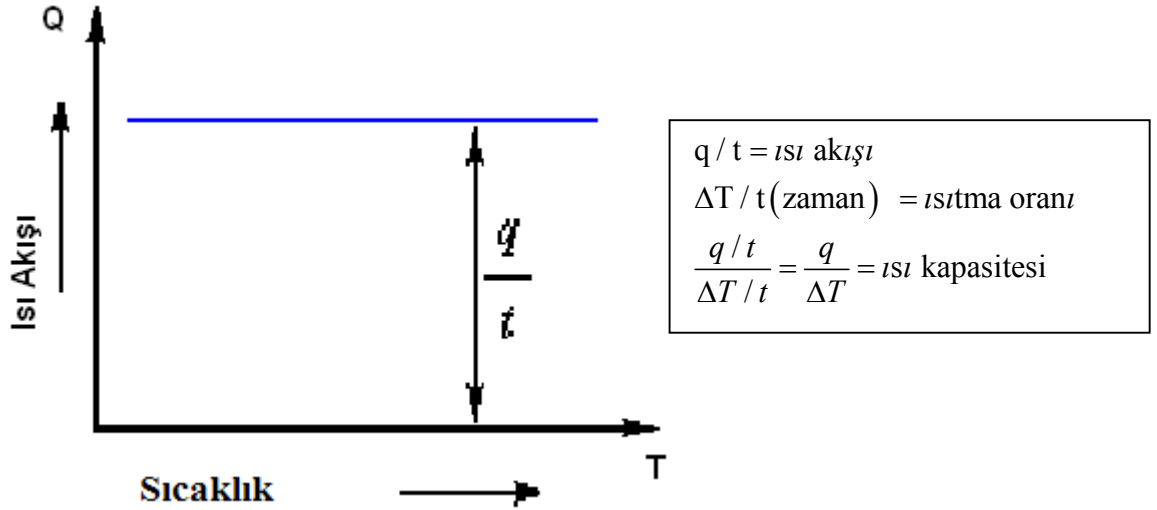
$$D \approx \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (3.15)$$

Burada β radyan cinsinden yarı genişlik, λ dalga boyu, Θ 'da pikin bulunduğu kırınım açısıdır.

3.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre ölçümleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), malzeme ısıtıldığında, malzemenin ısısal geçişlerini anlamak için kullanılan bir yöntemdir. DSC, ısısal geçiş gösteren malzemelerdeki ısı akışını, zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçmektedir. Bu ölçümler ısı-alan, ısı-veren ve ısı kapasitesindeki değişiklikleri içeren, kimyasal ve fiziksel değişiklikleri ölçmemizi sağlamaktadır. Sistem içerisinde ısı çift bulunmaktadır. Bunlardan biri örnek potası, diğeri ise referans potası olarak boş bırakılır. Isıl çift ısıtıcıların üzerinde durmaktadır. Bilgisayarla kontrol edilen ısıtıcılar çalıştırılınca, her ikisi de aynı oranda, dakikada 10 °C, ısıtmaya başlanmaktadır. Deney boyunca

bilgisayar her iki potanın ısıtıcılarını da aynı oranda ısıtmaktadır. Bu potaların birinde malzeme olduğundan birbirlerinden farklı miktarlarda ısı alıp, vermektedirler. DSC sonuç olarak, bu iki pota yani ısıtıcı arasındaki ısı farkının sıcaklığa göre grafiğini vermektedir.



Şekil 3.7 DSC’de ısı akışının sıcaklığa bağlı grafiği

İki ısıtıcı ısıtılmaya başlandığında, bilgisayar iki ısıtıcıdaki ısı farkının sıcaklığa karşı grafiğini şekildeki gibi çizmektedir. Buradan da ısı kapasitesi hesaplanmaktadır. Bir maddenin sıcaklığını belirli bir miktar değiştirmek için gerekli ısı miktarına ısı kapasitesi denilmektedir.

Bu grafik birinci dereceden geçişlerin sahip olduğu gizli ısıya sahip geçişlerde belirgin yansımalar vererek, malzemeye ait ısısal geçiş sıcaklıklarını ve bu geçişin ısı-alan ya da ısı-veren olduğunu anlamamızı sağlamaktadır. Bu deneylerde malzemelerin ısısal kararlılıkları ölçülmektedir. Isısal dönüşmenin verdiği yansımaların alanları, malzemede açığa çıkan enerji derecesinin bir ölçüsüdür ve örneklerin kütlesi ile orantılıdır. Deneyler sırasında tercihen birkaç mg örnek toz olarak kullanılmaktadır. Deney sırasında kullanılan atmosfer dinamik, aktif veya inert seçilebilmektedir. Çalışılan örneğe ve ısısal işlemin özelliklerine bağlı olarak bu seçim değişmektedir. Normalde

gaz akışı atmosferinde örneği ısıtmak için statik atmosfer tercih edilmektedir. Çünkü örnek değişmeye ve bozunmaya uğradığında örnek atmosferi değişmeye başlamaktadır. Bu gibi durumlarda sürekli gaz akışının olması kontrolü kolaylaştırarak uçucu maddelerin sürüklenip uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Örnek kabının düzgün ve sıkıştırılmış bir şekilde hazırlanması ve ısıtma hızı da, DSC ölçümleri için dikkat edilmesi gereken diğer konulardandır.

Bu tez çalışmasında alaşımlar Ankara Üniversitesi Manyetik Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan Netzsch marka 204 F1 model diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir.



Şekil 3.8 Netzsch marka 204 F1 model diferansiyel taramalı kalorimetre

3.3 Alaşımların Manyetik Karakterizasyonu

3.3.1 Mıknatıslanma ölçümleri

Sıcaklığa ve alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri, Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan PPMS, 7 T'lık alana kadar 1.9 K – 400 K arasındaki sıcaklıklarda; ± 0.5 sıcaklık duyarlılığı ile ölçüm alabilmektedir. Manyetik

faz geçişlerini duyarlı olarak belirleyebildiğimiz bu sistemin DC duyarlılığı 2.2×10^{-5} emu'dur.

Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri, 100 Oe zayıf alan altında sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtmalı (FH) olarak üç çevrimde gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri 0 -7 T manyetik alan aralığında; düşük sıcaklıklarda (5 K, 100 K, 200 K, 250 K), yüksek sıcaklıkta (350 K) ve yapısal-manyetik geçiş sıcaklığı yakınlarında (250 K - 350 K arası 2 K - 5 K adımla) yapılmıştır. Manyetik ölçümler alınırken alayışının manyetik alana bağıllığını daha iyi görebilmek için önce manyetik alanı arttırırken daha sonra da alanı kaldırırken ki durumlarında PPMS'te ölçüm alınmıştır. Örneklerin geçiş sıcaklıklarının belirlenebilmesi için, öncelikle sıcaklığa bağıllı mıknatıslanma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıcaklığa bağıllı mıknatıslanma değerlerinden (dM/dT) -T grafiğı çizdirilmektedir. Bu grafiğın en düşük noktaları belirlenerek, o noktalar malzemenin kritik geçiş sıcaklıkları olarak belirlenmektedir.

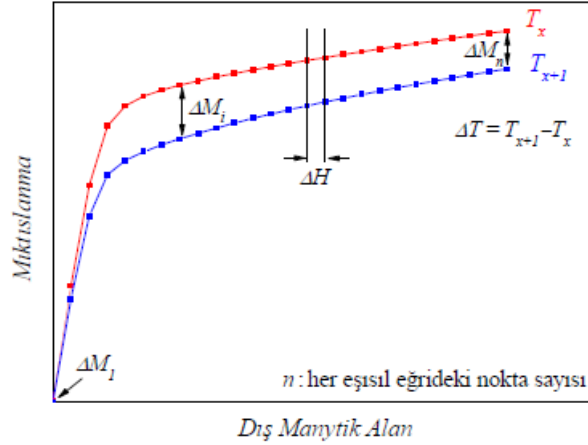
Mıknatıslanma ölçümlerinden yola çıkarak her bir örneğeye ait manyetik entropi değıışimi değeri Maxwell denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamanın dış manyetik alana bağıllı mıknatıslanma ölçümlerinden hesaplanabilmesi için, Maxwell denkleminde kullanılan integrali sayısal formata çevirmek gerekmektedir.

Bu işlemler, T_x ve T_{x+1} sıcaklıklarında alınan mıknatıslanma ölçümlerinden yararlanılarak hesaplanabilmektedir (Şekil 3.10). Bu hesabın yapılabilmesi için aşağıda belirtilen sayısal formül kullanılmaktadır.

$$\Delta S_M(T) = \frac{\Delta H}{2\Delta T} \left(\Delta M_1 + 2 \sum_{i=2}^{n-1} \Delta M_i + \Delta M_n \right) \quad (3.16)$$

Mıknatıslanma ölçümü sırasında ΔH ve ΔT parametreleri yazılımsal olarak ayarlanabilen parametrelerdir. ΔH , mıknatıslanma ölçümü alınırken manyetik alan değıışimine, ΔT ise birbirini izleyen iki eş ısıll ölçüm arasındaki sıcaklık farkına karşılık

gelmektedir. Eşitlik (3.16)'da belirtilen n değeri ise, eş ısıt ölçümde alınan ölçüm sayısıdır.



Şekil 3.10 Dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

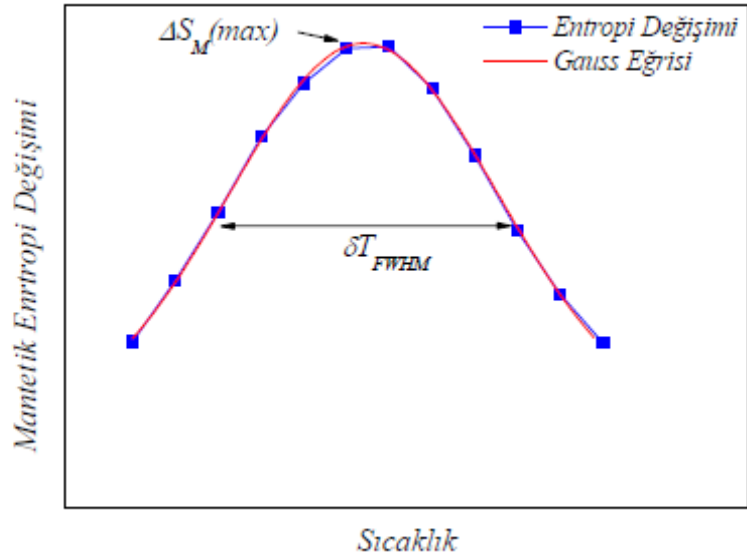
Elde edilen mıknatıslanma grafiklerinden, malzemelerin sahip oldukları karakteristik manyetokalorik özelliklerden olan soğutma kapasitesi (q) ve görelî soğutma gücü (RCP) parametreleri hesaplanmaktadır. Soğutma kapasitesi, malzemenin bir soğutma döngüsü içerisinde ne kadar ısı transfer edebileceğini gösteren parametre olarak tanımlanmaktadır ve aşağıdaki yazım ile verilmektedir.

$$q = \int_{T_{ilk}}^{T_{son}} \Delta S_M(T)_{\Delta H} dT \quad (3.17)$$

Görelî soğutma gücü parametresi ise matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır (Şekil 3.11).

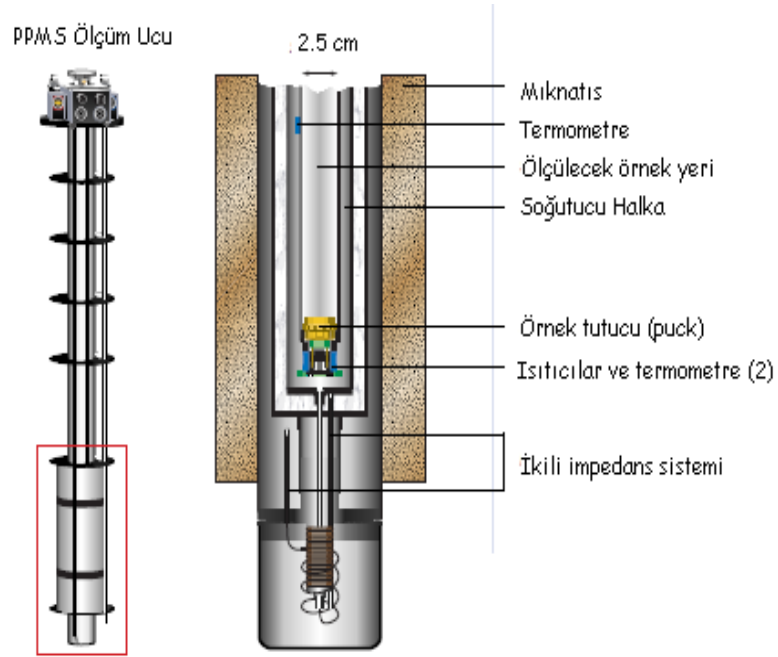
$$RCP = -\Delta S_M(mak) \cdot \delta T_{Yar} \quad (3.18)$$

$\Delta S_M(max)$ terimi, manyetik entropi değişiminin en yüksek olduğu değerdir. δT_{yar} terimi ise manyetik entropi değişimi değerinin tam yükseklik yarı genişliğinin değeridir.



Şekil 3.11 Manyetik entropi değişimi grafiğinden RCP'nin hesabı

İyi bir mıknatıslanma ölçümü yapmak için; örnek kangal içine yerleştirildikten sonra, manyetik alanın homojen olduğu bölge içinde örneğin merkezlemesi yapılmalıdır. Sıvı helyum ile doldurulmuş PPMS tankında bulunan süper iletken kangal içerisinde, örnek tutucuya yerleştirilen malzemeler sabit hızla kangal içine ve dışına doğru hareket etmektedir (Şekil 3.12). Bu hareket sonucu örneğin manyetik momenti, algılama kangalında bir elektrik akımı oluşturmaktadır. Algılama kangalında oluşan bu elektrik akımı, örneğin manyetik momenti ile doğru orantılı olan PPMS çıkış geriliminde değişime neden olmaktadır. Tepe noktasındaki gerilim, herhangi bir manyetik alan ve sıcaklıkta mıknatıslanması iyi bilinen bir örnek için konum-gerilim eğrisi çıkarılarak bulunmaktadır. Eğrinin tepe noktasındaki gerilim, örneğin mıknatıslanmasına eşitlenerek, ayar katsayısı bulunmaktadır. Diğer örnekler için elde edilen tepe noktaları ile bu ayar katsayısı çarpılarak örneğin mıknatıslanması elde edilmektedir.



Şekil 3.12 Fiziksel özellikler ölçüm sisteminin iç yapısı

Bu çalışmada yer alan örneklerin sıcaklık ve alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri Ankara Üniversitesi, Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan Quantum Design marka PPMS ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Fiziksel özellikler ölçüm sistemi

3.3.2 Isı sığası ölçümleri

Isı kapasitesi ölçümleri 10^{-4} Torr yüksek vakum altında, PPMS ölçüm sistemi kullanılarak üç farklı sıcaklık aralığı için yapılmıştır. Isı sığası ölçümü için örnek yüzeyi, ısı iletimin iyi olması için, zımparalanarak iyice parlatılmalıdır. Örnek ölçümü sırasında ısısal iletkenliğin sağlanması için belli bir miktar yağ kullanılmaktadır. Bu nedenle ilk olarak yağın ısı sığası ölçümü yapılmaktadır. Bunun nedeni yağdan gelecek katkıları örneğin ölçümünden çıkarabilmektir. Bu ölçüm, örneğin yapılacağı sıcaklık aralığı ile aynı aralıklarla yapılmaktadır. Örneğin içine yerleştirildiği örnek tutucu (Şekil 3.14) önce bu yağ ile belli sıcaklık aralığında ölçülüp bilgisayar içindeki yazılımla beraber bir tablo oluşturulması sağlanmaktadır. Daha sonra bu tablodaki veriler yardımıyla örneğin ısı sığası ölçümü alınmaktadır. Örneğin geçiş sıcaklığı yakınlarında yani 250 K ile 303 K arasındaki ısı sığası verileri, yüksek sıcaklık olan 303 K – 350 K sıcaklıkları arasında ve son olarak da 4.2 K – 30 K arası düşük sıcaklıktaki ısı sığası ölçümleri alınmış ve bu ölçümler sırasında manyetik alan uygulanmamıştır.

Düşük sıcaklıklarda, sıcaklığa bağlı ısı sığası değişimi örgü ve elektronik katkıların toplamı olarak aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

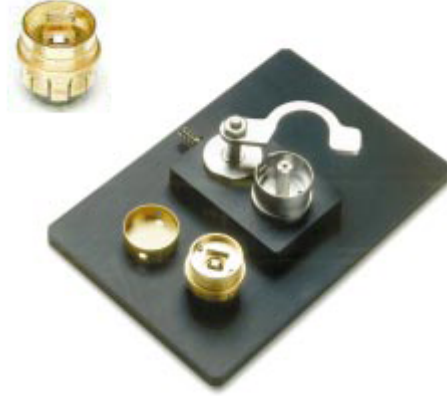
$$C(T) = C_e(T) + C_l(T) = \gamma T + \beta T^3 \quad (3.19)$$

Buradaki gama ve beta katsayılarıdır ve bu katsayılar yardımı ile düşük sıcaklıklarda Fermi enerjisinin durum yoğunluğunu ($N(E_F)$) ve Debye sıcaklığını (θ_D) aşağıdaki formüller yardımı ile hesaplanabilmektedir.

$$\gamma = \frac{1}{3} k_B^2 \pi^2 N(E_F) \quad (3.20)$$

$$\beta = \frac{12\pi^4 k_B}{5(\theta_D)^3} \quad (3.21)$$

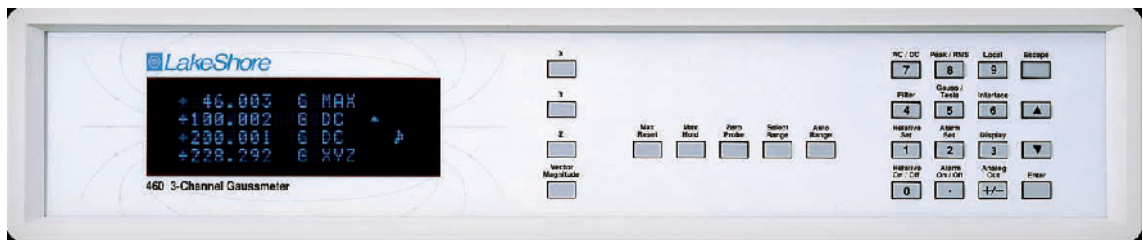
k_B , Boltzman sabitidir (Kittel, 1996).



Şekil 3.14 Fiziksel özellikler ölçüm sisteminin ısı sığası ölçümü için örnek tutucu

3.3.3 Gaussmetre ölçümleri

Örneklerin gaussmetre ölçümleri, Ankara Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan Lake Shore 460 model 3-kanallı gaussmetre ile yapılmıştır (Şekil 3.15). Ölçümler sırasında her bir eksenin ayrı ayrı ayarı yapıldıktan sonra, x, y ve z eksenleri boyunca mıknatıslanma değerleri ile toplam vektör büyüklükleri ($XYZ=(X^2+Y^2+Z^2)^{1/2}$) belirlenmiştir. Gaussmetrenin duyarlılığı $\pm \%0.10$ olup, 0-30 kG aralığında ölçüm yapabilmektedir.



Şekil 3.15 Gaussmetre

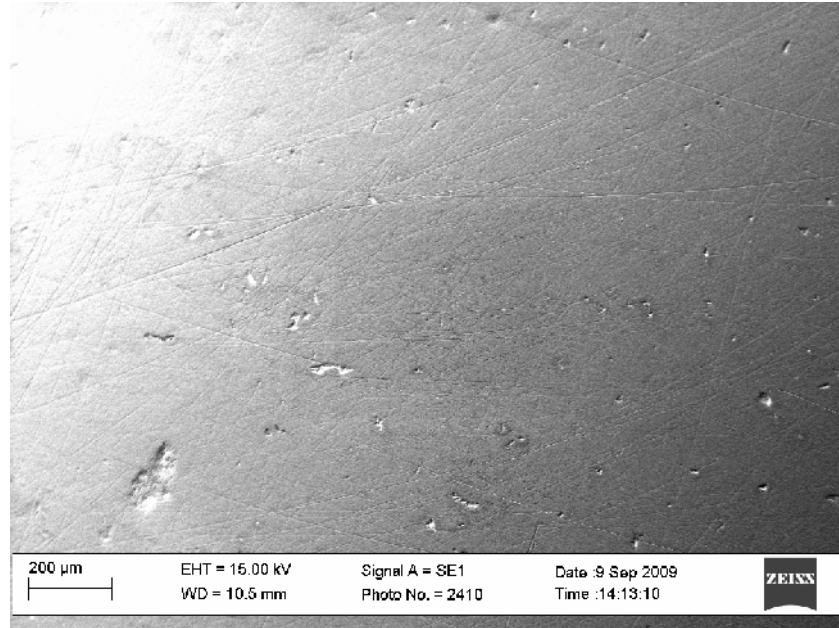
4. BULGULAR

4.1 Yapısal Özellikler

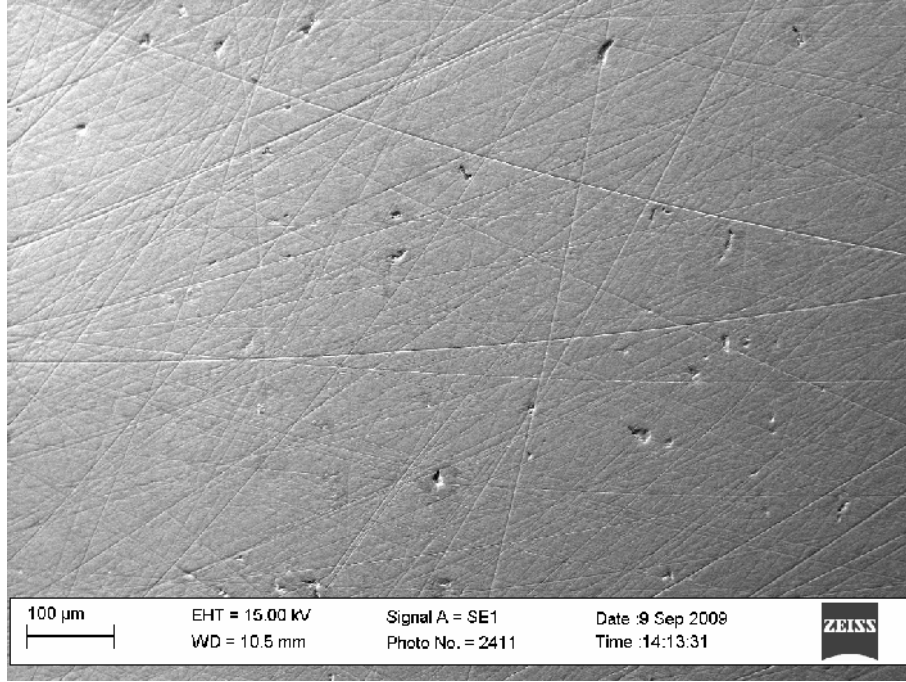
4.1.1 Hacımsal örneğin yapısal özellikleri

$CoMnGe_{1-x}Ga_x$ stokiometrik kompozisyonlardaki alaşımlar $0 \leq x \leq 0.1$ değerleri için ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir. En ilginç manyetokalorik özellikler gösteren $x=0.055$ katkılama oranına sahip alaşımların yapısal, ısısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Örnek ark ergitme fırınından çıkartıldıktan sonra istenilen kompozisyonun oluşup oluşmadığının tespiti için Taramalı Elektron Mikroskobu ile SE ve BSD görüntüleri çekilerek, bu çekilen görüntülerin EDX analizlerine bakılmıştır.

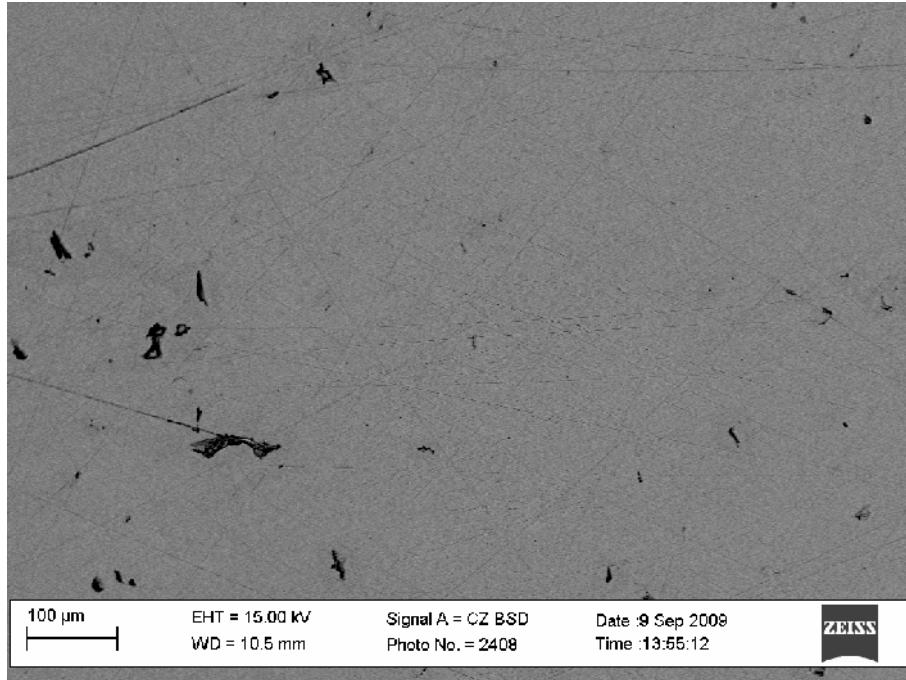
Şekil 4.1 - 4.2’de elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntülerinin SE dedektörü ile elde edilenleri gözlemlenmektedir. Görüntülerde herhangi bir kontrast farkı gözlenmemektedir.



Şekil 4.1 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımlarının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

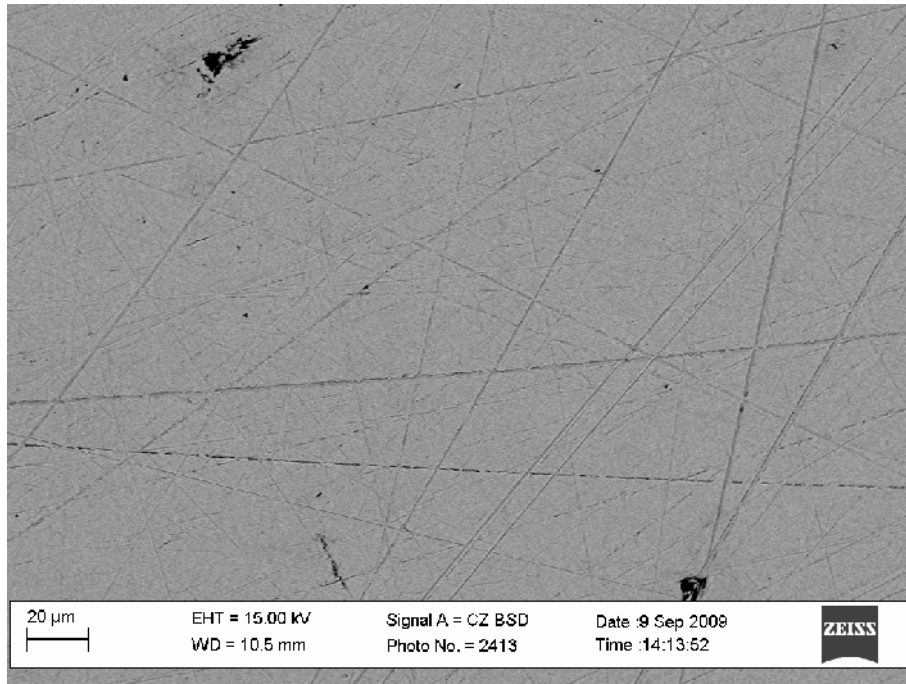


Şekil 4.2 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



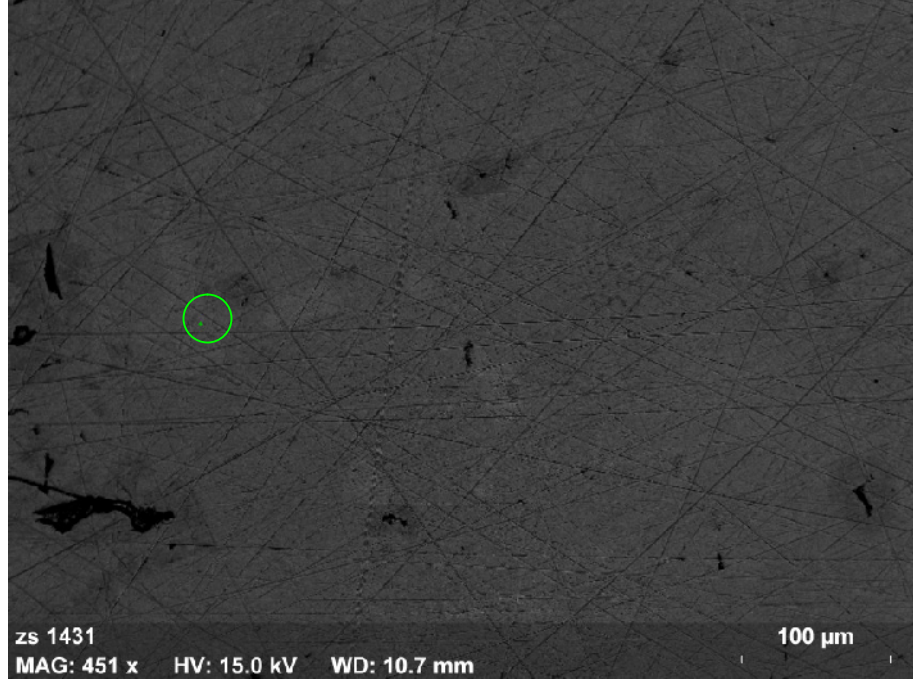
Şekil 4.3 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 4.3 - 4.4 ise taramalı elektron mikroskobu ile BSD detektöründen elde edilen görüntüler bulunmaktadır. Genel olarak bakıldığında, BSD detektörü ile çekilen resimlerde herhangi bir kontrast farkı bulunmamaktadır. Ancak dikkatli olarak görüntüler incelendiği zaman, iki farklı gri tonun varlığı görülmektedir. BSD görüntülerinden elde edilen bu sonuca göre, $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının birbirine çok yakın iki farklı faza sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

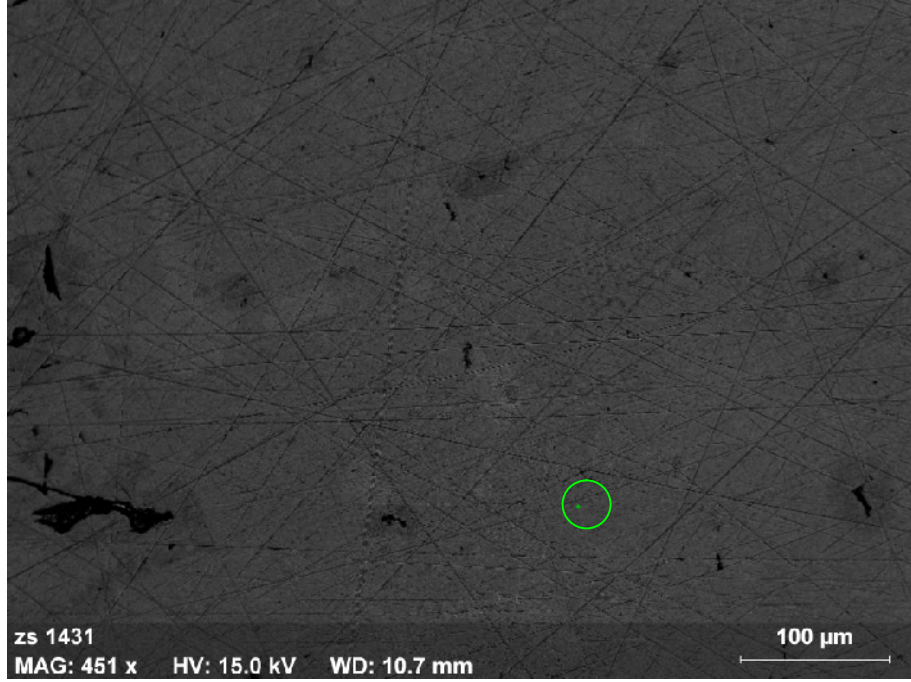
Şekil 4.5'te yukarıda anlatılan durumu daha net açıklayabilmek amacıyla tek nokta-EDX analizi yapılmıştır. Kompozisyonun geneline göre daha açık bir gri tonunda bulunan bu bölge için yapılan EDX sonucundan elde edilen veriler çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, katkılama oranlarının gayet düzgün yani Co değerine %33.333'e, Mn değerine %33.333'e ve Ge %31.333'e yakın olduğu ve galyumun yeteri oranda (± 1.85) sistem içerisine girebildiği, sonuç olarak alaşımın istenilen kompozisyonda olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.5 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Çizelge 4.1 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsünün seçilen tek nokta için elde edilen sayısal verileri

Element	Yüzde ağırlığı(%)	Atom ağırlığı(%)	Bulunması gereken yüzde miktarı(%)
Kobalt	32.48	33.37	33.33
Mangan	29.79	32.83	33.33
Germanyum	37.98	31.67	31.485
Galyum	2.46	2.13	1.815
Toplam	102.70	100.00	100.00



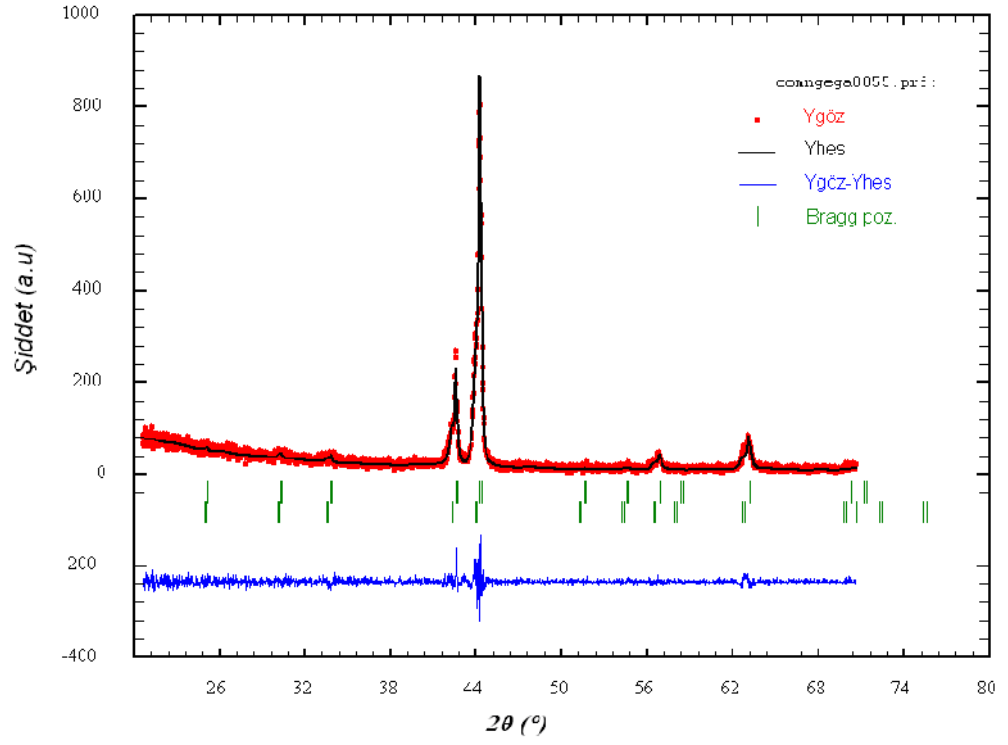
Şekil 4.6 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 4.6’da tek nokta için EDX analizi yapılmıştır. Kompozisyonun genelinde olan koyu gri tonunda bulunan bu bölge için yapılan EDX sonucundan elde edilen veriler çizelge 4.2’de verilmiştir. Elde edilen verilere bakılarak, alaşımın istenilen kompozisyonda olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 4.5 - 4.6’da alınan EDX analizlerini karşılaştırılarak açık gri bölgedeki alaşım içerisindeki % Co miktarının koyu bölgedekine göre daha fazla olduğunu gözlemlenmektedir. Bu da alaşım içerisinde genelde aynı özelliklere sahip ama kompozisyon olarak farklılıklar gösteren iki farklı fazın bulunduğunu göstermektedir.

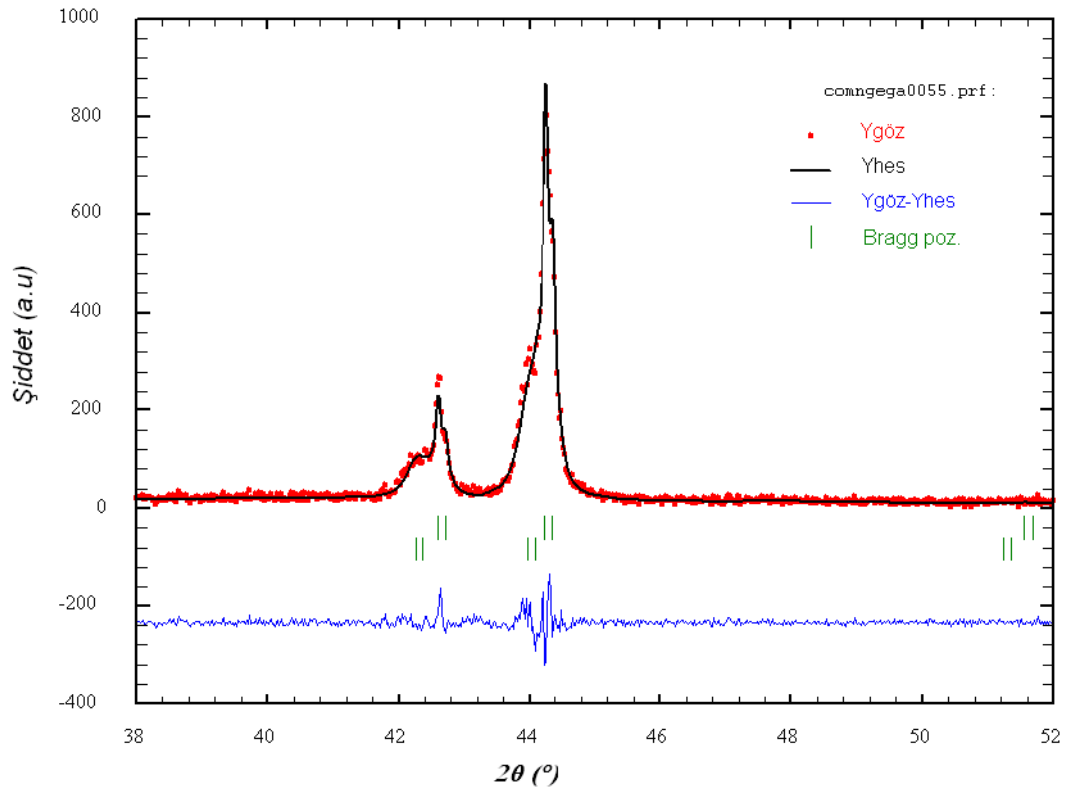
Çizelge 4.2 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsünün seçilen tek nokta için elde edilen sayısal verileri

Element	Yüzde ağırlığı(%)	Atom ağırlığı(%)	Bulunması gereken yüzde miktarı(%)
Kobalt	30.98	32.86	33.33
Mangan	28.80	33.77	33.33
Germanyum	36.41	31.34	31.485
Galyum	3.38	2.03	1.815
Toplam	99.58	100.00	100.00

$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Şekil 4.7- 4.8’de Rietveld arıtım sonuçları verilmektedir. Rietveld arıtımının doğruluğunu göstermekte kullanılan analiz sonuçları ise, çizelge 4.4’te ayrıntılı bir biçimde verilmektedir. Bu sonuçlara göre Rietveld arıtımı uygun değerlerle yapılmış ve sonuçlar istenilen değere yakın olarak elde edilmiştir. Rietveld analizinden elde edilen sonuçlarına göre, alaşım tavlamaadan önce aynı uzay gurubuna sahip, birim hücre hacimleri birinden farklı iki faza sahiptir. Bu fazlar, tez içinde Hekzagonal-1 ve Hekzagonal-2 diye isimlendirilmiştir. Bu alaşımın içinde aynı uzay grubunda bulunan ama farklı birim hücre hacimlerine sahip farklı iki fazın bulunması sonucu, BSD ve EDX sonuçlarından bulunan verilerle uyum içersindedir. Rietveld arıtımı sonucunda bulunan birim hücre hacimleri, literatür (Jeitschko vd. 1975) değerleriyle kıyaslanmış ve bu kıyaslanan değerler çizelge 4.3’te ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 4.7 Isıl işlem uygulanmamış $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının x-ışını toz kırınım deseninden elde edilen Rietveld arıtımı



Şekil 4.8 Isıl işlem uygulanmamış $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının x-ışını toz kırınım deseninden elde edilen Rietveld arıtımı

CoMnGe uç sistemine Ga katkılanması ile sistemin birim hücre parametreleri (a, b, c) ve birim hücre hacmi (*V*) azalmıştır. Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi, elde edilen değerler literatür ile uyum içerisinde (Jeitschko vd. 1975). Rietveld arıtımın diğer bir özelliği ise, sistemde var olan fazların oranlarını vermesidir. Çizelge 4.5'te her bir faz için bulunma yüzdesi verilmiştir. Çizelge 4.5'te *CoMnGe*_{0.945}*Ga*_{0.055} alaşımının içerisinde bulunan fazların yüzdeleri incelendiğinde, Hekzagonal-1 fazının % 35.16, Hekzagonal-2 fazının ise % 64.84 oranında bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 Isıl işlem uygulanmamış *CoMnGe*_{0.945}*Ga*_{0.055} alaşımında bulunan fazların birim hücre parametreleri

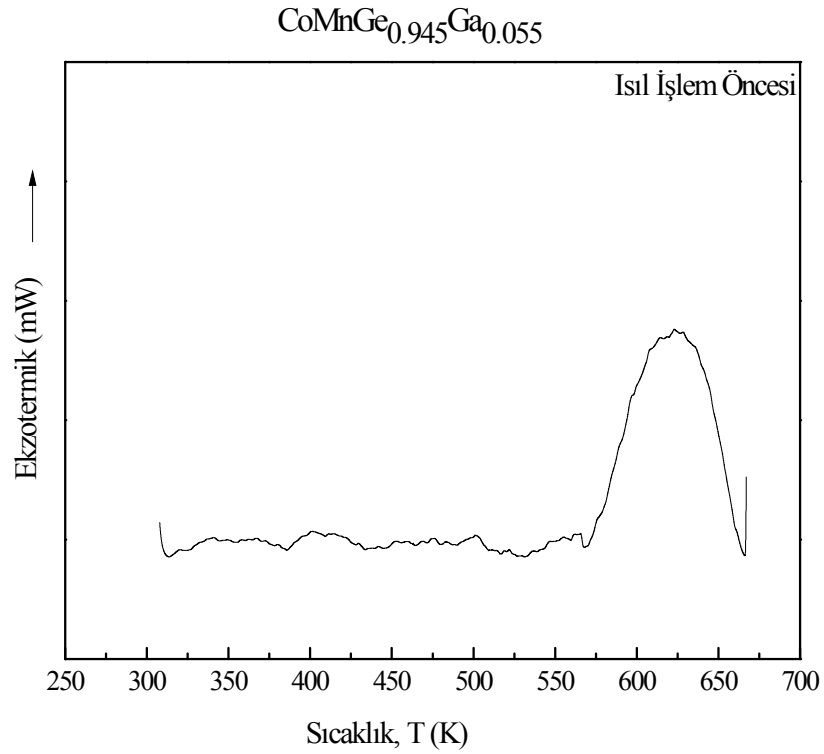
	Açılar (°)			Birim Hücre Parametreleri (Å)		
x=0.055	α	β	γ	a	b	c
Hekzagonal-1	90	90	120	4.0906 (2)	4.09063 (2)	5.29486 (2)
Hekzagonal-2	90	90	120	4.1147 (1)	4.11479 (1)	5.34030 (2)
Literatür (Jeitschko vd. 1975)	90	90	120	4.0871 (1)	4.0872 (1)	5.3162 (3)

Çizelge 4.4 Isıl işlem uygulanmamış *CoMnGe*_{0.945}*Ga*_{0.055} alaşımının Rietveld arıtım sonuçları

x=0.055	Değerler
Rp	13.8
Rwp	11.4
Rexp	10.15
χ^2	1.16

Çizelge 4.5 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında bulunan fazların bulunma yüzdesi ve birim hücre hacimleri

$x=0.055$	Bulunma Yüzdesi (%)	Birim Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)
Hekzagonal-1	35.16 (2)	76.730 (1)
Hekzagonal-2	64.84 (2)	78.305 (1)



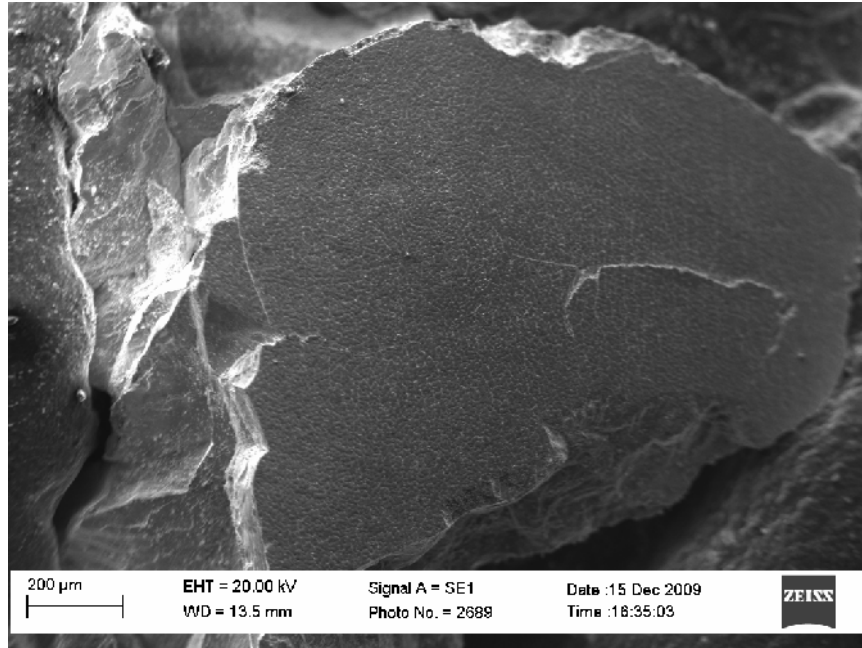
Şekil 4.9 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının DSC ölçümü

Şekil 4.9’de $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısısal analiz sonucu verilmektedir. Şekil 4.9 dikkatli bir şekilde incelendiğinde ısıl işlem uygulanmadan önce herhangi bir faz geçişi bulunmamaktadır. Bu grafik birinci dereceden geçişlerin gösterdiği gizli ısıya sahip geçişlerde olduğu gibi belirgin yasımlar vermediğinden, malzemeye ait ısısal geçiş sıcaklığının olmadığını göstermektedir. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında ısı

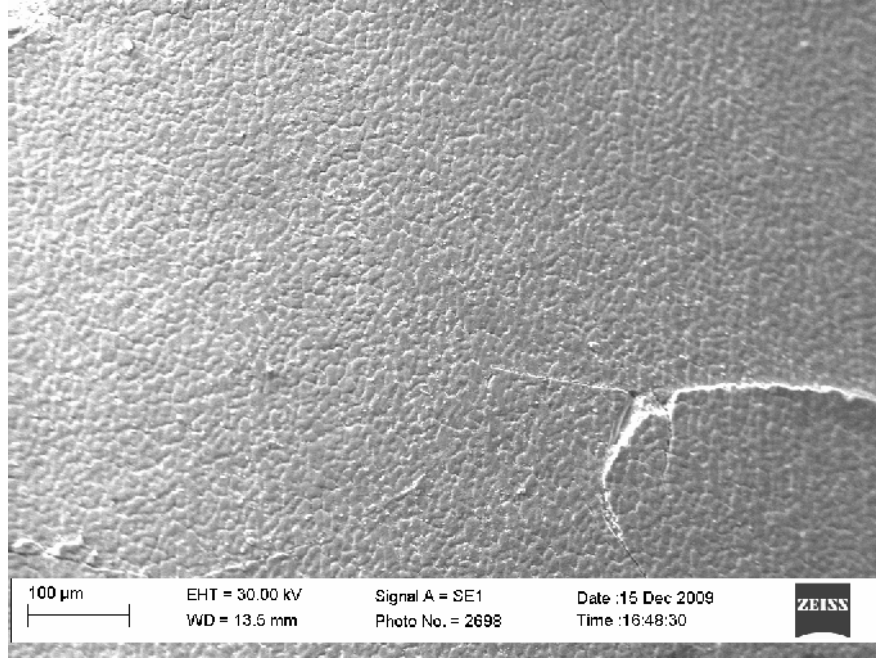
işlemden önce ısı-alan ya da ısı-veren herhangi bir geçişle karşılaşılmamıştır. Isısal analiz sonucunda $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı ısısal kararlılıktadır. 575 °C de başlayan, 675 °C sona eren ve 625 °C de en büyük değerine ulaşan ısı-veren yansıma ölçüm sisteminden gelmektedir. Ölçüm sistemi bu sıcaklıktan sonra kararlı kalamadığı için böyle bir ısı-veren yansıma göstermektedir.

4.1.2 Isıl işlem uygulanmış hacımsal örneğin yapısal özellikleri

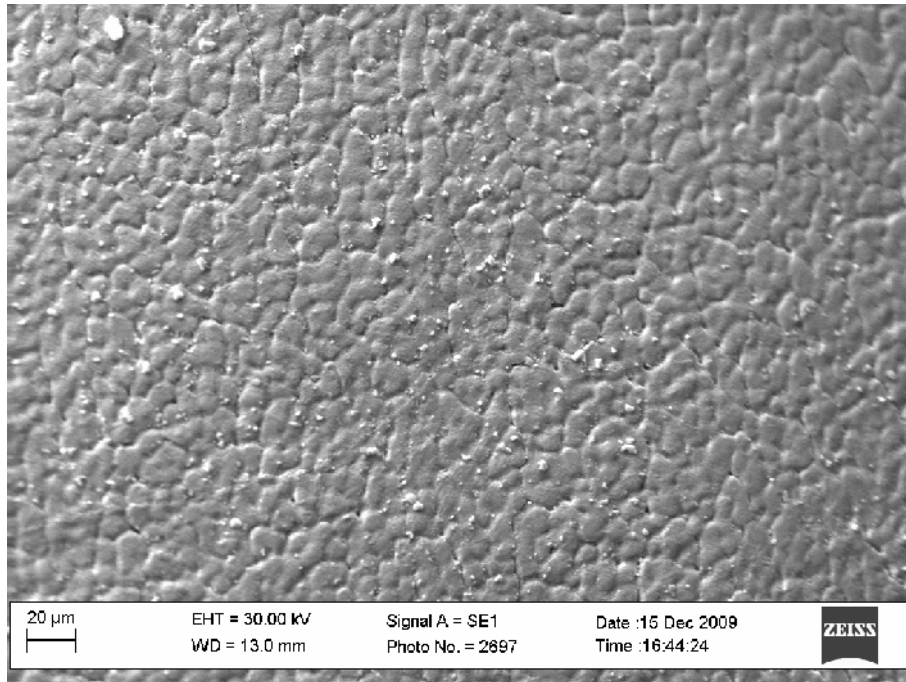
$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Şekil 4.10 - 4.11 - 4.12 - 4.13’de SE dedektörü ile elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri gözlemlenmektedir. Görüntülerde herhangi bir kontrast farkı gözlenmemektedir. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı ısıl işlemden sonra ilginç olarak, toparlak ve birbiriyle ara yüzleri olan küçük kürecikler elde edilmiştir. Bu küreciklerin boyutları, yaklaşık 10 mikrondan daha küçüktür. Ayrıca bu küreciklerinin arasına yayılmış olan yaklaşık 500 nm büyüklüğünde parçacıklarda gözlemlenmektedir.



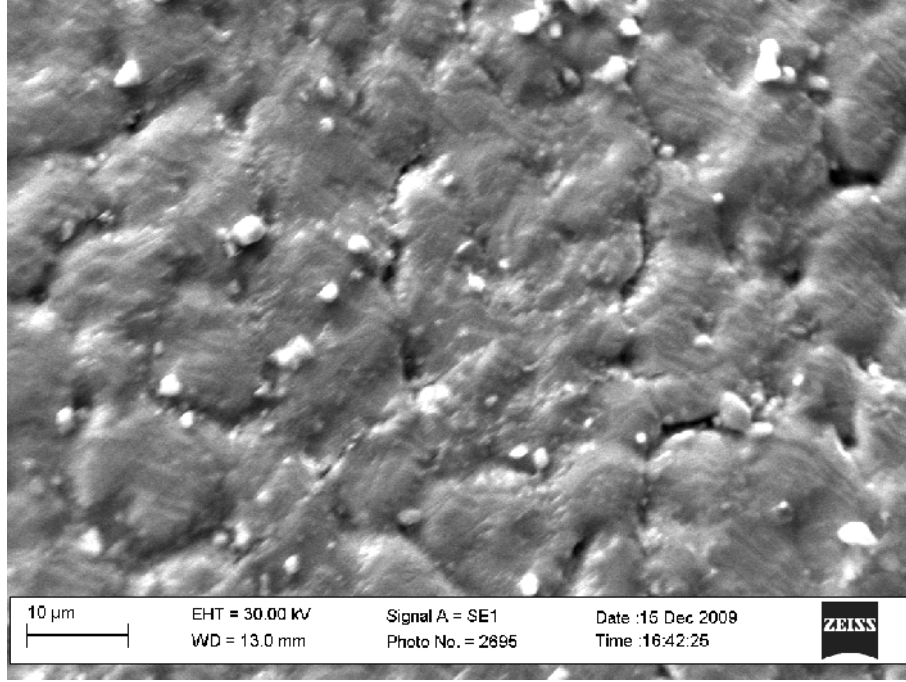
Şekil 4.10 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.11 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

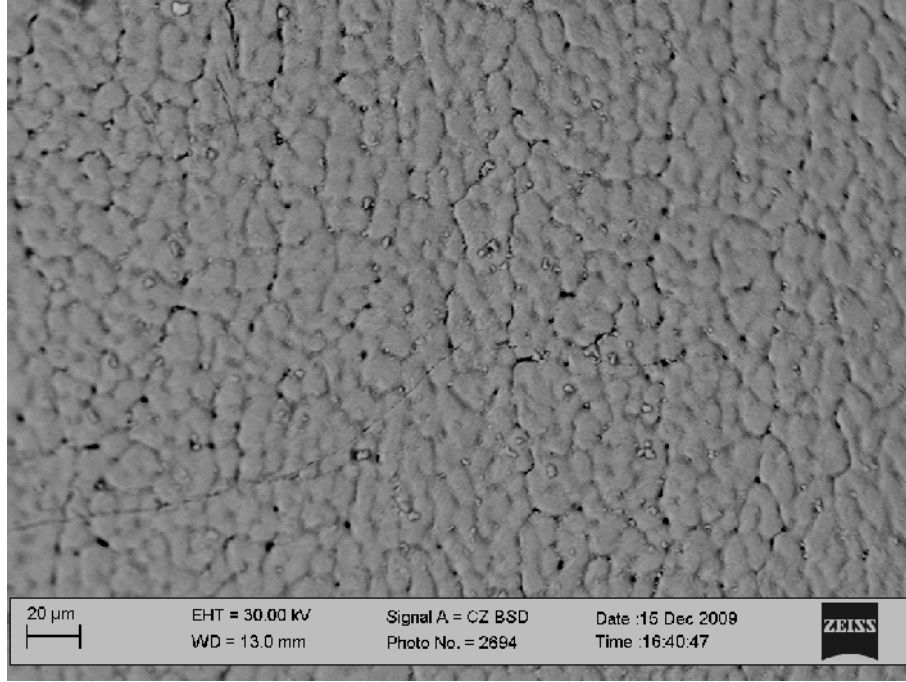


Şekil 4.12 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

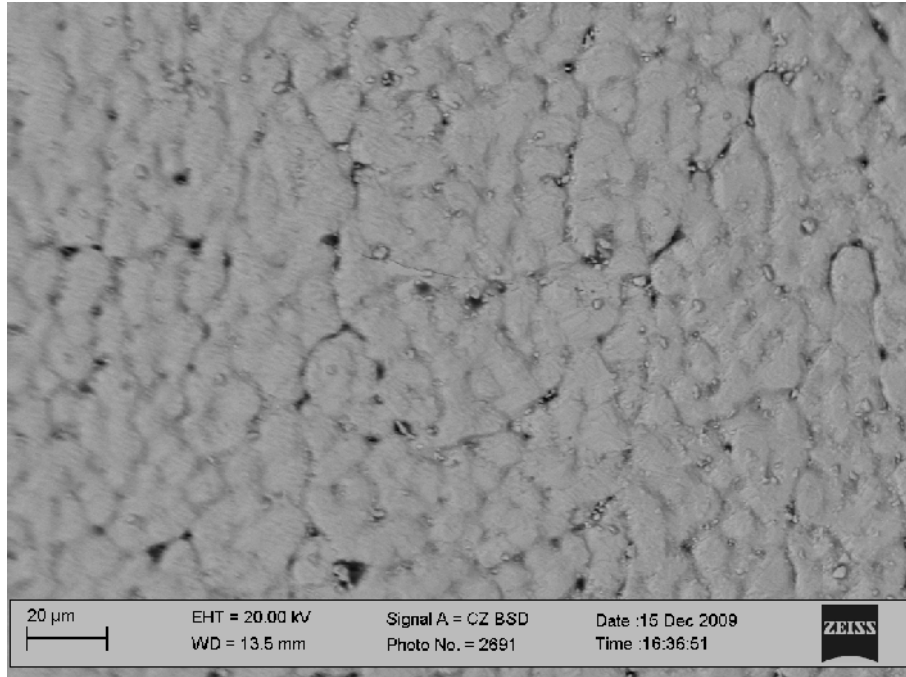


Şekil 4.13 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının SE dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

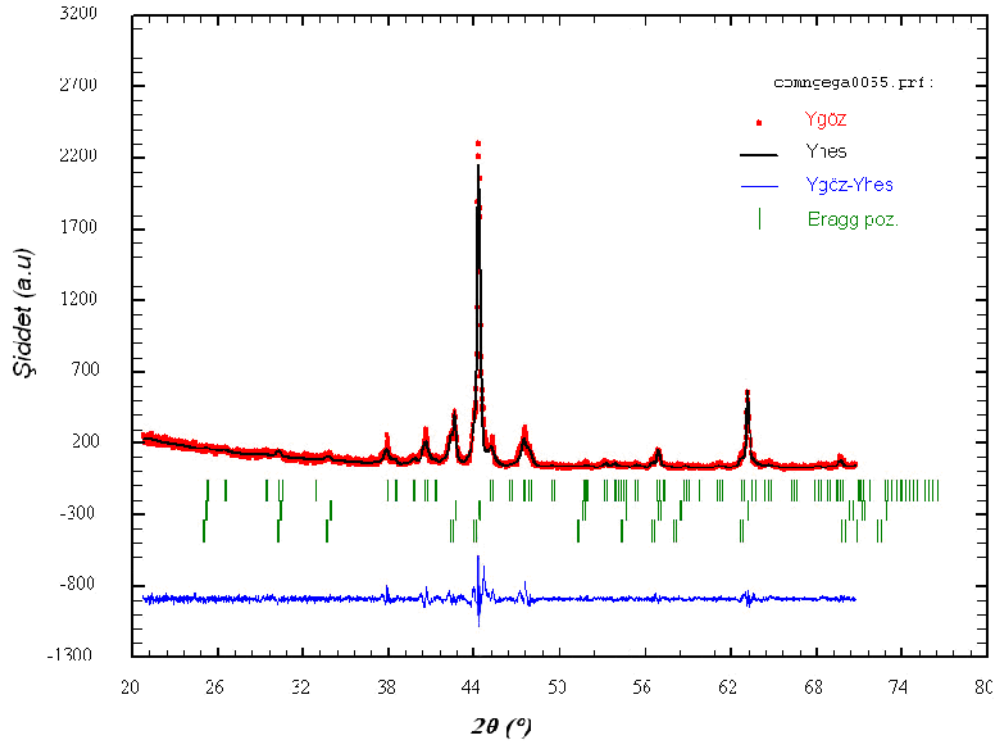
$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının şekil 4.14 - 4.15’de BSD dedektörü ile elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntülerin gözlemlenmektedir. Görüntülerde herhangi bir kontrast farkı gözlemlenmemektedir. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı ısıtma işlemi uygulandıktan sonra, SE dedektörü ile de tespit edilen ara yüzeyler ve bu arayüzeyler arasına yerleşmiş olan ve bu ara yüzeylerden çok daha küçük olan parçacıklar, BSD dedektörü ile de tespit edilmiştir.



Şekil 4.14 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımasının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.15 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımasının BSD dedektörü ile çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.16 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ tavlanmış alaşıminin x-ışını toz kırınım deseninin elde edilen Rietveld arıtımı sonucu

$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşıminin şekil 4.16’de Rietveld arıtım sonucu görülmektedir. Bu analiz sonucunda bulunan, arıtım değerleri çizelge 4.6’da ayrıntılı olarak verilmiştir. Arıtım sonucunda bulunan fazlar, bu fazların birim hücre hacimleri ve bulunma yüzdeleri çizelge 4.7 - 4.8’de ayrıntılı verilmiştir. Buna göre oda sıcaklığı yakınlarında ısıtıl işlem uygulanmadan önce sadece hekzagonal fazlar bulunurken ısıtıl işlem uygulandıktan sonra ise bu fazların yanında ortorombik faz da gözlemlenmektedir. çizelge 4.8’ye bakıldığında ortorombik fazın bulunma yüzdesi diğer iki fazın bulunma yüzdesinden çok büyüktür. Oda sıcaklığında sistem üç fazın bileşiminden oluşmaktadır ve $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşıminin yapısal ve manyetik geçiş sıcaklığı da yaklaşık oda sıcaklığı yakınlarındadır.

Çizelge 4.6 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının birim hücre parametreleri

	Açılar (°)			Birim Hücre Parametreleri (Å)		
x=0.055	α	β	γ	a	b	c
Hekzagonal-1	90	90	120	4.08674 (2)	4.08674 (2)	5.29517 (2)
Hekzagonal-2	90	90	120	4.11363 (3)	4.11363 (3)	5.33030 (3)
Ortorombik	90	90	90	5.91656 (1)	3.82990 (1)	7.06566 (2)

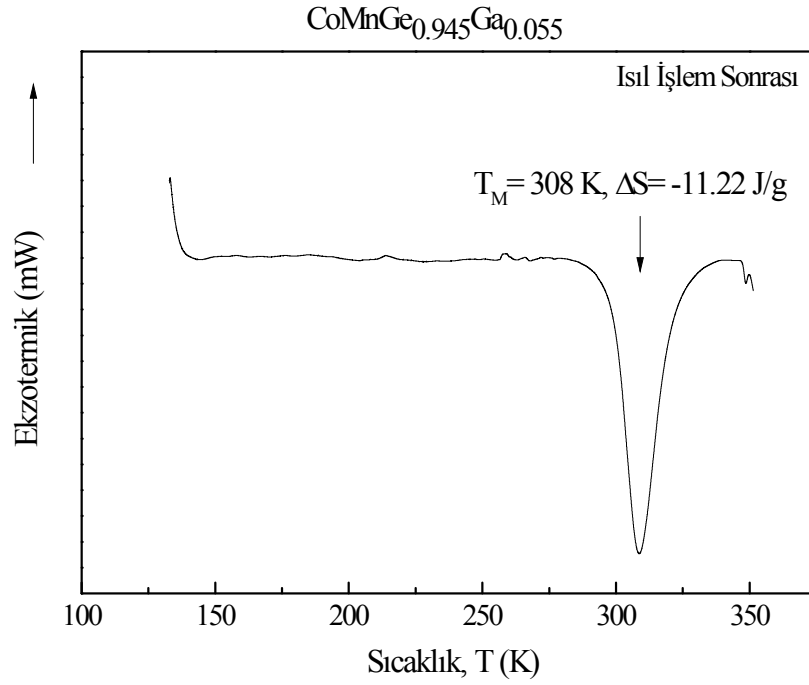
Çizelge 4.7 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının Rietveld arıtım sonuçları

x=0.055	
Rp	12.0
Rwp	13.7
Rexp	9.78
χ^2	2.58

Çizelge 4.8 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaışımında bulunan fazların bulunma yüzdesi ve birim hücre hacimleri

x=0.055	Bulunma Yüzdesi (%)	Birim Hücre Hacmi (Å³)
Hekzagonal-1	9.89 (1)	76.589 (1)
Hekzagonal-2	24.57 (2)	78.115 (1)
Ortorombik	65.54 (2)	160.107 (2)

Şekil 4.17’de ısıtım işlemi sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının ısısal analiz sonucu verilmektedir. Şekil 4.17 dikkatli bir şekilde incelendiğinde ısıtım işleminden önce herhangi bir faz geçişi gözlemlenmeyen alaşımda, ısıtım işlemi sonrası ısı-veren bir yansıma gözlemlenmiştir. Bu grafik birinci dereceden geçişlerin sahip olduğu gizli ısıya sahip geçişlerde belirgin yansımalar verdiği için, malzemeye ait ısısal geçiş sıcaklığının olduğunu göstermektedir. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaışımında ısıtım işleminden önce ısı-alan ya da ısı-veren herhangi bir geçişle oda sıcaklığı yakınlarında karşılaşmamaktadır. Isıtım işlemi sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaışımının geçiş sıcaklığı $T_M=308$ K yakınlarındadır ve burada -11.22 J/g ‘lık bir entalpi değişimi ortaya çıkmıştır. Yapısal faz geçişlerinde gözlemlendiği gibi çok büyük bir entropi değişimi elde edilmiştir.

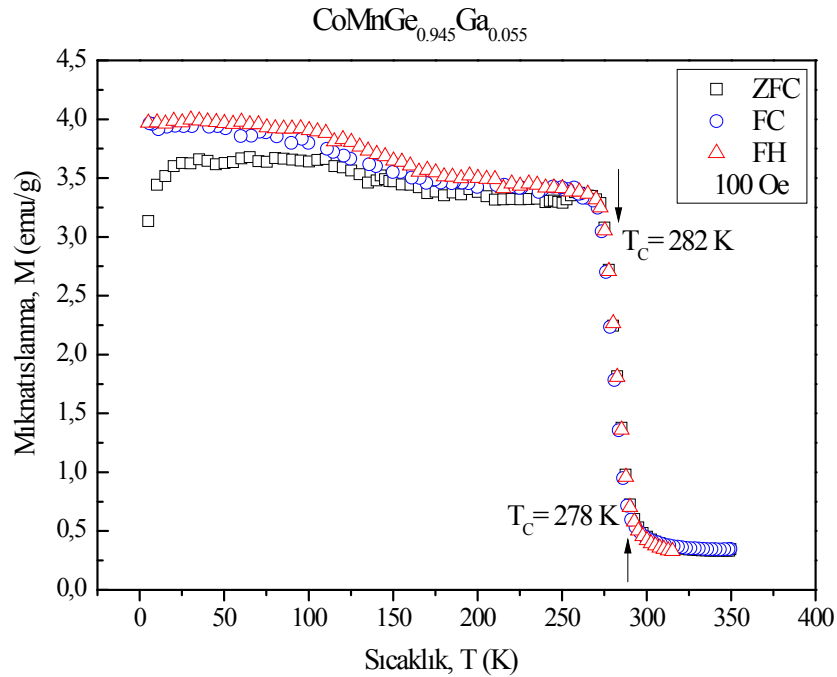


Şekil 4.17 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaışımının ısıtım işlemi sonrası DSC ölçümü

4.2 Manyetik Özellikler

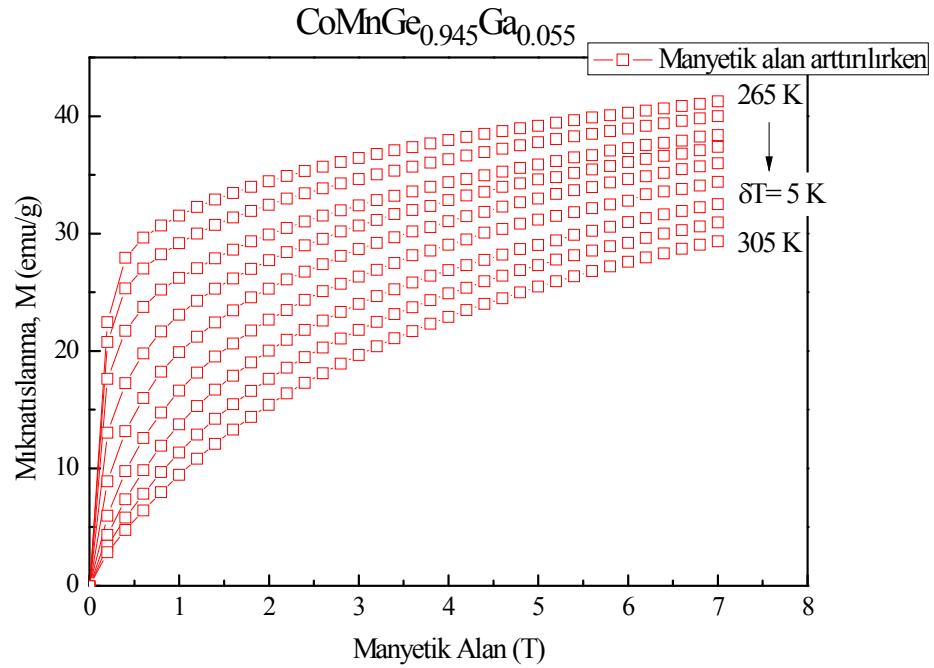
4.2.1 Hacımsal örneğin manyetik özellikleri

Isıl işlem uygulanmadan önce elde edilen $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının manyetik özellikleri, ısıl işlemden önceki manyetik yapının ne olduğunu anlayabilmek amacıyla PPMS’de farklı yöntemlerle incelenmiştir. Şekil 4.18’deki sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ($M(T)$) ölçümleri sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtmalı (FH) olarak incelenmiştir. Paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçişi sırasında (ikinci dereceden faz geçişi), dM/dT eğrisinin en küçük olduğu nokta alınarak, alan ısıtma yönünde T_C sıcaklığı, 282 K ve alan soğutma yönünde T_C sıcaklığı, 278 K olarak bulunmuştur. Ayrıca sıfır alan soğutmalı ölçümlerinden yaklaşık 100 K yakınlarında, ZFC eğrisinin FC ve FH eğrilerinden ayrıldığı görülmektedir. Bu da $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının yaklaşık 100 K sıcaklığı yakınlarında spinlerinin kilitlendiğini göstermektedir.

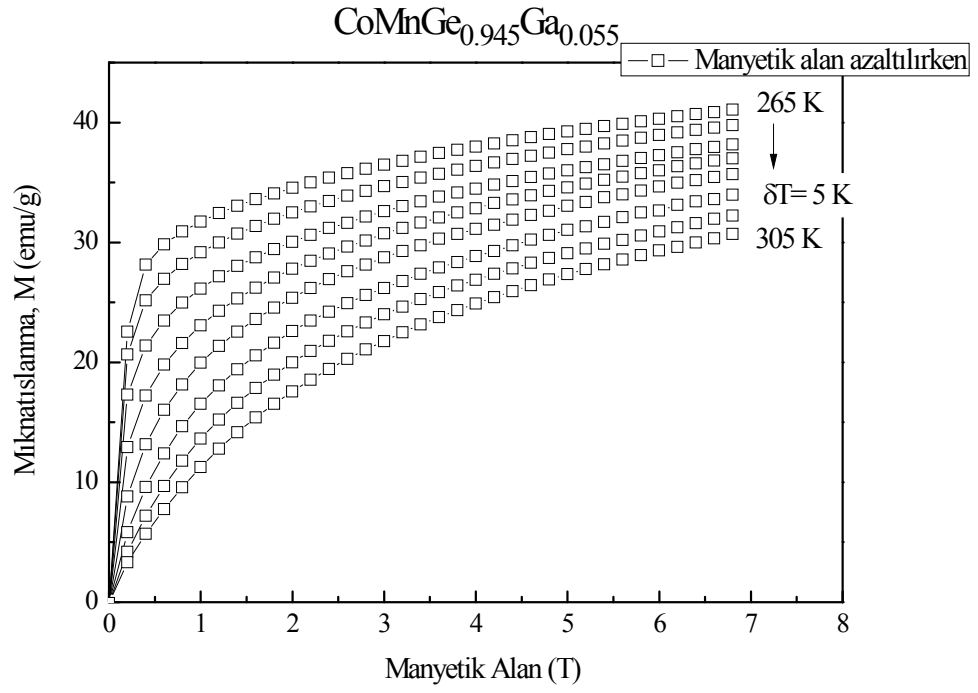


Şekil 4.18 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının mıknatıslanma ölçümü

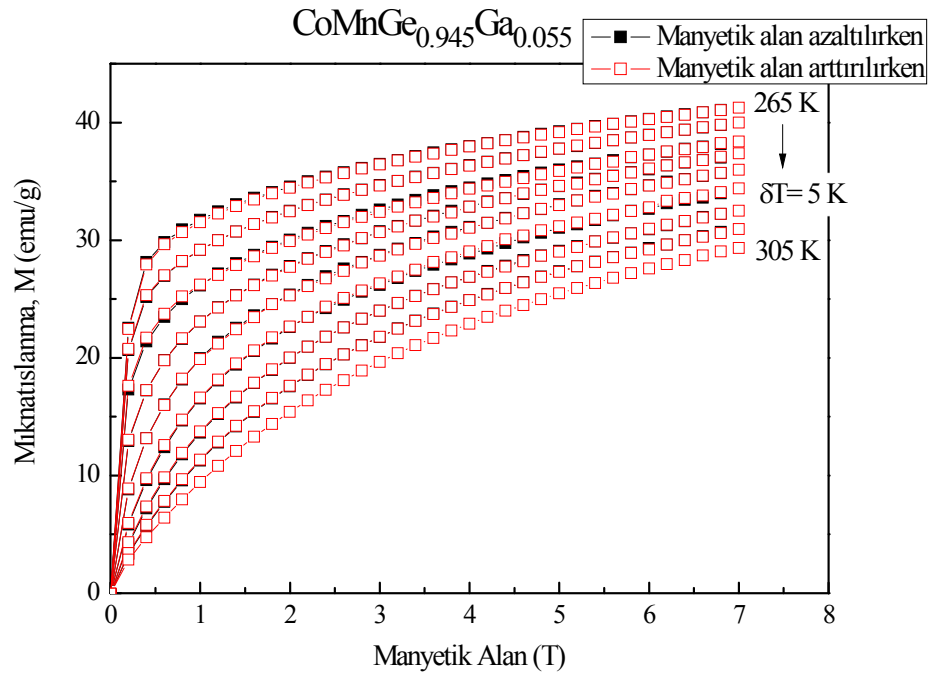
Isıl işlem uygulanmadan önceki $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının manyetik alana bağımlılığını anlayabilmek amacıyla, geçiş sıcaklığı yakınlarında, 265 K ile 305 K arasında ve 5 K adımla alınan alana bağlı mıknatıslanma, $M(H)$, ölçümü yapılmış ve yapılan ölçümler şekil 4.19 - 4.20 - 4.21’de verilmiştir. $M(H)$ grafiklerinde, alan zorlamalı geçişler gözlenmemektedir. $M(H)$ ölçümü sonucunda tipik ferromanyetik-paramanyetik faz geçişleri gözlemlenmektedir. Bunun nedeni $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ikinci dereceden faz geçişine sahip olmasıdır.



Şekil 4.19 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının dış manyetik alana bağlı mıknatıslanmanın grafiği



Şekil 4.20 Isıl işlem uygulanmamış $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının dış manyetik alana bağlı mıknatıslanmanın grafiği



Şekil 4.21 Isıl işlem uygulanmamış $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının dış manyetik alana bağlı mıknatıslanmanın grafiği

Isıl işlemden önceki $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının oda sıcaklığı yakınlarında sıfır dış manyetik alan altında manyetik yapısını daha iyi anlayabilmek amacıyla Gaussmetre ölçümleri yapılmıştır. Bu yapılan ölçümler çizelge 4.9’da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.9 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Gaussmetre ile alınan ölçümlerinin KOK değerleri

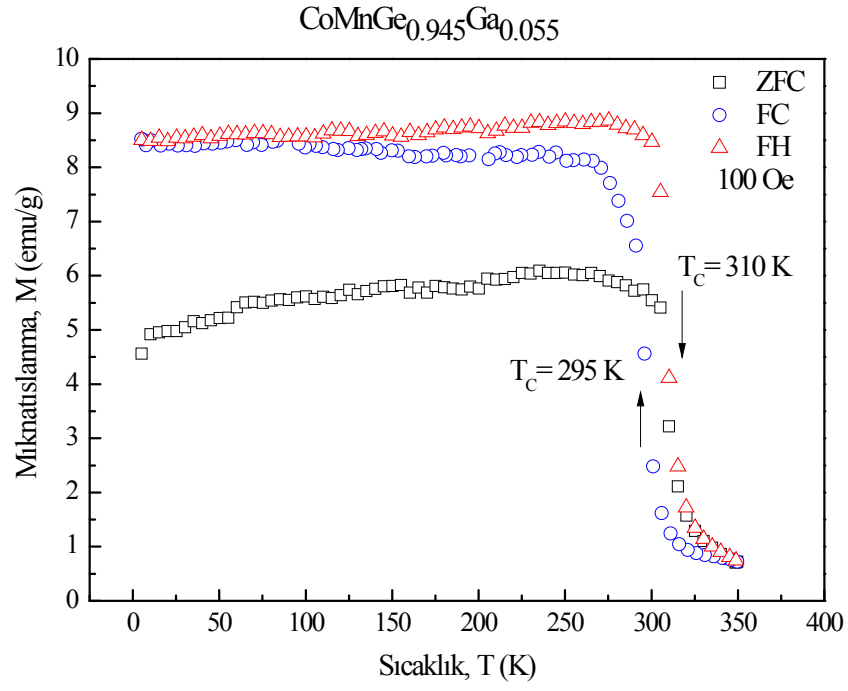
Ölçüm	mT	$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$
1	0,041	0,001681
2	0,038	0,001444
3	0,035	0,001225
4	0,032	0,001024
5	0,039	0,001521
6	0,037	0,001369
7	0,04	0,0016
8	0,036	0,001296
9	0,034	0,001156
10	0,032	0,001024
Ortalama KOK	0,0364	0,036523965

Gaussmetre ölçümlerinde ısı işlem uygulanmadan önce mıknatıslanma değeri ~ 0.036 mT (28.66 A/m) olarak bulunmuştur.

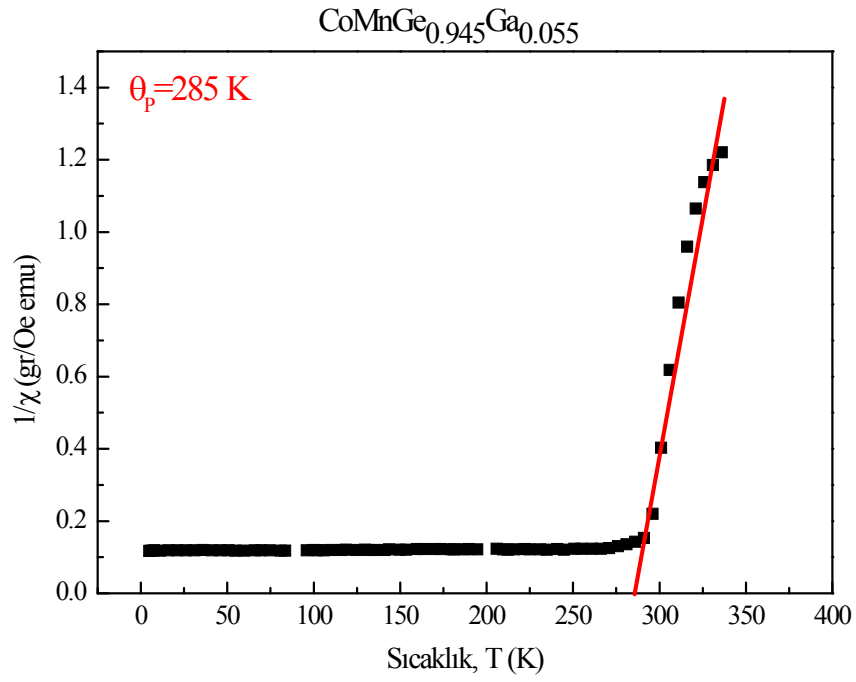
4.2.2 Isıl işlem uygulanmış hacımsal örneğin manyetik özellikleri

Isıl işlem uygulanmış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının manyetik özellikleri, farklı yöntemlerle incelenmiştir. Şekil 4.22’de sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ($M(T)$) ölçümleri, ısı işlemden önceki ölçümlerde olduğu gibi, sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtmalı (FH) olarak gerçekleştirilmiştir. Paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçişi sırasında (ikinci dereceden faz geçişi), $dM/dT-T$ grafiğinin en küçük olduğu nokta alınarak, alan ısıtma yönünde ki T_C sıcaklığı 310 K ve alan soğutma yönündeki T_C sıcaklığı, 295 K olarak bulunmuştur. Bulunan manyetik

geçiş sıcaklıkları arasında 15 K 'lık bir fark olduğu gözlemlenmektedir. Bu ise, geçiş sıcaklığı yakınlarında sistemde yapısal faz geçişinin olabileceğini göstermektedir (Yüzüak vd. 2009). Isıl işlem uygulanmayan $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında, FC ile FH eğrilerinde bir ayrışma gözlemlenmemiştir. Bu, ısıtıl işlemden sonra alaşımda yapısal bir faz geçişi gözlemlendiğinin açık bir göstergesidir. Ayrıca alaşım ısıtıl işlemden önce sıfır alan soğutmalı ölçümlerinde yaklaşık 100 K yakınlarında, ZFC eğrisi FC ve FH eğrilerinden ayrılma durumu, ısıtıl işlem uygulandıktan sonraki örnekte gözlemlenmemiştir. Bu ise, $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının yaklaşık 100 K yakınlarında spinlerin kilitlendiğini ve sadece ısıtıl işlem uygulanmamış örnekte gözlemlenen bir özellik olduğunu göstermektedir. Örneğe ısıtıl işlem uygulandıktan sonra bu etki ortadan kalmaktadır. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının M (T) ölçümlerinin FC eğrileri kullanılarak çizilen $\chi^{-1} - T$ grafiğinde, geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda (paramanyetik bölgede) Curie-Weiss yasasına uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Curie yasasından gidilerek, paramanyetik Curie sıcaklığı ($\theta_p=285$ K) bulunmuştur ve şekil 4.23'de ayrıntılı olarak sonuçlar verilmiştir. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının artı çıkan paramanyetik Curie sıcaklığı, alaşımın temel durumunun, ferromanyetik olduğunun bir kanıtıdır. Bu hesaplanan paramanyetik Curie sıcaklığından gidilerek 0.01 T'lık dış manyetik alan altında Bohr magnetonun etkin katsayısı Curie-Weiss yasasından ($\chi = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - \theta_p}$, $C = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$) yararlanılarak $4.2 \mu_B$ hesaplanmıştır. Bu bulunan değer literatür ile uyum içersindedir (Szytula vd. 1981) .

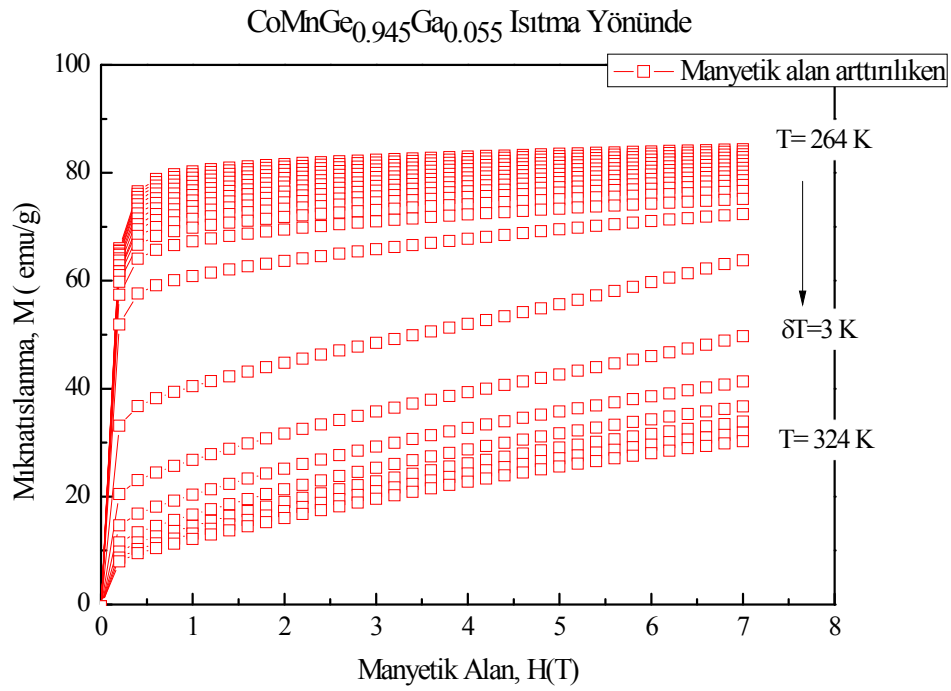


Şekil 4.22 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği

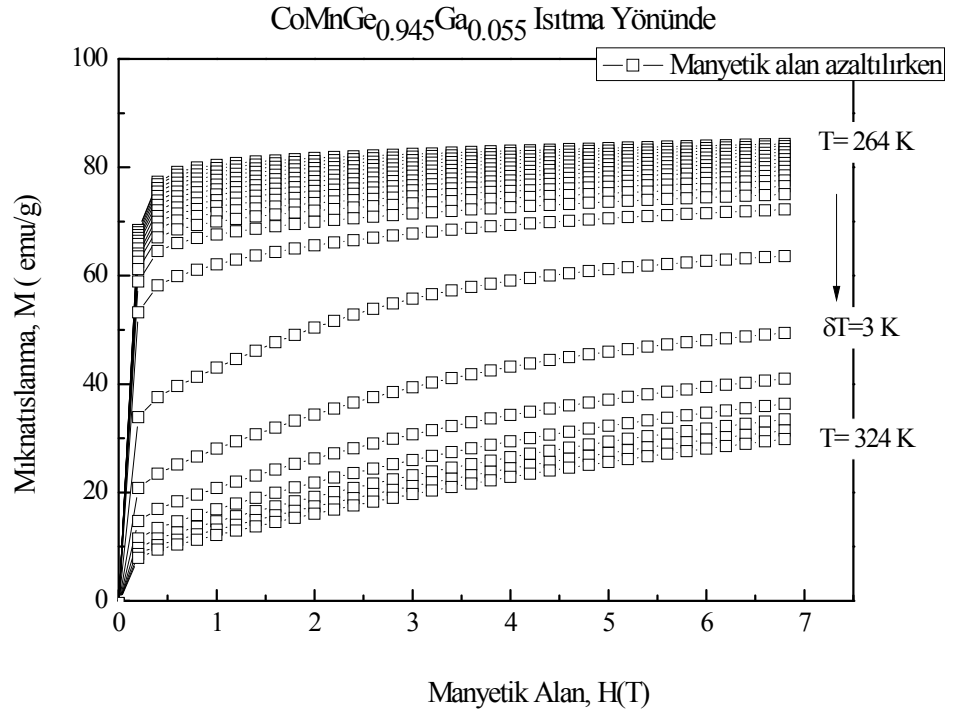


Şekil 4.23 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının paramanyetik Curie sıcaklığı grafiği

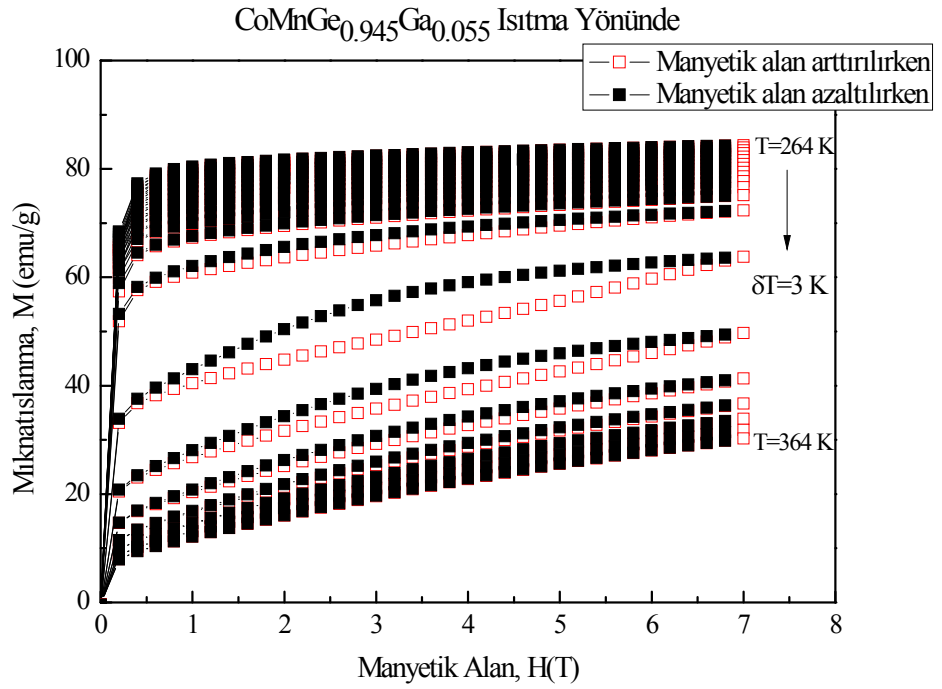
Isıl işlem uygulanan $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı ile geçiş sıcaklığı yakınlarında ve 3 K adımlarla, sıcaklığı ısıtma yönünde $M(H)$ ölçümleri yapılmış ve yapılan ölçümler şekil 4.24 - 4.25 - 4.26'da ayrıntılı olarak verilmiştir. Isıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında, alana bağlı mıknatıslanma grafiklerinde, manyetik histerisis ve alan zorlamalı geçişler görülmektedir.



Şekil 4.24 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

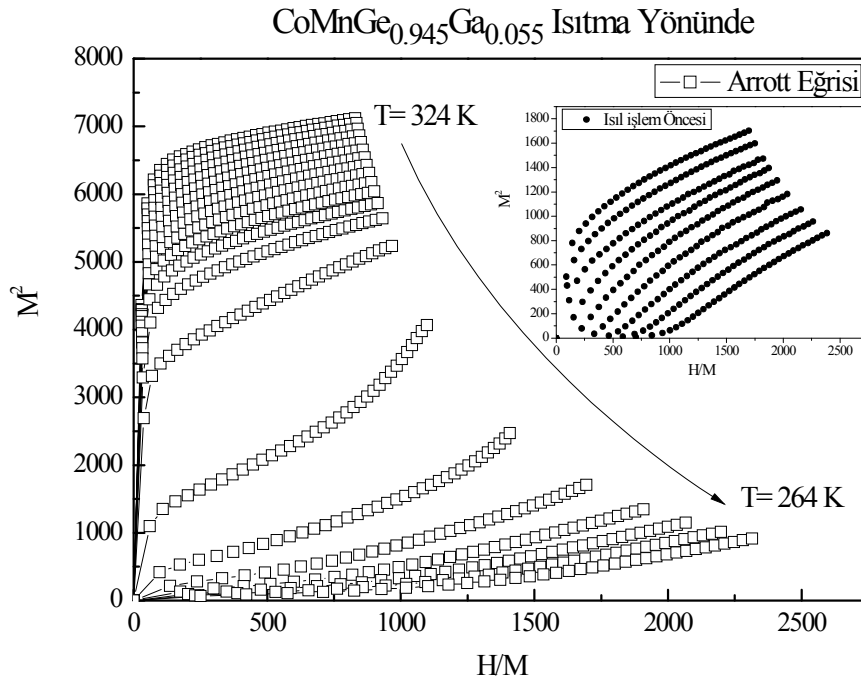


Şekil 4.25 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaışımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği



Şekil 4.26 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaışımının ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

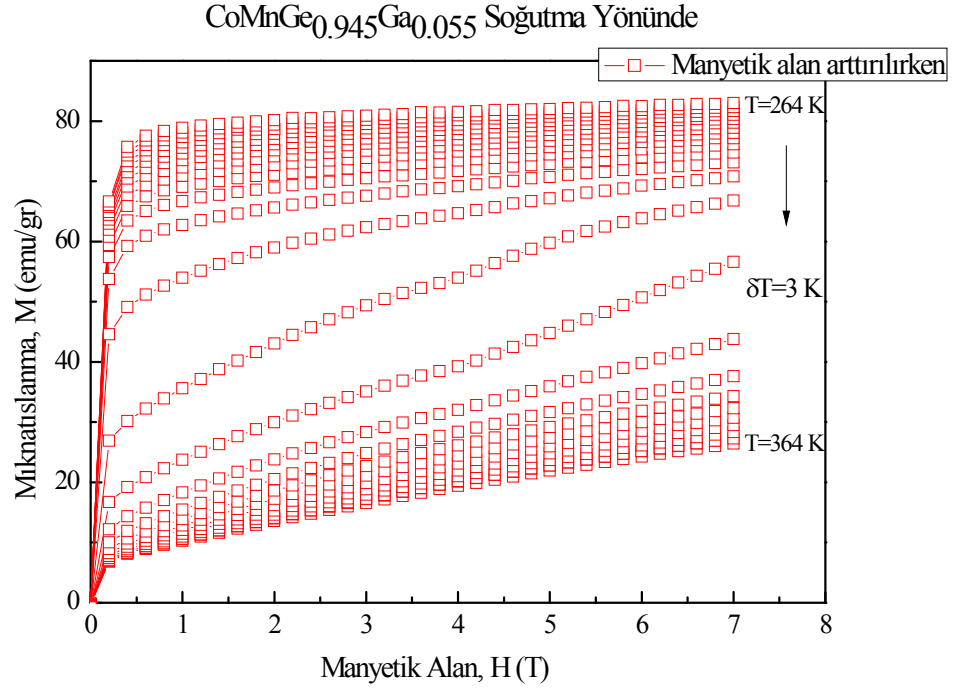
M(H) ölçümlerinden gidilerek, Arrott çizitleri çizilmiştir ve şekil 4.27’da verilmiştir. Arrott çizitlerinden görüldüğü gibi, $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının yapısal geçiş sıcaklığının altında eğimi eksi eğriler elde edilmiştir. Bunun sonucunda ısıtma işlem öncesinde (Şekil 4.27’nin içinde bulunan) elde edilemeyen bu eksi eğim ısıtma işlem sonrasındaki alaşımında elde edilmiştir. Isıtma işlem öncesi $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında gözlemlenen ikinci dereceden faz geçişinin, alaşımın ısıtma uygulanması ile birinci dereceden faz geçişe doğru kaydığı söylenebilmektedir.



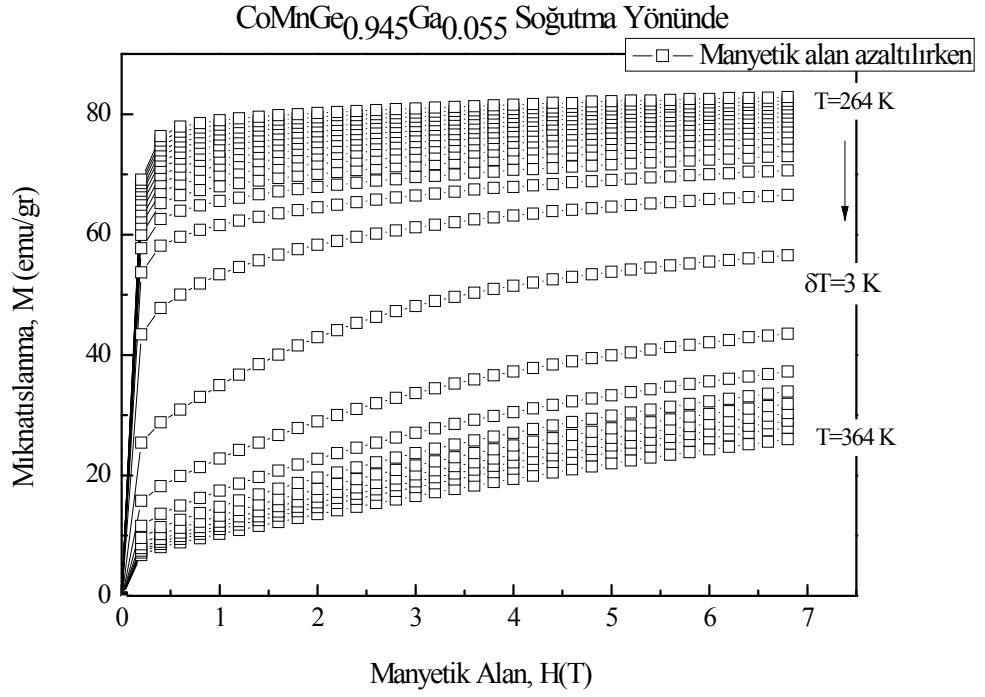
Şekil 4.27 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının, içinde ısıtma işlem öncesi, Arrott eğrileri

Isıtma işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının, manyetik alana bağımlılığını daha iyi anlayabilmek için, ısıtma yanında soğutma yönünde de manyetik alana bağlı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan bu manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri şekil 4.28 - 4.29 - 4.30’da ayrıntılı olarak verilmiştir. Eğriler ısıtma yönündeki eğrilere oldukça benzemektedir. Yani ısıtma yönünde alınan manyetik alana bağlı mıknatıslanma

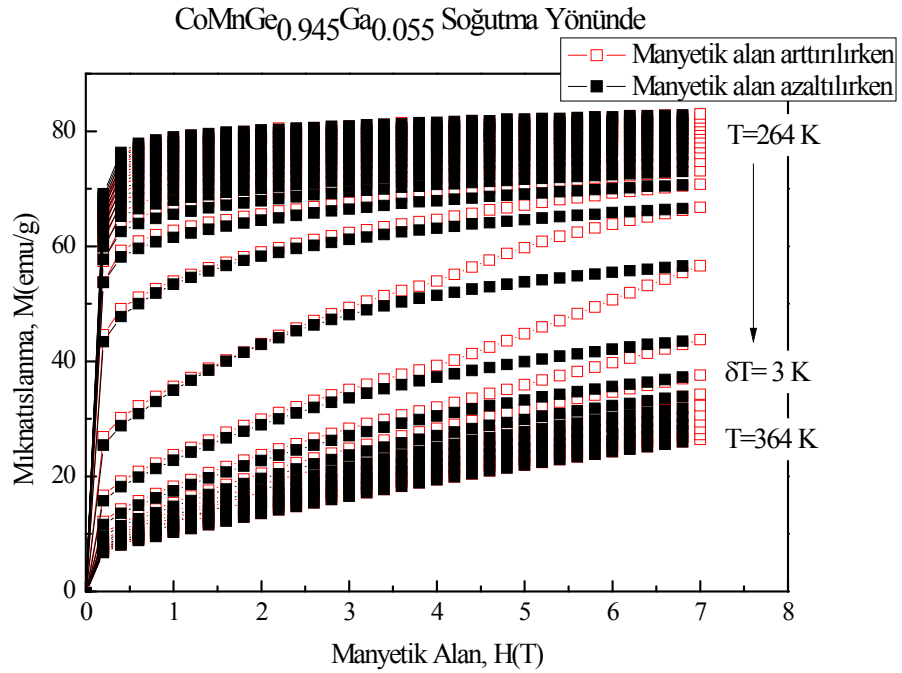
ölçümlerinde gözlemlenen manyetik histeresis ve manyetik alan zorlamalı geçişler, soğutma yönünde alınan manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinde de gözlemlenmektedir. Isıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı hem soğutma, hem de ısıtma yönünde dış manyetik alana bağımlılığı benzer özellikler göstermektedir.



Şekil 4.28 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının soğutma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

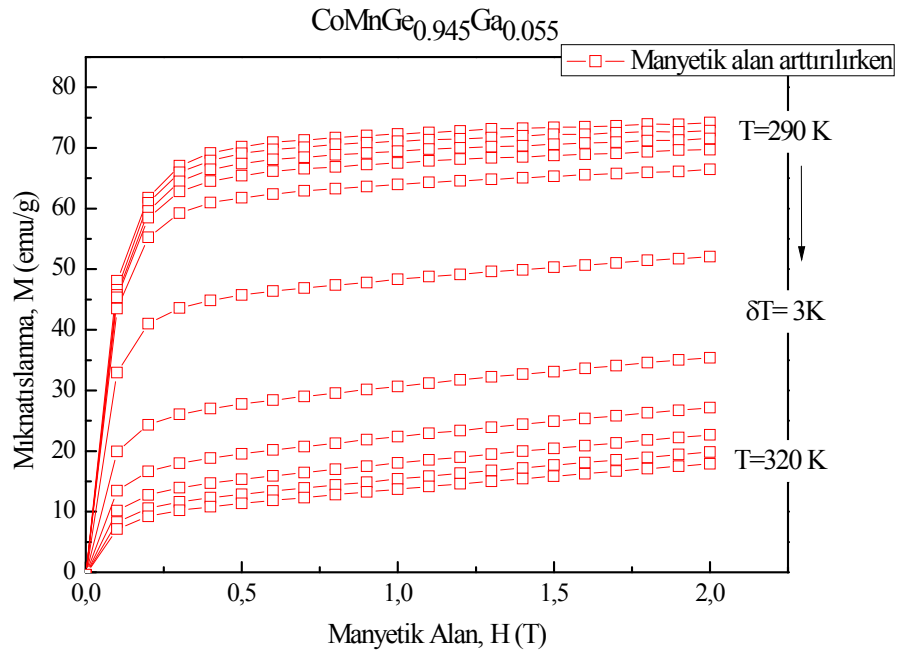


Şekil 4.29 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının soğutma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

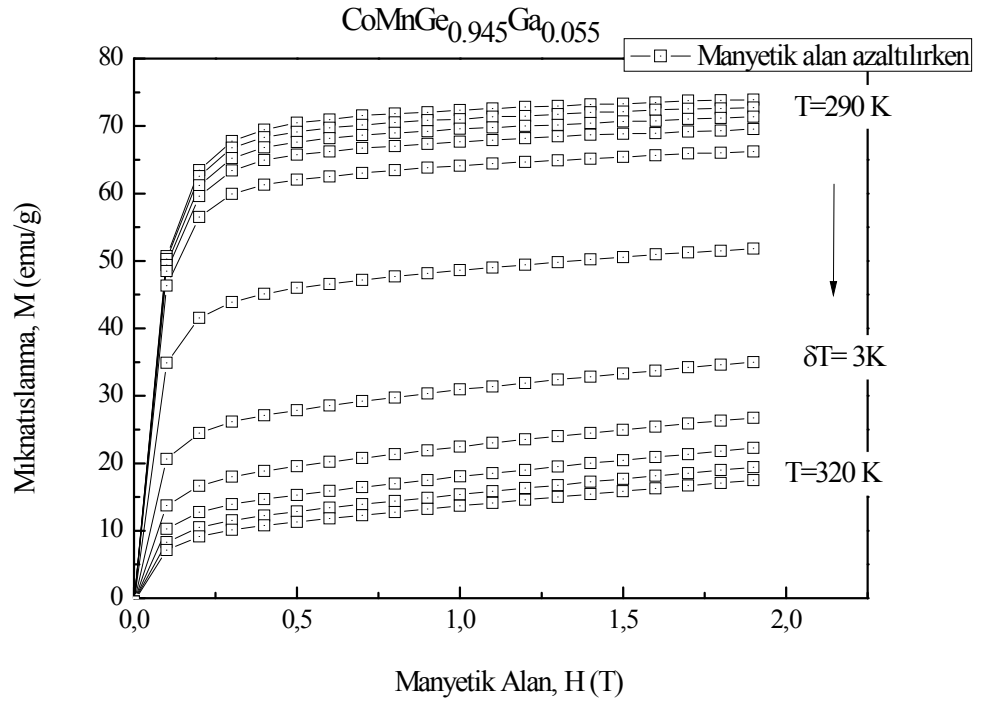


Şekil 4.30 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının soğutma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

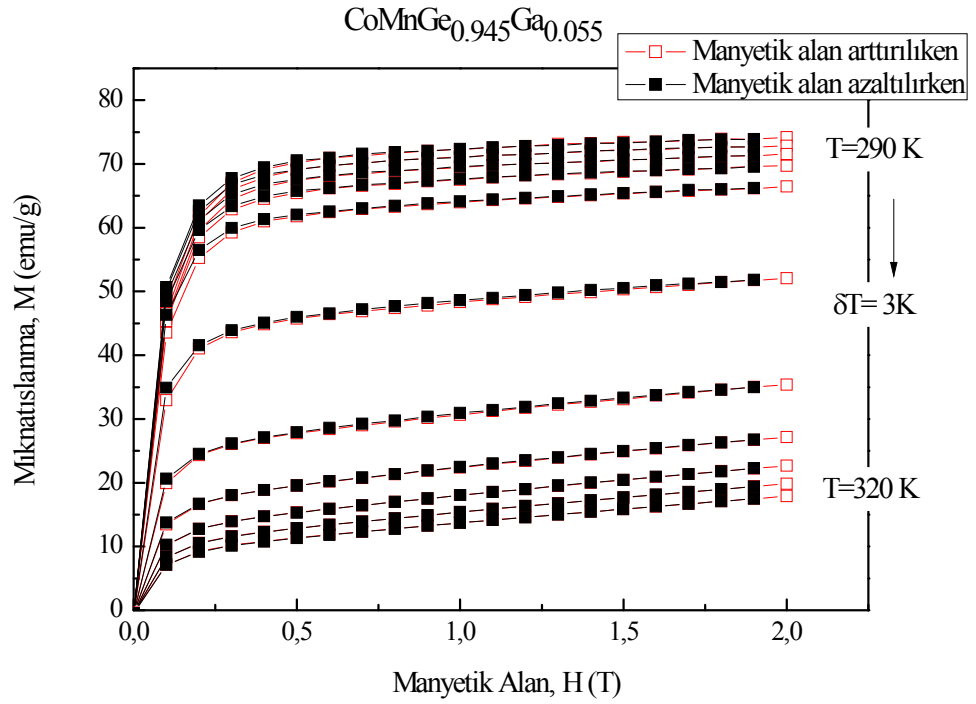
Isıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında gözlemlenen yapısal faz geçişlerini ve bu yapısal faz geçişlerinin ortaya çıkardığı manyetik histeresi daha ayrıntılı gözlemleyebilmek için daha düşük dış manyetik alanlarda mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Isıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımına, geçiş sıcaklığı yakınlarında, 3 K adımlarla ve 2 T dış manyetik alana kadar M(H) ölçümleri yapılmış ve yapılan ölçümler şekil 4.31 - 4.32 - 4.33'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Isıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için, soğutma ve ısıtma yönünde dış manyetik alan değeri 7 T' ya kadar yapılan M(H) ölçümlerinde gözlemlenen, manyetik histeresis ve alan zorlamalı geçişler, 2 T kadar yapılan M(H) ölçümlerinde görülmemektedir. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı yaklaşık 2T 'lık manyetik alandan sonra alan zorlamalı geçiş gözlenmekte ve malzemenin üzerinden alan kaldırılırken tekrar aynı faza dönememektedir. Bu yüzden manyetik histeresis gözlenmektedir. 2 T 'lık dış manyetik alan uygulandığında oluşan bu histeresis eğrisi $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için oldukça küçük değerlerdedir.



Şekil 4.31 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde 2 T'lık dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

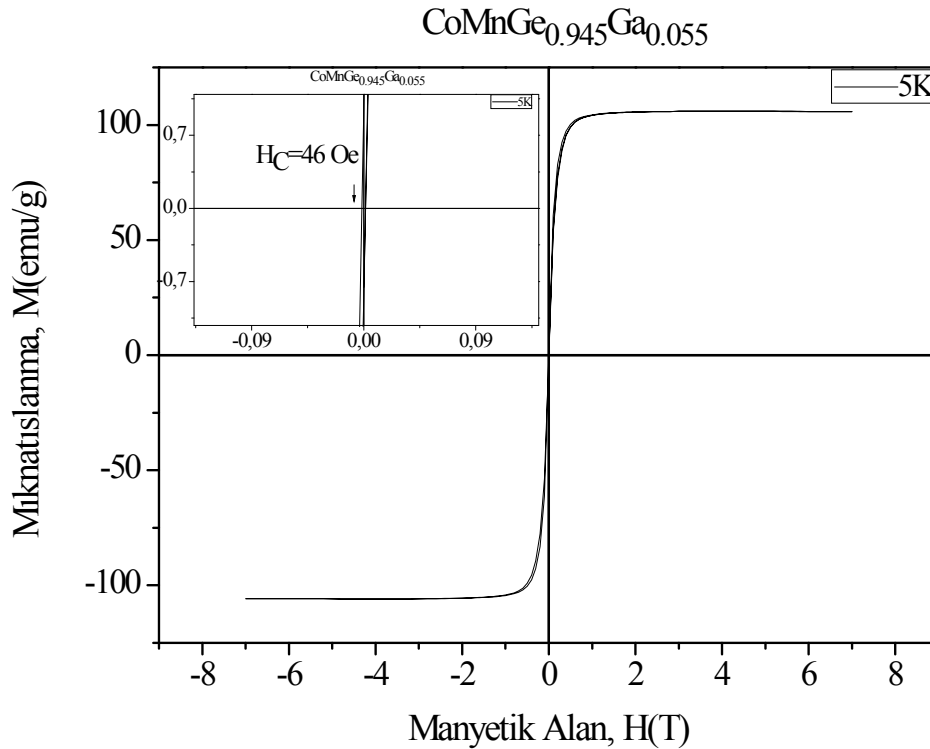


Şekil 4.32 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde 2 T'lık dış manyetik alana bağlı miknatislanma grafiği

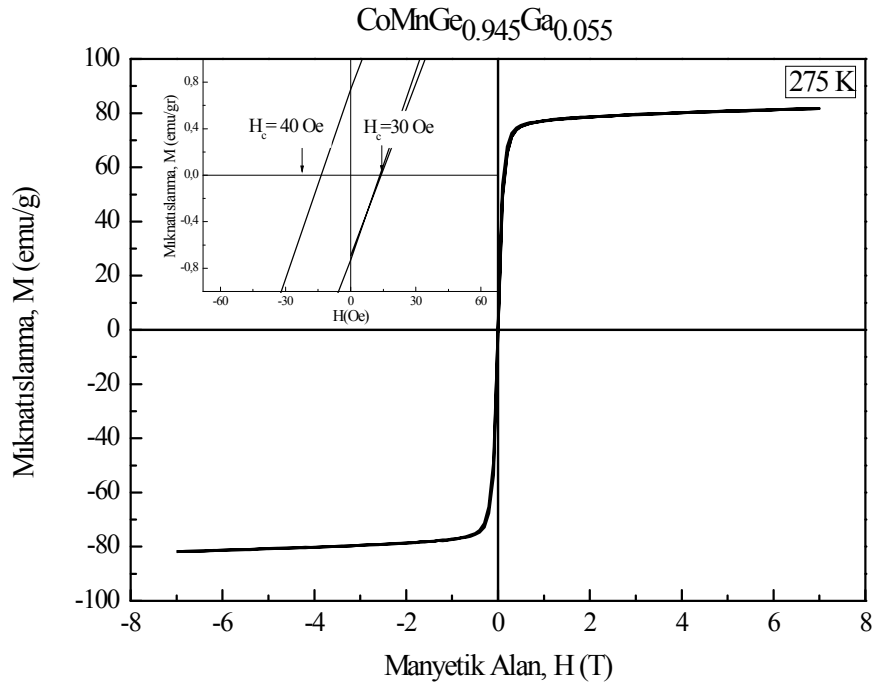


Şekil 4.33 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönünde 2 T'lık dış manyetik alana bağlı miknatislanma grafiği

Isıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında gözlemlenen yapısal faz geçişlerini ve bu yapısal faz geçişlerinin ortaya çıkardığı manyetik yapıyı daha ayrıntılı anlayabilmek için, düşük sıcaklıkta (5 K) ve yüksek sıcaklıkta (275 K) dış manyetik alana bağlı histeresis döngüleri elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımına, düşük sıcaklıkta (5 K) ve yüksek sıcaklıkta (275 K), 7 T'lık dış manyetik alana kadar histeresis döngülü $M(H)$ ölçümleri yapılmış ve yapılan ölçümler şekil 4.34 - 4.35'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Buna göre $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının, hem 5 K hem de 275 K alınan histeresis döngülü $M(H)$ ölçümlerinden bulunan artık mıknatıslanma değerleri, yumuşak manyetik bir malzemede olduğu gibi çok küçük değerler aldığını göstermektedir. Bu değerler 5 K'de yaklaşık 50 Oe, 275 K 'de yaklaşık 35 Oe civarında bulunmuştur. Buradan da anlaşıldığı gibi, çok küçük dış manyetik alanla birlikte malzeme çok kolay mıknatıslanıp, malzemenin üzerinden dış manyetik alan kaldırıldığında da çok kolay bir şekilde malzeme mıknatıslanma özelliğini kaybetmektedir.

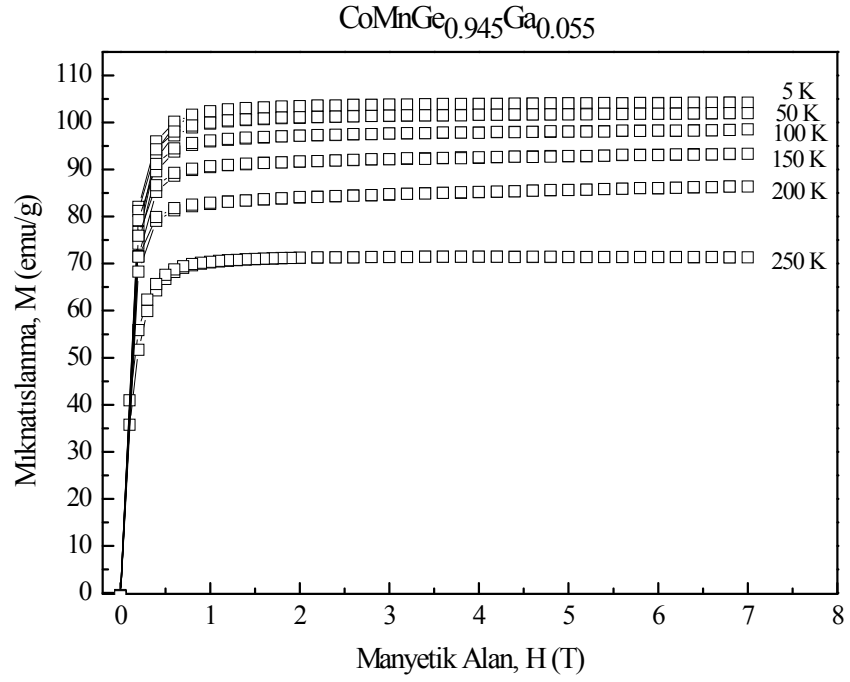


Şekil 4.34 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının 5 K'de histeresis eğrisi

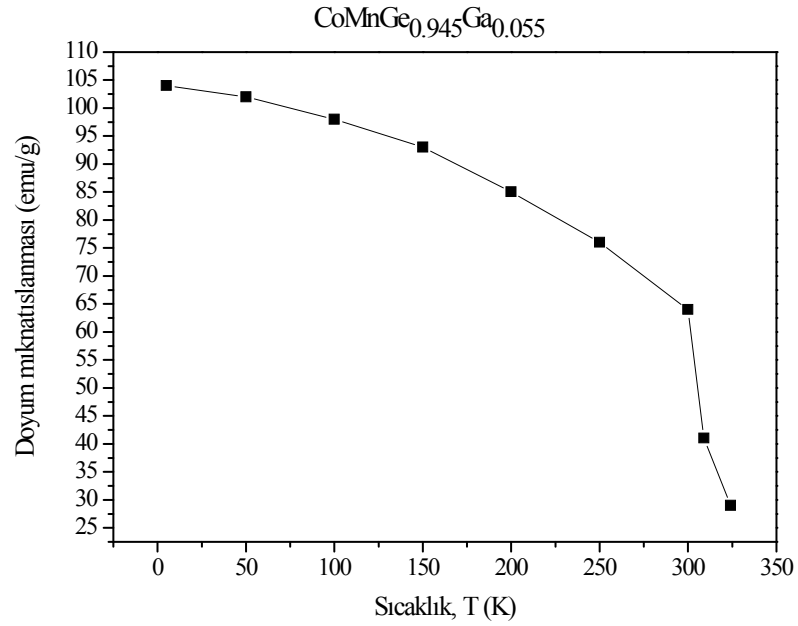


Şekil 4.35 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının 275 K’de histeresis eğrisi

Isıl işlemten sonra ilginç sonuçlar elde edilen $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı doyum mıknatıslanma değerlerini hesaplayabilmek amacıyla 5-50-100-150-200 ve 250 K’de 7 T’ya kadar dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri alınmış ve şekil 4.36 - 4.37’ da verilmiştir. Buna göre doyum mıknatıslanması değerleri sıcaklıkla beraber azalmakta ve geçiş sıcaklığına doğru keskin bir şekilde düşüş göstermektedir.



Şekil 4.36 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşıımının farklı sıcaklıklardaki dış manyetik alana bağılı mıknatıslanma eğrileri



Şekil 4.37 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşıımının farklı sıcaklıklardaki doyum mıknatıslanma değerleri eğrisi

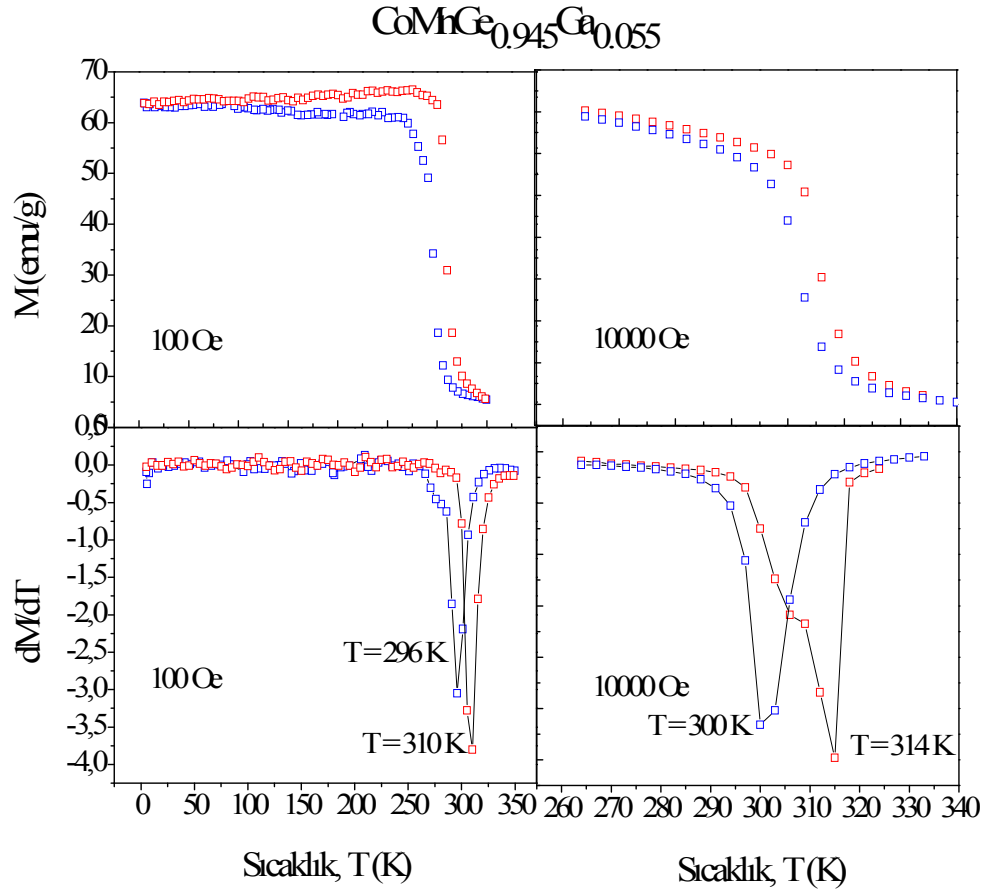
Isıl işlemden sonraki $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının oda sıcaklığı yakınlarında manyetik yapısını daha iyi anlayabilmek amacıyla Gaussmetre ölçümleri yapılmıştır. Yapılan bu ölçümler çizelge 4.10’da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.10 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının Gaussmetre ölçümlerinin KOK değeri

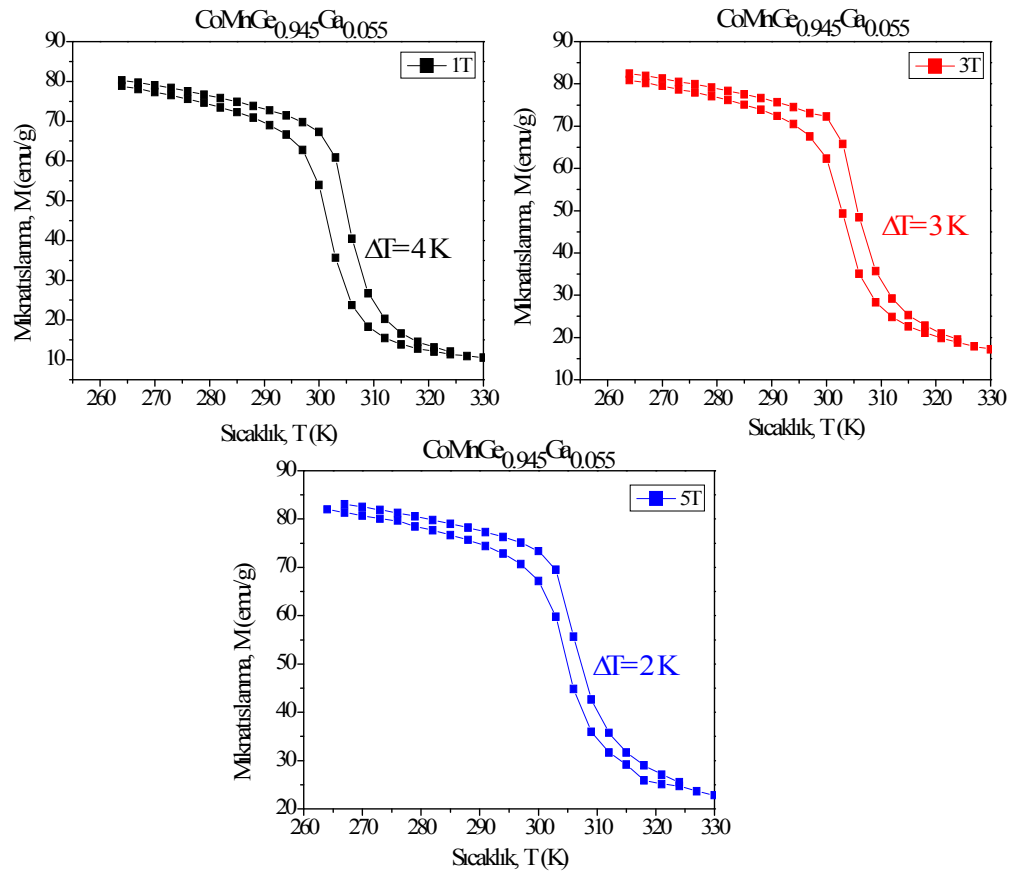
Ölçüm	mT	$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$
1	0,071	0,005041
2	0,068	0,004624
3	0,0825	0,00680625
4	0,0792	0,00627264
5	0,089	0,007921
6	0,077	0,005929
7	0,074	0,005476
8	0,086	0,007396
9	0,078	0,006084
10	0,066	0,004356
Ortalama KOK	0,07707	0,077398895

Gaussmetre ölçümlerinden ısıtıl işlem uygulandıktan sonra ki $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında mıknatıslanma değeri ~ 0.077 mT (61.7 A/m) olarak gözlemlenmiştir. Isıl işlem uygulanmamış alaşım değeri ile kıyaslandığı zaman mıknatıslanma değerinin ortalama olarak iki kat arttığı gözlemlenmektedir.

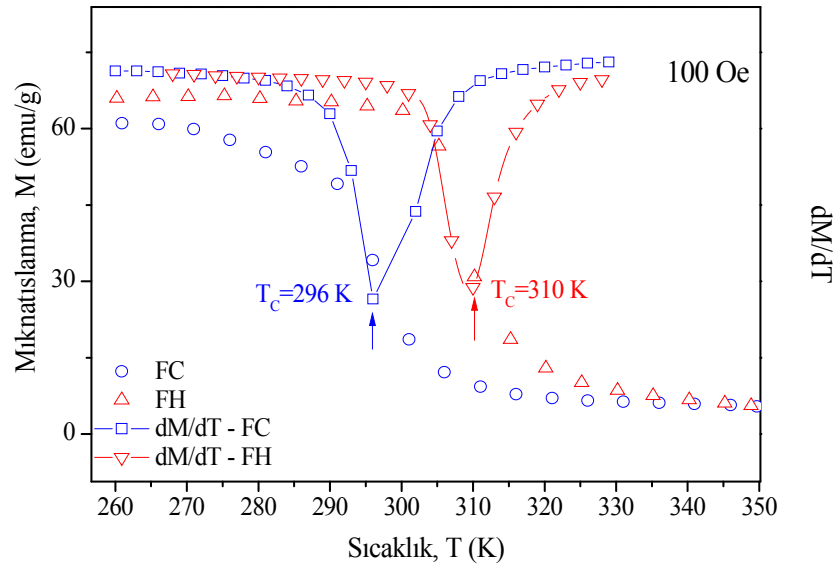
Isıl işlem uygulanmış olan $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının farklı dış manyetik alanlarda sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri, yapısal faz geçiş sıcaklığının manyetik alanla nasıl değiştiğini gözlemleyebilmek için yapılmış ve şekil 4.38-4.39-4.40-4.41’da ayrıntılı olarak verilmiştir. Isıl işlem uygulanmış olan $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının yapısal faz geçiş sıcaklığının dış manyetik alanla değişimi, şekil 4.38’de ısıtma yönünde ve soğutma yönünde ortalama olarak 4 K’lik artan bir değer gözlemlenmiştir.



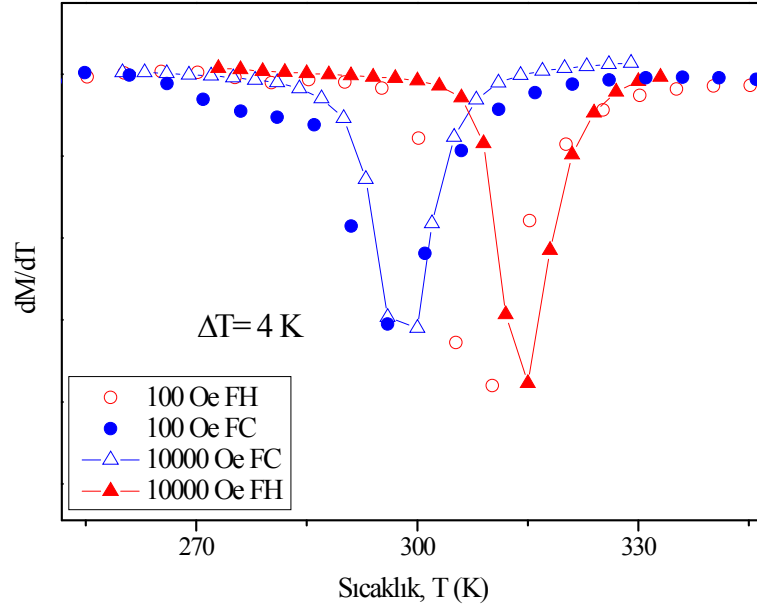
Şekil 4.38 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı düşük ve yüksek alanlı mıknatıslanma ve dM/dT eğrileri



Şekil 4.39 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının alanlı (1-3-5 T) mıknatıslanma eğrileri



Şekil 4.40 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının düşük alanlı mıknatıslanma ve dM/dT eğrileri



Şekil 4.41 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımlarının düşük ve yüksek alanlı dM/dT eğrileri

Birinci dereceden bir geçişe sahip olan sistemlerde Clausius Clapeyron eşitliğinin uygulanabilir bir denklem olduğu giriş kısmında ayrıntılı olarak verilmiştir. Clausius Clapeyron eşitliğine göre,

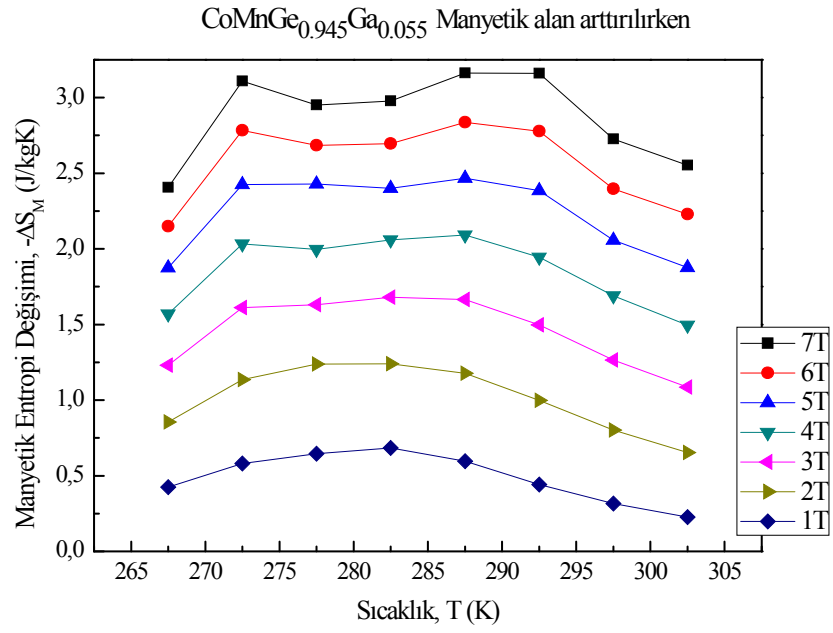
$$\frac{dH}{dT_t} = - \frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (2.84)$$

Clausius-Clapeyron eşitliği, manyetik alan değişimi altında malzemenin sıcaklığının ne kadar değiştiğini veya malzemenin entropi değişiminin mıknatıslanmayı ne kadar değiştirdiğini bize vermektedir. Şekil 4.40’da görüldüğü gibi, 1 T’lık dış manyetik alan altında, yaklaşık 4 K’lık bir sıcaklık değişimi gözlemlenmektedir.

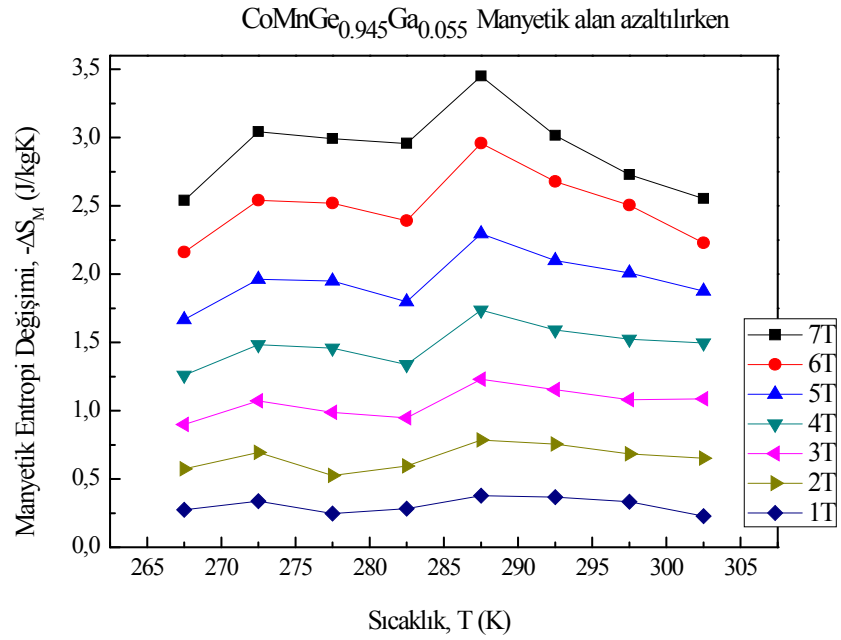
4.3 Manyetokalorik Özellikler

4.3.1 Hacımsal örneğin manyetik entropi hesapları

Giriş bölümünde eş ısıl mıknatıslanma döngülerinden $M(T,H)$ entropi değişimi nasıl hesaplanacağı ayrıntılı olarak verilmiştir. Eşitlik 2.72 yardımıyla bulunan, ısıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının dış manyetik alan artırılırken ve dış manyetik alan azaltılırken ki eş ısıl manyetik entropi değişimi değerleri şekil 4.42 - 4.43'de gösterilmiştir. Şekil 4.42 - 4.43'de görüldüğü gibi $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında normal manyetokalorik etki gözlemlenmiştir. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için elde edilen en büyük eş ısıl manyetik entropi değişimi manyetik alan arttırılırken elde edilen eğriler için -3.2 J/kg.K, manyetik alan azaltılırken elde edilen eğriler için ise -3.5 J/kg.K'dır. Isıl işlem öncesi $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının geçiş sıcaklığı yakınlarında manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden elde edilen eş ısıl manyetik entropi değerleri küçük hesaplanmaktadır. Bu ise, ikinci dereceden manyetik faz geçişlerinin bir özelliğidir. Bu özellik, ısıl işlem öncesi $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için beklenen bir eş ısıl manyetik entropi değişimidir. Çünkü ısısal ölçümler bu malzeme için herhangi bir entalpi değişimi göstermemiştir ve bu nedendir ki eş ısıl manyetik entropi değişim -3.2 J/kg.K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.42 Isıl işlem uygulanmamış $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının manyetik alan artırılırken ki manyetik entropi değişim grafiği

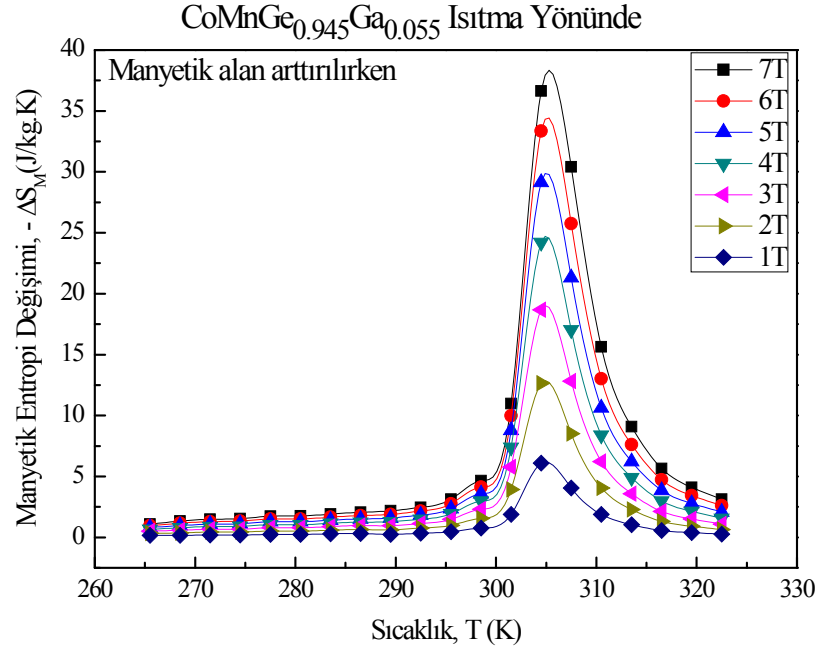


Şekil 4.43 Isıl işlem uygulanmamış $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının manyetik alan azaltılırken ki manyetik entropi değişim grafiği

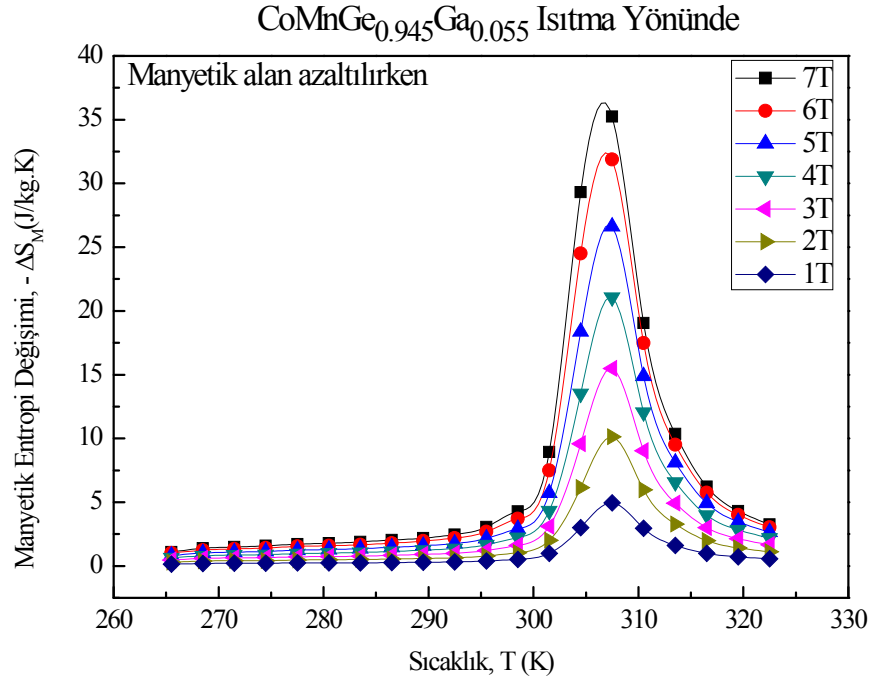
4.3.2 Isıl işlem uygulanmış hacımsal örneğin manyetik entropi hesapları

Isıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için ısıtma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri sonucunda, hesaplanan manyetik entropi değişimi ($\Delta S_M(T)$) grafikleri şekil 4.44 - 4.45 - 4.46'da görülmektedir. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için elde edilen en büyük eş ısı manyetik entropi değişimi sıcaklık artarken alınan ölçümlerde 7 T'lık dış manyetik alan değişiminde manyetik alan arttırılırken ki eğrileri için -38.4 J/kg.K, manyetik alan azaltılırken ki eğrileri için ise -37.5 J/kg.K'dır. Bulunan bu değerler ısı işlem öncesi bulunan değerlerden çok büyüktür. Bunun temel nedeni tezin girişinde de bahsedildiği gibi manyetik ve yapısal geçiş sıcaklıklarının birbirine yakınlaştırılmasıdır.

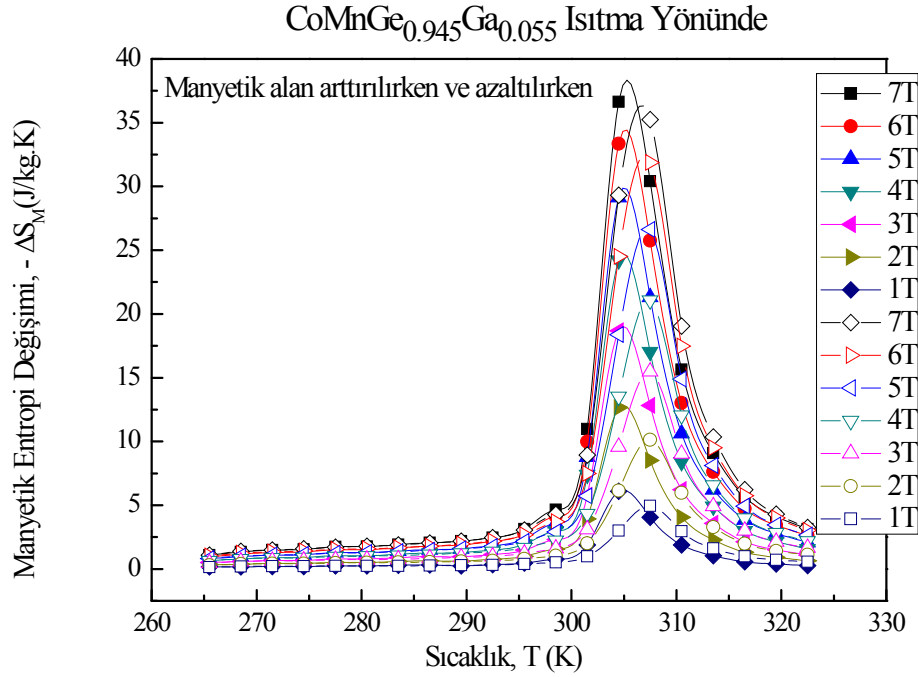
Şekil 4.46'da ısı işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için sıcaklığa bağlı eş ısı manyetik entropi değişim grafikleri verilmiştir. Dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrilerinden gidilerek hesaplanan bu değerlere göre, manyetik alan artırılırken ki eş ısı manyetik entropi değişimi, dış manyetik alan azaltılırken ki eş ısı manyetik entropi değerine çok yakındır. Buna göre ısı işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için manyetik alana bağlı manyetik entropi değişiminde çok küçük bir histeresis kaybı oluşmaktadır.



Şekil 4.44 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan artırılırken ki grafiği

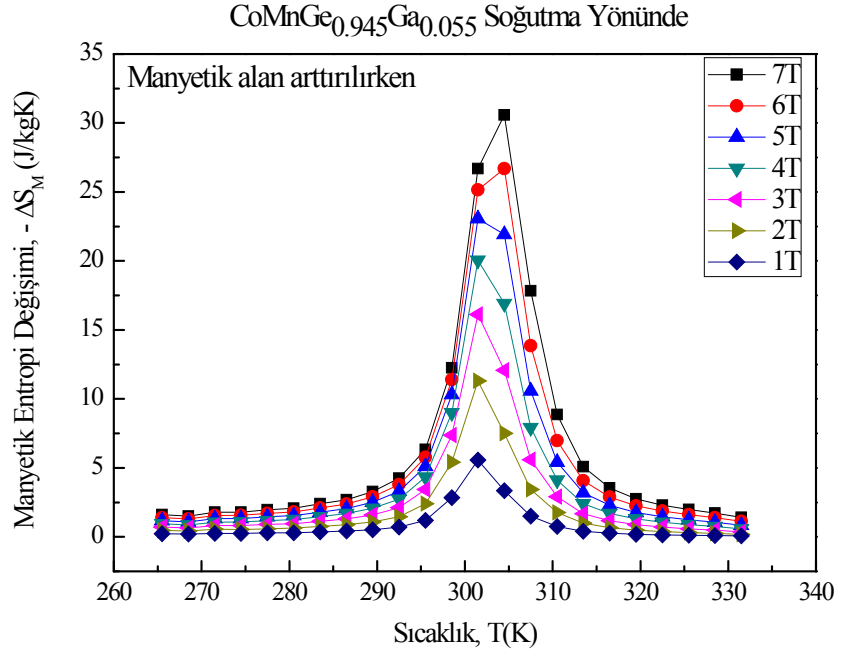


Şekil 4.45 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan azaltılırken ki grafiği

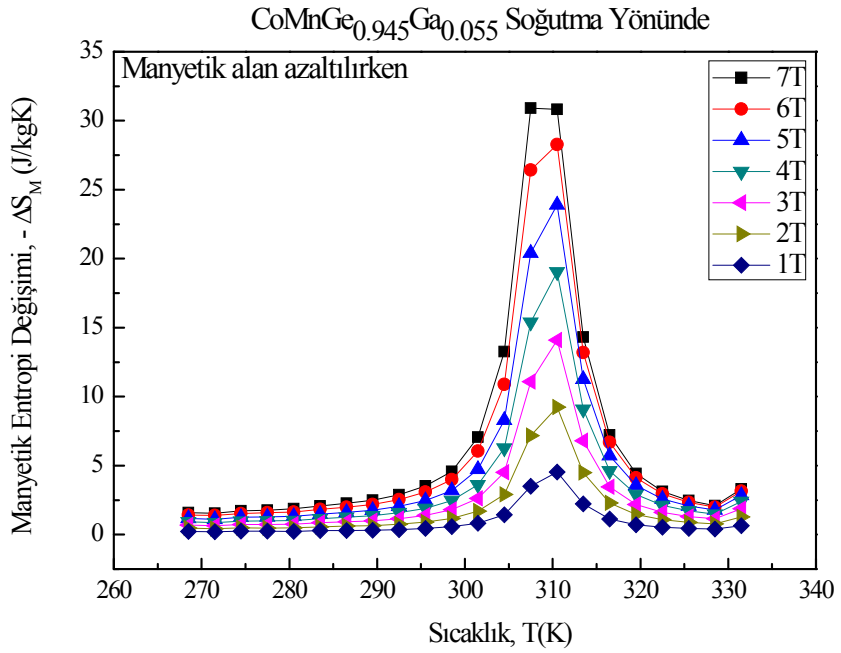


Şekil 4.46 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin grafiği

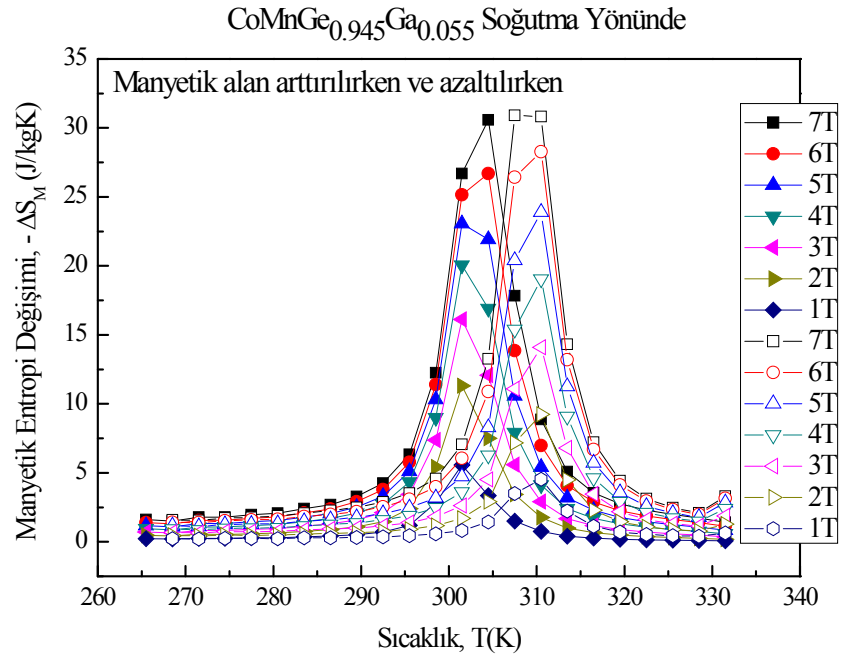
Isıl işlem sonrası $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımı için soğutma yönünde dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri sonucunda, hesaplanan manyetik entropi değişimi ($\Delta S_M(T)$) grafikleri şekil 4.47 - 4.48 - 4.49'da görülmektedir. $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımı için elde edilen en büyük eş ısıl manyetik entropi değişimi sıcaklık azalırken alınan ölçümlerde 7 T'lık dış manyetik alan değişiminde manyetik alan artırılırken ki eğriler için -32.4 J/kg.K, manyetik alan azaltılırken ki eğriler için ise, -31.5 J/kg.K'dır. Şekil 4.46'da ısıl işlem sonrası $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımı için sıcaklığa bağlı eş ısıl manyetik entropi değişimi manyetik alan artırılır ve azaltılırken aralarında oluşan histeresis kayıpları verilmiştir. Dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrilerinden gidilerek hesaplanan bu değerlere göre, manyetik alan artırılırken ki eş ısıl manyetik entropi değişimi, dış manyetik alan azaltılırken ki eş ısıl manyetik entropi değerine, ısıtma yönünde bulunan değişimine göre daha büyük bir değer elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımı için manyetik alana bağlı bir manyetik entropi değişimini hesaplamak için yapılacak dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümünün ısıtma yönünde mi yoksa soğutma yönünde mi yapılacağı çok önemlidir.



Şekil 4.47 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan artırılırken ki grafiği



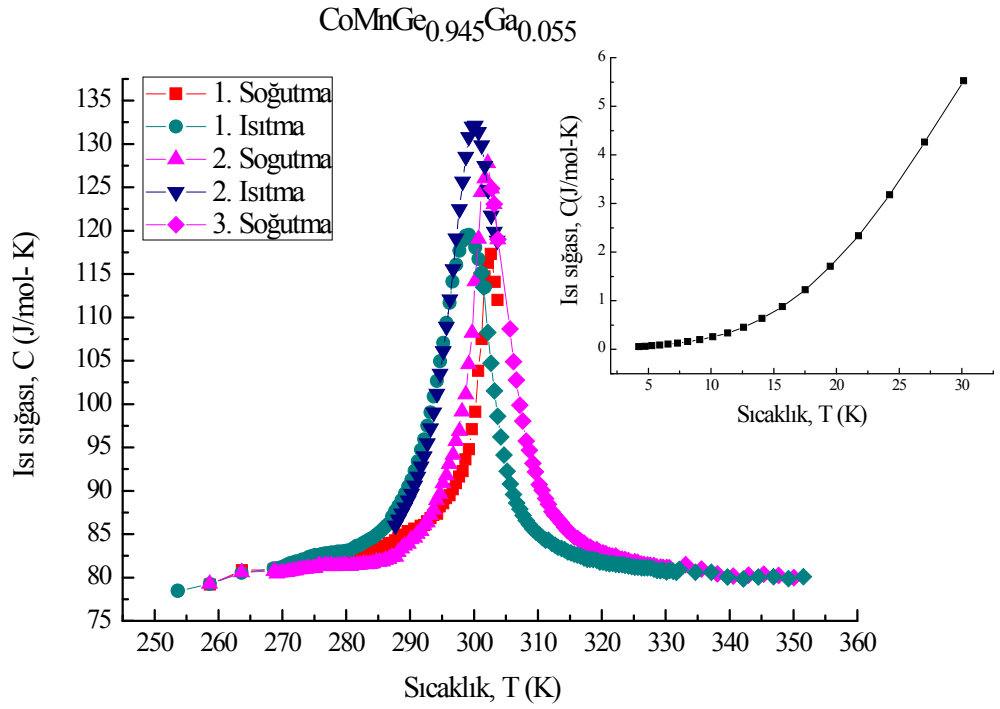
Şekil 4.48 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin manyetik alan azaltılırken ki grafiği



Şekil 4.49 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişiminin grafiği

4.3.3 Isıl işlem uygulanmış hacımsal örneğin ısı sığası ölçümleri

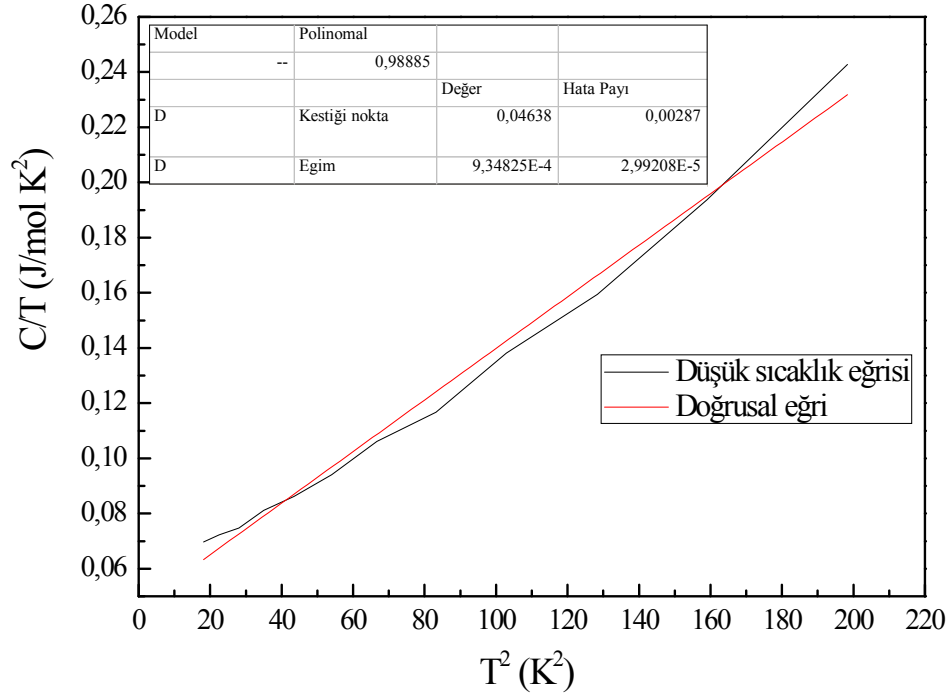
Isıl işlem uygulanmış $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıfır dış manyetik alan altında farklı yöntemlerle bulunan ısı sığası ölçümleri şekil 4.50’de verilmiştir. Bu ölçümde de yapısal faz geçiş sıcaklığı mıknatıslanma ve ısısal ölçümlerle çok iyi uyum içerisinde.



Şekil 4.50 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıktaki ısı sığası eğrileri

$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıktaki ısı sığası eğrilerinden elde edilen sonuçlar manyetik entropi değişiminden elde edilen sonuçlarla beraber karşılaştırıldığında alaşımın her iki ölçümünün de birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Manyetik entropi değişiminde ısıtma ve soğutma yönünde gözlemlenen değer farklılıkları, alaşımın ısı sığası ölçümlerinde de gözlemlenmiştir. Birinci ısıtma sırasında $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında hesaplanan ısı sığası değeri 117.5 J/mol-K ve birinci soğutma sırasında ölçülen ısı sığası değeri 119.5 J/mol-K'dir. İkinci ısıtma sırasında ise $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında hesaplanan ısı sığası değeri 128 J/mol-K ve birinci soğutma sırasında ölçülen ısı sığası değeri 132 J/mol-K'dir. Birinci ve ikinci ısıtma-soğutma değerleri arasında oluşan fark, bu sistemlere neden ısı işlem uygulanması ve neden yavaş soğutma ile oda sıcaklığına soğutulması gerektiğini de en iyi şekilde açıklamaktadır. Isı sığası ölçümleri manyetik ölçümlere oranla ısıtma ve soğutma işlemini daha yavaş bir şekilde gerçekleştirmektedir. Bu ısıtma veya soğutma ile $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının içindeki farklı fazlar her seferinde daha da kararlı bir yapıya sahip olduğundan dolayı geçiş sıcaklığı yakınlarında ortaya çıkan

entalpi değişiminin artmasına neden olmaktadır. Bu da manyetik entropi değişiminde olduğu gibi $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında geçiş sıcaklığı yakınlarında bir ısısal histeresisin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.51 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısı sığası ölçümünün düşük sıcaklık bölgesindeki verileri ve onların doğrusal eğrisi

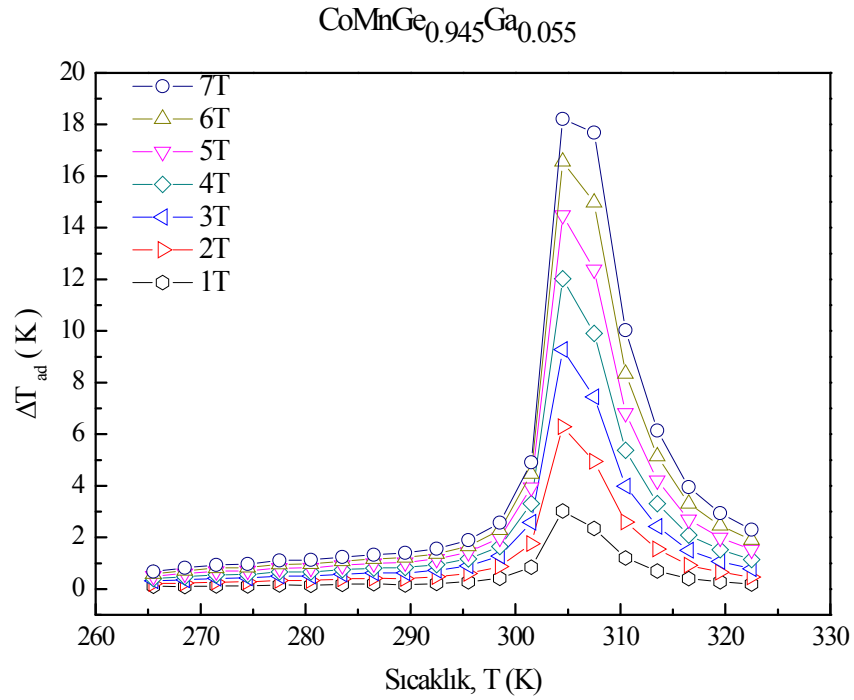
Düşük sıcaklıkta yapılan ısı sığası ölçümlerinden $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için ısı sığası verileri doğrusal bir eğriye fit edilerek (Şekil 4.51), bu eğrinin eğimi ve y eksenini kestiği nokta bulunmuştur. Elde edilen bu değerler ile daha önceden bahsedildiği gibi Fermi enerjisinin durum yoğunluğunu ($N(E_F)$) ve Debye sıcaklığını (θ_D) aşağıdaki formüller yardımı ile hesaplanmasına olanak sağlamaktadır.

$$\gamma = \frac{1}{3} k_B^2 \pi^2 N(E_F) \quad (3.6)$$

$$\beta = \frac{12\pi^4 k_B}{5(\theta_D)^3} \quad (3.7)$$

k_B , Boltzman sabitidir (Yüzüak vd. 2010).

Eşitliklerin hesaplanması ile $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının $N(E_F)$ değeri 6,56 durum / eV atom, (θ_D) sıcaklığı ise 275 K olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerlerin literatür ile karşılaştırılabilmesi için $N(E_F)$ değeri Durum sayısı / Rydberg cinsinden yeniden hesaplandığında $N(E_F)$ değeri 12,2 Durum sayısı / Rydberg olarak elde edilmektedir. Bu da literatür de saf $CoMnGe$ alaşımının düşük sıcaklıkta ortorombik fazı için Kaprzký ve arkadaşı tarafından bulunan değer olan 10 Durum sayısı / Rydberg ile oldukça uyum içerisindedir (Kaprzký vd. 1990).



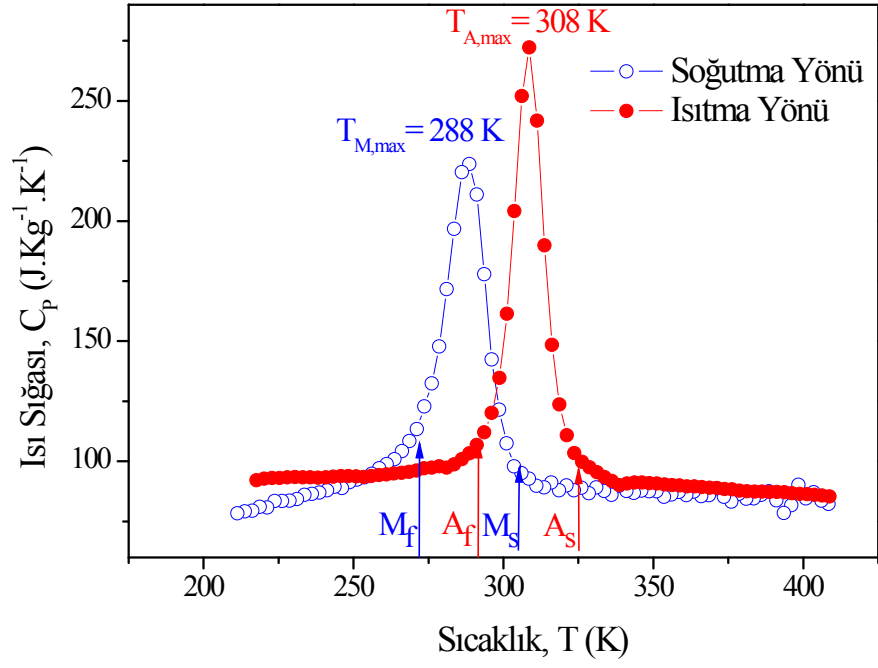
Şekil 4.52 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı $\Delta T_{ad}(K)$ grafiği

Deneyssel ölçümlerden ısı sığası sıcaklığın fonksiyonu olarak, uygulanan farklı alan değerlerinde hem $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ hesaplanmasına hem de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ 'nin hesaplanmasına olanak sağlarken, mıknatıslanma ölçümleri $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ değerlerinin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Ama mıknatıslanma ölçümleri sırasında sabit manyetik alandaki malzemenin ısı sığası değeri biliniyorsa, $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ değerleri de (2.52), (2.53), (2.54) ve (2.72) eşitlikleri kullanılarak hesaplanabilmektedir (Pecharsky vd. 1999).

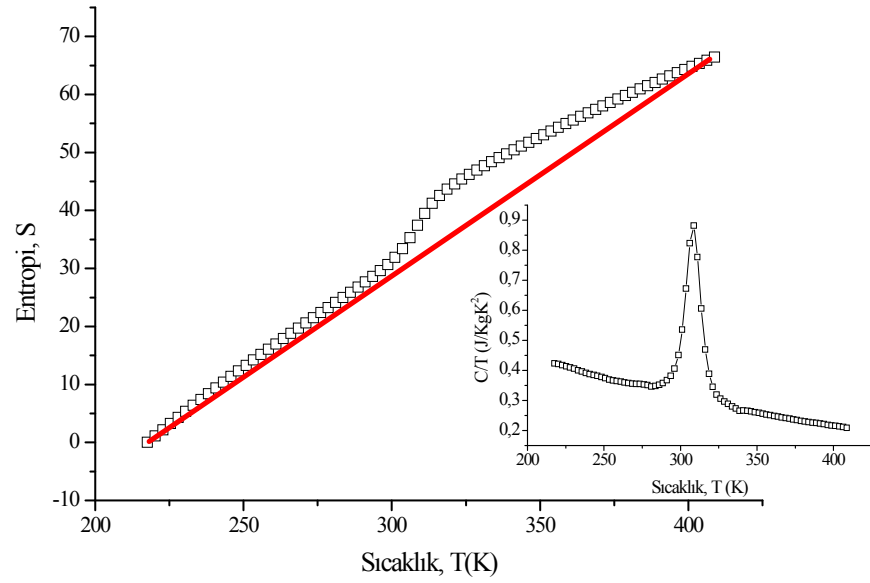
$$\Delta T_{ad} = \frac{T}{C_{p,H}(T, H)} \Delta S_M(T, H) \quad (2.72)$$

Eşitlik (2.77) kullanılarak yapılan hesaplar ile şekil 4.52'de ki grafik elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, 1 T'lık dış manyetik alan değişiminde meydana gelen $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ değeri 3 K civarındadır. Bu da Clausius Clapeyron eşitliği yardımı ile 1 T 'lık dış manyetik alan değişiminden hesapladığımız manyetik entropi değişim değeri ile yaklaşık 1 K'lik bir sıcaklık farkı oluştuğunu görülmektedir. Bu eşitlikler arasındaki fark tezin sonuç kısmında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Şekil 4.53'te $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma ve soğutma yönünde alınan DSC ölçümlerinden hesaplanan ısı sığası grafikleri verilmiştir. Isıtma ve soğutma yönünde bulunan geçiş sıcaklıkları mıknatıslanma ölçümlerinden bulunan değerlerle uyum içersindedir. Ayrıca bu alaşım Martensit bir geçiş gösterdiğinden dolayı, Martensit başlangıç (M_S) sıcaklığı, Martensit bitiş (M_f) sıcaklığı, Austenit başlangıç (A_S) sıcaklığı ve Austenit bitiş (A_f) sıcaklığı şekil 4.53'te ısıtma ve soğutma yönlerine göre farklı renklerdeki oklarla gösterilmiştir. DSC ölçümlerinden elde edilen veriler doğrultusunda, $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının ısıtma yönündeki ısı sığası verilerinden eşitlik (2.74) yardımıyla sıcaklığa bağlı entropi değerleri hesaplanmış ve şekil 4.54'te verilmiştir. Şekil 4.54'te olduğu gibi, $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı yapısal-manyetik geçiş sıcaklığı yakınlarında entropi değeri hızlı bir artışla daha yüksek bir entropi değerine ulaşmıştır. Bu hızlı artış, birinci dereceden yapısal-manyetik geçişlerde gözlemlenmiştir (Percharsky vd.).



Şekil 4.53 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı ısı sığası grafiği



Şekil 4.54 $\text{CoMnGe}_{0.945}\text{Ga}_{0.055}$ alaşımının sıcaklığa bağlı entropi değişimi grafiği

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ stokiyometrik kompozisyonundaki alaşım, ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı içindeki fazların istenilen kararlı yapılarla bulunmalarını ve alaşım üretilirken üzerinde oluşabilecek olan zoru atmasını sağlamak amacıyla ısıtıl işlem uygulanmıştır.

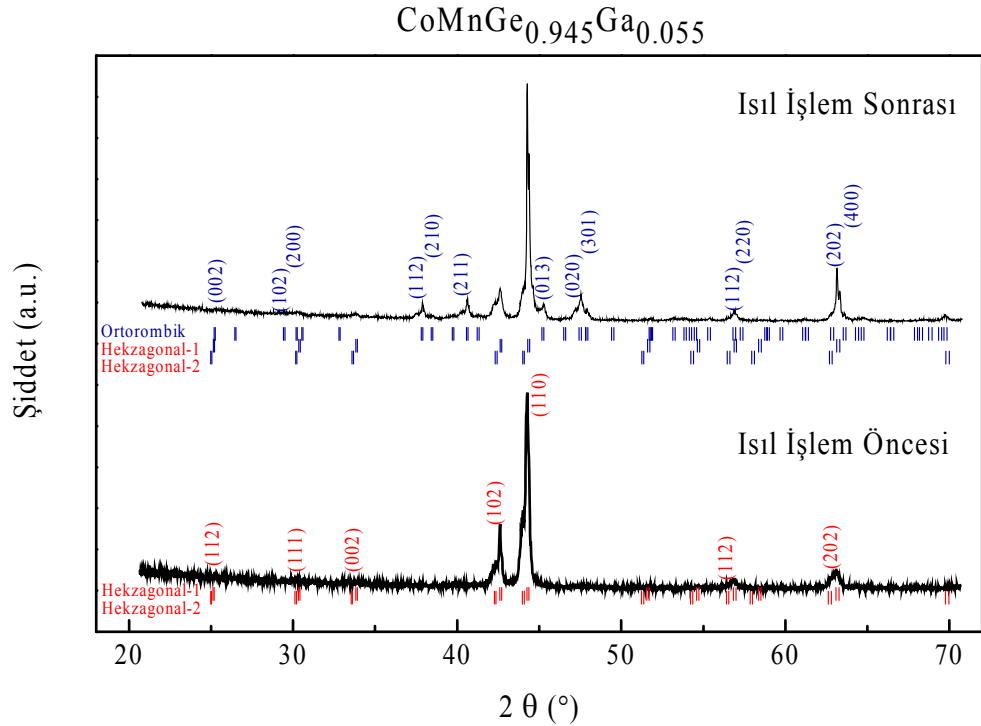
Üretilen $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının, istenilen stokiyometrik kompozisyonun oluşup oluşmadığının kontrol edilmesi için alaşımın SEM ölçümleri Ankara Üniversitesi Manyetik Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan ZEISS EVO40 model taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM analizlerinden alaşımın istenilen kompozisyonda oluştuğu ve türdeş bir dağılıma sahip olduğu bulunmuştur.

Alaşımın x-ışını toz kırınım desenleri, Ankara Üniversitesi Manyetik Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan Cu kaynaklı, Rigaku D-max 2200 model x-ışını toz kırınım metresi kullanılarak alınmıştır. Hazırlanan örneklerin toz kırınım desenleri 20° ile 70° arasında oda sıcaklığında 8 ile 12 saatlik ölçümler şeklinde alınmıştır. Rietveld arıtımının yapıldığı FullProf bilgisayar programı kullanılarak, $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında ısıtıl işlem öncesinde yalnızca Ni_2In tipi hekzagonal yapılar gözlemlenirken, ısıtıl işlem sonrasında hem Ni_2In tipi hekzagonal hem de $TiNiSi$ tipi ortorombik yapıların bulunduğu gözlemlenmiştir. Arıtım sonucunda bulunan birim hücre parametreleri (a , b , c , α , β , γ) literatürle karşılaştırılmış ve oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının içinde ısıtıl işlem sonrasında oluşan ortorombik yapı sayesinde birim hücre hacminde büyük bir artış olduğu bulunmuştur.

Alaşım Ankara Üniversitesi Manyetik Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan Netzsch marka diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir. Isıtıl işlem öncesi ve sonrası alaşımın sahip olduğu entalpi değerleri ölçülmüştür. Buna göre, ısıtıl işlem öncesi sıcaklığa bağlı entalpi ölçümünde herhangi bir değişim gözlemlenmemiş ancak ısıtıl işlem sonrası alaşımda oda sıcaklığı yakınlarında yaklaşık 11.22 J/g ($\sim 37.4 \text{ J/kg K}$)'lık bir entalpi değişimi gözlemlenmiştir. Isıtıl işlem öncesi gözlemlenmeyen ancak ısıtıl işlem

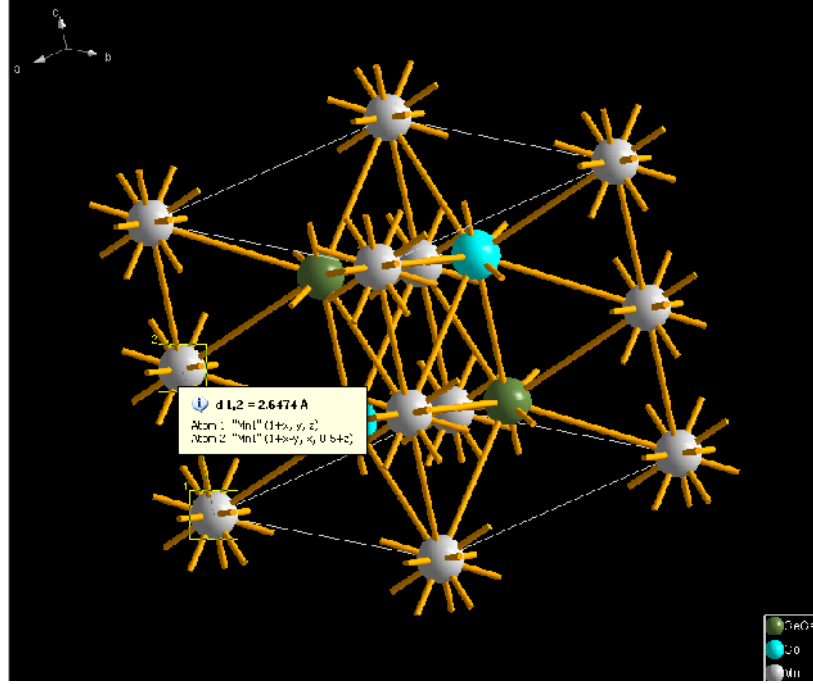
sonrası gözlemlenen bu entalpi değişimi, sistemin oda sıcaklığı yakınlarında kararsız olduğu durumunu göstermektedir.

$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı oda sıcaklığı yakınlarında manyetokalorik etki gösteren bir alaşımdır. Bu alaşımın en temel özelliği yapısal ve manyetik faz geçişini bir arada göstermesidir. Bu gösterdiği etki sayesinde, geçiş sıcaklığı yakınlarında yüksek ısı değiş-tokuş değişimleri gözlemlenebilmektedir. Bu etkiyi oda sıcaklığı yakınlarında gözlemleyebilmek için malzemeyi üretirken farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında örnek üretildikten sonra ısıtıl işlem öncesi ve ısıtıl işlem sonrasında örneğin yapısal, ısısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini belirlemek amacıyla birçok ölçüm yapılmıştır. Bu ölçümlerden biri olan x-ışını toz kırınım deneyleri göstermiştir ki; oda sıcaklığında ısıtıl işlem öncesi $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı tamamen hekzagonal yapıda iken, ısıtıl işlem sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı hem hekzagonal hem de ortorombik yapıda bulunmaktadır (Şekil 5.1).

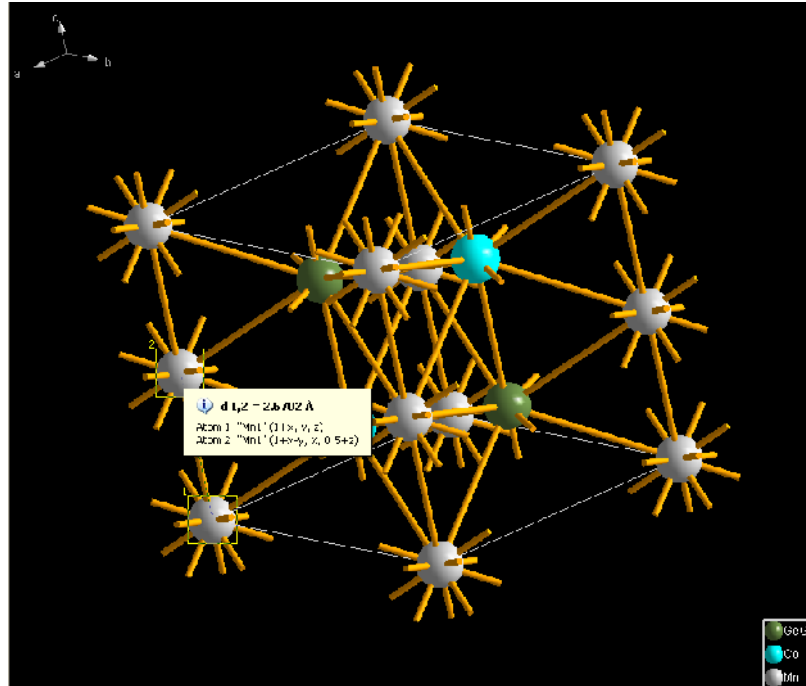


Şekil 5.1 Isıl işlem öncesi ve sonrası $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının x-ışını toz kırınım desenleri, içinde bulunan kristal yapılara ait Bragg pozisyonları ve bu Bragg pozisyonlarının hkl düzlemleri

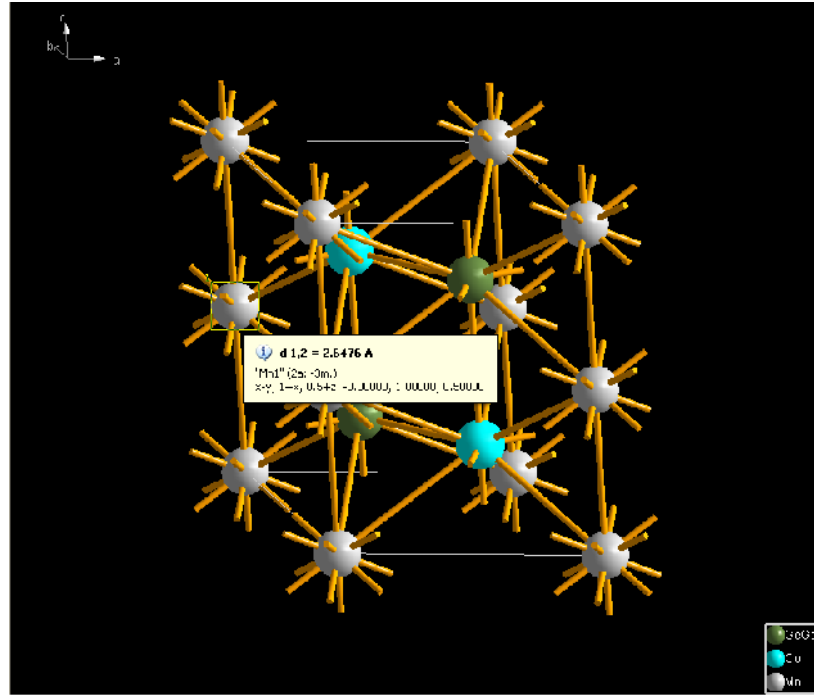
Kalorimetre cihazından oda sıcaklığı yakınlarında gözlemlenen entalpi değişimi ve x ışını kırınım metresinden elde edilen sonuçlar birleştirilerek, $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımına uygulanan ısı işlem ile kristal yapısı değişikliğe uğratarak oda sıcaklığı yakınlarında Martensit geçiş gösteren bir alaşım elde edildiği kanıtlanmıştır. Bu geçişi kristalografik ve manyetik olarak daha iyi anlayabilmek için ısı işlem öncesi ve ısı işlem sonrasında en yakın Mn-Mn manyetik değiş-tokuş etkileşme uzaklıkları Rietveld arıtım metodundan elde edilen veriler ile Diamond adlı programda hesaplanmıştır. $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için hesaplanan en yakın Mn-Mn manyetik değiş-tokuş etkileşme uzaklıkları şekil 5.2 - 5.3 - 5.4 - 5.5 - 5.6'da üç boyutlu olarak Diamond adlı program yardımı ile modellenmiştir. Bu modellemeye göre hekzagonal fazda en yakın Mn-Mn manyetik değiş-tokuş etkileşme uzaklığı 2.64 – 2.66 Å iken ortorombik fazda ise bu Mn-Mn manyetik değiş-tokuş etkileşme uzaklığı 3.08 Å değerlerindedir. Bulunan bu değerler, daha önceden literatür de bulunan Kaprzyk ve arkadaşının yaptığı çalışmayla uyum içersindedir (Kaprzyk vd. 1990). Saf $CoMnGe$ alaşımında elde edilen hekzagonal faz için en yakın Mn-Mn manyetik değiş-tokuş etkileşme uzaklığı 2.61 Å iken ortorombik fazda ise bu Mn-Mn manyetik değiş-tokuş etkileşme uzaklığı 3.03 Å değerleri olarak bulmuşlardır. Bu tez çalışmasında ise, $CoMnGe$ alaşımına Ga elementi katılarak ve ısı işlem uygulanarak Mn-Mn manyetik değiş-tokuş etkileşme uzaklığı arttırılmış ve böylece de alaşımın kristal yapısında ortorombik bir fazın gözlenmesine neden olmuştur.



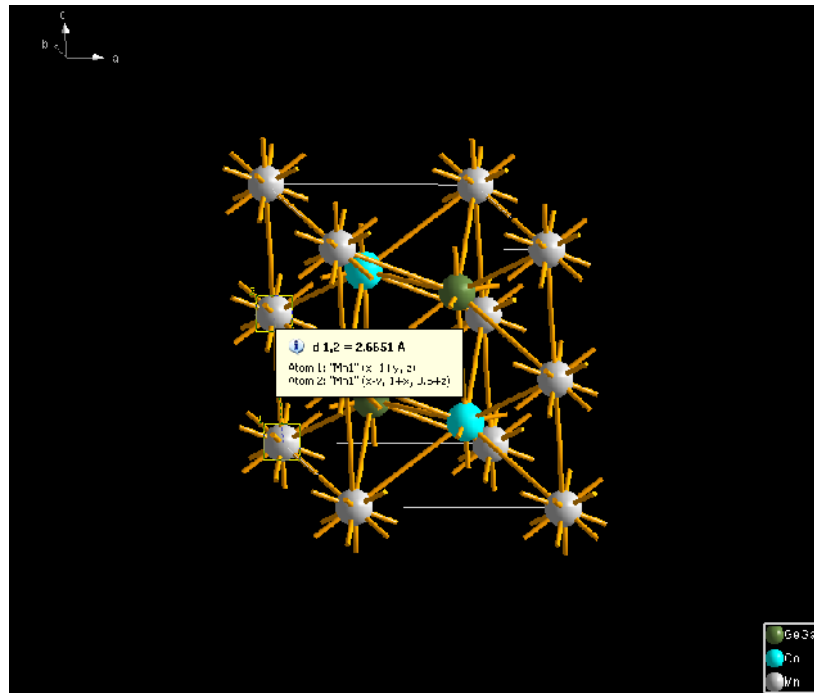
Şekil 5.2 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Hekzagonal-1 fazının modellenmesi



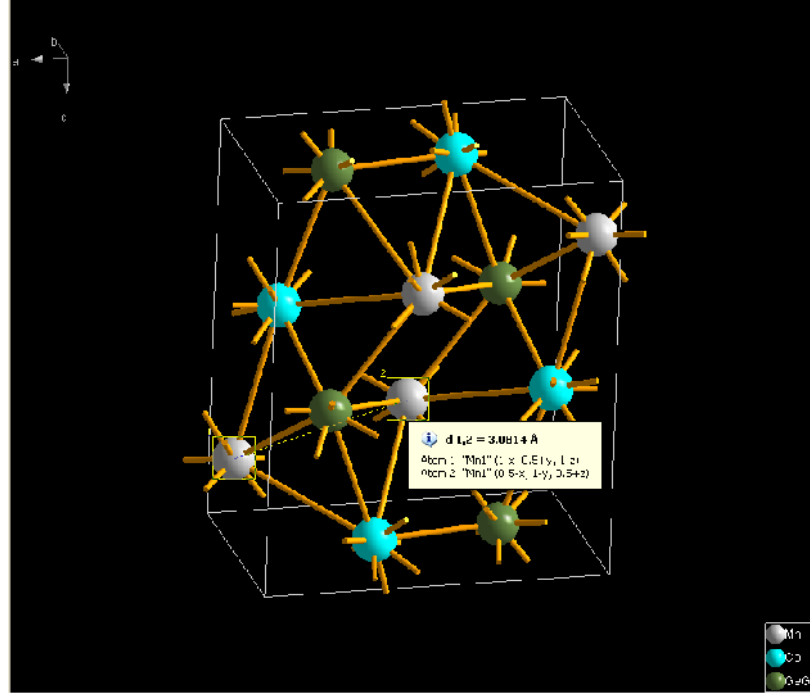
Şekil 5.3 Isıl işlem uygulanmamış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Hekzagonal-2 fazının modellenmesi



Şekil 5.4 Isıl işlem uygulanmış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Hekzagonal-1 fazının modellenmesi



Şekil 5.5 Isıl işlem uygulanmış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Hekzagonal-2 fazının modellenmesi



Şekil 5.6 Isıl işlem uygulanmış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının Ortorombik fazının modellenmesi

Rietveld arıtımının yapıldığı FullProf bilgisayar programı kullanılarak $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının sahip olduğu yansımaların yarı genişleri ve bulundukları açılardan yararlanılarak parçacıkların ortalama büyüklüklerinin zorun olmadığı durumda Debye-Scherrer formülü ile hesaplanmış yaklaşık olarak 400-500 nm olarak bulunmuştur.

Isıl işlem uygulanmayan $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında manyetik entropi değişimi 7 T'lık dış manyetik alan değişiminde yaklaşık -3.5 J/kg.K iken, ısıtıl işlem uygulanmış $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımında ise, bu sayı -38.4 J/kg.K'dir. Bu örneğin ısıtıl işlem sonrası ortorombik-ferromanyetik yapıdan, hekzagonal-paramanyetik yapıya geçişinin ısıtıl işlem öncesinde hekzagonal-ferromanyetik yapıdan, hekzagonal-paramanyetik yapıya geçişinden çok daha büyük bir manyetik entropi değişimine yol açmaktadır. Isıl işlem sonrası yapının oda sıcaklığı civarlarında kararsız olması çok büyük bir entalpi değişimine sonuç olarak da, çok büyük bir eş ısıtıl manyetik entropi değişimine neden olmaktadır.

Elde edilen veriler kullanılarak $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımı için adyabatik sıcaklık değişimi Maxwell ve Clausius-Clapeyron denklemleri yardımı ile hesaplanarak geçişin karakteristik özellikleri anlaşılmasına çalışılmıştır. Buna göre Maxwell denklemleriyle hesaplanan adyabatik sıcaklık değişimi dış manyetik alan değişimi 1 T olduğunda yaklaşık 4 K iken, Clausius-Clapeyron denklemiyle yine aynı dış manyetik alan değişiminde yaklaşık 3 K'dir. Bu iki denklemin sonuçlarının yaklaşık birbirinden % 25 farklı olduğu gözlemlenmektedir. Bunun nedenin manyetokalorik etkiyi tanımlamak için Maxwell denklemleri yazılırken, yapısal bir faz geçişinin olduğu durumda ortaya çıkan entalpi değişiminin Maxwell denklemlerinin içine katılamamasından dolayıdır. Bu da Maxwell denklemlerinin birinci dereceden yapısal-manyetik faz geçişi gösteren sistemlerde eksik olan yönüdür.

Çizelge 5.1 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımının RCP değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

Alaşım	Manyetik Alan Değişim Değeri, ΔH (T)	RCP (J/kg)
Tb₅Si₂Ge₂ (Yüzüak vd. 2009)	5	320
Ho₅Pd₂ (Samanta vd. 2007)	5	310
La(Fe_{0.88}Si_{0.12})H_{1.5}(Kamilov vd. 2007)	5	160
La(Fe_{0.88}Si_{0.12})H₁(Kamilov vd. 2007)	5	160
$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$	5	236

Çizelge 5.2 $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaşımasının q değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

Alaşım	Manyetik Alan Değişim Değeri, ΔH (T)	q (J/kg)
$Tb_5Si_2Ge_2$ (Yüzüak vd. 2009)	5	358
$Gd(Si_{2-x}Ge_{2-x})Ga_{2x}$, $2x=0$ (Aksoy vd. 2008)	5	427
$Gd(Si_{2-x}Ge_{2-x})Ga_{2x}$, $2x=0.05$ (Aksoy vd. 2008)	5	275
$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$	5	306

$CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaışının manyetik entropi değişim grafiğinden elde edilen veriler yardımı ile $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaışının RCP değeri 5 T'lık dış manyetik alan değişiminde, 236 J/kg ve q değeri de 306 J/kg olarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar literatürde bulunan diğer değerlerle kıyaslanarak Çizelge 5.1 - 5.2'de gösterilmiştir. Çizelgeden de gözlemlendiği gibi $CoMnGe_{0.945}Ga_{0.055}$ alaışımı için bulunan RCP ve q değerleri literatür ile kıyaslanabilir düzeydedir.

KAYNAKLAR

- Aksoy, S., Yucel, A., Elerman, Y., Krenke, T., Acet, M., Moya, X. and Mañosa, L. 2008. The influence of gallium on the magnetocaloric properties of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, 460, 1-2, 94-98.
- Brueck, E. 2007. Introduction to magnetic refrigeration, in "New magnetic materials and their functions" European school on magnetism, *Physica*, special issue. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania*.
- Balma, D., Basso, V., Sasso, C.P., Kupferling, M. and Vasil'ev, A. 2008. Thermomagnetic properties of single crystal $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ Heusler alloys. *Journal of Applied Physics*, 7, 105.
- Balma, D. 2008. Studio dell'effetto magnetocalorico nelle leghe magnetiche a memoria di forma. Tesi di Laurea Magistrale. Università degli Studi di Torino.
- Brown, P.J., Kanomata, T., Matsumoto, M., Neumann, K.U. and Ziebeck, K.R.A. 2005. The structure and Transformation Mechanism in the Ferromagnetic Shape Memory Alloy Ni_2MnGa . *Magnetism and Structure in Functional Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Casanova, F. 2003. Magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ alloys. Ph.D. thesis (unpublished). University of Barcelona, 228p., Barcelona.
- Cullity, B.D. 1972. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison Wiley, Reading.
- 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. and Schlenker, M. 2002. *Magnetism Fundamentals*, Kluwer Academic Publishers.
- Debye, P. 1926. *Annalen der Physik*, Volume 386, Issue 25, 1154-1160.
- Dubowik, J., Goscińska, I., Szlaferek, A. And Kudryavtsev, Y.V. 2007. *Material Science- Poland*, 25,n.2.
- Entel, P., Buchelnikov, V. D., Khovailo, V. V., Zayak, A. T., Adeagbo, W. A., Gruner, M. E., Herper, H. C. and Wassermann, E. F. 2006. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39,865.

- Földeaki, M., Chahine, R. and Bose, T. K. 1995. Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design. *Journal of Applied Physics*, 77, 3528.
- Földeaki, M., Schnelle, W., Gmellin, E., Benard, P., Koszegi, B., Giguere, A., Chahine, R. and Bose, T. K. 1997. Comparison of magnetocaloric properties from magnetic and thermal measurements. *Journal of Applied Physics*, 82, 1.
- Giauque, W.F. 1927. A Thermodynamic Treatment Of Certain Magnetic Effects. *Journal of the American Chemical Society*, 49(88), 1864-1870.
- Giauque, W.F. and MacDougall, D.P. 1933. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Physical Review*, 43, 768.
- Honig, J. M. 1999. *Thermodynamics*. Academic Pr, 0123550459.
- Jeitschko, W. 1982. Crystallographic structure of CoMnGe. *Acta Crystallographica B*, 24 1968-38.
- Kamilov, I. K., Gamzatov, A.G., Aliev, A.M., Fujita, A. and Fukamichi, K. 2005. Proc. First IIR Int. Conf. On Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Montreux, Switzerland,)201–209 (International Institute of Refrigeration, Paris).
- Kaprzyk, S. and Niziol, S. 1990. The electronic structure of CoMnGe with the hexagonal and the orthorhombic crystal structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 87, 267-275.
- Kittel, C. 1996. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons. New York.
- Lavrov, A.N., Komiya, S. and Ando, Y. 2002. Antiferromagnets: Magnetic shape-memory effects in a crystal. *Nature*, 418, 385-386.
- L'vov, V.A., Chernenko, V.A., Cesari, E. and Pons, J. 2002. Thermodynamics of thermoelastic transformations: experiment and theory. 1, 673-733, *Recent Res. Devel. Mat. Sci. Eng.*
- Liu, G. J., Sun, J. R., Gao, B., Zhang, H. W., Hu, F.X. and Shen, B. G. 2007. Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition. *Applied Physics Letters*, 90, 032507.
- Marcos, J., Mañosa, L., Planes, A., Casanova, F., Batlle, X. and Labarta, A. 2003. Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys. *Physical Review B*, 68, 094401.
- Niziol, S., Zieba, A., Zach, R., Baj, M. and Dmowski, L. 1983. Structural and magnetic phase transitions in $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnGe}$ system under pressure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 38, 205-213.

- O'Handley, R.C. 1998. Model for strain and magnetostriction in magnetic shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 83, 3263.
- Ortín, J., Planes, A., Delaey, L., Bertotti, G. and Mayergoyz, I. 2006. *The Science of Hysteresis*. Elsevier, Vol. 3, London.
- Otsuka, K. and Ren, X. 1999. A recent development in producing porous Ni–Ti shape memory alloys *Intermetallics*. *Material Science and Engineering*, 8, 8, 881-884.
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner Jr., K.A. 1997. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Physical Review Letters*, 78, 23, 4494-4497.
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner Jr., K.A. 1999. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 1-3, 44-56.
- 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.
- 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.
- Planes, A., Manosa, L. and Saxena, A. 2005. *Magnetism and Structure in Functional Materials*, Cap. 11, 12, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg.
- Samanta, T., Das, I. and Banerjee, S. 2007. Magnetocaloric effect in Ho_5Pd_2 : Evidence of large cooling power. *Applied Physics Letters*, 91, 152506.
- Sasso, C. P., Küperling, M., Giudici, L., Basso, V. and Pasquale, M. 2008. Direct measurements of the entropy change and its history dependence in Ni-Mn-Ga alloys. *Journal of Applied Physics*, 103, 07B306.
- 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.
- Turteltaub, S. and Suiker, A.S.J. 2006. Grain size effects in multiphase steels assisted by transformation-induced plasticity. *International Journal Of Solids and Structures*, 43, 4509.
- Vasil'ev, A. N., Bozhko, A. D., Khovailo, V. V., Dikshtein, I. E., Shavrov, V. G., Buchelnikov, V. D., Matsumoto, M., Suzuki, S., Tagagi, T. and Tani, J. 1999. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. *Physical Review B*, 59, 1113-1120.

- Verhoeven, J. D. 1975. Fundamentals of physical metallurgy. 9780471906162, John Wiley.
- Warburg, E. 1881. Annalen der Physik, Volume 249, Issue 5, 141-164.
- Wayman, C .M. 1993. Physical Metallurgy Vol. 2, Amsterdam, North-Holland.
- Wallace, D. 1998. Thermodynamics of Crystals .Dover Publications, Inc.,
New York, pp. 3–9.
- Yuzuak, E., Emre, B., Yücel, A. and Elerman, Y. 2009. Magnetocaloric effect in $\text{Tb}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{Fe}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) compounds. Journal of Alloys and compounds, 476, 929-934.
- Yuzuak, E., Dincer, İ. and Elerman, Y. 2010. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2.025}\text{Si}_{1.925}\text{In}_{0.05}$ compound. Chinese Physics B, 19, 5.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gizem DURAK
Doğum Yeri : İzmir
Doğum Tarihi : 01 / 02 / 1986
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise Menemen Anadolu Lisesi (2003)
Lisans Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Fizik Mühendisliği Bölümü (2008)
Yüksek Lisans Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı
(Eylül 2008 – Haziran 2010)

Yayınlar

1. S.A. Klimova, M. Yavuz, S.V. Stetsyura, **G. Durak**, E.G. Lukhovskoy, M. Arslan, S.B. Venig and Y. Elerman
“INVESTIGATION OF THE LSH THIN FILMS WITH DIFFERENT pH BY SCANNING PROBE MICROSCOPY (AFM, EFM, SKM, SCM) MEASUREMENTS”
NANOTR-V 2009, ESKİSEHİR - ANKARA
2. S.A. Klimova, M. Yavuz, S.V. Stetsyura, **G. Durak**, E.G. Lukhovskoy, M. Arslan, S.B. Venig and Y. Elerman
“SCANNING PROBE MICROSCOPY MEASUREMENTS OF THE LANGMUIR BLODGETT ORGANIC THIN FILMS”
NANOTR-V 2009, ESKİSEHİR – ANKARA